

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 624**

51 Int. Cl.:

C08G 73/02 (2006.01)

C08L 89/00 (2006.01)

C08L 97/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2011 E 11704140 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014 EP 2531546**

54 Título: **Composiciones de adhesivo**

30 Prioridad:

04.02.2010 US 301372 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.03.2015

73 Titular/es:

**SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P.
(100.0%)
Rheinweg 11
8200 Schaffhausen , CH**

72 Inventor/es:

**VARNELL, DANIEL, F. ;
SPRAUL, BRYAN, K, y
EVANS, MICHAEL, A.**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 530 624 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de adhesivo

5 Campo de la invención

La invención se refiere a la composición, a la preparación y al uso de materiales compuestos basados en un adhesivo con altos niveles de sólidos que contienen resinas de poliamidoamina-epihalohidrina (resinas de PAE). La invención también se refiere al uso de la PAE en combinación con una fuente de proteínas de soja. La invención también se refiere al uso del adhesivo en materiales compuestos y en particular en materiales compuestos que contienen madera.

Antecedentes de la invención

15 Los polímeros de PAE se conocen bien como aditivos de resistencia en húmedo en procedimientos de fabricación de papel. Se conoce la tecnología para usar estos polímeros de PAE como componentes de agentes de curado para adhesivos basados en proteínas o lignina (solicitud estadounidense 2005/0282988). Se conoce el uso de las PAE con proteínas, tales como harina de soja, aislado de proteínas de soja o lignina como adhesivos para materia lignocelulósica (patente estadounidense n.º 7.252.735)

20 Una limitación actual de este tipo de adhesivo es a menudo el contenido en sólidos deseable. Además, las resinas de PAE de alto contenido en sólidos se han limitado previamente por la alta viscosidad y la escasa estabilidad al envejecimiento. Sigue habiendo una necesidad en el uso de adhesivos que contienen PAE de resinas de PAE estables, de alto contenido en sólidos, para permitir una formulación de adhesivo de alto contenido en sólidos, que en condiciones normales de procedimiento para una aplicación dada, produzcan propiedades adhesivas y de resistencia en muestras de material compuesto que sean casi iguales a o mejores que las formulaciones actuales basadas en PAE de bajo contenido en sólidos.

30 Se conocen resinas de PAE con bajo peso molecular (documento US2007895122A). Tales materiales dan como resultado viscosidades inferiores. Sin embargo, para obtener baja viscosidad con un contenido en sólidos superior y conservar la estabilidad al envejecimiento se requiere conocimiento adicional tal como se descubre en la presente invención.

35 La patente estadounidense 5567798 (columna 6, líneas 60-61) enseña que "para prolongar la vida útil de almacenamiento, se prefiere un contenido en sólidos residual del 30% o menos." Por el contrario, las resinas de PAE de la presente invención son sorprendentemente estables a un contenido en sólidos del 40% en peso o mayor.

40 Las patentes estadounidenses 3197427, 4853431, 6908983 B2 y 7291695 B2 enseñan que se necesita un bajo pH para la estabilidad. En la primera, el intervalo de pH es de 2,0 a 3,0, en la segunda está por debajo de 4,2 y lo más preferiblemente es de 3,2 a 3,4, en la tercera está por debajo de 3,3 y en la cuarta está por debajo de 3,0. Contrariamente a esto y de manera sorprendente, las resinas de PAE de pH superior fueron estables en la presente invención. Esto es incluso mucho más sorprendente considerando el alto contenido en sólidos de las resinas de PAE de la presente invención, e incluso más sorprendente considerando que las resinas actuales no sólo tienen estabilidad de viscosidad sino también estabilidad de funcionalidad de grupos azetidinio superior, lo que tal como se indicará posteriormente, es importante.

50 El documento 2009 098387 se refiere a un adhesivo para tablero de partículas que comprende una resina de PAE, proteínas y glicerol. El contenido en sólidos totales para la composición de adhesivo es de más del 45% pero no se menciona estabilidad al envejecimiento para la resina de PAE y el contenido en sólidos para la resina de PAE es del 20%.

55 El documento WO2005072260 describe aglutinantes adhesivos para tableros de partículas que comprenden proteínas de soja, resina de PAE y un compuesto de boro. El contenido en sólidos de PAE es del 38% y no se menciona estabilidad al envejecimiento.

60 La solicitud de patente estadounidense 2005/0261404 A1 (párrafo 32 y 33) enseña la posibilidad de obtener una suspensión de alto contenido en sólidos de material de proteínas de incluso hasta el 50%. Sin embargo, los familiarizados con materiales que contienen proteínas saben que no todas las fuentes de proteínas pueden usarse con un alto contenido en sólidos de este tipo. Por ejemplo, cuando se mezcla harina de soja sin desnaturalizar con agua puede usarse un contenido en sólidos de hasta aproximadamente el 35%. Con un contenido en sólidos por encima del 35%, la viscosidad aumenta rápidamente hasta que el material ya no puede agitarse, mezclarse o bombearse fácilmente. La viscosidad es alta, incluso con la adición de un modificador de viscosidad tal como bisulfito de sodio. Con un nivel de bisulfito de sodio del 1%, basándose en el peso seco de harina de soja, la viscosidad de una mezcla acuosa con un contenido en sólidos del 30% es de aproximadamente 400 mPa-s (400 cps); con un contenido en sólidos del 33% es de aproximadamente 1.800 mPa-s (1.800 cps) y con un contenido en sólidos del 36% es de aproximadamente 20.000 mPa-s (20.000 cps). La viscosidad continúa aumentando

exponencialmente con el contenido en sólidos. No puede mezclarse o bombearse fácilmente una mezcla de harina de soja/agua con un contenido en sólidos por encima de aproximadamente el 36%. Por tanto, tal como se muestra en la presente invención, hay una necesidad de obtener un contenido en sólidos superior a través del aumento del contenido en sólidos del componente de PAE.

5 La solicitud de patente estadounidense 2005/0261404 A1 (párrafo 21) también limita las formulaciones de la patente a proteínas de soja libres de ureasa. Este no es un requisito necesario para un adhesivo basado en la combinación de una fuente de proteínas con una resina de PAE.

10 En determinadas aplicaciones se requieren adhesivos de contenido en sólidos superior, permitidos por resinas de PAE de contenido en sólidos superior, para el uso y/o la fabricación satisfactorios de materiales compuestos. Por ejemplo, en un procedimiento de fabricación de tablero de partículas típico se combinan aproximadamente 93 partes de madera con 7 partes de un adhesivo basado en urea-formaldehído y una resina de urea-formaldehído (UF) típica tiene un contenido en sólidos del 65%. Los familiarizados con la técnica saben que emplear un contenido en sólidos sustancialmente inferior en condiciones de procedimiento normales de una fábrica de tableros de partículas dará como resultado un fallo a la hora de unir internamente de manera apropiada el tablero de partículas dando como resultando un tablero defectuoso. (Véase Modern Particleboard & Dry-Process Fiberboard Manufacturing by T.M. Maloney, 1977 Miller Freeman Publ.)

20 Aunque las resinas de UF son muy fuertes, de curado rápido y razonablemente fáciles de usar, estas resinas carecen de estabilidad hidrolítica a lo largo de la estructura principal polimérica. Esto hace que se liberen cantidades significativas de formaldehído libre procedente de los productos terminados (y en última instancia, que se inhalen por los ocupantes de una casa). Ha habido varias acciones legislativas para presionar para la eliminación de estas resinas de aplicaciones del interior de las casas (Health and Safety Code Title 17 California Code of Regulations Sec. 93120-93120.12)

25 La sustitución o la prolongación de un adhesivo de UF es muy deseable debido al impacto medioambiental negativo del formaldehído. Los adhesivos de PAE y soja, tales como una mezcla de harina de soja/PAE se han obtenido previamente de manera comercial con resinas de PAE con un contenido en sólidos del 20 al 30%. El adhesivo resultante no puede lograr un contenido en sólidos del 65% de una resina de UF cuando se usan niveles significativos de PAE y harina de soja en condiciones normales. Es decir, sólo se ha obtenido un alto contenido en sólidos mediante la adición de altos niveles de componentes de bajo peso molecular tales como urea y glicerol (solicitud de patente estadounidense 2009/0098387). No se han obtenido anteriormente adhesivos que pueden usarse con viscosidades por debajo de 5000 cps tal como con una resina de UF, en la que al menos el 40 y preferiblemente más del 50% de la composición de sólidos es una combinación de PAE y una fuente de proteínas tal como harina de soja.

Breve resumen de la invención

40 El uso de resinas de PAE de alto contenido en sólidos eleva el contenido en sólidos que puede lograrse y en sólidos activos del adhesivo. Lo mismo es cierto en otros sistemas adhesivos basados en PAE y proteínas que compiten con adhesivos tales como UF y fenol-formaldehído.

