

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 849**

51 Int. Cl.:

C08H 1/00 (2006.01)

C09J 189/00 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/64 (2006.01)

C08L 97/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.06.2011** **PCT/US2011/039453**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2011** **WO2011156380**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2011** **E 11736210 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016** **EP 2576661**

54 Título: **Adhesivos que contienen proteína, y fabricación y uso de los mismos**

30 Prioridad:

07.06.2010 US 352211 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
27.06.2017

73 Titular/es:

EVERTREE (100.0%)
11-13, rue de Monceau
75008 Paris, FR

72 Inventor/es:

PARKER, ANTHONY A. y
MARCINKO, JOSEPH J.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 619 849 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

Adhesivos que contienen proteína, y fabricación y uso de los mismos

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

La presente solicitud reivindica el beneficio de y la prioridad a la solicitud de patente provisional de Estado Unidos de número de serie 61/352.211, presentada el 7 de junio de 2010, cuyo contenido se incorpora por este documento por referencia para todos los fines.

CAMPO DE LA INVENCION

La invención se refiere a adhesivos de proteína, y a métodos de preparación y uso de tales adhesivos. Los adhesivos de proteína contienen sémola de planta molida o una composición de polipéptido aislada obtenida de biomasa vegetal, y son útiles en la preparación de diversos productos de madera.

ANTECEDENTES

Las composiciones de adhesivo se usan ampliamente en la industria de los productos de madera para fabricar materiales compuestos tales como tablero de virutas, tablero de fibra y productos de madera compuesta relacionados. Las composiciones de adhesivo también se usan para fabricar materiales compuestos de madera manipulados. Tradicionalmente, estos materiales compuestos se han producido usando una resina de urea-formaldehído (UF) o una resina de fenol-formaldehído (PF). Más recientemente, se ha usado metilendifenildisocianato polimérico (PMDI) para preparar estos materiales compuestos. La resina UF, resina PF y PMDI están hechos de materia prima de petróleo y pueden requerir condiciones de alta temperatura para facilitar el curado. Por ejemplo, calentar la mezcla de resina-madera a temperaturas que superan 100 °C, y frecuentemente 200 °C, mientras que se ejerce presión sobre la mezcla con el fin de formar el material compuesto. Estas condiciones de alta temperatura son problemáticas en ciertas aplicaciones de madera estructural (o manipulada) cuando se usan resinas UF y PF debido a que es frecuentemente poco práctico alcanzar tales altas temperaturas necesarias para curar el adhesivo debido al gran tamaño y la transferencia de calor inadecuada a través del material compuesto de madera manipulado. Las condiciones de alta temperatura son generalmente menos problemáticas para resinas PMDI debido a que pueden usarse mecanismos de transferencia de calor alternativos. Sin embargo, las resinas PMDI son más caras que las resinas UF y PF. Así, deben usarse cargas de resina más bajas en el material compuesto para preparar estos materiales compuestos en términos económicos, pero la carga más baja de resina puede por sí misma ser problemática para ciertas resinas basadas de PMDI previas debido a que puede ser difícil dispersar eficientemente pequeñas cantidades de resina en la madera.

Los recientes problemas ambientales enfatizan la necesidad de composiciones de adhesivo que sean respetuosas con el medioambiente. Las composiciones de adhesivo frecuentemente usadas en la industria de los productos de madera, sin embargo, no son respetuosas con el medioambiente. Por ejemplo, la resina UF y la resina PF contienen el formaldehído químico tóxico y volátil, que es perjudicial para el entorno y puede producir problemas de salud para los individuos. Además, la resina UF y resina PF requieren una materia prima de petróleo. Así, existe la necesidad de composiciones de adhesivo que reduzcan la necesidad de materia prima de petróleo, minimicen el uso de productos químicos tóxicos y sean susceptibles a las condiciones de curado y los requisitos de rendimiento para productos de madera.

En respuesta a la necesidad de composiciones de adhesivo respetuosas con el medioambiente, ha habido un renovado interés en usar ciertos productos de soja para formar composiciones de adhesivo. Sin embargo, hay múltiples retos en desarrollar una composición de adhesivo a partir de productos de soja. Por ejemplo, la composición de adhesivo cuando se cura para formar un aglutinante debe tener suficiente resistencia al pegado. La composición de adhesivo cuando se cura para formar un aglutinante debe, para ciertas aplicaciones, ser suficientemente resistente a la humedad. Otro reto es que la composición de adhesivo debe tener vida útil suficiente de manera que no se cure antes de ser aplicada a componentes en el producto de madera. También es importante que los productos de soja sean capaces de producción a gran escala en términos económicamente factibles, y que sea susceptible a las condiciones de curado para formar el producto de madera.

Diversos informes describen esfuerzos en el desarrollo de una composición de adhesivo usando ciertos productos de soja. La publicación de solicitud de patente de EE.UU. 2008/0021187 describe una composición de adhesivo que contiene harina de soja desnaturalizada con urea. La patente de EE.UU. N.º 7.416.598 describe una composición de adhesivo que contiene un componente de proteína y un componente modificador. Zhong y colaboradores describen una composición de adhesivo que contiene cierto material de proteína de soja que ha sido modificado. Zhong et al. En J. Appl. Polym. Sci. (2007) 103: 2261-2270. Incluso, a pesar de estos esfuerzos, existe la necesidad de una composición de adhesivo respetuosa con el medioambiente que cumpla las demandas para una aplicación industrial generalizada en la industria de los productos de madera.

La presente invención trata esta necesidad, y proporciona otras ventajas relacionadas.

La invención proporciona composiciones de adhesivo de proteína, métodos de preparación y uso de tales adhesivos, y artículos preparados usando tales adhesivos. Las composiciones de adhesivo de proteína contienen un prepolímero y un componente de proteína que es sémola de planta molida y pueden incluir composición de polipéptido aislada obtenida de biomasa vegetal. El componente de proteína contribuye al rendimiento del adhesivo en varios aspectos. Por ejemplo, el componente de proteína ayuda en la dispersión del prepolímero, que reduce la cantidad de prepolímero necesaria para formar una composición de aglutinante fuerte. Además, el componente de proteína puede proteger al prepolímero de la reacción prematura con nucleófilos. Los componentes de proteína descritos en el presente documento proporcionan la ventaja adicional de que se preparan a partir de biomasa vegetal, una materia prima renovable que es generalmente un subproducto residual de la industria agrícola. La composición de polipéptido aislada puede ser, por ejemplo, una fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua obtenida lavando sémola de planta para eliminar ciertos componentes solubles en agua, o la composición de polipéptido aislada puede ser una fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua obtenida usando los procedimientos de aislamiento descritos en la Figura 2.

Otra característica de las composiciones de adhesivo es que, en ciertas circunstancias, también pueden contener un agente secuestrante de formaldehído. El formaldehído es un producto químico tóxico volátil liberado de partículas de madera durante la formación de productos de madera compuestos. Debido a que la exposición a formaldehído ha sido atribuida a ciertos problemas de salud, los productos de madera usados en viviendas humanas deben deseablemente liberar poco o ningún formaldehído. Las composiciones de adhesivo descritas en el presente documento tratan esta necesidad proporcionando una composición de adhesivo que, cuando se usa para preparar un producto de madera compuesto, reduce la cantidad de formaldehído liberada del producto de madera compuesto.

La invención proporciona composiciones de adhesivo que son un adhesivo de una parte (una mezcla individual que, sin la adición de otros componentes, funciona como un adhesivo) o un adhesivo de dos o de múltiples partes (adhesivos creados mezclando juntas dos o más partes, que cuando se mezclan juntas funcionan como un adhesivo). La invención también proporciona usos adicionales para los componentes de proteína descritos en el presente documento, tales como el uso en aceites dispersantes o emulsionantes durante la limpieza de vertidos de aceite o durante la recuperación de aceite terciario.

En un aspecto, la invención proporciona una composición de adhesivo que comprende: (a) de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 90 % (peso/peso) de un prepolímero reactivo; y (b) sémola de planta molida. La cantidad de sémola de planta molida en la composición de adhesivo puede ajustarse para cumplir las propiedades de rendimiento deseadas para una aplicación particular. Por ejemplo, la cantidad de sémola de planta molida puede ajustarse para proporcionar una cantidad suficiente para dispersar el prepolímero reactivo en un medio acuoso. Alternativamente, o además, la cantidad de sémola de planta molida puede ajustarse para proporcionar una composición de adhesivo donde no más de aproximadamente el 1 por ciento en moles, 5 por ciento en moles, o 10 por ciento en moles del prepolímero, se somete a reacción con un nucleófilo en el plazo de un minuto después de que el prepolímero reactivo se pone en contacto con el nucleófilo. La cantidad de prepolímero que se somete a reacción con un nucleófilo puede determinarse midiendo la velocidad a la que el prepolímero se somete a reacción con el nucleófilo a temperatura ambiente en una muestra de la composición de adhesivo.

El tamaño de partícula de la sémola de planta molida puede ajustarse para optimizar las propiedades de rendimiento de la composición de adhesivo para una aplicación particular. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, la sémola de planta molida tiene un tamaño de partícula en el intervalo de 1 μm a aproximadamente 200 μm , de aproximadamente 10 μm a aproximadamente 90 μm , o de aproximadamente 10 μm a aproximadamente 70 μm .

Como se observa anteriormente, la composición de adhesivo puede caracterizarse según si la sémola de planta molida está presente en una cantidad suficiente o no para dispersar el prepolímero reactivo. En ciertas realizaciones, la sémola de planta molida está presente en una cantidad suficiente para dispersar el prepolímero reactivo en un medio acuoso para formar una dispersión o emulsión que no presenta separación de fases por inspección visual durante al menos 5 minutos después de mezclar el prepolímero reactivo con la sémola de planta molida. En ciertas otras realizaciones, la dispersión o emulsión no presenta sustancialmente separación de fases por inspección visual durante al menos 10, 15, 20, 25 o 30 minutos, o incluso 1, 2, 3, 4, 5 o 6 horas o más después de mezclar la sémola de planta molida con el prepolímero reactivo.

La composición de adhesivo también puede caracterizarse según cambios en la viscosidad con el tiempo. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, la sémola de planta molida está presente en una cantidad de forma que la viscosidad de la formulación de adhesivo aumente no más de aproximadamente el 25 % en el plazo de aproximadamente 20 minutos, o no más de aproximadamente el 50 % en el plazo de aproximadamente 20 minutos, después de mezclar el prepolímero y la sémola de planta molida con un nucleófilo.

En los aspectos anteriores, el nucleófilo puede ser agua, una urea, un compuesto que contiene hidroxilo, un compuesto que contiene amina, un compuesto que contiene amida, un compuesto que contiene sulfhidrilo, o una mezcla de los mismos. En ciertas otras realizaciones, el nucleófilo es urea. En ciertas otras realizaciones, el nucleófilo es glicerina, agua, o ambos.

Aún más, la composición de adhesivo puede caracterizarse según el porcentaje en peso de la sémola de planta molida en la composición. En ciertas realizaciones, la sémola de planta molida está presente en una cantidad de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 35 % (peso/peso) de la composición de adhesivo.

- 5 La sémola de planta molida puede derivarse de biomasa agrícola renovable. Biomasa agrícola a modo de ejemplo incluye maíz, trigo, girasol, algodón, semilla de colza, canola, ricino, soja, camelina, lino, jatrofa, malva, cacahuets, algas, bagazo de caña de azúcar, tabaco, suero de leche, o una combinación de los mismos. En ciertas realizaciones, la sémola de planta molida es sémola de soja o sémola de colza.

La composición de adhesivo puede estar en forma de un líquido o sólido en partículas. En ciertas realizaciones, la composición está en forma de un líquido.

- 10 La composición de adhesivo puede caracterizarse además según el producto formado tras curar el adhesivo. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, tras el curado, la composición forma una composición de aglutinante sólida. La composición de aglutinante sólida puede tener una o más de las siguientes características: (i) comprende de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 75 % (peso/peso) de sémola de planta molida; (ii) comprende de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 75 % (peso/peso) de un material polimérico formado a partir del prepolímero reactivo; y (iii) es un sólido termoestable. En ciertas otras realizaciones, la composición de aglutinante sólida tiene una o más de las siguientes características: (i) comprende de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 65 % (peso/peso) de sémola de planta molida; (ii) comprende de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 65 % (peso/peso) de un material polimérico formado a partir del prepolímero reactivo; y (iii) es un sólido termoestable.

- 20 Una variedad de nucleófilos puede reaccionar con un prepolímero. El nucleófilo puede ser un aditivo o un componente de la sémola molida. En ciertas realizaciones, el nucleófilo es agua, una urea, un compuesto que contiene hidroxilo, un compuesto que contiene amina, un compuesto que contiene amida, un compuesto que contiene sulfhidrilo, o una mezcla de los mismos. En ciertas realizaciones, el nucleófilo es urea, es decir, $\text{H}_2\text{NC(O)NH}_2$.

- 25 La composición de adhesivo puede comprender además un agente secuestrante de formaldehído. El agente secuestrante de formaldehído es un compuesto que se someterá a reacción con formaldehído, particularmente formaldehído generado a partir de las partículas de madera usadas en la preparación de un material compuesto. Se conocen en la técnica una variedad de agentes secuestrantes de formaldehído y se contemplan que sean susceptibles para su uso en la presente invención. La descripción adicional de los agentes secuestrantes de formaldehído se describe en el presente documento más adelante.

- 30 En ciertas circunstancias, el prepolímero reactivo es un prepolímero basado en poliisocianato, un polímero basado en epoxi, un prepolímero de látex, o es una combinación de los mismos. Dependiendo de los componentes del adhesivo, el prepolímero y la composición de polipéptido aislada pueden mezclarse y almacenarse como una mezcla hasta uso (por ejemplo, cuando se añade un activador o catalizador a la mezcla, o donde la mezcla se almacena en condiciones de manera que no se produzca el curado). Alternativamente, cuando no se necesitan otros aditivos para iniciar una reacción entre el prepolímero reactivo y la composición de polipéptido aislada, el prepolímero reactivo y la composición de polipéptido se mezclan inmediatamente antes de uso.

En otro aspecto, la invención proporciona una composición de adhesivo de dos partes.

- 40 En cada uno de los aspectos de la invención, la composición de polipéptido aislada puede derivar de biomasa agrícola renovable. El material de partida para la composición de polipéptido aislada, que puede ser una sémola o un aislado de proteína, puede derivar de uno o más de maíz, trigo, girasol, algodón, semilla de colza, canola, ricino, soja, camelina, lino, jatrofa, malva, cacahuets, algas, bagazo de caña de azúcar, tabaco, suero de leche, o una combinación de los mismos. La composición de polipéptido aislada puede aislarse por extracción en condiciones neutras o básicas, por digestión enzimática, o una combinación de los mismos. Además, en ciertas realizaciones, la composición de polipéptido aislada está sustancialmente libre de aminas primarias, ácidos carboxílicos, sales de amina y sales de carboxilato.

- 45 Dependiendo de las etapas de procesamiento empleadas, la composición de polipéptido aislada puede comprender proteína digerida o hidrolizada. La digestión puede facilitarse usando una o más enzimas, y la hidrólisis puede facilitarse usando una o más productos químicos, por ejemplo, hidrólisis basada en ácido o álcali. Con respecto a la hidrólisis enzimática, pueden usarse varias enzimas que incluyen, por ejemplo, proteasas específicas de serina, leucina, lisina o arginina.

- 50 En los aspectos anteriores de la invención, la composición de polipéptido aislada es capaz de dispersar el prepolímero reactivo en el medio acuoso para producir una dispersión estable o una emulsión estable. La dispersión o emulsión no presenta sustancialmente separación de fases por inspección visual durante al menos 5 minutos después de mezclar la composición de polipéptido aislada con el prepolímero reactivo. En ciertas realizaciones, la dispersión o emulsión no presenta sustancialmente separación de fases por inspección visual durante al menos 10, 15, 20, 25 o 30 minutos, o incluso 1, 2, 3, 4, 5 o 6 horas o más después de mezclar la composición de polipéptido aislada con el prepolímero reactivo.

En ciertas realizaciones, la composición de polipéptido aislada es una composición de polipéptido insoluble en agua dispersable en agua u otro disolvente, y facilita la dispersión de aceite en agua o agua en aceite para producir una dispersión estable o una emulsión estable. La dispersión o emulsión no presenta sustancialmente separación de fases por inspección visual durante al menos 5 minutos después de mezclar la composición de polipéptido aislada con el aceite. En ciertas realizaciones, la dispersión o emulsión no presenta sustancialmente separación de fases por inspección visual durante al menos 10, 15, 20, 25 o 30 minutos, o incluso 1, 2, 3, 4, 5 o 6 horas o más después de mezclar la composición de polipéptido aislada con el aceite. Aceites a modo de ejemplo que pueden ser emulsionados o dispersados por la fracción de polipéptido aislada incluyen, por ejemplo, un poliisocianato orgánico (por ejemplo, PMDI, 4,4'-metilendifenildiisocianato (4,4'-MDI), 2,4-metilendifenildiisocianato (2,4-MDI), 2,2-metilendifenildiisocianato (2,2-MDI), MDI monomérico, o PMDI que se ha hecho reaccionar con un compuesto con funcionalidad hidroxilo tal como un poliol), aceite mineral, aceite de soja, aceite de soja derivatizado, aceite de motor, aceite de ricino, aceite de ricino derivatizado, ftalato de dibutilo, aceite de soja epoxidado, aceite de maíz, aceite vegetal, triglicérido caprílico, aceite de eucalipto, o-acetilcitrate de tributilo, aceite de linaza, un éster de adipato, un éster de sebacato, un éster de ftalato y un éster de citrato. Aceites a modo de ejemplo adicionales que pueden ser emulsionados o dispersados por la fracción de polipéptido aislada incluyen, por ejemplo, un éster azelaico, un éster de benzoato, un derivado de glicol, un derivado de epoxi, un éster de fosfato. Otros materiales dispersables incluyen los siguientes líquidos hidrófobos y sólidos hidrófobos: una silicona (por ejemplo, un aceite de silicona o un gel de silicona), un fluorocarburo (por ejemplo, un fluorocarburo de cera sólida o un fluorocarburo de aceite líquido), un poliol fluorado, una cera (por ejemplo, un éster de ácido carboxílico sólido, una sal de un ácido carboxílico, una cera de hidrocarburo y una cera de hidrocarburo fluorado), un éster de ácido carboxílico líquido que es hidrófobo, y un hidrocarburo líquido. En ciertos casos en los que el material hidrófobo dispersable es un sólido (por ejemplo, una cera de fluoroalquilo o una cera de alquilo), el sólido puede fundirse primero y luego mezclarse con la fracción de polipéptido aislada en agua para formar una dispersión estable en la que el material hidrófobo emulsionado fundido sigue disperso mientras que la mezcla se enfría e incluso después de que el material hidrófobo se deje recristalizar. En un ensayo a modo de ejemplo, se mezclan 14 partes (en peso) de una muestra de proteína de interés con 86 partes (en peso) de agua y la disolución resultante o dispersión se mezcla con 14 partes (en peso) de aceite, por ejemplo, PMDI. En estas condiciones, la fracción de proteína insoluble en agua facilita la creación de una dispersión o emulsión que no presenta sustancialmente separación de fases por inspección visual durante al menos 5 minutos después de mezclar la composición de polipéptido con el aceite. Puede realizarse el mismo ensayo usando los otros aceites.

En ciertas realizaciones, la composición de polipéptido aislada comprende una o más de las siguientes características: (i) una banda de absorción de amida-I entre aproximadamente 1620 cm^{-1} y 1642 cm^{-1} y una banda de amida-II entre aproximadamente 1514 cm^{-1} y 1540 cm^{-1} , como se ha determinado por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de estado sólido; (ii) una banda de absorción de la tensión N-H de la amida 2ª notoria centrada en aproximadamente $3272\text{--}3278\text{ cm}^{-1}$ como se ha determinado por FTIR de estado sólido, y (iii) es capaz de dispersar un aceite en agua o agua en aceite para producir una emulsión homogénea que es estable durante un mínimo de 5 minutos.

En ciertas otras realizaciones, la composición de polipéptido aislada es una fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua que comprende una o más de las siguientes características: (i) una banda de absorción de amida-I entre aproximadamente 1620 cm^{-1} y 1632 cm^{-1} y una banda de amida-II entre aproximadamente 1514 cm^{-1} y 1521 cm^{-1} como se ha determinado por FTIR de estado sólido, (ii) una banda de absorción de la tensión N-H de la amida 2ª notoria centrada en aproximadamente 3272 cm^{-1} como se ha determinado por FTIR de estado sólido, (iii) un peso molecular promedio de entre aproximadamente 600 y aproximadamente 2.500 Dalton, (iv) dos grupos de nitrógeno protonados definidos por los límites de desplazamiento químico de ^{15}N a aproximadamente 86,2 ppm y aproximadamente 87,3 ppm, y límites de desplazamiento químico de ^1H a aproximadamente 7,14 ppm y 7,29 ppm para el primer grupo, y límites de desplazamiento químico de ^1H a aproximadamente 6,66 ppm y 6,81 ppm para el segundo grupo, como se ha determinado por RMN acoplada a protón nitrógeno bidimensional en estado en disolución, y (v) es capaz de dispersar un aceite en agua o agua en aceite para producir una emulsión homogénea que es estable durante un mínimo de 5 minutos.

En ciertas realizaciones, el aceite citado anteriormente está seleccionado del grupo que consiste en PMDI, aceite mineral, aceite de soja, aceite de soja derivatizado, aceite de motor, aceite de ricino, aceite de ricino derivatizado, ftalato de dibutilo, aceite de soja epoxidado, aceite de maíz, aceite vegetal, triglicérido caprílico, aceite de eucalipto, o-acetilcitrate de tributilo, aceite de linaza, un éster de adipato, un éster de sebacato, un éster de ftalato y un éster de citrato.

La invención engloba composiciones de polipéptido aisladas que comprenden una mezcla de i) una fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua y ii) una fracción de proteína soluble en agua. La relación de i) fracción de polipéptido insoluble en agua / dispersable en agua con respecto a ii) fracción de proteína soluble en agua puede seleccionarse con el fin de optimizar las propiedades de rendimiento de la composición de adhesivo. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, la relación de i) fracción de polipéptido insoluble en agua / dispersable en agua con respecto a ii) fracción de proteína soluble en agua puede estar en el intervalo de aproximadamente 1:0 a aproximadamente 2:3. En ciertas otras realizaciones, la i) fracción de polipéptido insoluble en agua / dispersable en agua con respecto a ii) fracción de proteína soluble en agua puede ser al menos 1:1. Una composición de polipéptido soluble en agua aislada a modo de ejemplo puede caracterizarse por comprender una o más de las

siguientes características: (a) una banda de absorción de amida-I entre aproximadamente 1633 cm^{-1} y 1680 cm^{-1} como se ha determinado por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de estado sólido; (b) una banda de amida-II entre aproximadamente 1522 cm^{-1} y 1560 cm^{-1} como se ha determinado por FTIR de estado sólido; (c) dos bandas de absorción de la tensión N-H de la amida 1ª notorias centradas en aproximadamente 3200 cm^{-1} y a aproximadamente 3300 cm^{-1} como se ha determinado por FTIR de estado sólido; (d) un grupo notorio de núcleos de nitrógeno protonados definidos por los límites de desplazamiento químico de ^{15}N a aproximadamente 94 ppm y a aproximadamente 100 ppm, y límites de desplazamiento químico de ^1H a aproximadamente 7,6 ppm y a aproximadamente 8,1 ppm, como se ha determinado por RMN acoplada a protón nitrógeno bidimensional en estado en disolución; (e) un peso molecular promedio de entre aproximadamente 600 y aproximadamente 2.500 Dalton; (f) una incapacidad para estabilizar una emulsión de aceite en agua, en la que, cuando una disolución acuosa que comprende 14 partes en peso de proteína disueltas o dispersas en 86 partes en peso de agua se mezcla con 14 partes en peso de PMDI, la disolución acuosa y el PMDI producen una suspensión inestable en la que se separan macroscópicamente las fases en condiciones estáticas en el plazo de cinco minutos después de la mezcla.

Se describen en la bibliografía una variedad de agentes secuestrantes de formaldehído y se contempla que son susceptibles para la presente invención. Diferentes agentes secuestrantes de formaldehído tienen diferentes perfiles de reactividad, y puede seleccionarse un agente secuestrante de formaldehído particular (por ejemplo, $\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2$, $\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2$ o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$) para optimizar las propiedades de rendimiento de la composición de adhesivo y/o composición de aglutinante formada por el adhesivo. Diversos agentes secuestrantes de formaldehído se contemplan y describen en el presente documento, tal como donde el agente secuestrante de formaldehído tiene la fórmula RNH_2 , R_2NH , $\text{RC}(\text{O})\text{NH}_2$, $\text{RN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, $\text{R}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2$ o $\text{RN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{R}$, en las que R representa independientemente para cada aparición H, alquilo, arilo o aralquilo; donde el agente secuestrante de formaldehído tiene la fórmula $\text{RN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{R}$, en la que R representa independientemente para cada aparición H, alquilo, arilo, o aralquilo; y más específicamente donde el agente secuestrante de formaldehído es $\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2$.

La cantidad de agente secuestrante de formaldehído en la formulación de adhesivo puede ajustarse para optimizar las propiedades de rendimiento de la composición de adhesivo y/o composición de aglutinante formada por el adhesivo. En ciertas realizaciones, la relación molar de agente secuestrante de formaldehído con respecto a prepolímero reactivo es al menos aproximadamente 0,05:1. En otras realizaciones más, la relación molar de agente secuestrante de formaldehído con respecto a prepolímero reactivo es al menos 5:1.

En ciertas realizaciones, la composición de adhesivo se caracteriza por que, tras el curado, la composición forma una composición de aglutinante sólida que comprende de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 50 % (peso/peso), de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 30 % (peso/peso), de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 20 % (peso/peso), de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 50 % (peso/peso), de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 30 % (peso/peso), de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 50 % (peso/peso), de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 30 % (peso/peso), de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 20 % (peso/peso), de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 50 % (peso/peso), de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 30 % (peso/peso), o de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 20 % (peso/peso) de agente secuestrante de formaldehído. En ciertas otras realizaciones, la composición de adhesivo se caracteriza por que, tras el curado, la composición forma una composición de aglutinante sólida que comprende de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 50 % (peso/peso) de agente secuestrante de formaldehído. En otras realizaciones más, la composición de adhesivo se caracteriza por que, tras el curado, la composición forma una composición de aglutinante sólida que comprende de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 30 % (peso/peso) de agente secuestrante de formaldehído.

La cantidad y características químicas del prepolímero afectan las propiedades de rendimiento de la composición de adhesivo. Así, la cantidad e identidad del prepolímero pueden seleccionarse con el fin de optimizar las propiedades de rendimiento de la composición de adhesivo para su uso en una aplicación particular. Por ejemplo, en ciertas realizaciones y a menos que se especifique lo contrario, el prepolímero reactivo puede ser un prepolímero basado en poliisocianato, un polímero basado en epoxi, un prepolímero basado en látex, un prepolímero de látex, o una combinación de los mismos. En ciertas otras realizaciones, el prepolímero reactivo es un prepolímero basado en poliisocianato. En ciertas realizaciones, el prepolímero basado en poliisocianato es un poliisocianato orgánico; o un producto de reacción entre un poliisocianato orgánico y, por ejemplo, un polipéptido, un poliol, un poliol basado en amina, un compuesto que contiene amina, un compuesto que contiene hidroxilo, o una combinación de los mismos. En otras realizaciones más, el prepolímero basado en poliisocianato reactivo es un polímero que comprende un grupo isocianato reactivo terminal.

El polímero basado en epoxi puede ser un compuesto que contiene epóxido. Alternativamente, el polímero basado en epoxi puede ser un producto de reacción entre un epoxi y, por ejemplo, un polipéptido, un poliol, un poliol basado en amina, un compuesto que contiene amina, un compuesto que contiene hidroxilo, o una combinación de los mismos. El epoxi puede seleccionarse del grupo que consiste en un diglicidil éter de bisfenol-A, un diglicidil éter de alcoxilato de bisfenol-A, una resina epoxi-novolaca, aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado, epiclorhidrina, una resina epoxi tipo glicidil éter derivada de un polifenol mediante reacción con epiclorhidrina, y una combinación de los mismos.

El polioli en la composición de prepolímero puede ser un alcoxilato de amina, polioxipropilenglicol, polioxietilenglicol, politetrametilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol, propanodiol, glicerina, o una mezcla de los mismos.

En cada uno de los aspectos anteriores de la invención, el poliisocianato orgánico puede seleccionarse del grupo que consiste en difenilmetanodiisocianato polimérico (PMDI), 4,4'-metilendifenildiisocianato (4,4'-MDI), 2,4-metilendifenildiisocianato (2,4-MDI), y una combinación de los anteriores.

Las composiciones de adhesivo pueden comprender además agua. En ciertas realizaciones, el agua está presente en una cantidad de aproximadamente el 30 % (peso/peso) a aproximadamente el 60 % (peso/peso) de la composición de adhesivo. En ciertas otras realizaciones, el agua está presente en una cantidad de aproximadamente el 20 % (peso/peso) a aproximadamente el 35 % (peso/peso) de la composición de adhesivo. La cantidad de agua usada en la composición de adhesivo puede caracterizarse con respecto a la cantidad de madera en el material compuesto final. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, el porcentaje en peso total de agua de la composición de adhesivo usada para formar un material compuesto es de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 18 % en peso de la madera en el material compuesto en una base secada en horno, o de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 13 % en peso de la madera en el material compuesto en una base secada en horno, o de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 8 % en peso de la madera en el material compuesto en una base secada en horno.

Cuando la composición de adhesivo comprende un catalizador, el catalizador puede ser una amina primaria, una amina secundaria, una amina terciaria, un compuesto organometálico, o una combinación de los mismos, como se describe adicionalmente en la descripción detallada.

En cada uno de los aspectos anteriores de la invención, la composición de polipéptido aislada puede caracterizarse además según su índice de polidispersidad (PDI). Por ejemplo, en ciertas realizaciones, la composición de polipéptido aislada tiene un PDI de entre aproximadamente 1 y 1,15. En ciertas otras realizaciones, la composición de polipéptido aislada tiene un índice de polidispersidad (PDI) de entre aproximadamente 1 y 1,75, o entre aproximadamente 1 y 3.

En cada uno de los aspectos anteriores de la invención, la composición de adhesivo puede comprender además un aditivo. Aditivos a modo de ejemplo incluyen glicerina, jarabe de maíz, un polialquileno (C_2-C_6), aceite mineral, un copolímero de etileno/propileno/estireno, un copolímero de butileno/etileno/estireno, aceite de soja, aceite de ricino, o una mezcla de uno o más de los anteriores. En ciertas realizaciones, el aditivo es polibuteno. En ciertas realizaciones, el polibuteno tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 200 g/mol a aproximadamente 20.000 g/mol, de aproximadamente 200 g/mol a aproximadamente 10.000 g/mol, de aproximadamente 200 g/mol a aproximadamente 5.000 g/mol, de aproximadamente 200 g/mol a aproximadamente 1.000 g/mol, de aproximadamente 500 g/mol a aproximadamente 2.000 g/mol, o de aproximadamente 500 g/mol a aproximadamente 1.000 g/mol. En ciertas otras realizaciones, el aditivo es un polioli, tal como glicerina, que permite usar menos agua en la composición de adhesivo. En todavía otras realizaciones, el aditivo es un agente que mejora la resistencia a la humedad, un promotor de separación del material compuesto, un modulador del pH, o un agente antimicrobiano.

En ciertas realizaciones, el aditivo en una de las composiciones de adhesivo descritas en el presente documento es un agente de polímero que mejora la resistencia a la humedad. En ciertas otras realizaciones, el aditivo es un agente de cera que mejora la resistencia a la humedad. En ciertas otras realizaciones, el aditivo es un polioli fluorado, una silicona, un siloxano, o agente de cera que mejora la resistencia a la humedad. En ciertas otras realizaciones, el aditivo es un promotor de separación del material compuesto. En ciertas otras realizaciones, el aditivo es un promotor de separación del material compuesto seleccionado del grupo que consiste en un ácido alcanoico C_{10-25} , una sal de un ácido alcanoico C_{10-25} , un ácido alquenoico C_{10-25} , una sal de un ácido alquenoico C_{10-25} , y una silicona. En ciertas otras realizaciones, el aditivo es un modulador del pH.

La sémola de planta molida y la composición de polipéptido aislada (por ejemplo, fracción de polipéptido insoluble en agua / dispersable en agua aislada) descritas en el presente documento tienen una variedad de aplicaciones, que incluyen, por ejemplo, dispersar un prepolímero basado en aceite en la fabricación de un adhesivo o aglutinante, dispersar un aceite o plastificante en la fabricación de un material termoplástico o termoestable, dispersar un aceite para su uso en cosméticos o productos farmacéuticos, o dispersar aceites después de un vertido de aceite o durante la recuperación de aceite terciario.

En otro aspecto, la invención proporciona una composición de aglutinante sólida formada curando una composición de adhesivo descrita en el presente documento.

En otro aspecto, la invención proporciona un método de pegado de un primer artículo a un segundo artículo. El método comprende las etapas de (a) depositar sobre una superficie del primer artículo una cualquiera de las composiciones de adhesivo anteriores para así crear un área de unión; y (b) poner en contacto la superficie de unión con una superficie del segundo artículo para así pegar la primera superficie a la segunda superficie. El método también comprende opcionalmente la etapa de, después de la etapa (b), permitir que la composición de adhesivo se cure, que puede facilitarse por la aplicación de presión, calor o tanto presión como calor.

En otro aspecto, la invención proporciona un método de producción de un material compuesto. El método comprende las etapas de (a) combinar un primer artículo y un segundo artículo con una cualquiera de las composiciones de adhesivo anteriores para producir una mezcla; y (b) curar la mezcla producida por la etapa (a) para producir el material compuesto. El curado puede comprender aplicar presión, calor o tanto presión como calor a la mezcla.

En ciertas realizaciones, el primer artículo, el segundo artículo o tanto el primer como el segundo artículos son materiales lignocelulósicos, o materiales compuestos que contienen material lignocelulósico. El primer artículo, el segundo artículo o tanto el primer como el segundo artículos pueden comprender un metal, una resina, una cerámica, un polímero, un vidrio o una combinación de los mismos. El primer artículo, el segundo artículo, o tanto el primer artículo como el segundo artículo pueden ser un material compuesto. Además, la invención proporciona un artículo producido por cada uno de los métodos de fabricación anteriores.

Además, la invención proporciona un artículo que comprende dos o más componentes pegados juntos usando una o más de las composiciones de adhesivo descritas en el presente documento. Los componentes pegados pueden seleccionarse del grupo que consiste en papel, madera, vidrio, metal, fibra de vidrio, fibra de madera, cerámica, polvo cerámico, plástico (por ejemplo, un plástico termoestable), y una combinación de los mismos. En ciertas otras realizaciones, los componentes pegados pueden seleccionarse del grupo que consiste en papel, madera, vidrio, metal, fibra de vidrio, fibra de madera, cerámica, polvo cerámico, arena, plástico (por ejemplo, un plástico termoestable), y una combinación de los mismos. La invención proporciona un artículo (por ejemplo, un material compuesto, laminado, o un material compuesto que contiene laminado) producido usando una o más de las composiciones de adhesivo descritas en el presente documento.

El material compuesto puede ser tablero de virutas, tablero de partículas, tablero de fibra, madera contrachapada, madera microlaminada, madera laminada encolada, madera completa laminada, madera compuesta laminada, vigas en I de madera compuesta, tablero de fibra de densidad media, tablero de fibra de densidad alta, tablero de viruta orientada, madera extruida o fibra de vidrio. El material compuesto puede ser un material compuesto termoestable o un material compuesto termoplástico.

En ciertas realizaciones, el artículo es un material compuesto, tal como un material compuesto homogéneo no orientado al azar, un material compuesto orientado o un material compuesto laminado.

En ciertas realizaciones, el artículo comprende un componente lignocelulósico. Además, el artículo puede comprender papel, madera, vidrio, fibra de vidrio, fibra de madera, cerámica, polvo cerámico, o una combinación de los mismos. En ciertas realizaciones, el adhesivo puede comprender un poliisocianato orgánico, por ejemplo, en una cantidad que oscila de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 30 % (peso/peso), de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 20 % (peso/peso), de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 15 % (peso/peso), o de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 20 % (peso/peso) de la composición de adhesivo. En ciertas otras realizaciones, el adhesivo puede comprender de aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 70 % (peso/peso) de un poliisocianato orgánico.

El artículo puede comprender además un poliuretano. En ciertas realizaciones, el poliuretano comprende de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 25 % (peso/peso) del artículo, de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 15 % (peso/peso), de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 20 % (peso/peso), de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 15 % (peso/peso), o de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 10 % (peso/peso) del artículo. En ciertas realizaciones, el poliuretano comprende de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 25 % (peso/peso) del artículo.

En ciertas realizaciones, el artículo es un material compuesto de tablero de partículas. La cantidad de madera y composición de adhesivo usada para preparar el material compuesto de tablero de partículas puede ajustarse para optimizar las propiedades de rendimiento del tablero de partículas para diferentes aplicaciones (por ejemplo, uso en exteriores donde se desea elevada resistencia al agua). En ciertas realizaciones, el material compuesto comprende al menos aproximadamente el 80 % (peso/peso) de madera, al menos aproximadamente el 90 % (peso/peso) de madera, al menos aproximadamente el 95 % (peso/peso) de madera, o al menos aproximadamente el 98 % (peso/peso) de madera. En ciertas otras realizaciones, el material compuesto tiene una o más de las siguientes características: (i) comprende de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 15 % (peso/peso) de sémola de planta molida o composición de polipéptido aislada; (ii) comprende de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 10 % (peso/peso) de un material polimérico formado haciendo reaccionar el prepolímero; (iii) comprende de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 10 % (peso/peso) de agente secuestrante de formaldehído; y (iv) comprende de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 10 % (peso/peso) de un diluyente.

Dependiendo del adhesivo usado, el artículo resultante puede tener una o más de las siguientes características: el artículo es resistente a la humedad; el artículo sigue intacto después de hervir en agua durante 5 minutos; dos o más componentes del artículo siguen pegados después de hervir en agua durante 5 minutos; el artículo, cuando se hierve en agua durante 5 minutos, muestra menos de un 20 % de aumento en volumen con respecto al artículo antes de la exposición al agua; y cuando el artículo (por ejemplo, un material compuesto, laminado, o un laminado que contiene

un material compuesto) contiene un material lignocelulósico en el material compuesto o laminado, el artículo presenta no inferior a 50 %, opcionalmente no menos del 75 %, de fallo cohesivo del componente lignocelulósico cuando el artículo se pone bajo una tensión de carga suficiente para romper el artículo. En ciertas realizaciones, el artículo presenta no menos del 50 % de fallo cohesivo del componente lignocelulósico cuando el artículo se pone bajo una tensión de carga suficiente para romper el artículo.

Estos y otros aspectos y características de la invención se describen en la siguiente descripción detallada y reivindicaciones.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Lo anterior y otros objetivos, características y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción de realizaciones preferidas, como se ilustra en los dibujos adjuntos. Elementos de referencia iguales identifican características comunes en los dibujos correspondientes. Los dibujos no están necesariamente a escala, haciéndose énfasis en su lugar en ilustrar los principios de la presente invención, en los que:

La **FIGURA 1** es un diagrama de flujo que muestra adhesivos que pueden producirse usando los componentes de proteína descritos en el presente documento.

la **FIGURA 2** es un diagrama de flujo que muestra las etapas de un método a modo de ejemplo de producción de composiciones de polipéptido aisladas útiles en la práctica de la invención;

la **FIGURA 3** es un gráfico que muestra la relación entre la concentración de la proteína insoluble en agua / dispersable en agua y el rendimiento de un adhesivo (o aglutinante) producido usando la proteína;

la **FIGURA 4** muestra espectros de FTIR de estado sólido superpuestos para fracciones de proteína solubles en agua e insolubles en agua aisladas de ricino digerido lote 5-90;

la **FIGURA 5** muestra espectros de FTIR de estado sólido de fracciones solubles en agua e insolubles en agua aisladas de ricino digerido, donde está ampliada la región carbonilo-amida;

la **FIGURA 6** muestra espectros de FTIR de estado sólido de fracciones solubles en agua e insolubles en agua aisladas de ricino digerido, donde está ampliada la región de tensión N-H;

la **FIGURA 7** muestra espectros de FTIR de estado sólido superpuestos de fracciones aisladas de proteína de ricino (lote 5-94), que muestran una ampliación de la región carbonilo-amida (fracción soluble en agua y fracción insoluble en agua / dispersable en agua);

la **FIGURA 8** muestra los espectros de FTIR de estado sólido de fracciones solubles en agua e insolubles en agua aisladas de proteína de ricino (lote 5-94), donde están ampliadas las regiones de tensión N-H y O-H;

la **FIGURA 9** muestra espectros de FTIR de estado sólido superpuestos de las fracciones insolubles en agua / dispersables en agua aisladas de proteína de ricino (lote 5-94) y de ricino digerido con enzima (lote 5-90);

la **FIGURA 10** muestra espectros de FTIR de estado sólido superpuestos de fracciones solubles en agua e insolubles en agua aisladas de soja digerida, donde está ampliada la región carbonilo-amida, donde los espectros se aumentaron de escala verticalmente para lograr intensidades de absorbancia equivalentes para la tensión de carbonilo de la amida-I;

la **FIGURA 11** muestra espectros de FTIR de estado sólido superpuestos de fracciones solubles en agua e insolubles en agua aisladas de soja digerida, donde está ampliada la región de tensión N-H;

la **FIGURA 12** muestra espectros de FTIR de estado sólido superpuestos de fracciones de polipéptido solubles en agua aisladas de soja digerida y ricino digerido;

la **FIGURA 13** muestra espectros de FTIR de estado sólido superpuestos de fracciones insolubles en agua aisladas de harina de soja digerida y de soja;

la **FIGURA 14** muestra espectros de ATR FTIR de superficie de estado sólido superpuestos de las fracciones insolubles en agua / dispersables en agua aisladas de múltiples muestras de proteína (soja digerida lote 5-81, harina de soja, aislado de proteína de ricino lote 5-94, ricino digerido lote 5-90) donde está ampliada la región carbonilo-amida;

la **FIGURA 15** es un espectro de RMN ^1H - ^{15}N HSQC bidimensional para ricino digerido (lote 5-83) en d6-DMSO, que muestra dos regiones de interés indicadas Región A y Región B;

la **FIGURA 16** es un espectro de RMN ^1H - ^{15}N HSQC bidimensional para fracción de polipéptido insoluble en agua / dispersable en agua derivada de ricino digerido (lote 5-83) en d6-DMSO, mostrándose otra vez la Región A y Región B;

la **FIGURA 17** es un espectro de RMN ^1H - ^{15}N HSQC bidimensional, donde se ha ampliado la Región A de la Figura 16;

la **FIGURA 18** muestra espectros de FTIR de estado sólido de fracciones solubles en agua e insolubles en agua aisladas obtenidas de sémola de soja molida, donde están ampliadas las regiones de tensión N-H y O-H;

5 la **FIGURA 19** muestra espectros de FTIR de estado sólido superpuestos de fracciones solubles en agua e insolubles en agua aisladas obtenida de sémola de soja molida, donde está ampliada la región carbonilo-amida y los espectros se aumentaron de escala verticalmente para lograr intensidades de absorbancia equivalentes para la tensión de carbonilo de la amida-I;

10 la **FIGURA 20** es un gráfico que muestra la viscosidad de una composición de adhesivo de baja viscosidad que contiene sémola de colza molida en función del tiempo, como se describe además en el Ejemplo 6;

la **FIGURA 21** es un gráfico que muestra la viscosidad de una composición de adhesivo de viscosidad más alta que contiene sémola de colza molida en función del tiempo, como se describe además en el Ejemplo 6.

15 la **FIGURA 22** muestra espectros de FTIR de estado sólido superpuestos de fracciones de proteína solubles en agua e insolubles en agua / dispersables en agua aisladas obtenidas de sémola de colza molida, donde están ampliadas las regiones de tensión N-H y O-H, como se describe además en el Ejemplo 10.

la **FIGURA 23** muestra espectros de FTIR de estado sólido superpuestos de fracciones de proteína solubles en agua e insolubles en agua / dispersables en agua aisladas obtenidas de sémola de colza molida, donde está ampliada la región carbonilo-amida y los espectros se aumentaron de escala verticalmente para lograr intensidades de absorbancia equivalentes para la tensión de carbonilo de la amida-I, como se describe además en el Ejemplo 10.

20 la **FIGURA 24** muestra espectros de FTIR de estado sólido superpuestos de fracciones de proteína solubles en agua e insolubles en agua / dispersables en agua aisladas obtenidas de harina de soja, como se describe además en el Ejemplo 10.

25 la **FIGURA 25** muestra espectros de FTIR de estado sólido superpuestos de fracciones de proteína insolubles en agua / dispersables en agua aisladas obtenidas de sémola de soja y harina de soja, como se describe además en el Ejemplo 10.

la **FIGURA 26** muestra materiales compuestos de tablero de partículas que han sido puestos en remojo en agua durante 30 minutos, como se describe además en el Ejemplo 16.

la **FIGURA 27** muestra materiales compuestos de tablero de partículas que han sido puestos en remojo en agua durante 1 hora, como se describe además en el Ejemplo 16.

30 la **FIGURA 28** muestra materiales compuestos de tablero de partículas que han sido puestos en remojo en agua durante 30 minutos, como se describe además en el Ejemplo 17.

la **FIGURA 29** muestra materiales compuestos de tablero de partículas que han sido puestos en remojo en agua durante 1 hora, como se describe además en el Ejemplo 17.

35 la **FIGURA 30** muestra materiales compuestos de tablero de partículas que han sido puestos en remojo en agua durante 3 horas, como se describe además en el Ejemplo 17.

la **FIGURA 31** muestra materiales compuestos de tablero de partículas que han sido puestos en remojo en agua durante 24 horas, como se describe además en el Ejemplo 17.

la **FIGURA 32** muestra materiales compuestos de tablero de partículas que han sido puestos en remojo en agua durante 48 horas, como se describe además en el Ejemplo 17.

40 la **FIGURA 33** es un gráfico que muestra cómo la resistencia a la humedad de un material compuesto se afecta variando la cantidad de PMDI y el aditivo Tego Protect-5000[™]. Se representa el espesor de hinchamiento del material compuesto después de poner en remojo en agua durante 24 horas frente a la cantidad de PMDI usado, como se describe además en el Ejemplo 18.

45 La invención proporciona composiciones de adhesivo de proteína y métodos de preparación y uso de tales adhesivos. Por tanto, la invención proporciona artículos, tales como materiales compuestos de madera, fabricados usando las composiciones de adhesivo de proteína. Las composiciones de adhesivo de proteína descritas en el presente documento contienen un prepolímero y un componente de proteína. El componente de proteína se obtiene de una materia prima renovable y proporciona múltiples ventajas en la preparación de composiciones de adhesivo. El componente de proteína es sémola de planta molida y puede incluir una composición de polipéptido aislada derivada de sémola de planta. Se ha encontrado que la sémola de planta molida y las composiciones de polipéptido aisladas particulares descritas en el presente documento proporcionan ventajas con respecto a otras formas de proteína basada en planta, tales como la harina de soja. Una ventaja es que la sémola de planta molida y las

composiciones de polipéptido aisladas particulares descritas en el presente documento facilitan la dispersión del prepolímero. Esta característica reduce la cantidad de prepolímero necesaria para formar una composición de aglutinante fuerte, y simplifica los procedimientos de fabricación debido a que la dispersión puede aplicarse más fácilmente sobre superficies grandes. Otra ventaja es que la sémola de planta molida y las composiciones de polipéptido aisladas particulares descritas en el presente documento pueden proteger al prepolímero de la reacción prematura con nucleófilos. Los componentes de proteína también son respetuosos con el medioambiente, en parte debido a que pueden obtenerse de una alimentación renovable que es generalmente un subproducto residual de la industria agrícola. La composición de polipéptido aislada puede ser, por ejemplo, una fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua obtenida lavando sémola de planta para eliminar ciertos componentes solubles en agua, o la composición de polipéptido aislada puede ser una fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua obtenida por los procedimientos de aislamiento descritos en la Figura 2.

Otro aspecto de la invención es composiciones de adhesivo que contienen un agente secuestrante de formaldehído. El formaldehído es un producto químico tóxico volátil liberado de partículas de madera durante la formación de productos de madera compuestos. Debido a que la exposición a formaldehído ha sido atribuida a ciertos problemas de salud, los productos de madera usados en viviendas humanas deben deseablemente liberar poco o ningún formaldehído. Las composiciones de adhesivo descritas en el presente documento tratan esta necesidad proporcionando una composición de adhesivo que, cuando se usa para preparar un producto de madera compuesto, reduce la cantidad de formaldehído liberada del producto de madera compuesto. En particular, el componente de proteína descrito en el presente documento protege inesperadamente al prepolímero (por ejemplo, PMDI) de la reacción no deseable con el agente secuestrante de formaldehído (por ejemplo, urea).

Otro aspecto de la invención es composiciones de adhesivo que contienen un aditivo. Aditivos a modo de ejemplo incluyen aquellos que mejoran la resistencia a la humedad de materiales compuestos de madera formados usando la composición de adhesivo, aquellos que promueven la separación del material compuesto de madera de una prensa usada para preparar el material compuesto de madera, aquellos que modulan el pH de una composición de adhesivo, aquellos que proporcionan un efecto antimicrobiano, y aquellos que permiten usar menos agua en la composición de adhesivo.

Como se explica en más detalle más abajo, la invención proporciona tanto adhesivos de una parte de una etapa (una mezcla individual que, sin la adición de otros componentes, funciona como adhesivo) como adhesivos de dos o de múltiples partes (adhesivos creados mezclando juntas dos o más partes, que cuando se mezclan juntas funcionan como un adhesivo). La Figura 1 ilustra múltiples adhesivos de una parte y de dos partes que pueden producirse usando el componente de proteína descrito en el presente documento (es decir, sémola de planta molida o una composición de polipéptido aislada descrita en el presente documento).

Por ejemplo, puede producirse un primer tipo de adhesivo de una parte (indicado un adhesivo de tipo 1) mezclando el componente de proteína (es decir, sémola de planta molida) con un prepolímero basado en diisocianato, un prepolímero basado en isocianato polimérico, un polímero basado en epoxi o una combinación de los mismos en presencia de otros aditivos opcionales (por ejemplo, un catalizador). Cuando el componente de proteína es una composición de polipéptido aislada descrita en el presente documento, entonces la composición de adhesivo comprende además al menos aproximadamente el 1 % (peso/peso) de un agente secuestrante de formaldehído. Estos adhesivos de una parte pueden comprender además un poliol que co-reacciona con PMDI y el componente de proteína al mismo tiempo en una etapa, o reaccionan en secuencia por adición secuencial en una única etapa. Tales composiciones pueden servir de adhesivos de una parte independientes, o pueden usarse como el componente de Parte A en un sistema de dos partes.

Puede producirse un segundo tipo de adhesivo de una parte (indicado un adhesivo de tipo 2) mezclando el componente de proteína con un poliuretano formulado en presencia de otros aditivos opcionales. Puede producirse un tercer tipo de adhesivo de una parte (indicado un adhesivo de tipo 3) mezclando el componente de proteína con un polímero de látex en presencia de otros aditivos opcionales. Puede producirse un cuarto tipo de adhesivo de una parte (indicado un adhesivo de tipo 4) mezclando el componente de proteína con otros aditivos opcionales. Similar al adhesivo de tipo 1, si el componente de proteína en el adhesivo de tipo 2, tipo 3 o tipo 4 es una composición de polipéptido aislada, entonces la composición de adhesivo respectiva comprende al menos aproximadamente el 1 % (peso/peso) de agente secuestrante de formaldehído. Además, dependiendo de su composición, cada uno de los adhesivos de una parte (es decir, cada uno de los adhesivos de tipo 1, tipo 2, tipo 3 o tipo 4) puede usarse como un adhesivo sin la adición de otros componentes.

Los adhesivos de dos partes, por ejemplo, como se muestra en la Figura 1, puede prepararse mezclando juntos dos o más de los adhesivos de una parte. Los adhesivos de una parte usados en estas aplicaciones son estables por sí mismos, pero cuando se mezclan con el segundo adhesivo de una parte diferente, la mezcla resultante crea una composición de adhesivo. Adhesivos de dos partes a modo de ejemplo, como se muestra en la Figura 1, pueden crearse combinando (i) los adhesivos de tipo 1 y tipo 3 para producir un quinto tipo de adhesivo (indicado el adhesivo de tipo 5), (ii) los adhesivos de tipo 2 y tipo 4 para producir un sexto tipo de adhesivo (indicado el adhesivo de tipo 6); (iii) los adhesivos de tipo 1 y tipo 4 para producir un séptimo tipo de adhesivo (indicado el adhesivo de tipo 7), y (iv) los adhesivos de tipo 2 y tipo 3 para producir un octavo tipo de adhesivo (indicado el adhesivo de tipo 8).

Como se tratará más abajo en más detalle, los adhesivos descritos en el presente documento pueden usarse en la producción de una variedad de productos basados en madera que incluyen materiales compuestos, laminados y laminados que contienen materiales compuestos. Por ejemplo, los adhesivos pueden usarse en la producción de materiales compuestos de madera consolidados, por ejemplo, tablero de virutas (también conocido como OSB), tablero de fibra, y productos de madera compuesta relacionados, además de en la producción de materiales compuestos de madera manipulados, por ejemplo, vigas en I (viguetas en I), madera microlaminada (LVL), y otros tipos de materiales compuestos de madera estructural.

A modo de ejemplo, los adhesivos descritos en el presente documento, por ejemplo, los adhesivos que contienen poliisocianato, tienen varias ventajas importantes en la producción de materiales compuestos basados en madera (lignocelulósicos) con respecto a otros adhesivos de madera comúnmente usados. Las ventajas incluyen mayor tolerancia a la humedad y la ausencia de emisiones de formaldehído. Desafortunadamente, las resinas basadas en poliisocianato generalmente son más caras que las resinas basadas en formaldehído. Como resultado, la penalización por coste ha limitado la entrada de los adhesivos basados en isocianato en sectores importantes de la industria de las materias primas de productos de madera, que incluyen el sector de los tableros de partículas, el sector de la madera contrachapada o el sector de los tableros de fibra. Los adhesivos descritos en el presente documento, incluyendo el componente de proteína, proporcionan una composición de adhesivo con propiedades de rendimiento adecuadas (por ejemplo, resistencia al pegado suficiente cuando se cura) mientras que usa una cantidad más baja de poliisocianato.

Es más, además de su uso en adhesivos, el componente de proteína descrito en el presente documento puede usarse para dispersar o emulsionar aceites durante la limpieza de vertidos de aceite o durante la recuperación de aceite terciario. Además, el componente de proteína puede usarse en las industrias cosmética, alimentaria y farmacéutica en aplicaciones que requieren la emulsión o dispersión de aceites.

Las siguientes secciones describen el aislamiento y la caracterización de componente de proteína útil en la preparación de emulsiones, dispersiones y adhesivos, la elección de prepolímeros adecuados y otros aditivos que pueden combinarse con las composiciones de polipéptido, métodos de preparación de emulsiones, dispersiones y adhesivos, además de ciertas aplicaciones y usos de las emulsiones, dispersiones y adhesivos descritos en el presente documento.

I. SÉMOLA DE PLANTA MOLIDA

Puede obtenerse sémola de planta de fuentes comerciales o derivarse de maíz, trigo, girasol, algodón, semilla de colza, canola, ricino, soja, camelina, lino, jatrofa, malva, cacahuets, algas, bagazo de caña de azúcar, tabaco, suero de leche, o una combinación de los mismos. La sémola de planta puede molerse usando técnicas conocidas en la técnica, tales como molino de martillos (criogénico o ambiente) o molino de bolas. En ciertas realizaciones, la sémola de planta se muele y se tamiza para aislar las partículas de sémola de planta que tienen un tamaño de partícula en el intervalo de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 400 µm, de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 350 µm, de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 300 µm, de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 250 µm, de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 200 µm, de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 100 µm, de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 50 µm, de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 250 µm, de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 200 µm, de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 150 µm, de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 100 µm, de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 50 µm, de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 250 µm, de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 100 µm, de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 90 µm, de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 70 µm, de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 50 µm, de aproximadamente 20 µm a aproximadamente 150 µm, de aproximadamente 20 µm a aproximadamente 100 µm, de aproximadamente 20 µm a aproximadamente 80 µm, de aproximadamente 20 µm a aproximadamente 70 µm, de aproximadamente 20 µm a aproximadamente 60 µm, de aproximadamente 25 µm a aproximadamente 150 µm, de aproximadamente 25 µm a aproximadamente 100 µm, de aproximadamente 25 µm a aproximadamente 50 µm, de aproximadamente 50 µm a aproximadamente 150 µm, o de aproximadamente 50 µm a aproximadamente 100 µm.

Puede añadirse un aditivo a la sémola de planta antes de la molienda para ayudar en el proceso de molienda o producir una sémola de planta molida con propiedades físicas superiores para su uso en la fabricación de una composición de adhesivo, por ejemplo, proporcionar una sémola de planta molida con propiedades de flujo mejoradas, densidad de empaquetamiento superior, tendencia reducida a la aglomeración, tendencia reducida a la formación de puentes, dispersibilidad de las partículas superior en mezclas acuosas, modulación de las características de acoplamiento y/o humectación de partículas con otros materiales en la composición de adhesivo, y similares. Alternativamente, el aditivo puede añadirse a la sémola de planta durante el proceso de molienda usado para producir la sémola de planta molida.

Aditivos que confieren propiedades de rendimiento superiores a la composición de adhesivo o el material compuesto de madera formado de la composición de adhesivo pueden añadirse a la sémola de planta antes o durante la molienda o pueden añadirse a la sémola de planta molida producida a partir del proceso de molienda. Aditivos a modo de ejemplo incluyen aquellos descritos en las Secciones IV y V a continuación, y, en particular, incluyen agentes que mejoran la resistencia a la humedad del material compuesto de madera, agentes secuestrantes de

formaldehído y agentes promotores del separación de material compuesto. El aditivo puede estar en forma sólida o líquida, y el aditivo puede caracterizarse según si reacciona con materiales en la composición de adhesivo o no reacciona con materiales en la composición de adhesivo.

Aditivos sólidos a modo de ejemplo incluyen (i) aditivos inorgánicos tales como sílice, pigmentos, catalizadores y similares, y (ii) compuestos orgánicos tales como ácidos grasos (por ejemplo, ácido esteárico, ácido láurico), lignina, taninos, compuestos que contienen amina, urea, ceras/líquidos de hidrocarburo y ceras/líquidos de fluorocarburo. Pueden usarse aditivos sólidos en cantidades que oscilan, por ejemplo, de aproximadamente el 0,001 % en peso/peso al 40 % en peso/peso de la mezcla de sémola de planta molida, de aproximadamente el 0,1 % en peso/peso a aproximadamente el 20 % en peso/peso de la mezcla de sémola de planta molida, o de aproximadamente el 0,5 % en peso/peso a aproximadamente el 15 % en peso/peso de la mezcla de sémola de planta molida.

Los aditivos líquidos pueden mezclarse en seco con sémola de planta molida. La cantidad de aditivo líquido debe ser inferior a la que hace que la sémola de planta molida se aglomere o forme puentes durante un proceso de fabricación. Por consiguiente, en ciertas realizaciones, la cantidad de aditivo(s) líquido(s) es inferior a aproximadamente el 10 % en peso de la mezcla de sémola de planta molida que contiene el (los) aditivo(s). En ciertas otras realizaciones, la cantidad de aditivo(s) líquido(s) es inferior a aproximadamente el 5 % en peso, o incluso inferior a aproximadamente el 2 % en peso, de la mezcla de sémola de planta molida que contiene el aditivo. El aditivo líquido puede caracterizarse como reactivo o no reactivo. Los aditivos líquidos reactivos pueden incluir organosilanos, alcoholes de bajo peso molecular tales como glicerina o propilenglicol, oligómeros de poliol líquido, oligómeros de poliuretano líquido, monómeros polimerizables por adición, monómeros polimerizables por condensación y aceites reactivos tales como aceite de soja o aceite de ricino epoxidados.

Por consiguiente, un aspecto de la invención proporciona una mezcla de sémola de planta molida que comprende sémola de planta molida y uno o más aditivos descritos en el presente documento, y el uso de una mezcla tal en una composición de adhesivo para formar un material compuesto de madera.

II. COMPOSICIÓN DE POLIPÉPTIDO AISLADA

La composición de polipéptido aislada puede derivarse de biomasa vegetal renovable, tal como maíz, trigo, girasol, algodón, semilla de colza, canola, ricino, soja, camelina, lino, jatrofa, malva, cacahuetes, algas, bagazo de caña de azúcar, tabaco, suero de leche, o una combinación de los mismos, usando procedimientos descritos en el presente documento. La composición de polipéptido aislada contiene fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua, opcionalmente en combinación con una fracción de proteína soluble en agua. Se entiende que la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua puede dispersar aceites convencionales (por ejemplo, aceites reactivos, o un poliisocianato orgánico, que es un prepolímero reactivo) que se usan para preparar adhesivos resistentes al agua y a la humedad. Así, en realizaciones donde la composición de polipéptido aislada contiene una mezcla de i) fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua y ii) fracción de proteína soluble en agua, la relación de i) fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua con respecto a ii) fracción de proteína soluble en agua es tal que la composición de polipéptido aislada es capaz de dispersar el prepolímero en un medio acuoso. Además, cuando la composición de adhesivo contiene una composición de polipéptido aislada como la única fuente de proteína, entonces, en ciertas realizaciones, la composición de adhesivo comprende al menos el 1 % (peso/peso) de urea. La composición de adhesivo opcionalmente comprende además un aditivo tal como látex polimérico para formar adhesivos resistentes a la humedad (tales como para adherir una etiqueta de papel a una botella o frasco de vidrio).

