

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 912**

51 Int. Cl.:

C08G 73/02 (2006.01)

B27N 3/00 (2006.01)

D21H 17/55 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.08.2007 PCT/US2007/018666**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.02.2008 WO08024444**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2007 E 07811512 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2054461**

54 Título: **Composición adhesiva de resina de poliaminopoliamida-epiclorhidrina (PAE) de bajo peso molecular y proteína**

30 Prioridad:

24.08.2006 US 839745 P

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

30.01.2018

73 Titular/es:

**SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P.
(100.0%)
Mühlentalstrasse 38
8200 Schaffhausen, CH**

72 Inventor/es:

**SPRAUL, BRYAN K.;
BRADY, RICHARD L. y
ALLEN, ANTHONY J.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 651 912 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

Composición adhesiva de resina de poliaminopoliamida-epiclorhidrina (PAE) de bajo peso molecular y proteína

Campo de la invención

5 La invención está dirigida a composiciones adhesivas hechas de resinas de poliamidoamina-epihalohidrina de bajo peso molecular (resinas PAE) y ciertas proteínas (tales como harina de soja o proteína de soja aislada), y a su uso en la preparación de compuestos de madera tales como materiales de chapa laminada o materiales compuestos de madera contrachapada.

Antecedentes de la invención

10 Los polímeros PAE son bien conocidos como aditivos de la resistencia a la humedad en los procesos de fabricación de papel. La tecnología para el uso de estos polímeros PAE como componentes de agentes de curado para adhesivos a base de lignina o proteína es conocido (véase la solicitud del documento de patente de Estados Unidos 2005/0282988). Es conocido el uso de las PAE con proteínas, tales como harina de soja, aislado de proteína de soja o lignina como adhesivos para lignocelulósicos (Kaichang Li, documento de patente de Estados Unidos N° 7.252.735 del 8 de agosto, 2007).

15 El documento de patente de Estados Unidos US 2001/034406 describe una resina termoendurecible soluble en agua que da gran resistencia a la humedad al papel que comprende 20% en peso o menos de componentes que tienen un peso molecular de 10.000 o menos.

20 El documento de patente de Estados Unidos US 2005/0261404 describe una resina termoendurecible soluble en agua para uso en por ejemplo tableros de partícula o tableros de fibra, en donde la composición comprende una mezcla de un componente basado en proteína y un acelerador de la curación de amina cuaternaria polimérica.

El documento de patente de Estados Unidos US 2004/089418 describe un método para hacer composiciones lignocelulósicas mediante la adherencia de sustratos lignocelulósicos juntos.

RONALD W. MAURER, Georgia Institute of Technology, Agosto 2006, describe el efecto de la adsorción secuencial de poli(1-vinilpirrolidona-co-estireno) y Kymene 557H sobre las fibras de madera.

25 Una limitación actual de este tipo de adhesivos es la gran viscosidad de la formulación adhesiva con un contenido de sólidos deseable y la corta vida de la mezcla adhesiva. La gran viscosidad dificulta la aplicación del adhesivo al sustrato. Se requiere normalmente la adición de agua para llevar el adhesivo a una viscosidad manejable. El agua adicional reduce el contenido de sólidos, reduciendo así la cantidad de material activo añadido al sustrato. Además, esta agua a menudo se debe eliminar en el producto final a costa de tiempo, productividad, y energía. Sigue habiendo una necesidad en la industria para la producción de un adhesivo que contenga una PAE con una estabilidad de almacenamiento más prolongada y una mayor facilidad de manejo.

30

Breve compendio de la invención

35 La invención se dirige a composiciones que contienen polímeros de poliamidoamina-epihalohidrininas (PAE) de peso molecular bajo a saber, de entre 2.000-50.000 g/mol y proteína de soja en las que la relación en peso de proteína a PAE es de 100:0,1 a 0,1:100.

La invención también está dirigida al uso de las composiciones como adhesivos para unir materiales de madera, tales como laminados de madera, madera contrachapada, tableros de partículas, tableros de fibra orientada y tableros de fibras.

40 Puesto que la viscosidad de una composición líquida es indicativa del peso molecular de los polímeros en la composición, el peso molecular bajo de la PAE utilizada en las composiciones también se puede expresar por una viscosidad específica reducida baja (RSV) de menos de 0,3 dl/g. Estas PAEs de bajo peso molecular o baja viscosidad se pueden diferenciar de las PAEs de peso molecular elevado de la técnica que tienen un peso molecular de 100.000 g/mol o más.

45 La viscosidad más baja del adhesivo proporciona mejores propiedades de manipulación, así como permite menos agua en la formulación adhesiva. La viscosidad más baja proporciona tanto la facilidad de manipulación del material adhesivo como la vida de la mezcla de la formulación adhesiva. La aplicación del adhesivo para la fabricación de productos de ingeniería de madera y otros tipos de materiales útiles puede ser lograda por recubrimiento con rodillo, recubrimiento con cuchilla, extrusión, recubrimiento de cortina, recubridores de espuma y recubridores de pulverización un ejemplo de los cuales es el aplicador de resina de disco giratorio. Aunque los requisitos varían para los diferentes grados y tipos de aplicaciones, una viscosidad más baja es un beneficio cuando se utilizan estas técnicas de aplicación, especialmente para la pulverización de formulaciones adhesivas.

50

Descripción detallada de la invención

Como se indicó anteriormente, la invención se dirige hacia el uso de una resina termoendurecible de poliamidoamina-epiclorhidrina (resina PAE) de bajo peso molecular en una composición adhesiva que comprende las resinas PAE y proteína. Estos adhesivos son útiles para pegar madera y otros materiales. Las resinas PAE de bajo peso molecular tienen una viscosidad más baja que les permite ser preparadas y manipuladas con alto contenido de sólidos sin encontrarse problemas con la estabilidad de la gelificación. Las resinas PAE de viscosidad inferior también son útiles para proporcionar una composición adhesiva de PAE/proteína de menor viscosidad, en comparación con una formulación adhesiva preparada con una resina PAE de peso molecular elevado. Sorprendentemente, se ha descubierto que las propiedades adhesivas en seco y húmedo de las composiciones adhesivas a base de una resina PAE de bajo peso molecular son equivalentes a las propiedades adhesivas en seco y en húmedo proporcionadas por una resina PAE de peso molecular elevado.