45 La invención se refiere a la composición, a la preparación y al uso de materiales compuestos basados en un adhesivo con niveles de sólidos de más del 45% y preferiblemente de más del 50% que contienen resinas de poliamidoamina-epihalohidrina (resinas de PAE) de alto contenido en sólidos. La resina de PAE de alto contenido en sólidos de esta invención tiene un contenido en sólidos de más del 40% y preferiblemente de más del 43%. Del contenido en sólidos del adhesivo, al menos el 45% y preferiblemente más del 50% en peso se debe al contenido en sólidos combinados de la PAE y la fuente de proteínas. El contenido en sólidos relativamente alto de la PAE permite el alto contenido en sólidos del adhesivo. La PAE útil en la presente invención tiene una estabilidad al envejecimiento de más de una semana a 32°C.

50 La invención también se refiere al uso de las composiciones como adhesivos para unir materiales de madera, tales como materiales laminados, maderas contrachapadas, tableros de partículas, tableros de virutas orientadas y tableros de fibras.

55 La aplicación del adhesivo para diversos usos tales como producción de productos de madera tecnológica y otros tipos de materiales útiles puede lograrse mediante métodos variados conocidos por los expertos en la técnica. Muchas de tales aplicaciones se benefician de la combinación de un alto contenido en sólidos y una formulación de adhesivo de baja viscosidad.

Descripción detallada de la invención

60 La invención se refiere a la composición, a la preparación y al uso de un adhesivo con niveles de sólidos por encima del 45% y preferiblemente de más del 50% en peso que contienen resinas de poliamidoamina-epihalohidrina (resinas de PAE) de contenido en sólidos de más del 40% en peso y preferiblemente de más del 43%, en donde el

contenido en sólidos relativamente alto de la PAE permite el alto contenido en sólidos del adhesivo y en donde la PAE también tiene una estabilidad al envejecimiento de más de una semana a 32°C. Además, la parte de sólidos de la composición de adhesivo está compuesta por al menos el 45% y preferiblemente más del 50% en peso de una combinación de PAE y fuente de proteínas. La invención también se refiere al uso de la PAE en combinación con una fuente de proteínas de soja. La invención también se refiere al uso del adhesivo en materiales compuestos y en particular en materiales compuestos que contienen madera y más específicamente materiales compuestos basados en partículas o fibras de madera.

La invención se refiere a composiciones de adhesivo de alto contenido en sólidos y a sus usos, estando el adhesivo compuesto por una resina de poliamidoamina-epihalohidrina (resina de PAE) termoendurecible de alto contenido en sólidos y proteínas o lignina. El contenido en sólidos de la resina de PAE de la presente invención es de más del 40%, preferiblemente de más del 43%. Estos adhesivos son útiles para unir madera y otros materiales. Tal como se requiere, con respecto a las resinas de PAE actuales, las resinas de PAE de alto contenido en sólidos recién descubiertas deben tener una viscosidad inferior a una concentración dada, y deben tener una estabilidad al envejecimiento de al menos una semana a 32°C. La estabilidad al envejecimiento se define como la estabilidad de una disolución de PAE a su concentración dada de uso y estabilidad significa no más del triple de la viscosidad o preferiblemente no más del doble de la viscosidad. Además, estabilidad significa una pérdida de no más del 20% de sus grupos azetidino y más preferiblemente una pérdida de no más del 15%. Las resinas de PAE de contenido en sólidos superior también pueden clasificarse por peso molecular tal como se determina mediante la RSV y tendrán una RSV de menos de 0,3 dl/g.

Sorprendentemente, se ha descubierto que las propiedades adhesivas en húmedo y en seco de las composiciones de adhesivo obtenidas con una resina de PAE estable de baja viscosidad de alto contenido en sólidos son equivalentes a las propiedades adhesivas en húmedo y en seco proporcionadas por una resina de PAE estable de alto peso molecular. Esto está en marcado contraste con aplicaciones de papel de resinas de PAE en las que se ha mostrado que se requiere alto peso molecular para una resistencia de papel significativamente aumentada.

Síntesis de PAE

La síntesis de las resinas de PAE es un procedimiento de dos etapas. Se prepara primero una poliamidoamina mediante la policondensación de una poliamina con un ácido policarboxílico o un derivado de ácido policarboxílico. Un ácido policarboxílico es un compuesto orgánico con al menos dos grupos funcionales de ácido carboxílico (carboxilato). Entonces se disuelve la poliamidoamina resultante en agua y se hace reaccionar en disolución acuosa con epíclorohidrina para preparar el producto de PAE final. La poliamidoamina se prepara normalmente calentando un ácido policarboxílico con una poliamina a una temperatura de 125-200°C durante de 1 a 10 horas mientras se retira el agua de condensación producida en la reacción, a presión atmosférica. Cuando se emplea presión reducida, pueden usarse temperaturas inferiores tales como de 75°C a 150°C. Al final de esta reacción, el producto resultante se disuelve en agua, a una concentración de aproximadamente el 25 al 80% en peso del contenido en sólidos totales del polímero, más normalmente a una concentración de aproximadamente el 30 al 70% y lo más normalmente a una concentración de aproximadamente el 40 al 60%.

Puede usarse un diéster en lugar de un diácido para producir la poliamidoamina. Cuando se usa el diéster, la polimerización puede llevarse a cabo a una temperatura inferior, preferiblemente de aproximadamente 100-175°C a presión atmosférica. En este caso, el subproducto será un alcohol, dependiendo el tipo de alcohol de la identidad del diéster. Por ejemplo, cuando se emplea un éster dimetílico, el subproducto de alcohol será metanol, mientras que el etanol será el subproducto obtenido de un éster dietílico. Cuando se emplea presión reducida, pueden usarse temperaturas inferiores tal como de 75°C a 150°C.

Normalmente, se usan ácidos dicarboxílicos y/o derivados para la preparación de poliamidoaminas, aunque pueden usarse ácidos policarboxílicos que tengan más de dos grupos carboxilato. Los ácidos policarboxílicos adecuados incluyen pero sin limitarse a ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido cítrico, ácido tricarbálico (ácido 1,2,3-propanotricarboxílico), ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, ácido nitrilotriacético, tetraacetato de N,N,N',N'-etilendiamina, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido iminodiacético, ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico (ácido trimelítico) y ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico (ácido piromelítico) y mezclas de los mismos.

También pueden usarse derivados de ácido policarboxílico para preparar la poliamidoamina. Estos derivados pueden ser ésteres de carboxilato, haluros de ácido o anhídridos de ácido. Estos derivados normalmente son más reactivos hacia las aminas que el ácido carboxílico correspondiente, por lo que las condiciones de reacción para obtener poliamidoaminas usando derivados de ácido carboxílico son generalmente más suaves que las condiciones usadas para preparar poliamidoaminas a partir de ácidos policarboxílicos y poliaminas.

Cuando se emplean ésteres de los ácidos policarboxílicos para producir la poliamidoamina para obtener la PAE usada en la invención normalmente se usan los ésteres metílico o etílico. El subproducto de alcohol (alcohol metílico o alcohol etílico) se extrae por destilación durante la síntesis y la síntesis puede realizarse a una temperatura inferior

que cuando se usa el ácido carboxílico correspondiente. Puede emplearse un catalizador fuertemente básico tal como metóxido de sodio en la síntesis de las poliamidoaminas a partir de ésteres policarboxílicos y poliaminas. Los ésteres de ácidos policarboxílicos particulares que son adecuados incluyen adipato de dimetilo, malonato de dimetilo, malonato de dietilo, succinato de dimetilo, glutarato de dimetilo y glutarato de dietilo.

5 Los anhídridos de ácido adecuados que pueden usarse para preparar la poliamidoamina incluyen, pero sin limitarse a, anhídrido succínico, anhídrido maleico, dianhídrido de tetraacetato de N,N,N',N'-etilendiamina, anhídrido ftalático, anhídrido melítico y anhídrido piromelítico y mezclas de los mismos.

10 Puede hacerse reaccionar un haluro de ácido policarboxílico con la poliamina para formar una poliamidoamina. Particularmente adecuados son los cloruros de ácido policarboxílico. La reacción puede realizarse a temperaturas muy bajas. Pueden prepararse haluros de ácido policarboxílico apropiados a partir de ácidos policarboxílicos mediante su reacción con cloruro de tionilo o tricloruro de fósforo. Los ejemplos incluyen, pero sin limitarse a, cloruro de adipilo, cloruro de glutarilo y cloruro de sebacoilo.

15 Puede usarse un sólo ácido policarboxílico o derivado del mismo en la síntesis de poliamidoamina así como mezclas de ácidos policarboxílicos. Además, también son adecuadas mezclas de ácidos policarboxílicos y derivados de ácidos policarboxílicos para su uso en esta reacción.