Los términos "proteína" y "polipéptido" se usan sinónimamente y se refieren a polímeros que contienen aminoácidos que se unen juntos, por ejemplo, mediante enlaces peptídicos u otros enlaces, y pueden contener aminoácidos que existen de forma natural o aminoácidos modificados. Los polipéptidos pueden aislarse de fuentes naturales o sintetizarse usando químicas convencionales. Los polipéptidos pueden modificarse o derivatizarse por tanto procesos naturales, tales como procesamiento post-traducciona, como por técnicas de modificación química muy conocidas en la técnica. Pueden producirse modificaciones o derivatizaciones en cualquier parte en el polipéptido, que incluye, por ejemplo, el esqueleto del péptido, las cadenas laterales de aminoácidos y los extremos amino o carboxilo. Las modificaciones incluyen, por ejemplo, ciclación, formación de enlaces disulfuro, desmetilación, desaminación, formación de reticulaciones covalentes, formación de piroglutamato, formilación, gamma-carboxilación, glucosilación, formación de anclajes GPI, hidroxilación, yodación, metilación, miristoilación, oxidación, pegilación, digestión proteolítica, fosforilación, etc. Como se usa en todas partes, el término "aislado" se refiere a material que se retira de su entorno original (por ejemplo, el entorno natural si existe de forma natural).

A. Preparación de la composición de polipéptido aislada

El material de partida para producir una composición de polipéptido aislada puede derivarse de uno o más de maíz, trigo, girasol, algodón, semilla de colza, canola, ricino, soja, camelina, lino, jatrofa, malva, cacahuetes, algas, bagazo de caña de azúcar, tabaco o suero de leche. Por ejemplo, el material de partida para producir una composición de polipéptido aislada puede ser sémola de planta o un aislado de proteína. Dependiendo de las propiedades deseadas para el adhesivo, la composición de polipéptido aislada puede contener una mezcla de i) fracción de proteína

- insoluble en agua / dispersable en agua y ii) fracción de proteína soluble en agua. La fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua y la fracción de proteína soluble en agua pueden obtenerse de material de planta usando un método de lavado con agua o un método de precipitación con ácido, tales como aquellos descritos en más detalle a continuación. En ciertos casos, la composición obtenida del método de lavado con agua y o el método de precipitación con ácido puede modificarse adicionalmente por digestión enzimática y/o modificación química.

Método de lavado con agua

- La fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua puede aislarse de sémola de planta (por ejemplo, sémola de ricino, sémola de soja o sémola de colza) lavando con agua para eliminar proteínas solubles en agua y componentes solubles en agua. El residuo que queda después del lavado con agua es la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua. Puede aislarse una fracción de proteína soluble en agua concentrando extractos acuosos del lavado con agua. La sémola de planta usada en el proceso puede molerse para reducir el tamaño de partícula, que, en ciertos casos, puede proporcionar ventajas del procesamiento.

- La fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua también puede aislarse de, por ejemplo, aislado de proteína de soja o de harina de soja. El procedimiento implica lavar el aislado de proteína de soja o harina de soja con agua para eliminar las proteínas solubles en agua y componentes solubles en agua del aislado de proteína de soja respectivo o la mezcla de agua-harina.

La fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua descrita anteriormente puede usarse directamente como una suspensión húmeda en una composición de adhesivo, o puede secarse y opcionalmente molerse, para formar una mezcla en partículas.

- En ciertas realizaciones, el pH del agua usada para lavar la sémola de planta es aproximadamente 7. En ciertas otras realizaciones, el pH del agua usada para realizar uno o más de los lavados puede ser alcalino. Las condiciones (por ejemplo, número de lavados con agua) para el método de lavado con agua pueden ajustarse con el fin de maximizar las propiedades de rendimiento de la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua, tal como su capacidad para dispersarse un aceite en agua o agua en aceite.

- El método de lavado con agua es un procedimiento simple y económico para obtener fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua. Debido a la simplicidad del método, se contempla que el método de lavado con agua pueda usarse para proporcionar grandes cantidades de fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua para la fabricación de composiciones de adhesivo.

- Se aprecia que la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua obtenida usando el método de lavado con agua puede, en ciertos casos, contener componentes insolubles en agua, además de proteína insoluble en agua. Si los requisitos de rendimiento de un adhesivo requieren una fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua que tenga una mayor cantidad de proteína insoluble en agua, entonces puede usarse el método de precipitación con ácido para preparar la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua.

Método de precipitación con ácido

- La fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua que comprende una cantidad relativamente más alta de proteína insoluble en agua puede prepararse usando el método de precipitación con ácido. El método de precipitación con ácido se muestra esquemáticamente en la Figura 2. Este método también puede usarse para obtener fracción de proteína soluble en agua.

- Como se muestra en la Figura 2, el material de partida (por ejemplo, sémola molida) se dispersa en medios acuosos alcalinos a pH 6,5-13 durante al menos 5 minutos, al menos 20 minutos, al menos 40 minutos o al menos 1 hora, para formar una mezcla. Los materiales de partida incluyen, por ejemplo, sémola de colza, aislado de proteína de colza, sémola de ricino, aislado de proteína de ricino, sémola de soja o aislado de proteína de soja, o una combinación de los mismos. Entonces, el pH de la mezcla se reduce mediante la adición de ácido (para proporcionar una mezcla con un pH en el intervalo de, por ejemplo, 4,0-5,0) para precipitar tanto una porción de proteínas solubles en agua como proteína insolubles en agua. Entonces, se recoge el material insoluble en agua (es decir, el precipitado). El material recogido se lava con agua y se recoge el material insoluble en agua / dispersable en agua restante. El material insoluble en agua / dispersable en agua resultante puede usarse tal cual o se seca usando técnicas de secado conocidas en la técnica.

- Además, como se muestra en la Figura 2, las proteínas solubles en agua pueden recogerse en varios sitios. Por ejemplo, las proteínas solubles en agua pueden recogerse después de mezclar el material de partida en medios acuosos, después de la neutralización, y como un sobrenadante de las etapas de lavado. La proteína resultante puede usarse tal cual o secarse usando técnicas de secado conocidas en la técnica.

- El material insoluble en agua / dispersable en agua producido según el método en la Figura 2 puede dispersar o emulsionar aceite en agua o agua en aceite. Las propiedades físicas y químicas de la fracción soluble en agua / dispersable en agua se describen más abajo en más detalle. Además, las propiedades físicas y químicas de la fracción de proteína soluble en agua se describen más abajo en más detalle.

Digestión enzimática / hidrólisis química

El método de lavado con agua y el método de precipitación con ácido pueden incluir una o más etapas de digestión enzimática y/o hidrólisis química. La digestión puede facilitarse usando una o más enzimas, y la hidrólisis puede facilitarse usando uno o más productos químicos, por ejemplo, hidrólisis basada en ácido o álcali. Por ejemplo, en el método de precipitación con ácido, el material de partida (por ejemplo, la sémola molida) puede exponerse a digestión enzimática antes o después, o tanto antes como después, de la incubación del material de partida en el medio acuoso alcalino. Alternativamente, o además, puede realizarse una etapa de digestión enzimática en el material tras la adición de ácido para proporcionar una mezcla con un pH en el intervalo de 4,0 a 5,0. Alternativamente, o además, el material insoluble en agua / dispersable en agua recogido puede exponerse a digestión enzimática antes del lavado. Alternativamente, o además, el material recogido después de lavar puede exponerse a digestión enzimática. Sin embargo, la hidrólisis química puede producirse con o sustituir las etapas de digestión enzimática indicadas anteriormente.

En ciertas circunstancias, especies básicas residuales y metales alcalinos presentes en proteínas químicamente digeridas no son compatibles con polisocianatos y pueden producir la trimerización de los grupos isocianato, conduciendo a problemas de estabilidad en las composiciones de poliisocianato finales. Sin embargo, puede usarse la digestión enzimática para evitar o reducir los problemas de estabilidad del isocianato asociados a algunas etapas de hidrólisis química.

Se entiende que las enzimas útiles en la digestión de las fracciones de proteína incluyen endo- o exo-proteasa de origen bacteriano, fúngico, animal o vegetal o una mezcla de los mismos. Enzimas útiles incluyen, por ejemplo, una proteasa específica de serina, leucina, lisina o arginina. Enzimas a modo de ejemplo incluyen tripsina, quimotripsinas A, B y C, pepsina, renina, proteasas alcalinas microbianas, papaína, ficina, bromelaína, cathepsina B, collagenasa, proteasas neutras microbianas, carboxipeptidasas A, B y C, camosinasa, anserinasa, proteasa V8 de *Staphylococcus aureus* y muchas más conocidas en la técnica. También pueden usarse combinaciones de estas proteasas.

También preparaciones de enzima comercialmente disponibles tales como, por ejemplo, Alcalase®, Chymotrypsine 800s, Savinase®, Kannase®, Everlase®, Neutrase®, Flavourzyme® (todas disponibles de Novo Nordisk, Dinamarca), Protex 6.0L, Peptidase FP, Purafect®, Purastar OxAm®, Properase® (disponibles de Genencor, EE.UU.), Corolase L10 (Rohm, Alemania), Pepsin (Merck, Alemania), papaína, pancreatina, proleather N y Protease N (Amano, Japón), BLAP y variantes de BLAP disponibles de Henkel, proteasas tipo K-16 disponibles de KAO, o combinaciones de los mismos. La Tabla 1 describe la especificidad de aminoácido de ciertas endonucleasas útiles.

Tabla 1

N.º	Aminoácido	Notación	Endopeptidasa(s) comercial(es)
1	Alanina	A	Pronase®; Neutrase®:
2	Cisteína	C	Papaína
3	Aspártico	D	Fromase®;
4	Glutámico	E	Alcalase®;
5	Fenilalanina	F	Neutrase®; Fromase®
6	Glicina	G	Flavourzyme®; Neutrase®:
7	Histidina	H	Properase®;
8	Isoleucina	I	Neutrase®:
9	Lisina	K	Alcalase®; tripsina; Properase®
10	Leucina	L	Alcalase®; Esperase®; Neutrase®:
11	Metionina	M	Alcalase®; Neutrase®:
12	Asparagina	N	Savinase®; Flavourzyme®; Duralase®;
13	Prolina	P	Pronase®; Neutrase®:
14	Glutamina	Q	Alcalase®
15	Arginina	R	Tripsina; Properase®;

N.º	Aminoácido	Notación	Endopeptidasa(s) comercial(es)
16	Serina	S	Savinase®; Flavourzyme®; Duralase®;
17	Treonina	T	Savinase®; Flavourzyme®; Duralase®;
18	Valina	V	Neutrase®:
19	Triptófano	W	Neutrase®: Fromase®
20	Tirosina	Y	Alcalase®; Esperase®; Fromase®

Dependiendo de la(s) enzima(s) de elección, la digestión enzimática normalmente se realiza en condiciones acuosas a las condiciones de pH apropiadas (por ejemplo, dependiendo de la enzima o mezcla enzimática a pH neutro o bajo). En ciertos sistemas de digestión, la digestión se produce óptimamente a un pH inferior a 9, o inferior a 8. Para ciertas aplicaciones, el pH del sistema de digestión de proteína acuoso está en el intervalo de 3-9, 4-8 o 5-7,5.

Una vez la digestión ha progresado al grado deseado, el producto resultante opcionalmente se lava y se usa tal cual o se seca para formar un polvo. El secado puede realizarse por técnicas conocidas en la técnica, que incluyen secado por pulverización, liofilización, secado en estufa, secado a vacío, o exposición a sales desecantes (tales como pentóxido de fósforo o cloruro de litio).

Modificación química de proteínas

En ciertas realizaciones, las proteínas en las fracciones de proteína aisladas se derivatizan adicionalmente. Procesos adecuados para la derivatización de las fracciones de polipéptido se proporcionan en la bibliografía. La naturaleza y el grado de modificación dependerán en gran parte de la composición del material de partida. El derivado puede producirse por, por ejemplo, sustitución al menos una porción de grupos de amina primaria de dicha proteína aislada con grupos hidroxilo, desaminación de la proteína o sustitución de una porción de grupos amida de la proteína con grupos carboxilo, etc. En otras realizaciones, las composiciones de polipéptido aisladas descritas en el presente documento se obtienen haciendo reaccionar la proteína con agentes modificadores de proteína, por ejemplo, óxido nitroso, ácido nitroso, sales de ácido nitroso, o una combinación de los mismos.

B. Caracterización de la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua

La fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua puede caracterizarse según múltiples propiedades físicas. Por ejemplo, la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua puede caracterizarse según su capacidad para dispersar aceite en agua o agua en aceite (véase el Ejemplo 5). La fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua debe, como mínimo, dispersar al menos algo de aceite en agua o agua en aceite. La cantidad de aceite que puede dispersarse en agua o la cantidad de agua que puede dispersarse en aceite es una propiedad física que caracteriza una fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua.

La fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua también puede caracterizarse según i) banda(s) de absorción observadas por FTIR de estado sólido, ii) intervalo de peso molecular de las proteínas en la fracción, y iii) características en un espectro de RMN acoplada a protón nitrógeno bidimensional en estado en disolución de la fracción.

Por consiguiente, en ciertas realizaciones, la fracción insoluble en agua / dispersable en agua se caracteriza por una o más de las siguientes características: (i) una banda de absorción de amida-I notoria entre aproximadamente 1620 cm^{-1} y 1645 cm^{-1} , (ii) una banda de amida-II entre aproximadamente 1514 cm^{-1} y 1545 cm^{-1} como se ha determinado por FTIR de estado sólido, y (iii) es capaz de dispersar un aceite en agua o agua en aceite para producir una emulsión homogénea que es estable durante un mínimo de 5 minutos.

En ciertas otras realizaciones, la fracción insoluble en agua / dispersable en agua se caracteriza por una o más de las siguientes características: (i) una banda de absorción de amida-I entre aproximadamente 1620 cm^{-1} y 1642 cm^{-1} y una banda de amida-II entre aproximadamente 1514 cm^{-1} y 1540 cm^{-1} , como se ha determinado por FTIR de estado sólido, (ii) una banda de absorción de la tensión N-H de la amida 2ª notoria centrada en aproximadamente 3272 cm^{-1} como se ha determinado por FTIR de estado sólido, y (iii) es capaz de dispersar un aceite en agua o agua en aceite para producir una emulsión homogénea que es estable durante un mínimo de 5 minutos.

En ciertas otras realizaciones, la fracción insoluble en agua / dispersable en agua se caracteriza por una o más de las siguientes características: (i) una banda de absorción de amida-I entre aproximadamente 1620 cm^{-1} y 1632 cm^{-1} y una banda de amida-II entre aproximadamente 1514 cm^{-1} y 1521 cm^{-1} , como se ha determinado por FTIR de estado sólido, (ii) una banda de absorción de la tensión N-H de la amida 2ª notoria centrada en aproximadamente 3272 cm^{-1} como se ha determinado por FTIR de estado sólido, (iii) un peso molecular promedio de entre aproximadamente 600 y aproximadamente 2.500 Dalton (determinado usando, por ejemplo, espectrometría de

masas MALDI), (iv) dos grupos de nitrógeno protonados definidos por los límites de desplazamiento químico de ^{15}N a aproximadamente 86,2 ppm y aproximadamente 87,3 ppm, y límites de desplazamiento químico de ^1H a aproximadamente 7,14 ppm y 7,29 ppm para el primer grupo, y límites de desplazamiento químico de ^1H a aproximadamente 6,66 ppm y 6,81 ppm para el segundo grupo, como se ha determinado por RMN acoplada a protón nitrógeno bidimensional en estado en disolución.

Como se ha descrito anteriormente, la fracción insoluble en agua / dispersable en agua es capaz de suspender o emulsionar aceite en agua o agua en aceite para producir una suspensión homogénea o emulsión estable, por inspección visual, durante un mínimo de 5 minutos. En ciertas realizaciones, la dispersión o emulsión no presenta sustancialmente separación de fases por inspección visual durante al menos 10, 15, 20, 25 o 30 minutos, o incluso 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 12, 18, 24 horas después de mezclar la composición de polipéptido con el aceite. Como se muestra en el Ejemplo 5, la fracción insoluble en agua / dispersable en agua es capaz de emulsionar o dispersar una amplia selección de aceites, que incluyen, por ejemplo, un poliisocianato orgánico (por ejemplo, PMDI), aceite mineral, aceite de soja, aceite de soja derivatizado, aceite de motor, aceite de ricino, aceite de ricino derivatizado, ftalato de dibutilo, aceite de soja epoxidado, aceite de maíz, aceite vegetal, triglicérido caprílico, aceite de eucalipto y o-acetilcitrate de tributilo. En un ensayo a modo de ejemplo, se mezclan 14 partes (en peso) de una muestra de proteína de interés con 86 partes (en peso) de agua y la disolución o dispersión resultante se mezcla con 14 partes (en peso) de aceite, por ejemplo, PMDI. En estas condiciones, la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua produce una dispersión o emulsión que no presenta sustancialmente separación de fases por inspección visual durante al menos 5 minutos después de mezclar la composición de polipéptido con el aceite. El ensayo puede realizarse con los otros aceites.

En ciertas otras realizaciones, la fracción insoluble en agua / dispersable en agua se caracteriza además por su capacidad para emulsionar o dispersar, en agua, uno o más de los siguientes líquidos hidrófobos y sólidos hidrófobos: una silicona (por ejemplo, un aceite de silicona o un gel de silicona), un fluorocarburo (por ejemplo, un fluorocarburo de cera sólido o un fluorocarburo de aceite líquido), un poliol fluorado, una cera (por ejemplo, un éster de ácido carboxílico sólido (por ejemplo, un éster de ácido esteárico), una sal de un ácido carboxílico (por ejemplo, una sal de ácido esteárico, por ejemplo, estearato de cinc), una cera de hidrocarburo y una cera de hidrocarburo fluorado), un éster de ácido carboxílico líquido que es hidrófobo, y un hidrocarburo líquido.

En todavía otras realizaciones, la fracción insoluble en agua / dispersable en agua se caracteriza además por su capacidad para emulsionar o dispersar uno o más de los siguientes agentes en agua: BE Square 165 Amber Petroleum Microcrystalline Wax de Baker Hughes, Inc.; poliol fluorado FluoroLink D-10 de Solvay Solexis, Inc; fluido de silicona funcionalizada Tego Protect-5000 de Evonik Tego Chemie GmbH; lecitina de soja; aceite de ricino; estearato de cinc; Dow Corning FS-1265 Fluid, 300 cST (trifluoropropilmeticona) de Dow Corning; y T-Sil-80, polidimetilsiloxano terminado con hidroxilo de Siovation, Inc. En todavía otras realizaciones, la fracción insoluble en agua / dispersable en agua se caracteriza además por su capacidad para emulsionar o dispersar una cera fundida en agua. En ciertas realizaciones, la dispersión o emulsión no presenta sustancialmente separación de fases por inspección visual durante al menos 10, 15, 20, 25 o 30 minutos, o incluso 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 12, 18, 24 horas después de mezclar la composición de polipéptido con el agente.

En ciertas realizaciones, la fracción insoluble en agua / dispersable en agua está sustancialmente libre de aminas primarias, ácidos carboxílicos, sales de amina y sales de carboxilato.

La fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua puede actuar como tensioactivo para un poliisocianato orgánico (por ejemplo, PMDI), reduciendo la tensión interfacial al punto donde el poliisocianato orgánico insoluble en agua se emulsiona fácilmente con aporte de energía mínimo, creando una emulsión de aceite en agua o de agua en aceite. Cuando el material de fuente es una sémola integral o un aislado de proteína derivada de soja, ricino o colza, puede obtenerse una emulsión estable usando proteína sustancialmente insoluble sin digerir (fraccionada). En ciertas realizaciones, puede lograrse una emulsión estable de poliisocianato (por ejemplo, PMDI) en agua cuando el polipéptido fraccionado aislado comprende una fracción insoluble en agua / dispersable en agua, tanto sola como en combinación con un componente soluble en agua. El nivel aceptable del componente soluble en agua dependerá en gran parte de las características de rendimiento del adhesivo que se necesitan para la aplicación de uso final. La mejor combinación global de propiedades de rendimiento de adhesivo (en términos de emulsión de PMDI, resistencia al pegado y resistencia al agua) se logra cuando se minimiza el nivel de la fracción soluble en agua, y cuando se maximiza el nivel de la fracción dispersable insoluble en agua. Por ejemplo, si se desean simultáneamente altas resistencias al pegado y altos grados de resistencia a la humedad de una formulación de adhesivo como se proporciona en el presente documento, la fracción insoluble en agua / dispersable en agua comprende entre aproximadamente 50 %-100 %, 50 %-80 %, 60 %-100 % o 60 %-90 % (peso/peso) de la composición de polipéptido aislada entera que se incorpora en la formulación de adhesivo.

En aplicaciones donde lograr altas resistencias al pegado y dispersibilidad de aceite (por ejemplo, PMDI) en agua son más importantes que maximizar la resistencia a la humedad, la fracción insoluble en agua / dispersable en agua opcionalmente comprende no menos de aproximadamente el 45 % de la composición de polipéptido aislada que se incorpora en la formulación de adhesivo. En ciertas circunstancias, por ejemplo, un adhesivo preparado con proteína de ricino digerido extraída de sémola de ricino, el proceso de aislar y digerir una proteína puede conducir a una composición de polipéptido que contiene implícitamente tanto fracciones solubles en agua como insolubles en agua

a relaciones suficientes para dispersar simultáneamente el aceite en agua mientras que da adhesivos de alta resistencia al pegado. El proceso de digerir una sémola integral puede conducir a una mezcla que incluye una composición de polipéptido que contiene implícitamente tanto fracciones solubles en agua como insolubles en agua a relaciones suficientes para dispersar simultáneamente el aceite en agua mientras que da adhesivos de alta resistencia al pegado (un ejemplo incluye adhesivos preparados con sémola de ricino integral digerida). Si el proceso de digestión o extracción no conduce a una composición de polipéptido que comprende implícitamente tanto fracciones solubles en agua como insolubles en agua a relaciones que son suficientes para dispersar simultáneamente el aceite en agua mientras que da adhesivos de alta resistencia al pegado, puede usarse una etapa de fraccionamiento adicional para aislar niveles suficientes de la fracción insoluble en agua / dispersable en agua de la composición de polipéptido, de manera que la relación de la fracción insoluble en agua con respecto a la fracción soluble en agua pueda ajustarse en el adhesivo formulado con el fin de lograr la combinación deseada de propiedades de uso final. En ciertas realizaciones, puede desearse obtener una composición de polipéptido aislada que contiene muy poca o nada de fracción de proteína soluble en agua, tal como mediante lavado con agua de sémola de planta, optimización del método de precipitación con ácido, o digestión enzimática para reducir la cantidad de proteína soluble en agua.

La composición de polipéptido aislada obtenida usando el método de lavado con agua puede contener una mezcla de i) fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua y ii) fracción de proteína soluble en agua. Dependiendo de la composición del material de fuente de proteína (por ejemplo, sémola de soja, sémola de soja o sémola de colza), la composición de polipéptido aislada obtenida usando el método de lavado con agua puede contener una cantidad suficiente de fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua para dispersar aceite o agua. Si, sin embargo, la composición de polipéptido aislada obtenida usando el método de lavado con agua contiene fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua insuficiente, entonces puede añadirse fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua de pureza más alta obtenida del método de precipitación con ácido a la composición de polipéptido aislada con el fin de aumentar la cantidad relativa de fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua.

En ciertas realizaciones, las fracciones de polipéptido usadas en las composiciones y métodos proporcionados en el presente documento pueden tener un peso molecular promedio en peso de entre aproximadamente 500 y 25.000 Dalton. Fracciones de polipéptido útiles pueden tener un peso molecular promedio en peso de entre aproximadamente 500 y 2.500 Dalton, entre aproximadamente 700 y 2.300 Da, entre aproximadamente 900 y 2.100 Da, entre aproximadamente 1.100 y 1.900 Da, entre aproximadamente 1.300 y 1.700 Da, o entre aproximadamente 1.000 y 1.300 Da, entre aproximadamente 2.000 y 2.500 Da, o entre aproximadamente 1.000 y 2.500 Da.

La composición de polipéptido aislada puede usarse para preparar composiciones de adhesivo, como se describe en el presente documento, combinándolas con un prepolímero reactivo. Pueden seleccionarse prepolímeros reactivos del grupo que consiste en un poliisocianato orgánico; un producto de reacción entre un poliisocianato orgánico y un polipéptido, un poliol, un poliol basado en amina, un compuesto que contiene amina, un compuesto que contiene hidroxilo, o una combinación de los mismos; un compuesto que contiene epoxi; un producto de reacción entre un compuesto que contiene epoxi y un polipéptido, un poliol, un poliol basado en amina, un compuesto que contiene amina, un compuesto que contiene hidroxilo, o una combinación de los mismos; un organosilano; un látex polimérico; un poliuretano; y una mezcla de los mismos.

Cuando se preparan los adhesivos, la composición de polipéptido aislada, en ciertas realizaciones, es capaz de dispersar el prepolímero reactivo en el medio acuoso para producir una dispersión estable o una emulsión estable. La dispersión o emulsión no presenta sustancialmente separación de fases por inspección visual durante al menos 5 minutos después de mezclar la composición de polipéptido aislada con el prepolímero reactivo. En ciertas realizaciones, la dispersión o emulsión no presenta sustancialmente separación de fases por inspección visual durante al menos 10, 15, 20, 25 o 30 minutos, o incluso 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 12, 18, 24 horas después de mezclar la composición de polipéptido aislada con el prepolímero reactivo.

En ciertas realizaciones, la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua proporciona una emulsión, dispersión o suspensión estable, por ejemplo, una emulsión, dispersión o suspensión acuosa, que comprende de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 90 % (peso/peso) de un aceite y de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 99 % (peso/peso) de una composición de polipéptido aislada, en las que la composición de polipéptido aislada produce una emulsión o dispersión estable del aceite en un medio acuoso. La emulsión, dispersión o suspensión acuosa comprende opcionalmente de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 50 % (peso/peso) de aceite y de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 99 % (peso/peso) de la composición de polipéptido aislada. El término "estable", cuando se usa en referencia a las emulsiones, suspensiones y dispersiones, se refiere a la capacidad de la fracción de polipéptido descrita en el presente documento para crear una emulsión cinéticamente estable durante la duración de la aplicación prevista de la dispersión o emulsión. Los términos "emulsión", "dispersión" y "suspensión" se usan indistintamente en el presente documento.

En ciertas realizaciones, la composición de polipéptido tiene un índice de polidispersidad (PDI) de entre aproximadamente 1 y 1,15. En ciertas realizaciones, el PDI de los adhesivos proporcionados creados usando los polipéptidos descritos en el presente documento es entre aproximadamente 1 y aproximadamente 3, entre 1 y 1,5, entre 1,5 y 2, entre 2 y 2,5, entre 2,5 y 3, entre 1 y 2, entre 1,5 y 2,5, o entre 2 y 3.

C. Caracterización de la fracción de proteína soluble en agua

Las fracciones de proteína soluble en agua, por ejemplo, las fracciones de proteína soluble en agua aisladas conforme al protocolo expuesto en la Figura 2, son sustancialmente o completamente solubles en agua.

Las fracciones de proteína soluble en agua tienen una o más de las seis siguientes características. (i) Una banda de absorción de amida-I entre aproximadamente 1633 cm^{-1} y 1680 cm^{-1} , como se ha determinado por FTIR de estado sólido. (ii) Una banda de amida-II entre aproximadamente 1522 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} como se ha determinado por FTIR de estado sólido. (iii) Dos bandas de absorción de la tensión N-H de la amida 1ª notorias en el intervalo de aproximadamente $3100\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ y en el intervalo de aproximadamente $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ como se ha determinado por FTIR de estado sólido. (iv) Un grupo notorio de núcleos de nitrógeno protonados definidos por los límites de desplazamiento químico de ^{15}N a aproximadamente 94 ppm y aproximadamente 100 ppm, y límites de desplazamiento químico de ^1H a aproximadamente 7,6 ppm y 8,1 ppm, como se ha determinado por RMN acoplada a protón nitrógeno bidimensional en estado en disolución. (v) Un peso molecular promedio de entre aproximadamente 600 y aproximadamente 2.500 Dalton, por ejemplo, como se ha determinado por MALDI. (vi) Una incapacidad para estabilizar una dispersión o emulsión de aceite en agua o de agua en aceite, donde los componentes agua y aceite de la mezcla forman una suspensión inestable en la que se separan macroscópicamente las fases en condiciones estáticas en el plazo de cinco minutos después de la mezcla. Esto puede probarse disolviendo o dispersando 14 partes (en peso) de una muestra de proteína de interés en 86 partes (en peso) de agua y entonces mezclando la disolución resultante con 14 partes (en peso) de aceite, por ejemplo, PMDI. En estas condiciones, una proteína soluble en agua se caracteriza por una incapacidad para estabilizar una emulsión de aceite en agua, donde los componentes de aceite y agua forman una suspensión inestable en la que se separan macroscópicamente las fases en condiciones estáticas en el plazo de cinco minutos después de la mezcla.

III. CONSIDERACIONES DE PREPOLÍMEROS

Cuando se preparan emulsiones, dispersiones y adhesivos adecuados, el componente de proteína (es decir, sémola de planta molida o composición de proteína aislada) descrito anteriormente en este documento puede combinarse con un prepolímero reactivo. Se entiende que el término "prepolímero" significa un compuesto, material o mezcla que es capaz de reaccionar con un componente de proteína descrito en el presente documento para formar un polímero adhesivo. Prepolímeros a modo de ejemplo incluyen, por ejemplo, prepolímeros basados en isocianato, polímeros basados en epoxi y prepolímeros de látex. Además, para ilustración, el término "prepolímero" incluye prepolímeros completos y prepolímeros parciales (denominados semiprepolímeros, pseudoprepolímeros o cuasiprepolímeros en ciertas realizaciones). Un ejemplo de un cuasiprepolímero es un producto terminado en NCO preparado a partir de un diisocianato y poliol en que el prepolímero es una mezcla de (i) un producto preparado a partir del diisocianato y poliol, y (ii) diisocianato sin reaccionar. Por otra parte, un ejemplo de un prepolímero completo es el producto formado haciendo reaccionar un isocianato con una mezcla de poliol particular de manera que haya isocianatos monoméricos sustancialmente no residuales en el producto acabado.

Un prepolímero basado en isocianato puede ser un poliisocianato orgánico, que puede ser (i) un poliisocianato (o diisocianato monomérico) que no ha reaccionado con otro compuesto, (ii) un poliisocianato modificado por diversas reacciones de auto-condensación conocidas de poliisocianatos, tales como modificación de carbodiimida, modificación de uretonimina, modificación de trímero (isocianurato) o una combinación de las mismas, mientras que el poliisocianato modificado todavía contiene grupos isocianato libres disponibles para reacción adicional, o (iii) el producto formado haciendo reaccionar una base de poliisocianato con un compuesto que tiene grupos funcionales nucleófilos capaces de reaccionar con un grupo isocianato. Compuestos a modo de ejemplo que contienen un grupo funcional nucleófilo capaz de reaccionar con un grupo isocianato incluyen un polipéptido (por ejemplo, una o más de las fracciones de proteína descritas en el presente documento), un poliol, un poliol basado en amina, un compuesto que contiene amina, un compuesto que contiene hidroxilo, compuesto que contiene ácido carboxílico, compuesto que contiene sal de carboxilato, o una combinación de los mismos. El término "poliisocianato" se refiere a especies de isocianato difuncional, especies de isocianato de funcionalidad más alta, y mezclas de los mismos.

Una característica deseable de un prepolímero basado en isocianato es que el prepolímero siguen siendo suficientemente estable durante el almacenamiento y uso, deseablemente líquido y de viscosidad razonable a temperaturas ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$), y contiene grupos isocianato libre (-NCO) que pueden participar en la formación de pegados adhesivos.

Como se observa anteriormente, el poliisocianato orgánico puede prepararse a partir de un "poliisocianato de base". El término "isocianato de base", como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto monomérico o polimérico que contiene al menos dos grupos isocianato. El compuesto particular usado como el poliisocianato de base puede seleccionarse de manera que se proporcione un adhesivo que tiene ciertas propiedades deseadas. Por ejemplo, puede seleccionarse poliisocianato de base basándose en la funcionalidad de isocianato promedio en número del compuesto. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, el poliisocianato de base puede tener una funcionalidad de isocianato promedio en número de 2,0 o superior, o superior a 2,1, 2,3 o 2,4. En ciertas realizaciones, la funcionalidad del grupo reactivo del componente de poliisocianato oscila de más de 1 a varios cientos, 2 a 20, o 2 a 10. En ciertas otras realizaciones, la funcionalidad del grupo reactivo del componente de poliisocianato es al menos 1,9. En ciertas otras realizaciones, la funcionalidad del grupo reactivo del componente de

poliisocianato es aproximadamente 2. Poliisocianatos comerciales típicos (que tienen una funcionalidad de grupos isocianato en el intervalo de 2 a 3) pueden ser compuestos puros, mezclas de compuestos puros, mezclas oligoméricas (siendo un ejemplo importante MDI polimérico), y mezclas de éstos.

5 Poliisocianatos de base útiles tienen, en una realización, un peso molecular promedio en número de aproximadamente 100 a aproximadamente 5.000 g/mol, de aproximadamente 120 a aproximadamente 1.800 g/mol, de aproximadamente 150 a aproximadamente 1.000 g/mol, de aproximadamente 170 a aproximadamente 700 g/mol, de aproximadamente 180 a aproximadamente 500 g/mol, o de aproximadamente 200 a aproximadamente 400 g/mol. En ciertas otras realizaciones, al menos el 80 por ciento en moles o, más del 95 por ciento en moles de los grupos isocianato de la composición de poliisocianato de base están unidos directamente a un grupo aromático. En ciertas
10 realizaciones, los adhesivos descritos en el presente documento tienen una concentración de grupos isocianato (-NCO) orgánicamente unidos libres en el intervalo de aproximadamente el 5 % al 35 % (peso/peso), aproximadamente el 7 % al 31 % (peso/peso), 10 % al 25 % (peso/peso), 10 % al 20 % (peso/peso), 15 % al 27 % (peso/peso).

15 En ciertas realizaciones, el poliisocianato de base es un poliisocianato aromático, tal como p-fenilendiisocianato; m-fenilendiisocianato; 2,4-toluenodiisocianato; 2,6-toluenodiisocianato; naftalenodiisocianatos; dianisidindiisocianato; polimetilfenilpolifenilpoliisocianatos; 2,4'-difenilmetanodiisocianato (2,4'-MDI); 4,4'-difenilmetanodiisocianato (4,4'-MDI); 2,2'-difenilmetanodiisocianato (2,2'-MDI); 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilendiisocianato; mezclas de éstos; y similares. En ciertas realizaciones, se utilizan polimetilfenilpolifenilpoliisocianatos (poliisocianatos de la serie MDI) que tienen una funcionalidad promedio en número superior a 2 como poliisocianato de base.

20 En ciertas realizaciones, el poliisocianato de base de MDI comprende un contenido combinado de 2,4'-MDI y 2,2'-MDI de inferior al 18,0 %, inferior al 15,0 %, inferior al 10,0 %, o inferior al 5,0 %.

25 En ciertas otras realizaciones, los isómeros de diisocianatos MDI, mezclas de estos isómeros con los propios polimetilfenilpolifenilpoliisocianatos trifuncionales o de funcionalidad más alta y derivados no de prepolímero de poliisocianatos de la serie MDI (tales como los derivados modificados con carbodiimida, uretonimina y/o isocianurato) se utilizan como poliisocianatos para su uso como el poliisocianato de base. En ciertas otras realizaciones, la composición de poliisocianato de base comprende un poliisocianato alifático (por ejemplo, en una cantidad menor), por ejemplo, un poliisocianato alifático que comprende un isoforondiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,4-ciclohexildiisocianato, o análogos saturados de los poliisocianatos aromáticos anteriormente mencionadas, o mezclas de los mismos.

30 En ciertas otras realizaciones, el poliisocianato de base comprende un poliisocianato polimérico, por ejemplo, una especie de difenilmetanodiisocianato polimérico (polimetilfenilpolifenilpoliisocianato) de funcionalidad 3, 4, 5 o mayor. En ciertas realizaciones, los poliisocianatos poliméricos de la serie MDI comprenden el poliisocianato RUBINATE-M®, o una mezcla de isómeros de diisocianatos MDI y oligómeros de funcionalidad más alta de la serie MDI. En ciertas realizaciones, el producto de poliisocianato de base tiene un contenido de -NCO libre de aproximadamente el
35 31,5 % en peso y una funcionalidad promedio en número de aproximadamente 2,7.

En ciertas realizaciones, los prepolímeros terminados en grupo isocianato son prepolímeros de uretano. Éstos pueden producirse haciendo reaccionar un compuesto con funcionalidad hidroxilo con un compuesto con funcionalidad isocianato. En ciertas otras realizaciones, se utilizan prepolímeros de alofanato. Los prepolímeros de alofanato normalmente requieren temperaturas más altas (o catalizadores de alofanato) para facilitar la reacción del
40 poliol con el poliisocianato para formar el prepolímero de alofanato.

Los poliisocianatos usados en las composiciones descritas pueden tener la fórmula $R(NCO)_n$, donde n es 2 y R puede ser un aromático, un cicloalifático, un alifático, teniendo cada uno de 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Ejemplos de poliisocianatos incluyen, pero no se limitan a, difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI), tolueno-2,4-diisocianato (TDI), tolueno-2,6-diisocianato (TDI), metilen-bis(4-ciclohexilisocianato (CHMDI), 3-isocianatometil-
45 3,5,5-trimetil-ciclohexilisocianato (IPDI), 1,6-hexanodiisocianato (HD1), naftaleno-1,5-diisocianato (NDI), 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, trifenilmetano-4,4',4''-triisocianato, difenilmetanodiisocianato polimérico (PMDI), m-xilenodiisocianato (XDI), 1,4-ciclohexildiisocianato (CHD1), isoforondiisocianato, isómeros, dímeros, trímeros y mezclas o combinaciones de dos o más de los mismos. El término "PMDI" engloba mezclas de PMDI en las que está presente MDI monomérico, por ejemplo 4,4'-, 2,2'- y/o 2,4'-MDI. PMDI se prepara, en una realización, por
50 fosgenación de PMDA correspondiente en presencia de un disolvente orgánico inerte. La PMDA se obtiene a su vez por medio de una condensación ácida de anilina-formaldehído que puede llevarse a cabo industrialmente tanto continuamente como discontinuamente. Las proporciones de difenilmetanodiaminas y las polifenilpolimetilfenilpoliaminas homólogas y su isomería posicional en la PMDA están controlados por selección de las relaciones de anilina, formaldehído y catalizador ácido, y también por medio de un perfil adecuado de temperatura y
55 tiempo de residencia. Se obtienen altos contenidos de 4,4'-difenilmetanodiamina junto con una proporción simultáneamente baja del isómero 2,4' de difenilmetanodiamina a escala industrial por el uso de ácidos minerales fuertes tales como ácido clorhídrico como catalizador en la condensación de anilina-formaldehído.

El polímero basado en epoxi puede ser un compuesto que contiene epóxido. Alternativamente, el polímero basado en epoxi puede ser un producto de reacción entre un epoxi y un polipéptido, un poliol, un poliol basado en amina, un compuesto que contiene amina, un compuesto que contiene hidroxilo, o una combinación de los mismos.

- 5 En ciertas realizaciones, la composición es una resina epoxi que comprende grupos epoxi libres. Alternativamente, la composición de resina epoxi se prepara combinando una composición de resina epoxi precursora con las composiciones de polipéptido aisladas y fraccionadas descritas en el presente documento. La composición de resina epoxi puede comprender derivados de proteínas digeridas como se describe en el presente documento.

- 10 Se refieren resinas epoxi a especies moleculares que comprenden dos o más grupos epóxido (oxirano) por molécula. Las resinas epoxi pueden contener mono-epóxidos como diluyentes reactivos, pero los principales constituyentes en peso de tales resinas son todavía especies difuncionales y/o de funcionalidad más alta (que contienen dos o más grupos epóxido por molécula).

- 15 Resinas epoxi útiles como resinas epoxi precursoras puede incluir aquellas que comprenden epóxido difuncional y/o especies de poliepóxido de funcionalidad más alta. Las resinas epoxi precursoras incluyen, pero no se limitan a, diglicidil éter de bisfenol-A, diglicidil éteres de alcoxilatos de bisfenol-A, resinas epoxi-novolaca, aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado, epiclorhidrina, una resina epoxi de tipo glicidil éter derivada de un polifenol mediante reacción con epiclorhidrina, y combinaciones de los mismos. En otra realización, las resinas epoxi precursoras se modifican combinándolas con las composiciones de polipéptido descritas en el presente documento, tanto en masa como en suspensión acuosa.

- 20 Las resinas epoxi modificadas pueden usarse en formulaciones de adhesivo activadas por mezcla de múltiples partes. Alternativamente, las formulaciones de múltiples partes pueden comprender poliisocianatos y/o curativos de epoxi basados en amina conocidos como componentes adicionales. Alternativamente, pueden usarse resinas epoxi modificadas con cualquier catalizador de curado u otros aditivos conocidos en la técnica de las resinas epoxi. Las composiciones de polipéptido descritas en el presente documento contienen grupos funcionales que reaccionan con grupos epóxido en la resina epoxi. El grado de esta reacción depende de las condiciones preparativas, uso o no uso de catalizadores, las resinas específicas y el componente de proteína descritos en el presente documento seleccionados, etc.

- 25 Puede prepararse un subconjunto importante de resinas epoxi haciendo reaccionar un poliol precursor con una epihalohidrina, tal como epiclorhidrina. Los productos de la reacción se llaman glicidil éteres (o algunas veces poliglicidil éteres o diglicidil éteres). En ciertas realizaciones, todos los grupos hidroxilo en los polioles precursores se convierten en los glicidil éteres correspondientes.

- 30 Una clase importante de resinas epoxi de tipo glicidil éter derivan de polifenoles, mediante reacción con epiclorhidrina. Los polifenoles de partida son fenoles difuncionales o de funcionalidad más alta. Ejemplos industrialmente importantes de este tipo de resina epoxi comprenden, por ejemplo, diglicidil éter de bisfenol-A (también conocido como DGEBA); diglicidil éter de 2,6,2',6'-tetraclorobisfenol A; diglicidil éter de bisfenol-F (DGEBF); resinas novolaca epoxidadas; mezclas de estos, y similares.

También pueden usarse análogos parcialmente o completamente saturados (hidrogenados) de estas resinas epoxi. Un ejemplo no limitante de una resina epoxi saturada conocida de este tipo es DGEBA-H, que es el análogo alifático completamente hidrogenado (saturado de anillos) de DGEBA.

- 40 También pueden hacerse reaccionar aminas, que contienen átomos de hidrógeno activos, con epiclorhidrina para formar resinas epoxi. Ejemplos de estos tipos de resinas incluyen, por ejemplo, N,N,N',N'-tetraglicidildifenilmetanodiamina (tal como el isómero 4,4'); p-glicidiloxi-N,N-diglicidilalanina; N,N-diglicidilalanina; mezclas de éstos; y similares.

- 45 Compuestos de nitrógeno heterocíclicos que contienen átomos de hidrógeno activos pueden asimismo convertirse en las resinas epoxi correspondientes mediante reacción con epiclorhidrina. Ejemplos no limitantes de tales resinas incluyen, por ejemplo, N,N',N''-triglicidilisocianurato; N,N'-diglicidil-5,5-dimetilhidantoína; mezclas de éstos; y similares.

- 50 Se conocen muchos otros tipos de resinas epoxi que no se preparan haciendo reaccionar un precursor de hidrógeno activo con una epihalohidrina. Ejemplos no limitantes de estos tipos de resinas epoxi, conocidos en la técnica, incluyen, por ejemplo, diepóxido de dicitlopentadieno (también conocido como dióxido de DCPD), diepóxido de vinilciclohexeno (dióxido), aceites vegetales poliinsaturados epoxidados (tales como aceite de linaza epoxidado, aceite de soja epoxidado, etc.), resinas de polidieno epoxidado (tales como polibutadienos epoxidados), 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metilciclohexanocarboxilato, mezclas de éstos, y similares. En principio, cualquier molécula precursora que contenga dos o más unidades de insaturación "C=C" alifática reactiva por molécula podría convertirse en una resina epoxi.

- 55 Debe entenderse que cualquiera de las resinas epoxi de base conocidas en la técnica, tales como aquellas enumeradas anteriormente, se modifican frecuentemente con diluyentes, flexibilizantes y/u otros aditivos. La posibilidad opcional de uso de uno o más modificadores o aditivos conocidos en la técnica, además de los derivados

de proteína requeridos, está dentro del nivel de experiencia en la materia. Aquellos expertos en la materia de la formulación de sistemas adhesivos usando resinas epoxi apreciarán cómo y cuándo usar aditivos y modificadores opcionales conocidos.

- 5 Además, los prepolímeros pueden incluir uno, dos o más compuestos de poliol. Compuestos de poliol a modo de ejemplo incluyen un alcoxilato de amina, polioxipropilenglicol, propilenglicol, polioxietilenglicol, politetrametilenglicol, polietilenglicol, propanodiol, glicerina, o una mezcla de los mismos.

- 10 Polioles útiles en preparar los adhesivos descritos en el presente documento incluyen todos los polioles conocidos, por ejemplo, polioles usados en la técnica de los poliuretanos. En ciertas realizaciones, el poliol comprende grupos hidroxilo primarios y/o secundarios (es decir, -OH). En ciertas otras realizaciones, el poliol comprende al menos dos grupos hidroxilo primarios y/o secundarios (es decir, -OH) por molécula. Pueden usarse alcoholes monofuncionales (tales como alcoholes alifáticos, alcoholes aromáticos, o monómeros con funcionalidad hidroxilo tales como acrilatos con funcionalidad hidroxilo (para dar materiales curables por UV o térmicamente curables) para terminar un grupo isocianato. En ciertas otras realizaciones, el poliol comprende una funcionalidad de grupo hidroxilo (es decir, -OH) entre 1,6 y 10, entre 1,7 y 6, entre 2 y 4, o entre 2 y 3. En ciertas otras realizaciones, el intervalo de peso molecular promedio en peso para los polioles opcionales es de 100 a 10.000 g/mol, de 400 a 6.000 g/mol, o de 800 a 6.000 g/mol.

En ciertas otras realizaciones, polioles útiles son poliolésteres o polioléteres, tales como un polioléter alifático. Un polioléter alifático a modo de ejemplo es polioxipropilenglicol, con un peso molecular promedio en número en el intervalo de 1.500 a 2.500 g/mol.

- 20 En ciertas realizaciones, la cantidad total de todo el poliol, o polioles, en el componente reactivo de isocianato es del 1 % al 80 %, o del 3 % al 70 %, o del 5 % al 60 % en peso del total.

En ciertas otras realizaciones, pueden usarse alcanolaminas que comprenden grupos amina primaria, secundaria y/o terciaria.

- 25 En ciertas realizaciones, látex poliméricos dispersables en agua útiles puede incluir látex de polimetilmetacrilato y sus copolímeros, látex de polimetacrilato y sus copolímeros, látex de poli(cloruro de vinilo) y sus copolímeros, látex de poli(acetato de vinilo) y sus copolímeros, poli(alcohol vinílico) y sus copolímeros, etc.

- Además, como se trata anteriormente, las especies de prepolímero pueden comprender un isocianato terminado. Aquí, por ejemplo, se hace reaccionar un poliol con la composición de poliisocianato de base antes de o durante la mezcla con las fracciones de polipéptido en el presente documento. Aquellos expertos en la materia reconocerán muchas variaciones del uso de prepolímeros opcionales en la preparación de composiciones de adhesivo para madera.

- 35 La cantidad de prepolímero reactivo usada en las composiciones de adhesivo puede seleccionarse basándose en las propiedades deseadas de la composición de adhesivo. Por ejemplo, cuando se optimiza la viscosidad de un adhesivo de una parte, la relación de prepolímero (por ejemplo, PMDI, epoxi y similares) con respecto a componente de proteína (es decir, sémola de planta molida o composición de polipéptido aislada) puede ser de aproximadamente 10:1 y 4:1 con el fin de formar una composición de adhesivo que es relativamente menos viscosa. Alternativamente, para un adhesivo de dos partes, la relación de prepolímero (por ejemplo, PMDI, epoxi y similares) con respecto a componente de proteína puede ser de aproximadamente 1:20 a 3:2.

IV. AGENTE SECUESTRANTE DE FORMALDEHÍDO

- 40 Se describen en la bibliografía una variedad de agentes secuestrantes de formaldehído y se contempla que son susceptibles para la presente invención. Diferentes agentes secuestrantes de formaldehído tienen diferentes perfiles de reactividad, y puede seleccionarse un agente secuestrante de formaldehído particular (por ejemplo, $\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2$, $\text{Me}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2$ o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$) para optimizar las propiedades de rendimiento de la composición de adhesivo y/o composición de aglutinante formada por el adhesivo. Por consiguiente, en ciertas realizaciones, el agente secuestrante de formaldehído tiene la fórmula RNH_2 , R_2NH , $\text{RC}(\text{O})\text{NH}_2$, $\text{RN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, $\text{R}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2$ o $\text{RN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{R}$, en las que R representa independientemente para cada aparición H, alquilo, arilo o aralquilo. En ciertas realizaciones, el agente secuestrante de formaldehído tiene la fórmula $\text{RN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{R}$, en la que R representa independientemente para cada aparición H, alquilo, arilo o aralquilo. En ciertas otras realizaciones, el agente secuestrante de formaldehído es $\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2$, $\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{Me}$, $\text{MeN}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{Me}$, $\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, CH_3NH_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ o $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$. En otras realizaciones más, el agente secuestrante de formaldehído es $\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2$.

- 55 El término "alquilo", como se usa en el presente documento, se refiere a un hidrocarburo saturado lineal o ramificado, tal como un grupo lineal o ramificado de 1-12, 1-10 o 1-6 átomos de carbono, referido en el presente documento como alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, respectivamente. Grupos alquilo a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, isopropilo, 2-metil-1-propilo, 2-metil-2-propilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-3-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-

pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, butilo, isobutilo, t-butilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, etc.

El término "arilo", como se usa en el presente documento, se refiere a se refiere a un sistema de anillos aromáticos mono-, bi-, u otros multi-carbocíclicos. A menos que se especifique lo contrario, el anillo aromático está opcionalmente sustituido en una o más posiciones de anillo con sustituyentes seleccionados de alcanoilo, alcoxi, alquilo, alquenoilo, alquinilo, amido, amidino, amino, arilo, arilalquilo, azido, carbamato, carbonato, carboxi, ciano, cicloalquilo, éster, éter, formilo, halógeno, haloalquilo, heteroarilo, heterocicilo, hidroxilo, imino, cetona, nitro, fosfato, fosfonato, fosfinato, sulfato, sulfuro, sulfonamido, sulfonilo y tiocarbonilo. El término "arilo" también incluye sistemas de anillos policíclicos que tienen dos o más anillos cíclicos en los que dos o más carbonos son comunes a dos anillos contiguos (los anillos son "anillos condensados"), en los que al menos uno de los anillos es aromático, por ejemplo, los otros anillos cíclicos pueden ser cicloalquilo, cicloalquenoilo, cicloalquinilo y/o arilos. Grupos arilo a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, fenilo, toliilo, antracenoilo, fluorenilo, indenilo, azulenoilo y naftilo, además de restos carbocíclicos benzocondensados tales como 5,6,7,8-tetrahidronaftilo. En ciertas realizaciones, el grupo arilo no está sustituido, es decir, está sin sustituir.

El término "aralquilo", como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo arilo que tiene al menos un sustituyente alquilo, por ejemplo -aril-alquil-. Grupos aralquilo a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, arilalquilo, que tienen un sistema de anillos aromáticos monocíclicos, en el que el anillo comprende 6 átomos de carbono. Por ejemplo, "fenilalquilo" incluye fenil-alquilo C₄, bencilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo, etc.

La cantidad de agente secuestrante de formaldehído en la formulación de adhesivo puede ajustarse para optimizar las propiedades de rendimiento de la composición de adhesivo y/o composición de aglutinante formada por el adhesivo. En ciertas realizaciones, la relación molar de agente secuestrante de formaldehído con respecto a prepolímero reactivo es al menos aproximadamente 0,1:1, al menos aproximadamente 0,5:1, al menos aproximadamente 1:1, al menos aproximadamente 2:1, al menos aproximadamente 3:1, al menos aproximadamente 4: 1 o al menos aproximadamente 5: 1. En ciertas realizaciones, la relación molar de agente secuestrante de formaldehído con respecto a prepolímero reactivo está en el intervalo de aproximadamente 0,01: a aproximadamente 0,5:1, de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 5:1, o de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 4:1. En otras realizaciones más, la relación molar de agente secuestrante de formaldehído con respecto a prepolímero reactivo es al menos 0,05:1. En otras realizaciones más, la relación molar de agente secuestrante de formaldehído con respecto a prepolímero reactivo es al menos 5:1.

En ciertas realizaciones, el agente secuestrante de formaldehído está presente en una cantidad de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 50 % (peso/peso), de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 30 % (peso/peso), de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 20 % (peso/peso), de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 50 % (peso/peso), de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 30 % (peso/peso), de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 20 % (peso/peso), de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 50 % (peso/peso), de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 30 % (peso/peso), o de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 20 % (peso/peso) de la composición de adhesivo. En ciertas otras realizaciones, el agente secuestrante de formaldehído está presente en una cantidad de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 50 % (peso/peso) de la composición de adhesivo. En otras realizaciones más, el agente secuestrante de formaldehído está presente en una cantidad de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 30 % (peso/peso) de la composición de adhesivo.

V. ADITIVOS ADICIONALES

Se entiende que la fracción de polipéptido, el prepolímero, o mezclas formadas a partir de estos componentes, pueden mezclarse con uno o más aditivos dependiendo del uso previsto. Aditivos a modo de ejemplo incluyen catalizadores, agentes de pegajosidad, sustancias de relleno, cargas, agentes viscosificantes, tensioactivos, promotores de la adhesión, antioxidantes, agentes antiespumantes, agentes antimicrobianos, agentes antibacterianos, fungicidas, pigmentos, partículas inorgánicas, gelificantes, agentes de reticulación, agentes que mejoran la resistencia a la humedad, moduladores del pH y promotores de separación del material compuesto.

En ciertas realizaciones, el aditivo es un aditivo dispersable en agua o un aditivo soluble en agua. Aditivos solubles en agua incluyen compuestos con funcionalidad hidroxilo o funcionalidad amina (tales como glicerina, propilenglicol, polipropilenglicol, polietilenglicol, trimetilolpropano y sus aductos, fenoles, polifenoles, etc.) capaces de reaccionar con un isocianato polimérico, por ejemplo, PMDI. Un beneficio de uso de glicerina y diversos polioles de baja viscosidad es que permiten usar menos agua en la composición de adhesivo. El reducir la cantidad de agua, mientras que se retiene una composición de adhesivo de baja viscosidad, reduce deseablemente el riesgo de que el material compuesto formado a partir de la misma se dañe por el vapor generado durante la formación del material compuesto a alta temperatura.

En ciertas otras realizaciones, el aditivo es un diluyente reductor de la viscosidad inerte no volátil (por ejemplo, que tiene un punto de ebullición superior a aproximadamente 180 °C a 760 mmHg). En todavía otras realizaciones, el aditivo es un antioxidante, agente antiespumante, agente antibacteriano, fungicida, pigmento, agente viscosificante, gelificante, agente aerosolizante, partícula inorgánica (por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de hierro amarillo, óxido

de hierro rojo, óxido de hierro negro, óxido de cinc, óxido de aluminio, aluminio trihidratado, carbonato cálcico), arcilla tal como montmorillonita, un agente humectante, y similares.

- En ciertas realizaciones, el aditivo es un agente que mejora la resistencia a la humedad. En ciertas otras realizaciones, el aditivo es un promotor de separación del material compuesto (tal como un promotor de separación del material compuesto seleccionado del grupo que consiste en un ácido alcanoico C₁₀₋₂₅, una sal de un ácido alcanoico C₁₀₋₂₅, un ácido alquenoico C₁₀₋₂₅, una sal de un ácido alquenoico C₁₀₋₂₅ y una silicona). En ciertas otras realizaciones, el aditivo es un modulador del pH.

Clases de aditivos a modo de ejemplo se describen en más detalle en las secciones a continuación.

Catalizador

- Catalizadores a modo de ejemplo incluyen, por ejemplo, una amina primaria, una amina secundaria, una amina terciaria, un compuesto organometálico, o una combinación de los mismos. Aminas primarias a modo de ejemplo incluyen, por ejemplo, metilamina, etilamina, propilamina, ciclohexilamina y bencilamina. Aminas secundarias a modo de ejemplo incluyen, por ejemplo, dimetilamina, dietilamina y diisopropilamina. Aminas terciarias a modo de ejemplo incluyen, por ejemplo, diazabiciclooctano (Dabco), trietilamina, dimetilbencilamina, bis-dimetilaminoetil éter, tetrametilguanidina, bis-dimetilaminometilfenol, 2,2'-dimorfolinodietil éter, 2-(2-dimetilaminoetoxi)-etanol, 2-dimetilaminoetil-3-dimetilaminopropil éter, bis-(2-diaminoetil)-éter, N,N-dimetilpiperazina, N-(2-hidroxi-etoxietil)-2-azanorbornano, Tacat DP-914 (Texaco Chemical), Jeffcat[®], N,N,N,N-tetrametilbutano-1,3-diamina, N,N,N,N-tetrametilpropano-1,3-diamina, N,N,N,N-tetrametilhexano-1,6-diamina, 2,2'-dimorfolinodietil éter (DMDEE), o una mezcla de los mismos. Compuestos organometálicos a modo de ejemplo incluyen, por ejemplo, mercaptida de di-n-octil-estaño, maleato de dibutil-estaño, diacetato, dilaurato, dicloruro, mercaptida de bis-dodecilo, acetato de estaño (II), hexoato de etilo y hexoato de dietilo, 2,4-pentanodionato de Fe⁺³ (FeAcAc), o feniletilditiocarbamato de plomo.

En ciertas otras realizaciones, el catalizador es un acetilacetato de metal de transición, por ejemplo, un compuesto de acetilacetato que comprende hierro, cobre o níquel. En ciertas realizaciones, el acetilacetato de metal de transición comprende una amina terciaria, por ejemplo, 2,2'-dimorfolinodietil éter.

- La cantidad de catalizador usada en la composición de adhesivo puede variarse con el fin de optimizar las características del adhesivo. En ciertas realizaciones, el catalizador está presente en menos del 1 % (peso/peso), 0,5 % (peso/peso) o 0,1 % (peso/peso) de la composición de adhesivo. En ciertas otras realizaciones, el catalizador está presente en un intervalo del 0,001 % (peso/peso) al 0,75 % (peso/peso), 0,001 % (peso/peso) al 0,01 % (peso/peso), 0,01 % (peso/peso) al 0,05 % (peso/peso), o 0,05 % (peso/peso) al 0,5 % (peso/peso) de la composición de adhesivo.

Agente de pegajosidad

- Agentes de pegajosidad a modo de ejemplo incluyen, por ejemplo, glicerina, jarabe de maíz, aceite de soja, un polialqueno (C₂-C₆), aceite mineral, un copolímero de etileno/propileno/estireno, un copolímero de butileno/etileno/estireno, o una mezcla de uno o más de los anteriores. En ciertas realizaciones, el aditivo es polibuteno. En ciertas realizaciones, el polibuteno tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 200 g/mol a aproximadamente 20.000 g/mol, de aproximadamente 200 g/mol a aproximadamente 10.000 g/mol, de aproximadamente 200 g/mol a aproximadamente 5.000 g/mol, de aproximadamente 200 g/mol a aproximadamente 2.000 g/mol, de aproximadamente 200 g/mol a aproximadamente 1.000 g/mol, de aproximadamente 500 g/mol a aproximadamente 2.000 g/mol, o de aproximadamente 500 g/mol a aproximadamente 1.000 g/mol. Otros agentes de pegajosidad incluyen un sólido seleccionado del grupo que consiste en una resina de terpeno, un derivado de éster de colofonia y un derivado basado en hidrocarburo. Cuando el agente de pegajosidad es un sólido, el agente de pegajosidad puede opcionalmente disolverse previamente en una fase de aceite de la composición de adhesivo (por ejemplo, en PMDI). Alternativamente, el agente de pegajosidad sólido puede fundirse previamente y dispersarse en agua por medio del componente de proteína, o el agente de pegajosidad sólido puede molerse y dispersarse como partículas finas directamente en la composición de adhesivo.

Sustancia de relleno

- Sustancias de relleno a modo de ejemplo incluyen, por ejemplo, sustancias de relleno inertes o sustancias de relleno activas. En ciertas realizaciones, la sustancia de relleno inerte es materia en partículas vegetal, aceite vegetal, aceite mineral, ésteres dibásicos, carbonato de propileno, hidrocarburos de petróleo aromáticos modificados no reactivos, aceite de soja, aceite de ricino, y en general cualquier líquido que contenga hidrógeno no activo que pueda incorporarse en un adhesivo basado en isocianato. Otra sustancia de relleno inerte es cualquier sólido que contenga hidrógeno no activo que es soluble, por ejemplo, soluble en aceite o soluble en agua. La sustancia de relleno activa puede ser un monómero de pirrolidona o polímeros, un monómero de oxizolidona o polímeros, un aceite epoxidado, o un aceite insaturado, tal como aceite de linaza. Otra sustancia de relleno activa es un monómero de vinilo o mezcla de monómeros de vinilo.

Tensioactivos y promotores de la adhesión

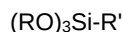
Tensioactivos a modo de ejemplo incluyen, por ejemplo, tipos monoméricos, tipos poliméricos, o mezclas de los mismos. Promotores de la adhesión a modo de ejemplo incluyen, por ejemplo, organosilanos y titanatos.

Agentes antimicrobianos

- 5 Se contemplan agentes antimicrobianos conocidos en la técnica que no reaccionan sustancialmente con PMDI para su uso en las composiciones de adhesivo y materiales compuestos descritos en el presente documento. Un agente antimicrobiano a modo de ejemplo es polímeros de polialquilenglicol, tales como polipropilenglicol.