Las composiciones adhesivas de viscosidad inferior proporcionan varios beneficios que el uso de resinas PAE de peso molecular más elevado no hacen. Esta viscosidad reducida proporciona estabilidad de almacenamiento más larga y una mayor capacidad para distribuir el adhesivo. La menor viscosidad también mejora el bombeo del adhesivo y permite que el adhesivo se pueda pulverizar más fácilmente a un contenido de sólidos más alto que una composición adhesiva correspondiente hecha con una resina de PAE de peso molecular elevado.

Síntesis de PAE

La síntesis de resinas PAE es un proceso en dos pasos. Se prepara primero una poliamidoamina mediante la policondensación de una poliamina con un ácido policarboxílico o un derivado de ácido policarboxílico. Un ácido policarboxílico es un compuesto orgánico con al menos dos grupos funcionales de ácido carboxílico (carboxilato). La poliamidoamina resultante se disuelve después en agua y se hace reaccionar en solución acuosa con epiclorhidrina para preparar el producto final PAE. La viscosidad de la resina PAE de la presente invención es inferior a 75 cps a 20% de sólidos medido a 25° C mediante un viscosímetro de Brookfield.

El peso molecular de la resina PAE utilizada en la presente invención es inferior a 100.000 g/mol. El peso molecular es mayor de 2.000 g/mol, preferiblemente mayor de 5.000. Preferiblemente, el peso molecular es de aproximadamente 5.000 a 80.000 g/mol, más preferiblemente de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 80.000 g/mol. La viscosidad específica reducida (RSV) de la resina PAE de la presente invención es menor de 0,3 dl/g más preferible menor de 0,25 dl/g medida a una concentración de 2% en cloruro de amonio 1 M a 25° C. RSV es una medida de la viscosidad de una solución de polímero que se correlaciona directamente con su peso molecular. Generalmente, la RSV puede variar desde 0,0500 hasta 0,300 dl/g. En términos de viscosidad de Brookfield, la viscosidad de una solución acuosa al 20% de sólidos de la resina PAE puede variar de 85 cps a menos de 15 cps, tal como 10 cps o 5 cps.

La poliamidoamina se prepara típicamente por calentamiento de un ácido policarboxílico con una poliamina a una temperatura de 125-200° C durante de 1 a 10 horas mientras se recoge el agua de condensación producida en la reacción, a presión atmosférica. Cuando se emplea una presión reducida, se puede utilizar temperaturas más bajas tales como de 75° C a 150° C. Al final de esta reacción, el producto resultante se disuelve en agua, a una concentración de aproximadamente 20 a 80% en peso de sólidos poliméricos totales, más típicamente a una concentración de aproximadamente 30 a 70% y lo más típicamente a una concentración de aproximadamente 40 a 60%.

Se puede utilizar un diéster en lugar de un diácido para producir la poliamidoamina. Cuando se utiliza el diéster, la polimerización puede llevarse a cabo a una temperatura inferior, preferiblemente de aproximadamente 100-175° C a presión atmosférica. En este caso, el subproducto será un alcohol, el tipo de alcohol dependerá de la identidad del diéster. Por ejemplo, cuando se emplea un éster de dimetil el subproducto de alcohol será metanol, mientras que será etanol el subproducto obtenido a partir de un éster dietílico. Cuando se emplea una presión reducida, se pueden utilizar temperaturas más bajas tales como de 75° C a 150° C.

Típicamente, los ácidos dicarboxílicos y/o derivados se utilizan para la preparación de poliamidoaminas, aunque se puede usar un ácido policarboxílico que tenga más de dos grupos carboxilato. Ácidos policarboxílicos adecuados incluyen pero no se limitan al, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido cítrico, ácido tricarbálico (ácido 1,2,3-propanotricarboxílico), ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico, ácido nitrilotriacético, N,N,N',N'-etilendiaminotetraacetato, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico (ácido trimelítico) y ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (ácido piromelítico) y mezclas de los mismos.

También se pueden utilizar derivados de ácidos policarboxílicos para preparar la poliamidoamina. Estos derivados pueden ser ésteres de carboxilato, haluros de ácido o anhídridos de ácido. Estos derivados son típicamente más reactivos frente a aminas que el ácido carboxílico correspondiente, por lo que las condiciones de reacción para hacer las poliamidoaminas utilizando derivados de ácido carboxílico son generalmente más suaves que las condiciones usadas para preparar las poliamidoaminas de ácidos policarboxílicos y poliaminas.