20 Puede usarse una variedad de poliaminas en la preparación de la poliamidoamina. Éstas incluyen la clase general de polialquilenpoliaminas que pueden ser polietilenpoliaminas, polipropilenpoliaminas, polibutilenpoliaminas, polipentilenpoliaminas, polihexilenpoliaminas y mezclas de las mismas. Más específicamente, las polialquilenpoliaminas contempladas para su uso pueden representarse como poliaminas en las que los átomos de nitrógeno se unen entre sí mediante grupos de fórmula $-C_nH_{2n}-$ en la que n es un número entero pequeño mayor que la unidad y el número de tales grupos en la molécula oscila entre dos y aproximadamente ocho. Los átomos de nitrógeno pueden unirse a átomos de carbono adyacentes en el grupo $-C_nH_{2n}-$ o a átomos de carbono más separados, pero no al mismo átomo de carbono.

30 Esto contempla no sólo el uso de poliaminas tales como dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina y dipropilentriamina, que pueden obtenerse en forma razonablemente pura, sino también mezclas y diversos materiales de poliamina en bruto. Por ejemplo, la mezcla de polietilenpoliamidas obtenida mediante la reacción de amoniaco y dicloruro de etileno, refinada sólo hasta el punto de eliminación de cloruros, agua, amoniaco en exceso y etilendiamina, es un material de partida satisfactorio. El término "polialquilenpoliamina" se refiere a e incluye cualquiera de las polialquilenpoliaminas a las que se ha hecho referencia anteriormente o a una mezcla de tales polialquilenpoliaminas y derivados de las mismas.

35 Poliaminas adicionales que son adecuadas para su uso incluyen, pero sin limitarse a, bis-hexametilentriamina (BHMT), N-metilbis(aminopropil)amina (MBAPA), aminoetilpiperazina (AEP) y otras polialquilenpoliaminas (por ejemplo, espermina, espermidina). Preferiblemente, las poliaminas son dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA) y dipropilentriamina (DPTA).

40 Cuando se usan diaminas en la síntesis de una poliamidoamina, no contribuyen a la funcionalidad de amina en el producto final, puesto que ambos extremos han reaccionado para formar enlaces amida. Esto tiene el efecto de "diluir" la funcionalidad de amina en el polímero, es decir, se aumenta el peso molecular equivalente de amina. Es deseable, en algunos casos, aumentar la separación de los grupos amino secundarios en la molécula de poliamida para cambiar la reactividad del complejo poliamida-epiclorohidrina. Esto puede lograrse sustituyendo una diamina tal como etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina y similares por una parte de la polialquilenpoliamina. Para este fin, puede sustituirse hasta aproximadamente el 80% de la polialquilenpoliamina por una cantidad molecularmente equivalente de la diamina. Habitualmente, una sustitución de aproximadamente el 50% o menos servirá para el fin.

45 De manera similar a añadir una diamina en una síntesis de poliamidoamina, los ácidos aminocarboxílicos o lactamas aumentan la separación entre grupos funcionales de amina sin contribuir en ninguna funcionalidad de amina al polímero. Los ácidos aminocarboxílicos apropiados que contienen al menos tres átomos de carbono o lactamas de los mismos también son adecuados para su uso para aumentar la separación en la presente invención. Por ejemplo, el ácido 6-aminohexanoico y la caprolactama son aditivos adecuados para este fin.

50 Se han dado a conocer varios métodos de preparación de poliamidoaminas que proporcionan control sobre el peso molecular y la estructura de la poliamidoamina. Estos incluyen el uso de agentes de ocupación de extremos monofuncionales para controlar el peso molecular, dados a conocer en la patente estadounidense n.º 5.766.429, la patente estadounidense n.º 5.902.862 y la patente estadounidense n.º 6.222.006. Tal uso de agentes de ocupación de extremos en la síntesis de poliamidoamina es una característica útil que puede incorporarse en las poliamidoaminas usadas como materiales de partida en esta invención. Por ejemplo, cuando se prepara una poliamidoamina con extremos ocupados puede sustituirse una parte del diácido con un ácido monofuncional y/o puede sustituirse una parte de la poliamina con una amina monofuncional.

Pueden utilizarse diversos procedimientos, condiciones y materiales para producir la ocupación de extremos cuando se prepara la poliamidoamina incluyendo procedimientos, condiciones y materiales convencionales, e incluyen los descritos en el presente documento. Partiendo de, por ejemplo, una mezcla equimolar de ácido dicarboxílico y polialquilenpoliamina, por cada mol de diácido o polialquilenpoliamina eliminado se usa una cantidad preferiblemente de aproximadamente 2 moles de agente de ocupación de extremos de ácido carboxílico monofuncional o amina monofuncional.

Puede controlarse el peso molecular de un polímero de condensación ajustando las cantidades relativas de reactivos bifuncionales y monofuncionales (agentes de ocupación de extremos) en el sistema. Se conoce bien la teoría de control del peso molecular y el efecto de aditivos monofuncionales para el polímero de condensación. El GP_n se define como el grado de polimerización promedio en número o el número promedio de unidades de monómero en una cadena de polímero. La ecuación 1 define el GP_n en términos de las razones molares de los componentes, suponiendo la reacción completa de todos los grupos funcionales.

$$GP_n = (1+r)/(1-r) \quad [1.]$$

en la que r se define como la razón de las unidades de monómero y se calcula tal como sigue:

$$r = A/(B+2C) \quad [2.]$$

A y B son los componentes de monómero difuncionales y C es el componente monofuncional (agentes de ocupación de extremos). La cantidad r siempre será menor de 1.

Se prepara un producto de peso molecular controlado usando cantidades específicas de un reactivo monofuncional. La composición puede definirse en términos de una poliamidoamina preparada a partir de A partes de ácido dicarboxílico, B partes de polialquilenpoliamina y C partes de resto de ocupación de extremos monofuncional, dándose todas las partes como cantidades molares.

Cuando $A > B$ el resto de ocupación de extremos será una amina monofuncional y C será igual a aproximadamente $2(A-B)$. Cuando $B > A$ el agente de ocupación de extremos será un ácido monofuncional y C será igual a aproximadamente $2(B-A)$. Para este caso, la ecuación [2.] se vuelve a escribir como:

$$R = B/(A+2C) \quad [3.]$$

Preferiblemente, las poliamidoaminas tienen un intervalo de GP_n de desde aproximadamente 3 hasta menos de 50, más preferiblemente un intervalo de desde aproximadamente 3 hasta 40 y lo más preferiblemente un intervalo de GP_n es de desde aproximadamente 3 hasta 30.

Pueden utilizarse diversas temperaturas y tiempos de reacción en la reacción para producir la poliamidoamina. Se prefieren temperaturas de entre aproximadamente 125°C y 260°C, más preferiblemente entre aproximadamente 155°C y 200°C y las mezclas de reacción se mantienen a estas temperaturas durante preferiblemente entre aproximadamente 2 y 12 horas, más preferiblemente entre aproximadamente 2 y 6 horas.

Las aminas monofuncionales adecuadas usadas como agentes de ocupación de extremos incluyen, pero sin limitarse a, aminas primarias monofuncionales, incluyendo monoalquilaminas y monoalcanolaminas, y aminas secundarias monofuncionales, incluyendo dialquilaminas y dialcanolaminas.

Las aminas primarias monofuncionales incluyen, pero sin limitarse a, butilamina, etanolamina (es decir, monoetanolamina o MEA), ciclohexilamina, 2-metilciclohexilamina, 3-metilciclohexilamina, 4-metilciclohexilamina, bencilamina, isopropanolamina (es decir, monoisopropanolamina), mono-sec-butanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, tris(hidroximetil)aminometano, tetrahidrofurfurilamina, furfurilamina, 3-amino-1,2-propanodiol, 1-amino-1-desoxi-D-sorbitol y 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol. Las aminas secundarias monofuncionales incluyen, pero sin limitarse a, dietilamina, dibutilamina, dietanolamina (es decir, DEA), di-n-propilamina, diisopropanolamina, di-sec-butanolamina y N-metilbencilamina.

Los ácidos carboxílicos monofuncionales adecuados para la poliamidoamina con extremos ocupados incluyen, pero sin limitarse a, ácido benzoico, ácido 2-hidroxibenzoico (es decir, ácido salicílico), ácido 3-hidroxibenzoico, ácido acético, ácido fenilacético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido oleico, ácido orto-toluico, ácido meta-toluico y ácido para-toluico, ácido orto-metoxibenzoico, ácido meta-metoxibenzoico y ácido para-metoxibenzoico.

Los ésteres de ácido carboxílico monofuncionales adecuados para la poliamidoamina con extremos ocupados incluyen, pero sin limitarse a, acetato de metilo, acetato de etilo, benzoato de metilo, benzoato de etilo, propionato de metilo, propionato de etilo, butirato de metilo, butirato de etilo, fenilacetato de metilo y fenilacetato de etilo.

La volatilidad del agente de ocupación de extremos debe ser lo suficientemente baja de modo que el agente de

ocupación de extremos permanezca en la reacción de polimerización a la temperatura en la que está llevándose a cabo la reacción. Particularmente, cuando la poliamidoamina se prepara mediante policondensación impulsada térmicamente, la volatilidad es una característica significativa del agente de ocupación de extremos; en este caso, se prefiere un agente de ocupación de extremos de menor volatilidad. El punto de ebullición del agente de ocupación de extremos debe ser lo suficientemente alto de modo que, a la temperatura que está empleándose para eliminar el producto de condensación, es decir, agua cuando se usa un reactivo de diácido y alcohol en el caso del diéster, no se elimine también el agente.