Agente de reticulación

- 10 En otras realizaciones, el aditivo puede ser un agente de reticulación, por ejemplo, un agente de reticulación que puede usarse para pegar material lignocelulósico a vidrio. Agentes de reticulación a modo de ejemplo incluyen un organosilano, tal como dimetildiclorosilano (DMDCS), alquiltriclorosilano, metiltriclorosilano (MTCS), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (AAPS), o una combinación de los mismos. En otras realizaciones, las fracciones de polipéptido se combinan con un organosilano para formar un adhesivo para pegar uno o más sustratos juntos en cualquier combinación, incluyendo dichos sustratos vidrio, papel, madera, cerámica, acero, aluminio, cobre, latón, etc. El término "organosilano" se refiere a cualquier grupo de moléculas que incluyen monómeros, monómeros hidrolizados, dímeros hidrolizados, oligómeros, y productos de condensación de un trialcoxisilano que tiene una fórmula general:



- 20 donde R es preferentemente un grupo propilo, etilo, metilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, t-butilo o acetilo, y R' es un grupo organofuncional donde la funcionalidad puede incluir un grupo aminopropilo, un grupo aminoetilaminopropilo, un grupo alquilo, un grupo vinilo, un grupo fenilo, un grupo mercapto, un grupo estilamino, un grupo metacriloxipropilo, un grupo glicidoxi, un grupo isocianato, u otros.

- 25 Similarmente, también puede emplearse un bis-trialcoxisilano que tiene la fórmula general $(RO)_3Si-R'-Si(OR)_3$ como "organosilano" tanto solo como en combinación con un trialcoxisilano, donde R es preferentemente un grupo propilo, etilo, metilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, t-butilo o acetilo, y R' es un resto organofuncional de unión que puede contener funcionalidad seleccionado del grupo que consiste en grupos amino, grupos alquilo, grupos vinilo, grupos fenilo, grupos mercapto, y otros. Similarmente, también puede emplearse un tetraalcoxisilano que tiene la fórmula general $(RO)_4Si$ como "organosilano" tanto solo como en combinación con un trialcoxisilano, o un bis-trialcoxisilano, donde R es preferentemente un grupo propilo, etilo, metilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, t-butilo o acetilo.

Agente que mejora la resistencia a la humedad

- 35 Agentes que mejoran la resistencia a la humedad se refieren a aquellos materiales que, cuando se añaden a las composiciones de adhesivo descritas en el presente documento, mejoran la capacidad de un material compuesto de madera formado a partir del adhesivo para ser resistente al agua, es decir, no absorber agua. Tipos a modo de ejemplo de agentes que mejoran la resistencia a la humedad incluyen compuestos de poliol fluorado, siliconas, siloxanos (incluyendo polímeros de siloxano funcionalizados, tales como polímeros de siloxano terminados con hidroxilo o polímeros de hidroxialquilquilsiloxano), polímeros de poliolefina, cera (por ejemplo, ácidos grasos (tales como un ácido alquilcarboxílico), sales de un ácido graso (por ejemplo, una sal de metal alcalino de un ácido alquilcarboxílico), ésteres de un ácido graso (por ejemplo, un éster alquílico de un ácido carboxílico, un éster arílico de un ácido carboxílico, un éster alquílico de un ácido alcanoico o un éster arílico de un ácido alcanoico), alcoholes grasos, mezclas de hidrocarburos hidrófobos, emulsiones basadas en agua que contienen hidrocarburos hidrófobos dispersos en ellas, una cera de hidrocarburo, una cera de fluoroalquilfosfato, una cera de hidrocarburo fluorado y una cera funcionalizada con fluoroalquilo) y aceites hidrófobos. Otro agente que mejora la resistencia a la humedad es una silicona fluorada. Cuando un agente que mejora la resistencia a la humedad está presente en una composición de adhesivo, está deseablemente presente en una cantidad eficaz para aumentar la resistencia a la humedad (por ejemplo, un aumento en la resistencia a la humedad de al menos aproximadamente el 2 %, 5 %, 10 % o el 20 % en comparación con la resistencia a la humedad de un material compuesto formado a partir de una composición de adhesivo que carece del agente que mejora la resistencia a la humedad).

- 50 Agentes que mejoran la resistencia a la humedad pueden estar presentes en el material compuesto final a un porcentaje en peso en el intervalo de aproximadamente el 0,01 % (peso/peso) a aproximadamente el 5 % (peso/peso), aproximadamente el 0,01 % (peso/peso) a aproximadamente el 2 % (peso/peso), aproximadamente el 0,01 % (peso/peso) a aproximadamente el 1 % (peso/peso), aproximadamente el 0,01 % (peso/peso) a aproximadamente el 0,5 %, aproximadamente el 0,1 % (peso/peso) a aproximadamente el 2 % (peso/peso), (peso/peso), aproximadamente el 0,1 % (peso/peso) a aproximadamente el 1 % (peso/peso), (peso/peso), aproximadamente 0,5 % (peso/peso) a aproximadamente el 1 % (peso/peso).

Un compuesto de poliol fluorado a modo de ejemplo es el poliol fluorado FluoroLink D-10 que está comercialmente disponible de Solvay Solexis, Inc. Siliconas a modo de ejemplo incluyen Dow Corning FS-1265 Fluid, 300 cST (trifluoropropilmeticona) de Dow Corning) y T-Sil-6011 SE Emulsion (60 % de sólidos), de Siovation, Inc., que es una emulsión que contiene 60 % en peso/peso de siliconas. La silicona puede estar orgánicamente modificada, tal como alquil C₂₀₋₂₄-meticona, alquil C₂₄₋₂₈-meticona, alquil C₃₀₋₄₅-meticona, estearildimeticona, bifenildimeticona, estearoxidimeticona, alquil C₂₀₋₂₄-dimeticona o alquil C₂₄₋₂₈-dimeticona.

Tipos a modo de ejemplo de polímeros de siloxano funcionalizados incluyen (1) un polímero de siloxano terminado con hidroxilo tal como polidimetilsiloxano terminado con hidroxilo (por ejemplo, T-Sil-80, un polidimetilsiloxano terminado con hidroxilo lineal Siovation, Inc.), (2) un hidroxilalquilpolidimetilsiloxano (por ejemplo, fluido de silicona funcionalizada Tego Protect-5000 comercialmente disponible de Evonik Tego Chemie GmbH), y (3) un siloxano fluorado. Ceras a modo de ejemplo incluyen Hexion EW-58H; BE Square 165 Amber Petroleum Microcrystalline Wax comercialmente disponible de Baker Hughes, Inc., que es una mezcla que comprende hidrocarburos parafínicos, isoparafínicos y nafténicos; Masurf FS 115 Emulsion (una dispersión de cera de fluoroalquilfosfato en agua -- 28 % de sólidos) comercialmente disponible de Mason Chemical Company; cera carnauba; cera candelilla; cera de Japón; cera de abeja; cera de salvado de arroz; cera montana; parafina; ceresina; lanolina; ozoquerita; cera residual (que es cera semi-refinada que tiene un contenido de aceite de hasta aproximadamente el 30 por ciento en masa y frecuentemente se produce por enfriamiento y destilado de cera de prensado en filtro con disolvente); cera de polietileno; un ácido graso o sal del mismo (por ejemplo, ácido alcanoico C₁₀₋₂₅, una sal de un ácido alcanoico C₁₀₋₂₅, un ácido alquenoico C₁₀₋₂₅, una sal de un ácido alquenoico C₁₀₋₂₅; tal como ácido esteárico, estearato de cinc o ácido láurico), un éster graso (por ejemplo, un éster de un ácido alcanoico C₁₀₋₂₅ o ácido alquenoico C₁₀₋₂₅); o alcohol graso (por ejemplo, hidroxialcano C₁₀₋₂₅ o hidroxialqueno C₁₀₋₂₅).

Polímeros hidrófobos a modo de ejemplo incluyen una poliolefina (por ejemplo, polietileno, polipropileno, polibutileno, poliestireno, copolímeros de los anteriores, copolímero de polietileno/poli(acetato de vinilo) y copolímero de polietileno/ácido poliacrílico).

Aceites hidrófobos a modo de ejemplo incluyen lecitina de soja, aceite de ricino y un líquido de hidrocarburo fluorado.

En ciertas realizaciones, el agente que mejora la resistencia a la humedad es un agente de polímero que mejora la resistencia a la humedad, un agente de cera que mejora la resistencia a la humedad, o una mezcla de los mismos. En ciertas otras realizaciones, el agente que mejora la resistencia a la humedad es una silicona, un siloxano, un poliol fluorado, un éster de fluoroalquilfosfato, un éster fluoroalquilcarboxílico, una sal de un ácido fluoroalcanoico, una cera que mejora la resistencia a la humedad, o una mezcla de los mismos. En ciertas otras realizaciones, el agente que mejora la resistencia a la humedad es una cera que mejora la resistencia a la humedad, tal como una mezcla de hidrocarburos hidrófobos, emulsiones basadas en agua que contienen hidrocarburos hidrófobos dispersos en ellas, una cera de fluoroalquilfosfato, una cera de hidrocarburo fluorado o una cera funcionalizada con fluoroalquilo. En ciertas otras realizaciones, el agente que mejora la resistencia a la humedad es una silicona, un siloxano, un poliol fluorado, un éster de fluoroalquilfosfato o un éster fluoroalquilcarboxílico. En ciertas otras realizaciones, el agente que mejora la resistencia a la humedad es una silicona, un siloxano, un poliol fluorado, un éster de fluoroalquilfosfato, un éster fluoroalquilcarboxílico, una sal de un ácido fluoroalcanoico, o una mezcla de los mismos. En ciertas otras realizaciones, el agente que mejora la resistencia a la humedad es una silicona, un siloxano, un poliol fluorado, un éster de fluoroalquilfosfato, un éster fluoroalquilcarboxílico, o una cera que mejora la resistencia a la humedad. En ciertas otras realizaciones, el agente que mejora la resistencia a la humedad es un poliol fluorado, una silicona, un siloxano, o cera que mejora la resistencia a la humedad. En todavía otras realizaciones, el agente que mejora la resistencia a la humedad es una mezcla que comprende hidrocarburos hidrófobos.

El término "éster de fluoroalquilfosfato", como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto que comprende un grupo fosfato unido a al menos un grupo fluoroalquilo, tal como se representa por $P(O)(OR^1)(OR^2)_2$, en la que R^1 es un grupo fluoroalquilo, y R^2 representa independientemente para cada aparición hidrógeno, alquilo, fluoroalquilo, arilo, aralquilo, heteroalquilo, heteroarilo, heteroaralquilo, un metal alcalino, amonio, o una amina cuaternaria, o dos apariciones de R^2 se toman conjuntamente para formar un metal alcalinotérreo.

Modulador del pH

El modulador del pH puede ser un ácido o base. En ciertas realizaciones, el modulador del pH es hidróxido de metal alcalino (por ejemplo, hidróxido sódico) o una sal de metal alcalino de un compuesto orgánico de carboxilato (por ejemplo, una sal de metal alcalino de citrato, tal como citrato de di-sodio).

Promotor de separación del material compuesto

El promotor de separación del material compuesto actúa facilitando la separación del material compuesto de madera del aparato de prensa usado para preparar el material compuesto. En ausencia de un promotor de separación del material compuesto, ciertos materiales compuestos pueden pegarse al aparato de prensa, dificultando separar el material compuesto del aparato de prensa. El promotor de separación del material compuesto resuelve este problema facilitando la separación del material compuesto de madera. Promotores de separación del material

compuesto a modo de ejemplo incluyen siliconas (por ejemplo, las siliconas descritas anteriormente), ácidos grasos, una sal de un ácido graso, ceras y compuestos de amida. Ácidos grasos o sales de los mismos a modo de ejemplo incluyen un ácido alcanoico C₁₀₋₂₅, una sal de un ácido alcanoico C₁₀₋₂₅, un ácido alquenoico C₁₀₋₂₅, una sal de un ácido alquenoico C₁₀₋₂₅; por ejemplo, ácido esteárico, estearato de cinc, ácido láurico, ácido oleico o una sal de los mismos (tales como una sal de metal alcalino de ácido oleico, tal como oleato de potasio). Se entiende que también puede usarse una mezcla de dos o más de los promotores de separación del material compuesto a modo de ejemplo anteriormente mencionados en las composiciones de adhesivo en el presente documento. Un compuesto de amida a modo de ejemplo es *N,N'*-etilénbisestearamida. Ceras a modo de ejemplo incluyen aquellas descritas anteriormente para el agente que mejora la resistencia a la humedad, y en particular, Hexion EW-58H; E Square 165 Amber Petroleum Microcrystalline Wax comercialmente disponible de Baker Hughes, Inc.; y Masurf FS 115 Emulsion (28 % de sólidos) comercialmente disponible de Mason Chemical Company. Una ventaja adicional del componente de proteína en la composición de adhesivo es que puede facilitar la dispersión del promotor de separación del material compuesto - esta característica permite usar menos promotor de separación del material compuesto en la composición de adhesivo y producto compuesto final. El reducir la cantidad de promotor de separación del material compuesto es ventajoso para agentes que son relativamente más caros, tales como ciertos promotores de separación del material compuesto de silicona.

En ciertas realizaciones, el promotor de separación del material compuesto es una silicona.

Además, en ciertas realizaciones, un promotor de separación del material compuesto está presente en el material compuesto final a un porcentaje en peso en el intervalo de aproximadamente el 0,01 % (peso/peso) a aproximadamente el 5 % (peso/peso), aproximadamente el 0,01 % (peso/peso) a aproximadamente el 2 % (peso/peso), o aproximadamente el 0,01 % (peso/peso) a aproximadamente el 1 % (peso/peso).

VI. COMPOSICIONES DE ADHESIVO

Se entiende que puede prepararse una variedad de adhesivos usando los métodos y composiciones descritos en el presente documento. Los adhesivos pueden ser adhesivos de una parte o adhesivos de dos partes, como se muestra en la Figura 1.

A. Adhesivos de una parte

La invención proporciona una variedad de adhesivos independientes o de una parte, como se muestra en la Figura 1. Los adhesivos de una parte pueden producirse usando los componentes de proteína, prepolímeros y aditivos tratados anteriormente en este documento. En su forma más simple, los adhesivos de una parte no requieren ningún aditivo adicional para curar y formar un material adhesivo.

En una realización, la invención proporciona una composición de adhesivo que comprende:

- (a) de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 90 % (peso/peso) de un prepolímero reactivo; (b) sémola de planta molida en una cantidad suficiente para dispersar el prepolímero de reacción en un medio acuoso, y (c) un agente secuestrante de formaldehído opcional. En ciertas realizaciones, la composición de adhesivo comprende de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 90 % (peso/peso) de un prepolímero reactivo. En ciertas otras realizaciones, la composición de adhesivo contiene del 10 % al 99,9 % (peso/peso), o 10 % al 98 % (peso/peso), del componente de proteína (es decir, sémola de planta molida y, opcionalmente, composición de polipéptido aislada), y está libre de compuestos de isocianato reactivo. Tales composiciones comprenden opcionalmente además uno o más aditivos, por ejemplo, un polímero soluble en agua, polímero de látex dispersable en agua, organosilano, u otro material soluble en agua o dispersable en agua.

En ciertas realizaciones, las formulaciones de componente reactivo de isocianato son adhesivos de una parte. Los adhesivos de una parte son deseablemente un líquido a 25 °C y estables al almacenamiento durante al menos una semana (7 días) a 25 °C, al menos dos semanas a 25 °C, al menos un mes a 25 °C, o al menos tres meses a 25 °C.

Los adhesivos pueden curarse permitiendo que el adhesivo repose bajo condiciones ambientales, o el adhesivo puede curarse exponiendo el adhesivo a calor, presión, o ambos. Además, en ciertas realizaciones, estos adhesivos son estables, pero pueden curarse cuando se exponen a la humedad en el aire.

En ciertas realizaciones, la composición de adhesivo de una parte comprende no menos de aproximadamente el 2 %, 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 % o el 30 % en peso del componente de proteína (es decir, sémola de planta molida opcionalmente con composición de polipéptido aislada) descrito en el presente documento (basado en el peso seco del componente de proteína), con respecto al peso de la composición de poliisocianato total. La máxima carga del componente de proteína puede basarse en la cantidad de grupos isocianato libre (-NCO) en la composición final, además de optimizar la estabilidad y viscosidad suficientemente. En ciertas realizaciones, la concentración total de componente de proteína puede ser de hasta el 35 % (peso/peso). Composiciones de viscosidad más alta formadas a partir de porcentajes en peso más altos del componente de proteína descrito en el presente documento pueden ser beneficiosas en aplicaciones donde se desea que el adhesivo no curado presente adhesividad en frío, resistencia al flujo, resistencia al combado y características de llenado de huecos.

B. Adhesivos de dos o de múltiples partes

Además, la invención proporciona una variedad de adhesivos de dos o de múltiples partes como se muestra en la Figura 1. Los adhesivos de dos partes pueden formarse usando el componente de proteína (es decir, sémola de planta molida opcionalmente con composición de polipéptido aislada), prepolímeros y aditivos tratados anteriormente.

Los adhesivos de dos partes requieren mezclar dos o más materiales estables (mezclas) que se mezclan juntos producen un material adhesivo. Tales composiciones se usan generalmente dentro de un corto periodo de tiempo después de la mezcla debido a que los componentes pueden empezar a reaccionar tras la mezcla.

En una realización, la invención proporciona una composición de adhesivo de dos partes que comprende: (a) una primera parte (Parte A) que comprende de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 100 % (peso/peso) de un prepolímero reactivo, en la que el prepolímero reactivo es un prepolímero basado en poliisocianato, un polímero basado en epoxi, o una combinación de los mismos; (b) una segunda parte (Parte B) que comprende de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 99 % (peso/peso) de una sémola de planta molida capaz de dispersar el prepolímero reactivo en un medio acuoso. En otra realización, la invención proporciona una composición de adhesivo de dos partes que comprende: (a) una primera parte (Parte A) que comprende de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 90 % (peso/peso) de un prepolímero reactivo, en la que el prepolímero reactivo es un prepolímero basado en poliisocianato, un polímero basado en epoxi, o una combinación de los mismos; (b) una segunda parte (Parte B) que comprende de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 99 % (peso/peso) de una sémola de planta molida capaz de dispersar el prepolímero reactivo en un medio acuoso. En ciertas otras realizaciones, el adhesivo de dos partes comprende una primera parte (Parte A) que comprende de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 10 % (peso/peso) de un prepolímero reactivo, de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 50 % (peso/peso) de un prepolímero reactivo, de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 90 % (peso/peso) de un prepolímero reactivo, de aproximadamente el 75 % a aproximadamente el 100 % (peso/peso) de un prepolímero reactivo, o de aproximadamente el 95 % a aproximadamente el 100 % (peso/peso) de un prepolímero reactivo.

Dependiendo de la composición de Parte A y Parte B, las Partes A y B se mezclan inmediatamente antes de uso. En una realización, el adhesivo, cuando se cura, comprende de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 95 % (peso/peso) de restos no volátiles de Parte A y de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 99 % (peso/peso) de restos no volátiles de Parte B. En ciertas realizaciones, la Parte A comprende PMDI junto con un catalizador. En ciertas otras realizaciones, parte del difenilmetano-4,4'-diisocianato, conocido como MMDI, presente en PMDI se recupera por medio de una operación tecnológica adecuada tal como destilación o cristalización.

El impacto cualitativo del nivel relativo de la composición de polipéptido aislada (o sémola de planta molida) sobre las características de rendimiento de un adhesivo de dos partes como aquellas descritas en el presente documento se expone en la Figura 3. Se entiende que la cantidad de composición de polipéptido aislada (y el tipo de composición de polipéptido aislada) o sémola de planta molida puede ajustarse para optimizar las propiedades de la composición de adhesivo, por ejemplo, viscosidad, resistencia al pegado, capacidad de llenado de huecos, vida útil, resistencia a la humedad y coste. Para ilustrar, las composiciones de adhesivo formadas a partir de ciertos derivados de proteína del suero de leche tienen una vida útil corta, mientras que las composiciones de adhesivo formadas a partir de cierta proteína de ricino tienen una vida útil más larga. Para optimizar la viscosidad de la composición de adhesivo, el experto puede ajustar la cantidad de proteína sólida en la composición de adhesivo. Por ejemplo, niveles más altos de proteína sólida en la composición de adhesivo pueden proporcionar una composición de adhesivo que tiene una viscosidad más alta. Tales composiciones de adhesivo de viscosidad más alta pueden usarse para aplicaciones de llenado de huecos. Para optimizar la resistencia a la humedad del adhesivo, el experto puede ajustar la cantidad de proteína insoluble en agua / dispersable en agua con respecto a la cantidad de proteína soluble en agua usada para formar la composición de adhesivo. En ciertos casos, las composiciones de adhesivo contienen un mayor porcentaje en peso de la proteína insoluble en agua / dispersable en agua que con respecto a la cantidad de proteína soluble en agua.

Diversos componentes de los sistemas de adhesivo de múltiples partes activables pueden incluir, por ejemplo, un compuesto que contiene polipéptido; y una composición reactiva de isocianato como componente separado. El componente reactivo de isocianato puede comprender opcionalmente una proteína que contiene enlaces peptídicos residuales.

En ciertas realizaciones, el sistema de múltiples partes comprende además tanto una resina de copolímero de acetileno, un polímero con funcionalidad hidroxilo, como mezclas de los mismos. Ejemplos no limitantes de resinas de copolímero de etileno adecuadas incluyen etileno-acetato de vinilo (EVA), etileno-co-acetato de vinilo-co-ácido acrílico, etileno-co-acetato de vinilo-co-ácido metacrílico, etileno-co-acetato de vinilo-co-alcohol vinílico, copolímeros carboxilados de acetato de vinilo-etileno y resinas de etileno-alcohol vinílico (EVOH). Ejemplos no limitantes de polímeros con funcionalidad hidroxilo incluyen polímeros solubles en agua o parcialmente solubles en agua tales como poli(alcohol vinílico), polivinilbutiral-co-alcohol vinílico, poli(acetato de vinilo)-co-alcohol vinílico y similares; e hidratos de carbono tales como carboximetilcelulosa, etilmetilcelulosa, etc.

- El copolímero de etileno puede usarse como un agente de dispersión en agua (es decir, un látex de EVA). El agente de dispersión puede ser un látex polimérico que contiene un terpolímero carboxilado de acetato de vinilo-etileno estabilizado con poli(alcohol vinílico), comercialmente conocido como AIRFLEX 426[®] de Air Products, Inc. (63 % en sólidos en peso). En ciertas otras realizaciones, el agente de dispersión es Wacker VINNAPAS[®] 426, que es una dispersión de copolímero carboxilado de acetato de vinilo-etileno (VAE) de alto contenido de sólidos con una temperatura de transición vítrea (Tg) de 0 °C, comercializado por Wacker Chemie, AG. El copolímero de etileno puede usarse a un nivel del 5 % al 50 % en peso, del 10 % al 40 % en peso, o del 15 % o 30 % en peso del componente reactivo de isocianato total (el nivel de copolímero de etileno se expresa en una base de sólidos, y no incluye el nivel de agua en el látex).
- Se entiende que las composiciones reactivas de isocianato (Parte B) de un kit de adhesivo de dos partes pueden contener otros componentes opcionales, que incluyen compuestos con funcionalidad hidroxilo (incluyendo los ejemplos compuestos con funcionalidad amina, por ejemplo, polioles tales como polietilenglicol, glicerina, polipropilenglicol, hidratos de carbono, almidones, poli(alcohol vinílico) y copolímeros de los mismos, trimetilolpropano, polioles ramificados tales como etoxilato de trimetilolpropano, alcoholes aromáticos o polioles, pentaeritritol y sus aductos de poliol, etc.). Estos tipos de compuestos opcionales con funcionalidad hidroxilo pueden tanto mezclarse junto con las proteínas y los otros componentes durante la preparación del componente de parte B, como pueden añadirse opcionalmente a las propias proteínas durante o después de cualquiera de las etapas de proceso que se usan para preparar y aislar las proteínas (por ejemplo, durante el aislamiento o extracción de proteína de sécula, durante la digestión, durante la derivatización, etc.; o después del secado por pulverización, después de la liofilización, después del aislamiento de una pasta basada en agua de proteína insoluble en agua / dispersable en agua, etc.). Cuando los compuestos con funcionalidad hidroxilo opcionales se usan de esta forma, el intervalo preferido de adición abarca de aproximadamente el 0,1 % al 10 % en peso de la proteína, y más preferentemente de aproximadamente el 0,5 % al 2 % en peso de la proteína.
- En ciertas realizaciones, la composición reactiva de isocianato comprende además agua. En ciertas realizaciones, el agua está presente en una cantidad de aproximadamente el 10 % (peso/peso) a aproximadamente el 60 % (peso/peso), de aproximadamente el 10 % (peso/peso) a aproximadamente el 50 % (peso/peso), de aproximadamente el 10 % (peso/peso) a aproximadamente el 40 % (peso/peso), de aproximadamente el 20 % (peso/peso) a aproximadamente el 60 % (peso/peso), de aproximadamente el 20 % (peso/peso) a aproximadamente el 50 % (peso/peso), de aproximadamente el 20 % (peso/peso) a aproximadamente el 40 % (peso/peso), de aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 75 % (peso/peso), de aproximadamente el 30 % (peso/peso) a aproximadamente el 60 % (peso/peso), de aproximadamente el 30 % (peso/peso) a aproximadamente el 50 % (peso/peso), de aproximadamente el 30 % (peso/peso) a aproximadamente el 40 % (peso/peso), de aproximadamente el 40 % a aproximadamente el 70 % (peso/peso), de aproximadamente el 50 % a aproximadamente el 60 % (peso/peso), de aproximadamente el 5 % (peso/peso) a aproximadamente el 85 % (peso/peso), o de aproximadamente el 15 % (peso/peso) a aproximadamente el 35 % (peso/peso) de la composición de adhesivo. En otras realizaciones más, el agua está presente en una cantidad de aproximadamente el 25 % (peso/peso) a aproximadamente el 55 % (peso/peso), de aproximadamente el 35 % (peso/peso) a aproximadamente el 55 % (peso/peso), o de aproximadamente el 45 % (peso/peso) a aproximadamente el 55 % (peso/peso) de la composición de adhesivo. En otras realizaciones más, el agua está presente en una cantidad de aproximadamente el 30 % (peso/peso) a aproximadamente el 60 % (peso/peso) de la composición de adhesivo. En ciertas realizaciones, la composición de adhesivo tiene un pH en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 9, de aproximadamente 5 a aproximadamente 8, o aproximadamente 6 a aproximadamente 8.
- En ciertas otras realizaciones, la composición reactiva de isocianato comprende además de aproximadamente el 1 % al 30 % (peso/peso), aproximadamente 10 al 30 % (peso/peso), aproximadamente 10 % al 20 % (peso/peso), aproximadamente 1 % al 10 % (peso/peso), o aproximadamente 3 % al 10 % (peso/peso) de poliol.
- En realizaciones donde la composición reactiva de isocianato comprende al menos 20 % (peso/peso), 25 % o 27 % (peso/peso) de composición de polipéptido aislada. Los polipéptidos en la composición de polipéptido aislada pueden ser una proteína nativa digerida con enzima, proteína digerida con enzima derivatizada, o mezcla de las mismas. En ciertas realizaciones, la composición reactiva de isocianato comprende proteína digerida con enzima derivatizada. En ciertas realizaciones, la proteína digerida con enzima derivatizada es al menos el 50 % (peso/peso), 60 % (peso/peso) o el 70 % (peso/peso) de la composición de polipéptido aislada contenida en la composición reactiva de isocianato. En ciertas realizaciones, los polipéptidos contenidos en la composición reactiva de isocianato se obtienen de la misma fuente de proteína nativa, o de fuentes de proteína nativa diferentes. En ciertas realizaciones, la composición reactiva de isocianato sigue siendo un líquido y homogénea tras el almacenamiento o procesamiento.
- En otra realización, se crean múltiples partes mezclando dos o más corrientes líquidas, que son estables por sí mismas, y se convierten rápidamente en un polímero curado bajo condiciones relativamente suaves (con respecto a sistemas de adhesivo de una parte). Los adhesivos de dos partes pueden curarse reposando a condiciones ambientales, o pueden curarse por exposición a calor, presión, o ambos.
- Se entiende que, para ciertas aplicaciones, las composiciones de adhesivo, además de contener una fracción de proteína insoluble en agua, también pueden incluir una fracción de polipéptido soluble en agua. Dependiendo de la

composición del adhesivo, la relación de la fracción de polipéptido soluble en agua con respecto a la fracción de polipéptido insoluble en agua oscila de 0:1 a 3:2 (peso/peso). Alternativamente, la relación de peso de la fracción de polipéptido insoluble en agua con respecto a la fracción de polipéptido soluble en agua puede ser al menos 1:1. Más particularmente, cuando las fracciones de proteína se obtienen lavando sémola de planta con agua para separar una fracción de proteína insoluble en agua y una fracción de proteína soluble en agua, entonces la relación de la fracción de proteína soluble en agua con respecto a la fracción de proteína insoluble en agua puede estar en el intervalo de 0:1 a 3:2 (peso/peso). Alternativamente, cuando las fracciones de proteína se obtienen lavando sémola de planta con agua para separar una fracción de proteína insoluble en agua y una fracción de proteína soluble en agua, entonces la relación de la fracción de proteína soluble en agua con respecto a la fracción de proteína insoluble en agua puede ser al menos 1:1 (peso/peso).

Con respecto a los adhesivos de dos partes, el porcentaje de sólidos en la Parte B puede oscilar de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 60 %, de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 30 %, de aproximadamente el 8 % a aproximadamente el 20 %, o de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 20 % en peso de sólidos. Además, dependiendo de la aplicación, la relación de peso de sólidos en la Parte B con respecto al prepolímero puede oscilar de 100:0,1 a 0,1: 100, de 50:1 a 1:50, de 20:1 a aproximadamente 1:20 o de 10:1 a aproximadamente 1:10.

Consideraciones generales

Se entiende que puede hacerse variar la reacción entre el componente de proteína (es decir, sémola de planta molida o composición de polipéptido aislada) y los prepolímeros reactivos para optimizar la estabilidad, estabilidad en almacén, viscosidad y rendimiento de pegado que es necesario para la aplicación final.

En ciertas realizaciones, la viscosidad de todos los tipos de composiciones de poliisocianato, como se describen en el presente documento, no es más de (NMT) 500.000 cps, NMT 300.000 cps, NMT 200.000 cps o NMT 100.000 cps, NMT 50.000 cps, NMT 25.000 cps, NMT 10.000 cps o NMT 5.000 cps, como se mide a 25 °C hasta que se cura la composición de poliisocianato.

Además, la viscosidad del adhesivo puede diseñarse con una aplicación particular en mente. En una realización donde se requieren adhesivos de llenado de huecos, la viscosidad mínima del adhesivo (composición de poliisocianato) debe ser no menos de (NLT) 2000 cps, 3000 cps o NLT 4000 cps, como se mide a 25 °C. La viscosidad de las composiciones de poliisocianato puede optimizarse ajustando la cantidad de componente de proteína (es decir, sémola de planta molida o composición de polipéptido aislada) descrita en el presente documento y/o las condiciones usadas para preparar la composición. Condiciones normales están en el intervalo de 25 a 100 °C a presión ambiental, con agitación de la mezcla hasta que se logra una composición suficientemente homogénea.

Con el fin de optimizar la viscosidad de la composición de adhesivo, la composición de adhesivo puede contener sémola de planta molida en una cantidad de forma que la viscosidad de la formulación de adhesivo aumente no más de aproximadamente el 25 % en el plazo de aproximadamente 20 minutos, o no más de aproximadamente el 50 % en el plazo de aproximadamente 20 minutos, después de mezclar el prepolímero y la sémola de planta molida con un nucleófilo. En ciertas otras realizaciones, la sémola de planta molida está presente en una cantidad de forma que la viscosidad de la formulación de adhesivo aumente no más de aproximadamente el 40 % en el plazo de aproximadamente 30 minutos (o no más de aproximadamente el 40 % con aproximadamente 100 minutos) después de mezclar el prepolímero y la sémola de planta molida con un nucleófilo. En ciertas otras realizaciones, la sémola de planta molida está presente en una cantidad de forma que la viscosidad de la formulación de adhesivo siga siendo inferior a aproximadamente 1100 cps en el plazo de aproximadamente 150 minutos después de mezclar, inferior a aproximadamente 1100 cps en el plazo de aproximadamente 200 minutos después de mezclar, inferior a aproximadamente 1500 cps en el plazo de aproximadamente 150 minutos después de mezclar, inferior a aproximadamente 1500 cps en el plazo de aproximadamente 225 minutos después de mezclar, inferior a aproximadamente 50.000 cps en el plazo de aproximadamente 150 minutos después de mezclar, inferior a aproximadamente 50.000 cps en el plazo de aproximadamente 20 minutos después de mezclar, inferior a aproximadamente 30.000 cps en el plazo de aproximadamente 20 minutos después de mezclar, inferior a aproximadamente 300.000 cps en el plazo de aproximadamente 60 minutos después de mezclar, o inferior a aproximadamente 100.000 cps en el plazo de aproximadamente 60 minutos después de mezclar el prepolímero y la sémola de planta molida con un nucleófilo.

Ciertos de los adhesivos descritos en el presente documento son líquidos que tienen viscosidades bajas suficientes para convertirlos en vertibles, pulverizables o recubribles por cortina. Para composiciones vertibles o pulverizables de adhesivo, la viscosidad de la composición de adhesivo es deseablemente no más de (NMT) 500 cps, NMT 1000 cps, NMT 2000 cps o NMT 5000 cps, como se mide a 25 °C. La viscosidad de la composición de adhesivo puede optimizarse ajustando la cantidad de componente de proteína (es decir, sémola de planta molida o composición de polipéptido aislada) descrita en el presente documento y/o las condiciones usadas para preparar la composición. Alternativamente, ciertos de los adhesivos descritos en el presente documento son geles o pastas no vertibles, extrusionables, extensibles. Los geles no vertibles, extrusionables, extensibles, o pastas, pueden llegar a ser líquidos vertibles, pulverizables o recubribles por cortina a temperatura elevada, y opcionalmente pueden volver a ser geles o pastas no vertibles, extruibles o extensibles tras enfriarse.

La composición de adhesivo también puede caracterizarse según el porcentaje en peso de la sémola de planta molida en la composición. En ciertas realizaciones, la sémola de planta molida está presente en una cantidad de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 90 % (peso/peso), de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 70 % (peso/peso), de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 50 % (peso/peso), de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 30 % (peso/peso), de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 90 % (peso/peso), de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 70 % (peso/peso), de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 50 % (peso/peso), de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 30 % (peso/peso), de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 90 % (peso/peso), de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 70 % (peso/peso), de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 50 % (peso/peso), o de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 30 % (peso/peso) de la composición de adhesivo. En ciertas otras realizaciones, la sémola de planta molida está presente en una cantidad de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 35 % (peso/peso), o de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 50 % (peso/peso), de la composición de adhesivo. En otras realizaciones más, la sémola de planta molida está presente en una cantidad de aproximadamente el 15 % a aproximadamente el 25 % (peso/peso) de la composición de adhesivo.

En ciertas otras realizaciones, los adhesivos que contienen polipéptido descritos en el presente documento son líquidos, geles o pastas suficientemente estables como para almacenarse durante al menos una semana, al menos dos semanas, al menos un mes, o al menos tres meses a temperatura ambiente (25 °C), y protegidos de la humedad. El término "estable", a propósito de la viscosidad de la composición de poliisocianato, se refiere a una viscosidad que no aumenta más del 10 %, 25 %, o 30 %, de su valor inicial.

Además, la composición de polipéptido aislada y la composición de adhesivo pueden diseñarse para tener un índice de polidispersidad. El término "índice de polidispersidad" se refiere a la relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número (es decir, $PDI = M_w/M_n$).

Los términos "peso molecular promedio en número", indicado por el símbolo M_n , y "peso molecular promedio en peso", indicado por el símbolo M_w , se usan según sus definiciones convencionales como pueden encontrarse en la bibliografía publicada. El peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número pueden determinarse usando procedimientos analíticos descritos en la materia, por ejemplo, técnicas de cromatografía, técnicas de sedimentación, técnicas de dispersión de la luz, técnicas de viscosidad en disolución, técnicas de análisis de grupos funcionales y técnicas de espectroscopía de masas (por ejemplo, espectroscopía de masas MALDI). Por ejemplo, como se ilustra en el Ejemplo 3, el peso molecular promedio y el peso molecular promedio en número de la composición de polipéptido se determinó por espectroscopía de masas MALDI.

Además, se contempla que las composiciones de polipéptido aisladas que tienen diferentes pesos moleculares pueden proporcionar composiciones de adhesivo que tienen diferentes propiedades. Como tal, el peso molecular promedio en peso, peso molecular promedio en número e índice de polidispersidad pueden ser un indicador importante cuando se optimizan las características de la composición de adhesivo. En particular, se contempla que la capacidad para optimizar las características de peso molecular de las composiciones de polipéptido aisladas proporciona ventajas cuando se prepara una composición de adhesivo para un uso particular. Ventajas adicionales incluyen obtener composiciones de adhesivo con propiedades similares aún cuando la composición de polipéptido aislada pueda obtenerse a partir de una fuente diferente (por ejemplo, soja frente a ricino) o cuando se recogen fuentes de proteína similares durante diferentes estaciones, durante periodos de tiempo variables, o de diferentes partes del mundo. Por ejemplo, puede hacer que las proteínas aisladas de soja y ricino (que tienen cada una diferentes distribuciones de peso molecular) tengan distribuciones de peso molecular similares mediante los procesos de digestión y fraccionamiento descritos en el presente documento (véase el Ejemplo 3). Por consiguiente, se contempla que la capacidad para medir y controlar la consistencia de las distribuciones de peso molecular es beneficiosa cuando se optimizan diversas características de la composición de adhesivo, por ejemplo, reproducibilidad a largo plazo de propiedades físicas y características de proceso de adhesivos formulados. Las características de peso molecular de la sémola de planta molida o composición de polipéptido aislada pueden alterarse sometiendo las proteínas en su interior a digestión enzimática o fraccionamiento según los procedimientos descritos en el presente documento.

En ciertas realizaciones, el PDI de los adhesivos proporcionados en el presente documento es de aproximadamente 1 a aproximadamente 3, de 1 a 1,5, de 1,5 a 2, de 2 a 2,5, de 2,5 a 3, de 1 a 2, de 1,5 a 2,5, o de 2 a 3.

Además, puede prepararse un adhesivo resistente a la humedad usando el extracto insoluble en agua / dispersable en agua solo, u opcionalmente incluyendo un plastificante (por ejemplo, un plastificante insoluble en agua), un organosilano y/o junto con un polímero de T_g más baja. El término "plastificante" se refiere a cualquier sustancia capaz de aumentar el volumen libre (es decir, el volumen molecular no ocupado por las moléculas de polipéptido o sus enlaces) del extracto insoluble en agua / dispersable en agua. El término " T_g " se refiere a la temperatura de transición vítrea del polímero, es decir, la temperatura a la que el volumen libre del polímero es lo suficientemente grande como para permitir la relajación traslacional y la auto-difusión de la longitud de segmento crítica mínima del polímero o molécula. Además, puede conferirse resistencia a la humedad por medio de reticulación usando una amplia variedad de agentes de reticulación, por ejemplo, compuestos de amina, compuestos de organosilano, compuestos epoxi, o materiales tipo epiclorhidrina. Puede prepararse un adhesivo sensible a la presión resistente a

la humedad usando el extracto insoluble en agua / dispersable en agua mezclado en combinación con un plastificante, opcionalmente junto con un polímero de T_g baja o un polímero de T_g alta.

Además, la pegajosidad o resistencia al pegado de los adhesivos sensibles a la presión (PSA) puede controlarse mediante varios medios, tales como desplazando la transición vítrea (T_g) a temperaturas más altas o más bajas (controlando los niveles de plastificantes monoméricos y/o poliméricos) o incorporando agentes de nivelado tales como sílices, esferas de vidrio, arcillas, y similares; ajustando la densidad de reticulaciones a niveles más alto o más bajos; aumentando o disminuyendo la concentración de plastificante; mezclando con polímeros de peso molecular más alto o más bajo; o empleando alguna combinación de estas técnicas.

Se entiende que cuando se evalúa la pegajosidad o resistencia al pegado de un material compuesto formado usando un adhesivo, la máxima resistencia alcanzable del material compuesto está impuesta por la resistencia cohesiva de la propia madera. Para ilustrar, si el adhesivo es cohesivamente más fuerte que la madera, entonces el resultado será el fallo de la madera. Además, se contempla que la composición de adhesivo puede confeccionarse para proporcionar una resistencia al pegado apropiada para aplicaciones particulares seleccionando fracciones de polipéptido particulares, prepolímeros, catalizadores, y/u otros aditivos.

Dependiendo de la aplicación, los adhesivos resultantes puede comprender de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 80 %, de aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 70 %, de aproximadamente el 40 % a aproximadamente el 60 % (peso/peso) de prepolímero en la composición de adhesivo total (aglutinante).

Además, dependiendo de la aplicación, el artículo curado resultante puede comprender de aproximadamente el 0,05 % a aproximadamente el 10 %, de aproximadamente el 0,05 % a aproximadamente el 5,0 %, de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 4,0 %, de aproximadamente el 0,2 % a aproximadamente el 3,0 %, o de aproximadamente el 0,3 % a aproximadamente el 2,0 % (peso/peso) de prepolímero. En ciertas realizaciones, el artículo curado puede comprender de aproximadamente el 0,05 % a aproximadamente el 2,5 % (peso/peso) de prepolímero.

Además, un artículo fabricado a partir de uno o más de los adhesivos descritos en el presente documento puede contener de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 15 %, o de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 10 %, o de aproximadamente el 3 % a aproximadamente el 8 %, o de aproximadamente el 4 % a aproximadamente el 7 %, o de aproximadamente el 3 % a aproximadamente el 6 % (peso/peso) de aglutinante (adhesivo) por artículo curado. En ciertas realizaciones, el artículo fabricado a partir del adhesivo puede contener más del 5 % (peso/peso) de aglutinante por artículo curado. En ciertas otras realizaciones, el artículo comprende de aproximadamente el 1,5 % a aproximadamente el 2,5 % de aglutinante por artículo curado.

Los materiales compuestos pueden contener de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 85 % (peso/peso), aproximadamente el 15 % a aproximadamente el 75 % (peso/peso), aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 65 % (peso/peso), aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 10 %, aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 20 %, o aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 70 % (peso/peso) de aglutinante. Los materiales laminados pueden contener de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 10 % (peso/peso), aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 5 %, aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 3 % (peso/peso), aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 10 %, aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 30 %, o aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 70 % (peso/peso), de aglutinante.

En ciertas realizaciones, los adhesivos descritos en el presente documento pueden usarse en la fabricación de tablero de partículas. Con respecto a la preparación de materiales compuestos de tablero de partículas curados resistentes a la humedad, los materiales compuestos pueden comprender un nivel de aglutinante total que oscila de aproximadamente el 1,5 % a aproximadamente el 11 % (peso/peso), o de aproximadamente el 2,5 % a aproximadamente el 4,5 % (peso/peso), del material compuesto curado, en las que el aglutinante incluye un componente de proteína (es decir, sémola de planta molida o composición de polipéptido aislada) y una fracción de PMDI con un catalizador opcional. La cantidad de PMDI puede oscilar de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 30 %, o de aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 70 %, en peso del aglutinante curado. La fracción de PMDI puede comprender de aproximadamente el 0,8 % a aproximadamente el 10 % (peso/peso), de aproximadamente el 0,8 % a aproximadamente el 4 % (peso/peso), o de aproximadamente el 1,3 % a aproximadamente el 2,3 % (peso/peso), del material compuesto curado.

En otra realización, pueden prepararse materiales compuestos resistentes a la humedad con un nivel de aglutinante total que oscila de aproximadamente el 1,5 % a aproximadamente el 11 % (peso/peso), o de aproximadamente el 1,5 % a aproximadamente el 2,5 % (peso/peso), del material compuesto curado, en la que el aglutinante incluye un componente de proteína (es decir, sémola de planta molida o composición de polipéptido aislada) y una fracción de PMDI con un catalizador opcional. La fracción de PMDI puede comprender de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 10 % (peso/peso), de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 5 % (peso/peso), de aproximadamente el 0,2 % a aproximadamente el 2,5 % (peso/peso), o de aproximadamente el 0,3 % a aproximadamente el 1,4 % (peso/peso), del material compuesto curado.

En otra realización, puede prepararse un material compuesto de tablero de partículas curado resistente a la humedad que contiene un nivel de aglutinante total que oscila de aproximadamente el 1,5 % a aproximadamente el 15 %, de aproximadamente el 1,5 % a aproximadamente el 11 %, o de aproximadamente el 2,5 % a aproximadamente el 3,1 %, en peso del material compuesto curado, en la que el aglutinante comprende un componente de proteína (es decir, sémola de planta molida o composición de polipéptido aislada), una fracción de látex polimérico opcional y una fracción de PMDI con catalizador opcional. El PMDI comprende de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 65 % en peso del aglutinante curado y de aproximadamente el 0,1 % al 10 %, de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 5 %, de aproximadamente el 0,2 % a aproximadamente el 2,5 %, o de aproximadamente el 0,3 % a aproximadamente el 2 % en peso, del material compuesto curado. El látex polimérico opcional es un polímero de látex de EVA que comprende de aproximadamente el 0 % a aproximadamente el 45 % en peso del aglutinante curado y de aproximadamente el 0 % a aproximadamente el 1,2 % en peso del material compuesto curado.

En otra realización, puede prepararse un material compuesto de tablero de partículas curado resistente a la humedad con un nivel de aglutinante total que oscila de aproximadamente el 1,5 % a aproximadamente el 15 %, de aproximadamente el 1,5 % a aproximadamente el 11 %, o de aproximadamente el 1,2 % a aproximadamente el 2,5 %, en peso del material compuesto curado. El aglutinante comprende un componente de proteína (es decir, sémola de planta molida o composición de polipéptido aislada), una fracción de látex polimérico opcional y una fracción de PMDI con catalizador opcional. La fracción de PMDI comprende de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 10 %, de aproximadamente el 1,5 % a aproximadamente el 5 %, o de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 1,1 % en peso, del material compuesto curado.

En el supuesto caso de que la resistencia a la humedad no sea un requisito para la aplicación de uso final, también pueden prepararse materiales compuestos curados con un nivel de aglutinante total inferior a aproximadamente el 5 % en peso del material compuesto curado, en los que el aglutinante comprende un componente de proteína (es decir, sémola de planta molida o composición de polipéptido aislada) y una fracción de PMDI con un catalizador opcional. La fracción de PMDI puede comprender de aproximadamente el 0,05 % a aproximadamente el 2,5 % (peso/peso) del material compuesto curado. Dependiendo del nivel de agua que pueda ser tolerado durante la fabricación del material compuesto, también pueden emplearse niveles de aglutinante superiores al 5 %, en los que la fracción de PMDI comprende al menos el 0,05 % en peso del material compuesto curado.

Con respecto a los adhesivos de dos partes, el nivel de agua que puede usarse para dispersar los componentes y para fabricar un material compuesto puede ajustarse para la aplicación específica en virtud de controlar el % de sólidos en el componente de parte B, la relación de peso de los componentes sólidos de parte B con respecto a PMDI, y el nivel de aglutinante total en el material compuesto acabado (en base de sólidos). Dependiendo del nivel de agua que se requiere para fabricar el material compuesto, el porcentaje de sólidos en el componente de parte B oscilará preferentemente de aproximadamente el 5 % al 45 % en peso de sólidos, o más preferentemente de aproximadamente el 9 % al 30 % en peso de sólidos. Similarmente, la relación en peso de sólidos de parte B con respecto a PMDI preferentemente oscila de aproximadamente 20:1 a 1:20, y más preferentemente de aproximadamente 10:1 a 1:10. El porcentaje total de aglutinante en el material compuesto curado (en una base de sólidos) preferentemente oscila de aproximadamente el 1 % al 15 % en peso del material compuesto curado, y más preferentemente de aproximadamente el 2 % al 10 % en peso.

Consideraciones de formulación similares se aplican a la fabricación y manufactura de materiales compuestos de madera contrachapada. Por ejemplo, pueden laminarse montajes de madera contrachapada curada resistentes a la humedad con niveles de adhesivo de la línea de pegado que oscilan de aproximadamente 0,008 libras/ft² hasta aproximadamente 0,056 libras/ft², en los que el adhesivo incluye un componente de proteína (es decir, sémola de planta molida o composición de polipéptido aislada), una fracción de látex polimérico opcional y una fracción de PMDI con un catalizador opcional. El PMDI puede comprender de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 80 % (peso/peso), o de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 70 % (peso/peso), del adhesivo curado. El látex polimérico opcional puede ser un látex polimérico de EVA que comprende entre aproximadamente el 0 % y el 45 % del aglutinante curado. Se contempla que materiales compuestos de madera contrachapada preparados con estos tipos de composiciones de adhesivo serán capaces de resistir al agua hirviendo y, por lo tanto, serán extremadamente resistentes a la humedad.

En el supuesto caso de que la resistencia a la humedad no sea un requisito para la aplicación de uso final, también pueden prepararse materiales compuestos de madera contrachapada curados con niveles de adhesivo de la línea de pegado inferiores a aproximadamente 0,056 libras/ft², en los que el adhesivo incluye un componente de proteína (es decir, sémola de planta molida o composición de polipéptido aislada) y una fracción de PMDI con un catalizador opcional. La fracción de PMDI comprende menos de aproximadamente el 20 % en peso del adhesivo curado.

El nivel de agua que puede usarse para dispersar los componentes y para fabricar un material compuesto de madera contrachapada puede ajustarse a la aplicación específica en virtud de controlar el % de sólidos en el componente de parte B, la relación de peso de los componentes sólidos de parte B con respecto a PMDI y el nivel de aplicación de la línea de pegado total en el material compuesto acabado (en una base en sólidos). Dependiendo del nivel de agua que se requiera para fabricar el material compuesto, el % de sólidos en el componente de parte B oscilará preferentemente de aproximadamente el 5 % al 45 % en peso de sólidos, y más preferentemente de

aproximadamente el 8 % al 30 % en peso de sólidos. Similarmente, la relación de peso de sólidos de parte B con respecto a PMDI preferentemente oscila de aproximadamente 20:1 a 1:20, y más preferentemente de aproximadamente 10:1 a 1:10.

En ciertas realizaciones, tanto los adhesivos de una parte, de dos partes como de tipo de múltiples partes son curables en frío. En ciertas realizaciones, los adhesivos incluyen un catalizador de curado (por ejemplo, DMDEE en el caso de adhesivos que contienen un poliisocianato) que facilita el curado en ausencia de calor aplicado. En ciertas realizaciones, los adhesivos (por ejemplo, los adhesivos que contienen poliisocianato) se curan en presencia de humedad a una temperatura de aproximadamente 10 °C a aproximadamente el intervalo de temperatura ambiente (25 °C, a tan alta como 30 °C). En ciertas otras realizaciones, la temperatura de curado en frío oscila de 20 °C a 27 °C. En otras realizaciones, los adhesivos se curan en caliente, a temperaturas superiores a 30 °C. El curado en caliente puede a temperaturas en el intervalo de 50 °C a 300 °C, o de 90 °C a 275 °C, o de 110 °C a 250 °C.

VII. APLICACIONES DE COMPOSICIONES DE ADHESIVO

Las composiciones de adhesivo descritas en el presente documento pueden usarse en una variedad de aplicaciones diferentes, que incluyen, por ejemplo, pegar juntos muchos tipos diferentes de sustratos y/o crear materiales compuestos.

Por consiguiente, la invención proporciona un método de pegado de un primer artículo a un segundo artículo. El método comprende las etapas de (a) depositar sobre una superficie del primer artículo una cualquiera de las composiciones de adhesivo anteriores para así crear un área de unión; y (b) poner en contacto la superficie de unión con una superficie del segundo artículo para así pegar la primera superficie a la segunda superficie. El método también comprende opcionalmente la etapa de, después de la etapa (b), permitir que la composición de adhesivo se cure, que puede facilitarse por la aplicación de presión, calor o tanto presión como calor.

Las composiciones de adhesivo pueden aplicarse a las superficies de sustratos de cualquier manera convencional. Alternativamente, las superficies pueden recubrirse con la composición pulverizando, o cepillando, aplicando con rasqueta, limpiando, sumergiendo, vertiendo, recubriendo con cinta, combinaciones de estos métodos diferentes, y similares.

La invención también proporciona un método de producción de un material compuesto. El método comprende las etapas de (a) combinar un primer artículo y un segundo artículo con una cualquiera de las composiciones de adhesivo anteriores para producir una mezcla; y (b) curar la mezcla producida por la etapa (a) para producir el material compuesto. El curado puede comprender aplicar presión, calor o tanto presión como calor a la mezcla.

Los términos "sustrato", "adherente" y "artículo" son intercambiables y se refieren a las sustancias que se unen, se pegan juntas o se adhieren usando los métodos y composiciones descritos en el presente documento. En ciertas realizaciones, el primer artículo, el segundo artículo o tanto el primer como el segundo artículos son materiales lignocelulósicos, o materiales compuestos que contienen material lignocelulósico. Además, el primer artículo, el segundo artículo o tanto el primer como el segundo artículos pueden comprender un metal, una resina, una cerámica, un polímero, un vidrio o una combinación de los mismos. Se entiende que el primer artículo, el segundo artículo, o tanto el primer artículo como el segundo artículo, puede ser un material compuesto.

Las composiciones pueden usarse para pegar múltiples materiales lignocelulósicos (adherentes) juntos para preparar productos de madera compuesta. Además, se entiende que al menos uno de los adherentes pegados juntos y/o incluidos en el material compuesto puede ser madera, fibra de madera, papel, cáscaras de arroz, fibra de vidrio, cerámica, polvo cerámico, plástico (por ejemplo, plástico termoestable), cemento, piedra, tela, vidrio, metal, cáscaras de maíz, bagazo, cáscaras de frutos secos, películas u hojas de espuma polimérica, espumas poliméricas, materiales fibrosos o combinaciones de los mismos.

La cantidad de composición de adhesivo aplicada al pegado adhesivo entre sustratos puede variar considerablemente de una aplicación de uso final, o tipo de adhesivo usado, o tipo de sustrato, al siguiente. La cantidad de adhesivo debe ser suficiente para lograr la resistencia al pegado deseada y la durabilidad del pegado bajo un conjunto dado de condiciones de prueba.

La cantidad de una composición de adhesivo aplicada puede estar en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 gramos por pie cuadrado, de aproximadamente 8 a aproximadamente 60 gramos por pie cuadrado, de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 gramos por pie cuadrado, de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 gramos por pie cuadrado, de aproximadamente 15 a aproximadamente 40 gramos por pie cuadrado, del área superficial de pegado (es decir, siendo el área superficial de pegado el área de solapamiento entre los sustratos que van a pegarse por la composición de adhesivo).

Las composiciones de adhesivo pueden usarse para fabricar materiales compuestos multi-sustrato o laminados, particularmente aquellos que comprenden materiales lignocelulósicos o celulósicos, tales como madera o papel. Los adhesivos pueden usarse para preparar productos tales como madera contrachapada, madera microlaminada (LVL), tablero de obleas (también conocido como tablero de virutas o OSB), tablero de partículas, tablero de fibra, fibra de vidrio, vigas en I de madera compuesta (viguetas en I), y similares.

Las composiciones de adhesivo también pueden usarse para fabricar materiales compuestos que incluyen, por ejemplo, tablero de virutas, tablero de partículas, tablero de fibra, madera contrachapada, madera microlaminada, madera laminada encolada, madera completa laminada, madera compuesta laminada, vigas en I de madera compuesta, tablero de fibra de densidad media, tablero de fibra de densidad alta, madera extruida o fibra de vidrio.

5 El material compuesto puede ser un material compuesto termoestable o un material compuesto termoplástico. Como se ha descrito anteriormente, la cantidad e identidad de los componentes usados para preparar el material compuesto puede seleccionarse para optimizar las propiedades de rendimiento del material compuesto. En una realización, la cantidad de componente de proteína se selecciona con el fin de optimizar las propiedades de rendimiento del material compuesto.

10 Por consiguiente, en ciertas otras realizaciones, el material compuesto comprende de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 10 % (peso/peso), de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 5 % (peso/peso), de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 3 % (peso/peso), de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 10 % (peso/peso), de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 5 % (peso/peso), o de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 3 % (peso/peso) de sémola de planta molida o composición de polipéptido aislada. En
15 ciertas otras realizaciones, el material compuesto comprende de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 8 % (peso/peso), de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 5 % (peso/peso), de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 3 % (peso/peso), de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 5 % (peso/peso), de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 3 % (peso/peso), o de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 3 % (peso/peso) de un material polimérico formado haciendo reaccionar el prepolímero. En
20 ciertas otras realizaciones, el material compuesto comprende de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 10 % (peso/peso), de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 5 % (peso/peso), de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 3 % (peso/peso), de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 10 % (peso/peso), de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 5 % (peso/peso), o de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 3 % (peso/peso) de agente secuestrante de formaldehído (por ejemplo, $\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2$). En
25 ciertas otras realizaciones, el material compuesto comprende de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 10 % (peso/peso), de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 5 % (peso/peso), de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 3 % (peso/peso), de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 10 % (peso/peso), de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 5 % (peso/peso), o de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 3 % (peso/peso) de un diluyente (por ejemplo, glicerina, jarabe de maíz, o una mezcla de los
30 mismos). En ciertas otras realizaciones, el material compuesto comprende de aproximadamente el 0,001 % a aproximadamente el 5 % (peso/peso), de aproximadamente el 0,005 % a aproximadamente el 4 % (peso/peso), de aproximadamente el 0,005 % a aproximadamente el 2 % (peso/peso), de aproximadamente el 0,05 % a aproximadamente el 1 % (peso/peso), de aproximadamente el 0,05 % a aproximadamente el 2 % (peso/peso), o de aproximadamente el 0,05 % a aproximadamente el 1 % (peso/peso) de uno o más aditivos, tales como un agente
35 que mejora la resistencia a la humedad, un modulador del pH, un promotor de separación del material compuesto, o agente de pegajosidad.

En ciertas realizaciones, el material compuesto tiene una resistencia al pegado interna de al menos aproximadamente 25 PSI, 40 PSI, 50 PSI, 70 PSI, 100 PSI, 120 PSI o 150 PSI.

40 En ciertas realizaciones donde se usan adhesivos de dos partes, la Parte A y/o la Parte B pueden premezclarse con componentes celulósicos tales como fibra de madera, serrín (algunas veces denominado "pasta de papel"), u otros componentes, y entonces mezclarse juntos y dejar que se curen para crear un material compuesto. Alternativamente, las Partes A y B pueden mezclarse juntas antes o durante la adición de componentes celulósicos. Entonces se deja que la mezcla resultante se cure para crear un material compuesto. La mezcla puede llevarse a
45 cabo usando mezcladoras convencionales tales como mezcladoras de palas, mezcladoras estáticas y similares, actualmente conocidas en la técnica.

Los componentes premezclados pueden añadirse a un componente celulósico de serrín mediante aplicación por pulverización o aplicación por inmersión, seguido de mezcla rigurosa. Alternativamente, cada componente de adhesivo puede añadirse al serrín secuencialmente ("adición secuencial"), simultáneamente, en tándem ("adición en
50 tándem") sin premezcla, y entonces la mezcla se mezcla rigurosamente. La mezcla puede lograrse mediante cualquier proceso de mezcla convencional que incluya mezcla de palas de alta velocidad (por ejemplo, con una mezcladora Littleford o una mezcladora tipo Henchel), mezcla de palas sigma, mezcla en cinta, etc. Materiales adicionales también pueden mezclarse simultáneamente o secuencialmente con la mezcla que incluye cargas tales como carbonato cálcico, aluminosilicatos, arcillas, sílice pirogénica, partículas inorgánicas de tamaño nanométrico, polímeros de látex o compuestos antimicrobianos, etc.

55 La viscosidad, capacidad de pulverización y/o capacidad de extensión de los componentes de adhesivo pueden controlarse ajustando la cantidad de agua añadida (u otros diluyentes líquidos tales como glicerina y jarabe de maíz) al componente de parte B antes de premezclarse con la Parte A, o añadiendo agua después de que hayan premezclado los dos componentes. Cuando no se emplea premezcla (por ejemplo, si se emplea mezcla en tándem o secuencial), puede añadirse agua a la mezcla según se necesite con el fin de influir en la viscosidad y la cobertura
60 superficial de partículas de polvo.

En otro enfoque, para un adhesivo de dos partes, la Parte A y/o Parte B pueden mezclarse juntas junto con componentes celulósicos tales como fibra de madera, serrín u otros componentes; mezclarse con componentes poliméricos opcionales (por ejemplo, virgen o reciclados), plastificantes, estabilizadores, y otros aditivos en forma líquida, peletizada o de polvo; y entonces extruirse mediante métodos de extrusión de un solo husillo o de doble husillo para crear productos de material compuesto curado tales como lazos ferroviarios, postes de vallado, listones de enrasar, entarimado, etc. El extruido puede usarse para alimentar una máquina de moldeo por inyección con el fin de fabricar partes moldeadas tales como paneles de puertas del garaje, paneles de puertas del coche, puertas de armarios, asiento del inodoro, y similares.

Las composiciones de adhesivo preparadas usando sémola de planta molida pueden proporcionar ventajas en ciertas situaciones debido a que el uso de sémola de planta molida permite una composición de adhesivo que comprende menos agua. Se desea frecuentemente usar una composición de adhesivo que contiene menos agua debido a que el curado del adhesivo puede usar temperaturas elevadas que convierten el agua en vapor, complicando parcialmente los procedimientos usados para curar el adhesivo. Un beneficio relacionado del uso de una composición de adhesivo que contiene sémola de planta molida es que permite aplicar más adhesivo a los componentes que se pegan juntos. Esto ayuda a garantizar que los componentes que se peguen juntos estén adecuadamente recubiertos con adhesivo, facilitando el fuerte pegado entre los componentes tras curar el adhesivo.

Pueden prepararse productos de material compuesto usando un aglutinante que contiene un agente secuestrante de formaldehído, tal como urea. La cantidad de urea puede ajustarse basándose en la aplicación de uso final particular del material compuesto, tal como uso interior (donde se desea más agente secuestrante de formaldehído para minimizar las emisiones de formaldehído) o uso exterior (donde menos agente secuestrante de formaldehído puede ser aceptable debido a que los patrones de emisión de formaldehído son menos críticos para aplicaciones exteriores).