- 5 Cuando se emplean ésteres de ácidos policarboxílicos para producir la poliamidoamina para hacer la PAE utilizada en la invención se utilizan normalmente los ésteres de metilo o etilo. En este caso, el subproducto de alcohol (alcohol metílico o alcohol etílico) se separa por destilación en la síntesis y la síntesis se puede realizar a una temperatura más baja que cuando se usa el ácido carboxílico correspondiente. Se puede emplear un catalizador fuertemente básico tal como el metóxido de sodio en la síntesis de las poliamidoaminas a partir de ésteres policarboxílicos y poliaminas. Ésteres particulares de ácidos policarboxílicos que son adecuados incluyen el adipato de dimetilo, malonato de dimetilo, malonato de dietilo, succinato de dimetilo, glutarato de dimetilo y glutarato de dietilo.
- 10 Pueden usarse anhídridos de ácido adecuados para preparar la poliamidoamina que incluyen, pero no se limitan al, anhídrido succínico, anhídrido maleico, dianhídrido de N,N,N',N'-etilendiaminotetraacetato, anhídrido ftálico, anhídrido melítico y anhídrido piromelítico y sus mezclas.
- 15 Un haluro de ácido policarboxílico se hace reaccionar con la poliamina para formar una poliamidoamina. Particularmente adecuados son los cloruros de un ácido policarboxílico. En este caso la reacción se puede realizar a temperaturas muy bajas. Se pueden preparar haluros de ácidos policarboxílicos apropiados a partir de ácidos policarboxílicos por su reacción con cloruro de tionilo o tricloruro de fósforo. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan al, cloruro de adipoil, cloruro de glutarilo, y cloruro de sebacoilo.
- 20 Un ácido policarboxílico solo o derivado del mismo se pueden utilizar en la síntesis de poliamidoamina así como mezclas de ácidos policarboxílicos. Además, las mezclas de ácidos policarboxílicos y derivados de ácidos policarboxílicos son también adecuadas para uso en esta reacción.
- 25 Se pueden utilizar una variedad de poliaminas en la preparación de la poliamidoamina. Estas incluyen la clase general de polialquilenpoliaminas que pueden ser polietilenpoliaminas, polipropilenpoliaminas, polibutilenpoliaminas, polipentilenpoliaminas, polihexilenpoliaminas, y sus mezclas. Más específicamente, las polialquilenpoliaminas contempladas para uso pueden ser representadas como poliaminas en las que los átomos de nitrógeno están unidos entre sí por grupos de la fórmula $-C_nH_{2n}-$ donde n es un número entero pequeño mayor que la unidad y el número de tales grupos en la molécula varía de dos hasta aproximadamente ocho. Los átomos de nitrógeno pueden estar unidos a átomos de carbono adyacentes en el grupo $-C_nH_{2n}-$ o a átomos de carbono más separados, pero no al mismo átomo de carbono.
- 30 Esto contempla no sólo el uso de poliaminas tales como la dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina y dipropilentriamina, que se pueden obtener en forma razonablemente pura, sino también mezclas y diversos materiales brutos de poliamina. Por ejemplo, la mezcla de polietilenpoliaminas obtenidas por la reacción de amoniaco y dicloruro de etileno, purificada sólo hasta la eliminación de cloruros, agua, amoniaco en exceso y etilendiamina, es un material de partida satisfactorio. El término "polialquilenpoliamina" empleado en las reivindicaciones, por lo tanto, se refiere e incluye cualquiera de las polialquilenpoliaminas antes mencionadas o una mezcla de tales polialquilenpoliaminas y derivados de las mismas.
- 35 Las poliaminas adicionales que son adecuadas para uso incluyen, pero no se limitan a, bis-hexametilentriamina (BHMT), N-metilbis(aminopropil)amina (MBAPA), aminoetilpiperazina (AEP) y otras polialquilenpoliaminas (por ejemplo, espermina, espermidina). Preferiblemente, las poliaminas son dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilen-pentamina (TEPA) y dipropilentriamina (DPTA).
- 40 Cuando las diaminas se utilizan en la síntesis de una poliamidoamina, no contribuyen a la funcionalidad de amina en el producto final, ya que ambos extremos han reaccionado para formar enlaces amida. Esto tiene el efecto de "diluir más" la funcionalidad de la amina en el polímero, es decir, se aumenta el peso molecular equivalente de la amina. Es deseable, en algunos casos, aumentar la separación de los grupos amino secundarios en la molécula de poliamida con el fin de cambiar la reactividad del complejo de poliamida-epiclorhidrina. Esto se puede lograr mediante la sustitución de una diamina tal como etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina y similares, por una parte de la polialquilenpoliamina. Para este propósito, hasta aproximadamente 80% de la polialquilenpoliamina puede ser reemplazada por una cantidad equivalente molecularmente de la diamina. Por lo general, un reemplazo de alrededor de 50% o menos servirá al propósito.
- 45 Similar a la adición de una diamina en una síntesis de poliamidoaminas, ácidos aminocarboxílicos o lactamas aumentan el espacio entre los grupos funcionales de amina sin contribuir con ninguna funcionalidad amina al polímero. Ácidos aminocarboxílicos apropiados que contienen al menos tres átomos de carbono o lactamas de los mismos también son adecuados para su uso en el aumento de la separación en la presente invención. Por ejemplo, el ácido 6-aminohexanoico y la caprolactama son aditivos adecuados para este propósito.
- 50 Se han descrito varios métodos de preparación de poliamidoaminas que proporcionan control sobre el peso molecular de la poliamidoamina y la estructura. Estos incluyen el uso de agentes de terminación monofuncionales para controlar el peso molecular, que se describe en los documentos de patente de los Estados Unidos. N° 5.786.429, N° 5.902.862 y N° 6.222.006.
- 55

Tal uso de agentes de terminación en la síntesis de poliamidoaminas es una característica útil que se puede incorporar en las poliamidoaminas utilizados como materiales de partida en esta invención. Por ejemplo, cuando se prepara una poliamidoamina con un agente de terminación se puede reemplazar una porción del diácido con un ácido monofuncional y/o se puede reemplazar una porción de la poliamina con una amina monofuncional.

5 Pueden ser utilizados varios procedimientos, condiciones y materiales para producir agentes de terminación cuando se prepara la poliamidoamina incluyendo procedimientos convencionales, y condiciones y materiales, e incluyen los descritos en el presente documento. A partir de, por ejemplo, una mezcla equimolar de ácido dicarboxílico y polialquilenpoliamina, por cada mol de diácido o polialquilenpoliamina eliminado se utiliza una cantidad de
10 preferiblemente alrededor de 2 moles de ácido carboxílico monofuncional o de amina monofuncional como agente de terminación.

Uno puede controlar el peso molecular de un polímero de condensación mediante el ajuste de las cantidades relativas de reactivos bifuncionales y monofuncionales (agentes de terminación) en el sistema. La teoría de control del peso molecular y el efecto de aditivos monofuncionales para polímeros de condensación es bien conocida. El DP_n se define como el grado promedio en número de polimerización, o el número promedio de unidades de monómero en una cadena de polímero. La ecuación 1 define el DP_n en términos de las relaciones molares de los
15 componentes, suponiendo la reacción completa de todos los grupos funcionales.

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

donde r se define como la relación de las unidades de monómeros y se calcula como sigue:

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

20 A y B son los componentes monómeros difuncionales y C es el componente monofuncional (agente de terminación). La cantidad r siempre será menor que 1.

Un producto de peso molecular controlado se prepara mediante el uso de cantidades específicas de un reactivo monofuncional. La composición puede ser definida en términos de una poliamidoamina preparada a partir de A partes de un ácido dicarboxílico, B partes de polialquilenpoliamina y C partes de restos de agente de terminación monofuncional, todas las partes dadas como cantidades molares.
25

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

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

30 Preferiblemente, las poliamidoaminas tienen un intervalo de DP_n de aproximadamente 3 a 50, más preferiblemente un intervalo de aproximadamente 3 a 40, y lo más preferiblemente un intervalo de DP_n que es de aproximadamente 3 a 30.