Se enseña otra técnica para controlar el peso molecular de una poliamidoamina en la patente estadounidense n.º 6.908.983 y la patente estadounidense n.º 6.554.961. Se usa un exceso de amina para proporcionar materiales terminados en amina. La terminación en amina tiene el efecto de aumentar el contenido en amina de la poliamidoamina y también limita el peso molecular. A medida que se aumenta el exceso de amina, aumenta el contenido en amina de la poliamidoamina y disminuye el peso molecular. Esta técnica se denomina en general en el presente documento "reacción en exceso de amina", "poliamidoamina en exceso de amina" o "polímero en exceso de amina". Se contempla que puede usarse una poliamidoamina preparada en exceso de amina para preparar las resinas de PAE de la presente invención.

Las poliamidoaminas dadas a conocer en la patente estadounidense n.º 6.294.645, incluyen poliamidoaminas y materiales con extremos ocupados en los que se controla el peso molecular por el grado de reacción. El peso molecular de una poliamidoamina puede controlarse controlando la cantidad de destilado (agua) eliminado durante la reacción de policondensación de un ácido dibásico y una poliamina. Según principios bien conocidos de química de polímeros, el peso molecular aumenta con el aumento del grado de reacción y la cantidad de destilado producido. Pueden lograrse pesos moleculares inferiores deteniendo la reacción antes de haberse producido la cantidad teórica de destilado.

La segunda etapa en la síntesis de un polímero o resina de PAE es la reacción de poliamidoamina con epíclorohidrina para formar una resina catiónica termoendurecible. Se conoce bien la preparación de resinas de PAE termoendurecibles.

La síntesis de la resina de PAE se lleva a cabo normalmente en disolución acuosa: Para convertir la poliamidoamina en una resina termoendurecible catiónica, se hace reaccionar la poliamidoamina con epíhalohidrina, preferiblemente epíclorohidrina, a una temperatura de desde aproximadamente 25°C, hasta aproximadamente 100°C y preferiblemente entre aproximadamente 35°C y aproximadamente 70°C. Esta reacción se lleva a cabo preferiblemente en disolución acuosa para moderar la reacción. Aunque no es necesario, puede realizarse un ajuste de pH para aumentar o disminuir la tasa de entrecruzamiento.

Cuando se alcanza el punto final de la reacción deseado, puede añadirse agua suficiente para ajustar el contenido en sólidos de la disolución de resina a la cantidad deseada y el producto puede enfriarse hasta temperatura ambiente y luego estabilizarse para permitir el almacenamiento mejorando la viscosidad y la estabilidad del azetidinio ajustando el pH a entre 6,5 y 4,0 y más preferiblemente entre 6 y 4,2 y lo más preferiblemente entre 5,5 y 4,5. Puede usarse cualquier ácido inorgánico u orgánico adecuado para estabilizar el producto, preferiblemente ácido sulfúrico. Asimismo, puede aumentarse el pH mediante cualquier base inorgánica u orgánica adecuada, preferiblemente hidróxido de sodio. Normalmente, para lograr la estabilidad, el pH de la disolución de resina debe disminuirse a medida que se aumenta el contenido en sólidos de la resina. (Documento US2009/0036577 párrafo 8).

En la reacción de poliamidoamina-epíclorohidrina, prefiere usarse suficiente epíclorohidrina para convertir la mayoría de los grupos amina primarios y secundarios en grupos amina terciarios. Para las poliamidoaminas que contienen grupos amina terciarios, prefiere usarse suficiente epíclorohidrina para convertir la mayoría de los grupos amina terciarios en grupos amina cuaternarios. Sin embargo, pueden añadirse más o menos para moderar o aumentar las velocidades de reacción. Se obtienen resinas de PAE más tradicionales utilizando desde aproximadamente 0,35 hasta 0,65 partes de epíclorohidrina por parte de poliamidoamina. En la presente invención prefiere utilizarse de 0,7, 0,75, 0,8, 0,85, 0,90 a 1,0, 1,1, 1,2, 1,3 partes de epíclorohidrina por parte de poliamidoamina. Para la presente invención prefiere utilizarse desde 0,7 hasta 1,3 partes de epíclorohidrina por parte de poliamidoamina y más preferible desde 0,75 hasta 1,2 partes y lo más preferible desde 0,8 hasta 1,1 partes de epíclorohidrina por parte de poliamidoamina.

La epíclorohidrina es la epíhalohidrina preferida para su uso en la presente invención. La presente solicitud se refiere a epíclorohidrina específicamente en determinados casos, sin embargo, el experto en la técnica reconocerá que estas enseñanzas se aplican a epíhalohidrina en general.

Se sabe que un peso molecular superior proporciona características de resistencia mayor en papel. Esta enseñanza está en contraposición con la presente invención. En la presente invención, el desarrollo de alto peso molecular no es una característica deseable y se toman medidas para impedir que se produzca un aumento significativo del peso molecular. El principal enfoque de la reacción de poliamidoamina-epíclorohidrina tal como se realiza en la presente invención es funcionalizar la poliamidoamina con epíclorohidrina y generar la funcionalidad reactiva deseada (aminoclorohidrina y/o azetidinio) sin incurrir en un aumento apreciable en el peso molecular, lo que limitaría el

contenido en sólidos de la resina final.

En la presente invención es deseable llevar a cabo la reacción de epíclorohidrina hasta un punto que proporciona un nivel de funcionalidad de azetidinio mayor de aproximadamente 0,75 meq/g. Las miliequivalencias se calculan por meq/g = (mol de AZE)/(g de resina) 1000. Se determinan los moles de AZE presentes en la resina mediante RMN.

Puede usarse una sola etapa de cocción para la reacción de poliamidoamina-epíclorohidrina o puede usarse un procedimiento de dos etapas para la preparación de la resina de PAE de bajo peso molecular. En el procedimiento de una sola etapa, se añade epíclorohidrina a una disolución acuosa de poliamidoamina y se deja reaccionar a una temperatura de 35-70°C. Puede añadirse un ácido para disminuir el pH de la mezcla de reacción y controlar el aumento de peso molecular de la resina de PAE. Puede usarse cualquier ácido inorgánico u orgánico adecuado para estabilizar el producto. Los ejemplos incluyen, pero sin limitarse a ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido fosfórico y acético. Se detiene la reacción mediante enfriamiento, adición de agua de dilución y estabilización con un ácido añadido antes de que la resina desarrolle cualquier aumento significativo en el peso molecular.

Puede emplearse un procedimiento de dos etapas para controlar mejor la reacción y reducir los niveles de subproductos de epíclorohidrina en el producto final. La primera etapa de este procedimiento se realiza a baja temperatura (10-45°C) y se denomina la etapa de alquilación. En esta etapa de baja temperatura, la epíclorohidrina reacciona con grupos amina en la poliamidoamina para formar grupos funcionales de aminoclorohidrina. Se añade epíclorohidrina a una disolución acuosa de la poliamidoamina (normalmente del 30 al 55% en el contenido en sólidos totales de poliamidoamina antes de añadir epíclorohidrina) y manteniendo la temperatura de reacción a 10-45°C durante de 1 a 12 horas. Durante este tiempo, puede añadirse agua para ralentizar la velocidad de entrecruzamiento. Tras la etapa de alquilación, se calienta la reacción a 50-80°C para convertir los grupos funcionales de aminoclorohidrina en grupos funcionales de azetidinio. Dependiendo del peso molecular de la poliamidoamina y del tiempo de cocción deseado, puede añadirse un ácido mineral (H₂SO₄) para ajustar el pH (4,0-6,0) para reducir la velocidad de entrecruzamiento del polímero. Esto se hace normalmente a 50-55°C, sin embargo puede hacerse en un punto más temprano en la reacción o en un punto más tardío en la reacción.

Una PAE preparada con un prepolímero de alto peso molecular o que ha reaccionado con epíclorohidrina insuficiente o que ha reaccionado dando lugar a un peso molecular demasiado bajo o demasiado alto, o con grupos azetidinio insuficientes no podrá usarse con un alto contenido en sólidos debido a la viscosidad en exceso o a la estabilidad al envejecimiento insuficiente o a la reactividad insuficiente.