En ciertas circunstancias, puede usarse presión y/o calor para facilitar el curado. La cantidad de presión y el periodo de tiempo para que la presión se aplica no están limitados y presiones y tiempos específicos serán evidentes para un experto en la materia de la presente divulgación (véanse los diversos ejemplos). En ciertas realizaciones, se aplica una presión de aproximadamente 10 a 250 psi de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 2 horas, de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 2 horas, de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 30 minutos, o de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos (dependiendo de la temperatura). La presión, calentamiento o aplicación de tanto presión como calor pueden disminuir la viscosidad de las composiciones de adhesivo descritas en el presente documento, facilitando su flujo en el área de contacto, de forma que se cree una región de pegado por la cual hay un continuo entre los adherentes. La cantidad de presión, tiempo de calor o su combinación pueden optimizarse para garantizar tal continuo y dependerá de las propiedades físicas o químicas de los adherentes, además de la velocidad de formación de viscosidad del adhesivo durante todo el ciclo de curado.

Dependiendo del adhesivo usado, el artículo resultante puede ser resistente a la humedad. Además, el artículo puede seguir intacto después de hervir en agua durante 5 minutos, 10 minutos, 30 minutos, 1 hora, 2 horas o 3 horas. Además, dos o más componentes del artículo pueden seguir pegados después de hervir en agua durante 5 minutos, 10 minutos, 30 minutos, 1 hora, 2 horas o 3 horas. Además, el artículo cuando se hierve en agua durante 5 minutos, 10 minutos o 30 minutos, puede mostrar menos de un 20 % de aumento, o menso de un 10 % de aumento en el volumen con respecto al artículo antes de la exposición al agua.

Además, cuando el artículo (por ejemplo, un material compuesto, un laminado, o un laminado que contiene un material compuesto) contiene un material lignocelulósico, el artículo presenta no menos del 75 % de fallo cohesivo del componente lignocelulósico cuando el artículo se pone bajo una tensión de carga suficiente para romper el artículo. En ciertas realizaciones, cuando un artículo (producto resultante) contiene un material lignocelulósico, el artículo tiene una resistencia al cizallamiento del bloque como se mide bajo las normas ASTM D905 y D2559 de más de 3.000 lbs, 4.000 lbs, 5.000 lbs o 6.000 lbs.

VIII. EMULSIONES

En otro aspecto, la invención proporciona una emulsión o dispersión estable, por ejemplo, una emulsión o dispersión acuosa, que comprende de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 90 % (peso/peso) de un aceite y de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 99 % (peso/peso) de una composición de proteína seleccionada del grupo que consiste en i) sémola de planta molida y ii) una composición de polipéptido aislada, en la que la composición de proteína produce una emulsión o dispersión estable del aceite en un medio acuoso. La emulsión o dispersión acuosa comprende opcionalmente de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 50 % (peso/peso) de aceite y de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 99 % (peso/peso) de la composición de proteína.

En ciertas otras realizaciones, la emulsión o dispersión estable comprende una composición de proteína aislada capaz de ser dispersada en agua y comprende una o más de las siguientes características: (i) una banda de absorción de amida-I notoria entre aproximadamente 1620 cm^{-1} y 1645 cm^{-1} , (ii) una banda de amida-II entre aproximadamente 1514 cm^{-1} y 1545 cm^{-1} , como se ha determinado por FTIR de estado sólido, y (iii) es capaz de dispersar un aceite en agua o agua en aceite para producir una emulsión homogénea que es estable durante un mínimo de 5 minutos.

En otras realizaciones más, la emulsión o dispersión estable comprende una composición de proteína aislada capaz de ser dispersada en agua y comprende una o más de las siguientes características: (i) una banda de absorción de amida-I entre aproximadamente 1620 cm^{-1} y 1642 cm^{-1} y una banda de amida-II entre aproximadamente 1514 cm^{-1} y 1540 cm^{-1} , como se ha determinado por FTIR de estado sólido, (ii) una banda de absorción de la tensión N-H de la amida 2ª notoria centrada en aproximadamente 3275 cm^{-1} , como se ha determinado por FTIR de estado sólido, y (iii) es capaz de dispersar un aceite en agua o agua en aceite para producir una emulsión homogénea que es estable durante un mínimo de 5 minutos.

En ciertas otras realizaciones, la emulsión o dispersión estable comprende una composición de proteína aislada capaz de ser dispersada en agua y comprende una o más de las siguientes características: (i) una banda de absorción de amida-I entre aproximadamente 1620 cm^{-1} y 1632 cm^{-1} y una banda de amida-II entre aproximadamente 1514 cm^{-1} y 1521 cm^{-1} , como se ha determinado por FTIR de estado sólido, (ii) una banda de absorción de la tensión N-H de la amida 2ª notoria centrada en aproximadamente 3272 cm^{-1} , como se ha determinado por FTIR de estado sólido, (iii) un peso molecular promedio de entre aproximadamente 600 y aproximadamente 2.500 Dalton (determinado usando, por ejemplo, espectrometría de masas MALDI), (iv) dos grupos de nitrógeno protonados definidos por los límites de desplazamiento químico de ^{15}N a aproximadamente 86,2 ppm y aproximadamente 87,3 ppm, y límites de desplazamiento químico de ^1H a aproximadamente 7,14 ppm y 7,29 ppm para el primer grupo, y límites de desplazamiento químico de ^1H a aproximadamente 6,66 ppm y 6,81 ppm para el segundo grupo, como se ha determinado por RMN acoplada a protón nitrógeno bidimensional en estado en disolución, y (v) es capaz de dispersar un aceite en agua para producir una emulsión homogénea que es estable durante un mínimo de 5 minutos.

El aceite referenciado anteriormente puede seleccionarse del grupo que consiste en un poliisocianato orgánico (por ejemplo, PMDI, 4,4'-metilendifenildiisocianato (4,4'-MDI), 2,4-metilendifenildiisocianato (2,4-MDI), 2,2-metilendifenildiisocianato (2,2-MDI), MDI monomérico, o PMDI que se ha hecho reaccionar con un compuesto con funcionalidad hidroxilo tal como un poliol), aceite mineral, aceite de soja, aceite de soja derivatizado, aceite de motor, aceite de ricino, aceite de ricino derivatizado, ftalato de dibutilo, aceite de soja epoxidado, aceite de maíz, aceite vegetal, triglicérido caprílico, aceite de eucalipto, o-acetilcitrato de tributilo, aceite de linaza, un éster de adipato, un éster de sebacato, un éster de ftalato y un éster de citrato.

En ciertas otras realizaciones, la composición de proteína se usa para proporcionar una emulsión o dispersión estable, por ejemplo, una emulsión o dispersión acuosa, que comprende una composición de proteína descrita en el presente documento y uno o más de los siguientes líquidos hidrófobos y sólidos hidrófobos: una silicona (por ejemplo, un aceite de silicona o un gel de silicona), un fluorocarburo (por ejemplo, un fluorocarburo de cera sólida (por ejemplo, una cera de fluoroalquilo) o un fluorocarburo de aceite líquido (por ejemplo, un líquido fluoroalquilo)), un poliol fluorado, una cera (por ejemplo, un éster de ácido carboxílico sólido (por ejemplo, un éster de ácido esteárico), una sal de un ácido carboxílico (por ejemplo, una sal de ácido esteárico, por ejemplo, estearato de cinc), una cera de hidrocarburo y una cera de hidrocarburo fluorado), un éster de ácido carboxílico líquido que es hidrófobo, y un hidrocarburo líquido.

En ciertas otras realizaciones, la composición de proteína se usa para proporcionar una emulsión o dispersión estable, por ejemplo, una emulsión o dispersión acuosa, que comprende una composición de proteína descrita en el presente documento y un agente seleccionado del grupo que consiste en BE Square 165 Amber Petroleum Microcrystalline Wax de Baker Hughes, Inc.; poliol fluorado FluoroLink D-10 de Solvay Solexis, Inc; fluido de silicona funcionalizada Tego Protect-5000 de Evonik Tego Chemie GmbH; lecitina de soja; aceite de ricino; estearato de cinc; Dow Corning FS-1265 Fluid, 300 cST (trifluoropropilmeticona) de Dow Corning; y T-Sil-80, polidimetilsiloxano terminado con hidroxilo de Siovation, Inc.

En toda la descripción, donde se describen composiciones y artículos que tienen, que incluyen o que comprenden componentes específicos, o donde se describen procesos y métodos que tienen, que incluyen o que comprenden etapas específicas, se contempla que, además, hay composiciones y artículos de la presente invención que consisten esencialmente en, o consisten en, los componentes citados, y que hay procesos y métodos según la presente invención que consisten esencialmente en, o consisten en, las etapas de procesamiento citadas.

Composiciones de adhesivo adicionales, emulsiones, métodos de preparación de las composiciones de adhesivo, métodos de uso de las composiciones de adhesivo y artículos se describen en la solicitud de patente de EE.UU. N.º de serie 12/719.521, presentada el 8 de marzo de 2010.

La práctica de la invención se entenderá más completamente a partir de los ejemplos anteriores, que se presentan en el presente documento para fines ilustrativos solo, y no deben interpretarse de ningún modo como limitantes de la invención.

EJEMPLOS**EJEMPLO 1: Tablero de partículas preparado a partir de adhesivo que comprende sémola de colza molida o sémola de soja molida**

5 Se preparó tablero de partículas usando partículas de madera de pino occidental y adhesivo de sémola de planta molida. Se probaron muestras de tablero de partículas para resistencia al agua poniendo en agua hirviendo durante una hora.

10 **Preparación de adhesivo:** Se prepararon múltiples composiciones de adhesivo mezclando sémola de planta molida (tanto sémola de colza molida como sémola de soja molida que tienen un intervalo de tamaños de partícula de aproximadamente 20 µm a aproximadamente 70 µm, agua, urea y, en ciertos casos, uno o más de glicerina, jarabe de maíz y polibuteno. Los componentes usados en los diversos adhesivos se identifican en la Tabla 2 a continuación. Excepto por la muestra nueve, todas las composiciones de adhesivo contuvieron PMDI.

TABLA 2 - COMPOSICIONES DE ADHESIVO

Muestra	Tipo de sémola	Adhesivo húmedo añadido a las partículas de madera (g)	Componentes de la composición de adhesivo						
			Sémola molida (g)	Agua (g)	Glicerina (g)	Urea (g)	PMDI (g)	Jarabe de maíz (g)	PBE* (g)
1	Soja	72,70	12,63	41,12	0	9,47	9,47	0	0
2	Soja	63,58	10,19	34,48	0	11,64	7,27	0	0
3	Soja	75,69	12,58	38,14	0	9,47	9,47	6,04	0
4	Soja	98,10	14,80	38,30	11,0	9,47	13,73	10,80	0
5	Colza	85,34	19,05	41,91	0	15,24	9,14	0	0
6	Colza	96,85	17,38	42,55	3,80	24,44	8,69	0	0
7	Colza	96,85	17,38	42,55	0	24,44	8,69	3,80	0
8	Colza	96,85	17,38	42,55	0	24,44	8,69	0	3,80
9	Colza	109,44	27,15	55,13	0	27,15	0	0	0
10	Colza	85,71	13,04	33,54	0	23,48	7,83	0	7,83
11	Colza	115,34	19,05	41,91	30,0	15,24	9,14	0	0
* PBE se refiere a polibuteno.									

15 Se entiende que la mezcla de los componentes para formar la composición de adhesivo puede realizarse usando medios convencionales, tales como con una mezcladora de palas o mezcladora estática. Además, se aprecia que la viscosidad, capacidad de pulverización y capacidad de extensión de la composición de adhesivo puede controlarse ajustando la cantidad o tipo de los componentes (por ejemplo, la cantidad de agua y/o la presencia de aditivos líquidos).

20 **Preparación de tablero de partículas:** Se añadió adhesivo húmedo lentamente a 600 gramos de partículas de madera de pino occidental (que tiene un contenido de humedad de aproximadamente el 4,5 por ciento) y se mezcló con una mezcladora mecánica. Después de añadir el adhesivo, la muestra se mezcló adicionalmente y se amasó a mano para asegurar que el adhesivo se mezclara eficientemente. Se centró una caja formadora de madera de 9 pulgadas x 9 pulgadas x 9 pulgadas sobre una placa de acero inoxidable de 12 pulgadas x 12 pulgadas x 1/8 de pulgada, que se cubrió con lámina de aluminio. Se añadió lentamente la muestra de madera/adhesivo en la caja

25 formadora para lograr una densidad uniforme de partículas de madera recubiertas con adhesivo. Después de añadir toda la muestra de madera/adhesivo, la muestra se comprimió a mano con un tablero de madera contrachapada de 8 y 7/8 de pulgada x 8 y 7/8 de pulgada x 1/4 de pulgada, y se quitó cuidadosamente la caja formadora de madera de manera que no se afectara la estera de tablero de partículas. Entonces, se sacó el tablero de madera contrachapada, se colocó un trozo de lámina de aluminio sobre la estera de tablero de partículas, y se colocó otra

30 placa de acero inoxidable de 12 pulgadas x 12 pulgadas x 1/8 de pulgada encima de la estera de tablero de partículas. Entonces, la estera de tablero de partículas se comprimió a un espesor de 3/4 de pulgada usando las siguientes condiciones: 117 psi durante 10 minutos a una temperatura del plato de prensa de 205 °C. Después de la

compresión, el tablero de partículas se recortó a 5 pulgadas x 5 pulgadas. Se midió y registró la densidad de muestras del tablero de partículas.

Se entiende que la composición de adhesivo puede añadirse a la madera usando medios convencionales, tales como aplicación por pulverización o goteo, seguido de mezclar la muestra de adhesivo/madera. La mezcla de la muestra de adhesivo/madera puede lograrse usando medios de mezcla convencionales, tales como mezcla de palas de altas velocidad (por ejemplo, con una mezcladora Littleford o una mezcladora tipo Henchel), mezcla de palas sigma, mezcla en cinta, y similares.

Resultados del procedimiento de preparación de tableros de partículas: Se produjo una muestra de tablero de partículas fuertemente unida y densificada. La Tabla 3 a continuación describe la cantidad de diversos componentes en los productos de tablero de partículas. Este experimento ilustra que las composiciones de adhesivo de sémola de planta molida pueden usarse para preparar, por ejemplo, tablero de partículas y tablero de fibra de densidad media.

TABLA 3 - PRODUCTOS DE TABLERO DE PARTÍCULAS

Muestra	Madera (%)	Adhesivo curado (%)	Componentes del adhesivo curado					
			Sémola de planta molida (%)	Glicerina (%)	Urea (%)	PMDI (%)	Jarabe de maíz (%)	PBE (%)
1	95,000	5,000	2,000	0	1,500	1,500	0	0
2	95,375	4,625	1,619	0	1,850	1,156	0	0
3	94,110	5,890	1,973	0	1,485	1,485	0,947	0
4	90,937	9,063	2,243	1,667	1,435	2,081	1,637	0
5	93,250	6,750	2,961	0	2,368	1,421	0	0
6	91,700	8,300	2,656	0,581	3,735	1,328	0	0
7	91,700	8,300	2,656	0	3,735	1,328	0,581	0
8	91,700	8,300	2,656	0	3,735	1,328	0	0,581
9	91,700	8,300	4,150	0	4,150	0	0	0
10	92,000	8,000	2,000	0	3,600	1,200	0	1,200
11	89,096	10,904	2,829	4,455	2,263	1,357	0	0
* PBE se refiere a polibuteno.								

La densidad de las muestras de tablero de partículas resultantes se proporciona en la Tabla 4.

TABLA 4 - DENSIDAD DEL TABLERO DE PARTÍCULAS

Muestra	Tipo de sémola	Densidad del tablero (lb/ft ³)
1	Soja	30,00
2	Soja	34,27
3	Soja	31,21
4	Soja	37,58
5	Colza	38,05
6	Colza	38,43
7	Colza	38,31

Muestra	Tipo de sémola	Densidad del tablero (lb/ft ²)
8	Colza	37,77
9	Colza	37,81
10	Colza	-
11	Colza	38,39

Prueba de resistencia al agua: Se colocaron muestras de tablero de partículas en agua hirviendo durante una hora, se sacaron del agua hirviendo, y entonces se inspeccionaron visualmente para evidencia de desmembramiento.

- 5 **Resultados de la prueba de resistencia al agua:** Todas las muestras de tablero de partículas preparadas usando adhesivo que contiene PMDI fueron resistentes al agua hirviendo durante una hora. Es decir, ninguna de las muestras de tablero de partículas preparadas usando PMDI se desmembró durante la prueba de resistencia al agua. Sin embargo, la muestra 9, que se preparó sin PMDI, se disgregó cuando se puso en agua hirviendo. Los resultados de la prueba de resistencia al agua se muestran a continuación en la Tabla 5.

10 **TABLA 5 - RESULTADOS DE LA PRUEBA DE HERVIR TABLEROS DE PARTÍCULAS**

Muestra	Tipo de sémola	Resultado de hervir
1	Soja	Pasa
2	Soja	Pasa
3	Soja	Pasa
4	Soja	Pasa
5	Colza	Pasa
6	Colza	Pasa
7	Colza	Pasa
8	Colza	Pasa
9	Colza	Suspende
10	Colza	Pasa
11	Colza	Pasa

EJEMPLO 2: Aislamiento de composiciones de polipéptido

Se describen a continuación procedimientos a modo de ejemplo de aislamiento y caracterización de la composición de polipéptido insoluble en agua, composición de polipéptido soluble en agua, o una mezcla de las mismas.

- 15 Procedimiento A: Preparación de la composición de polipéptido insoluble en agua y preparación de la composición de polipéptido soluble en agua.

Se obtuvo proteína digerida con Everlase de ricino (muestra experimental lote 5-90) del Prof. S. Braun en el Laboratorio del Departamento de Biología Aplicada de la Universidad Hebrea de Jerusalén, Israel. Puede prepararse ricino digerido del siguiente modo: se suspende proteína de sémola de ricino en agua a la relación de aproximadamente 1:10 en peso/peso. Se añade cloruro de calcio a una concentración eficaz de aproximadamente 10 mM, y se ajusta el pH de la suspensión a pH 9 mediante la adición de NaOH 10 N. La reacción se calienta entonces a 55 °C mientras que se agita. A continuación, se añade Everlase 16L tipo EX[®] (NOVOZYME) a la relación de 20 g por kg de proteína de sémola de ricino, y la mezcla se agita a la misma temperatura durante aproximadamente 4 horas. Finalmente, la mezcla resultante se lleva a un pH 3,5 con ácido cítrico y se seca por pulverización proporcionando un polvo.

Se fraccionó la proteína digerida con Everlase de ricino (lote 5-90) dando una fracción soluble en agua y una fracción dispersable insoluble en agua. En la primera etapa, se suspendieron 300 g de ricino digerido en 1 litro de agua

destilada. La mezcla se agitó a mano, y entonces se colocó en un baño de sonicación durante un periodo de 30 minutos. Entonces se eliminó la suspensión y se dejó en reposo durante un periodo de hasta dos días para permitir que sedimentara la porción insoluble (en experimentos separados, se encontró que centrifugar era igualmente adecuado). En ese momento, se pipeteó sacando el sobrenadante amarillo/ámbar claro y se retuvo para un uso futuro. Entonces se añadió agua destilada fresca al sedimento para llevar el volumen total de nuevo a la marca de 1 litro en el recipiente. Entonces se repitió el proceso de agitar, sonicar, sedimentar, extracción de sobrenadante y rellenar con agua destilada fresca (lavado) (6 veces en total). En la etapa final, el agua se pipeteó de la parte superior del sedimento negro-grisáceo, y entonces el sedimento se secó en una estufa de vacío a 45 °C. Basándose en el peso seco del sedimento, se determinó que la fracción de polipéptido insoluble en agua / dispersable en agua comprendía aproximadamente el 50 % en peso del ricino digerido. Por separado, se combinaron los 1º y 2º sobrenadantes y entonces se secaron dando una fracción de polipéptido soluble en agua de color amarillo transparente.

Después de secar las fracciones, se verificó que el sedimento negro-grisáceo (la fracción insoluble y dispersable en agua) no pudo redisolverse en agua. Por otra parte, la fracción de sobrenadante secada (clara/ámbar, sólido vítreo) fue completamente soluble en agua.

Las dos fracciones se analizaron por separado por FTIR de estado sólido (véanse las Figuras 4-6). Los espectros en la Figura 4 muestran que los restos de sales de carboxilato y amina están principalmente asociados a la fracción soluble en agua. La Figura 5 muestra que la banda de tensión del carbonilo de amida y las bandas de torsión N-H de amida están desplazadas a números de onda más altos en la fracción de polipéptido soluble en agua. Estos componentes también parecen estar presentes en la fracción de polipéptido dispersable insoluble en agua, pero las bandas de amida-I y de amida-II predominantes están desplazadas a números de onda más bajos. Aparte de los efectos del enlace de hidrógeno, estas diferencias también parecen relacionarse con la presencia de una fracción más alta de grupos amida primaria en la fracción de polipéptido soluble en agua, y con una fracción más alta de grupos amida secundaria en la fracción de polipéptido dispersable en agua (a partir de las cadenas de polipéptidos de la cadena principal). Esto se corrobora por la región de tensión N-H representada en la Figura 6.

La Figura 6 muestra espectros de FTIR de estado sólido de fracción de ricino digerido aislada donde la región de tensión N-H de la Figura 4 está ampliada. Los espectros se aumentaron de escala verticalmente para lograr intensidades de absorbancia equivalentes para la banda de tensión N-H de amida secundaria centrada en 3275 cm⁻¹. La Figura 6 muestra que el tipo de amida predominante en la fracción dispersable en agua es la amida secundaria de la cadena principal como se demuestra por la única banda altamente simétrica centrada en 3275 cm⁻¹. Aunque la fracción soluble en agua también contiene este tipo de amida, también contiene fracciones significativamente más altas de amidas primarias como se demuestra por la presencia de las dos bandas de tensión N-H primarias a aproximadamente 3200 cm⁻¹ (simétricas) y a aproximadamente 3300 cm⁻¹ (asimétricas), respectivamente.

Estos espectros muestran que la fracción de polipéptido soluble en agua contuvo una concentración relativamente alta de aminas primarias, ácidos carboxílicos libres, sales de ácido y sales de amina. En cambio, la fracción de polipéptido insoluble en agua / dispersable en agua tuvo una fracción más alta de amidas secundarias. Además, se observó que la banda de absorción de carbonilo de la amida-I para la fracción insoluble en agua / dispersable en agua aparecía a un número de onda de aproximadamente 1625 cm⁻¹, mientras que la de la fracción soluble en agua se observó a aproximadamente 1640 cm⁻¹. Como se tratará en cualquier parte, esta característica es una de las diferencias distintivas entre las fracciones de polipéptido soluble en agua e insoluble en agua; no solo para proteínas de ricino, sino también para proteínas de soja y proteínas de colza.

Procedimiento B: Procedimiento adicional para la preparación de composición de polipéptido insoluble en agua y preparación de composición de polipéptido soluble en agua.

Se obtuvo proteína de soja digerida como una muestra experimental (lote 5-81) del Prof. S. Braun, Laboratorio de Biología Aplicada de la Universidad Hebrea de Jerusalén, Israel. La proteína de soja digerida se preparó del siguiente modo. Se suspendió aislado de proteína de soja (aislado de proteína de soja SOLPRO 958® Solbar Industries Ltd, POB 2230, Ashdod 77121, Israel) en agua a una relación de 1:10 (peso/peso). El pH de la suspensión se ajustó a pH 7 con NaOH 10 N, y entonces se calentó a 55 °C mientras se agitaba. Entonces se añadió Neutrased 0,8 L® (NOVOZYMES) a una relación de 20 g por kg de proteína de soja, y la mezcla se agitó a la misma temperatura durante 4 horas. La mezcla resultante (pH 6,5) se secó por pulverización dando un polvo de color tostado claro.

Se fraccionó soja digerida (lote 5-81) para dar una fracción de polipéptido soluble en agua, y una fracción de polipéptido insoluble en agua / dispersable en agua. En la primera etapa, se suspendieron 300 g de soja digerida en 1 litro de agua destilada. La mezcla se agitó a mano, y entonces se colocó en un baño de sonicación durante un periodo de 30 minutos. Se pusieron alícuotas en tubos de centrífuga, y entonces los tubos se centrifugaron a 3.400 rpm durante un periodo de aproximadamente 35 minutos. El sobrenadante centrifugado, que contenía la fracción soluble en agua, se separó por decantación del sedimento insoluble en agua restante, y se vertió en un recipiente separado para uso posterior (este sobrenadante amarillo claro se colocó en un platillo abierto y se dejó secar por evaporación a una temperatura de 37 °C). Después de la primera etapa de lavado, entonces se añadió agua destilada fresca a los tubos, y el sedimento restante se dispersó en el agua por medio de agitación a mano con una

espátula. Los procedimientos combinados de centrifugación, decantación y redispersión se realizaron durante un total de 5 ciclos. Después del ciclo final, se decantó el líquido libre que contenía la proteína soluble en agua residual de la dispersión tipo pasta residual (de color amarillo melocotón). La dispersión resultante (se determinó gravimétricamente que era el 16,24 % de sólidos en peso) contuvo las proteínas insolubles en agua / dispersables en agua.

Se observó que la dispersión tipo pasta era estable durante un periodo de varias semanas. También se descubrió que la dispersión podría ser fácilmente combinada con polímeros solubles en agua, y con látex poliméricos dispersables en agua. Además, la dispersión fue fácilmente compatible con PMDI (se formó una dispersión estable cuando se añadió PMDI a la suspensión, y no hubo evidencia de separación de fases de PMDI, incluso después de 24 horas). Por el contrario, ni el extracto soluble en agua de la soja digerida, ni la propia soja digerida, fueron capaces de estabilizar una dispersión de PMDI en agua.

Después de secar alícuotas de ambas fracciones, se verificó que el sedimento amarillo (el extracto insoluble en agua / dispersable en agua) no pudo redisolverse en agua. Por otra parte, la fracción de sobrenadante secada (sólido claro/amarillo) fue completamente soluble en agua. Los dos extractos secados se analizaron por separado por FTIR de estado sólido (véanse las Figuras 7-10). La Figura 8 muestra espectros de FTIR de estado sólido superpuestos de fracciones aisladas de soja digerida, donde la región N-H está ampliada. Los espectros se aumentaron de escala verticalmente para lograr intensidades de absorberancia equivalentes para la banda de tensión N-H de amida secundaria centrada en 3275 cm^{-1} . La Figura 8 muestra que el tipo de amida predominante en la fracción dispersable en agua es la amida secundaria de la cadena principal, como se demuestra por la única banda altamente simétrica centrada en 3275 cm^{-1} . Aunque la fracción de polipéptido soluble en agua también contiene este tipo de amida, también contiene fracciones significativamente más altas de amidas primarias como se demuestra por la presencia de las dos bandas de tensión N-H primarias a aproximadamente 3200 cm^{-1} (simétricas) y a aproximadamente 3300 cm^{-1} (asimétricas), respectivamente. Conjuntamente, estos espectros revelaron que la fracción de polipéptido soluble en agua comprendía una concentración relativamente alta de aminos primarios. En cambio, la fracción de polipéptido dispersable insoluble en agua comprendió una fracción más alta de aminos secundarios.

Como se muestra en la Figura 7, la banda de tensión del carbonilo de amida y la banda de torsión N-H de amida están desplazadas a números de onda más altos en la fracción soluble en agua. Estos componentes también parecen estar presentes en la fracción dispersable insoluble en agua, pero las bandas de amida-I y de amida-II predominantes están desplazadas a números de onda más bajos. Aparte de los efectos del enlace de hidrógeno, estas diferencias parecen relacionarse con la presencia de una fracción más alta de grupos amida primaria (y/o aminos primarios) en la fracción de polipéptido soluble en agua (de fragmentos de aminoácido de peso molecular más bajo), y con una fracción más alta de grupos amida secundaria en la fracción de polipéptido dispersable en agua (de las cadenas de polipéptidos de la cadena principal). Esto está soportado por la región de tensión N-H representada en la Figura 6.

La Figura 8 muestra que el tipo predominante de amida en la fracción dispersable en agua es la amida secundaria de la cadena principal como se demuestra por la única banda altamente simétrica centrada en 3275 cm^{-1} . Aunque la fracción soluble en agua también contiene este tipo de amida, también contiene fracciones significativamente más altas de aminos primarios como se demuestra por la presencia de las dos bandas de tensión N-H primarias a 3200 cm^{-1} (simétricas) y a aproximadamente 3300 cm^{-1} (asimétricas), respectivamente.

A pesar de derivarse de diferentes fuentes de planta, las fracciones dispersables insolubles en agua de soja digerida y ricino digerido son espectralmente similares entre sí (véase la Figura 14). En cambio, las fracciones de polipéptido soluble en agua parecen tener características espectrales de FTIR diferentes (véase la Figura 12). Además, la espectroscopía de masas MALDI indica que las fracciones de polipéptido soluble en agua de soja digerida y ricino digerido tienen diferentes características de peso molecular. Las cosas en común entre los dos tipos de fracciones solubles en agua es que ambas parecen contener aminos primarios/amidas.

Procedimiento C: Procedimiento adicional para la preparación de composición de polipéptido insoluble en agua y preparación de composición de polipéptido soluble en agua

Se suspendió sémola de ricino (4,0 kg que contiene 24,8 % de proteína) en NaOH 0,1 M a una relación 10:1 en peso/peso de sémola con respecto a álcali. La suspensión se agitó durante 18 horas a temperatura ambiente y entonces los sólidos se eliminaron por centrifugación. El sobrenadante (aproximadamente 32 litros) se acidificó a pH 4,5 con HCl 10 N. La proteína se dejó sedimentar a aproximadamente $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 horas, se decantó la disolución de sobrenadante clara y el precipitado pesado (aproximadamente 2 kg) se recogió por centrifugación. El precipitado húmedo se liofilizó dando 670 g de aislado de proteína.

Se obtuvieron las fracciones de polipéptido insoluble en agua y soluble en agua por medio de extracción con agua. En la primera etapa, se suspendieron 10 g del aislado de proteína de ricino (lote 5-94) en 50 g de agua destilada. La mezcla se dispersó mediante agitación mecánica durante 2 horas. Entonces se pusieron alícuotas en tubos de centrífuga, y los tubos se centrifugaron entonces a 3.400 rpm durante un periodo de aproximadamente 35 minutos. El sobrenadante centrifugado, que contenía la fracción soluble en agua, se decantó del sedimento insoluble en agua restante, y se vertió en un recipiente separado (se guardó este sobrenadante amarillo claro y se secó a $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ para

experimentos de dispersión posteriores y análisis de FTIR de estado sólido). Después de la primera etapa de lavado, se añadió entonces agua destilada fresca a los tubos, y el sedimento restante se dispersó en el agua por medio de agitación a mano con una espátula. Se realizaron los procedimientos combinados de centrifugación, decantación y redispersión durante un total de 13 ciclos. Después del ciclo final, el líquido libre se decantó de la dispersión tipo pasta residual (la fracción de polipéptido insoluble en agua de la proteína de ricino de partida). Tras el secado, se determinó que la pasta contenía 28,58 % de sólidos, y se determinó que el rendimiento total de la fracción insoluble en agua era del 62,87 %. Así, la propia proteína de ricino de partida contuvo 62,87 % de material de polipéptido insoluble en agua y 37,12 % de material de polipéptido soluble en agua.

Procedimiento D: Preparación de proteína del suero de la leche digerida.

Se obtuvo proteína del suero de la leche digerida (lote 5-72, referida en el presente documento como la proteína del suero de la leche digerida a pH 6,5) como muestra experimental del Prof. S. Braun, Laboratorio de Biología Aplicada de la Universidad Hebrea de Jerusalén, Israel, y se preparó del siguiente modo; se suspendió en agua la proteína del suero de la leche (aislado de proteína del suero de la leche WPI-95[®], Nutritrack, 24 Seguin Street, Rigaud, QC, Canadá J0P 1P0) a una relación de 1:6 (peso/peso). El pH de la suspensión se ajustó a pH 7 con NaOH 5 N y se calentó a 55 °C mientras se agitaba. Entonces se añadió FLAVOURZYME 500MG[®] (de NOVOZYMES) a una relación de 20 g por kg de proteína del suero de la leche, y la mezcla se agitó a la misma temperatura durante 4 horas. La mezcla acuosa resultante tuvo pH 6,5. La mezcla resultante se secó entonces por pulverización dando la proteína del suero de la leche digerida como un polvo amarillo pálido que contenía una mezcla de polipéptido soluble en agua e insoluble en agua.

Procedimiento E: Preparación de proteína de ricino digerida reaccionada con nitrito de sodio.

Se suspendió proteína de sémola de ricino en agua a una relación de 1:10 (peso/peso). Se añadió cloruro de calcio a una concentración eficaz de 10 mM, y el pH de la suspensión se ajustó a pH 9 mediante la adición de NaOH 10 N. La reacción se calentó a 55 °C mientras se agitaba. Entonces se añadió Everlase 16L tipo EX[®] (NOVOZYMES) a una relación de 10 g por kg de proteína de sémola de ricino, y la mezcla se agitó a la misma temperatura durante 4 horas. Entonces se añadió ácido L-láctico (90 %, 120 g por kg de proteína de ricino) para llevar la mezcla a pH 4,4, seguido de adición gradual (durante un periodo de 20 horas) de disolución de nitrito de sodio en agua (0,4 kg/l, 0,4 litro por kg de proteína de ricino) mientras se agitaba. Entonces se dejó reposar la reacción a temperatura ambiente durante 40 horas. Entonces se añadió Na₂S₂O₅ (0,2 kg por kg de proteína de ricino), y la reacción se calentó a 60 °C y se agitó durante 15 minutos. Después de enfriarse hasta temperatura ambiente, la reacción se llevó a pH 2,0 con HCl concentrado. Entonces se dejó a 10 °C durante 18 horas, y el precipitado resultante se separó por centrifugación durante 15 minutos a 24.000 x g. El precipitado se resuspendió en ácido cítrico 10 mM (3 vol. por vol. de precipitado) y luego se recogió y posteriormente se liofilizó dando un polvo de color tostado que contenía una mezcla de polipéptido soluble en agua e insoluble en agua.

Procedimiento F: Aislamiento de fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua y fracción de proteína soluble en agua lavando sémola de soja molida con agua, y caracterización de la misma

Parte I: Aislamiento de fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua y fracción de proteína soluble en agua

Se mezcló sémola de soja (misma que el Ejemplo 1) que tiene un intervalo de tamaños de partícula de 20-70 µm con agua destilada (pH aproximadamente 7) para dar una dispersión al 27,83 % de sémola en agua (peso/peso). En la primera etapa de "lavado", se centrifugó una alícuota de la dispersión durante 60 minutos, y el sobrenadante claro que contenía una fracción de proteína soluble en agua se decantó de la suspensión húmeda que quedó sobre el fondo del tubo centrifugado (en un experimento separado, se determinó gravimétricamente que esta suspensión húmeda contenía aproximadamente el 33 % de sólidos en agua (peso/peso); y se determinó gravimétricamente que el sobrenadante contenía aproximadamente el 15 % en peso de sólidos (peso/peso)). Se determinó que el rendimiento de la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua después de la primera etapa de "lavado" era aproximadamente del 80 % del peso de sémola de partida.

En una segunda etapa, el 33 % de la fracción de sólidos de la primera etapa de lavado se mezcló y dispersó en agua destilada fresca (pH aproximadamente 7), y la dispersión se centrifugó una segunda vez. De nuevo, se descartó el sobrenadante claro y la suspensión restante se sometió a un tercer ciclo de lavado (adición de agua destilada fresca seguido de centrifugación). Después de la tercera etapa de "lavado" y la decantación del sobrenadante, se determinó gravimétricamente que la suspensión resultante de fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua contenía aproximadamente el 24 % de sólidos, y se determinó que el rendimiento era aproximadamente el 53 % del peso de sémola de partida. Así, la propia sémola de soja molida comprendió aproximadamente el 53 % de una fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua y aproximadamente el 47 % de una fracción de proteína soluble en agua.

Parte II: Análisis de dispersión para fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua, fracción de proteína soluble en agua y sémola de soja molida

Se mezcló una alícuota de la dispersión al 24 % de sólidos de la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua aislada (lavada 3 veces como se observa anteriormente) con PMDI a una relación en peso/peso de 1 parte de PMDI con respecto a 1 parte de fracción de proteína. La mezcla resultante formó una dispersión estable, y siguió estable durante un periodo de observación de 1 hora sin signos visuales de separación de fases.

Con el fin de probar la capacidad de dispersión de la sémola de soja molida, se mezcló una dispersión de 24 % (peso/peso) de sémola de soja molida en agua con PMDI a una relación en peso/peso 1:1 de PMDI con respecto a sólidos de sémola de soja. La sémola de soja comprendió aproximadamente el 53 % en peso de una fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua y aproximadamente el 47 % en peso de una fracción de proteína soluble en agua. La mezcla de sémola molida y PMDI formó una dispersión estable que siguió estable durante un periodo de observación de 1 hora sin signos visuales de separación de fases.

Con el fin de probar la capacidad de dispersión de la fracción de proteína soluble en agua, se disolvió la fracción de proteína soluble en agua obtenida de la sémola de soja (lavando primero la sémola de soja, luego aislando la fracción soluble en agua secando el sobrenadante después de centrifugar) en agua para dar una disolución al 24 % de sólidos (peso/peso). Cuando se añadió PMDI a esta disolución (a una relación de peso 1:1 de PMDI con respecto a la fracción de proteína soluble en agua), la mezcla resultante fue inestable, y la separación de fases fue visualmente evidente - inmediatamente después de mezclar.

Los resultados experimentales anteriores demuestran que las composiciones de adhesivo que contienen PMDI emulsionado con agua pueden prepararse con i) fracciones de proteína insoluble en agua / dispersable en agua obtenidas lavando sémolas de planta molida, y ii) composiciones de sémola de planta molida que comprenden tanto una fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua como una fracción de proteína soluble en agua. La fracción de proteína soluble en agua no facilita la dispersión, pero la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua está presente en una cantidad suficiente para facilitar la dispersión.

Diversas composiciones comercialmente disponibles derivadas de sémolas de planta, tales como harina de soja, se extraen con disolvente que produce la eliminación de componentes de proteína insoluble en agua. Tales composiciones son incapaces de facilitar la dispersión, y, así, son menos deseables para su uso en preparar un adhesivo.

Parte III: Análisis de FTIR de la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua, fracción de proteína soluble en agua y sémola de soja molida

Se realizaron experimentos de ATR FTIR de superficie de estado sólido en la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua (esta muestra se recogió después del tercer ciclo de lavado y se dejó secar a 23 °C, y la fracción de proteína soluble en agua (esta muestra se recogió del sobrenadante claro después del tercer ciclo de lavado, y se dejó secar a 23 °C para dar un sólido ámbar transparente) obtenida lavando sémola de soja con agua. Las características de los espectros de FTIR se describen a continuación.

La Figura 18 muestra los espectros de FTIR de estado sólido para la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua aislada de sémola de soja junto con la fracción de proteína soluble en agua donde se ha ampliado la región de tensión N-H. Los espectros se aumentaron de escala verticalmente para lograr intensidades de absorbancia equivalentes para la banda de tensión N-H de amida secundaria centrada en 3275 cm⁻¹. La Figura 18 muestra que el tipo predominante de amida en la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua es la amida secundaria de la cadena principal como se demuestra por la única banda altamente simétrica centrada cerca de 3275 cm⁻¹. Aunque la fracción soluble en agua también contiene este tipo de amida, también contiene fracciones significativamente más altas de amidas primarias como se demuestra por la presencia de las dos bandas de tensión N-H primarias a aproximadamente 3200 cm⁻¹ (simétricas) y a aproximadamente 3300 cm⁻¹ (asimétricas), respectivamente.

Como se muestra en la Figura 19, se observó que la banda de absorción de carbonilo de la amida-I para la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua aparecía a un número de onda de aproximadamente 1629 cm⁻¹, mientras que se observó que la de la fracción de proteína soluble en agua aparecía a aproximadamente 1650 cm⁻¹. Esta característica es una de las diferencias distintivas entre la fracción de proteína soluble en agua y la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua, no solo para polipéptidos aislados de proteínas de ricino y de soja, sino para fracciones que contienen proteína que se aíslan directamente de sémolas de planta como sémola de soja. Además, se observó que la banda de amida-II para la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua aparece como una banda ancha centrada en aproximadamente 1526 cm⁻¹, mientras que la de la fracción de proteína soluble en agua se observó que aparecía a aproximadamente 1580 cm⁻¹ junto con un hombro débil a aproximadamente 1547 cm⁻¹.

EJEMPLO 3: Caracterización de composiciones de polipéptido por espectrometría de masas

Este ejemplo describe la caracterización de las diversas muestras de proteína mediante espectrometría de masas MALDI usando un instrumento Ultraflex III de Bruker.

El instrumento se estableció en modo positivo, con el fin de detectar iones positivos generados durante el proceso de ionización. El voltaje aplicado para acelerar el ión en el analizador TOF se estableció a 25 KV. El análisis se llevó a cabo usando el instrumento en modo de reflexión que mejora la resolución. Se disolvieron muestras sólidas en DMSO a una concentración de 10 mg/ml. Fracciones de sobrenadante solubles en agua que se solvataron en agua.

Cada disolución de muestra se mezcló con una disolución de matriz (para fines analíticos). La matriz fue un compuesto inerte de bajo peso molecular que absorbe a la misma longitud de onda del láser, Nd:YAG 355 nm. Las matrices usadas fueron: α -CHCA, ácido *alfa*-ciano-4-hidroxicinámico, disuelto en una disolución de ACN/H₂O (70:30) con 0,1 % de TFA a una concentración de 10 mg/ml; y DCTB, T-2-[3-(4-t-butil-fenil)-2-metil-2-propeniliden]malononitrilo, disuelto en THF a una concentración de 10 mg/ml. La primera matriz se usó principalmente para el análisis de péptidos y proteínas mientras que la segunda, DCTB, fue adecuada para el análisis de polímeros.

Las disoluciones de matriz y las disoluciones de muestra se mezclaron a una relación de volumen 10:1, respectivamente. Para el análisis donde se usó DCTB como matriz, se añadió NaTFA (10 mg/ml en THF) a la disolución de matriz/muestra como un agente cationizante a una relación 10:2:1 en volumen (matriz:muestra:sal, respectivamente). Se depositaron 0,8 μ l de las disoluciones resultantes sobre una placa diana hecha de acero pulido, y solo después de que los disolventes se secaran completamente, se cargó la diana en el instrumento. Los espectros se recogieron y se manipularon usando software FlexAnalysis publicado por Bruker Daltonics.

Se normalizaron las intensidades de fragmentos relativos y se usaron para calcular los parámetros de peso molecular promedio en número (Mn), promedio en peso (Mw) y promedio en z (Mz) para diversas muestras. Los resultados se resumen en la Tabla 6.

TABLA 6

Muestra ID	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
Aislado de proteína de ricino lote 5-94 ¹	1149	1162	1179	1,01
Ricino digerido lote 5-83 ²	951	1081	1250	1,13
Ricino digerido lote 5-108 ³	897	1011	1169	1,12
Fracción insoluble en agua / dispersable de ricino digerido (lote 5-108) ³	1009	1371	1928	1,35
Fracción soluble en agua de ricino digerido (lote 5-108) ³	1532	1697	1894	1,10
Aislado de proteína de soja	2023	2104	2161	1,03
Soja digerida (lote 5-81) ⁴	894	989	1104	1,10
Fracción insoluble en agua / dispersable de soja digerida (lote 5-81) ⁴	910	1119	1512	1,22
Fracción soluble en agua de soja digerida (lote 5-81) ⁴	837	888	941	1,06
¹ véase el Ejemplo 2, Procedimiento C				
² Se obtuvo proteína de sémola de ricino digerida con Everlast (Lote N.º 5-83) del Prof. Sergei Braun de la Universidad Hebrea de Jerusalén				
³ véase el Ejemplo 5				
⁴ véase el Ejemplo 2, Procedimiento B				

Los resultados indican que las características de peso molecular (como se determinaron por espectroscopía de masas MALDI) de la composición de polipéptido pueden depender del proceso usado para obtener la composición de polipéptido. Por ejemplo, se observó que el aislado de proteína de ricino tenía un peso molecular promedio en número más alto que su homólogo digerido. Además, tras la digestión, se observó que se reducía el peso molecular promedio en número, mientras que aumentaba la polidispersidad. Se observó la misma tendencia para el aislado de proteína de soja y su homólogo digerido.

Otros resultados experimentales indican que las proteínas en la composición de polipéptido soluble en agua de ricino digerido tienen un peso molecular promedio en número más alto que su aislado de proteína de origen. Sin embargo,

las proteínas en la composición de polipéptido soluble en agua de soja digerida tuvieron un peso molecular promedio en número más bajo que su aislado de proteína de soja de origen.

Conjuntamente, estos resultados indican que es posible preparar composiciones que tanto i) tienen características de peso molecular particulares, como ii) tienen la capacidad de dispersar un aceite en agua o agua en aceite, seleccionando un procedimiento particular para preparar la composición de polipéptido.

EJEMPLO 4: Caracterización de composiciones de polipéptido por espectros de correlación de RMN de protón-nitrógeno bidimensional y caracterización de una fracción de polipéptido insoluble en agua/ dispersable en agua

Se prepararon las fracciones de proteína insoluble en agua y soluble en agua del siguiente modo. Se suspendió ricino digerido (lote 5-83) en agua a la relación de 1:10 en peso/peso. Se añadió cloruro de calcio a la concentración eficaz de 10 mM, y el pH de la suspensión se ajustó a pH 9 mediante la adición de NaOH 10 N. La reacción se calentó a 55 °C mientras se agitaba. Entonces se añadió Everlase 16L tipo EX[®] (NOVOZYMES) a la relación de 10 g por kg de proteína de sémola de ricino, y la mezcla se agitó a la misma temperatura durante 4 horas. La mezcla resultante se llevó entonces a un pH 3,5 con ácido cítrico y se secó por pulverización dando un polvo de color tostado. Entonces, las fracciones de proteína insoluble en agua y soluble en agua se recogieron como se describe en el Ejemplo 1 (Procedimiento A) y se dejaron secar al aire a 23 °C.

El polvo seco que contenía la fracción de proteína insoluble en agua se disolvió en d6-DMSO (6,8 % en peso) para dar una disolución homogénea roja (Muestra A). También se disolvió una alícuota del ricino digerido secado como se preparó en d6-DMSO (6,8 % de sólidos en peso) para dar una disolución roja homogénea comparativa (Muestra B). Los análisis de FTIR de estado sólido de los mismos polvos secados revelaron diferencias distintas en tanto las regiones de tensión N-H como de tensión de carbonilo de los espectros de FTIR de estado sólido. Estas diferencias espectrales se atribuyeron a diferencias en los entornos de unión para los restos N-H de polipéptido, posiblemente resultante de diferencias en la estructura secundaria y terciaria. Una de las diferencias específicas implicó un desplazamiento a números de onda más bajos para la banda de carbonilo de la amida-I en la fracción insoluble en agua / dispersable en agua. Con el fin de caracterizar adicionalmente estos tipos de diferencias, se empleó una técnica de RMN bidimensional con el fin de caracterizar un subconjunto muy específico de núcleos atómicos unidos; concretamente, protones unidos a nitrógenos.

Las muestras se disolvieron en DMSO-d6 y se colocaron en tubos de RMN de 5 mm. Todos los espectros de RMN ¹H se registraron en un espectrómetro Varian INOVA 750 MHz equipado con una criosonda de triple resonancia HCN-PFG (gradiente de campo pulsado) a 30 °C. Para los espectros de RMN ¹H unidimensional (1D), se usó una ventana espectral de 10000 Hz con un tiempo de adquisición de 3 segundos y retraso de la relajación de 5 segundos. Los espectros se promediaron a la señal durante 16 transitorios usando una anchura de pulsos de 90° de protones de 8,6 microsegundos. Los datos espectrales se llenaron con ceros a 132k puntos y se procesaron con ensanchamiento de línea de 1 Hz, entonces se corrigió el nivel inicial y se refirió a un pico de DMSO-d6 de disolvente residual interno a 2,50 ppm antes de integrar y hacer los gráficos.

Se recogieron datos de gradiente de ¹H-¹⁵N-HSQC (coherencia heteronuclear cuántica simple) bidimensional (2D) sensible a la fase con 2048 puntos de adquisición en la dimensión F2 y 768 puntos en la dimensión F1 (se usaron anchuras de pulsos de 90° de 6,3 microsegundos, y 33,5 microsegundos para protón y nitrógeno, respectivamente) se recogieron 48 transitorios para cada incremento, con un retraso de repetición de 1,2 segundos y tiempo de adquisición de 0,124 segundos con desacoplamiento GARP durante la adquisición. Los datos adquiridos se procesaron con ponderación de campana de seno y se llenaron con ceros a 8196 x 8196 puntos en las dimensiones F2 y F1 antes de la transformación final para producir los datos de correlación 2D.

Los resultados se presentan en las Figuras 15-17. La Figura 15 representa el espectro de RMN ¹H-¹⁵N HSQC bidimensional para ricino digerido lote 5-83 en d6-DMSO. El eje y representa la escala de desplazamiento químico de ¹⁵N (ppm) y el eje x representa la escala de desplazamiento químico de ¹H (ppm). Los picos dentro del espectro representan átomos de nitrógeno protonados de todas las fracciones que estaban presentes dentro del ricino digerido tal como se preparó (es decir, las fracciones de polipéptido insoluble en agua/dispersable en agua más las fracciones de polipéptido soluble en agua). Se observó que los múltiples picos en la Región B desaparecían tras la eliminación de las fracciones solubles en agua (véase la Figura 16). Esto indica que estos nitrógenos protonados son específicos para las fracciones de polipéptido soluble en agua, mientras que al menos una porción de los picos en la Región A son específicos para la fracción insoluble en agua / dispersable en agua.

La Figura 16 representa el espectro de RMN ¹H-¹⁵N HSQC bidimensional para el extracto de polipéptido insoluble en agua/dispersable en agua de ricino digerido lote 5-83 en d6-DMSO. El eje y representa la escala de desplazamiento químico de ¹⁵N (ppm) y el eje x representa la escala de desplazamiento químico de ¹H (ppm). Los picos dentro del espectro representan átomos de nitrógeno protonados de la fracción de polipéptido insoluble en agua / dispersable en agua. Se observó que los picos dentro de la Región B eran muy débiles en comparación con los picos análogos dentro del ricino digerido antes de la extracción (véase la Figura 15). En cambio, los picos restantes fueron predominantemente de los nitrógenos protonados en la Región A. Esto indica que estos nitrógenos protonados

particulares son específicos para las fracciones de polipéptido insoluble en agua. Una vista aumentada de esta región se presenta en la Figura 17.

Como se muestra en la Figura 16, los picos dentro del espectro representan átomos de nitrógeno protonados que son específicos para la fracción de polipéptido insoluble en agua / dispersable en agua. Tras la expansión, los dos "picos" aparecen como grupos estrechos que pueden ser fácilmente definidos por los límites de desplazamiento químico de ^{15}N y ^1H que los definen: los límites de ^{15}N para ambos grupos se producen a aproximadamente 86,2 ppm y 87,3 ppm; y los límites de ^1H se producen a aproximadamente 7,14 y 7,29 ppm para el primer grupo; y a aproximadamente 6,66 y 6,81 ppm para el segundo grupo.

Los resultados de estos estudios revelaron que mientras que la fracción de polipéptido soluble en agua estaba compuesta de múltiples tipos de átomos de nitrógeno protonados (véase la Figura 15), la fracción insoluble en agua / dispersable en agua contuvo significativamente menos tipos de nitrógenos protonados, y se caracterizó predominantemente por la presencia de dos grupos importantes de picos de cruce de protón-nitrógeno (véase la Figura 16). Estas diferencias, al igual que aquellas observadas por FTIR de estado sólido, ilustran que los entornos de enlace químico dentro de la fracción de polipéptido soluble en agua son claramente diferentes de aquellas que existen dentro de la fracción insoluble en agua / dispersable en agua.

Juntos, los datos de FTIR de estado sólido y de RMN caracterizan la fracción de polipéptido insoluble en agua / dispersable en agua, donde hay una banda de absorción de amida-I de infrarrojos de estado sólido entre 1620-1632 cm^{-1} ; una banda de absorción de amida-II de infrarrojos de estado sólido entre 1514-1521 cm^{-1} ; y un par en estado de disolución de grupos de nitrógeno protonados como se ha determinado por una técnica de correlación de resonancia magnética nuclear ^1H - ^{15}N . Más específicamente, cuando el par de grupos de nitrógeno protonados se observa por medio de RMN con d_6 -DMSO deuterado como disolvente usando una técnica de RMN HSQC ^1H - ^{15}N bidimensional, los grupos se definen por los límites de desplazamiento químico de ^{15}N y ^1H que los definen: los límites de ^{15}N para ambos grupos se producen a aproximadamente 86,2 ppm y 87,3 ppm; y los límites de ^1H se producen a aproximadamente 7,14 y 7,29 ppm para el primer grupo; y a aproximadamente 6,66 y 6,81 ppm para el segundo grupo.

Juntos, los datos de FTIR de estado sólido y de RMN también caracterizan la fracción de polipéptido soluble en agua, donde hay una banda de absorción de amida-I de infrarrojos de estado sólido entre aproximadamente 1633-1680 cm^{-1} ; una banda de absorción de amida-II de infrarrojos de estado sólido entre 1522-1560 cm^{-1} ; dos bandas de absorción de la tensión N-H de la amida 1ª notorias centradas en aproximadamente 3200 cm^{-1} , y a aproximadamente 3300 cm^{-1} , como se ha determinado por FTIR de estado sólido, y un grupo notorio de núcleos de nitrógeno protonados definidos por los límites de desplazamiento químico de ^{15}N a aproximadamente 94 ppm y a aproximadamente 100 ppm, y límites de desplazamiento químico de ^1H a aproximadamente 7,6 ppm y a aproximadamente 8,1 ppm, como se ha determinado por RMN acoplada a protón-nitrógeno bidimensional en estado en disolución.

EJEMPLO 5: Características de la dispersión de aceite de fracciones de proteína soluble en agua e insoluble en agua / dispersable en agua.

Se aislaron una fracción de polipéptido insoluble en agua / dispersable en agua y una fracción de polipéptido soluble en agua de ricino digerido (lote 5-108) basándose en los procedimientos descritos en el Ejemplo 2 (Procedimiento A). El ricino digerido puede prepararse del siguiente modo: se suspende proteína de sémola de ricino en agua a la relación de aproximadamente 1:10 peso/peso. Se añade cloruro de calcio a una concentración eficaz de aproximadamente 10 mM, y el pH de la suspensión se ajusta a pH 9 mediante la adición de NaOH 10 N. La reacción se calienta entonces a 55 °C mientras se agita. A continuación, se añade Everlase 16L tipo EX[®] (NOVOZYMES) a la relación de 10 g por kg de proteína de sémola de ricino, y la mezcla se agita a la misma temperatura durante aproximadamente 4 horas. Finalmente, la mezcla resultante se lleva a un pH 3,5 con ácido cítrico y se seca por pulverización para proporcionar un polvo.

Las características de peso molecular de la fragmentación MALDI de las fracciones aisladas se proporcionan en el Ejemplo 3. Las características de absorción espectroscópicas de FTIR de estado sólido para la fracción de polipéptido insoluble en agua / dispersable en agua aislada se ajustan a aquellas como se describe en las Figuras 4-6, 9 y 11-14 (intervalo de absorción de la amida-I: 1620-1632 cm^{-1} ; intervalo de absorción de la amida-II: 1514-1521 cm^{-1}). La RMN acoplada a protón-nitrógeno bidimensional en estado de disolución en la fracción de polipéptido insoluble en agua / dispersable en agua aislada muestra dos grupos de nitrógeno protonados rodeados por límites de desplazamiento químico de ^{15}N a aproximadamente 86,2 ppm y 87,3 ppm; y con límites de desplazamiento químico de ^1H a aproximadamente 7,14 y 7,29 ppm para el primer grupo; y a aproximadamente 6,66 y 6,81 ppm para el segundo grupo. La RMN acoplada a protón-nitrógeno bidimensional en estado de disolución en la fracción de polipéptido soluble en agua aislada muestra un grupo de núcleos de nitrógeno protonados definidos por los límites de desplazamiento químico de ^{15}N a aproximadamente 94 ppm y a aproximadamente 100 ppm, y límites de desplazamiento químico de ^1H a aproximadamente 7,6 ppm y a aproximadamente 8,1 ppm.

Las fracciones de polipéptido insoluble en agua/dispersable en agua con estas características espectrales (a diferencia de sus homólogos solubles en agua) presentan la capacidad única de emulsionar y estabilizar

dispersiones de aceite en agua y agua en aceite. La capacidad única de dispersar aceite se observa con composiciones de polipéptido insoluble en agua / dispersable en agua que se extraen y aíslan de múltiples fuentes, que incluyen, pero no se limitan a (1) sémolas integrales o aislados de proteína de tanto soja, colza como ricino que se extraen de sus componentes de polipéptido soluble en agua a condiciones neutras o casi neutras de pH; (2) sémolas integrales o aislados de proteína de soja, colza o ricino que se someten a hidrólisis catalizada por base, seguido de adición de ácido y posterior extracción de componentes de polipéptido soluble en agua; (3) sémolas integrales o aislados de proteína de soja, colza o ricino que se someten a hidrólisis catalizada por ácido, seguido de adición de base y posterior extracción de sus componentes de polipéptido soluble en agua; (4) sémolas integrales o aislados de proteína de soja, ricino o colza que se someten a combinaciones de hidrólisis catalizada por base con digestión enzimática, seguido de adición de ácido y posterior extracción de componentes de polipéptido soluble en agua.

Se entiende que la estabilización de una emulsión / dispersión de aceite en agua o de agua en aceite depende de varios factores, que incluyen, pero no se limitan a, la presencia o ausencia de una entidad estabilizante tal como un tensioactivo o un dispersante; la naturaleza del aceite (es decir, su polaridad, hidrofilia, hidrofobia, parámetro de solubilidad, etc.); la naturaleza del tensioactivo o dispersante (es decir, valor de HLB, características de carga, peso molecular, solubilidad en agua, solubilidad en aceite, etc.); la fuerza iónica de la fase de agua; la presencia o ausencia de aditivos e impurezas en tanto las fases aceitosas como acuosas; la concentración del aceite (es decir, su porcentaje en peso en agua); y la concentración de la entidad estabilizante. Se entiende además que la eficiencia de una entidad estabilizante (siendo una "entidad estabilizante" un dispersante, un emulsionante, un tensioactivo o la composición de polipéptido insoluble en agua / dispersable en agua de la presente invención) se juzga frecuentemente según su capacidad para estabilizar una emulsión durante algún periodo de tiempo especificado (es decir, para prevenir la separación de fases macroscópica de componentes de aceite y agua inmiscibles bajo cizallamiento o bajo condiciones estáticas).

Con el fin de demostrar además la generalidad de este hallazgo, se prepararon varias dispersiones de aceite en agua con una composición de polipéptido insoluble en agua / dispersable en agua que se aisló de una proteína de ricino digerido. La fracción de polipéptido insoluble en agua / dispersable en agua se aisló como una dispersión tipo pasta en agua. La pasta se diluyó con agua al 16 % de sólidos, y por separado al 14 % de sólidos. En la siguiente etapa, se pesaron por separado alícuotas de 3 gramos de cada pasta en vasos de precipitados de 15 ml de plástico. A continuación, las alícuotas de los aceites mostrados en la Tabla 7 se añadieron por separado a alícuotas de pasta individuales a una relación de 1 parte de aceite con respecto a 1 parte de composición de polipéptido insoluble en agua / dispersable en agua sólida en una base en peso (20 mezclas en total). Las mezclas se agitaron a mano con una espátula, y se observó que formaron cremas homogéneas. Las cremas siguieron siendo homogéneas sin signos visibles de separación de fases macroscópica durante periodos de tiempo prolongados después de mezclar que incluyen periodos que oscilan de 1 minuto después de mezclar, 5 minutos después de mezclar, 10 minutos después de mezclar, 15 minutos después de mezclar, 30 minutos después de mezclar, 1 hora después de mezclar y 2 horas después de mezclar. Por el contrario, el extracto soluble en agua análogo del ricino digerido fue incapaz de estabilizar las dispersiones de los aceites en agua.

TABLA 7

Tipo de aceite	Fuente
PMDI	Rubinate-M de Huntsman Corporation
Aceite mineral	Drakeol 35 de Penreco
Aceite de soja	RBD de ADM Processing Co.
Aceite de motor	Castrol Syntec, 5W-50
Aceite de ricino	Pale Pressed Castor Oil de Alnor Oil Company, Inc.
Ftalato de dibutilo	99 % de Acros
Aceite de soja epoxidado	De Aldrich
Triglicérido caprílico	Neobee M-5 de Stepan Co.
Aceite de eucalipto	De Aromas Unlimited
O-acetilcitrato de tributilo	98 % de Aldrich

Composiciones de proteína no enriquecidas para las fracciones insolubles en agua / dispersables en agua son incapaces de dispersar aceites. Por ejemplo, se preparó una dispersión al 16 % de sólidos de aislado de proteína de

soja, Lote 5-81 (aislado de proteína de soja SOLPRO 958® Solbar Industries Ltd, POB 2230, Ashdod 77121, Israel; contenido de proteína aproximadamente el 90 %) añadiendo 32 gramos de aislado de proteína de soja a 168 gramos de agua a un pH de aproximadamente 4 a 6 (JM-570-1). Se pesaron siete alícuotas de 10 gramos de JM-570-1 en vasos de precipitados desechables de 20 ml. Una alícuota de 10 gramos contuvo 1,6 gramos de aislado de proteína de soja y 8,4 gramos de agua. Se añadieron siete aceites diferentes (concretamente, PMDI, aceite mineral, aceite de soja, aceite de motor, aceite de ricino, ftalato de dibutilo y aceite de soja epoxidado) por separado a una relación en peso/peso de 1 parte de aceite con respecto a 1 parte de sólidos de proteína (se añadieron 1,6 gramos de aceite a cada alícuota de 10 gramos). Las mezclas se agitaron a mano con una espátula. Se observó que ninguno de los aceites era dispersable en la dispersión al 16 % de sólidos del aislado de proteína de soja.