Diversas temperaturas y tiempos de reacción pueden ser utilizados en la reacción para producir la poliamidoamina. Se prefieren temperaturas de entre aproximadamente 125°C y 260°C , más preferiblemente entre aproximadamente
35 155°C y 200°C , y las mezclas de reacción se mantienen a estas temperaturas preferiblemente entre aproximadamente 2 a 12 horas, más preferiblemente entre aproximadamente 2 a 6 horas.

Aminas monofuncionales adecuadas usadas como agentes de terminación incluyen, pero no se limitan a, aminas primarias monofuncionales, que incluyen aminas de monoalquilo y monoalquilaminas, y aminas secundarias monofuncionales, que incluyen las dialquilaminas y dialcanolaminas.

40 Las aminas primarias monofuncionales incluyen, pero no se limitan a la butilamina, etanolamina (es decir, monoetanolamina, o MEA), ciclohexilamina, 2-metilciclohexilamina, 3-metilciclohexilamina, 4-metilciclohexilamina, bencilamina, isopropanolamina (es decir, monoisopropanolamina), mono-sec-butanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, tris(hidroximetil)aminometano, tetrahidrofurfurilamina, furfurilamina, 3-amino-1,2-propanodiol, 1-amino-1-desoxi-D-sorbitol, y 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol. Las aminas secundarias monofuncionales incluyen, pero no se
45 limitan a, la dietilamina, dibutilamina, dietanolamina (es decir, DEA), di-n-propilamina, diisopropanolamina, di-sec-butanolamina, y N-metilbencilamina.

Ácidos carboxílicos monofuncionales adecuados para la poliamidoamina de terminación incluyen, pero no se limitan al, ácido benzoico, ácido 2-hidroxibenzoico (es decir, ácido salicílico), ácido 3-hidroxibenzoico, ácido acético, ácido fenilacético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico,
50 ácido oleico, ácido orto-toluico, ácido meta-toluico, y ácido para-toluico, ácido orto-metoxibenzoico, ácido meta-metoxibenzoico y ácido para-metoxibenzoico.

Ésteres de ácidos carboxílicos monofuncionales adecuados para la poliamidoamina de terminación incluyen, pero no se limitan al, acetato de metilo, acetato de etilo, benzoato de metilo, benzoato de etilo, propionato de metilo, propionato de etilo, butirato de metilo, butirato de etilo, fenilacetato de metilo, y fenilacetato de etilo.

5 La volatilidad del agente de terminación debería ser lo suficientemente baja para que el agente de terminación permanezca en la reacción de polimerización a la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción. En particular, cuando la poliamidoamina se prepara por policondensación impulsada térmicamente, la volatilidad es una característica significativa del agente de terminación; en este caso, se prefiere un agente de terminación de menor volatilidad. El punto de ebullición del agente de terminación debería ser lo suficientemente alto para que, a la temperatura que se emplea para separar el producto de condensación, es decir, agua cuando se usa un reactivo diácido, y alcohol en el caso de diéster el agente no sea también eliminado.

10 Otra técnica para controlar el peso molecular de una poliamidoamina se describe en el documento de patente de Estados Unidos. N° 6.908.983 y el documento de patente de Estados Unidos N° 6.554.961. Se utiliza un exceso de amina para proporcionar los materiales terminados en amina. La terminación de amina tiene el efecto de aumentar el contenido de amina de la poliamidoamina y también limita el peso molecular. A medida que aumenta el exceso de amina, el contenido de amina de la poliamidoamina aumenta y el peso molecular disminuye. Esta técnica se denomina generalmente en este documento como "reacción de exceso de amina", "poliamida de exceso de amina" o "polímero de exceso de amina". Se contempla que la poliamidoamina preparada con exceso de amina se puede utilizar para preparar las resinas PAE de la presente invención.

20 Por ejemplo, esta ruta para la obtención de las poliamidoaminas de exceso de amina utiliza un exceso de polialquilenpoliamina en la síntesis. Esto implica el empleo de una mezcla de reacción en donde la relación del número total de grupos amina de la poliamina con el número total de grupos de ácido carboxílico que forman el ácido policarboxílico es mayor de 1 lo que origina una poliamidoamina con una preponderancia de grupos amino terminales. La estequiometría de poliamina a ácido policarboxílico, por ejemplo, dietilentríamina a ácido adípico, puede variar desde mayor de aproximadamente 1,0:1,0, en una base molar, a 1,7:1,0, más preferiblemente, mayor de aproximadamente 1,01:1,0 a 1,4:1,0.

25 El cambio de la estequiometría de los reactivos en favor de exceso de poliamina origina poliamidoaminas que tienen pesos moleculares más bajos que los que se obtendrían mediante la reacción de una mezcla equimolar en las mismas condiciones. Las poliamidoaminas tienen un intervalo de DP_n de aproximadamente 3 a 50, más preferiblemente un intervalo de aproximadamente 3 a 40, y lo más preferiblemente un intervalo de DP_n que es de aproximadamente 3 a 30.

30 Las poliamidoaminas descritas en el documento de patente de los Estados Unidos. N° 6.294.645 incluyen materiales de agentes de terminación y poliamidoaminas en las que el peso molecular está controlado por la extensión de la reacción. Esta patente describe cómo controlar el peso molecular de una poliamidoamina mediante el control de la cantidad de destilado (agua) eliminada durante la reacción de policondensación de un ácido dibásico y una poliamina. Según los principios bien conocidos de la química de polímeros, el peso molecular aumenta con el aumento de extensión de la reacción y la cantidad de producido destilado. Se pueden conseguir pesos moleculares más bajos al detener la reacción antes de que se haya producido la cantidad teórica de destilado.

35 El segundo paso en la síntesis de una resina PAE o polímero es la reacción de la poliamidoamina con epiclorhidrina para formar una resina catiónica termoendurecible. La preparación de resinas PAE termoendurecibles es bien conocida.

40 La síntesis de la resina PAE se realiza típicamente en solución acuosa. Para convertir la poliamidoamina a una resina catiónica termoendurecible, la poliamidoamina se hace reaccionar con una epihalohidrina, preferiblemente epiclorhidrina, a una temperatura de aproximadamente 25° C, a aproximadamente 100° C y preferiblemente entre aproximadamente 35° C a aproximadamente 70° C. Esta reacción se lleva a cabo preferiblemente en solución acuosa para moderar la reacción. Aunque no es necesario, se puede realizar el ajuste del pH para aumentar o disminuir la velocidad de reticulación.