En la medida en que el contenido en sólidos superior de una composición de adhesivo líquida se determina por el contenido en sólidos de los componentes. Se determina el contenido en sólidos y la viscosidad de una resina de PAE predominantemente mediante el peso molecular. El peso molecular de la PAE también puede expresarse por una viscosidad específica reducida (RSV). El peso molecular de las resinas de PAE de la presente invención tendrá un contenido en sólidos de más del 40% y una viscosidad con un contenido en sólidos del 40% en agua de menos de 200 cps. Tales resinas de PAE tendrán una RSV de menos de 0,3 dl/g. Estas PAE de bajo peso molecular o de baja viscosidad deben diferenciarse de las PAE de alto peso molecular de la técnica que tienen valores de RSV por encima de 0,3 dl/g. Las resinas de PAE típicas tienen una RSV de más de 0,3 dl/g porque se necesitan pesos moleculares superiores en aplicaciones de papel para el desarrollo de resistencia. Las resinas de PAE de valores de RSV por debajo de 0,3 dl/g no se han usado con éxito comercial para aplicaciones de resistencia en papel. Además, para ser lo más eficaz como adhesivo es deseable que la resina de PAE del adhesivo, en el momento del uso, debe tener un nivel de azetidinio de más de 0,75 meq/g de resina, o más preferiblemente de más de 1,5 meq/g y lo más preferiblemente de más de 2 meq/g.

El peso molecular de la resina de PAE usada en la presente invención puede caracterizarse mediante RSV y es de menos de 0,3 dl/g, más preferible de menos de 0,25 dl/g y lo más preferiblemente de menos de 0,2 dl/g, tal como se mide a una concentración del 2% en cloruro de amonio 1 N a 25°C. La RSV es una medición de la viscosidad de una disolución de polímero que se correlaciona directamente con su peso molecular.

La viscosidad de la PAE se define como la viscosidad de Brookfield, la viscosidad con un contenido en sólidos del 40% de una disolución acuosa de la resina de PAE será de menos de 200 mPa·s (200 cps).

El pH de la resina de PAE es de más de 4,0 y de menos de 6,5. Preferiblemente de más de 4,2 y de menos de 6,0 y lo más preferiblemente de más de 4,5 y de menos de 5,5.

El nivel azetidinio debe ser de más de 0,75 meq/g, más preferiblemente de más de 1,5 y lo más preferiblemente de más de 2 meq/g.

La estabilidad al envejecimiento debe ser de manera que la viscosidad sea menos del triple cuando se almacena durante una semana a 32°C y más preferiblemente que sea menos del doble en ese tiempo.

En una realización de la invención, se obtiene el polímero de bajo peso molecular usando un exceso de

polialquilenpoliamina en la síntesis. Esto implica emplear una mezcla de reacción en la que la razón del número total o grupos amina de la poliamina con respecto al número total de grupos ácido carboxílico del ácido policarboxílico es de más de 1 lo que da como resultado una poliamidoamina con una preponderancia de grupos de extremo de amina. La estequiometría de la poliamina con respecto al ácido policarboxílico por ejemplo, dietilentriamina con respecto a ácido adípico, puede oscilar entre más de aproximadamente 1,0:1,0, en una base molar, y 1,7:1,0, más preferiblemente, de más de aproximadamente 1,01:1,0 y 1,4:1,0. El uso de poliamina en exceso da como resultado poliamidoaminas que tienen pesos moleculares inferiores de lo que se obtendría haciendo reaccionar una mezcla equimolar en las mismas condiciones. Las poliamidoaminas tienen un intervalo de GP_n de desde aproximadamente 3 hasta 50, más preferiblemente un intervalo de desde aproximadamente 3 hasta 40 y lo más preferiblemente un intervalo de GP_n es de desde aproximadamente 3 hasta 30. Entonces se hace reaccionar la poliamidoamina con epihalohidrina. Se prefiere utilizar en la presente invención de 0,7, 0,75, 0,8, 0,8, 0,90 a 1,0, 1,1, 1,2, 1,3 partes de epiclorohidrina por parte de poliamidoamina.

Preparación de adhesivos

Las composiciones de adhesivo de la presente invención se preparan combinando la resina de PAE de alto contenido en sólidos con una proteína y/o lignina. Las fuentes de proteínas adecuadas incluyen, pero sin limitarse a, proteínas de soja, harina de sangre, harina de plumas, queratina, gelatina, colágeno, gluten, espirulina y caseína. La proteína puede pretratarse o modificarse para mejorar su solubilidad y dispersibilidad y/o reactividad. La patente estadounidense n.º 7.060.798 enseña métodos de modificación de proteínas y su incorporación en un adhesivo. También puede añadirse un diluyente a la composición de adhesivo. Los ejemplos de algunos diluentes incluyen pero sin limitarse a polioles tales como glicerol, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol y versiones poliméricas de los mismos.

En una realización de la invención, se da a conocer un método de preparación de una composición de adhesivo. El método comprende combinar una resina de PAE con una fuente de proteínas, en el que la composición de adhesivo tiene un contenido en sólidos totales de más del 45% en peso basado en el peso total de la composición de adhesivo, en el que el contenido en sólidos combinados de la resina de PAE y la fuente de proteínas comprende al menos el 45% del contenido en sólidos totales de la composición de adhesivo, en el que la resina de PAE tiene un contenido en sólidos de más del 40% y en el que la resina de PAE se caracteriza porque tiene una estabilidad al envejecimiento de más de una semana a 30°C. En algunas realizaciones de la invención, la composición de adhesivo puede comprender además un diluyente.

Otra realización de la invención es el adhesivo que comprende una resina de PAE y una fuente de proteínas, en el que el adhesivo tiene un contenido en sólidos totales de más del 45% en peso basado en el peso total del adhesivo, en el que el contenido en sólidos combinados de la resina de PAE y la fuente de proteínas comprende al menos el 45% del contenido en sólidos totales del adhesivo, en el que la resina de PAE tiene un contenido en sólidos de más del 40% y en el que la resina de PAE se caracteriza porque tiene una estabilidad al envejecimiento de más de una semana a 32°C. En algunas realizaciones de la invención, la composición de adhesivo puede comprender además un diluyente.

Una fuente de proteínas particularmente útil para la presente invención es la soja. La proteínas de soja puede obtenerse comúnmente en forma de harina de soja (aproximadamente el 50% en peso de proteínas, base en seco), concentrado de proteínas de soja (aproximadamente el 65% en peso de proteínas, base en seco) y aislado de proteínas de soja (SPI, al menos aproximadamente el 85% en peso de proteínas, base en seco). La fuente de soja útil en la presente invención puede contener ureasa.

La presente invención produce adhesivos de soja/PAE acuosos que pueden usarse independientemente del PDI de la harina de soja usada. El índice de dispersibilidad de la proteína (PDI) es un medio de comparación de la solubilidad de una proteína en agua, y se usa ampliamente en la industria de productos de semillas de soja. Una utilidad de la presente invención es que el adhesivo de soja/PAE puede usar harina de soja de PDI o bien alto o bien bajo para producir adhesivos que pueden usarse.

La lignina puede ser una lignina industrial tal como lignina de Kraft, obtenida a partir del proceso de Kraft de obtención de pulpa de celulosa a partir de madera.

La combinación de resina de PAE de alto contenido en sólidos y material que contiene proteínas y/o lignina se prepara como una mezcla acuosa en la que los componentes se combinan y se mezclan con agua de dilución adicional si se requiere. Pueden incluirse otros aditivos en la formulación de adhesivo tales como extendedores, modificadores de viscosidad, antiespumantes, biocidas y cargas tales como harina de trigo, harina de corteza de árbol, harina de cáscara de nuez y harina de mazorca de maíz. Los componentes de la formulación de adhesivo se combinan en una mezcladora adecuada y se agitan hasta que se obtiene una mezcla homogénea.

Para la presente invención, las composiciones de adhesivo se preparan con un contenido en sólidos de más del 45% y más preferiblemente de más del 50%. Además, la parte de sólidos consiste en al menos un contenido en sólidos combinados de PAE y fuente de proteínas de al menos el 45% basado en el contenido en sólidos totales,

preferiblemente de más del 50% en peso y más preferiblemente de más del 55%. A modo de ilustración únicamente, en una muestra de adhesivo de 200 gramos, con un contenido en sólidos del 50%: hasta 100 gramos pueden ser agua; de los 100 gramos que no son agua, al menos 50 gramos deben proceder del peso combinado del contenido en sólidos de PAE y la fuente de proteínas. Los 50 gramos restantes de contenido en sólidos pueden proceder de PAE, la fuente de proteínas, las cargas, los diluentes u otros sólidos. Como saben los expertos en la técnica, pueden incorporarse coaditivos o cargas para aumentar el contenido en sólidos global. La razón más efectiva de resina de PAE con respecto a material que contiene proteínas y/o lignina en la composición de adhesivo dependerá del sustrato que está uniéndose, del tipo de fuente de proteínas y/o lignina usada y de las propiedades fisicoquímicas de la resina de PAE. La razón de la fuente de proteínas y/o lignina con respecto a la resina de PAE usada en las formulaciones de adhesivo estará preferiblemente en el intervalo de 95:5 a 20:80, preferiblemente de 93:7 a 50:50 y más preferiblemente en el intervalo de 90:10 a 35:65 y lo más preferiblemente en el intervalo de 80:20 a 45:55.

Se ha encontrado que las mezclas de adhesivo funcionan a lo largo de un intervalo de pH de 4 a 9 y es más preferible que funcionen en el intervalo de 4,5 a 8 y lo más preferible que funcionen en el intervalo de 5 a 7.