10 EJEMPLO 6: Composición de adhesivo que contiene sémola de colza / análisis de viscosidad

Se prepararon composiciones de adhesivo que contenían sémola de colza molida y se sometieron a análisis de viscosidad. El procedimiento experimental y los resultados del análisis se describen a continuación.

15 **Procedimiento experimental general:** Se prepararon composiciones de adhesivo que contenían sémola de colza molida. La identidad y abundancia de los componentes en las composiciones de adhesivo se enumeran en la Tabla 8. La sémola de colza molida tuvo un tamaño de partícula en el intervalo de 20 µm a 70 µm. Las siguientes relaciones de peso se mantuvieron como constantes dentro de cada conjunto de fórmula: sémola/agua, PMDI/sémola y urea/agua. Se observó cualitativamente que cada una de las fórmulas formaba una dispersión estable tras la mezcla. Es decir, no se observaron ni sedimentación visible ni separación de fases macroscópica de PMDI durante un periodo de observación de 4,5 horas. Se tomaron mediciones de la viscosidad para observar cómo la urea y el PMDI afectaban la viscosidad y la vida útil de la composición de adhesivo.

TABLA 8 - PORCENTAJES EN PESO DE FÓRMULA HÚMEDA

Muestra	Sémola de colza molida (Porcentaje en peso)	Agua (Porcentaje en peso)	Urea (Porcentaje en peso)	PMDI (Porcentaje en peso)	Relación de sémola/agua en peso	Relación de PMDI / sémola en peso	Relación de urea/agua en peso
67-1A	31,250	68,750	0	0	0,45	0	0
67-1B	27,175	59,786	0	13,039	0,45	0,48	0
686-1A	25,000	55,000	20,000	0	0,45	0	0,36
686-1B	22,322	49,110	17,858	10,710	0,45	0,48	0,36
70-1A	24,799	75,201	0	0	0,33	0	0
70-1B	20,911	63,410	0	15,679	0,33	0,75	0
70-2A	20,911	63,410	15,679	0	0,33	0	0,75
70-2B	18,077	54,815	13,554	13,554	0,33	0,75	0,75

25 Se realizaron estudios reológicos usando un viscosímetro Brookfield (modelo RVDVE) equipado con un conjunto de husillos RV. Se cargaron los adhesivos húmedos hasta la marca de 100 ml (cerca de la parte superior) de vasos de precipitados de HDPE de 100 ml para cada medición. Las velocidades de rotación y los hipos de husillos se eligieron de manera que pudiera usarse una única medición para cubrir el intervalo completo de valores de viscosidad para las muestras. Este sistema permite monitorizar la viscosidad de muestras que contienen PMDI a medida que se curan con el tiempo. Se mezclaron muestras sin PMDI y se evaluaron en el plazo de 4 horas de mezcla. Se prepararon muestras con PMDI mezclando primero todos los otros componentes juntos, y luego mezclando PMDI durante un periodo de 2 minutos. Se empezaron las mediciones de viscosidad en el plazo de 5 minutos después de mezclar el PMDI. La Tabla 9 proporciona los números de husillo y las velocidades de rotación (rpm) que se usaron para cada muestra. Se realizaron mediciones de viscosidad a aproximadamente 25 °C.

TABLA 9 - NÚMERO DE HUSILLO RV Y VELOCIDAD DE ROTACIÓN

Muestra	Número de husillo	Velocidad de rotación (rpm)	Límite superior de viscosidad (cP)
67-1A	04	5	40.000
67-1B	07	5	800.000

Muestra	Número de husillo	Velocidad de rotación (rpm)	Límite superior de viscosidad (cP)
686-1A	04	5	40.000
686-1B	06	5	200.000
70-1A	04	50	4.000
70-1B	04	50	4.000
70-2A	04	50	4.000
70-2B	04	50	4.000

5 **Resultados:** El análisis de viscosidad de las composiciones de adhesivo identificó diferentes regiones de comportamiento reológico. Además, el comportamiento reológico del adhesivo dependió de los componentes que formaron la composición de adhesivo. Regiones generales de comportamiento reológico se describen en la Tabla 10. Las Figuras 20 y 21 muestran cambios en el comportamiento reológico para el conjunto de baja viscosidad (muestras 70-1A, 70-1B, 70-2A y 70-2B) y el conjunto de fórmulas de alta viscosidad (muestras 67-1A, 37-1B, 686-1A y 686-1B). La Tabla 11 proporciona tiempos de aparición comparativos y viscosidades relativas específicas de región para cada muestra.

TABLA 10 - DEFINICIONES DE REGIONES REOLÓGICAS DE COMPORTAMIENTO

Región	Observaciones reológicas	Observaciones relacionadas con la muestra
A	periodo de fluidización inicial; rápida reducción en la viscosidad con el tiempo	se produce con todas las muestras
B	periodo de viscosidad mínimo (velocidad de cambio mínima)	duración relativamente corta
C	periodo de fluidización; velocidad relativamente lenta y estacionaria de reducción de la viscosidad con el tiempo	se produce solo en ausencia de PMDI
D	periodo de espesamiento; se forma viscosidad estacionariamente con tiempo	se produce solo en presencia de PMDI
E	periodo de espesamiento inestable; se forma viscosidad y fluctúa	se produce con la formación de estructura macroscópica debido a la reacción de PMDI; la estructura puede romperse mecánicamente, y la mezcla presenta perfil de viscosidad análogo desplazado verticalmente tras repetir las mediciones

10

TABLA 11 - RESUMEN DE TENDENCIAS DE VISCOSIDAD

Muestra	Duración de la Región A (min)	Intervalo de viscosidad relativa de la Región A (cP)	Viscosidad relativa de la Región B (cP)	Aparición de la Región C (min)	Intervalo de viscosidad relativa de la Región C (cP)	Aparición de la Región D (min)	Intervalo de viscosidad relativa de la Región D (cP)	Aparición de la Región E (min)
67-1A	19	38.000 a 11.000	--	19	11.000 a 7.500	--	--	--
67-1B	19	178.000 a 49.000	49.500	--	--	21	49.000 a 300.000	49
686-1A	14	33.000 a 25.000	25.000	25	25.000 a 22.000	--	--	--
686-1B	11	26.000 a	25.000	--	--	18	26.000 a	64

Muestra	Duración de la Región A (min)	Intervalo de viscosidad relativa de la Región A (cP)	Viscosidad relativa de la Región B (cP)	Aparición de la Región C (min)	Intervalo de viscosidad relativa de la Región C (cP)	Aparición de la Región D (min)	Intervalo de viscosidad relativa de la Región D (cP)	Aparición de la Región E (min)
		59.000					100.000	
70-1A	20	530 a 400	370	--	--	--	--	--
70-1B	20	900 a 550	530	--	--	58	550 a 950	200
70-2A	20	600 a 550	550	--	--	--	--	--
70-2B	23	950 a 700	750	--	--	35	700 a 950	100

Para muestras que contienen PMDI, se observó que la viscosidad de la muestra aumentaba con el tiempo, independientemente de si estaba presente urea o no. Además, muestras con PMDI alcanzaron con el tiempo una etapa donde empezaron a desarrollar estructura macroscópica y huecos (etapa E). Esta etapa fue acompañada por un aumento en el volumen dentro del recipiente de muestra y posteriores fluctuaciones de la viscosidad debido a la descarga al azar y nueva formación de bolsas de aire dentro del recipiente y dentro de la proximidad del husillo giratorio. Se observó que PMDI siguió disperso dentro de la muestra durante la etapa E; no se observó separación de fases macroscópica.

Para las muestras 70-1B, 70-2B y 686-1B, la estructura macroscópica podría romperse agitando, y la viscosidad de las muestras disminuyó una vez se rompió la dispersión. Además, cuando tales muestras volvieron a medirse, presentaron los mismos tipos de perfiles reológicos – fluidización por cizallamiento, seguido de una corta meseta, y entonces seguido de una etapa de formación de viscosidad.

Cuando se define el "tiempo útil de empleo" o "tiempo de trabajo" para un adhesivo, son importantes el comportamiento reológico del adhesivo en función del tiempo después de mezclar y las restricciones reológicas impuestas por los procesos de ingeniería. Por ejemplo, en procesos industriales que hacen uso de métodos de aplicación por pulverización (por ejemplo, tablero de partículas y tablero de viruta orientada), puede desearse usar adhesivos mixtos antes de llegar a la etapa D como se define en la Tabla 10. Para diversos adhesivos, esto es igual a una ventana de tiempo de uso de hasta aproximadamente 1 hora después de la mezcla, independientemente de la presencia o ausencia de urea. Por otra parte, para aplicaciones que implican extender o extruir, puede ser deseable una formación de viscosidad, y por lo tanto puede ser ventajoso usar adhesivos que ya han entrado en la etapa D (esto es igual a un tiempo de preparación del adhesivo mínimo de aproximadamente 1 hora o más antes de uso). En aplicaciones donde son deseables adhesivos incluso más densos, puede ser ventajoso que los adhesivos alcancen la etapa D o E antes de uso.

Finalmente, en experimentos comparativos, se mezclaron juntas mezclas que contienen agua, urea y PMDI en ausencia de sémola de colza a las mismas relaciones que aquellas usadas en la preparación de muestras 686-1B y 70-2B. En ausencia de sémola de colza, se observó que PMDI se separaba macroscópicamente en fases. Se observó que se producía evidencia cualitativa para la aparición de una reacción de polimerización en el plazo de aproximadamente 15 minutos debido a la viscosidad que empezaron a formar las gotitas separadas en fases, y el material empezó a pegarse a la superficie del recipiente de vidrio que se usó para la mezcla. Sin embargo, las formulaciones preparadas con sémola de colza molida facilitaron la dispersión de PMDI, incluso cuando estaba presente urea a altos niveles dentro de la fórmula. En un caso comparativo (67-1B frente a 686-1B), la presencia de urea produjo un perfil de viscosidad general más bajo con un tiempo más largo antes de la aparición de la etapa E.

EJEMPLO 7 (Referencia): Preparación de tablero de partículas usando composiciones de adhesivo que contienen fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua extraída de sémola de ricino

Se preparó tablero de partículas usando una composición de adhesivo que contenía fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua extraída de sémola de ricino según el siguiente procedimiento experimental. Se determinaron la densidad, módulo de ruptura (MOR) y resistencia al pegado interna (IBS) para las muestras de tablero de partículas.

Procedimiento experimental general:

Parte A: Se suministró fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua extraída de sémola de ricino al 16 % de sólidos, y se diluyó al 13 % de sólidos en agua (peso/peso). Se prepararon composiciones de adhesivo húmedo mezclando los componentes enumerados en la Tabla 12, que una vez combinados con madera y curados, proporcionaron los materiales compuestos de tablero de partículas descritos en la Tabla 13. El catalizador, cuando

estuvo presente, fue Fe(AcAc) y se disolvió en PMDI antes de mezclar los componentes de Parte A (es decir, PMDI y catalizador) con los componentes de Parte B (es decir, agua, componente de proteína y urea).

TABLA 12 - COMPONENTES EN COMPOSICIONES DE ADHESIVO HÚMEDO

Muestra N.º	Porcentaje en peso de dispersión de proteína húmeda (13 % [sólidos de proteína en agua])	Porcentaje en peso de urea (disuelta en la dispersión de proteína)	Porcentaje en peso de PMDI	Porcentaje en peso de catalizador
1	83,68	0,00	16,32	0,00
2	83,66	0,00	16,33	0,01
3	83,65	0,00	16,34	0,02
5	80,77	2,97	16,24	0,02
6	80,80	2,97	16,23	0,00
7	76,21	8,41	15,36	0,02
8	76,25	8,40	15,34	0,00
9	76,23	8,41	15,35	0,01

TABLA 13 - COMPOSICIÓN DE TABLERO DE PARTÍCULAS CURADO PREPARADO USANDO LAS COMPOSICIONES DE ADHESIVO DE LA TABLA 12

Muestra N.º	Porcentaje en peso de madera	Porcentaje en peso de aglutinante	Porcentaje en peso de PMDI	Porcentaje en peso de proteína	Porcentaje en peso de urea	Porcentaje en peso de catalizador
1	97,570	2,430	1,458	0,972	0,000	0,000
2	97,570	2,430	1,458	0,971	0,000	0,001
3	97,570	2,430	1,458	0,971	0,000	0,001
4	97,350	2,650	1,448	0,936	0,265	0,001
5	97,350	2,650	1,448	0,936	0,265	0,001
6	97,350	2,650	1,448	0,937	0,265	0,000
7	97,010	2,990	1,363	0,879	0,747	0,001
8	97,010	2,990	1,363	0,881	0,747	0,000
9	97,010	2,990	1,363	0,880	0,747	0,001

Parte B: Se preparó tablero de partículas añadiendo 10.000 gramos de madera a una mezcladora giratoria de 4 pies de diámetro. La madera se rodó en la mezcladora mientras que la composición de adhesivo se pulverizó sobre la madera a través de un ojo de buey de un pie de diámetro en la parte delantera de la mezcladora usando un pulverizador de yeso neumático de mano con un accesorio de tolva. Se añadió una y media de la cantidad de adhesivo necesaria para 10.000 gramos de madera a la tolva de peso, se taró la pistola de pulverización. Se aplicó el adhesivo a la madera y se volvió a pesar la pistola de pulverización para determinar si se había aplicado la cantidad correcta de adhesivo. Si se aplicó más adhesivo a la madera del que se requirió, se añadió madera adicional a la mezcladora para compensar el peso adicional de adhesivo añadido. Después de la adición de adhesivo, se dejó rodar la madera recubierta con adhesivo durante 5 minutos.

A continuación, se sacó la madera recubierta con adhesivo de la mezcladora. Se obtuvieron dos tableros por carga de mezcla. Se usaron 4.800 gramos de madera por tablero. El tamaño del tablero fue 24" x 24". El espesor objetivo para el tablero fue ¾" y el objetivo de densidad del tablero fue 45 - 46 lbs/ft³ (después de comprimir). Los tableros se comprimieron en una prensa hidráulica a 36" x 36" y se monitorizaron la presión de gas interna y temperatura usando un sistema de monitorización Pressman™. La temperatura del plato superficial fue aproximadamente 152 °C durante la operación de compresión.

- 5 Las condiciones usadas en la formación de diversas muestras de tablero de partículas se describen en la Tabla 14. El segmento de tiempo de mantenimiento se refiere a la duración de tiempo que la madera recubierta de adhesivo se sometió primero a las condiciones de prensa. Después de completarse el segmento de tiempo de mantenimiento, se redujo la presión aplicada a la madera recubierta de adhesivo y se mantuvo durante una duración de tiempo caracterizada como el segmento de alivio de presión de la prensa 5. La composición del aglutinante curado para diversas muestras se proporciona en la Tabla 15.

TABLA 14 - CONDICIONES DE PRENSA USADAS PARA FORMAR TABLERO DE PARTÍCULAS

Muestra N.º	Tipo de aglutinante	Segmento de tiempo de mantenimiento 4 (s)	Catalizador (phr*)	Tipo de grano	Segmento de alivio de presión de la prensa 5 (s)	Tiempo de prensa total (s)
1	619-1 (sin urea)	200,00	0,00	ricino	30	270,00
2	619-1 (sin urea)	230,00	0,05	ricino	45	315,00
3	619-1 (sin urea)	260,00	0,10	ricino	60	360,00
4	637-2 (10 % de urea)	200,00	0,05	ricino	30	270,00
5	637-2 (10 % de urea)	230,00	0,10	ricino	45	315,00
6	637-2 (10 % de urea)	260,00	0,00	ricino	60	360,00
7	639-1 (25 % de urea)	200,00	0,10	ricino	30	270,00
8	639-1 (25 % de urea)	230,00	0,00	ricino	45	315,00
9	639-1 (25 % de urea)	260,00	0,05	ricino	60	360,00

* phr se refiere a partes por cien de resina.

TABLA 15 - COMPONENTES EN EL TABLERO DE PARTÍCULAS CURADO

Muestra N.º	Porcentaje en peso de aglutinante en material compuesto acabado	Porcentaje en peso de PMDI en aglutinante curado	Porcentaje en peso de sólidos de proteína en Parte B	Porcentaje en peso de urea en aglutinante curado	Catalizador (phr* PMDI)
1	2,4300	60,000000	13,0000	0,0000	0,0000
2	2,4300	60,000000	13,0000	0,0000	0,0500
3	2,4300	60,000000	13,0000	0,0000	0,1000
4	2,6500	54,634000	13,000	10,0000	0,0500
5	2,6500	54,634000	13,000	10,0000	0,1000
6	2,6500	54,634000	13,000	10,0000	0,0000
7	2,9900	45,580000	13,000	24,9700	0,1000
8	2,9900	45,580000	13,000	24,9700	0,0000
9	2,9900	45,580000	13,000	24,9700	0,0500

* phr se refiere a partes por cien de resina.

Resultados: Se prepararon muestras de tablero de partículas según el procedimiento anterior. Las propiedades físicas de las muestras de tablero de partículas se describen en la Tabla 16.

TABLA 16 - PROPIEDADES FÍSICAS DEL TABLERO DE PARTÍCULAS

Muestra N.º	Densidad (libras/ft ³)	MOR (psi)	IBS (psi)
1	45,93	1597	67,1
2	48,56	1964	89,9
3	48,11	1758	97,3
4	48,23	2003	84,4
5	46,88	1585	84,7
6	48,14	1761	91
7	46,59	1514	54,1
8	48,39	1783	79,7
9	46,73	1558	70,9

El análisis de las propiedades físicas de las muestras de partículas reveló una relación entre el tipo de aglutinante y el nivel de catalizador. En ausencia de urea, se lograron la mejor IBS y las densidades más altas usando un catalizador. En cambio, cuando estuvo presente urea (la propia urea puede funcionar como catalizador y reactante), se lograron las mejores propiedades cuando no se usó catalizador adicional. Estos resultados están de acuerdo con la existencia de una interdependencia entre las tasas de curado (conversión de NCO) y las propiedades de uso final. Así, si la reacción de curado se produce demasiado rápida o demasiado lenta, entonces pueden sufrir las propiedades del tablero de partículas.

EJEMPLO 8 (Referencia): Preparación de tablero de partículas usando composiciones de adhesivo que contienen fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua extraída de sémola de colza

Se preparó tablero de partículas usando una composición de adhesivo que contenía fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua extraída de sémola de colza según el siguiente procedimiento experimental. Se determinaron la densidad, módulo de ruptura (MOR) y resistencia al pegado interna (IBS) para las muestras de tablero de partículas.

Procedimiento experimental general:

Parte A: Se suministró fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua extraída de sémola de colza al 16 % de sólidos, y se diluyó al 12 % de sólidos en agua (peso/peso). Se prepararon composiciones de adhesivo húmedo mezclando los componentes enumerados en la Tabla 17, que una vez se combinaron con madera y se curaron, proporcionaron los materiales compuestos de tablero de partículas descritos en la Tabla 18. El catalizador, cuando estuvo presente, fue Fe(AcAc) y se disolvió en PMDI antes de mezclar los componentes de Parte A (es decir, PMDI y catalizador) con los componentes de parte B (es decir, agua, componente de proteína y urea).

TABLA 17 - COMPONENTES EN COMPOSICIONES DE ADHESIVO HÚMEDO

Muestra N.º	Porcentaje en peso de dispersión de proteína húmeda (13 % [sólidos de proteína en agua])	Porcentaje en peso de urea (disuelta en dispersión de proteína)	Porcentaje en peso de PMDI	Porcentaje en peso de catalizador
1	84,75	0,00	15,25	0,00
2	84,73	0,00	15,26	0,01
3	84,71	0,00	15,27	0,02
4	82,00	2,78	15,21	0,01
5	81,98	2,79	15,22	0,02
6	82,01	2,78	15,20	0,00
7	77,63	7,91	14,44	0,01

Muestra N.º	Porcentaje en peso de dispersión de proteína húmeda (13 % [sólidos de proteína en agua])	Porcentaje en peso de urea (disuelta en dispersión de proteína)	Porcentaje en peso de PMDI	Porcentaje en peso de catalizador
8	77,67	7,90	14,43	0,00
9	77,65	7,91	14,43	0,01

TABLA 18 - COMPOSICIÓN DE TABLERO DE PARTÍCULAS CURADO PREPARADO USANDO LAS COMPOSICIONES DE ADHESIVO DE LA TABLA 17

Muestra N.º	Porcentaje en peso de madera	Porcentaje en peso de aglutinante	Porcentaje en peso de PMDI	Porcentaje en peso de proteína	Porcentaje en peso de urea	Porcentaje en peso de catalizador
1	97,570	2,430	1,458	0,972	0,000	0,000
2	97,570	2,430	1,458	0,971	0,000	0,001
3	97,570	2,430	1,458	0,971	0,000	0,001
4	97,350	2,650	1,448	0,936	0,265	0,001
5	97,350	2,650	1,448	0,936	0,265	0,001
6	97,350	2,650	1,448	0,937	0,265	0,000
7	97,010	2,990	1,363	0,879	0,747	0,001
8	97,010	2,990	1,363	0,881	0,747	0,000
9	97,010	2,990	1,363	0,880	0,747	0,001

- 5 **Parte B:** Se preparó tablero de partículas según los procedimientos generales en el Ejemplo 7. Las condiciones usadas en la formación de diversas muestras de tablero de partículas se describen en la Tabla 19. La composición del aglutinante curado para diversas muestras se proporciona en la Tabla 20. La cantidad de adhesivo húmedo añadido al material compuesto se muestra en la Tabla 21, junto con la cantidad de agua calculada en la composición de adhesivo usada para formar el tablero de partículas (la fracción de proteína insoluble en agua se usó como una mezcla con agua). Los componentes de la muestra de tablero de partículas se muestran en la Tabla 22.
- 10

TABLA 19 - CONDICIONES DE PRENSA USADAS PARA FORMAR TABLERO DE PARTÍCULAS

Muestra N.º	Tipo de aglutinante	Segmento de tiempo de mantenimiento 4 (s)	Catalizador (phr*)	Tipo de grano	Segmento de alivio de presión de la prensa 5	Tiempo de prensa total (s)
1	619-1 (sin urea)	200,00	0,00	colza	30	270,00
2	619-1 (sin urea)	230,00	0,05	colza	45	315,00
3	619-1 (sin urea)	260,00	0,10	colza	60	360,00
4	637-2 (10 % de urea)	200,00	0,05	colza	30	270,00
5	637-2 (10 % de urea)	230,00	0,10	colza	45	315,00
6	637-2 (10 % de urea)	260,00	0,00	colza	60	360,00
7	639-1 (25 % de urea)	200,00	0,10	colza	30	270,00
8	639-1 (25 % de urea)	230,00	0,00	colza	45	315,00
9	639-1 (25 % de urea)	260,00	0,05	colza	60	360,00

Muestra N.º	Tipo de aglutinante	Segmento de tiempo de mantenimiento 4 (s)	Catalizador (phr*)	Tipo de grano	Segmento de alivio de presión de la prensa 5	Tiempo de prensa total (s)
* phr se refiere a partes por cien de resina.						

TABLA 20 - COMPONENTES EN TABLERO DE PARTÍCULAS CURADO

Muestra N.º	Porcentaje en peso de aglutinante en material compuesto acabado	Porcentaje en peso de PMDI en aglutinante curado	Porcentaje en peso de sólidos de proteína en Parte B	Porcentaje en peso de urea en aglutinante curado	Catalizador (phr* PMDI)
1	2,4300	60,000000	12,0000	0,0000	0,0000
2	2,4300	60,000000	12,0000	0,0000	0,0500
3	2,4300	60,000000	12,0000	0,0000	0,1000
4	2,6500	54,634000	12,000	10,0000	0,0500
5	2,6500	54,634000	12,000	10,0000	0,1000
6	2,6500	54,634000	12,000	10,0000	0,0000
7	2,9900	45,580000	12,000	24,9700	0,1000
8	2,9900	45,580000	12,000	24,9700	0,0000
9	2,9900	45,580000	12,000	24,9700	0,0500
* phr se refiere a partes por cien de resina.					

TABLA 21 - ADHESIVO HÚMEDO Y CANTIDAD CALCULADA DE AGUA USADA PARA PREPARAR TABLERO DE PARTÍCULAS

Muestra N.º	Cantidad calculada de agua añadida a 100 partes de material compuesto	Adhesivo húmedo total añadido a las 100 partes de madera (Parte A + Parte B)
1	7,13	9,80
2	7,12	9,79
3	7,12	9,79
4	6,87	9,78
5	6,86	9,77
6	6,87	9,78
7	6,45	9,73
8	6,46	9,74
9	6,45	9,73

TABLA 22 - COMPONENTES EN TABLERO DE PARTÍCULAS CURADO

Muestra N.º	Porcentaje en peso de madera	Porcentaje en peso de aglutinante	Porcentaje en peso de PMDI	Porcentaje en peso de proteína	Porcentaje en peso de urea	Porcentaje en peso de catalizador
1	97,570	2,430	1,458	0,972	0,000	0,000
2	97,570	2,430	1,458	0,971	0,000	0,001
3	97,570	2,430	1,458	0,971	0,000	0,001
4	97,350	2,650	1,448	0,936	0,265	0,001
5	97,350	2,650	1,448	0,936	0,265	0,001
6	97,350	2,650	1,448	0,937	0,265	0,000
7	97,010	2,990	1,363	0,879	0,747	0,001
8	97,010	2,990	1,363	0,881	0,747	0,000
9	97,010	2,990	1,363	0,880	0,747	0,001

Resultados: Se prepararon muestras de tablero de partículas según el procedimiento anterior. Las propiedades físicas de las muestras de tablero de partículas se describen en la Tabla 23.

5

TABLA 23 - PROPIEDADES FÍSICAS DE TABLERO DE PARTÍCULAS

Muestra N.º	Densidad (libras/ft ³)	MOR (psi)	IBS (psi)
1	45,65	1591	83,8
2	47,35	1739	107,3
3	47,38	1819	107,3
4	46,97	1625	86,2
5	43,69	1295	87,8
6	46,23	1645	93
7	44,23	1361	62,2
8	46,19	1534	88,2
9	47,48	1651	93,1

Se observó que la IBS del tablero de partículas está afectada por el tiempo de mantenimiento y el tipo de aglutinante. Ni los valores de MOR ni de densidad estuvieron afectados por el tiempo de mantenimiento o tipo de aglutinante.

10 **EJEMPLO 9 (Referencia): Preparación de tablero de partículas usando composiciones de adhesivo que contienen fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua extraída de sémola de soja**

Se preparó tablero de partículas usando una composición de adhesivo que contiene fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua extraída de sémola de soja según el siguiente procedimiento experimental. Se determinaron la densidad, módulo de ruptura (MOR) y resistencia al pegado interna (IBS) para las muestras de tablero de partículas.

15

Procedimiento experimental general:

Parte A: Se suministró fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua extraída de sémola de soja al 16 % de sólidos, y se diluyó al 15 % de sólidos en agua (peso/peso). Se prepararon composiciones de adhesivo húmedo mezclando los componentes enumerados en la Tabla 24, que una vez se combinaron con madera y se

curaron, proporcionaron los materiales compuestos de tablero de partículas descritos en la Tabla 25. El catalizador, cuando estuvo presente, fue Fe(AcAc) y se disolvió en PMDI antes de mezclar los componentes de Parte A (es decir, PMDI y catalizador) con los componentes de Parte B (es decir, agua, componente de proteína y urea).

TABLA 24 - COMPONENTES EN COMPOSICIONES DE ADHESIVO HUMEDO

Muestra N.º	Porcentaje en peso de dispersión de proteína húmeda (13 % [sólidos de proteína en agua])	Porcentaje en peso de urea (disuelta en dispersión de proteína)	Porcentaje en peso de PMDI	Porcentaje en peso de catalizador
1	81,63	0,00	18,37	0,00
2	81,61	0,00	18,38	0,01
3	81,60	0,00	18,39	0,02
4	78,46	3,33	18,20	0,01
5	78,44	3,33	18,21	0,02
6	78,48	3,33	18,19	0,00
7	73,52	9,67	17,10	0,02
8	73,57	9,36	17,08	0,00
9	73,54	9,36	17,09	0,01

5

TABLA 25 - COMPOSICIÓN DE TABLERO DE PARTÍCULAS CURADO PREPARADO USANDO LAS COMPOSICIONES DE ADHESIVO DE LA TABLA 25

Muestra N.º	Porcentaje en peso de madera	Porcentaje en peso de aglutinante	Porcentaje en peso de PMDI	Porcentaje en peso de proteína	Porcentaje en peso de urea	Porcentaje en peso de catalizador
1	97,370	2,630	1,578	1,052	0,000	0,000
2	97,370	2,630	1,578	1,051	0,000	0,001
3	97,370	2,630	1,578	1,050	0,000	0,002
4	97,090	2,910	1,590	1,028	0,291	0,001
5	97,090	2,910	1,590	1,028	0,291	0,002
6	97,090	2,910	1,590	1,029	0,291	0,000
7	96,810	3,190	1,454	0,938	0,797	0,001
8	96,810	3,190	1,454	0,939	0,797	0,000
9	96,810	3,190	1,454	0,939	0,797	0,001

Parte B: Se preparó tablero de partículas según los procedimientos generales en el Ejemplo 7. Las condiciones usadas en la formación de las muestras de tablero de partículas se describen además en la Tabla 26. La composición del aglutinante curado para diversas muestras se proporciona en la Tabla 27. La cantidad de adhesivo húmedo añadido al material compuesto se muestra en la Tabla 28, junto con la cantidad calculada de agua en la composición de adhesivo usada para formar el tablero de partículas (la fracción de proteína insoluble en agua se usó como una mezcla con agua). Los componentes de las muestras de tablero de partículas se muestran en la Tabla 29.

15

TABLA 26 - CONDICIONES DE PRENSA USADAS PARA FORMAR EL TABLERO DE PARTÍCULAS

Muestra N.º	Tipo de aglutinante	Segmento de tiempo de mantenimiento 4 (s)	Catalizador (phr*)	Tipo de grano	Segmento de alivio de presión de la prensa 5 (s)	Tiempo de prensa total (s)
1	619-1 (sin urea)	200,00	0,00	soja	30	270,00
2	619-1 (sin urea)	230,00	0,05	soja	45	315,00
3	619-1 (sin urea)	260,00	0,10	soja	60	360,00
4	637-2 (10 % de urea)	200,00	0,05	soja	30	270,00
5	637-2 (10 % de urea)	230,00	0,10	soja	45	315,00
6	637-2 (10 % de urea)	260,00	0,00	soja	60	360,00
7	639-1 (25 % de urea)	200,00	0,10	soja	30	270,00
8	639-1 (25 % de urea)	230,00	0,00	soja	45	315,00
9	639-1 (25 % de urea)	260,00	0,05	soja	60	360,00
* phr se refiere a partes por cien de resina.						

TABLA 27 - COMPONENTES EN TABLERO DE PARTÍCULAS CURADO

Muestra N.º	Porcentaje en peso de aglutinante en material compuesto acabado	Porcentaje en peso de PMDI en aglutinante curado	Porcentaje en peso de sólidos de proteína en Parte B	Porcentaje en peso de urea en aglutinante curado	Catalizador (phr de PMDI)
1	2,6300	60,000000	15,0000	0,0000	0,0000
2	2,6300	60,000000	15,0000	0,0000	0,0500
3	2,6300	60,000000	15,0000	0,0000	0,1000
4	2,9100	54,634000	15,0000	10,0000	0,0500
5	2,9100	54,634000	15,0000	10,0000	0,1000
6	2,9100	54,634000	15,0000	10,0000	0,0000
7	3,1900	45,580000	15,0000	24,9700	0,1000
8	3,1900	45,580000	15,0000	24,9700	0,0000
9	3,1900	45,580000	15,0000	24,9700	0,0500

TABLA 28 - ADHESIVO HÚMEDO Y CANTIDAD CALCULADA DE AGUA USADA PARA PREPARAR EL TABLERO DE PARTÍCULAS

Muestra N.º	Cantidad calculada de agua añadida a 100 partes de material compuesto	Adhesivo húmedo total añadido a las 100 partes de madera (Parte A + Parte B)
1	5,96	8,82
2	5,96	8,82
3	5,95	8,81

Muestra N.º	Cantidad calculada de agua añadida a 100 partes de material compuesto	Adhesivo húmedo total añadido a las 100 partes de madera (Parte A + Parte B)
4	5,83	9,00
5	5,82	8,99
6	5,83	9,00
7	5,32	8,79
8	5,32	8,79
9	5,32	8,79

TABLA 29 - COMPONENTES EN TABLERO DE PARTÍCULAS CURADO

Muestra N.º	Porcentaje en peso de madera	Porcentaje en peso de aglutinante	Porcentaje en peso de PMDI	Porcentaje en peso de proteína	Porcentaje en peso de urea	Porcentaje en peso de catalizador
1	97,370	2,630	1,578	1,052	0,000	0,000
2	97,370	2,630	1,578	1,051	0,000	0,001
3	97,370	2,630	1,578	1,050	0,000	0,002
4	97,090	2,910	1,590	1,028	0,291	0,001
5	97,090	2,910	1,590	1,028	0,291	0,002
6	97,090	2,910	1,590	1,029	0,291	0,000
7	97,010	3,190	1,454	0,938	0,797	0,001
8	97,010	3,190	1,454	0,939	0,797	0,000
9	97,010	3,190	1,454	0,939	0,797	0,001

Resultados:

- 5 Se prepararon muestras de tablero de partículas según el procedimiento anterior. Las propiedades físicas de las muestras de tablero de partículas se describen en la Tabla 30.

TABLA 30 - PROPIEDADES FÍSICAS DE TABLERO DE PARTÍCULAS

Muestra N.º	Densidad (libras/ft ³)	MOR (psi)	IBS (psi)
1	49,38	1771	62,9
2	45,66	1348	69,8
3	47,19	1487	71,3
4	46,82	1479	49,8
5	46,88	1360	71,1
6	49,31	1859	94,9
7	46,04	1261	38,7
8	46,96	1231	53,3
9	48,49	1363	67,0

Se observó que la IBS del tablero de partículas está afectada por el alto tiempo de mantenimiento y el tipo de aglutinante. Ni los valores de MOR ni de densidad estuvieron significativamente afectados por el tiempo de mantenimiento o el tipo de aglutinante. La relación entre el tipo de aglutinante y el tiempo de mantenimiento fue independiente de catalizador adicional. Generalmente, se lograron mejores valores de IBS al aumentar el tiempo de mantenimiento. La introducción de urea mejoró las propiedades del sistema (por ejemplo, a una carga de urea de hasta aproximadamente el 10 % (peso/peso)). Esta tendencia se produjo a tiempos de mantenimiento más altos, mientras que a tiempos de mantenimiento cortos, la urea deterioró ciertas propiedades físicas del tablero de partículas.

EJEMPLO 10: Caracterización física por análisis gravimétrico, espectroscopía de FTIR y capacidad de dispersión de aceite de sémola de colza molida, fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua extraída de sémola de colza molida, y fracción de proteína soluble en agua extraída de sémola de colza molida

Se sometieron sémola de colza molida, una fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua que se extrajo de la sémola de colza molida, y una fracción de proteína soluble en agua que se extrajo de la sémola de colza molida, a caracterización física por análisis gravimétrico, espectroscopía de FTIR y capacidad para dispersar aceite. Los procedimientos experimentales y resultados se proporcionan a continuación.

Procedimiento experimental general:

Se aislaron fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua y fracción de proteína soluble en agua de sémola de colza molida (la misma sémola usada en el Ejemplo 6) usando el método de aislamiento descrito en el Procedimiento F del Ejemplo 2. Se obtuvieron espectros de FTIR usando los procedimientos de FTIR de estado sólido brevemente expuestos en la Parte III del Ejemplo 2. Se probó la capacidad de la sémola de planta molida y la capacidad de las fracciones de proteína individuales (o una mezcla de fracciones de proteína individuales) para dispersar PMDI en agua usando los procedimientos descritos en la Parte II del Ejemplo 2.

Análisis gravimétrico de sólidos:

Después de lavar y decantar el sobrenadante (3 ciclos por protocolo en el Procedimiento F del Ejemplo 2), la suspensión resultante de componentes insolubles en agua / dispersables en agua (aprox. 35 % de sólidos secados en estufa en peso) se ajustó gravimétricamente para lograr una dispersión que contenía aproximadamente el 26 % en peso de sólidos (añadiendo agua según sea necesario). Se determinó que el rendimiento global de componentes insolubles en agua / dispersables en agua era aproximadamente el 55 % en peso del peso de sémola de partida. Así, la sémola de colza molida contuvo (i) aproximadamente el 55 % en peso de una fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua, y (ii) aproximadamente el 45 % en peso de una fracción soluble en agua.

Análisis espectroscópico de FTIR:

Para caracterizar adicionalmente los extractos de la sémola de colza molida, se realizaron experimentos de ATR FTIR de superficie de estado sólido en la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua (esta muestra se recogió después del tercer ciclo de lavado y se dejó secar a 23 °C), y en la fracción de proteína soluble en agua (esta muestra se recogió del sobrenadante claro después del tercer ciclo de lavado y se dejó secar a 23 °C para dar un sólido ámbar transparente).

La Figura 22 muestra los espectros de FTIR de estado sólido para la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua aislada de sémola de colza junto con la fracción de proteína soluble en agua donde se ha ampliado la región de tensión N-H. Esta figura muestra que el tipo predominante de amida en la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua es la amida secundaria de la cadena principal como se demuestra por la única banda de tensión N-H altamente simétrica centrada cerca de 3275 cm⁻¹. Aunque la fracción de proteína soluble en agua también contiene este tipo de amida, contiene una cantidad significativamente más alta de sales de amina (como se demuestra por la absorción en la región que abarca aproximadamente 2670-2750 cm⁻¹) y amidas primarias (como se demuestra por la presencia de las dos bandas de tensión N-H primarias a aproximadamente 3200 cm⁻¹ (simétricas) y a aproximadamente 3330 cm⁻¹ (asimétricas), respectivamente. Los espectros también revelan que ambas fracciones contienen los distintivos espectroscópicos característicos de proteínas, aún cuando ambas fracciones se aislaron de sémola cruda (la sémola cruda contiene otros componentes solubles en agua e insolubles en agua residuales tales como cáscaras de grano, hidratos de carbono, azúcares y aceites).

Además, como se muestra en la Figura 23, se observó que la banda de absorción de carbonilo de la amida-I para la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua aparecía como un componente predominante a un número de onda de aproximadamente 1634 cm⁻¹, mientras que se observó que la de la fracción de proteína soluble en agua aparecía como un hombro de intensidad más baja a aproximadamente 1650 cm⁻¹. Como se trata en cualquier parte, esta característica distingue la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua de la fracción de proteína soluble en agua, no solo para fracciones de proteína aislada de proteínas de ricino y proteínas de soja, sino para fracciones que contienen proteína que se aíslan directamente de sémola de plantas como sémola de soja y sémola de colza. Además, se observó que la banda de amida-II para la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua aparecía como una banda ancha centrada en aproximadamente 1530 cm⁻¹, mientras que

la de la fracción de proteína soluble en agua se observó que aparecía a aproximadamente 1588 cm^{-1} junto con un hombro débil a aproximadamente 1550 cm^{-1} .

Análisis de la capacidad de sémola de planta molida y fracciones de proteína aislada para dispersar aceite:

- 5 Se mezcló una dispersión de 26 % (peso/peso) de sémola de colza integral molida con PMDI a una relación en peso/peso de 1:1 de PMDI con respecto a sólidos de sémola de colza. La sémola de colza contuvo (i) aproximadamente el 55 % en peso de fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua y (ii) aproximadamente el 45 % en peso de fracción de proteína soluble en agua. La dispersión de sémola de colza integral molida formó una dispersión estable, que siguió estable durante un periodo de observación de 1 hora sin signos visuales de separación de fases.
- 10 Se combinó una alícuota de dispersión al 26 % en peso de sólidos de fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua (obtenida de sémola de planta de colza lavando tres veces por el protocolo descrito en el Procedimiento F del Ejemplo 2) con PMDI a una relación en peso/peso de 1 parte de PMDI con respecto a 1 parte de la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua (en una base de sólidos en peso/peso de PMDI/fracción de proteína). Esta mezcla resultante formó una dispersión estable, que siguió estable durante un
- 15 periodo de observación de 1 hora sin signos visibles de separación de fases.
- La fracción de proteína soluble en agua (obtenida extrayendo la sémola de colza y secando el sobrenadante después de centrifugar) se disolvió en agua dando una disolución al 26 % (peso/peso) de sólidos. Cuando se añadió PMDI a esta disolución (a una relación de peso 1:1 de PMDI con respecto al material sólido de fracción de proteína soluble en agua), la mezcla resultante fue inestable, y se separaron las fases inmediatamente después de mezclar.
- 20 Los resultados anteriores ilustran que las composiciones de adhesivo que contienen PMDI emulsionadas en agua pueden prepararse usando fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua obtenida de sémola de planta molida. Además, los resultados anteriores ilustran que el adhesivo que contiene PMDI emulsionado en agua puede prepararse usando composiciones de sémola de planta molida (que contienen una cantidad suficiente de fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua; se entiende que la composición de sémola de planta
- 25 molida también comprende alguna fracción de proteína soluble en agua). Aunque la fracción de proteína soluble en agua no facilitó la dispersión por sí mismo en estos experimentos, se entiende que puede lograrse la dispersión de PMDI (y otros aceites), mientras que está presente una cantidad suficiente de fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua en la composición de adhesivo (o la sémola de planta molida usada en la composición de adhesivo).
- 30 Para ilustrar además la capacidad de dispersión en aceite de mezclas que contienen una cantidad suficiente de fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua, se compararon las características de dispersión en aceite de una sémola que contiene una gran cantidad de fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua con las características de dispersión en aceite de un producto de harina de soja comercialmente disponible que contiene una cantidad relativamente pequeña de fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua. El
- 35 producto de harina de soja comercialmente disponible usado fue Prolia PDI-90, que es una harina de soja desengrasada obtenida de Cargill).
- Como es entendido, diversos derivados comercialmente disponibles de sémola de plantas son ellos mismos extraídas con disolvente (por ejemplo, harina de soja), que produce la eliminación de una cantidad sustancial de la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua. No se ha encontrado que tales composiciones faciliten la dispersión de aceite, y, así, son menos deseables para su uso en la preparación de un adhesivo. Por ejemplo,
- 40 cuando se añadió PMDI a una dispersión al 26 % en peso de sólidos de harina de soja en agua a 1/1 (peso/peso) de harina de soja/PMDI, se observó que PMDI se separó inmediatamente de las fases de la mezcla. Por el contrario, la sémola de soja usada bajo condiciones similares en el Ejemplo 2 produjo una dispersión estable.
- 45 Cuando se extrajo harina de soja usando los procedimientos tratados en el presente documento, la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua aislada fue capaz de dispersar PMDI en agua. Sin embargo, se determinó gravimétricamente que esta fracción comprendía solo aproximadamente el 10 % en peso de la mezcla de harina de soja de partida. Así, el componente necesario para la dispersión de aceite estaba presente en la harina de soja de partida, pero su concentración eficaz era demasiado baja como para que la harina de soja dispersara el PMDI en agua. Los espectros de FTIR para la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua aislada y
- 50 la fracción de proteína soluble en agua extraída de harina de soja se proporcionan en la Figura 24.
- A diferencia de la harina de soja, la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua es un componente importante en la sémola de soja (a un nivel de aproximadamente el 50 % en peso), convirtiendo así la sémola de soja en un agente dispersante eficaz para PMDI en agua. Tras el aislamiento, se observó que la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua extraída de tanto la sémola de soja como la harina de soja (ambas de las
- 55 cuales fueron capaces de facilitar la dispersión de PMDI en agua) contenía características espectrales similares como se mide por FTIR. FTIR de estado sólido de la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua obtenida de harina de soja y sémola de soja se proporcionan en la Figura 25.

EJEMPLO 11 - Composiciones de adhesivo que contienen urea y su uso en la preparación de materiales compuestos de tablero de partículas

Se prepararon composiciones de adhesivo que contenían urea y se usaron para preparar materiales compuestos de tablero de partículas. Se contempla el uso de compuestos secuestrantes de formaldehído (por ejemplo, urea) en las composiciones de adhesivo de la invención para reducir las emisiones de formaldehído algunas veces generadas durante los procesos de fabricación de material compuesto. El secuestro de formaldehído es importante debido a que la propia madera produce formaldehído y los productos de madera necesitan estar en cumplimiento con las regulaciones gubernamentales de emisiones de formaldehído (por ejemplo, Medida de control tóxico sin urea promulgada por el Estado de California, Junta de Recursos del Aire de California, CARB; y una norma nacional de los Estados Unidos similar, Acta de las normas de formaldehído para madera compuesta, S-1660 que sigue en vigor el 1 de enero de 2013).

La fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua es un componente importante de la composición de adhesivo debido a que esta fracción de proteína mitiga la urea que se consume mediante la reacción con PMDI. En particular, el PMDI pueden seguir disperso en el agua y puede prepararse para co-existir con altos niveles de urea (y con otros posibles co-reactantes tales como ácido esteárico y glicerina) cuando las fórmulas se preparan con (i) fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua obtenida por extracción de, por ejemplo, sémola de soja, sémola de colza o sémola de ricino, o (ii) sémola de planta molida que comprende una cantidad suficiente de fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua. Además, la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua puede ayudar a dispersar y/o estabilizar productos de reacción que se forman en la composición de adhesivo con el tiempo (por ejemplo, oligómeros de urea, poliureas, poliuretanos y productos intermedios formados haciendo reaccionar el prepolímero reactivo (por ejemplo, PMDI) y un componente de la composición de adhesivo)).

Como se muestra en el presente documento, materiales compuestos de tablero de partículas hechos con adhesivos de aglutinante que contienen fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua obtenida de sémola de ricino presentan propiedades físicas que están a la par de tableros hechos usando adhesivos UF tradicionales. En el presente ejemplo, se prepararon formulaciones que contenían urea con el fin de mejorar la capacidad secuestrante del formaldehído. Se observa que la urea es soluble en agua y normalmente no puede combinarse pura con compuestos funcionalizados con isocianato como PMDI sin reacción sustancial que se produce entre la urea y el compuesto funcionalizado con isocianato para producir una poliurea. El uso de sémola de planta molida o fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua proporciona una solución al problema de la reacción prematura de la urea con compuestos funcionalizados con isocianato como PMDI. Más generalmente, el uso de sémola de planta molida o fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua proporciona una solución al problema de reacción prematura de compuestos secuestrantes de formaldehído (por ejemplo, urea) con PMDI.

El uso de sémola de planta molida o fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua junto con agua también proporciona una solución al problema de solubilizar componentes de la composición de adhesivo que, sin la presencia de sémola de planta molida o fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua, sería inmisible. Por ejemplo, el uso de sémola de planta molida o fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua junto con agua proporciona un vehículo para formular dispersiones compatibles de aceites insolubles en agua (por ejemplo, PMDI) con compuestos solubles en agua (por ejemplo, urea) que son de otro modo inmiscibles entre sí debido a las diferencias de solubilidad. Además, el uso de sémola de planta molida o fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua junto con agua proporciona un vehículo que puede emulsionar y estabilizar productos de reacción inmiscibles (por ejemplo, oligómeros de urea, o poliureas) que pueden algunas veces formarse entre aceites reactivos insolubles en agua (por ejemplo, PMDI) y compuestos solubles en agua (por ejemplo, urea).

Se prepararon materiales compuestos de tablero de partículas usando fracciones de proteína insoluble en agua / dispersable en agua obtenidas de sémola de ricino, sémola de colza y sémola de soja. Las composiciones de adhesivo también se evaluaron según el porcentaje en peso de urea en la composición de adhesivo (por ejemplo, sin urea, 10 % de urea, 25 % de urea y 45 % de urea) y el nivel de catalizador de FeAcAc (por ejemplo, 0, 0,05 y 0,1 partes de catalizador por cien de partes de PMDI).

Procedimientos experimentales:**Parte I: Aislamiento de fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua por extracción de sémola de ricino, sémola de colza y sémola de soja**

Se obtuvo fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua por extracción de sémola de ricino, sémola de colza y sémola de soja basándose en los procedimientos descritos en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. N.º 2010/0310877.

Se preparó una disolución acuosa que contenía el uno por ciento (1 %) de hidróxido sódico (NaOH). Se dispersó una parte de sémola (en peso) en cinco partes (en peso) de la disolución al 1 % de NaOH mientras se agitaba. La mezcla de sémola cáustica se mezcló a temperatura ambiente durante 1 hora. La mezcla se neutralizó entonces con disolución diluida de ácido clorhídrico (HCl 1 normal) para lograr un pH de 4. Este proceso produjo la formación de

una mezcla con una capa que contenía componentes de proteína soluble en agua (sobrenadante) y un precipitado que contenía fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua. El sedimento insoluble en agua sedimentó fácilmente y se decantó el sobrenadante. El sedimento se lavó con agua de grifo (pH aproximadamente 6 - 7) y luego se centrifugó hasta que el sobrenadante resultante fue claro. Entonces se desechó el sobrenadante.

Se añadió PPG-400 (polipropilenglicol, peso molecular 400 uma) a la pasta húmeda residual para proporcionar el PPG-400 a una concentración del 1,0 % en peso de los sólidos de sedimento secados en el horno. El PPG-400 actúa de agente antimicrobiano, y es reactivo con PMDI. La dispersión resultante se diluyó entonces con agua al contenido de sólidos deseado y se usó en la formulación de componentes de Parte B para varios sistemas de adhesivo bicomponente. Los componentes de Parte B se mezclaron con los componentes de Parte A para dar las composiciones de adhesivo como se describen en las Tablas 31 y 32. Las composiciones mezcladas se usaron en el plazo de aproximadamente 1 hora después de mezclar.

Se prepararon materiales compuestos de tablero de partículas añadiendo 10.000 gramos de madera (pasta de papel de tablero de partículas de pino occidental; contenido de humedad del 5-8 %) a una mezcladora giratoria de 4 pies de diámetro. La madera se giró en la mezcladora, mientras que las composiciones de adhesivo experimentales se pulverizaron sobre la madera mediante un pulverizador neumático.

Después de la adición de adhesivo, la madera recubierta de adhesivo se dejó girar durante 5 minutos, y entonces se sacó de la mezcladora. Se obtuvieron dos tableros por carga de mezcla. Se usaron 4.800 gramos de madera por tablero. El tamaño de tablero fue 24" x 24". El espesor objetivo para el tablero fue $\frac{3}{4}$ de pulgada y el objetivo de densidad del tablero fue 45 - 46 lbs/ft³ (después de comprimir). Las composiciones resultantes de los tableros se proporcionan en la Tabla 33.

Los tableros se comprimieron en una prensa hidráulica de 36" x 36", y se monitorizaron la presión de gas interna y la temperatura usando un sistema de monitorización Pressman™. Los tableros se comprimieron usando una temperatura del plato superficial de 305 °F (152 °C) durante un tiempo de mantenimiento de aproximadamente 260 segundos (después de lo cual el tablero alcanzó su espesor objetivo), y durante un tiempo de ciclo total de aproximadamente 300 segundos. El metilendifenildisocianato polimérico (PMDI) usado en las formulaciones de adhesivo fue Rubinate-M de Huntsman Polyurethanes, Woodlands, TX. También se prepararon tableros comparativos usando adhesivo de urea-formaldehído (UF) GP 736 A-61 de Georgia Pacific Resins, Decatur GA. La carga de adhesivo UF elegida como objetivo fue el 9 % de sólidos de adhesivo en el material compuesto curado. Se probaron las emisiones de formaldehído de los tableros de partículas usando la norma ASTM D5582. Se proporcionan datos de emisiones de formaldehído en la Tabla 34, junto con niveles permisibles como se impone por la norma de CARB.

Resultados:

Se prepararon composiciones de adhesivo y materiales compuestos de tablero de partículas según los procedimientos descritos anteriormente. Los resultados se proporcionan en las Tablas 31-35 se proporcionan a continuación.

Se proporcionan componentes de composiciones de adhesivo húmedo en la Tabla 31 por porcentaje en peso. Los componentes de Parte A y Parte B se premezclaron por separado, y luego ambas partes se mezclaron juntas para dar las composiciones informadas a continuación (Parte A + Parte B). La tabla también incluye el tipo de sémola que se usó como precursor para preparar la fracción insoluble en agua / dispersable respectiva para cada formulación.

TABLA 31 - COMPONENTES DE LAS COMPOSICIONES DE ADHESIVO HÚMEDO (PORCENTAJE EN PESO)

Muestra N.º y sémola (precursor)	Porcentaje en agua (componente de PARTE B)	Porcentaje de derivado de sémola insoluble en agua / dispersable (componente de PARTE B)	Porcentaje de urea (componente de PARTE B)	Porcentaje de PMDI (componente de PARTE A)	Porcentaje de catalizador (componente de PARTE A)	Porcentaje total
TP-56-3B (ricino)	72,71	10,87	0,00	16,32	0,100	100
TP-56-6A (ricino)	70,30	10,50	2,97	16,23	0,000	100

Muestra N.º y sémola (precursor)	Porcentaje en agua (componente de PARTE B)	Porcentaje de derivado de sémola insoluble en agua / dispersable (componente de PARTE B)	Porcentaje de urea (componente de PARTE B)	Porcentaje de PMDI (componente de PARTE A)	Porcentaje de catalizador (componente de PARTE A)	Porcentaje total
TP-56-9A (ricino)	65,70	9,82	8,35	16,09	0,050	100
JM-666-1B (ricino)	60,03	8,98	17,97	12,97	0,050	100
TP-56-2B (ricino)	72,75	10,87	0,00	16,32	0,050	100
TP-56-2A (ricino)	72,75	10,87	0,00	16,32	0,050	100
JM-663-9B (soja)	62,49	11,02	9,36	17,08	0,050	100
JM-666-2A (soja)	55,98	9,89	19,79	14,29	0,050	100
JM-657-9A (colza)	68,35	9,33	7,89	14,39	0,050	100

La composición de adhesivos curados en seco por porcentaje en peso se proporciona en la Tabla 32. Se premezclaron los componentes de Parte A y Parte B descritos en la Tabla 31 por separado, y entonces ambas partes se mezclaron juntas. Las composiciones resultantes se informan a continuación en una base en sólidos (es decir, tras el curado y la volatilización de agua). Las composiciones de materiales compuestos de tablero de partículas curados en una base en porcentaje en peso seco se proporcionan en la Tabla 33.

5

TABLA 32 - COMPOSICIONES DE ADHESIVO CURADAS EN SECO (PORCENTAJE EN PESO)

Muestra N.º	Porcentaje de derivado de sémola insoluble en agua / dispersable	Porcentaje de urea	Porcentaje de PMDI	Porcentaje de catalizador	Total
TP-56-3B	39,82	0,00	59,81	0,37	100,00
TP-56-6A	35,35	10,00	54,65	0,00	100,00
TP-56-9A	28,61	24,33	46,91	0,15	100,00
JM-666-1B	22,46	44,96	32,46	0,13	100,00
TP-56-2B	39,91	0,00	59,90	0,18	100,00
TP-56-2A	39,91	0,00	59,90	0,18	100,00
JM-663-9B	29,39	24,94	45,54	0,13	100,00
JM-666-2A	22,46	44,96	32,47	0,11	100,00
JM-657-9A	29,46	24,91	45,47	0,16	100,00

TABLA 33 - COMPOSICIONES DE MATERIALES COMPUESTOS DE TABLERO DE PARTÍCULAS CURADOS (BASE EN PORCENTAJE EN PESO SECO)

Muestra N.º	Porcentaje de madera en material compuesto	Porcentaje de aglutinante en material compuesto	Porcentaje de PMDI en material compuesto	Porcentaje de derivado de sémola insoluble en agua / dispersable en material compuesto	Porcentaje de urea en material compuesto	Porcentaje de catalizador en material compuesto
TP-56-3B	97,57	2,43	1,45	0,97	0,00	0,009
TP-56-6A	97,35	2,65	1,45	0,94	0,27	0,000
TP-56-9A	97,01	2,99	1,40	0,86	0,73	0,004
JM-666-1B	97,01	2,99	0,97	0,67	1,34	0,004
TP-56-2B	97,57	2,43	1,46	0,97	0,00	0,004
TP-56-2A	97,57	2,43	1,46	0,97	0,00	0,004
JM-663-9B	97,01	2,99	1,36	0,88	0,75	0,004
JM-666-2A	97,01	2,99	0,97	0,67	1,34	0,003
JM-657-9A	97,01	2,99	1,36	0,88	0,74	0,005

Se determinaron los niveles de emisiones de formaldehído para materiales compuestos usando el método ASTM D5582. Los resultados de la prueba de emisiones de formaldehído se proporcionan en la Tabla 34. Por tanto, se compararon los niveles de emisiones con los umbrales de emisión según se requiere por la Medida de control tóxico sin urea (ATCM) promulgada por el Estado de California (Junta de Recursos del Aire de California, CARB) para controlar las emisiones de formaldehído de productos de madera compuesta. Puede observarse de estos datos que todas las composiciones de adhesivo cumplen las regulaciones de la CARB, y rindieron mejor que el control de urea-formaldehído (UF).

TABLA 34 - NIVELES DE EMISIONES DE FORMALDEHÍDO DE MATERIALES COMPUESTOS

Muestra N.º	Porcentaje de urea en el aglutinante de adhesivo curado	Porcentaje de urea en el material compuesto curado	Emisiones de formaldehído (ppm)
TP-56-3B	0 %	0,00	0,122
TP-56-6A	10 %	0,27	0,076
TP-56-9A	25 %	0,73	0,046
JM-666-1B	45 %	1,34	0,027
TP-56-2B	0 %	0,00	0,074
TP-56-2A	0 %	0,00	0,081
JM-663-9B	25 %	0,75	0,041
JM-666-2A	45 %	1,34	0,017
JM-657-9A	25 %	0,74	0,039
JM-667-2B (tablero de UF)	----	----	0,177
Nivel de CARB permisible en 2008	----	----	0,160
Nivel de CARB permisible en 2011	----	----	0,090

Se midieron la densidad, módulo de ruptura (MOR) y resistencia al pegado interna (IBS) para los materiales compuestos de tablero de partículas. Los datos para estas propiedades físicas se proporcionan en la Tabla 35. Las propiedades físicas de los materiales compuestos de tablero de partículas preparados con las composiciones de adhesivo que contienen fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua fueron comparables o mejores que aquellas hechas con una formulación de aglutinante UF tradicional.

TABLA 35 - PROPIEDADES FÍSICAS DE MATERIALES COMPUESTOS DE TABLERO DE PARTÍCULAS

Muestra N.º	Muestra descripción	Densidad (lb/ft ³)	MOR prom. (psi)	IB prom. (psi)
JM-667-1	9 % de control de UF	45,46	1371	74,0
TP-56-3 DOE-1B	Ricino, sin urea, 0,1 % de PMDI cat.	48,11	1758	97,3
TP-56-6 DOE-1B	Ricino, 10 % de urea, PMDI puro	48,14	1761	91,0
TP-56-9 DOE-1B	Ricino, 25 % de urea, 0,05 % de PMDI cat.	46,73	1558	70,9
JM-657-3 DOE-2	Colza, sin urea, 0,1 % de PMDI cat.	47,38	1819	107,3
JM-657-6 DOE-2	Colza, 10 % de urea, PMDI puro	46,23	1645	93,0
JM-657-9 DOE-2	Colza, 25 % de urea, 0,05 % de PMDI cat.	47,48	1651	93,1
JM-663-3 DOE-2	Soja, sin urea, 0,1 % de PMDI cat.	47,19	1487	71,3
JM-663-6 DOE-2	Soja, 10 % de urea, PMDI puro	49,31	1859	94,9
JM-663-9 DOE-2	Soja, 25 % de urea, 0,05 % de PMDI cat.	48,48	1363	67,1
JM-666-1 Urea alta	Ricino, 45 % de urea, 0,05 % de PMDI cat.	45,75	1202	74,5
JM-666-2 Urea alta	Soja, 45 % de urea, 0,05 % de PMDI cat.	48,54	1272	52,8

EJEMPLO 12: Tablero de partículas preparado a partir de adhesivo que comprende sémola de colza molida

Se preparó tablero de partículas usando un adhesivo que comprendía sémola de colza molida. Este ejemplo es análogo al Ejemplo 11, excepto que se usó sémola de colza molida integral en las formulaciones de aglutinante adhesivo debido a su capacidad única para dispersar PMDI en agua.

Procedimientos experimentales:

El objetivo era fabricar y probar paneles de tablero de partículas de una capa (3/4" x 24" x 24"). Estos paneles se cortaron entonces en submuestras y se probaron para propiedades de flexión (MOE y MOR) y resistencia al pegado interna (IB). Se hicieron tres duplicados de cada tablero de partículas estándar.

Se enviaron aproximadamente 300 lbs de pasta de papel de tablero de partículas del molino de Flakeboard en St. Stephen, N.B. El contenido de humedad (MC) se comprobó el día del ensayo, midiendo dos muestras 6,9 y 7,8 %. El MC usado para todos los cálculos de carga de resina fue el 7,0 %. Se usaron un total de 6803,89 gramos de madera por carga de mezcla. La madera se mezcló en una mezcladora giratoria Coil de 3' x 6' de diámetro que giraba a 15 rpm. El adhesivo se aplicó usando un atomizador de aire de Spaying Systems Co., modelo ¼ JBC SS con una punta SU-22 y con la presión del aire establecida a 15 psi.

Se comprimieron esteras en una prensa caliente hidráulica Dieffenbacher de 450 toneladas de 34" x 34". El espesor objetivo fue 0,750" o 0,719" a una densidad objetivo de 48 lbs/ft³. Los platos se calentaron a 300 °F. Se insertó una sonda de temperatura/presión de gas en cada panel en su plano central, permitiendo la monitorización y registro de una temperatura del núcleo y presión de gas.