45 Cuando se alcanza el punto final de la reacción deseado, se puede añadir el agua suficiente para ajustar el contenido de sólidos de la solución de resina a la cantidad deseada y el producto se puede enfriar a temperatura ambiente y después ser estabilizado para permitir el almacenamiento mejorando la estabilidad de gelificación por medio de la adición de suficiente ácido para reducir el pH a menos de aproximadamente 6, preferiblemente menos de aproximadamente 5, y lo más preferiblemente menos de aproximadamente 4. Cualquier ácido inorgánico u orgánico adecuado puede ser utilizado para estabilizar el producto. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan al, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido fosfórico y ácido acético.

50 En la reacción de poliamidoamina-epiclorhidrina, se prefiere utilizar suficiente epiclorhidrina para convertir la mayoría de los grupos amino secundarios a grupos amino terciarios. Para poliamidoaminas que contienen grupos amino terciarios, se prefiere utilizar suficiente epiclorhidrina para convertir la mayoría de los grupos amino terciarios a grupos amino cuaternarios. Sin embargo, se puede añadir más o menos para moderar o aumentar las velocidades de reacción. En general, los resultados se pueden obtener utilizando desde aproximadamente 0,5 moles a

aproximadamente 1,8 moles de epíclorhidrina por cada grupo amina de la poliamidoamina. Se prefiere utilizar desde aproximadamente 0,6 moles a aproximadamente 1,5 moles por cada grupo amino de la poliamidoamina.

La epíclorhidrina es la epíhalohidrina preferida para uso en la presente invención. La presente solicitud se refiere a epíclorhidrina específicamente en ciertos casos, sin embargo, la persona experta en la técnica reconocerá que estas enseñanzas se aplican a epíhalohidrininas en general.

La técnica anterior ha enseñado que la acumulación de viscosidad en la reacción de poliamidoamina-epíclorhidrina debe proceder hasta un cierto punto para determinar cuándo se ha logrado un peso molecular aceptable en la resina final PAE. Un peso molecular más alto se enseñó que daría mayores características de resistencia. Esta enseñanza está en contraposición con la presente invención. En la presente invención, el desarrollo de peso molecular elevado no es una característica deseable y se toman medidas para prevenir que ocurra un aumento significativo del peso molecular. El foco principal de la reacción de poliamidoamina-epíclorhidrina como se realizó en la presente invención es funcionalizar la poliamidoamina con epíclorhidrina y generar la funcionalidad reactiva deseada (aminoclorhidrina y/o azetidinio) sin incurrir en un aumento apreciable de peso molecular.

Se puede utilizar una etapa de cocción única para la reacción de poliamidoamina-epíclorhidrina o se puede utilizar un proceso de dos pasos para la preparación de la resina PAE de bajo peso molecular. En el proceso de un solo paso, se añade la epíclorhidrina a una solución acuosa de poliamidoamina y se deja reaccionar a una temperatura de 35-70° C. Puede añadirse un ácido para reducir el pH de la mezcla de reacción y controlar el aumento de peso molecular de la resina PAE. Cualquier ácido inorgánico u orgánico adecuado puede ser utilizado para estabilizar el producto. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido fosfórico y ácido acético. La reacción se detiene por enfriamiento, adición o dilución con agua y estabilización con un ácido añadido antes de que la resina desarrolle cualquier aumento significativo en el peso molecular.

Se puede emplear un proceso de dos pasos con el fin de controlar mejor la reacción y para reducir los niveles de subproductos de epíclorhidrina en el producto final. El primer paso de este proceso se lleva a cabo a baja temperatura (10-45° C) y se conoce como el paso de alquilación. En este paso de temperatura baja, la epíclorhidrina reacciona con grupos amina en la poliamidoamina para formar los grupos funcionales de la aminoclorhidrina. La epíclorhidrina se añade a una solución acuosa de la poliamidoamina (típicamente de 30-40% de sólidos totales antes de la adición de epíclorhidrina) y se mantiene la temperatura de reacción a 10-45° C durante 1 a 12 horas. Durante este tiempo se puede añadir agua para ralentizar la velocidad de reticulación. Después de la etapa de alquilación se diluye entonces la reacción hasta un contenido de sólidos aún menor (20-30%) y la reacción se calienta a 50-80° C para convertir los grupos funcionales de la aminoclorhidrina a los grupos funcionales del azetidinio. Dependiendo del peso molecular de la poliamidoamina y el tiempo de cocción deseado, se puede añadir un ácido mineral (H₂SO₄) para ajustar el pH (4,0-6,0) a fin de reducir la velocidad de reticulación del polímero. Esto normalmente se realiza a 50-55° C, sin embargo, podría hacerse antes.

La cantidad de ácido mineral añadida puede diferir de la de la síntesis convencional de una resina de PAE-epíclorhidrina, en donde se desea reticulación de mayor peso molecular. Si se utiliza ácido adicional en la presente invención, dará lugar a valores de pH de la reacción más bajos, lo que inhibe el aumento de peso molecular. Después, la reacción se termina después de un corto período (aproximadamente 15-90 minutos) a la temperatura requerida o después de la consecución del objetivo de viscosidad establecido. El tiempo de reacción a temperatura elevada es corto en comparación con preparaciones tradicionales de resinas PAE que tienen un tiempo de cocción de 120-150 minutos a la temperatura elevada.

Mientras que un mayor uso de ácido mineral es un método robusto de hacer una PAE de menor peso molecular, usando la monitorización de la viscosidad apropiada es posible la síntesis de una PAE con propiedades similares a cuando se usa niveles estándar de ácido mineral. La reticulación es un proceso de crecimiento en etapas donde el peso molecular se duplica aproximadamente con cada reticulación. Al parar la reacción antes de que el peso molecular obtenido por reticulación se vuelva significativo se puede hacer una PAE de peso molecular relativamente bajo usando procesos existentes.

La combinación adecuada de los sólidos de reacción, adición de ácido mineral y tiempo de reacción origina resinas PAE con funcionalidad de azetidinio apreciable (50-60 % en moles), funcionalidad de aminoclorhidrina apreciable (~15%) y que tienen pesos moleculares y viscosidades que pueden ser del orden de la poliamidoamina de partida y que varían hasta la mitad de los de una resina PAE estándar.