Las composiciones de adhesivo son materiales termoendurecibles y como tal se curan mediante la aplicación de calor y opcionalmente, presión. Las temperaturas típicas para curar las composiciones de adhesivo están en el intervalo de 50 a 250°C, más preferiblemente en el intervalo de 80 a 200°C y lo más preferiblemente en el intervalo de 100 a 170°C. Los tiempos de curado a estas temperaturas pueden oscilar entre 30 segundos y una hora, más preferiblemente entre un minuto y 30 minutos y lo más preferiblemente entre 2 minutos y 10 minutos.

Uso de adhesivos

La composición de adhesivo puede añadirse a un sustrato adecuado en el intervalo del 1 al 25% en peso, preferiblemente en el intervalo del 1 al 15% en peso y lo más preferiblemente en el intervalo del 2 al 10% en peso. Los ejemplos de algunos sustratos adecuados incluyen, pero sin limitarse a, un material lignocelulósico, pulpa o fibra de vidrio. La composición de adhesivo puede aplicarse mediante el uso de recubrimiento con rodillos, recubrimiento con cuchilla, extrusión, recubrimiento por cortina, dispositivos de recubrimiento de espuma y dispositivos de recubrimiento por rociado u otros medios. El uso de una PAE de alto contenido en sólidos que tiene una baja viscosidad ayuda en tales procedimientos de recubrimiento/tratamiento. Una viscosidad inferior permite una distribución lisa y uniforme del adhesivo sobre el sustrato y el contenido en sólidos superior proporciona una concentración superior de material activo para un nivel dado de recubrimiento o tratamiento.

Se conoce en la técnica el uso de adhesivos para preparar materiales compuestos lignocelulósicos. Pueden prepararse varios materiales usando la composición de adhesivo de la invención incluyendo tableros de partículas, tableros de virutas orientadas (OSB), tableros de obleas, tableros de fibras (incluyendo tableros de fibras de media densidad y alta densidad), madera de tiras paralelas (PSL), madera de tiras laminadas (LSL) y otros productos similares. Pueden usarse materiales lignocelulósicos tales como madera, pulpa de madera, paja (incluyendo de arroz, trigo o cebada), lino, cáñamo y bagazo en la obtención de productos termoestables a partir de la invención. El producto lignocelulósico se obtiene normalmente combinando el adhesivo con un sustrato en forma de polvos, partículas, fibras, astillas, fibras en escamas, obleas, recortes, virutas, serrín, paja, tallos o gavillas y luego prensando y calentando la combinación resultante para obtener el material curado. El contenido en humedad del material lignocelulósico está normalmente en el intervalo del 2 al 20% antes de la combinación con la composición de adhesivo.

Hay limitaciones en el contenido en humedad de los materiales compuestos finales. Demasiada humedad en la composición del material compuesto final puede dar como resultado productos inferiores que no cumplen con la especificación requerida o puede dar como resultado problemas en el curado hasta un producto terminado (por ejemplo, demasiado vapor generado cuando se calienta para curar el adhesivo). Por tanto, es beneficioso tener un adhesivo de contenido en sólidos superior, humedad inferior, de manera que la composición del material compuesto final pueda permanecer dentro de los límites de contenido en humedad incluso si el contenido en humedad de la madera es alto. Además, esto ahorra costes de energía del secado de la madera para dar una especificación inferior de humedad para garantizar que el producto final no supera los límites de humedad. El uso una resina de PAE de contenido en sólidos superior en la preparación del adhesivo de contenido en sólidos superior permite que se añada una humedad inferior al material compuesto final. Cuanto más alto es el contenido en humedad de la madera frente a las limitaciones de humedad en la materia prima final, más beneficioso es un adhesivo de alto contenido en sólidos y por tanto más beneficiosa es una resina de PAE de alto contenido en sólidos.

Las composiciones de adhesivo también pueden usarse para producir madera contrachapada o madera de chapas laminadas (LVL). La composición de adhesivo puede aplicarse sobre las superficies de las chapas mediante recubrimiento con rodillos, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento por cortina o rociado. Entonces se ensambla una pluralidad de chapas para formar láminas de un grosor requerido. Entonces se sitúan las placas o láminas en una prensa calentada (por ejemplo, una platina) y se comprimen para efectuar la consolidación y el curado de los materiales dando lugar a un tablero. El tablero de fibras puede obtenerse mediante el método de afieltrado en húmedo/prensado en húmedo, el método de afieltrado en seco/prensado en seco o el método afieltrado en húmedo/prensado en seco.

Para su uso en tableros de partículas, el adhesivo de la presente invención debe tener una viscosidad por debajo de aproximadamente 10.000 mPa·s (10.000 cps) (tal como se mide con un viscosímetro Brookfield RV). Más preferiblemente por debajo de 7000 mPa·s (7000 cps) y lo más preferiblemente por debajo de 5000 mPa·s (5000 cps).

Además de los sustratos lignocelulósicos, las composiciones de adhesivo pueden usarse con sustratos tales como lana de vidrio, fibra de vidrio y otros materiales inorgánicos. Las composiciones de adhesivo también pueden usarse con combinaciones de sustratos lignocelulósicos e inorgánicos.

La preparación del adhesivo actual puede formar parte de la fabricación de tableros de partículas. Un procedimiento típico de obtención de tableros de partículas consiste en preparar un adhesivo basado en UF de contenido en sólidos del 65% y mezclar tal adhesivo con la materia prima de madera del tablero de partículas. La razón típica de adhesivo con respecto a madera es de aproximadamente 7 a 93 en una base en peso. El adhesivo y la madera se mezclan y entonces se conforman dando lugar a láminas que se comprimen y luego se prensan en caliente. La temperatura de horno / temperatura de prensa típica es de 170°C y el tiempo típico a la temperatura y presión es de aproximadamente 3 a 5 minutos. El contenido en humedad típico de la madera más el adhesivo antes del prensado es de entre el 8 y el 12% en peso. El adhesivo de la presente invención, que no contiene formaldehído, puede usarse como sustituto de los adhesivos basados en UF. Se da como resultado un producto más respetuoso con el medio ambiente sin afectar sustancialmente el procedimiento por el cual se fabrica el material compuesto, tal como un tablero de partículas. El adhesivo de la presente invención, que no contiene formaldehído, también puede usarse como un extensor para adhesivos basados en UF (urea-formaldehído), MF (melamina-formaldehído) o MUF (melamina-urea-formaldehído).

Ejemplos

Ejemplo 1

Se preparó una poliamida de alto contenido en sólidos de bajo peso molecular combinando 109,28 partes de dietilentriamina (DETA) (alto grado de pureza) (109,28 g, 1,06 mol) y ácido adípico (120,0 g, 0,819 mol). Se añadió la DETA a un matraz, y mientras estaba en agitación, se añadió lentamente el ácido adípico durante aproximadamente 50 minutos. Luego se aplicó calor y se aumentó la temperatura lentamente y a un ritmo constante hasta 175°C durante 140 minutos. Entonces se mantuvo la temperatura a 17°C durante 150 minutos. Durante el tiempo de calentamiento y de mantenimiento, se separó el agua de la reacción y se recogió con una columna de condensación/dispositivo Dean-Stark. Se recogió el agua (29,6). Al final del mantenimiento a 170°C, se añadió agua (360 g) lentamente para enfriar y adelgazar el material. La disolución de polímero final tuvo un contenido en sólidos del 60,3%. La RSV fue de 0,077 dl/g. El contenido en ácido y amina fue de 0,131 y 4,75 meq/g (véase a continuación para el método de RSV).

Se añadieron la poliamida anterior (180,6, 0,84 moles de grupos amina teóricamente y 0,86 moles de aminas experimentalmente) y agua (37,2 g) a un matraz. Durante la agitación, se añadió epiclorohidrina (88,8 g, 0,96 moles) durante 10 minutos. La temperatura comenzó a subir y se mantuvo a 40°C con calentamiento y enfriamiento durante 110 minutos. Tras este tiempo, se añadió agua (111,9 g). Entonces se aumentó la temperatura hasta 70°C durante 70 minutos y se mantuvo a 70°C durante 150 minutos. Se aumentó la viscosidad durante el tiempo de mantenimiento mediante el método de Gandner Holt y patrones desde aproximadamente una "C" hasta una "G". El pH disminuyó hasta 4,69. Se añadió agua (24,3 g) y se enfrió la disolución hasta temperatura ambiente. El material final tenía un contenido en sólidos del 44,5%, una viscosidad de Brookfield de 96 mPa·s (96 cps) con el contenido en sólidos del 44,5% y un pH de 4,95. El nivel de azetidinio fue de aproximadamente el 92,3% en moles frente a las unidades de repetición de ácido adípico tal como se midió mediante RMN. El nivel de azetidinio también podría haberse expresado como meq/g si se conocen los moles de los grupos funcionales por gramo.