El metilendifenildiisocianato polimérico (PMDI) usado en las formulaciones de adhesivo fue Rubinate-M obtenido de Huntsman Polyurethanes, Woodlands, TX. Se obtuvo sémola de colza de Viterra Canola Processing Ste. Agathe, Manitoba, Canadá. La sémola se molió usando un Rotormill de International Process Equipment Company, Pennsauken, NJ, a un tamaño de partícula en el intervalo de aproximadamente 20 µm a 70 µm.

Resultados:

Se describen formulaciones de adhesivo húmedo en la Tabla 36 a continuación (los pesos actuales usados por carga de mezcla se proporcionan en la Tabla 37). Las composiciones de material compuesto de tablero de partículas curado resultantes se describen en la Tabla 38.

5 **TABLA 36 - COMPOSICIONES DE ADHESIVO HÚMEDO (BASE EN PORCENTAJE EN PESO)**

Muestra N.º	Parte B Peso de dispersión de proteína húmeda (25 % de sémola de colza en agua peso/peso)	Parte B Peso de urea (añadida a la dispersión de proteína)	Parte A Peso de PMDI	Total
JM-736-1	84,67 % (63,50 % de agua + 21,18 % de sémola)	1,82 %	13,50 %	100,00 %
JM-736-2	81,55 % (61,16 % de agua + 20,40 % de sémola)	2,91 %	15,53 %	100,00 %
JM-736-3	83,30 % (62,47 % de agua + 20,84 % de sémola)	2,81 %	13,88 %	100,00 %
JM-736-4	83,02 % (62,26 % de agua + 20,76 % de sémola)	1,89 %	15,09 %	100,00 %

TABLA 37 - PESO DE COMPONENTES AÑADIDOS A LOTES DE TABLERO DE PARTÍCULAS DURANTE LA MEZCLA DE LOTES

Muestra N.º	Peso de agua (gramos)	Peso de sémola de colza (gramos)	Peso de urea (gramos)	Peso de PMDI (gramos)	Peso de adhesivo mixto añadido a madera (gramos)
JM-736-1	461,25	153,75	13,25	98,08	726,34
JM-736-2	417,51	139,17	19,88	106,03	682,60
JM-736-3	472,02	157,34	21,26	104,89	755,51
JM-736-4	467,77	155,92	14,17	113,40	751,26

10 **TABLA 38 - COMPOSICIONES DE MATERIALES COMPUESTOS CURADOS PREPARADOS CON FORMULACIONES DE AGLUTINANTE BASADAS EN SÉMOLA DE COLZA (BASE EN PORCENTAJE EN PESO)**

Muestra N.º	Porcentaje de madera en material compuesto acabado	Porcentaje de aglutinante en material compuesto acabado	Porcentaje de PMDI en material compuesto acabado	Porcentaje de proteína en material compuesto acabado	Porcentaje de urea en material compuesto acabado
JM -736-1	96,250	3,750	1,388	2,175	0,188
JM -736-2	96,250	3,750	1,500	1,969	0,281
JM -736-3	96,000	4,000	1,480	2,220	0,300
JM -736-4	96,000	4,000	1,600	2,200	0,200

15 Se probaron las emisiones de formaldehído de los tableros de partículas usando el procedimiento de ASTM D5582. Los datos de emisiones de formaldehído se proporcionan en la Tabla 39. Los valores de emisiones se compararon con los niveles de emisiones umbral según se requiere por la Medida de control tóxico sin urea (ATCM) promulgada por el Estado de California para controlar las emisiones de formaldehído de productos de madera compuesta (Junta de Recursos del Aire de California, CARB). Las emisiones de formaldehído de los materiales compuestos preparados cumplieron las regulaciones de la CARB.

TABLA 39 - EMISIONES DE FORMALDEHÍDO COMO SE MIDE POR ASTM D5582

Muestra N.º	Porcentaje de urea (porcentaje en peso en el material compuesto curado)	Emisiones de formaldehído (ppm)
JM -736-1	0,186	0,052
JM -736-2	0,281	0,014
JM -736-3	0,300	0,037
JM -736-4	0,200	0,027
Nivel de CARB permisible en 2011	---	0,090

Se determinaron la densidad, módulo de ruptura (MOR), módulo de elasticidad (MOE) y resistencia al pegado interna (IB) para los materiales compuestos preparados con composiciones de adhesivo que contienen sémola de colza. Los datos se muestran en la Tabla 40. Cada uno de los materiales compuestos superó las propiedades objetivo de MOE = 300.000 psi, MOR = 2100 psi y IB = 65 psi.

TABLA 40 - PROPIEDADES FÍSICAS DE MATERIALES COMPUESTOS DE TABLERO DE PARTÍCULAS PREPARADOS CON COMPOSICIONES DE AGLUTINANTE BASADAS EN SÉMOLA DE COLZA

Muestra N.º	Densidad del tablero (lb/ft ³)	MOR (psi)	MOE (psi)	IB (psi)
JM -736-1	47,5	2,382	316,884	95,3
JM -736-2	47,8	2,279	326,914	104,2
JM -736-3	47,2	2,261	317,964	93,6
JM -736-4	47,0	2,344	307,902	96,1

EJEMPLO 13: Preparación de tableros de viruta orientada (OSB) usando adhesivos basados en sémola de colza

Se prepararon paneles (23/32" x 24" x 24") de tablero de viruta orientada (OSB) de madera de álamo temblón usando composiciones de adhesivo que contenían sémola de colza molida. Se prepararon un total de nueve composiciones de adhesivo basadas en sémola de colza como parte de un diseño experimental de Taguchi. Se prepararon paneles de OSB y se probaron para las propiedades de flexión (MOE y MOR), propiedades de absorción de agua/hinchamiento del espesor (WA/TS) y resistencia al pegado interna (IB). Se prepararon dos duplicados de cada panel OSB experimental de cada carga de mezcla individual. Además, para fines comparativos, también se prepararon dos paneles de OSB usando PMDI puro como aglutinante. A continuación se proporcionan procedimientos experimentales y resultados.

Procedimientos experimentales:

Se produjeron fibras de álamo temblón (*Populus spp.*) en la cantidad de 500 libras usando una cortadora anular de Carmanah 12/48 de 16 troncos localmente recogidos. El contenido de humedad (MC) de los troncos fue aproximadamente el 100 % (en una base seca, donde MC = el peso del agua dividido entre el peso seco en horno de la madera x 100). Los troncos se descortezaron a mano usando un desbastador de madera, y entonces se cortaron. Las dimensiones de viruta objetivo fueron 0,028" de espesor x 4" de largo con anchuras variables de aproximadamente 1/2" a 3", y con un promedio casi de aproximadamente 2 pulgadas. Entonces se tamizaron las virutas usando un tamiz de combinación Acrowood Trillium/Diamond Roll. Solo la más larga de las tres fracciones tamizadas fue retenida para su uso. Entonces se secaron las virutas; primero en una secadora transportadora de Koch Bros a 300 °F para lograr ~6-12 % de MC, y luego colocándolas dentro de bastidores de malla, y equilibrándolas al 8 % de MC usando un horno de secado por deshumidificación (a temperaturas de bombilla secas y húmedas de 115 °F y 95 °F, respectivamente). Entonces, las virutas se colocaron dentro de cajas Gaylord revestidas de plástico para mantener la MC de la madera.

El PMDI (metilendifenildisocianato polimérico) para este estudio fue Rubinate-M, obtenido de Huntsman Polyurethans, Woodlands, TX. La cera que se usó en estos experimentos fue Hexion EW-58H, una emulsión de cera al 58 % de sólidos. Se obtuvo sémola de colza de Viterra Canola Processing Ste. Agathe, Manitoba, Canadá. La sémola de colza se molió usando un Rotormill de International Process Equipment Company, Pennsauken, NJ, a un tamaño de partícula en el intervalo de aproximadamente 20 µm a 70 µm. El experimento diseñado por Taguchi

(DOE) consistió en nueve formulaciones con cuatro factores estudiados en 3 niveles: (1) el porcentaje de aglutinante adhesivo en el material compuesto curado, (2) el porcentaje de PMDI en el aglutinante curado, (3) el porcentaje de urea en el aglutinante adhesivo curado, y (4) el porcentaje de cera en el material compuesto curado.

El diseño de Taguchi se presenta en la Tabla 41. La composición del adhesivo húmedo se proporciona en la Tabla 42, y la composición del material compuesto OSB curado en seco se proporciona en la Tabla 43.

TABLA 41- DISEÑO EXPERIMENTAL DE TAGUCHI PARA FORMULACIONES DE OSB

Muestra N.º	Porcentaje de aglutinante adhesivo en el material compuesto curado	Porcentaje de PMDI en el aglutinante adhesivo curado	Porcentaje de urea en el aglutinante adhesivo curado	Porcentaje de cera adicional en el material compuesto curado
1	2,7	35,0	0	0
2	2,7	37,5	5,0	0,375
3	2,7	40,0	10,0	0,75
4	2,85	35,0	5,0	0,75
5	2,85	37,5	10,0	0
6	2,85	40,0	0	0,375
7	3,0	35,0	10,0	0,375
8	3,0	37,5	0	0,75
9	3,0	40,0	5,0	0
Control de PMDI	2,0	100,0	0	0,75

TABLA 42 - COMPOSICIÓN DE LOS ADHESIVOS HÚMEDOS (PORCENTAJE EN PESO)

Muestra N.º	Porcentaje de agua (Componente de PARTE B)	Porcentaje de sémola de canola (Componente de PARTE B)	Porcentaje de urea (Componente de PARTE B)	Porcentaje de PMDI (Componente de PARTE A)	Porcentaje total
1	66,10	22,03	0,00	11,86	100
2	63,30	21,10	1,83	13,76	100
3	60,00	20,00	4,00	16,00	100
4	64,29	21,43	1,79	12,50	100
5	61,17	20,39	3,88	14,56	100
6	64,29	21,43	0,00	14,29	100
7	62,26	20,75	3,77	13,21	100
8	65,22	21,74	0,00	13,04	100
9	62,26	20,75	1,89	15,09	100

Se dispuso una cantidad previamente pesada de madera suficiente para producir dos paneles de OSB (42 lbs o 19.050,88 gramos) dentro de un disco giratorio Cool de 3' x 6' (mezcladora de resina atomizadora). El tambor de la mezcladora se giró a 15 rpm. Las resinas se pesaron y se bombearon a la mezcladora usando una bomba peristáltica Masterflex usando tubo Tygon N.º 24. Todas las resinas de OSB se introdujeron a través del atomizador de disco giratorio (modelo EL-4) establecido a 9.500 rpm. Tras la introducción de resina, se aplicó la e-cera (es decir, la cera Hexion emulsionada en agua) usando el atomizador de aire, otra vez establecido a 15 psi. Los adhesivos

húmedos se introdujeron a una velocidad de 300 ml/min durante un periodo de tiempo de aproximadamente 5-6 minutos. La e-cera se introdujo a una velocidad de 230 ml/min durante un periodo de aproximadamente 1-2 minutos.

Se colocó un tamiz de malla de alambre (ligeramente pulverizado con desmoldeador termoestable Stoner E497) encima de una mesa de laminado de transferencia de bolas. Entonces se colocaron dos cajas formadoras apiladas de 34" x 34" encima del tamiz. Se pesó una cantidad de hebras tratadas con adhesivo suficiente para formar una única estera, y se formó a mano una estera suelta aleatoriamente orientada de una sola capa. Entonces se quitaron cuidadosamente las cajas formadoras; el exceso de virutas de a lo largo de los bordes se colocaron de nuevo encima de la estera, y se colocó encima un segundo tamiz de malla de alambre correspondiente.

Las esteras de OSB se presionaron en una prensa caliente hidráulica Dieffenbacher de 450 toneladas de 34" x 34" para lograr un espesor objetivo de 0,750" o 0,719", y una densidad objetivo de aproximadamente 39 lbs/ft³. Los platos se calentaron a una temperatura de 400 °F, y el tiempo de compresión fue aproximadamente 300 segundos. Se insertó una sonda de temperatura/presión de gas en cada panel en su plano central, permitiendo la monitorización y registro de una temperatura del núcleo y presión de gas.

Resultados:

Se proporcionan composiciones de los materiales compuestos de tablero de partículas en la Tabla 43 en una base de porcentaje en peso. Se determinaron la densidad, módulo de ruptura (MOR), módulo de elasticidad (MOE), resistencia al pegado interna (IB) y resistencia a la humedad para los materiales compuestos y se proporcionan en la Tabla 44.

TABLA 43 - COMPOSICIONES DE MATERIALES COMPUESTOS DE TABLERO DE PARTÍCULAS CURADOS (BASE EN PORCENTAJE EN PESO)

Muestra N.º	Porcentaje de madera en el material compuesto	Porcentaje de aglutinante en el material compuesto	Porcentaje de PMDI en el material compuesto	Porcentaje de sémola de colza en el material compuesto	Porcentaje de urea en el material compuesto	Porcentaje de cera en el material compuesto
1	97,30	2,700	0,95	1,76	0,00	0
2	96,92	2,700	1,01	1,55	0,14	0,375
3	96,55	2,700	1,08	1,35	0,27	0,75
4	96,40	2,850	1,00	1,71	0,14	0,75
5	97,15	2,850	1,07	1,50	0,29	0
6	96,78	2,850	1,14	1,71	0,00	0,375
7	96,63	3,000	1,05	1,65	0,30	0,375
8	96,25	3,000	1,13	1,88	0,00	0,75
9	97,00	3,000	1,20	1,65	0,15	0
PMDI	97,25	2,000	2,00	0,00	0,00	0,75

TABLA 44 - PROPIEDAD FÍSICA (MOE, MOR, IB) Y MEDICIONES DE RESISTENCIA A LA HUMEDAD

Muestra N.º	Densidad (lbs./ft ³)	MOE (psi)	MOR (psi)	IB (psi)	Porcentaje de absorción de agua ("WA" en volumen)	Porcentaje de absorción de agua ("WA" en peso)	Porcentaje de hinchamiento del espesor de la absorción de agua
1	33,1	539,502	3123	31,7	43,3	102,1	42,2
2	45,0	603,513	4492	45	14,7	63,4	24,2
3	50,6	694,514	5181	50,6	16	42,7	15,2
4	50,2	514,264	3952	50,2	14	38,9	13,3

Muestra N.º	Densidad (lbs./ft ³)	MOE (psi)	MOR (psi)	IB (psi)	Porcentaje de absorción de agua ("WA" en volumen)	Porcentaje de absorción de agua ("WA" en peso)	Porcentaje de hinchamiento del espesor de la absorción de agua
5	65,0	657,824	5002	65	37	94,6	36,1
6	52,5	642,110	4496	52,5	17,2	51,5	16,5
7	41,1	625,393	4584	41,1	23,7	64,6	23
8	45,0	704,997	5279	45	12,3	38,5	11,6
9	50,8	722,412	5183	50,8	35,7	93,8	34,7
PMDI	46,8	625,803	4537	46,8	16,7	47,1	16,1

Las composiciones de OSB del espacio de diseño presentaron un intervalo de propiedades físicas, que incluyeron aquellas del material compuesto hecho con PMDI puro. En dos experimentos (Experimentos 3 y 8), todas las propiedades medidas fueron tanto equivalentes a como mejores que aquellas del material compuesto hecho con PMDI puro, a pesar del hecho de que los niveles de PMDI fueron eficazmente cortados a la mitad.

El análisis de la varianza (ANOVA) reveló que varias de las propiedades físicas estuvieron significativamente afectadas por uno o más de los factores controlados. Véase la Tabla 45.

TABLA 45 - ANÁLISIS DE LA VARIANZA (ANOVA) DE LOS FACTORES EXPERIMENTALES DISEÑADOS, Y SU IMPACTO SOBRE LAS RESPUESTAS DE PROPIEDAD FÍSICA*

Respuesta	Factor A Porcentaje de aglutinante	Factor B Porcentaje de PMDI	Factor C Porcentaje de urea	Factor D Porcentaje de cera	Término de interacción y significancia
MOE	S(+)	VS (+)	NS	NS	Ninguno
MOR	VS (+)	S (+)	VS (+)	NS	AxC, VS (-)
IB	NS	NS	NS	NS	Ninguno
Porcentaje de absorción de agua (en volumen)	NS	VS (-)	NS	VS (-)	BxC, VS (+)
Porcentaje de absorción de agua (en peso)	NS	S (-)	NS	VS (-)	BxC, VS (+)
Porcentaje de hinchamiento del espesor de la absorción de agua	NS	VS (-)	NS	VS (-)	BxC, VS (+)

* VS = muy significativo al 95 % de nivel de confianza con $p < 0,05$; S = significativo al 90 % de nivel de confianza con $p < 0,1$; y NS = no significativo. Una designación de "+" indica que la respuesta aumentó a medida que aumentó el nivel de un factor dado. En cambio, una designación de "-" indica que la respuesta disminuyó a medida que aumentó el nivel de un factor dado.

El módulo de elasticidad (MOE) se vio afectado positivamente (aumentó) al aumentar los niveles de aglutinante y al aumentar los niveles de PMDI en el material compuesto. Por consiguiente, estos resultados muestran que es posible lograr una respuesta equilibrada influyendo estos dos factores el uno frente al otro. Por ejemplo, el reducir el nivel de PMDI mientras que aumenta simultáneamente el nivel de sémola para lograr un nivel de aglutinante global más alto puede tener un efecto similar a aquél que se realizaría elevando el nivel de PMDI y reduciendo el nivel de sémola para lograr un nivel de aglutinante global más bajo. Esta capacidad puede traducirse en el uso de niveles más bajos de PMDI para lograr propiedades que son equivalentes a aquellas de materiales compuestos convencionales hechos con niveles más altos de PMDI puro.

El análisis del módulo de ruptura (MOR) reveló tendencias similares, pero con una advertencia adicional: se determinó que el nivel de urea era un factor significativo. En general, se observó que MOR aumentó al aumentar los niveles de urea. Sin embargo, debido a una interacción entre el nivel de urea y el nivel de aglutinante total, el grado

del impacto positivo de la urea se atenuó al aumentar los niveles de aglutinante. Más específicamente, a niveles de aglutinante más bajos, se observó un aumento en el nivel de urea para aumentar significativamente la MOR. A niveles de aglutinante más altos, se redujo el impacto positivo de la urea. Estos resultados demuestran que la urea puede usarse en las composiciones de adhesivo que contienen proteína para afectar positivamente las propiedades físicas (además de sus beneficios de secuestro del formaldehído), pero su impacto dependerá del nivel global de otros componentes de formulación.

A diferencia de las mediciones de MOR y MOE, la resistencia al pegado interna (IB) no estuvo significativamente afectada por los factores. Sin embargo, las tres mediciones de la absorción de humedad estuvieron significativamente y coherentemente afectadas por (1) la cantidad de PMDI, (2) la cantidad de cera, y (3) por una interacción entre la cantidad de PMDI y urea. Específicamente, la resistencia a la humedad mejoró al aumentar la cantidad de PMDI y cera. Sin embargo, el impacto positivo de aumentar la cantidad de PMDI se atenuó aumentando la cantidad de urea. Generalmente, cuando la cantidad de PMDI fue más alta, se logró la mejor resistencia a la humedad a cantidades más bajas de urea. Por el contrario, a medida que se redujo la cantidad de PMDI, se logró la mejor resistencia a la humedad con cantidades de urea más altas.

La interacción entre la urea y otros factores (nivel de PMDI y nivel de aglutinante), y el efecto de esta interacción sobre las propiedades físicas (MOR, absorción de agua) es sugerente de las posibilidades de una interacción química entre dos o más de los diversos componentes. Aunque no se ciñe a una teoría particular, una posibilidad es una reacción química entre la urea y el PMDI. Otra posibilidad puede implicar una interacción química entre los componentes de proteína y urea, o la modulación (por urea) de una posible reacción entre componentes de proteína y PMDI. Independientemente del mecanismo químico exacto, estas interacciones proporcionan libertad suficiente para preparar composiciones de adhesivo que tienen propiedades físicas que son tan buenas o mejores que aquellas que pueden lograrse cuando se preparan materiales compuestos con niveles más altos de PMDI puro.

Resultados del modelado estadístico:

Se usó un programa de modelado estadístico (Design Ease 7.1.6 por Stat-Ease, Inc., Mineápolis, MN) para modelar las propiedades físicas de materiales compuestos (enumerados en la Tabla 44) en función de los factores primarios y las interacciones enumeradas en la Tabla 45. Entonces se usaron estos modelos para navegar una fracción del espacio de diseño que se esperaba que presentara mejores propiedades físicas que aquellos presentados por el material compuesto hecho con el nivel más alto de PMDI puro.

Con el fin de realizar esto, los umbrales más bajos para MOR y MOE se establecieron a niveles más altos que aquellos presentados por el puro material compuesto de PMDI. Similarmente, los umbrales superiores para todas las propiedades de resistencia a la humedad se establecieron a niveles que fueron equivalentes a aquellos del material compuesto de PMDI puro. Además, los límites de los factores fueron establecidos a aquellos del espacio de diseño a mano. El objetivo del modelado era buscar composiciones que presentaran simultáneamente valores de MOR y de MOE más altos, y valores de absorción de la humedad más bajos que el material compuesto de PMDI puro. Los resultados del análisis se muestran en la Tabla 46, y se predijo que varias composiciones de adhesivo lograron valores de MOR y/o MOE más altos.

TABLA 46 - COMPOSICIONES PREDICHAS Y PROPIEDADES PARA MATERIALES COMPUESTOS QUE SE ESPERARÍA QUE PRESENTARAN MEJORES PROPIEDADES FÍSICAS Y RESISTENCIA A LA HUMEDAD QUE EL MATERIAL COMPUESTO DE PMDI PURO

Exp. N.º	Porcentaje de aglutinante en el material compuesto	Porcentaje de PMDI en el aglutinante	Porcentaje de urea en el aglutinante	Porcentaje de cera en el material compuesto	MOE (psi)	MOR (psi)	Porcentaje de WA (Volumen)	Porcentaje de WA (peso)	Porcentaje de hinchamiento del espesor por agua
1	3,00	39,73	0,80	0,64	722,537	5,343	10,4	36,3	9,7
2	3,00	39,78	0,25	0,70	724,273	5,375	7,9	30,9	7,3
3	2,99	39,93	1,22	0,68	726,322	5,331	9,2	33,7	8,6
4	2,98	39,94	0,13	0,59	723,751	5,297	11,0	38,4	10,3
5	3,00	39,89	2,11	0,64	727,218	5,339	11,4	38,0	10,7
6	3,00	39,91	1,55	0,65	726,851	5,341	10,6	36,6	9,9
7	2,99	39,90	0,64	0,62	725,267	5,336	10,5	36,9	9,8
8	3,00	39,91	3,12	0,69	727,204	5,302	10,9	36,3	10,2
9	2,98	39,94	0,36	0,73	724,015	5,298	6,6	28,3	6,0
10	3,00	39,75	1,83	0,73	723,025	5,317	8,3	30,8	7,6
11	3,00	39,97	3,17	0,72	728,440	5,304	9,8	33,9	9,2
12	3,00	39,98	4,39	0,73	729,460	5,280	10,6	34,9	9,9
13	2,99	39,77	2,93	0,72	722,895	5,280	9,8	33,7	9,1
14	3,00	39,94	3,81	0,73	728,104	5,288	10,1	34,0	9,4
15	3,00	39,72	3,15	0,75	722,867	5,286	9,1	32,0	8,5
16	2,99	39,96	1,90	0,70	727,186	5,320	9,0	32,8	8,4
17	3,00	40,00	5,01	0,70	729,759	5,263	12,3	38,4	11,6
18	2,97	40,00	2,88	0,75	723,985	5,233	8,4	30,9	7,8
19	3,00	40,00	6,12	0,75	730,029	5,233	11,9	36,7	11,1
20	3,00	40,00	6,41	0,74	730,008	5,224	12,3	37,5	11,6

Exp. N.º	Porcentaje de aglutinante en el material compuesto	Porcentaje de PMDI en el aglutinante	Porcentaje de urea en el aglutinante	Porcentaje de cera en el material compuesto	MOE (psi)	MOR (psi)	Porcentaje de WA (Volumen)	Porcentaje de WA (peso)	Porcentaje de hinchamiento del espesor por agua
21	2,97	39,99	3,51	0,67	723,364	5,219	11,8	38,3	11,1
22	2,98	40,00	6,45	0,74	725,523	5,192	12,3	37,5	11,6
23	3,00	39,20	1,33	0,75	709,814	5,279	8,5	30,7	7,8
24	3,00	40,00	0,01	0,54	730,030	5,415	12,3	41,8	11,7
25	3,00	39,59	7,30	0,75	719,762	5,148	13,0	38,5	12,3
26	2,90	40,00	6,77	0,75	706,978	5,077	12,5	37,6	11,7
27	2,96	39,03	0,00	0,75	695,835	5,072	7,9	29,6	7,3
28	3,00	38,87	7,40	0,75	701,449	5,058	13,0	38,5	12,3
29	2,81	40,00	6,62	0,75	685,136	4,935	12,3	37,4	11,6
30	3,00	38,96	9,85	0,75	703,647	4,995	14,7	41,4	13,9
31	3,00	38,43	10,00	0,75	690,266	4,926	14,2	40,6	13,5

EJEMPLO 14: Caracterización de la capacidad de sémola de colza molida para dispersar aditivos hidrófobos

Se prepararon composiciones que contenían sémola de colza molida para demostrar la diversidad de aditivos químicos hidrófobos que pueden dispersarse en agua. Como se trató previamente, la capacidad de una sémola para dispersar tales aditivos es un resultado sorprendente de la presencia de una fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua dentro de la sémola.

Uno de los beneficios importantes de esta característica es que pueden prepararse composiciones de adhesivo con mezclas de componentes que de otro modo serían incompatibles entre sí en ausencia de sémola, pero pueden prepararse para co-existir en dispersiones basadas en agua con el uso de una sémola de planta, o con una fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua derivada de la misma. La capacidad para dispersar diversos aditivos puede usarse para preparar aglutinantes adhesivos con la capacidad de conferir propiedades únicas durante el uso final, tales como resistencia a la humedad mejorada (es decir, con siliconas, compuestos fluorados, ceras, aceites), características de separación del material compuesto (es decir, con ceras, amidas, ácidos grasos, sales metálicas), e incluso características de adhesión potenciada (es decir, con organosilanos, y compuestos funcionalizados con epoxi). Más específicamente, ciertos aditivos hidrófobos permiten la preparación de composiciones de aglutinante adhesivo con metilendifenildiisocianato polimérico (PMDI) que confieren resistencia potenciada a la humedad a materiales compuestos, que incluyen materiales compuestos de madera como tablero de partículas (PB), tablero de fibra de densidad media (MDF), tablero de fibra de densidad alta (HDF) y tablero de viruta orientada (OSB).

El procedimiento experimental y resultados a continuación ilustran la capacidad de dispersión única de la sémola de colza molida.

Procedimiento experimental:

Se prepararon composiciones que contenían sémola de colza molida (Viterra) del siguiente modo. La identidad y abundancia de los componentes en las composiciones se dan en la Tabla 47. La sémola de colza molida tuvo un tamaño de partícula en el intervalo de 20 µm a 70 µm. Se preparó una mezcla madre de una dispersión al 27 % (peso/peso) de sémola de colza molida en agua añadiendo 108 gramos de sémola de colza molida a 292 gramos de agua destilada. La mezcla se mezcló con una espátula a mano para dar dispersión de baja viscosidad. Esta mezcla madre al 27 % (peso/peso) de sólidos de sémola de colza se usó entonces para probar cómo de bien se dispersaron diversos aditivos hidrófobos en agua. Cada una de las fórmulas se observó cualitativamente para formar una dispersión estable tras la mezcla. Es decir, no se observaron sedimentación visible ni separación de fases macroscópica del aditivo en el plazo de un periodo de observación de 72 horas. Para fines comparativos, cada uno de los componentes dispersos se probó por separado en ausencia de la sémola para verificar que ninguno de los componentes fuera dispersable por sí mismo (es decir, cada componente era inherentemente incompatible con el agua y se observó que se separaba inmediatamente en fases tras la mezcla con agua).

TABLA 47 - COMPOSICIONES DE ADHESIVO QUE CONTIENEN UN ADITIVO

Muestra N.º	Peso de dispersión al 27 % de sólidos de sémola de colza (gramos)	Peso de aditivo (gramos)	Peso de agua (gramos)	Porcentaje en peso de aditivo añadido a la dispersión al 27 % de sólidos de colza	Porcentaje en peso de aditivo en agua	Descripción de aditivos
JM848-1	100	2,7	0	2,63	3,7	BE Square 165 Amber Petroleum Microcrystalline Wax de Baker Hughes, Inc.
JM-849-1	9,5	0,5	0	5,0	7,21	Poliol fluorado FluoroLink D-10 de Solvay Solexis, Inc.
JM-849-2	8,0	2,0	0	20,0	34,25	Poliol fluorado FluoroLinkD-10 de Solvay Solexis, Inc.
JM-849-3	0	2,0	8,0	0	25,0	Poliol fluorado FluoroLinkD-10 de Solvay Solexis, Inc.
JM-850-1	8,0	2,0	0	20,0	34,25	Fluido de silicona funcionalizada Tego Protect-5000 de Evonik Tego Chemie GmbH

Muestra N.º	Peso de dispersión al 27 % de sólidos de sémola de colza (gramos)	Peso de aditivo (gramos)	Peso de agua (gramos)	Porcentaje en peso de aditivo añadido a la dispersión al 27 % de sólidos de colza	Porcentaje en peso de aditivo en agua	Descripción de aditivos
JM-850-2	0	2,0	8,0	0	25,0	Fluido de silicona funcionalizada Tego Protect-5000 de Evonik Tego Chemie GmbH
JM-851-1	8,0	2,0	0	20	34,25	Lecitina de soja de Stakich, Inc.
JM-851-2	0	2,0	8,0	0	25,0	Lecitina de soja de Stakich, Inc.
JM-852-1	8,0	2,0	0	20	34,25	Aceite de ricino de Sigma-Aldrich
JM-852-2	0	2,0	8,0	0	25,0	Aceite de ricino de Sigma-Aldrich
JM-855-1	9,5	0,5	0	20	7,21	Estearato de cinc de Sigma-Aldrich, Inc.
JM-855-2	0	0,5	9,5	5	5,26	Estearato de cinc de Sigma-Aldrich, Inc.
JM-855-3	8,0	2,0	0	20	34,25	Dow Corning FS-1265 Fluid, 300 cST (trifluoropropilmeticona) de Dow Corning
JM-855-4	0	2,0	8	0	25,0	T-Sil-80, polidimetilsiloxano terminado con hidroxilo de Siovation, Inc.
JM-855-5	8,0	2,0	0	20	34,25	T-Sil-80, polidimetilsiloxano terminado con hidroxilo de Siovation, Inc.
JM-855-6	0	2,0	8	0	25,0	T-Sil-80, polidimetilsiloxano terminado con hidroxilo de Siovation, Inc.

Se preparó la muestra JM-848-1 pesando 100 gramos de la dispersión al 27 % en peso de sémola de colza en un frasco pequeño de boca ancha con una tapa metálica roscada y colocando el frasco en un horno de gravedad establecido a una temperatura de 90 °C. La cera BE Square-165™ (un sólido a 23 °C) se fundió por separado a 90 °C. Después de aproximadamente 1 hora, se sacó el frasco del horno y se añadieron 2,7 gramos de la cera fundida a la sémola de colza/dispersión de agua a 90 °C mientras que se agitaba. Se observó que la cera fundida se mezclaba y dispersaba con facilidad. A medida que se enfrió la mezcla, la viscosidad aumentó ligeramente, pero la dispersión siguió homogénea. No se observó cambio en la viscosidad u homogeneidad de la dispersión después de 1 hora, 6 horas, 24 horas, 48 horas, o incluso después de 72 horas de observación. Este ejemplo demuestra que una sémola o fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua derivada de la misma puede usarse para dispersar aditivos sólidos (tales como ceras) en agua.

Se preparó la muestra JM-849-1 pesando 9,5 gramos de la mezcla madre al 27 % en peso de sólidos de sémola de colza en un vaso de precipitados de tres picos de vertido de 25 ml desechable. Se añadió una alícuota (0,5 gramos) de Fluorolink D-10™ a la mezcla madre al 27 % en peso de sólidos. La muestra se mezcló a mano usando una espátula de laboratorio. La muestra se mezcló fácilmente y no se observó cambio en la viscosidad u homogeneidad de la dispersión después de 1 hora, 6 horas, 24 horas, 48 horas o 72 horas. Este ejemplo demuestra que una

sémola o una fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua derivada de la misma puede usarse para dispersar aditivos altamente hidrófobos y lipófobos (tales como compuestos fluorados) en agua.

5 Se preparó la muestra JM-849-2 pesando 8,0 gramos de la mezcla madre al 27 % en peso de sólidos de sémola de colza en un vaso de precipitados de tres picos de vertido de 25 ml desechable. Se añadió una alícuota (2,0 gramos) de Fluorolink D-10™ a la mezcla madre al 27 % en peso de sólidos. La muestra se mezcló a mano usando una espátula de laboratorio. La muestra se mezcló fácilmente y no se observó cambio en la viscosidad u homogeneidad de la dispersión después de 1 hora, 6 horas, 24 horas, 48 horas o 72 horas.

10 Se compararon las muestras JM-849-1 y 849-2 con la muestra JM-849-3, que se preparó pesando 8,0 gramos de agua destilada en un vaso de precipitados de tres picos de vertido de 25 ml desechable. Se añadieron 2,0 gramos de Fluorolink D-10™ al agua. La muestra JM-849-3 mostró separación de fases completa inmediatamente.

15 Se preparó la muestra JM-850-1 pesando 8,0 gramos de la mezcla madre al 27 % en peso de sólidos de sémola de colza en un vaso de precipitados de tres picos de vertido de 25 ml desechable. Se añadió una alícuota (2,0 gramos) de un producto basado en silicona, Tego Protect-5000™, a la mezcla madre al 27 % en peso de sólidos. La muestra se mezcló a mano usando una espátula de laboratorio. La muestra se mezcló fácilmente. La viscosidad disminuyó ligeramente. No se observó separación de fases observable o cambio en la homogeneidad de la dispersión después de 1 hora, 6 horas, 24 horas, 48 horas o 72 horas. Este ejemplo demuestra que una sémola o una fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua derivada de la misma puede usarse para dispersar aditivos altamente hidrófobos y lipófobos (tales como compuestos que contienen silicona) en agua.

20 Se comparó la muestra JM-850-1 con la muestra JM-850-2, que se preparó pesando 8,0 gramos de agua destilada en un vaso de precipitados de tres picos de vertido de 25 ml desechable. Se añadieron 2,0 gramos de Tego Protect-5000™ al agua. La muestra JM-850-2 mostró separación de fases completa inmediatamente.

25 Se preparó la muestra JM-851-1 pesando 8,0 gramos de la mezcla madre al 27 % en peso de sólidos de sémola de colza en un vaso de precipitados de tres picos de vertido de 25 ml desechable. Se añadió una alícuota (2,0 gramos) de lecitina de soja a la mezcla madre al 27 % en peso de sólidos. La muestra se mezcló a mano usando una espátula de laboratorio. La muestra se mezcló fácilmente. Hubo un ligero aumento en la viscosidad. No se observó separación de fases observable o cambio en la homogeneidad de la dispersión después de 1 hora, 6 horas, 24 horas, 48 horas o 72 horas.

30 Se comparó la muestra JM-851-1 con la muestra JM-851-2, que se preparó pesando 8,0 gramos de agua destilada en un vaso de precipitados de tres picos de vertido de 25 ml desechable. Se añadieron 2,0 gramos de lecitina de soja al agua. La muestra JM-851-2 necesitó un largo tiempo para dispersarse y tuvo la consistencia de la clara de huevo. Su consistencia fue significativamente diferente de JM-851-1, que era una dispersión líquida vertible.

35 Se preparó la muestra JM-852-1 pesando 8,0 gramos de la mezcla madre al 27 % en peso de sólidos de sémola de colza en un vaso de precipitados de tres picos de vertido de 25 ml desechable. Se añadió una alícuota (2,0 gramos) de aceite de ricino a la mezcla madre al 27 % de sólidos. La muestra se mezcló a mano usando una espátula de laboratorio. La muestra se mezcló fácilmente y no se observó cambio en la viscosidad u homogeneidad de la dispersión después de 1 hora, 6 horas, 24 horas, 48 horas o 72 horas.

Se comparó la muestra JM-852-1 con la muestra JM-852-2, que se preparó pesando 8,0 gramos de agua destilada en un vaso de precipitados de tres picos de vertido de 25 ml desechable. Se añadió una alícuota (2,0 gramos) de aceite de ricino al agua. La muestra JM-852-2 mostró separación de fases completa inmediatamente.

40 Se preparó la muestra JM-855-1 pesando 9,5 gramos de la mezcla madre al 27 % en peso de sólidos de sémola de colza en un vaso de precipitados de tres picos de vertido de 25 ml desechable. Se añadió una alícuota (0,5 gramos) de polvo de estearato de cinc sólido a la mezcla madre al 27 % en peso de sólidos. La muestra se mezcló a mano usando una espátula de laboratorio. La muestra se mezcló fácilmente. La viscosidad de la mezcla aumentó ligeramente, pero no se observó cambio en la homogeneidad de la dispersión después de 1 hora, 6 horas, 24 horas, 45 48 horas o 72 horas.

Se comparó la muestra JM-855-1 con la muestra JM-855-2, que se preparó pesando 9,5 gramos de agua destilada en un vaso de precipitados de tres picos de vertido de 25 ml desechable. Se añadió una alícuota (0,5 gramos) de polvo de estearato de cinc sólido al agua. La muestra JM-855-2 mostró separación de fases completa inmediatamente. El estearato de cinc no pudo dispersarse en el agua.

50 Se preparó la muestra JM-855-3 pesando 8,0 gramos de la mezcla madre al 27 % en peso de sólidos de sémola de colza en un vaso de precipitados de tres picos de vertido de 25 ml desechable. Se añadió una alícuota (2,0 gramos) de Dow Corning FS-1265 Fluid™ (fluido de fluorosilicona) a la mezcla madre al 27 % en peso de sólidos. La muestra se mezcló a mano usando una espátula de laboratorio. La muestra se mezcló fácilmente y no se observó cambio en la viscosidad u homogeneidad de la dispersión después de 1 hora, 6 horas, 24 horas, 48 horas o 72 horas.

55 Se comparó la muestra JM-855-3 con la muestra JM-855-4, que se preparó pesando 8,0 gramos de agua destilada en un vaso de precipitados de tres picos de vertido de 25 ml desechable. Se añadió una alícuota (2,0 gramos) de

Dow Corning FS-1265 Fluid™ al agua. La muestra JM-855-4 mostró la separación de fases completa inmediatamente.

5 Se preparó la muestra JM-855-5 pesando 8,0 gramos de la mezcla madre al 27 % en peso de sólidos de sémola de colza en un vaso de precipitados de tres picos de vertido de 25 ml desechable. Se añadió una alícuota (2,0 gramos) de T-Sil-80™ (polidimetilsiloxano con funcionalidad hidroxilo) a la mezcla madre al 27 % en peso de sólidos. La muestra se mezcló a mano usando una espátula de laboratorio. La muestra se mezcló fácilmente y no se observó cambio en la viscosidad u homogeneidad de la dispersión después de 1 hora, 6 horas, 24 horas, 48 horas o 72 horas.

10 Se comparó la muestra JM-855-5 con la muestra JM-855-6, que se preparó pesando 8,0 gramos de agua destilada en un vaso de precipitados de tres picos de vertido de 25 ml desechable. Se añadieron 2,0 gramos de T-Sil-80™ al agua. La muestra JM-855-6 mostró separación de fases completa inmediatamente.

Las muestras descritas en este ejemplo muestran que la dispersión de sémola de colza permite la incorporación de aditivos hidrófobos en una dispersión acuosa de sémola de colza. Ninguno de estos aditivos era soluble o dispersable cuando se mezcló con agua sola.

15 EJEMPLO 15: Uso de hidróxido sódico y citrato de sodio para modular el pH

20 Usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 14 anterior, se preparó una dispersión al 27 % en peso de sólidos de sémola de colza en agua. Se midió que el pH de la dispersión de sémola de colza (en agua destilada) era 5,35 a 24 °C. Se añadió hidróxido sódico (NaOH) a alícuotas de la dispersión con el fin de medir su efecto sobre el pH y las características de dispersión. Similarmente, también se añadió citrato de sodio dibásico sesquihidratado (CAS N.º 6132-05-4; C₆H₈Na₂O₈; 254,1 uma) obtenido de Sigma-Aldrich Corporation a otra serie de alícuotas de la dispersión al 27 % en peso de sólidos para determinar su efecto sobre el pH y las características de dispersión. Una descripción de las muestras y las observaciones se proporcionan en la Tabla 48.

TABLA 48

Muestra	Peso de mezcla madre al 27 % de sólidos de sémola de colza (gramos)	Peso de NaOH (gramos)	Peso de citrato de di-Na (gramos)	pH a 24 °C	Observaciones cualitativas
JM-856-1	24,75	0,25	0	12,24	La dispersión viró a un color amarillo / marrón y aumento su viscosidad
JM-856-2	24,875	0,125	0	9,76	La dispersión viró a un color marrón claro y hubo un ligero aumento en la viscosidad
JM-856-3	24,94	0,06	0	6,96	Ningún cambio de color observable; se observó un ligero aumento en la viscosidad
JM-856-4	24,9	0,1	0	8,61	La dispersión presentó un ligero cambio de color, llegando a ser un color marrón más claro; y hubo un ligero aumento en la viscosidad.
JM-857-1	24,75	0	0,25	5,09	Ningún cambio de color o viscosidad observable
JM-857-2	24,50	0	0,50	4,97	Ningún cambio de color o viscosidad observable
JM-857-3	24,0	0	1,01	4,81	Ningún cambio de color pero pareció que se redujo la viscosidad
JM-857-4	22,50	0	2,50	4,56	Ningún cambio de color pero se observó que se reducía la viscosidad
JM-858-1	24,44	0,06	0,5	5,5	Se añadió primero citrato de Na; no se observó cambio de color y poco o ningún cambio de viscosidad

Muestra	Peso de mezcla madre al 27 % de sólidos de sémola de colza (gramos)	Peso de NaOH (gramos)	Peso de citrato de di-Na (gramos)	pH a 24 °C	Observaciones cualitativas
JM-858-2	24,40	0,1	0,5	14	Se añadió primero citrato de Na; no se observó cambio de color y poco o ningún cambio de viscosidad
JM-858-3	24,40	0,1	0,5	6,3	Se añadió primero NaOH; no se observó cambio de color, pero se observó que la viscosidad aumentó ligeramente

Los datos en la Tabla 48 ilustran el impacto opuesto de dos bases en la dispersión y el pH de la composición. La adición de citrato de di-sodio produjo una reducción del pH y una disminución en la viscosidad durante el intervalo de pH de aproximadamente 5,35 y 4,56. El uso de citrato de di-sodio solo produjo una composición de baja viscosidad. Esto es a diferencia de lo que se observó para la incorporación de hidróxido sódico solo.

Se observó que el orden en que la base se añadió a la composición era importante cuando se usaron tanto hidróxido sódico como citrato de di-sodio juntos en la formulación. Por ejemplo, cuando se añadió citrato de di-sodio primero, seguido de hidróxido sódico, la dispersión resultante (JM-858-2) y las características de pH fueron significativamente diferentes de donde se invirtió el orden de adición (JM-858-3).

Los resultados en la Tabla 48 muestran que las dispersiones de sémola de planta molida en agua pueden prepararse con la adición de bases opcionales con el fin de afectar las propiedades como el pH, estructura de proteína y viscosidad de dispersión. Esta característica puede ser útil en preparar las formulaciones de aglutinante adhesivo para materiales compuestos de madera, particularmente cuando es necesario modular propiedades como la viscosidad y el pH.

EJEMPLO 16: Preparación de composiciones de adhesivo que contienen aditivos dispersos para potenciar la resistencia a la humedad, y materiales compuestos hechos de las mismas

Se prepararon múltiples composiciones de adhesivo que contenían aditivos dispersos con el fin de demostrar la preparación de materiales compuestos de madera con mejor resistencia a la humedad que los materiales compuestos análogos hechos con PMDI puro.

Como se muestra en el Ejemplo 14, múltiples tipos de aditivos hidrófobos pueden ser sorprendentemente dispersados en agua por medio de incorporarlos juntos con tanto la fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua (aislada de sémolas) como con una sémola de planta molida que contiene una cantidad suficiente de fracción de proteína insoluble en agua / dispersable en agua. Se mostró también que los aditivos hidrófobos del Ejemplo 14 eran insolubles y no dispersables en agua (en ausencia de sémola de planta molida). Además, se observó que estos mismos aditivos eran insolubles y no dispersables en metilendifenildiisocianato polimérico (PMDI) solo.

Procedimientos experimentales y resultados se proporcionan a continuación.

Parte I - Preparación de materiales compuestos de tablero de partículas

Procedimiento experimental:

Se proporciona una descripción de aditivos usados en el presente ejemplo en la Tabla 49 junto con la composición de los materiales compuestos curados. Se describen composiciones de adhesivo húmedo usadas para dispersar los aditivos y para preparar los materiales compuestos en la Tabla 50. La sémola de colza molida usada en este ejemplo es la misma que la usada en el Ejemplo 14.

Se prepararon materiales compuestos de tablero de partículas usando el siguiente procedimiento. Se añadió lentamente adhesivo húmedo a las partículas de madera y la composición se mezcló con una mezcladora mecánica. Se centró una caja formadora de madera de 9 pulgadas x 9 pulgadas x 9 pulgadas en una placa de acero inoxidable de 12" x 12" x 1/8", que se cubrió con lámina de aluminio. La madera tratada se añadió lentamente en la caja formadora para intentar conseguir una densidad uniforme de partículas de madera recubiertas con adhesivo. Después de añadirse toda la madera tratada, la composición se comprimió a mano con un tablero de madera contrachapada de 8-7/8" x 8-7/8" x 1/4", y se quitó cuidadosamente la caja formadora de madera de manera que no se afectara la estera de tablero de partículas. Se quitó el tablero de la parte superior de la estera y se colocó un trozo de lámina de aluminio encima junto con otra placa de acero inoxidable 12" x 12" x 1/8". Se comprimió la estera de

tablero de partículas y se curó a un espesor de $\frac{3}{4}$ " usando las siguientes condiciones: 117 psi de presión durante 10 minutos a una temperatura de la placa de prensa de 205 °C.

Los materiales compuestos se cortaron en muestras de 6 pulgadas por 4 pulgadas. Las densidades medidas de los tableros se informan en la Tabla 53.

5 **Resultados:**

Materiales compuestos preparados según los procedimientos anteriores se describen en las Tablas 49-53

TABLA 49 - COMPOSICIONES DE MATERIAL COMPUESTO CURADO Y DESCRIPCIONES DE ADITIVOS

Muestra N.º	Porcentaje de madera en el material compuesto acabado	Porcentaje en peso de sémola de colza en el material compuesto acabado	Porcentaje en peso de urea en el material compuesto acabado	Porcentaje en peso del aditivo 1 en el material compuesto acabado	Porcentaje en peso del aditivo 2 en el material compuesto acabado	Porcentaje en peso de PMDI en el material compuesto acabado	Descripción de aditivos
JM-930-1	96,83	1,17	0,09	0,16	0	1,75	Aditivo-1 = Fluido de silicona funcionalizada Tego Protect-5000 de Evonik Tego Chemie GmbH
JM-930-2	96,83	1,17	0,09	0,16	0	1,75	Aditivo-1 = T-Sil-80, polidimetilsiloxano terminado con hidroxilo de Siovation, Inc.
JM-930-3	96,5	1,57	0,09	0,09	0	1,75	Aditivo-1 = T-Sil-80, polidimetilsiloxano terminado con hidroxilo de Siovation, Inc.
JM-930-4	96,83	0,93	0,09	0,08	0,32	1,75	Aditivo-1 = T-Sil-80, de Siovation, Inc.; Aditivo-2 = Ácido esteárico de Sigma Aldrich
JM-930-5	96,5	1,43	0,09	0,22	0	1,75	Aditivo-1 = T-Sil-80, polidimetilsiloxano terminado con hidroxilo de Siovation, Inc.
JM-930-6	96,83	1,17	0,09	0,16	0	1,75	Aditivo-1 = T-Sil-6011 SE Emulsion (60 % de sólidos), de Siovation, Inc.
JM-930-7	96,83	1,17	0,09	0,16	0	1,75	Aditivo-1 = Masurf FS 115 Emulsion (28 % de sólidos), Mason Chemical Company
JM-930-8	97,74	0	0	0	0	2,26	Rubinate-M de Huntsman Corporation

TABLA 50 - COMPOSICIONES DE ADHESIVO HÚMEDO (PORCENTAJE EN PESO)

Muestra N.º	Porcentaje de agua (Componente de Parte B)	Porcentaje de sémola de colza (Componente de Parte B)	Porcentaje de urea (Componente de Parte B)	Porcentaje de aditivo 1 (Componente de Parte B)	Porcentaje de aditivo 2 (Componente de Parte B)	Porcentaje de PMDI (Componente de Parte A)	Total
JM-930-1	49,87	18,44	1,38	2,55	0	27,76	100
JM-930-2	49,87	18,44	1,38	2,55	0	27,76	100
JM-930-3	54,90	20,30	1,12	1,12	0	22,56	100
JM-930-4	44,27	16,36	1,53	1,39	5,59	30,86	100
JM-930-5	52,58	19,45	1,18	3,07	0	23,72	100
JM-930-6	49,87	18,44	1,38	2,55	0	27,76	100
JM-930-7	49,87	18,44	1,38	2,55	0	27,76	100
JM-930-8	0	0	0	0	0	100	100

TABLA 51 - DENSIDAD DE MATERIAL COMPUESTO DE TABLERO DE PARTÍCULAS

Muestra N.º	Densidad de tablero (g/cm ³)	Densidad de tablero (lb/ft ³)
JM-930-1	0,536	33,45
JM-930-2	0,545	34,02
JM-930-3	0,547	34,17
JM-930-4	0,543	33,92
JM-930-5	0,545	34,05
JM-930-6	0,546	34,06
JM-930-7	0,539	33,63
JM-930-8	0,524	32,73

Parte II – Prueba de materiales compuestos de tablero de partículas para resistencia a la humedad

Se realizaron estudios de remojo en agua para probar la resistencia a la humedad de los materiales compuestos curados. Procedimientos experimentales y resultados se proporcionan a continuación.

Procedimientos experimentales:

Se midió el peso de cada muestra de 6" x 4" antes del experimento de remojo. Los tableros se colocaron verticalmente en una batea recubierta de teflón de 17" x 11" x 1" como se representa en las Figuras 22 y 23. Se añadió lentamente un litro de agua destilada (de color azul con colorante alimentario) a la batea. Se midió el cambio de porcentaje en peso de cada material compuesto (peso remojado / peso inicial x 100 %) en función del tiempo de remojo (Tabla 52). Además, la distancia que el agua coloreada había migrado en el tablero fue claramente visible y también se midió en función del tiempo.

Resultados:

Como se ilustra por las Figuras 26 y 27, la muestra JM-930-8 (el control de PMDI puro) presentó la mayor cantidad de acceso de agua en el tablero de partículas. Otros tableros presentaron significativamente menos acceso de agua, a pesar de haberse curado con menos PMDI. Las líneas dibujadas en los tableros en la Figura 27 representan la posición del acceso de agua después de 30 minutos. Los datos en la Tabla 52 muestran el aumento en peso debido al acceso de agua en las muestras en función del tiempo. Todas las muestras que contenían proteína tuvieron menos aumento de agua que la muestra de control (JM-930-8).

TABLA 52 - PORCENTAJE DE CAMBIO EN EL PESO DE MUESTRA DESPUÉS DE PONER EN REMOJO EN AGUA

Muestra N.º	Peso inicial (gramos)	Porcentaje de cambio de peso después de poner en remojo 5 minutos (gramos)	Porcentaje de cambio de peso después de poner en remojo 30 minutos (gramos)	Porcentaje de cambio de peso después de poner en remojo 1 h (gramos)
JM-930-1	107,05	0,635	1,794	3,167
JM-930-2	110,58	1,212	6,574	19,343
JM-930-3	111,06	1,171	7,636	23,375
JM-930-4	112,52	0,907	5,199	17,046
JM-930-5	111,23	1,187	7,489	22,791
JM-930-6	110,16	1,244	8,125	24,147
JM-930-7	109,88	1,893	21,733	48,981
JM-930-8	108,02	2,740	36,614	78,319

EJEMPLO 17: Evaluación de la resistencia a la humedad para materiales compuestos de madera preparados a partir de la composición de adhesivo que comprende sémola de planta molida y un aditivo hidrófobo

Se prepararon materiales compuestos de madera de tablero de partículas usando composiciones de adhesivo que contienen sémola de planta molida y un aditivo hidrófobo. Además, ciertas composiciones contuvieron glicerina en lugar de una porción del agua que se usó para preparar la composición de adhesivo. Se probaron los materiales compuestos de madera para resistencia a la humedad.

La glicerina, debido a que puede reaccionar con PMDI, puede considerarse un componente no volátil en la composición de material compuesto curado. Además, debido a que la glicerina es un líquido compatible con el agua, puede usarse para sustituir una fracción del agua en una composición de adhesivo húmedo sin afectar significativamente la viscosidad relativa de la composición. Así, un aditivo como la glicerina puede usarse para reducir la cantidad de agua volátil en una composición de adhesivo húmedo. Un beneficio del uso de glicerina de esta forma es que puede desearse minimizar el porcentaje en peso de humedad que se añade a un material compuesto antes de y durante un proceso de curado en prensa a alta temperatura – demasiada humedad puede conducir a expansión inducida por vapor y fallo cohesivo del material compuesto cuando la presión se alivia durante la apertura de los platos de la prensa (es decir, mientras que el material compuesto está todavía caliente y mientras que el agua añadida está todavía en su estado de vapor). La minimización de agua añadida puede reducir la probabilidad de este tipo de fallo en el proceso.

En este ejemplo, se incorporaron niveles más altos de PMDI en los materiales compuestos que aquellos hechos en el Ejemplo 16. Además, para fines comparativos, se preparó un material compuesto con un porcentaje más alto de PMDI puro que el que se usó en el Ejemplo 16. Procedimientos experimentales y resultados se proporcionan a continuación.

Procedimientos experimentales:

Los procedimientos experimentales fueron idénticos a aquellos descritos en el Ejemplo 16. Las composiciones de material compuesto curado se describen en la Tabla 53. Las composiciones de adhesivo húmedo se describen en la Tabla 54. Se proporcionan densidades de los materiales compuestos resultantes en la Tabla 55. Los aditivos usados en el ejemplo son glicerina de Sigma Aldrich, ácido esteárico de Sigma Aldrich y fluido de silicona funcionalizada Tego Protect-5000 de Evonik Tego Chemie GmbH. La sémola de colza molida usada en este ejemplo fue la misma que la usada en el Ejemplo 14.

Resultados:

Se describen composiciones de material compuesto de tablero de partículas curado en la Tabla 53. Las composiciones de adhesivo húmedo se describen en la Tabla 54. Se proporcionan densidades de los materiales compuestos resultantes en la Tabla 55. Se ilustran propiedades de resistencia a la humedad en la Tabla 56 y Figuras 28-32. Como se ilustra en las Figuras 28-32 y los datos en la Tabla 56, materiales compuestos hechos con los adhesivos de la presente invención presentaron menos acceso de humedad que el material compuesto comparativo preparado con PMDI puro, a pesar de ser curado con menos PMDI (3,69 % al 5,0 % frente al 5,5 %). Además, se observó cualitativamente que las composiciones de adhesivo húmedo comparativas que se hicieron con y sin glicerina (26-14 y 26-14G; 28-14 y 28-14G; y 28-4 y 28-4G, respectivamente) presentaban características reológicas similares, independientemente del uso de glicerina en lugar de una fracción del agua. Además, la glicerina no tuvo impacto significativo sobre la resistencia a la humedad de los materiales compuestos curados.

Así, los datos demuestran que usando la capacidad de dispersión única de la sémola de planta molida, es posible preparar composiciones de adhesivo que confieren excelente resistencia a la humedad. Además, como se demuestra aquí, el vehículo líquido para la composición de adhesivo húmedo puede contener agua sola, o puede comprender opcionalmente otros líquidos compatibles con el agua (reactivos o no reactivos). En este caso, se sabía que el líquido compatible con el agua opcional (glicerina) era reactivo con PMDI.

TABLA 53 - MATERIALES COMPUESTOS CURADOS

Muestra N.º	Porcentaje de madera en el material compuesto acabado	Porcentaje en peso de sémola de colza en el material compuesto acabado	Porcentaje en peso de urea en el material compuesto acabado	Porcentaje en peso de glicerina en el material compuesto acabado	Porcentaje en peso de ácido esteárico en el material compuesto acabado	Porcentaje en peso de Tego Protect 5000 en el material compuesto acabado	Porcentaje en peso de PMDI en el material compuesto acabado
JM-26-5	94,08	1,51	0,23	0	0	0,05	4,13
JM-26-14	91,92	2,5	0,23	0	0,25	0,1	5,0
JM-26-14G	90,67	2,5	0,23	1,25	0,25	0,1	5,0
JM-28-14	91,92	2,5	0,23	0	0,25	0,1	5,0
JM-28-14G	90,67	2,5	0,23	1,25	0,25	0,1	5,0
JM-28-4	93,99	1,19	0,23	0	0,75	0,15	3,69
JM-28-4G	93,07	1,19	0,23	0,92	0,75	0,15	3,69
Control de PMDI	94,5	0	0	0	0	0	5,5

TABLA 54 - COMPOSICIONES DE ADHESIVO HÚMEDO (PORCENTAJE EN PESO)

Muestra N.º	Porcentaje de agua (Componente de Parte B)	Porcentaje de sémola de colza (Componente de Parte B)	Porcentaje de sémola dispersa en el vehículo líquido en la Parte B (peso/peso)	Porcentaje de urea (Componente de Parte B)	Porcentaje de glicerina (Componente de Parte B)	Porcentaje de ácido esteárico (Componente de Parte B)	Porcentaje de Tego Protect 5000 (Componente de Parte B)	Porcentaje de PMDI (Componente de Parte A)
JM-26-5	42,0	14,77	26	2,28	0	0	0,53	40,42
JM-26-14	46,75	16,45	26	1,54	0	1,66	0,71	32,90
JM-26-14G	35,82	16,45	26	1,54	10,92	1,66	0,71	32,90
JM-28-14	44,24	17,24	28	1,61	0	1,72	0,74	34,45
JM-28-14G	32,77	17,24	28	1,61	11,47	1,72	0,74	34,45
JM-28-4	33,73	13,10	28	2,58	0	8,33	1,59	40,67
JM-28-4G	21,23	13,10	28	2,58	13,55	8,33	1,59	40,67
Control de PMDI	0	0	0	0	0	0	0	100

TABLA 55 - VALORES DE DENSIDAD DE TABLERO DE PARTÍCULAS

Muestra N.º	Densidad de tablero (g/cm ³)	Densidad de tablero (lb/ft ³)
JM-26-5	0,55	34,34
JM-26-14	0,55	34,34
JM-26-14G	0,60	37,46
JM-28-14	0,57	35,58
JM-28-14G	0,61	38,08
JM-28-4	0,57	35,58
JM-28-4G	0,54	33,71
Control de PMDI	0,53	33,08

TABLA 56 - PORCENTAJE DE CAMBIO EN EL PESO DE MUESTRA DE MATERIAL COMPUESTO DESPUÉS DE PONER EN REMOJO EN AGUA

Muestra N.º	Peso inicial (gramos)	Porcentaje de cambio de peso después de poner en remojo 5 minutos (gramos)	Porcentaje de cambio de peso después de poner en remojo 30 minutos (gramos)	Porcentaje de cambio de peso después de poner en remojo 1 h (gramos)	Porcentaje de cambio de peso después de poner en remojo 3 h (gramos)	Porcentaje de cambio de peso después de poner en remojo 24 h (gramos)	Porcentaje de cambio de peso después de poner en remojo 48 h (gramos)
JM-26-5	117,49	0,740	1,787	2,673	3,881	7,711	10,469
JM-26-14	116,17	0,758	1,575	2,298	3,202	5,965	7,842
JM-26-14G	128,94	0,853	1,660	2,435	3,428	6,615	8,787
JM-28-14	121,67	0,510	1,405	2,178	3,156	6,296	8,186
JM-28-14G	130,41	0,736	1,633	2,392	3,366	6,618	8,864
JM-28-4	122,09	0,278	1,048	1,851	2,760	5,668	7,609
JM-28-4G	116,63	0,300	1,295	2,152	3,181	6,748	9,149
Control de PMDI	114,52	1,572	5,754	13,482	25,428	64,618	85,147

5

EJEMPLO 18: Materiales compuestos de tablero de viruta orientada (OSB) que tienen resistencia a la humedad mejorada hechos de composiciones de adhesivo que contienen PMDI y aditivos opcionales

Se usaron composiciones de adhesivo que comprenden sémola de colza molida para preparar materiales compuestos de tablero de viruta orientada (OSB), basándose en procedimientos experimentales descritos en el Ejemplo 13. Se prepararon materiales compuestos con niveles eficaces más altos de PMDI, y con uno de los aditivos descritos en los Ejemplos 14, 16 o 17 (Tego Protect-5000™). Más específicamente, el objetivo era fabricar paneles (23/32" x 24" x 24") de tablero de viruta orientada de (OSB) de madera de álamo temblón con composiciones de adhesivo basadas en sémola de colza. Se prepararon un total de dieciséis fórmulas basadas en sémola de colza como parte de un diseño experimental de Taguchi. Se prepararon paneles OSB y se probaron para propiedades de flexión (MOE y MOR), y el porcentaje de absorción de agua / propiedades de hinchamiento del espesor (% de TS). Se prepararon dos duplicados de cada panel OSB experimental de cada carga de mezcla individual. Para fines comparativos, también se prepararon dos paneles OSB usando PMDI puro como aglutinante.