Preparación de Adhesivos

Las composiciones adhesivas de la presente invención se preparan mediante la combinación de la resina PAE de bajo peso molecular con una proteína y preferiblemente lignina. Las fuentes adecuadas de proteínas incluyen la proteína de soja, harina de sangre, harina de plumas, queratina, gelatina, colágeno, gluten y caseína. La proteína puede ser tratada previamente o modificada para mejorar su solubilidad, dispersabilidad y/o reactividad. El documento de patente de Estados Unidos N° 7.060.798, muestra métodos de modificación de proteínas y su incorporación a un adhesivo.

Una fuente particularmente útil de la proteína para la presente invención es la soja. La proteína de soja comúnmente se puede obtener en forma de harina de soja (aproximadamente 50% en peso de proteína, en base seca), concentrado de proteína de soja (aproximadamente 65% en peso de proteína, en base seca) y aislado de proteína de soja (SPI, al menos aproximadamente 85% en peso de proteína, en base seca).

- 5 La lignina puede ser una lignina industrial tal como la lignina Kraft, obtenida a partir del proceso Kraft de fabricación de pasta de celulosa a partir de madera.

10 La combinación de la resina PAE de bajo peso molecular y de la proteína y/o lignina preferiblemente se prepara como una mezcla acuosa en la que los componentes se combinan y se mezclan con agua de dilución adicional si es necesario. Otros aditivos pueden ser incluidos en la formulación adhesiva, tales como extensores, modificadores de la viscosidad, antiexpansores, biocidas, y materiales de relleno tales como harina de trigo, harina de corteza de árbol, harina de cáscara de nuez y harina de mazorca de maíz. Los componentes de la formulación adhesiva se combinan en un mezclador adecuado y se agitan hasta que se obtiene una mezcla homogénea. Las composiciones adhesivas se preparan típicamente con contenidos de sólidos en el intervalo de 5 a 75% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 60% en peso y lo más preferible en el intervalo de 20 a 50% en peso. La relación más eficaz de resina PAE a proteína y/o lignina en la composición adhesiva dependerá del sustrato que está siendo unido, el tipo de proteína y/o lignina utilizada y de las propiedades fisicoquímicas de la resina PAE. La proporción de proteína y/o lignina a la resina PAE utilizada en formulaciones adhesivas estará preferiblemente en el intervalo de 100:1 a 0,1:1, más preferiblemente en el intervalo de 25:1 a 0,5:1 y lo más preferible en el intervalo de 10:1 a 1:1.

20 Se puede ajustar el pH de la mezcla adhesiva para controlar la reactividad del sistema termoendurecible. Las resinas PAE son más reactivas en la región neutral a alcalina (pH 6-9) y el ajuste del pH a este intervalo dará un aumento de la reactividad según el pH varía de aproximadamente 6 a aproximadamente 9. En algún punto por encima de pH 9 la reactividad termoendurecible se reduce debido a las reacciones que compiten tales como la hidrólisis de la cadena principal del polímero.

25 Las composiciones adhesivas son materiales termoendurecibles y, como tales, se curan mediante la aplicación de calor y, opcionalmente, presión. Las temperaturas típicas para el curado de las composiciones adhesivas están en el intervalo de 50 a 250° C, más preferiblemente en el intervalo de 80 a 200° C, y lo más preferible en el intervalo de 100 a 150° C. Los tiempos de curado a estas temperaturas pueden variar de 30 segundos a una hora, más preferiblemente de un minuto a 30 minutos y lo más preferible de 2 minutos a 10 minutos.

30 Uso de adhesivos

La composición adhesiva se puede añadir a un sustrato adecuado en el intervalo de 1 a 25% en peso, preferiblemente en el intervalo de 1 a 10% en peso y lo más preferible en el intervalo de 2 a 8% en peso. Ejemplos de algunos sustratos adecuados incluyen, pero no se limitan a, material lignocelulósico, pulpa o fibra de vidrio. Como se indicó anteriormente, la composición adhesiva se puede aplicar mediante el uso de un rodillo de recubrimiento, recubrimiento de cuchilla, extrusión, recubrimiento de cortina, recubridor de espuma y recubridor de pulverización un ejemplo de los cuales es el aplicador de resina de disco giratorio.

40 El uso de adhesivos para preparar materiales compuestos lignocelulósicos se describe en "Wood based Composites Products and Panel Products", Capítulo 10 de Wood Handbook - Wood as an engineering, material. Gen. Tech. Rep FPL-GTR-113, 463 páginas, US. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison Wisconsin (1999). Se puede preparar un número de materiales usando la composición adhesiva de la invención que incluyen tableros de partículas, tableros de fibra orientada (OSB), tableros de láminas delgadas, tablero de fibras (incluyendo de densidad media y de densidad alta de fibra), madera de construcción de hebra paralela (PSL), madera de construcción de hebra laminada (LSL) y otros productos similares. Materiales lignocelulósicos tales como la madera, pulpa de madera, paja (incluyendo de arroz, de trigo o de cebada), lino, cáñamo y bagazo se pueden utilizar en la fabricación de los productos termoestables de la invención. El producto lignocelulósico se hace típicamente mezclando el adhesivo con un sustrato en forma de polvos, partículas, fibras, virutas, copos de fibras, obleas, restos de poda, virutas, serrín, paja, tallos o agramiza y luego presionando y calentando la combinación resultante para obtener el material curado. El contenido de humedad del material lignocelulósico debe estar en el intervalo de 2 a 20% antes de la mezcla con la composición adhesiva.

50 Las composiciones adhesivas se pueden usar también para producir contrachapado o madera de chapa laminada (LVL). La composición adhesiva se puede aplicar sobre superficies de chapa de madera por revestimiento con rodillo, revestimiento con cuchilla, recubrimiento por cortina, o pulverización. Después se disponen una pluralidad de chapas para formar láminas del grosor requerido. Los tapetes o láminas se colocan después en una prensa calentada (por ejemplo, una placa) y se comprimen para efectuar la consolidación y el curado de los materiales en un tablero. El tablero de fibra puede hacerse por el método de fieltro húmedo/prensado húmedo, el método de fieltro seco/prensado seco, o el método de fieltro húmedo/prensado seco.

Además de los sustratos lignocelulósicos, las composiciones adhesivas se pueden utilizar con sustratos tales como la lana de vidrio, fibra de vidrio y otros materiales inorgánicos. Las composiciones adhesivas se pueden utilizar también con combinaciones de sustratos lignocelulósicos y sustratos inorgánicos.