En el prepolímero actual, el nivel de ácido adípico teórico es de 2,3 meq/g y basándose en esto el nivel de azetidinio sería de 2,1 meq/g. El nivel de ácido adípico es sólo una aproximación y es más fácil basarse en los valores medidos mediante RMN para la caracterización.

Tras 3 semanas de envejecimiento a temperatura ambiente, el nivel de azetidinio disminuyó hasta el 88,4% en moles de unidades de ácido adípico, una pérdida del 9,6%.

Una mezcla de agua (135,14 g), harina de soja (ProliA 200/90), metabisulfito de sodio, glicerol y dimetilurea en una razón de 300 con respecto a 200 con respecto a 1 con respecto a 200 con respecto a 150. La mezcla de soja tenía un contenido en sólidos del 64,75%. Se combinó la resina de PAE (39,33 g de contenido en sólidos) con la mezcla para crear el adhesivo. Se agitó esta mezcla de adhesivo durante 5 minutos para hacerla uniforme y tuvo un contenido en sólidos del 60,19% y una viscosidad de Brookfield de 2799 mPa·s (2799 cps). El 45% del contenido en sólidos del adhesivo procede de la PAE y la harina de soja. El pH fue 6,94. Se roció el material uniformemente sobre el material de partida de un tablero de partículas y se mezcló en alta cizalladura durante 1 minuto para obtener un tratamiento uniforme de la madera. La cantidad de madera (incluyendo su 5,1% de humedad) fue de 536,01 g. La

cantidad de adhesivo usado fue de 88,98 g. Se conformó la madera tratada dando lugar a una capa uniforme y se prensó ligeramente para compactarla y luego se prensó en una prensa a 170°C hasta un grosor de ½ pulgada. El tiempo de presado caliente fue de 3 minutos. El material compuesto prensado, ahora curado, se retiró, se enfrió, se envejeció durante un día al 50% de humedad, y se cortó en muestras de 1 pulgada por 8 pulgadas por ½". La densidad promedio de las muestras fue de 44,58 libras por pie cúbico. Se determinó el módulo de ruptura (MOR) en un ensayo de flexión de 3 puntos.

Se preparó una muestra control de la misma manera excepto que en vez de la resina de PAE anterior se usó una resina comercial de bajo contenido en sólidos de bajo peso molecular (producto CA1300 de Ashland). Se usaron 58,33 g del material comercial con contenido en sólidos del 30% con 135,14 g de la mezcla de soja. El pH del adhesivo fue de 7,12, tuvo un contenido en sólidos del 54,27% y una viscosidad de Brookfield de 3649 mPa·s (3649 cps). La densidad promedio de las muestras prensadas en caliente fue de 45,15 libras por pie cúbico (PCF). La preparación de un tablero de partículas a escala comercial sería difícil si no imposible con el nivel de sólidos inferior en el que normalmente se usa una resina de UF con un contenido en sólidos del 65%. El uso de una resina de alto contenido en sólidos inferior a una tasa de adición equivalente provoca "burbujas" y otros defectos del tablero debido al alto contenido en humedad en el tablero, lo que conduce a alta presión de gas interno (vapor).

El MOR promedio de 8 muestras del material comercial fue de 1658 psi con una desviación estándar de 218 psi. El MOR promedio de 8 muestras de la muestra de PAE de alto contenido en sólidos fue de 1756 psi con una desviación estándar de 177. El MOR de la muestra comercial y de la muestra PAE de alto contenido en sólidos fueron de 1596 psi y 1696 respectivamente, cuando se interpolaron a 44 PCF. El material de PAE de alto contenido en sólidos no fue peor en MOR que el material comercial de bajo contenido en sólidos. Esta muestra que el adhesivo inventivo proporciona rendimiento equivalente o mejor que el producto de bajo contenido en sólidos mientras que se reducen significativamente los problemas provocados por humedad en exceso.

Se midió la RSV mediante los siguientes medios. Se preparó una disolución al 2% del polímero en cloruro de amonio 1 N. Se midió la RSV a 25°C mediante un viscosímetro capilar automatizado de Cannon. Puede usarse un viscosímetro modelo PolyVISC o AutoVISC para este fin, estando ambos disponibles en Cannon Instrument Company, State College, Pa. Se midieron los tiempos de flujo de la disolución de polímero al 2% y del disolvente puro y se calculó la viscosidad relativa (Nrel). La viscosidad reducida se calcula a partir de la viscosidad relativa y la viscosidad específica reducida se calcula dividiendo la viscosidad reducida entre la concentración de la disolución. A 22°C.

Ejemplo 2

En un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 1 l se cargó una poliamidoamina (493,63 g) obtenida a partir de dietilentriamina (DETA) y ácido adípico. Se preparó la poliamidoamina a partir de una mezcla molar 1,13:1 de dietilentriamina y ácido adípico, y tuvo un contenido en sólidos totales del 49,43% de sólidos en agua. La viscosidad específica reducida de una disolución al 2% del polímero en cloruro de amonio 1 N fue de entre 0,100 y 0,115 dl/g tal como se determina a 25°C mediante un viscosímetro capilar automatizado de Cannon tal como se describió anteriormente. A 20°C, se añadió agua (190,23 g) seguido por epíclorohidrina (195,77 g) añadida durante un periodo de tiempo de 20 minutos y se calentó la reacción hasta 40°C. Se mantuvo la reacción a esa temperatura durante 180 minutos a partir del final de la adición de epíclorohidrina. Tras los 180 minutos, se añadió agua (97,64 g) para diluir la reacción hasta obtener un 45% de sólidos totales y luego se calentó la reacción hasta 65°C. Una vez que la reacción alcanzó 57,5°C se añadió ácido sulfúrico concentrado (8,41 g) para ajustar el pH de la reacción a 7,09. Se mantuvo la reacción a 65°C hasta que la temperatura de reacción fue >64°C durante 90 minutos. En ese momento se añadió ácido sulfúrico (2,18 g) para ajustar el pH a 4,98. Sólidos totales = 44,1%, viscosidad de Brookfield 71,2 mPa·s (71,2 cps). Se midió la viscosidad de Brookfield a 25°C a 60 rpm con un huso n.º 61 usando un dispositivo Brookfield LV DV-II+ Pro.

Se combinaron 20 partes de PAE basadas en sólidos de la disolución de PAE anterior con un contenido en sólidos del 44,1% con 100 partes en una base en seco de una mezcla de harina de soja que contenía 1,33 partes de glicerol por cada parte de soja y que tenía un contenido en sólidos del 61%. La mezcla de soja también contenía bisulfito de sodio en cantidades minoritarias como adyuvante de viscosidad. El adhesivo también contenía un antiespumante y un biocida. El adhesivo de PAE/harina de soja resultante tenía un contenido en sólidos del 57,3%. Del contenido en sólidos, el 52,4% procede del peso combinado de la resina de PAE y la harina de soja. Para comparación, se obtuvo la misma mezcla con PAE de contenido en sólidos inferior, peso molecular superior, viscosidad superior conocida como CA1300 de Ashland. El adhesivo formado tenía un contenido en sólidos del 52,0%. Se mezclaron ambos adhesivos con una materia prima de cara de tablero de partículas con un contenido en humedad del 5,1%. En ambos casos se añadieron 8 partes de adhesivo en una base en seco a 100 partes de madera en una base en seco. Las materias primas de tablero resultantes tenían contenidos en humedad del 9,3 y el 10,4% antes de la fabricación. Se formaron tableros de 1/2 pulgada a partir de cada materia prima con el mismo nivel de madera para dar tableros con una densidad promedio de aproximadamente 44 libras por pie cúbico. Ambas materias primas se prensaron en caliente durante 4 minutos con una temperatura de prensa de 170°C. La temperatura interna del tablero alcanzó aproximadamente 120°C durante aproximadamente 2 minutos. Se midieron el módulo de ruptura (MOR) y la resistencia de unión interna (IB). La muestra con la PAE de alto contenido en sólidos dio una resistencias de MOR

de 1890 +/-31 psi y 125 +/- 24 psi para IB. La muestra con la resina de PAE de contenido en sólidos inferior dio resistencias de MOR de 1794 +/-45 psi y 80 +/-16 psi para IB. Además, la viscosidad del adhesivo con la PAE de alto contenido en sólidos de la presente invención fue de 2050 mPa·s (2050 cps) (Brookfield, huso 64, 12 rpm) y tuvo un pH de 5,93; mientras que, el adhesivo basado en PAE de bajo contenido en sólidos tenía una viscosidad de 3749 mPa·s (3749 cps) y un pH de 5,61. Con la presente invención se obtuvo un adhesivo de viscosidad inferior de contenido en sólidos considerablemente superior y con propiedades iguales frente a la química de la PAE comercial actual.