Procedimientos experimentales:

Se usaron fibras de álamo temblón como se recibieron de J. M. Huber Corporation de Easton, ME (contenido de humedad promedio de aproximadamente el 6,5 % en una base secada en horno). El PMDI (metilendifenildiisocianato polimérico) usado fue Rubinate-M, obtenido de Huntsman Polyurethans, Woodlands, TX. La cera usada fue Hexion EW-58H, una emulsión de cera al 58 % de sólidos. El aditivo hidrófobo fue fluido de silicona funcionalizada Tego Protect-5000™ de Evonik Tego Chemie GmbH. Se obtuvo sémola de colza de Viterro Canola Processing Ste. Agathe, Manitoba, Canadá. La sémola se molió usando un Rotomill de International Process Equipment Company, Pennsauken, NJ, a un tamaño de partícula en el intervalo de aproximadamente 20 µm a 70 µm. El experimento diseñado por Taguchi (DOE) consistió en 16 formulaciones con cuatro factores estudiados para 4 niveles: (1) el porcentaje de PMDI en el material compuesto curado, (2) el porcentaje de Tego Protect-5000™ en el material compuesto curado, (3) la relación de peso de PMDI/sémola molida en una base en sólidos, y (4) el porcentaje de urea en el material compuesto curado. El diseño de Taguchi se presenta en la Tabla 57. Todos los métodos experimentales para la mezcla, tratamiento de madera y preparación de material compuesto fueron los mismos que en el Ejemplo 13. La composición del adhesivo húmedo se describe en la Tabla 58.

TABLA 57 - DISEÑO EXPERIMENTAL DE TAGUCHI PARA FORMULACIONES DE OSB

Muestra N.º	Porcentaje de PMDI en el material compuesto de OSB curado (base secada en el horno)	Porcentaje de Tego Protect-5000™ en el material compuesto de OSB curado (base secada en el horno)	Relación de peso de PMDI/sémola molida (base en sólidos)	Porcentaje de urea en el material compuesto de OSB curado (base secada en el horno)
1	3,69	0,00	2,00	0,06
2	3,69	0,05	2,40	0,12
3	3,69	0,10	2,80	0,17
4	3,69	0,15	3,20	0,23
5	4,00	0,05	2,80	0,23
6	4,00	0,00	3,20	0,17
7	4,00	0,15	2,00	0,12
8	4,00	0,10	2,40	0,06
9	4,30	0,10	3,20	0,12
10	4,30	0,15	2,80	0,06
11	4,30	0,00	2,40	0,23
12	4,30	0,05	2,00	0,17
13	4,61	0,15	2,40	0,17
14	4,61	0,10	2,00	0,23
15	4,61	0,05	3,20	0,06
16	4,61	0,00	2,80	0,12
Control de PMDI	5,00	0,00	--	0,00

TABLA 58 - COMPOSICIÓN DE LOS ADHESIVOS HÚMEDOS (PORCENTAJE EN PESO)

Muestra N.º	Porcentaje de agua (Componente de PARTE B)	Porcentaje de sémola de colza (Componente de PARTE B)	Porcentaje de urea (Componente de PARTE B)	Porcentaje de Tego Protect-5000™ (Componente de PARTE B)	Porcentaje de PMDI (Componente de PARTE A)	Porcentaje total
1	48,42	17,01	0,55	0,00	34,02	100,00
2	44,37	15,86	1,20	0,51	38,06	100,00
3	40,70	14,80	1,94	1,11	41,44	100,00
4	37,38	13,83	2,75	1,80	44,24	100,00
5	40,77	14,82	2,39	0,51	41,51	100,00
6	38,39	14,20	1,97	0,00	45,44	100,00
7	47,60	16,72	0,97	1,25	33,45	100,00
8	44,45	15,89	0,56	0,95	38,14	100,00
9	38,27	14,16	1,23	1,05	45,30	100,00
10	41,13	14,96	0,58	1,46	41,88	100,00
11	44,22	15,81	2,03	0,00	37,94	100,00
12	47,84	16,81	1,35	0,39	33,62	100,00
13	43,95	15,71	1,41	1,23	37,70	100,00
14	47,52	16,70	1,66	0,72	33,40	100,00
15	38,74	14,33	0,59	0,49	45,85	100,00
16	41,54	15,10	1,07	0,00	42,29	100,00

Resultados:

- 5 Se proporcionan composiciones de los materiales compuestos de OSB curados en seco en la Tabla 59. Se preparó una versión adicional del material compuesto N.º 13 sin cera - la cera se sustituyó con una cantidad proporcional del adhesivo aglutinante. Mediciones de absorción de agua para los materiales compuestos de OSB se proporcionan en la Tabla 60, que proporcionan el porcentaje de espesor del hinchamiento de OSB en el borde y 1 pulgada del borde después de 24 horas de poner en remojo en agua. Los valores para el módulo de ruptura (MOR) y el módulo de elasticidad (MOE) se proporcionan en la Tabla 61.

TABLA 59 - COMPOSICIONES DE MATERIALES COMPUESTOS DE OSB CURADOS (BASE EN PORCENTAJE EN PESO)

Muestra N.º	Porcentaje de madera en el material compuesto	Porcentaje de aglutinante total en el material compuesto (Cera + Adhesivo)	Porcentaje de PMDI en el material compuesto	Porcentaje de sémola de colza en el material compuesto	Porcentaje de urea en el material compuesto	Porcentaje de Tego Protect-5000 [™] en el material compuesto	Porcentaje de cera en el material compuesto
1	93,66	6,34	3,69	1,85	0,06	0,00	0,75
2	93,86	6,14	3,69	1,54	0,12	0,05	0,75
3	93,97	6,03	3,69	1,32	0,17	0,10	0,75
4	94,03	5,97	3,69	1,15	0,23	0,15	0,75
5	93,54	6,46	4,00	1,43	0,23	0,05	0,75
6	93,83	6,17	4,00	1,25	0,17	0,00	0,75
7	92,98	7,02	4,00	2,00	0,12	0,15	0,75
8	93,42	6,58	4,00	1,67	0,06	0,10	0,75
9	93,39	6,61	4,30	1,34	0,12	0,10	0,75
10	93,21	6,79	4,30	1,54	0,06	0,15	0,75
11	92,93	7,07	4,30	1,79	0,23	0,00	0,75
12	92,58	7,42	4,30	2,15	0,17	0,05	0,75
13	92,40	7,60	4,61	1,92	0,17	0,15	0,75
14	92,01	7,99	4,61	2,31	0,23	0,10	0,75
15	93,09	6,91	4,61	1,44	0,06	0,05	0,75
16	92,88	7,12	4,61	1,65	0,12	0,00	0,75
13 - sin cera	92,40	7,60	5,11	2,13	0,19	0,17	0,00
PMDI	94,25	5,75	5,00	0,00	0,00	0,00	0,75

TABLA 60 - MEDICIONES DE RESISTENCIA A LA HUMEDAD PARA MATERIALES COMPUESTOS DE OSB*

Muestra N.º	Densidad promedio (lbs./ft ³)	Porcentaje medio de hinchamiento del espesor de la absorción de agua (en el borde de la muestra)	Desviación estándar del porcentaje de hinchamiento del espesor de la absorción de agua (en el borde de la muestra)	Valor de la t de Student y significancia entre la media de muestras y la media de muestras de PMDI	Porcentaje medio de hinchamiento del espesor de la absorción de agua (1 pulgada desde el borde)	Desviación estándar del porcentaje de hinchamiento del espesor de la absorción de agua (1 pulgada desde el borde)	Valor de la t de Student y significancia entre la media de muestras y la media de muestras de PMDI
1	41,7	15,4	0,8	4,66; S	5,1	0,5	0,05; NS
2	41,6	16,4	1,0	6,56; S	5,3	0,6	0,67; NS
3	41,1	15,5	0,8	4,93; S	5,7	0,7	1,76; NS
4	41,8	15,8	0,6	6,34; S	6,0	0,7	2,59; S
5	40,9	14,7	1,2	2,35; S	5,4	0,5	1,24; NS
6	41,0	14,6	0,7	2,56; S	5,2	0,7	0,59; NS
7	42,0	14,0	0,9	0,71; NS	4,9	0,6	0,26; NS
8	41,2	14,7	1,0	2,58; S	5,3	0,5	0,89; NS
9	41,6	14,2	1,1	1,08; NS	5,7	1,0	1,75; NS
10	41,1	14,3	0,8	1,74; NS	5,2	0,6	0,58; NS
11	41,4	15,1	1,3	2,84; S	5,5	0,6	1,33; NS
12	41,0	14,3	0,8	1,60; NS	5,4	1,0	0,97; NS
13	41,3	14,3	0,8	1,53; NS	5,0	0,7	0,21; NS
14	41,2	13,5	0,7	0,67; NS	5,0	0,6	0,02; NS
15	39,7	14,3	0,9	1,45; NS	5,4	0,7	1,19; NS
16	40,5	14,5	0,7	2,22; S	5,8	0,9	1,91; NS
13 - sin cera	40,2	13,4	0,7	0,75; NS	5,9	0,6	2,40; S
PMDI	41,0	13,7	0,9	-	5,0	1,0	-

* Se midió la resistencia a la humedad determinando el porcentaje de espesor de hinchamiento (en el borde de la muestra y a una distancia de 1 pulgada del borde) después

de 24 horas de poner en remojo el material compuesto de OSB en agua. Cada promedio y desviación estándar se determinó de $n = 12$ duplicados. Se usaron pruebas de la t de Student para comparar las medias de cada conjunto de muestras con las del material compuesto que se preparó con PMDI puro a un nivel de significancia de $\alpha = 0,05$ ($n = 22$ grados de libertad, $t_{22,\alpha/2=0,025} = 2,074$). Una designación de "S" indica que las medias son significativamente diferentes al 95 % de nivel de confianza ($|t| > 2,074$), y una designación de "NS" indica que las medias no son significativamente diferentes al 95 % de nivel de confianza ($|t| < 2,074$).

TABLA 61 - MÓDULO DE ELASTICIDAD (MOE EN PSI) Y MÓDULO DE RUPTURA (MOR EN PSI) PARA MATERIALES COMPUESTOS DE OSB*

Muestra N.º	Densidad promedio (lbs./ft. ³)	MOE media (psi)	Desviación estándar de MOE (psi)	Valor de la t de Student y significancia de la diferencia entre la media de muestras y la media de muestras de PMDI	MOR media (psi)	Desviación estándar de MOR (psi)	Valor de la t de Student y significancia de la diferencia entre la media de muestras y la media de muestras de PMDI
1	41,7	5,18E+05	5.E+04	0,97; NS	4,068	664	1,05; NS
2	41,6	5,34E+05	7.E+04	0,04; NS	4,574	733	0,93; NS
3	41,1	5,07E+05	6.E+04	1,44; NS	4,319	478	0,04; NS
4	41,8	5,67E+05	5.E+04	1,88; NS	4,296	838	0,11; NS
5	40,9	5,35E+05	5.E+04	0,01; NS	3,858	552	2,12; S
6	41,0	5,15E+05	7.E+04	0,83; NS	4,147	766	0,67; NS
7	42,0	5,04E+05	6.E+04	1,45; NS	4,501	618	0,73; NS
8	41,2	5,40E+05	5.E+04	0,31; NS	4,400	527	0,33; NS
9	41,6	5,47E+05	6.E+04	0,56; NS	4,726	696	1,57; NS
10	41,1	5,20E+05	5.E+04	0,80; NS	4,223	580	0,46; NS
11	41,4	5,33E+05	6.E+04	0,09; NS	4,471	475	0,69; NS
12	41,0	5,24E+05	5.E+04	0,60; NS	4,153	805	0,63; NS
13	41,3	5,62E+05	6.E+04	1,36; NS	4,849	692	2,06; NS
14	41,2	5,22E+05	5.E+04	0,74; NS	4,178	564	0,67; NS
15	39,7	5,02E+05	4.E+04	2,25; S	4,358	639	0,12; NS
16	40,5	5,32E+05	7.E+04	0,14; NS	4,599	527	1,24; NS
13 - sin cera	40,2	5,33E+05	3.E+04	0,15; NS	4,535	818	0,72; NS
PMDI	41,0	5,35E+05	4.E+04	-	4,329	534	-

* Se determinó cada promedio y desviación estándar de n = 12 duplicados. Se usaron pruebas de la t de Student para comparar las medias de cada conjunto de muestras con las del material compuesto que se preparó con PMDI puro a un nivel de significancia de $\alpha = 0,05$ (n = 22 grados de libertad, $t_{22, \alpha/2=0,025} = 2,074$). Una designación de "S" indica que las medias son significativamente diferentes al 95 % de nivel de confianza ($|t| > 2,074$), y una designación de "NS" indica que las medias no son significativamente diferentes al 95 % del nivel de confianza ($|t| < 2,074$).

- 5 Los materiales compuestos de OSB presentaron un intervalo de absorción de agua y características de propiedades físicas que generalmente englobaron aquellas del material compuesto comparativo que se preparó con PMDI puro. En la mayoría de los casos (15 de los 17 de los valores medios), el porcentaje de espesor del hinchamiento de la absorción de humedad 1 pulgada desde el borde para los materiales compuestos experimentales no fue significativamente diferente de aquél del material compuesto de PMDI puro al 95 % de nivel de confianza. En 8 de los 17 casos, el porcentaje medio de espesor del hinchamiento en los bordes de las muestras experimentales no fue significativamente diferente de aquél del material compuesto de PMDI puro (al 95 % de nivel de confianza). En 16 de los 17 casos, los valores de MOE y MOR medios para las muestras experimentales no fueron significativamente diferentes de aquellos del material compuesto de PMDI puro (al 95 % de nivel de confianza).

El análisis de la varianza (ANOVA usando Design Ease 7.1.6 por Stat-Ease, Inc., Mineápolis, MN) reveló que los valores de MOR, y el % de valores de TS (en el borde de los materiales compuestos, y 1 pulgada del borde de los materiales compuestos), estuvieron significativamente afectados por uno o más de los factores controlados y/o por interacciones entre factores (Tabla 62). A diferencia, el módulo de elasticidad (MOE) no estuvo significativamente afectado por los factores controlados. Por consiguiente, las varianzas en los valores de MOE se atribuyeron a error aleatorio.

Los factores controlados e interacciones descritos en la Tabla 62 se usaron para modelar las propiedades físicas de los materiales compuestos (de las Tablas 60 y 61). Para ilustrar la eficacia de los modelos (es decir, la relevancia de los factores primarios e interacciones), se compararon los valores de MOR predichos por el modelo y el % de TS con los valores medidos como se muestra en las Tablas 63 y 64.

TABLA 62 - RESUMEN DE RESULTADOS PARA EL ANÁLISIS DE LA VARIANZA (ANOVA) EN TÉRMINOS DE LOS FACTORES EXPERIMENTALES DISEÑADOS (USANDO LAS RESPUESTAS MEDIAS COMO SE ENUMERAN EN LAS TABLAS 60 Y 61)*

Respuesta	Factor A Porcentaje de PMDI	Factor B Porcentaje de Tego Protect-5000™	Factor C PMDI/ sémola	Factor D Porcentaje de urea	Término de interacción y significancia	Término de interacción y significancia
MOE	NS	NS	NS	NS	--	--
MOR	NS	VS (+)	VS (+)	VS (-)	A x B; VS (-)	--
% de hinchamiento del espesor de la absorción de agua (en el borde)	VS (-)	VS (-)	VS (-)	VS (-)	A x B; VS (-)	B x C; VS (+)
% de hinchamiento del espesor de la absorción de agua (1 pulgada del borde)	NS	NS	VS (+)	VS (+)	--	B x C; VS (+)

* VS = muy significativo al 95 % de nivel de confianza con $p < 0,05$; S = significativo al 90 % de nivel de confianza con $p < 0,1$; y NS = no significativo. Una designación de "+" indica que la respuesta aumentó a medida que aumentó el nivel de un factor dado o interacción. En cambio, una designación de "-" indica que la respuesta disminuyó a medida que aumentó el nivel de un factor dado o interacción.

TABLA 63 - COMPARACIÓN DE MOR MEDIDA FRENTE A MOR PREDICHA POR EL MODELO*

Exp. N.º	Porcentaje de PMDI en el material compuesto de OSB curado (base secada en el horno)	Porcentaje de Tego Protect-5000™ en el material compuesto de OSB curado (base secada en el horno)	Relación de peso de PMDI/ sémola molida (base en sólidos)	Porcentaje de urea en el material compuesto de OSB curado (base secada en el horno)	MOR medida (psi)	MOR predicha (psi)
1	3,69	0,00	2,00	0,06	4,068	4,060
2	3,69	0,05	2,40	0,12	4,574	4,573
3	3,69	0,10	2,80	0,17	4,319	4,336
4	3,69	0,15	3,20	0,23	4,296	4,282
5	4,00	0,05	2,80	0,23	3,858	3,915
6	4,00	0,00	3,20	0,17	4,147	4,046
7	4,00	0,15	2,00	0,12	4,501	4,412

Exp. N.º	Porcentaje de PMDI en el material compuesto de OSB curado (base secada en el horno)	Porcentaje de Tego Protect-5000™ en el material compuesto de OSB curado (base secada en el horno)	Relación de peso de PMDI/ sémola molida (base en sólidos)	Porcentaje de urea en el material compuesto de OSB curado (base secada en el horno)	MOR medida (psi)	MOR predicha (psi)
8	4,00	0,10	2,40	0,06	4,400	4,444
9	4,30	0,10	3,20	0,12	4,726	4,695
10	4,30	0,15	2,80	0,06	4,223	4,340
11	4,30	0,00	2,40	0,23	4,471	4,600
12	4,30	0,05	2,00	0,17	4,153	4,133
13	4,61	0,15	2,40	0,17	4,849	4,799
14	4,61	0,10	2,00	0,23	4,178	4,170
15	4,61	0,05	3,20	0,06	4,358	4,382
16	4,61	0,00	2,80	0,12	4,599	4,531
* El coeficiente de correlación para las mediciones predichas frente a reales fue 0,83 para las respuestas de MOR.						

TABLA 64 - COMPARACIÓN DE MOR MEDIDA FRENTE AL PORCENTAJE DE TS MEDIDO POR EL MODELO (CERCA DEL BORDE)*

Exp. N.º	Porcentaje de PMDI en el material compuesto de OSB curado (base secada en el horno)	Porcentaje de Tego Protect-5000™ en el material compuesto de OSB curado (base secada en el horno)	Relación de peso de PMDI/ sémola molida (base en sólidos)	Porcentaje de urea en el material compuesto de OSB curado (base secada en el horno)	Porcentaje medido de hinchamiento del espesor por agua	Porcentaje predicho de hinchamiento del espesor por agua
1	3,69	0,00	2,00	0,06	15,4	15,5
2	3,69	0,05	2,40	0,12	16,4	16,3
3	3,69	0,10	2,80	0,17	15,5	15,3
4	3,69	0,15	3,20	0,23	15,8	15,9
5	4,00	0,05	2,80	0,23	14,7	14,8
6	4,00	0,00	3,20	0,17	14,6	14,6
7	4,00	0,15	2,00	0,12	14,0	14,0
8	4,00	0,10	2,40	0,06	14,7	14,8
9	4,30	0,10	3,20	0,12	14,2	14,2
10	4,30	0,15	2,80	0,06	14,3	14,3
11	4,30	0,00	2,40	0,23	15,1	15,0
12	4,30	0,05	2,00	0,17	14,3	14,3
13	4,61	0,15	2,40	0,17	14,3	14,3

Exp. N.º	Porcentaje de PMDI en el material compuesto de OSB curado (base secada en el horno)	Porcentaje de Tego Protect-5000™ en el material compuesto de OSB curado (base secada en el horno)	Relación de peso de PMDI/ sémola molida (base en sólidos)	Porcentaje de urea en el material compuesto de OSB curado (base secada en el horno)	Porcentaje medido de hinchamiento del espesor por agua	Porcentaje predicho de hinchamiento del espesor por agua
14	4,61	0,10	2,00	0,23	13,5	13,4
15	4,61	0,05	3,20	0,06	14,3	14,1
16	4,61	0,00	2,80	0,12	14,5	14,6
* Los coeficientes de correlación para las mediciones predichas frente a reales fueron 0,98 para las respuesta de porcentaje de hinchamiento del espesor (TS).						

Un ejemplo de un efecto interactivo se muestra gráficamente en la Figura 33 (interacción entre el porcentaje de PMDI y el porcentaje de Tego Protect-5000™ y su efecto sobre el porcentaje del hinchamiento del espesor cerca del borde del material compuesto después de 24 horas de poner en remojo el material compuesto en agua. En presencia del aditivo de silicona, se observó que la resistencia al agua mejoraba al aumentar la concentración de PMDI. Por el contrario, en ausencia del aditivo, la concentración de PMDI tuvo poco impacto sobre la resistencia a la humedad (con respecto al intervalo de concentración del experimento). La resistencia al agua cerca del borde del material compuesto mejoró cuando aumentó la relación de PMDI con respecto a sémola, y particularmente cuando la concentración de aditivo de silicona aumentó simultáneamente (esto fue un efecto interactivo). Además, la resistencia al agua mejoró cuando aumentó la concentración de urea.

Estos resultados muestran que es posible lograr una respuesta equilibrada influyendo en dos o más factores frente a los otros. Por ejemplo, el reducir el nivel de PMDI mientras que se aumenta simultáneamente el nivel de aditivo de silicona puede tener un efecto similar al que se realizaría elevando el nivel de PMDI y reduciendo el nivel de aditivo de silicona. Similarmente, el reducir la relación de PMDI/proteína mientras que se aumenta el nivel de aditivo de silicona puede tener un efecto similar al que se realizaría aumentando la relación de PMDI/proteína y reduciendo el nivel de aditivo de silicona. Estas relaciones pueden permitir conjuntamente el uso de menos PMDI para lograr propiedades que son equivalentes a aquellas de materiales compuestos convencionales preparados con niveles más altos de PMDI puro. Además, la incorporación de un aditivo resistente a la humedad (es decir, un aditivo de silicona) en la fórmula de aglutinante permite la eliminación de aditivos de cera secundarios del material compuesto sin sacrificar la resistencia a la humedad (véase la fórmula 13 con y sin cera en la Tabla 60).

La respuesta de MOR también estuvo afectada por una interacción entre la concentración de PMDI y la concentración del aditivo de silicona. Por ejemplo, el reducir la cantidad de PMDI mientras que se aumenta la cantidad de aditivo de silicona puede tener un efecto similar al que se realizaría aumentando la cantidad de PMDI y reduciendo la cantidad de aditivo de silicona. Conjuntamente, estas interacciones proporcionan libertad suficiente para diseñar composiciones de adhesivo que son tan buenas como o mejores que aquellas usando PMDI puro.

EQUIVALENTES

Las realizaciones anteriores deben, por tanto, considerarse en todos los aspectos ilustrativos en vez de limitar la invención descrita en el presente documento. El alcance de la invención se indica así por las reivindicaciones adjuntas en vez de por lo anterior.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de adhesivo en forma de un líquido que comprende:

a) de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 90 % (peso/peso) de un prepolímero reactivo seleccionado de un prepolímero basado en poliisocianato, un polímero basado en epoxi, un prepolímero basado en látex y un prepolímero de látex, o una combinación de los mismos; y

b) sémola de planta molida en una cantidad suficiente para dispersar el prepolímero reactivo en un medio acuoso para formar una dispersión o emulsión que no presenta separación de fases por inspección visual durante al menos 5 minutos después de mezclar el prepolímero reactivo con la sémola de planta molida, siendo la sémola de planta molida derivada de maíz, trigo, girasol, algodón, semilla de colza, canola, ricino, soja, camelina, lino, jatrofa, malva, cacahuets, algas, bagazo de caña de azúcar, suero de leche, o una combinación de los mismos.

2. Una composición según la reivindicación 1, en la que la sémola de planta molida tiene un tamaño de partícula en el intervalo de aproximadamente 1 μM a aproximadamente 200 μM , o de aproximadamente 10 μM a aproximadamente 70 μM .

3. Una composición según cualquier reivindicación 1 o 2,

en la que la sémola de planta molida está presente en una cantidad de forma que la viscosidad de la formulación de adhesivo aumente no más de aproximadamente el 50 % en el plazo de aproximadamente 20 minutos después de mezclar el prepolímero y la sémola de planta molida con un nucleófilo, donde opcionalmente el nucleófilo es

(a) agua, una urea, un compuesto que contiene hidroxilo, un compuesto que contiene amina, un compuesto que contiene amida, un compuesto que contiene sulfhidrilo, o una mezcla de los mismos, o

(b) urea.

4. Una composición según cualquier reivindicación 1 o 2, en la que la sémola de planta molida está presente en una cantidad de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 35 % (peso/peso) de la composición de adhesivo.

5. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que, tras el curado, la composición forma una composición de aglutinante sólida que tiene una o más de las siguientes características:

(i) comprende de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 75 % (peso/peso) de sémola de planta molida;

(ii) comprende de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 75 % (peso/peso) de material polimérico formado a partir del prepolímero reactivo; y

(iii) es un sólido termoestable.

6. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además un agente secuestrante de formaldehído; preferentemente en la que el agente secuestrante de formaldehído es:

(i) RNH_2 , R_2NH , RC(O)NH_2 , RN(H)C(O)NH_2 o RN(H)C(O)N(H)R , en las que R representa independientemente para cada aparición H, alquilo, arilo o aralquilo; o

(ii) RN(H)C(O)N(H)R , en la que R representa independientemente para cada aparición H, alquilo, arilo o aralquilo; o

(iii) $\text{H}_2\text{NC(O)NH}_2$.

7. Una composición según la reivindicación 6, en la que:

(i) la relación molar de agente secuestrante de formaldehído con respecto a prepolímero reactivo es al menos 0,05:1;

(ii) la relación molar de agente secuestrante de formaldehído con respecto a prepolímero reactivo es al menos 5:1;

(iii) el agente secuestrante de formaldehído está presente en una cantidad de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 50 % (peso/peso) de la composición de adhesivo;

(iv) el agente secuestrante de formaldehído está presente en una cantidad de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 30 % (peso/peso) de la composición de adhesivo;

(v) tras curar la composición forma una composición de aglutinante sólida que comprende de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 50 % (peso/peso) de agente secuestrante de formaldehído; o

(vi) tras curar la composición forma una composición de aglutinante sólida que comprende de aproximadamente el 2 % al 30 % (peso/peso) de agente secuestrante de formaldehído.

5 8. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el prepolímero reactivo es un prepolímero basado en poliisocianato.

9. Una composición según la reivindicación 8, en la que el prepolímero reactivo es un poliisocianato orgánico seleccionado del grupo que consiste en difenilmetanodiisocianato polimérico (PMDI), 4,4'-metilendifenildiisocianato (4,4'-MDI), 2,4-metilendifenildiisocianato (2,4-MDI), o una combinación de los mismos.

10 10. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además agua.

11. Una composición según la reivindicación 10, en la que el agua está presente en una cantidad de aproximadamente el 30 % (peso/peso) a aproximadamente el 60 % (peso/peso) de la composición de adhesivo.

12. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que la sémola de planta molida se deriva de colza.

15 13. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que la sémola de planta molida se deriva de girasol, algodón, semilla de colza o ricino.

14. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende además un aditivo seleccionado de:

20 (i) glicerina, jarabe de maíz, un polialquileño (C_2-C_6), aceite mineral, un copolímero de etileno/propileno/estireno, un copolímero de butileno/etileno/estireno, aceite de soja, aceite de ricino, o una mezcla de uno o más de los anteriores;

(ii) glicerina o un poliol;

(iii) un agente que mejora la resistencia a la humedad, un promotor de separación del material compuesto, un modulador del pH, o un agente antimicrobiano;

25 (iv) un agente que mejora la resistencia a la humedad;

(v) un agente que mejora la resistencia a la humedad seleccionado de

(a) una cera que mejora la resistencia a la humedad,

(b) un siloxano, un poliol fluorado, un éster de fluoroalquilfosfato o un éster fluoroalquilcarboxílico, o

(c) una mezcla que comprende hidrocarburos hidrófobos;

30 (vi) un promotor de separación del material compuesto;

(vii) un promotor de separación del material compuesto seleccionado del grupo que consiste en un ácido alcanoico C_{10-25} , una sal de un ácido alcanoico C_{10-25} , un ácido alquenoico C_{10-25} , una sal de un ácido alquenoico C_{10-25} y una silicona; o

(ix) un modulador del pH.

35 15. Una composición de aglutinante sólida formada curando una composición de adhesivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

16. Un método de pegado de un primer artículo a un segundo artículo que comprende:

(a) depositar sobre una superficie del primer artículo la composición de adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 para así crear un área de unión; y

40 (b) poner en contacto la superficie de unión con una superficie del segundo artículo para así pegar la primera superficie a la segunda superficie.

17. Un método según la reivindicación 16, caracterizado además por lo siguiente:

(i) que comprende además la etapa, después de la etapa (b), de permitir que la composición de adhesivo se cure;

- (ii) el primer artículo, el segundo artículo, o tanto el primer como el segundo artículos, son materiales lignocelulósicos, o materiales compuestos que contienen material lignocelulósico;
 - (iii) el primer artículo, el segundo artículo, o tanto el primer como el segundo artículos, comprenden un metal, una resina, una cerámica, un polímero, un vidrio o una combinación de los mismos; o
 - 5 (iv) el primer artículo, el segundo artículo, o tanto el primer artículo como el segundo artículo, es un material compuesto.
18. Un artículo que comprende dos o más componentes pegados juntos usando la composición de adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
19. El artículo de la reivindicación 16, en el que:
- 10 (i) los componentes pegados están seleccionados del grupo que consiste en papel, madera, vidrio, metal, fibra de vidrio, fibra de madera, cerámica, polvo cerámico, plástico y una combinación de los mismos;
 - (ii) el artículo comprende papel, madera, vidrio, fibra de vidrio, fibra de madera, cerámica, polvo cerámico, o una combinación de los mismos;
 - 15 (iii) el adhesivo comprende de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 30 % (peso/peso) de un poliisocianato orgánico;
 - (iv) el adhesivo comprende de aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 70 % (peso/peso) de un poliisocianato orgánico;
 - (v) el artículo comprende un poliuretano;
 - (vi) el artículo es resistente a la humedad; o
 - 20 (vii) el artículo es un material compuesto que presenta no menos del 75 % de fallo cohesivo del componente lignocelulósico cuando el material compuesto se pone bajo una tensión de carga suficiente para romper el material compuesto.
20. Una composición de adhesivo de una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, el aglutinante de la reivindicación 15, el método de la reivindicación 16 o 17 o el artículo de la reivindicación 18 o 19, en la que la composición de adhesivo comprende de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 80 % (peso/peso) del prepolímero reactivo.
- 25