EJEMPLOS

5 Ejemplo 1. Síntesis de una resina PAE utilizando ácido sulfúrico para prevenir el aumento de peso molecular.

Se cargó un matraz de 500 ml de fondo redondo de 4 bocas con 106,8 g de una poliamidoamina hecha de dietilentriamina (DETA) y ácido adípico, y 45,8 g de agua de dilución. La poliamidoamina se preparó a partir de una mezcla equimolar de ácido adípico y dietilentriamina y tenía un contenido de sólidos total de 48,69% en agua. La viscosidad específica reducida (RSV) de una solución al 2% del polímero en cloruro de amonio 1 N fue de 0,143 dl/g determinada a 25,0° C por medio de un viscosímetro capilar automatizado de Cannon. Un viscosímetro modelo PolyVISC o AutoVISC se puede utilizar para este fin, ambos de los cuales están disponibles de Cannon Instrument Company, State College, PA. Se miden los tiempos de flujo de la solución de polímero al 2% y del disolvente puro y se calcula la viscosidad relativa (NREL). La viscosidad reducida se calcula a partir de la viscosidad relativa, y la viscosidad específica reducida se calcula dividiendo la viscosidad reducida por la concentración de la solución. Se añadió 22,58 g de epíclorhidrina todo de una vez a 22° C, y la reacción se calentó a 40° C. La reacción se mantuvo a esa temperatura durante 190 minutos desde el momento de la adición de epíclorhidrina. Se añadió agua adicional (197,72 g) para diluir la reacción a 22% de sólidos totales y la reacción se calentó entonces a 65° C. Una vez que la reacción alcanzó 49° C se añadió ácido sulfúrico (3,0 g). La reacción se mantuvo a 65° C hasta que la temperatura de la reacción era >60° C durante 60 minutos. En ese momento se utilizó ácido sulfúrico (3,16 g) para ajustar el pH a 2,8 y se utilizó agua para diluir la reacción. Sólidos totales = 21,69%. La viscosidad, la funcionalidad y el peso molecular SEC se muestran en la Tabla 1. La viscosidad de Brookfield se midió a 20% de sólidos y 25° C a 60 rpm con un husillo #62 usando un viscosímetro de Brookfield LV DV-E. La funcionalidad se determinó por RMN. El siguiente procedimiento se usó para todas las mediciones de RMN en los ejemplos.

Preparación de la muestra:

- 25 (1) Preparar una solución de ácido fosfórico ~1,5% en un vial de 17 cc (~10 cc de D₂O)
- (2) Añadir la solución N° 1 (~10-20 gotas) a 100 g de D₂O hasta que se alcanza un pH de 3,0-3,5.
- (3) Pesar ~50 mg de Kymene, como se recibió, en un vial de 5 cc.
- (4) Añadir ~1 cc de D₂O tamponada con ácido fosfórico (solución N° 2) al mismo vial.
- (5) Mezclar el contenido del vial usando un mezclador de vórtice.
- 30 (6) Transferir el contenido del vial a un tubo de RMN de 5 mm usando una pipeta de vidrio.

Los espectros de ¹H RMN se adquirieron usando espectrómetros BRUKER Avance equipado con una sonda inversa de 5 mm. Una frecuencia de operación de ¹H RMN de 400 MHz (Avance 400) o 500 MHz (Avance 500) es suficiente para la recogida de datos. La integración electrónica de las señales apropiadas proporciona concentraciones molares de los siguientes componentes de alquilación; aminoclorohidrinadas poliméricas (ACH), e iones de azetidinio (AZE). Con el fin de calcular las concentraciones de cada una de estas especies, los valores integrales deben ser colocados en una base de un (1) protón. Por ejemplo, la región espectral entre 1,72-1,25 ppm representa cuatro (4) protones de la porción de adipato de la columna vertebral dietilentriamina-adipato, de ahí que el valor de la integral se divida por 4. Este valor se usa como denominador común del polímero (PCD) para cálculo de las especies de alquilación. Los desplazamientos químicos de estas especies se proporcionan a continuación (utilizando una referencia de campo adipato de 1,5 ppm). El valor integral correspondiente de cada producto de alquilación se usa en el numerador para el cálculo, se refiere a ejemplos a continuación:

-Señal de AZE a 4,85-4,52 ppm representa 3 protones, por lo tanto, se requiere un factor de división de 3; integral de AZE ÷ 3 ÷ PCD = fracción molar de AZE

-Señal de ACH a 68-69 ppm representa 2 protones AZE y 1 protón ACH;

45
$$\text{integral de ACH} - (\text{señal de AZE} \div 3 \times 2) \div \text{PCD} = \text{fracción molar de ACH}$$

Los siguientes parámetros espectrales son condiciones experimentales estándar para análisis por ¹H RMN de resinas PAE-epíclorhidrina en el Bruker Avance 400.

Temperatura	55° C
Frecuencia de resonancia	400 MHz

Nº de puntos de datos adquiridos	32 K
Tiempo de adquisición	2 segundos
Anchura de barrido	8278 Hz
Número de exploraciones	32
relajación de retardo	8 segundos
Pulso de ángulo de inclinación	90°
Programa de pulso*	zgpr (presaturación)
Tamaño procesado espectral	32 K
Función de apodización	exponencial
ampliación de la línea	0,3 Hz

El nivel de potencia de pulso de supresión del agua es de 80 - 85 dB - 60 Watt ¹H transmisor. La energía sobrante atenuará señales adyacente -USE "SOFT" PULSE (ÚSESE PULSO "SOFT")

5 El peso molecular se midió usando cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), que también se conoce como cromatografía de permeación de gel (GPC). Los cromatogramas de SEC se determinaron usando un sistema Waters Millennium 32, disponible de Waters Corporation, Milford MA. El método SEC empleó una fase móvil de nitrato de litio 0,2 M en agua con 0,1% en volumen de ácido trifluoroacético a una velocidad de flujo de 1,0 ml/min. Las columnas utilizadas para las determinaciones de SEC se obtuvieron de Eprogen Incorporated, Darien IL. El conjunto de columna utilizado fue una CatSEC 4000, CatSEC 1000, CatSEC 300, CatSEC 100 y una CatSEC 10 um. Las columnas empleadas fueron todas de 300 mm x 8 mm. La temperatura de la columna fue de 40° C y la temperatura del detector de índice de refracción diferencial (DRI) fue también de 40° C. La curva de calibración se construyó utilizando una serie de patrones de poli(vinil piridina) de peso molecular próximo que variaban en peso molecular de 1.090 a 1.650.000 Daltones obtenidos de Polymer Standards Service USA, Incorporated, Warwick, RI y un estándar de peso molecular 202 de bromuro de 1-propilpiridinio disponible de Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI. Las muestras para el análisis se disolvieron en la fase móvil a una concentración de 5 mg/ml y se filtraron a través de un filtro de tamaño de poro de 45 micras de poli(fluoruro de vinilideno) antes de ser analizadas.