Ejemplo 3

Se cargó un matraz de fondo redondo de 4 bocas de un 1 l con una poliamidoamina (190,23 g) obtenida a partir de dietilentriamina (DETA) y ácido adípico. Se preparó la poliamidoamina a partir de una mezcla molar 1,13:1 de dietilentriamina y ácido adípico y tuvo un contenido en sólidos totales del 42,1% de sólidos totales en agua. La viscosidad específica reducida de una disolución al 2% del polímero en cloruro de amonio 1 N fue de entre 0,100 y 0,115 dl/g tal como se determina a 25°C mediante un viscosímetro capilar automatizado de Cannon tal como se describió anteriormente. A 21,3°C, se añadió agua (65,16 g) seguido por epíclorohidrina (122,38 g) añadida durante un periodo de tiempo de 20 minutos y se calentó la reacción hasta 40°C. Se mantuvo la reacción a esa temperatura durante 180 minutos a partir del final de la adición de epíclorohidrina. Tras los 180 minutos, se añadió agua (35,09 g) para diluir la reacción hasta obtener un 47% de sólidos totales y luego se calentó la reacción hasta 65°C. Una vez que la reacción alcanzó 53,7°C se añadió ácido sulfúrico concentrado (4,33 g) para ajustar el pH de la reacción a 5,56. Se mantuvo la reacción a 65°C hasta que la temperatura de reacción fue >64°C durante 90 minutos. Se ajustó a pH 5 el material apartado para envejecimiento. Sólidos totales = 46,95%, viscosidad de Brookfield 118 mPa·s (118 cps). Se midió la viscosidad de Brookfield a 25°C a 60 rpm con un huso n.º 61 usando un dispositivo Brookfield LV DV-II+ Pro.

Días	Envejecimiento a 25°C		Envejecimiento a 32°C	
	Visc	pH	Visc	pH
0	118	5	118	5
7	112,5	5,12	178	5,09
14	149,5		191,5	
21	175		234	
35	245	5,09	360	4,96

La resina de PAE de este ejemplo tiene alto contenido en sólidos, baja viscosidad y estabilidad al envejecimiento aceptable.

Ejemplo 4

Se cargó un matraz de fondo redondo de 4 bocas de un 1 l con una poliamidoamina (122,38 g) obtenida a partir de dietilentriamina (DETA) y ácido adípico. Se preparó la poliamidoamina a partir de una mezcla molar 1,13:1 de dietilentriamina y ácido adípico y tuvo un contenido en sólidos totales del 42,1% de sólidos totales en agua. La viscosidad específica reducida de una disolución al 2% del polímero en cloruro de amonio 1 N fue de entre 0,100 y 0,115 dl/g tal como se determina a 25°C mediante un viscosímetro capilar automatizado de Cannon tal como se describió anteriormente. A 21,3°C se añadió agua (65,16 g) seguido por epíclorohidrina (122,38 g) añadida durante un periodo de tiempo de 20 minutos y se calentó la reacción hasta 40°C. Se mantuvo la reacción a esa temperatura durante 180 minutos a partir del final de la adición de epíclorohidrina. Tras los 180 minutos, se añadió agua (61,08 g) para diluir la reacción hasta obtener un 45% de sólidos totales y luego se calentó la reacción hasta 65°C. Una vez que la reacción alcanzó 53,6°C se añadió ácido sulfúrico concentrado (4,2 g) para ajustar el pH de la reacción a 5,56. Se mantuvo la reacción a 65°C hasta que la temperatura de reacción fue >64°C durante 90 minutos. Se ajustó a pH 5 el material apartado para envejecimiento. Sólidos totales = 44,8%, viscosidad de Brookfield 78,5 mPa·s (78,5 cps). Se midió la viscosidad de Brookfield a 25°C a 60 rpm con un huso n.º 61 usando un dispositivo Brookfield LV DV-II+ Pro.

Días	Envejecimiento a 25°C		Envejecimiento a 32°C	
	Visc	pH	Visc	pH
0	78,5	5	78,5	5
1	93,6	5,14	116,5	
14	123		152	
21	129		155	
42	174	4,9	234	4,64

La resina de PAE de este ejemplo tiene alto contenido en sólidos, baja viscosidad y estabilidad al envejecimiento aceptable.

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de una composición de adhesivo, comprendiendo el método combinar una resina de PAE con una fuente de proteínas,
 5 en el que la composición de adhesivo tiene un contenido en sólidos totales de más del 45% en peso basado en el peso total del adhesivo,
 en el que el contenido en sólidos combinados de la resina de PAE y la fuente de proteínas comprende al
 10 menos el 45% del contenido en sólidos totales de la composición de adhesivo,
 en el que la resina de PAE tiene un contenido en sólidos de más del 40%, y
 15 en el que la resina de PAE se caracteriza porque tiene una estabilidad al envejecimiento de más de una semana a 32°C, en el que la estabilidad al envejecimiento significa no más del triple de la viscosidad de una disolución de resina de PAE a su concentración dada de uso cuando se almacena.
2. Método de preparación de un material compuesto, comprendiendo el método añadir la composición de adhesivo según la reivindicación 1 a un sustrato adecuado.
- 20 3. Método según la reivindicación 2, en el que la fuente de proteínas es un material basado en soja que contiene proteínas de soja.
4. Método según la reivindicación 2, en el que la resina de PAE tiene una viscosidad a un contenido en sólidos del 40% de menos de 200 cps y en el que la viscosidad del adhesivo es de menos de 10.000 mPa·s (10.000 cps).
- 25 5. Método según la reivindicación 2, en el que la resina de PAE tiene una viscosidad específica reducida (RSV) de menos de 0,3 dl/g y un nivel de azetidinio de más de 0,75 meq,
 30 en el que la viscosidad específica reducida se determina midiendo los tiempos de flujo de una disolución de polímero al 2% en cloruro de amonio 1 N y el solvente puro a 25°C mediante un viscosímetro capilar automatizado de Cannon PolyVISC o AutoVISC, calculando la viscosidad relativa, calculando la viscosidad reducida a partir de la viscosidad relativa y calculando la viscosidad específica reducida dividiendo la viscosidad reducida entre la concentración de la disolución.
- 35 6. Método según la reivindicación 2, en el que el material compuesto es un tablero de partículas basado en madera o un tablero de fibras basado en madera.
- 40 7. Método según la reivindicación 6, en el que la fuente de proteínas es un material basado en soja que contiene proteínas de soja, el adhesivo tiene una viscosidad a un contenido en sólidos del 40% de menos de 200 mPa·s (200 cps), la resina de PAE tiene una viscosidad específica reducida (RSV) por debajo de 0,3 dl/g determinada tal como se define en la reivindicación 5, la resina de PAE tiene un nivel de azetidinio de más de 0,75 meq y la viscosidad del adhesivo está por debajo de 10.000 mPa·s (10.000 cps).
- 45 8. Resina de PAE caracterizada porque la resina tiene un nivel de sólidos de más del 40%, una viscosidad de Brookfield LV de menos de 200 mPa·s (200 cps), un nivel de azetidinio de más de 0,75 meq/g, una viscosidad específica reducida (RSV) de menos de 0,3 dl/g determinada tal como se define en la reivindicación 5 y una estabilidad al envejecimiento tal como se define en la reivindicación 1 de más de una semana a 32°C.
- 50 9. Composición de adhesivo que comprende una resina de PAE y una fuente de proteínas,
 55 en la que el adhesivo tiene un contenido en sólidos totales de más del 45% en peso basado en el peso total del adhesivo,
 en la que el contenido en sólidos combinados de la resina de PAE y la fuente de proteínas comprende al menos el 45% del contenido en sólidos totales del adhesivo,
 60 en la que la resina de PAE tiene un contenido en sólidos de más del 40%, y
 en la que la resina de PAE se caracteriza porque tiene una estabilidad al envejecimiento tal como se define en la reivindicación 1 de más de una semana a 32°C.
- 65 10. Composición según la reivindicación 9, en la que la composición de adhesivo comprende un diluyente.

ES 2 530 624 T3

11. Método según la reivindicación 1 o composición según la reivindicación 9 ó 10, en donde la fuente de proteínas comprende proteínas de soja.
- 5 12. Método según la reivindicación 1 u 11 o composición según cualquiera de las reivindicaciones 9 u 11, en donde la resina de PAE tiene una viscosidad a un contenido en sólidos del 40% de menos de 200 mPa·s (200 cps).
- 10 13. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1, 11 y 12 o composición según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en donde la resina de PAE tiene una RSV de menos de 0,3 dl/g determinada tal como se define en reivindicación 5.
14. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 11 a 13 o composición según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en donde la resina de PAE tiene un nivel de azetidinio de más de 0,75 meq.
- 15 15. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 11 a 14 o composición según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, en donde la viscosidad del adhesivo es de menos de 10.000 mPa·s (10.000 cps).
- 20 16. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 11 a 15 o método según la reivindicación 2 o composición según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15, en donde el adhesivo tiene un contenido en sólidos totales de más del 50% en peso basado en el peso total de la composición de adhesivo.
- 25 17. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 11 a 16 o método según la reivindicación 2 o composición según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16, en donde el contenido en sólidos combinados de la resina de PAE y la fuente de proteínas comprende al menos el 50% del contenido en sólidos totales de la composición de adhesivo.