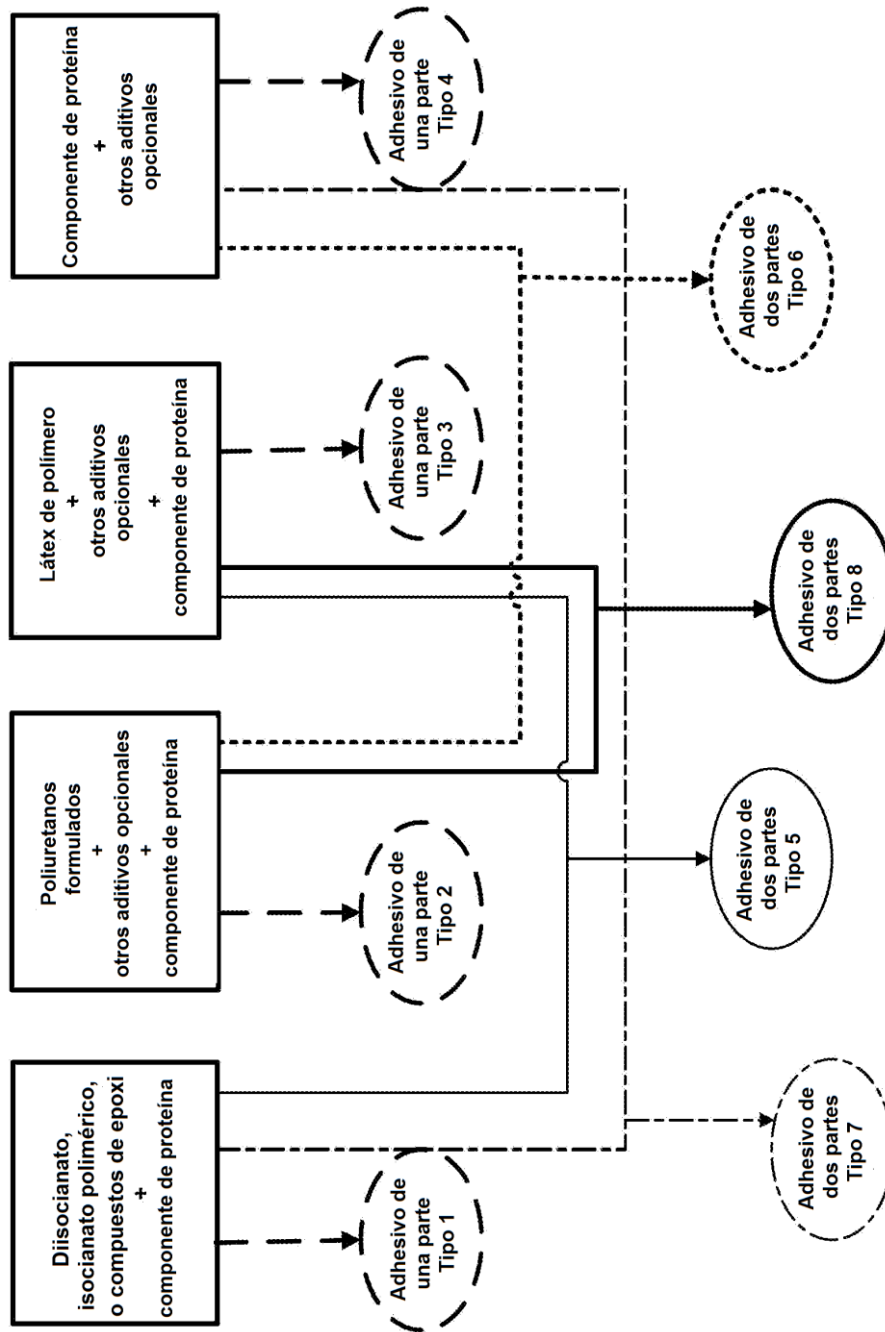


Figura 1

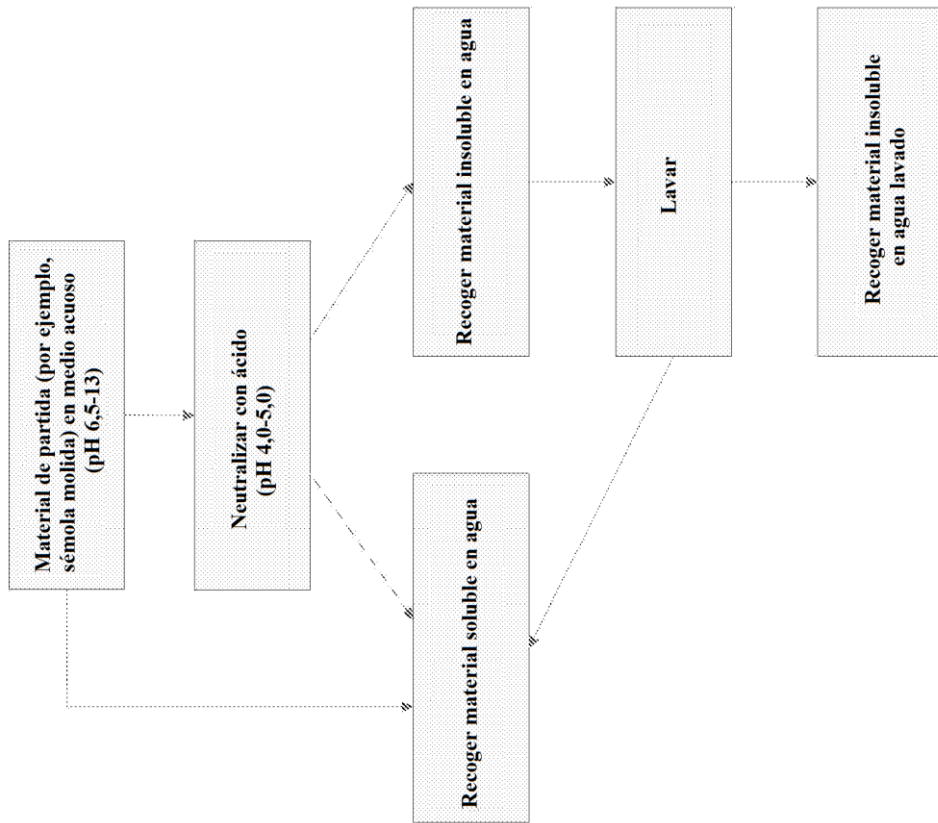


Figura 2

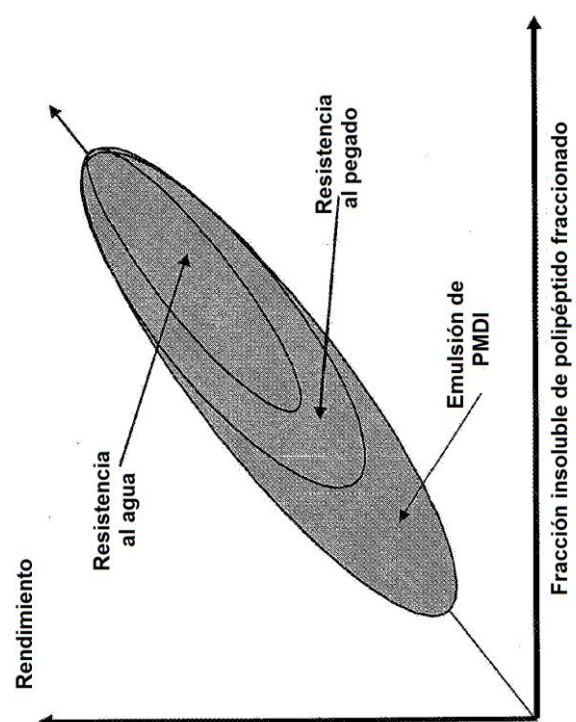


Figura 3

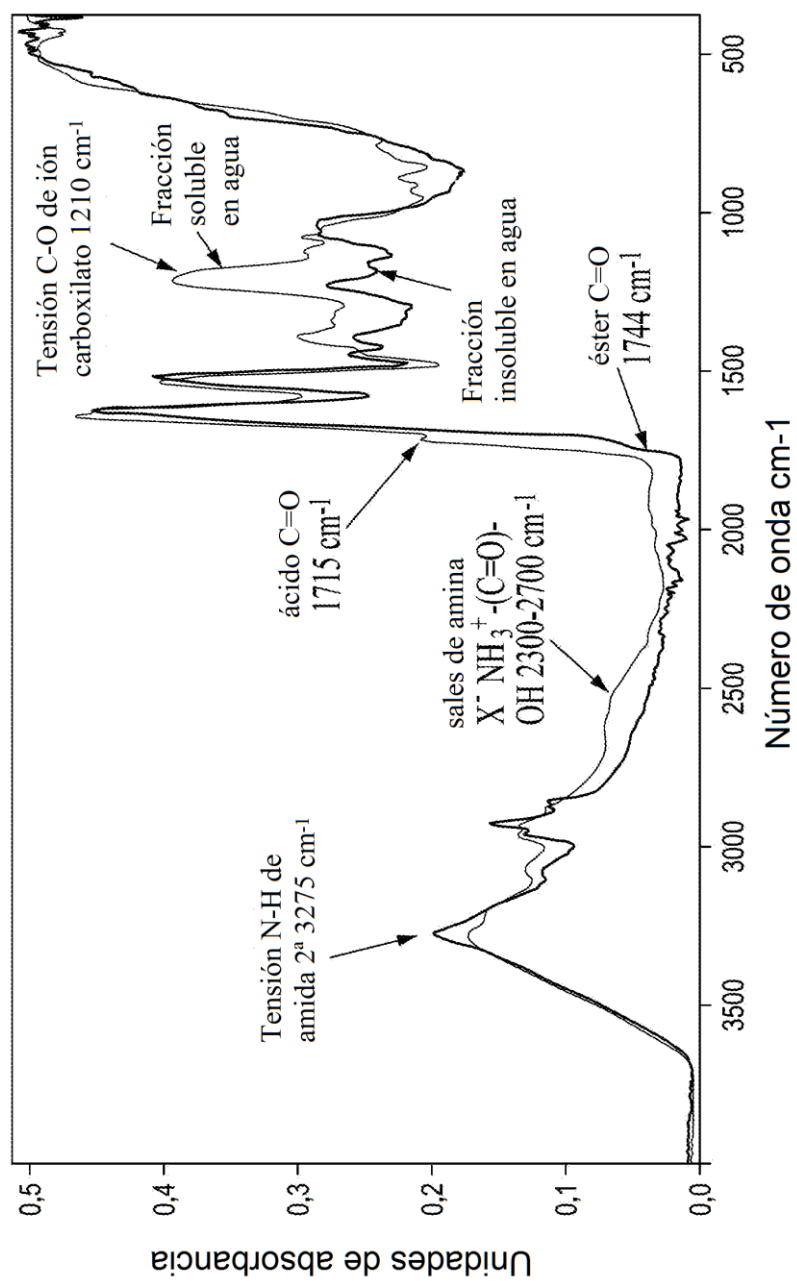


Figura 4

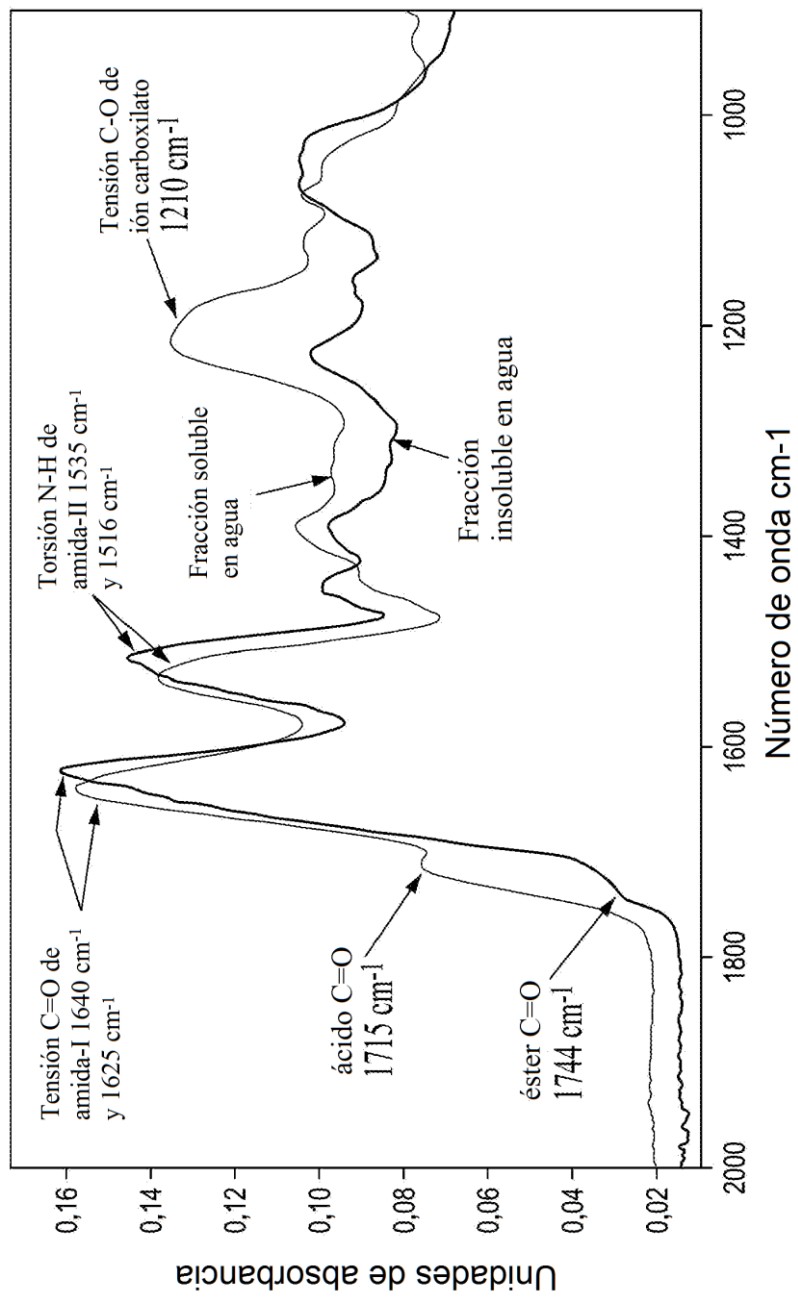


Figura 5

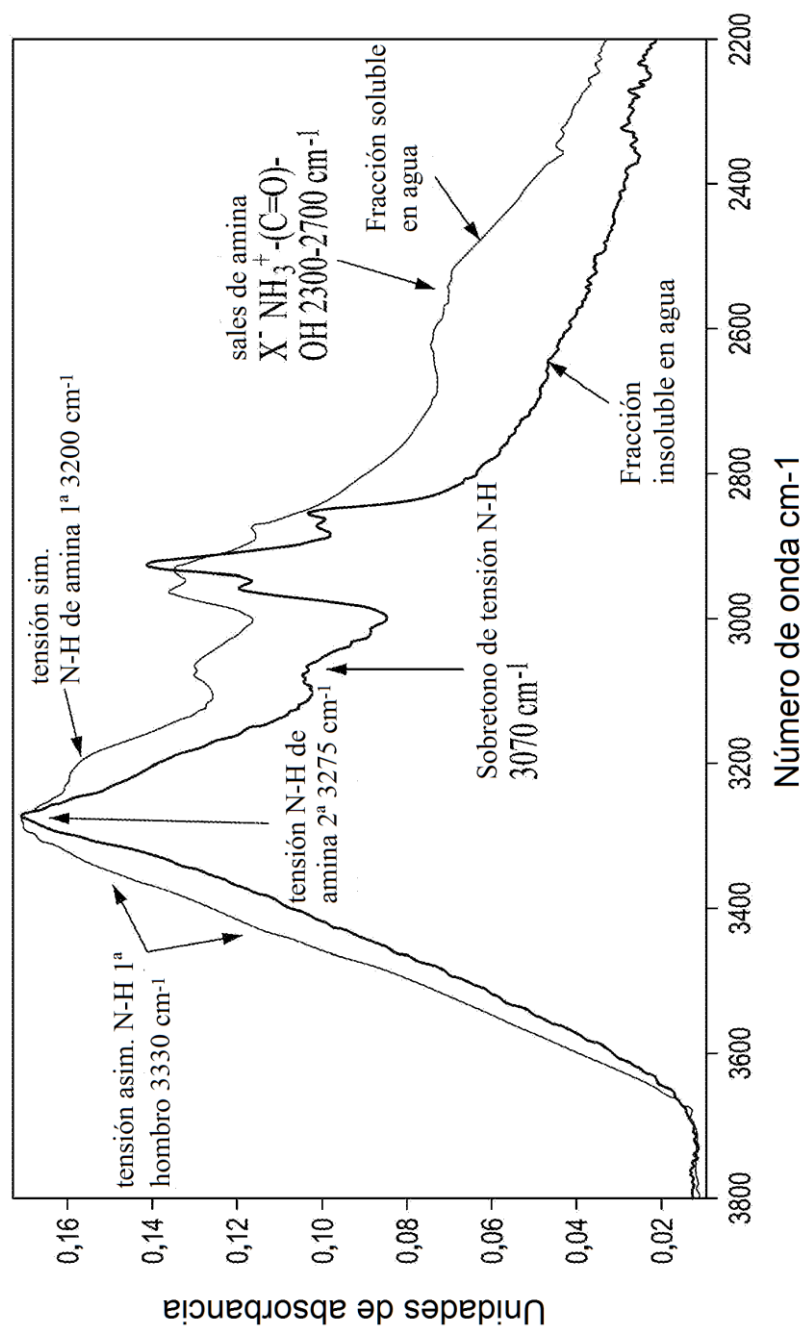


Figura 6

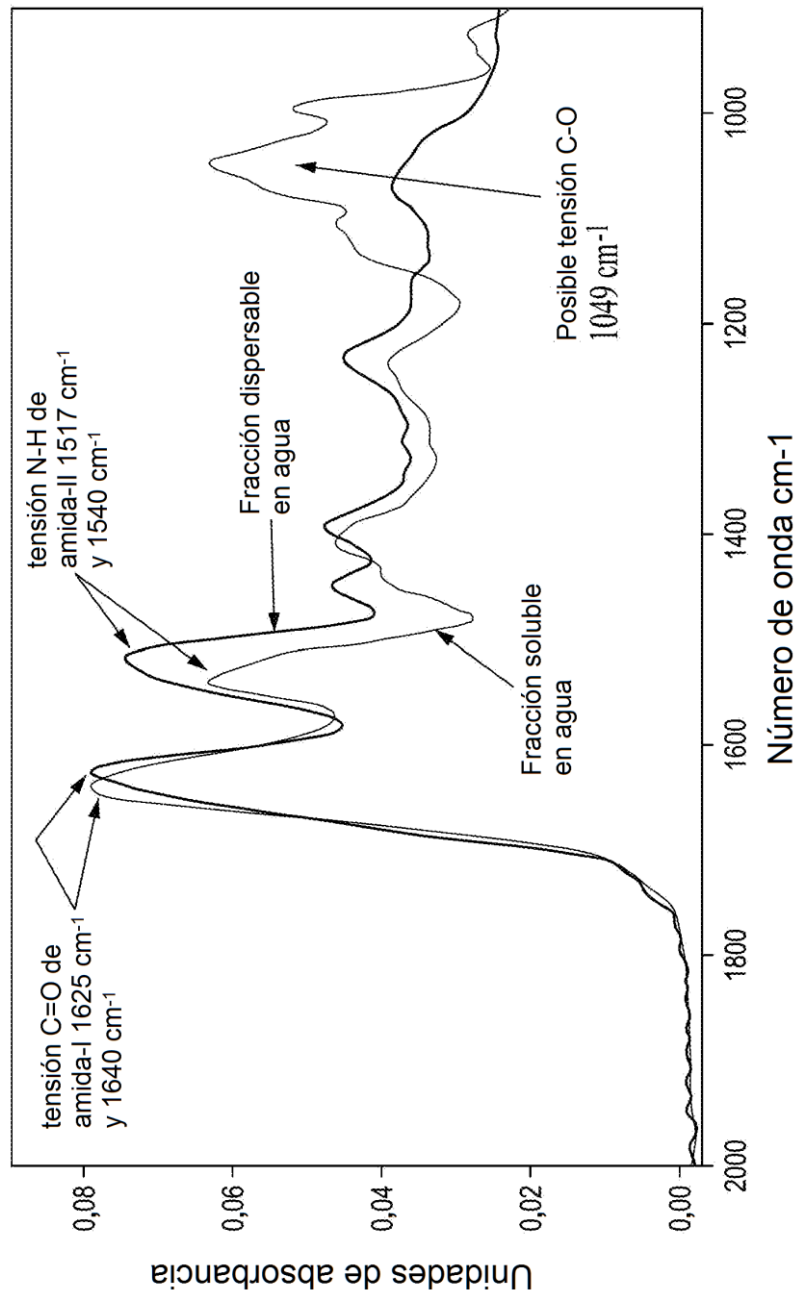


Figura 7

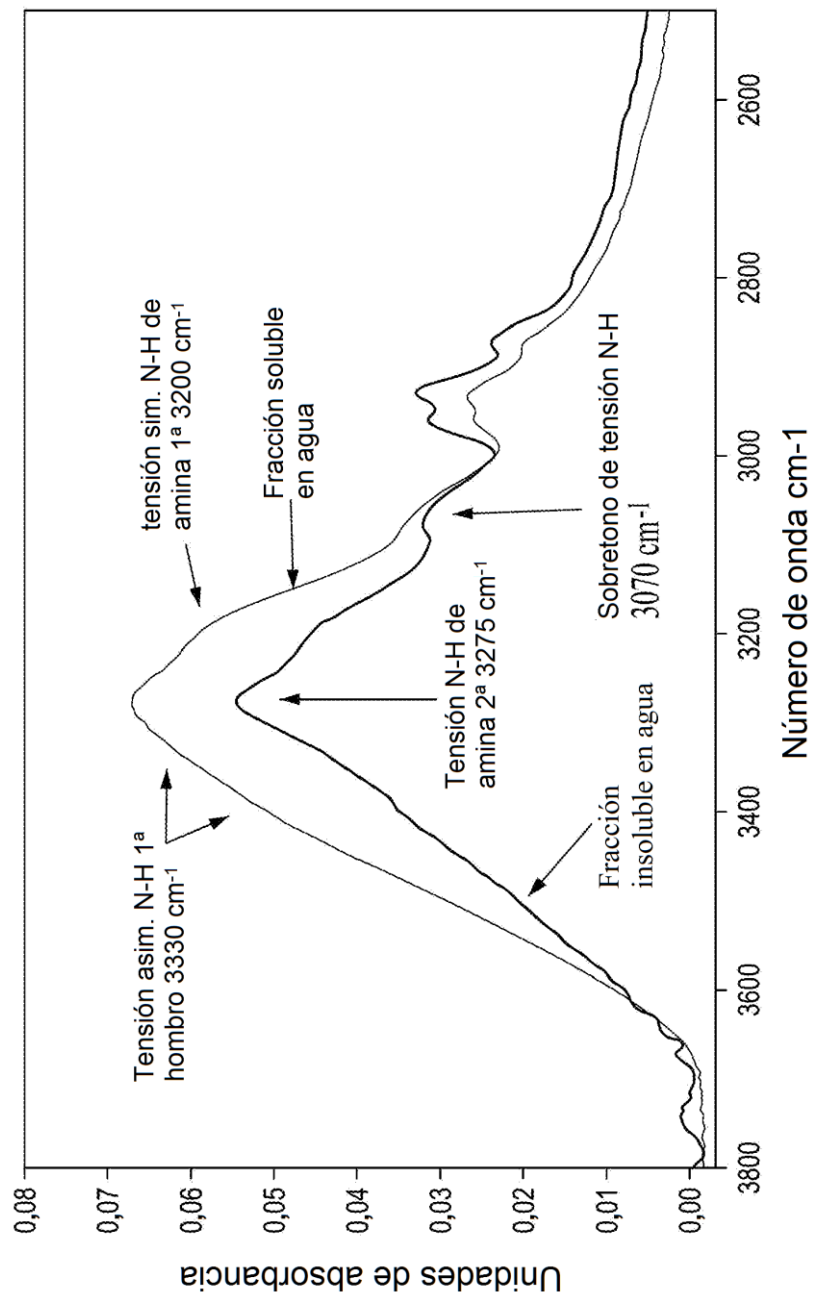


Figura 8

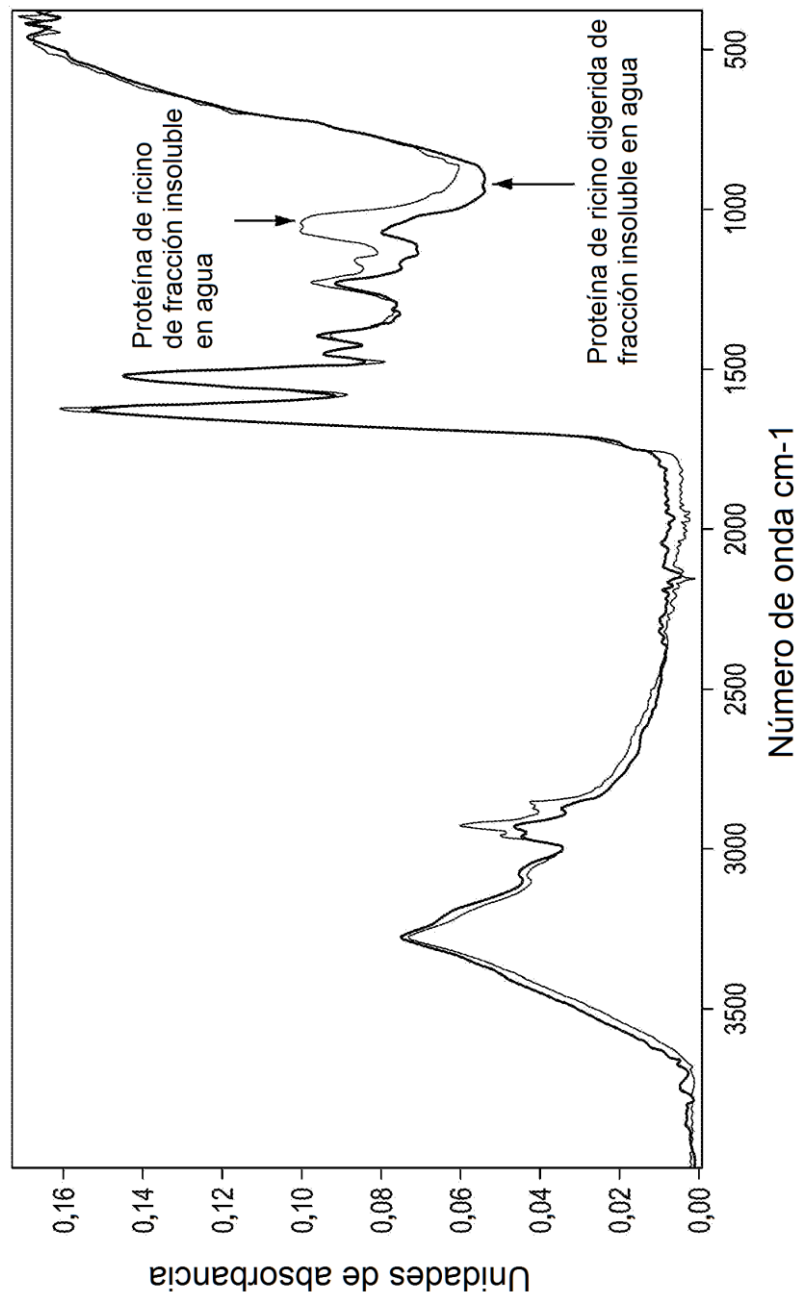


Figura 9

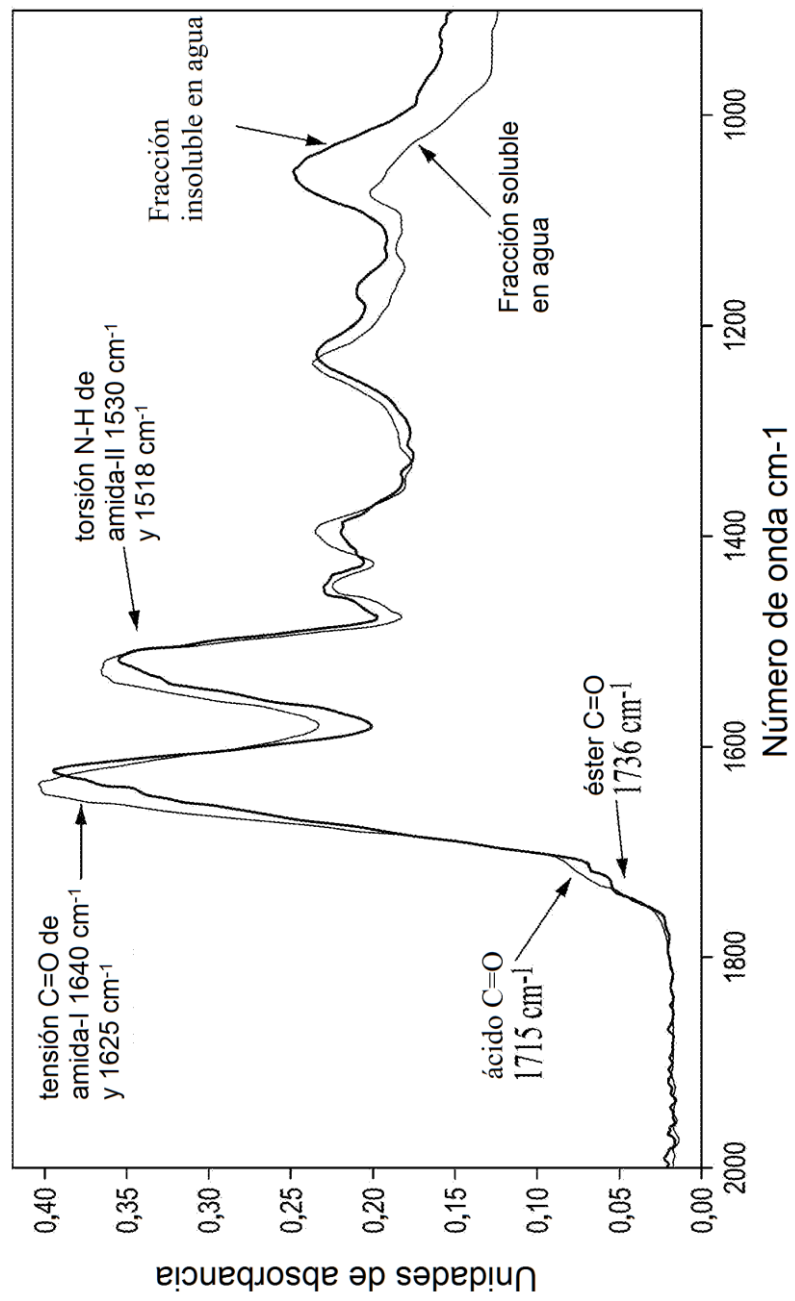


Figura 10

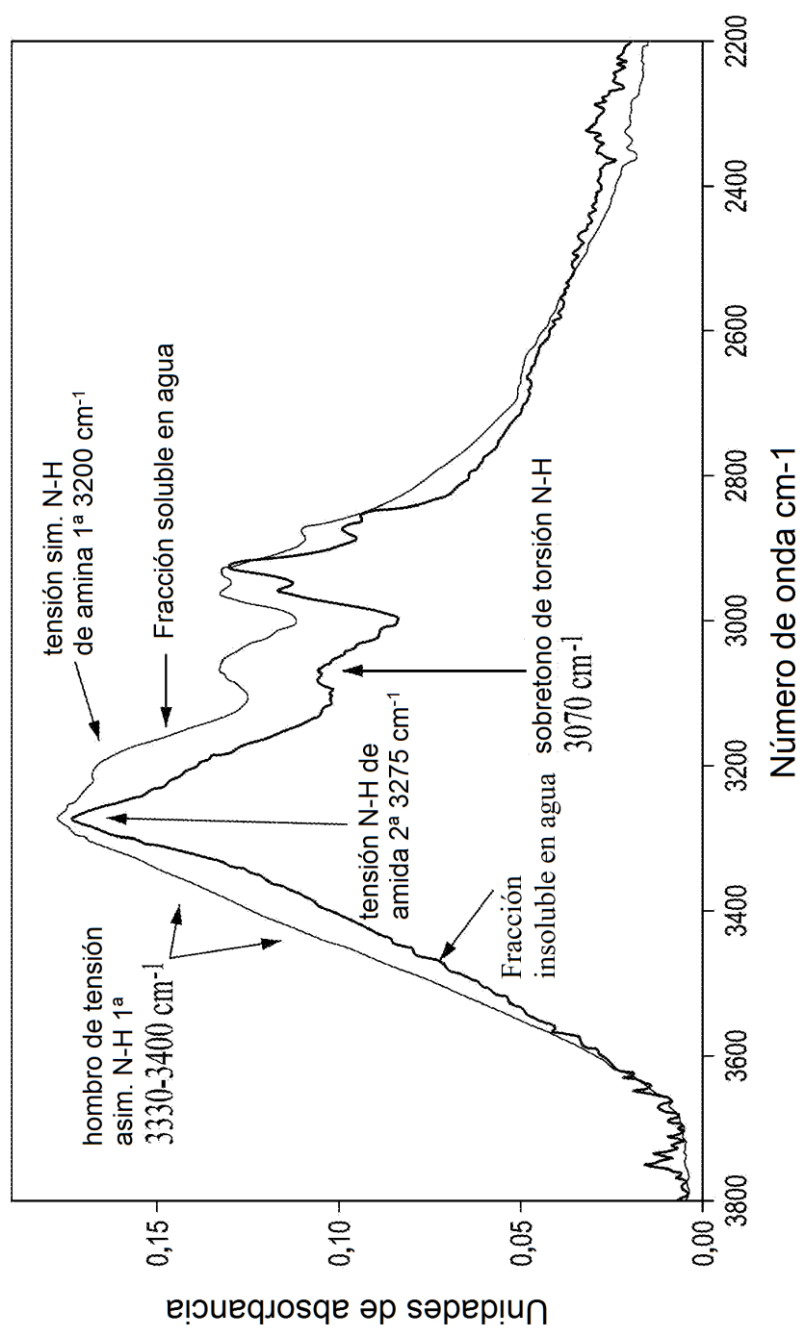


Figura 11

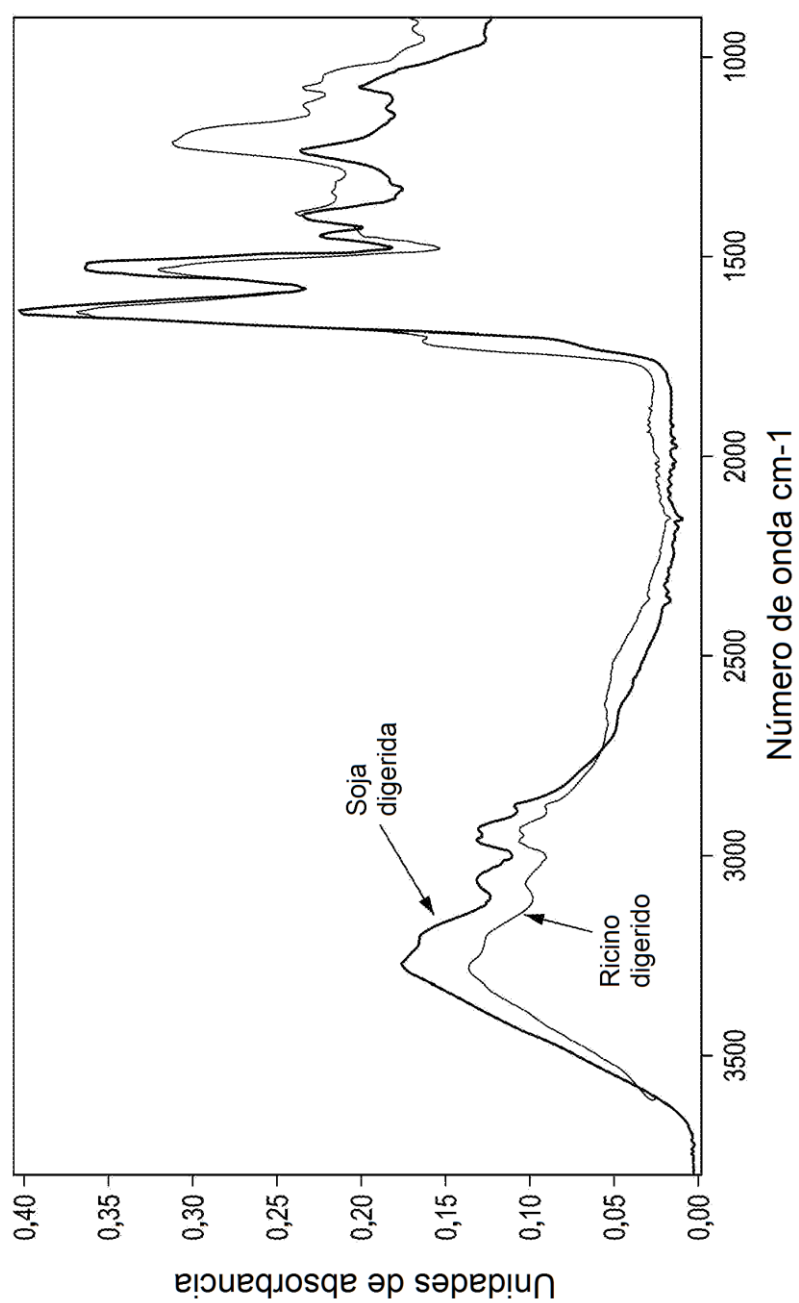


Figura 12

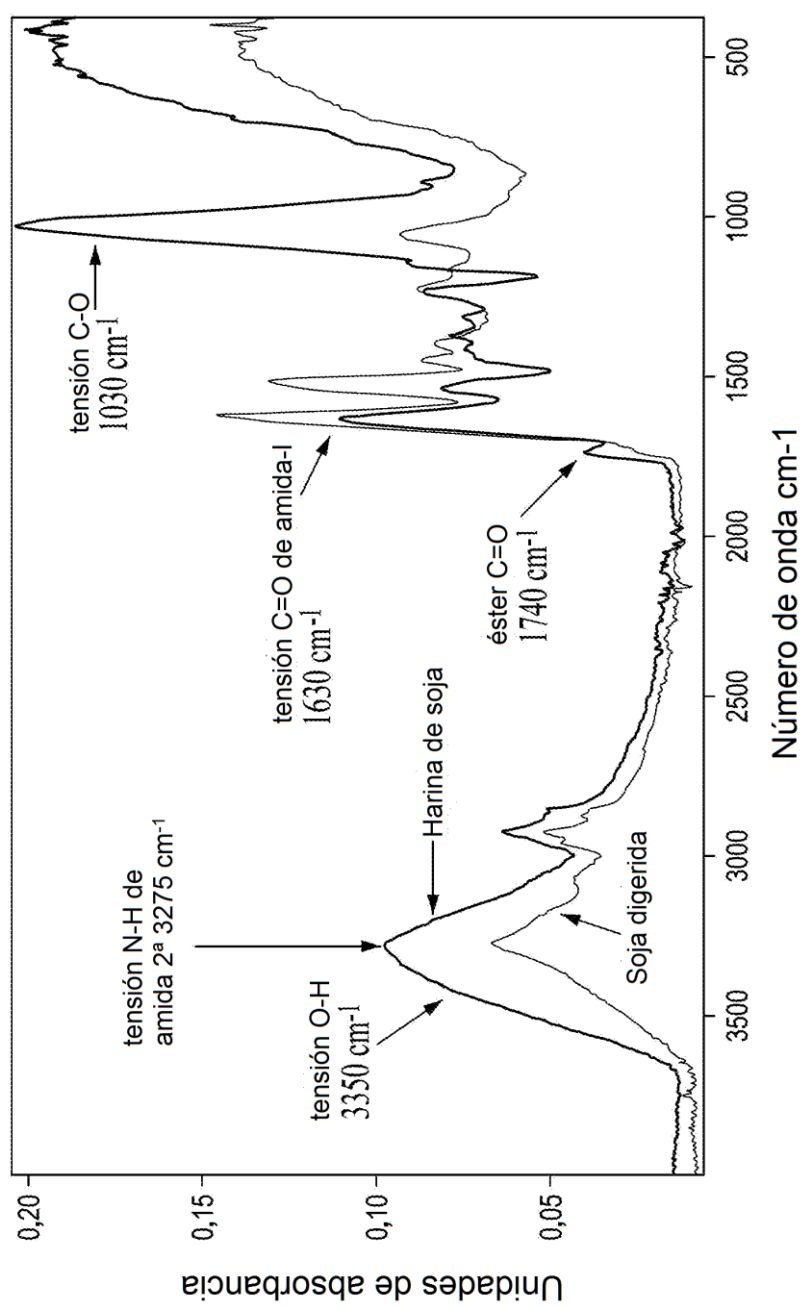


Figura 13

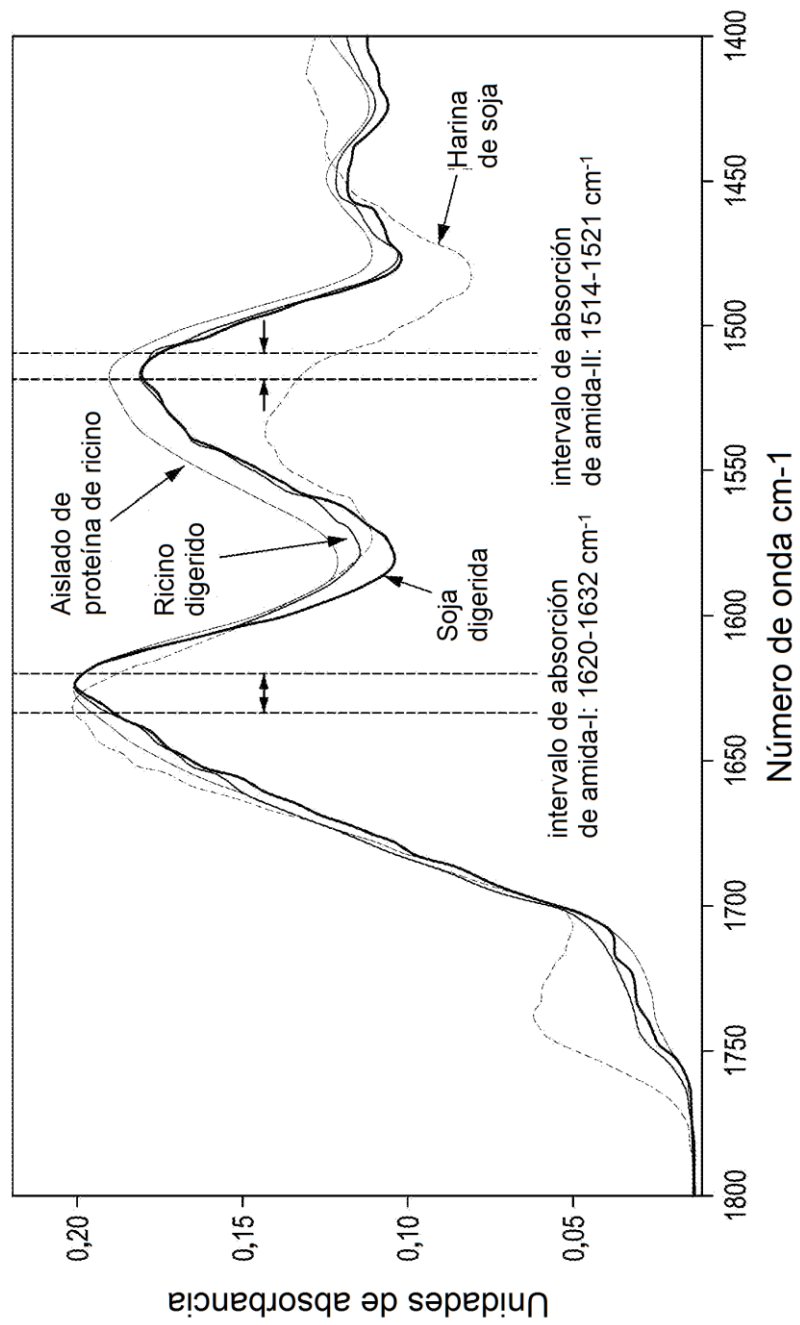


Figura 14

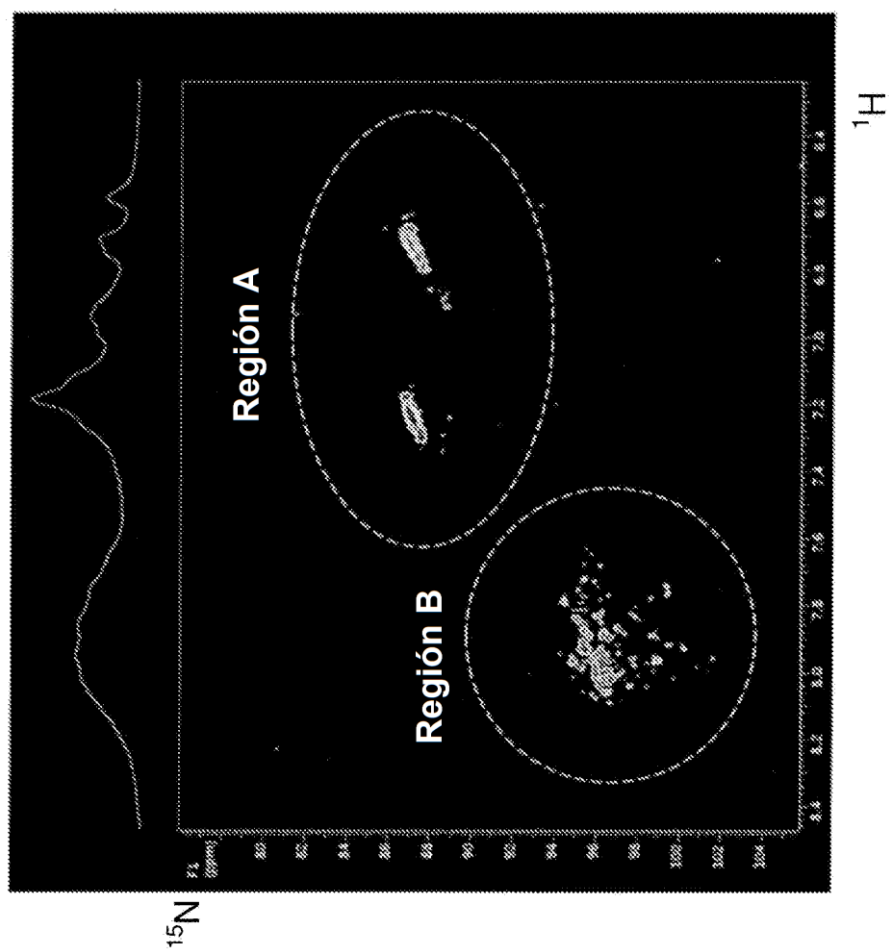


Figura 15

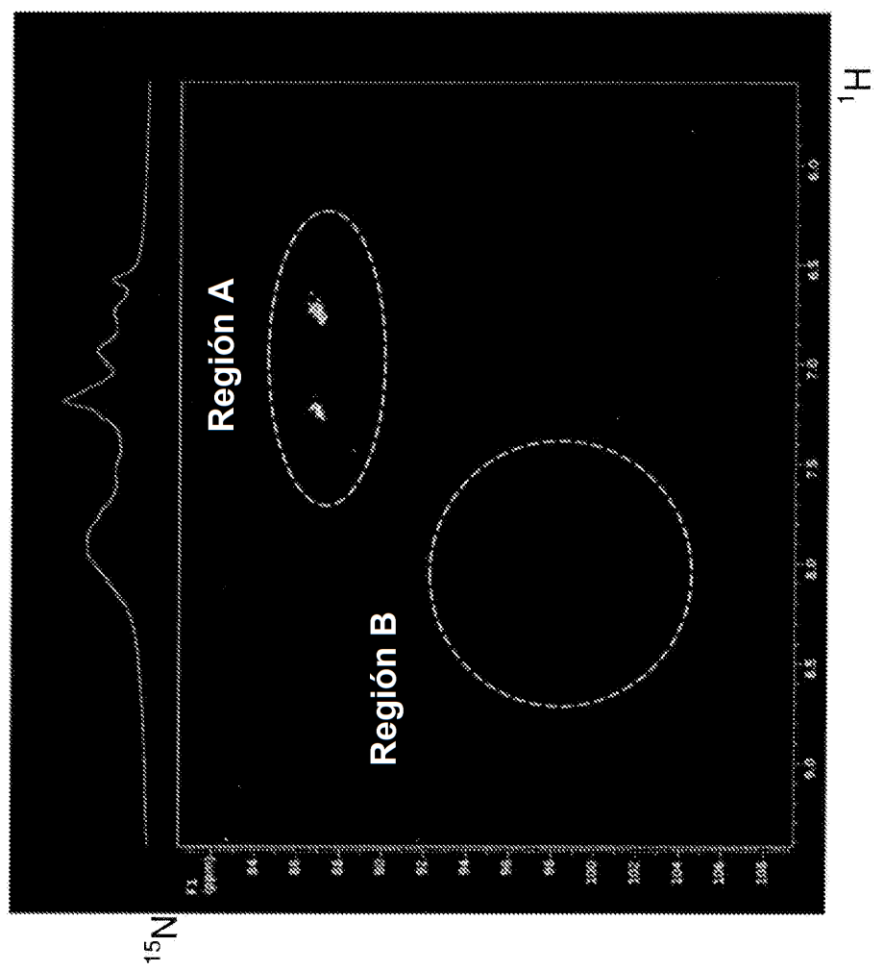


Figura 16

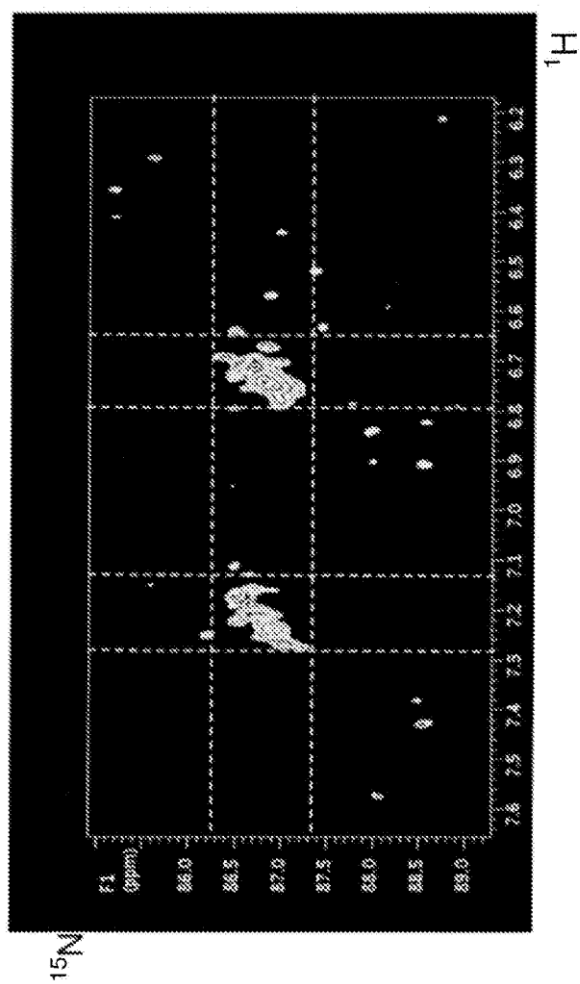


Figura 17

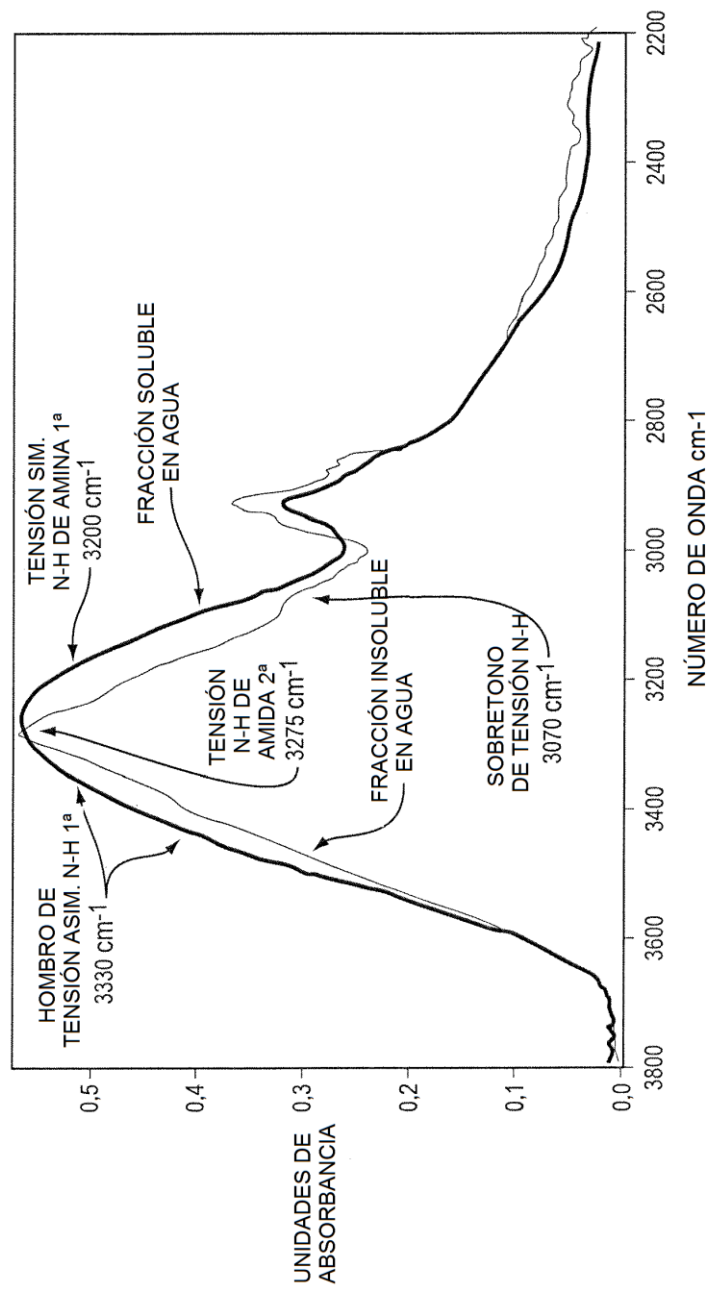


Figura 18

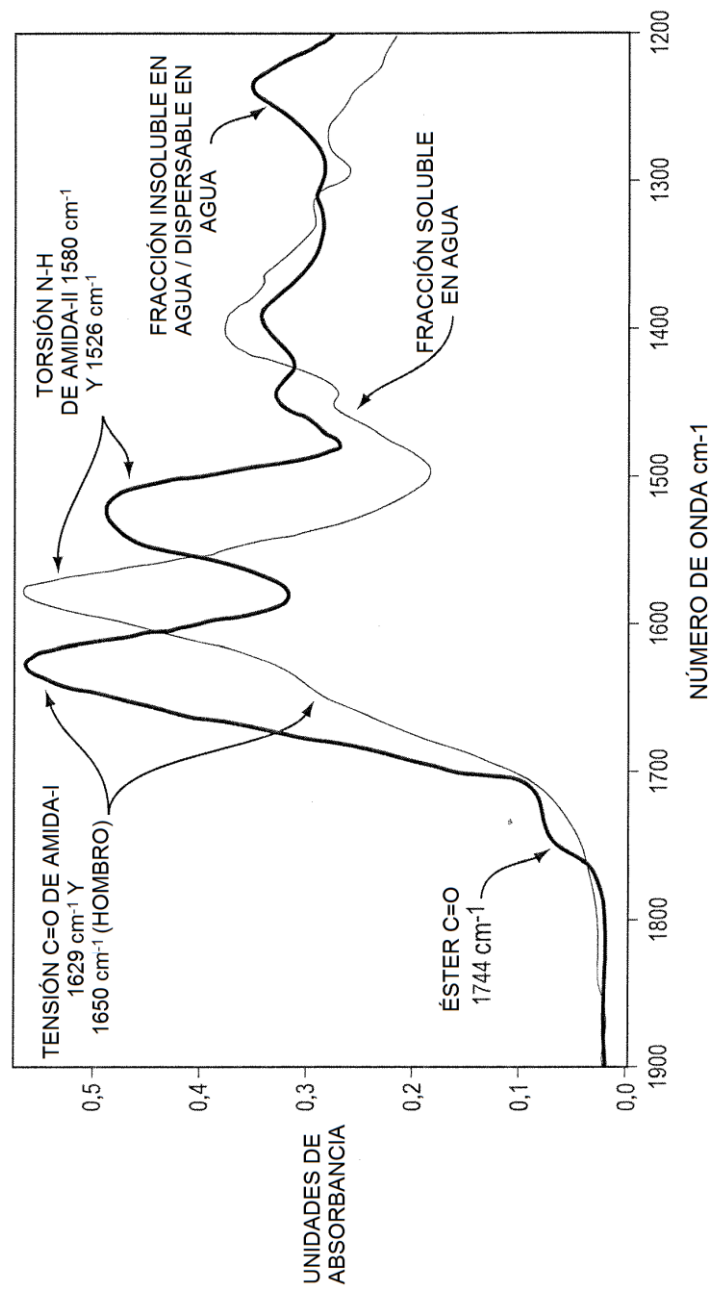


Figura 19

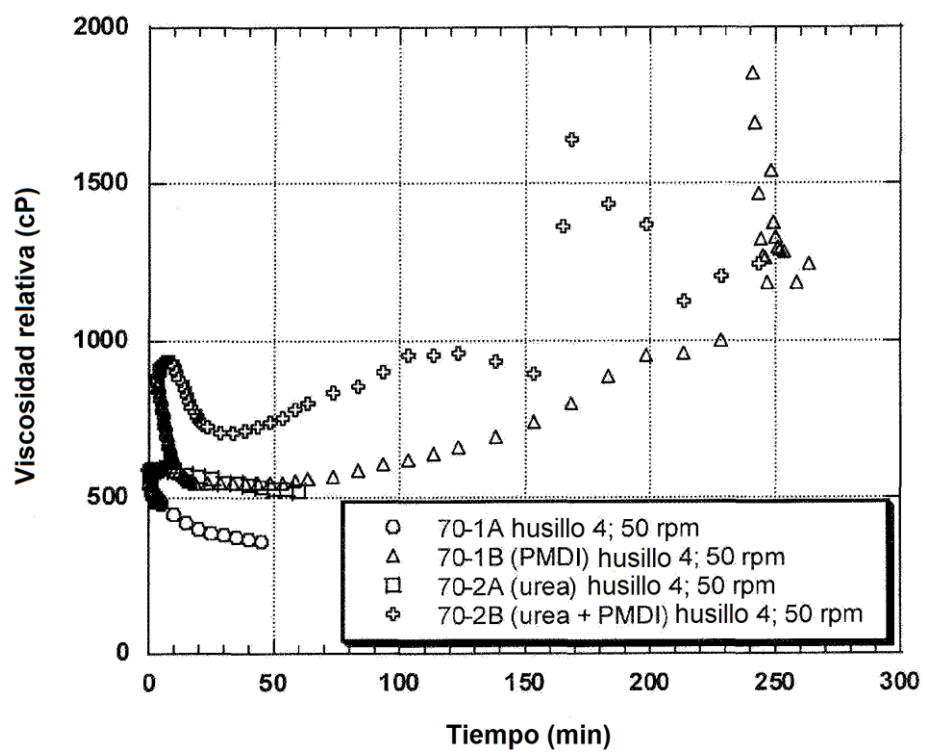


Figura 20

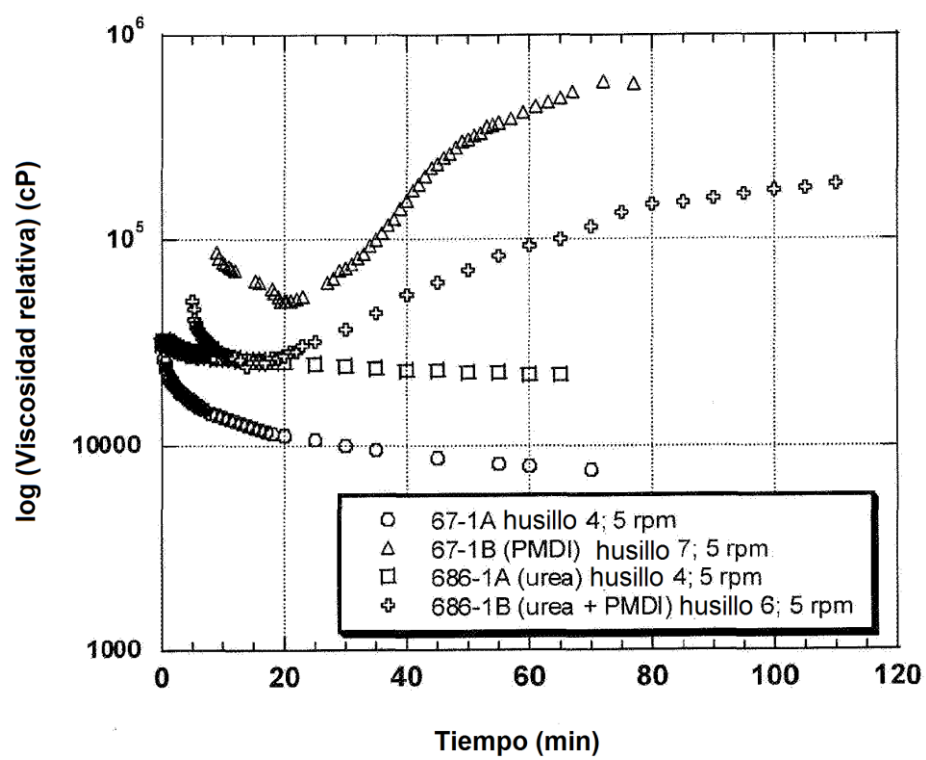


Figura 21

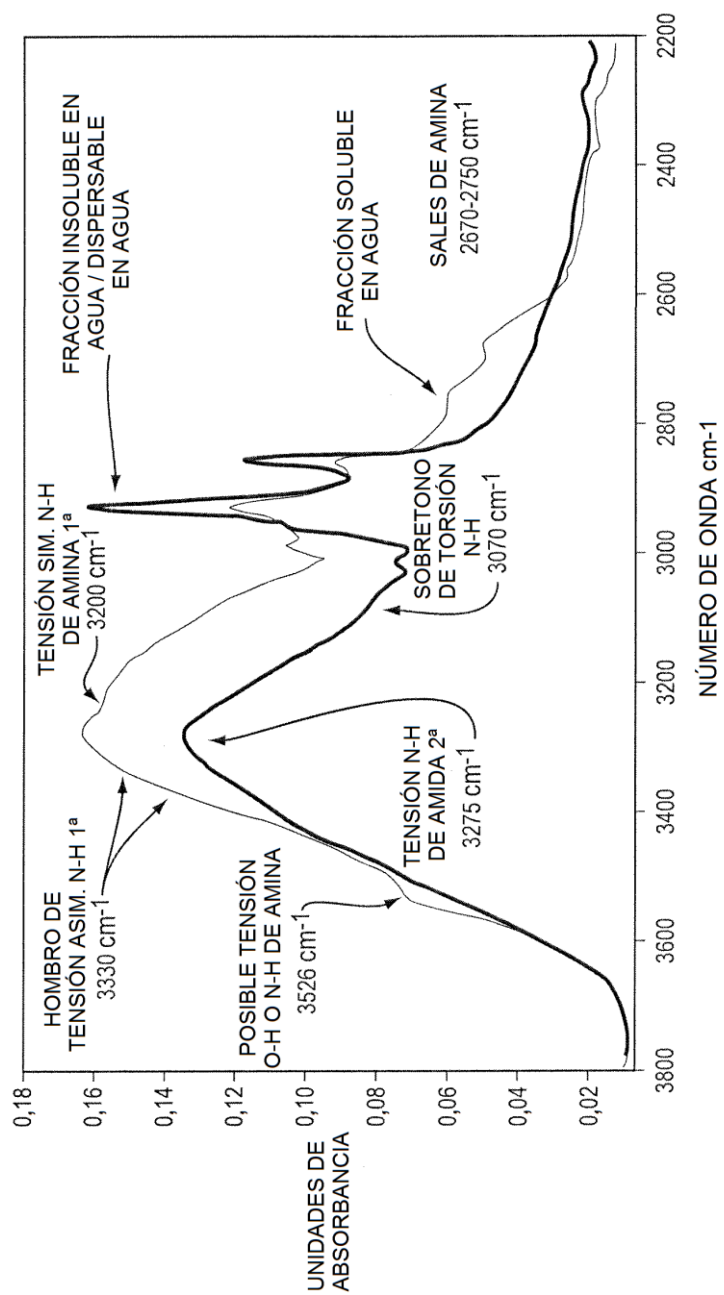


Figura 22

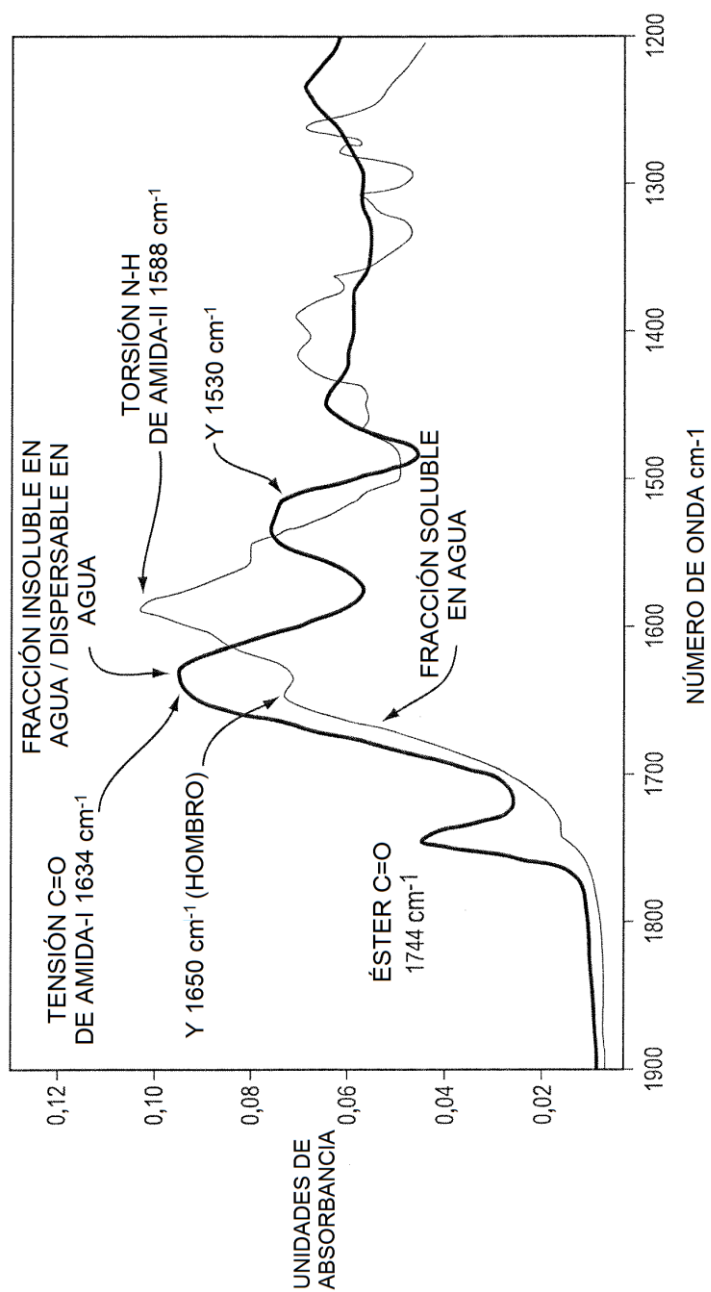


Figura 23

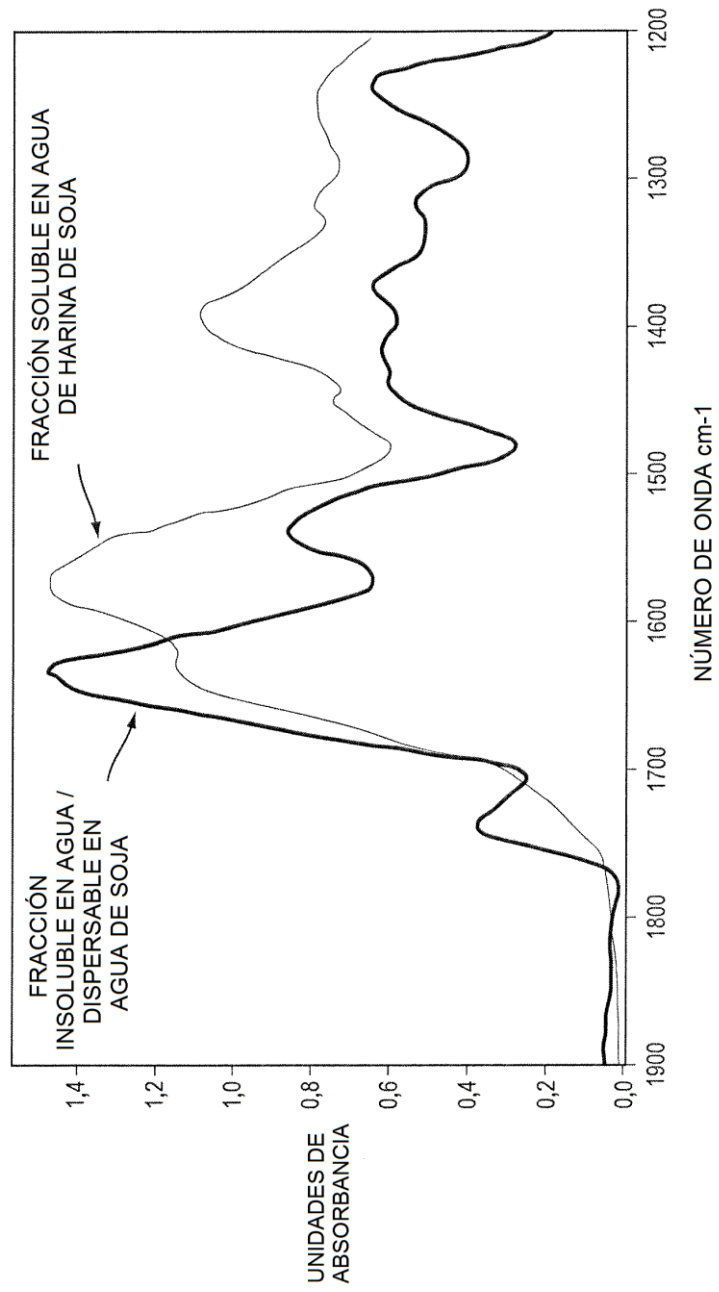


Figura 24

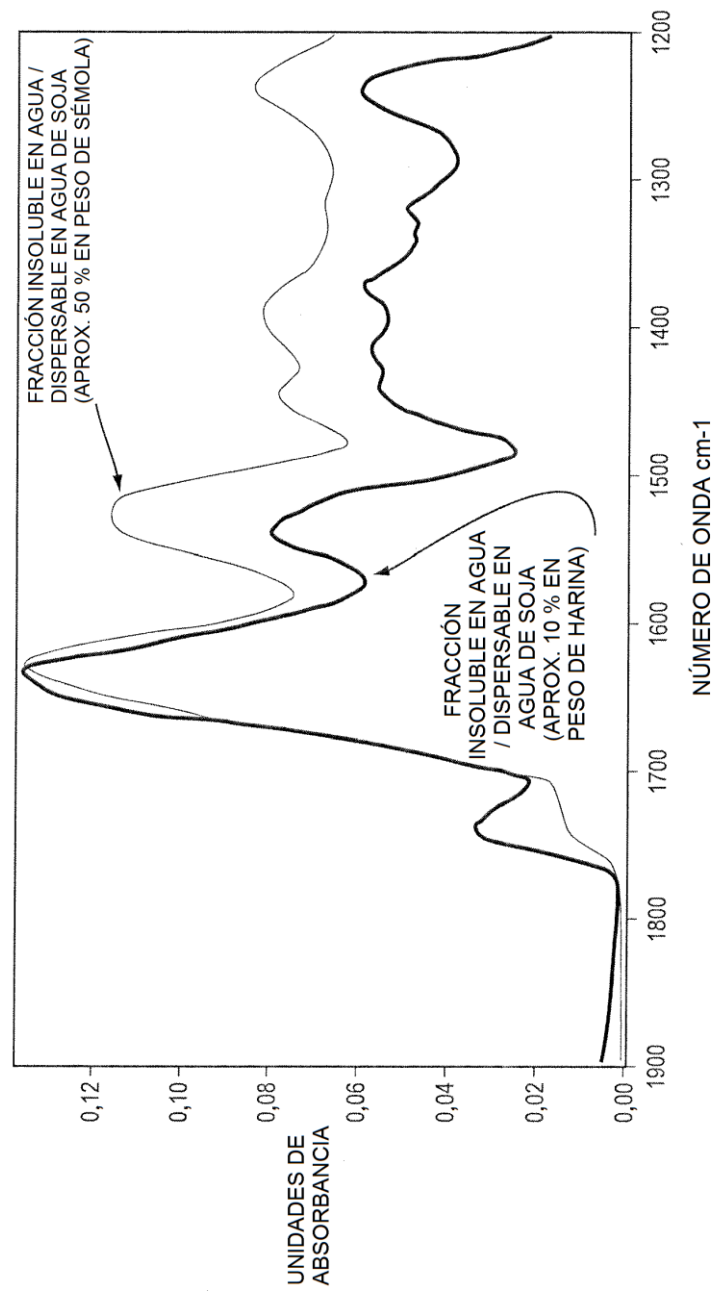
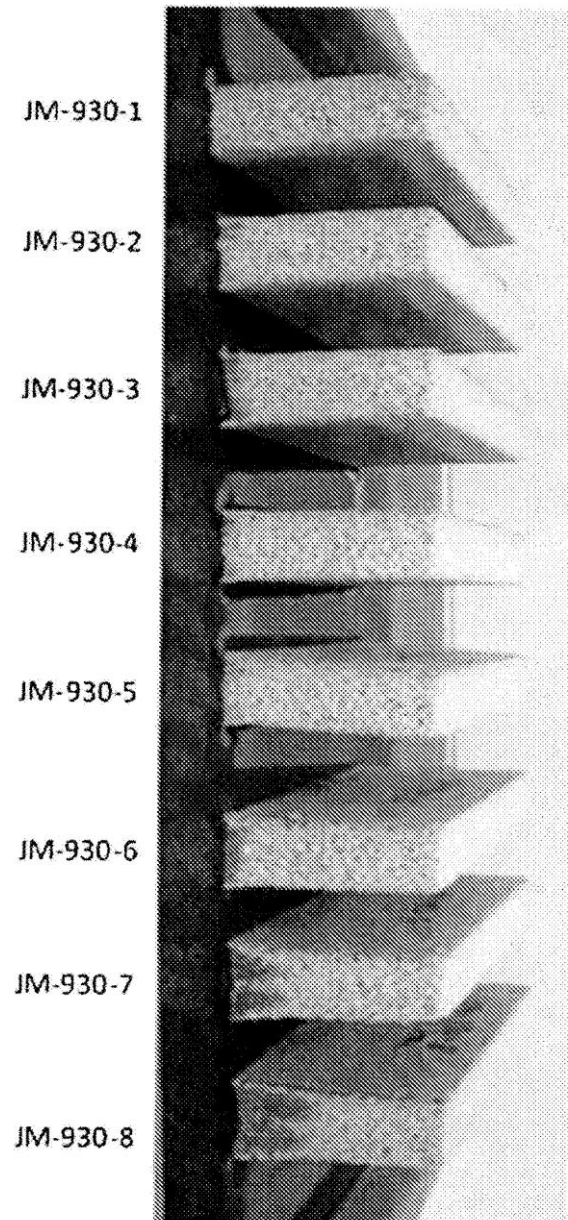


Figura 25

Tiempo de remojo = 30 minutos

Figura 26



Tiempo de remojo = 1 h

JM-930-1

JM-930-2

JM-930-3

JM-930-4

JM-930-5

JM-930-6

JM-930-7

JM-930-8

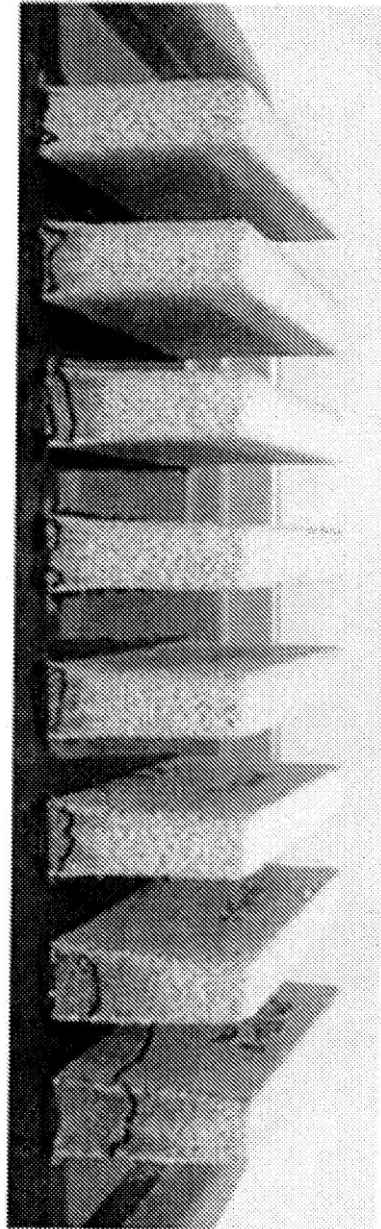
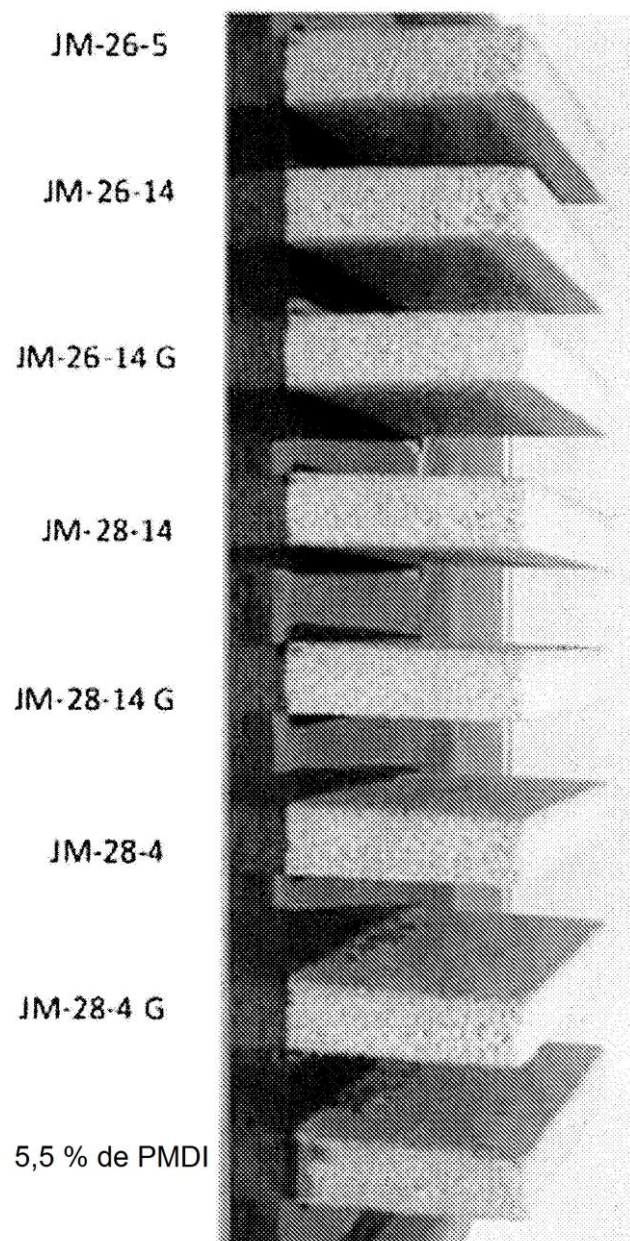


Figura 27

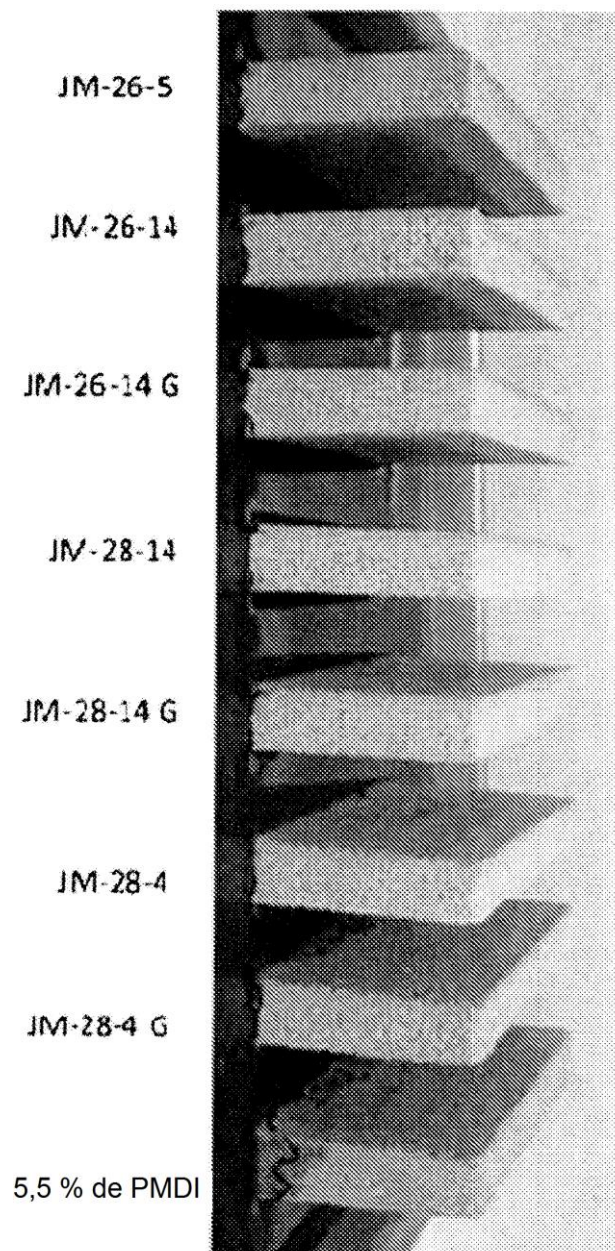
Tiempo de remojo = 30 minutos

Figura 28



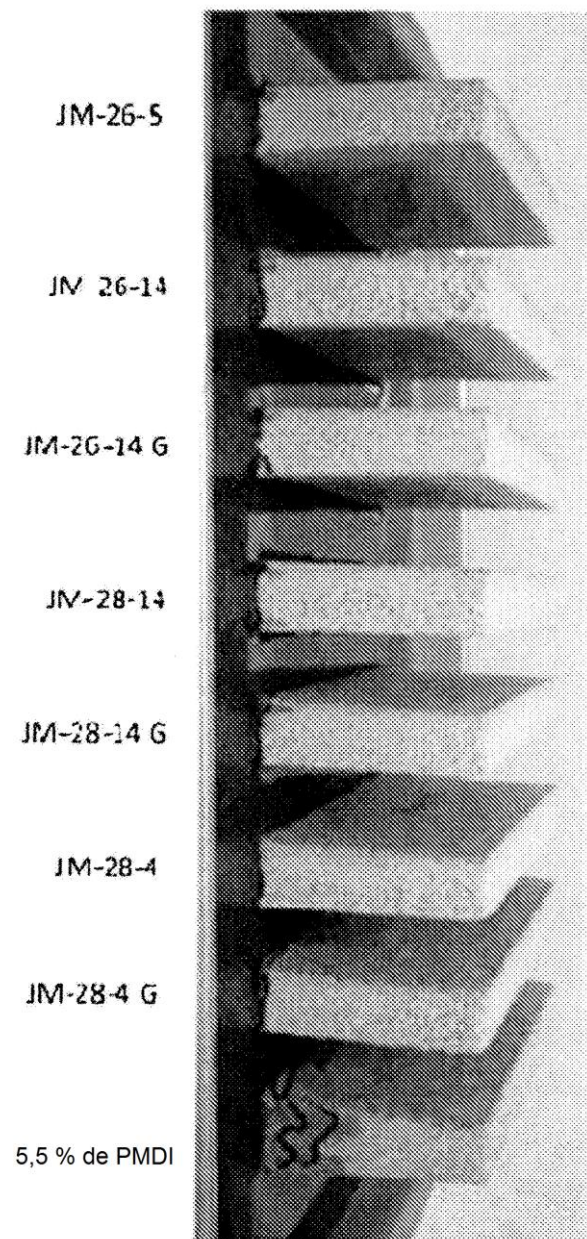
Tiempo de remojo = 1 h

Figura 29



Tiempo de remojo = 3 h

Figura 30



Tiempo de remojo = 24 h

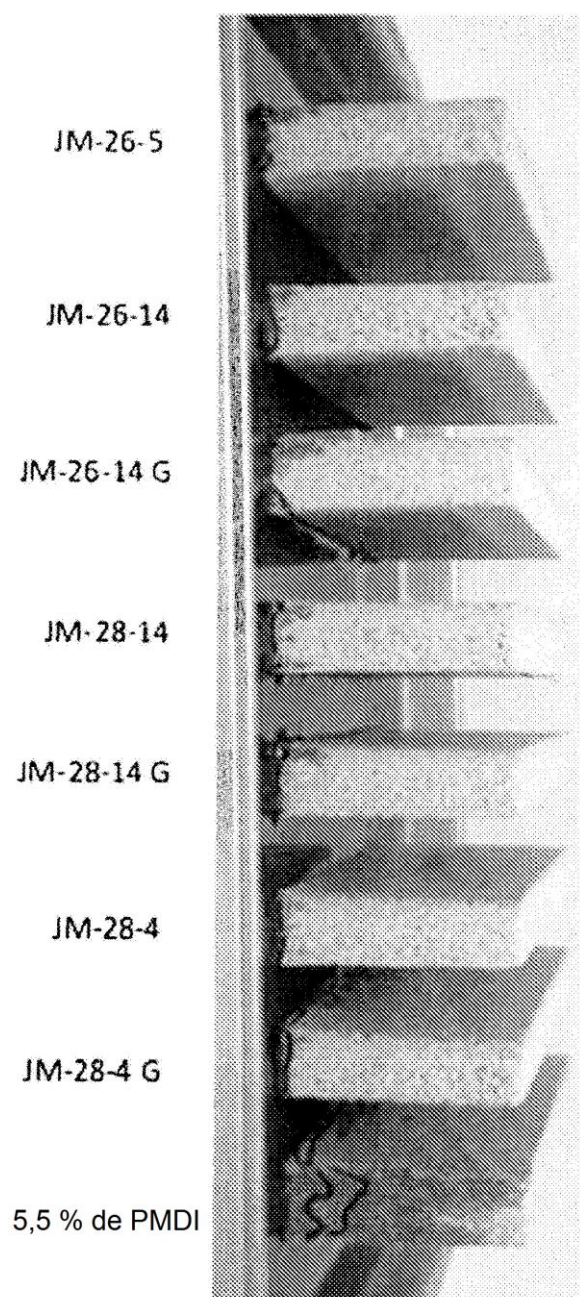


Figura 31

Tiempo de remojo = 48 h

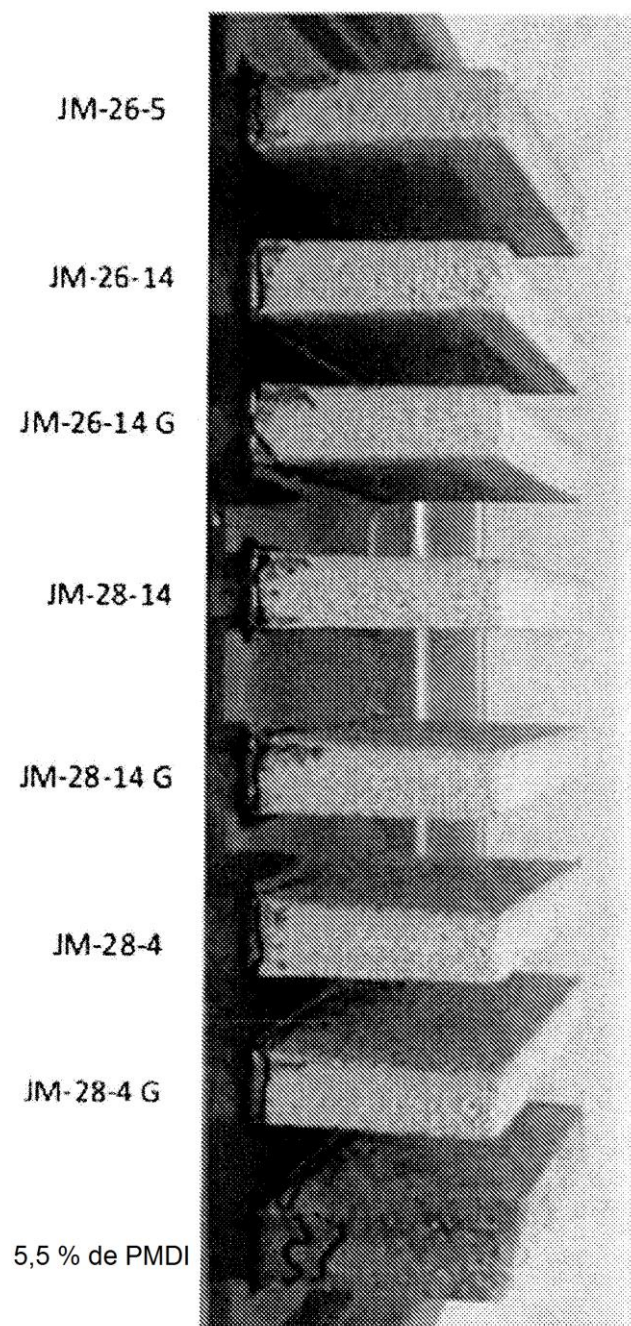


Figura 32

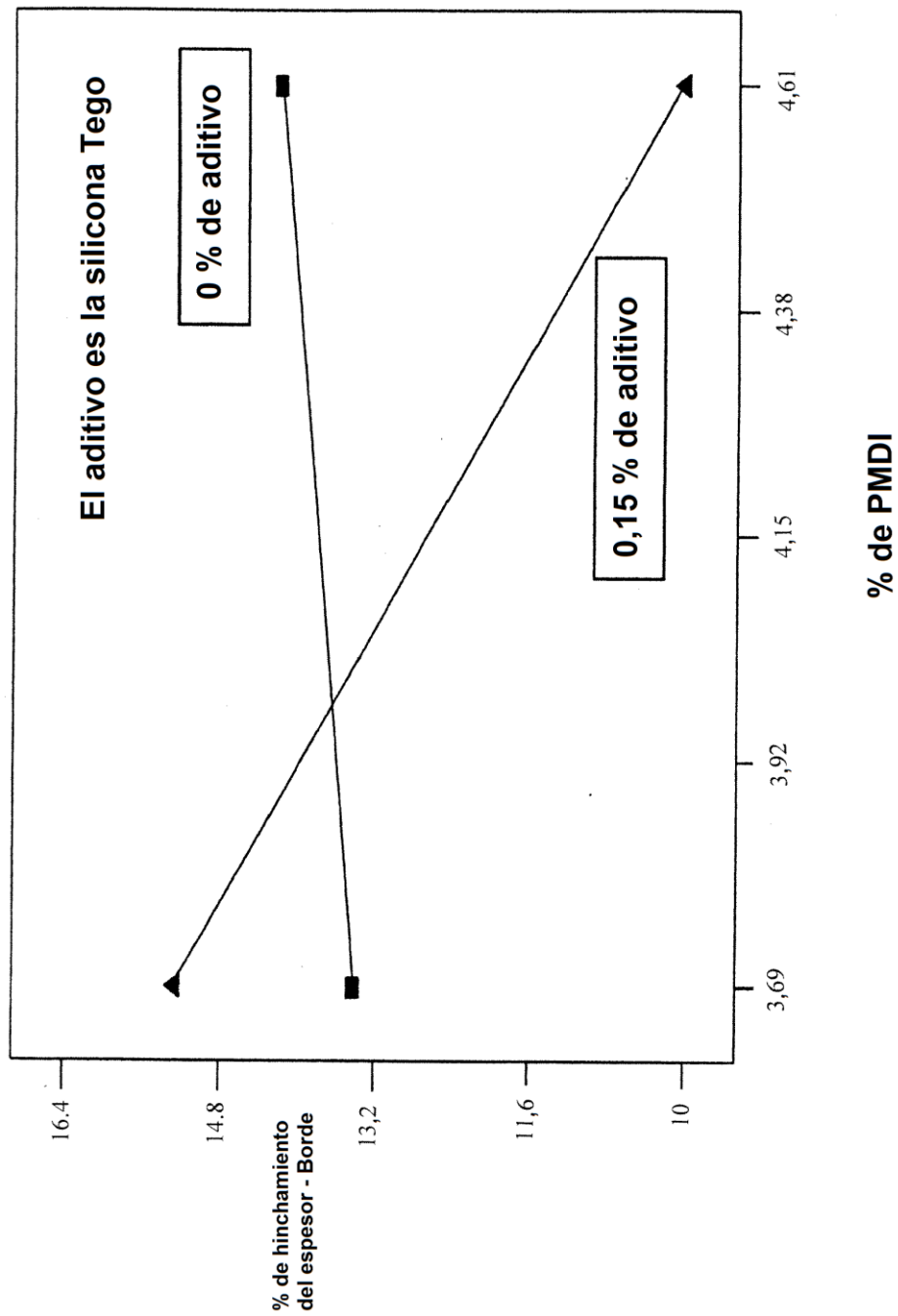


Figura 33