15 Ejemplo 2. Síntesis de una resina PAE a partir de una resina de peso molecular inferior usando una cantidad más baja de ácido sulfúrico para prevenir el aumento del peso molecular.

20 Se añadió una cantidad de 213,6 g de una poliamidoamina, preparada como se divulga en el documento de patente de Estados Unidos N° 5644021, Ejemplo 4, que tenía una RSV de 0,13 dl/g, medida como se describe en el Ejemplo 1, y un contenido de sólidos total de 50,0% en agua a un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 1 litro. Esta solución de polímero se diluyó con 91,6 g de agua y se calentó a 25° C. A esa temperatura se añadió la epíclorhidrina (45,15 g) todo de una vez y la reacción se calentó a 40° C. La reacción se mantuvo a esa temperatura durante 190 minutos desde el momento de la adición de la epíclorhidrina. Se añadió agua adicional (409,4 g) para diluir la reacción a 20% de sólidos totales y la reacción se calentó entonces a 65° C. Una vez que la reacción alcanzó 50° C se añadió ácido sulfúrico (1,9 g). La reacción se mantuvo a 65° C hasta que la temperatura de reacción fue >60° C durante 90 minutos. En ese momento se utilizó ácido sulfúrico para ajustar el pH a 2,8. La viscosidad, funcionalidad y peso molecular SEC se muestran en la Tabla 1.

25 Ejemplo 3. Síntesis de una resina PAE a partir de una resina de peso molecular muy bajo sin usar ácido sulfúrico para prevenir el aumento de peso molecular.

30 Se añadió a un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 mililitros, 106,8 g de un polímero de dietilentriamina-ácido adípico preparado como se describe en el documento de patente de Estados Unidos N° 6.294.645, Ejemplo 1, Parte A, que tenía un contenido de sólidos de 50,3% en agua y una RSV de 0,09 dl/g, medida como se describe en el Ejemplo 1, junto con 46,36 g de agua de dilución. La combinación resultante se mezcló a fondo y se calentó a 23,5° C. A esa temperatura se añadió epíclorhidrina (29,12 g) todo de una vez y la reacción se calentó a 40° C. La reacción se mantuvo a esa temperatura durante 190 minutos desde el momento de la adición de la epíclorhidrina. Se añadió agua adicional (169,68 g) para diluir la reacción a 22% de sólidos totales y se calentó entonces la reacción a 65° C. Después de 110 minutos después de la adición de agua, se usó ácido sulfúrico (6,18 g) para ajustar el pH a 2,83. Sólidos totales como se hizo = 24,39%. La viscosidad, funcionalidad y peso molecular SEC se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4. Resina PAE comercial de peso molecular alto (Ejemplo Comparativo)

El ejemplo comparativo 4 es Kymene® 624, una resina PAE comercial disponible de Hercules Incorporated, Wilmington Del.

Tabla 1. Propiedades de las resinas PAE

Número de ejemplo	Viscosidad de la resina (cps) a 20% TS	Azetidinio (mol%) de ¹ H RMN	Aminoclorhidrina (mol%) de ¹ H RMN	Peso molecular (P _m en D) de SEC
1	15	54	15	17.400
2	<15	65	<1	10.100
3	<15	50	6	7.900
4 (comparativo)	115	60	2-4	162.000

5

Ejemplo 5. Síntesis de una resina PAE con viscosidad intermedia.

Se añadió una cantidad de 213,6 g de la poliamidoamina descrita en el Ejemplo 1 a un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 1 l con 91,54 g de agua de dilución y se calentó a 25° C. A esa temperatura se añadió la epiclorhidrina (45,15 g) todo de una vez y la reacción se calentó a 40° C. La reacción se mantuvo a esa temperatura durante 190 minutos desde el momento de la adición de la epiclorhidrina. Después se añadió agua adicional (340,4 g) para diluir la reacción a 22% de sólidos totales y la reacción se calentó a la temperatura de cocción (65° C) en 30 minutos. Después de 10 minutos de calefacción se añadió H₂SO₄ concentrado (1,8 g) a un pH de 6,75. A 90 minutos desde el principio de la cocción se tomó una muestra y se enfrió en un baño de hielo para frenar la reacción. Después de enfriar a temperatura ambiente se diluyó la muestra a 20% de sólidos totales y se llevó a un pH de 2,8 con H₂SO₄ concentrado. La viscosidad final fue de 63 cps a 20% de sólidos.

10

15

Ejemplo 6. Resina PAE de viscosidad intermedia utilizando ácido sulfúrico y longitud de cocción tradicional.

Se añadió una cantidad de 213,6 g de la poliamidoamina descrita en el Ejemplo 1 a un matraz de fondo redondo de 1 l de 4 bocas con 91,54 g de agua de dilución y se calentó a 25° C. A esta temperatura se añadió epiclorhidrina (45,15 g) todo de una vez y la reacción se calentó a 40° C en 20 minutos. La reacción se mantuvo a esa temperatura durante 190 minutos desde el momento de la adición de la epiclorhidrina. Después se añadió agua adicional (404,4 g) para diluir la reacción a 20% de sólidos totales y la reacción se calentó a temperatura de cocción (65° C) en 30 minutos. A 50° C se añadió ácido sulfúrico concentrado (3,0 g). La reacción se calentó a 65° C durante 120 minutos momento en el que se interrumpió mediante la adición de H₂SO₄ concentrado a un pH de 2,8. La viscosidad final fue de 51 cps a 20% de sólidos.

20

Ejemplo 7. Preparación de una poliamidoamina (PAA) a partir de glutarato de dimetilo (DMG) y exceso de dietilentiaramina (DETA)

La reacción se realizó en un recipiente de resina de 1 litro equipado con un condensador, agitador mecánico, termopar y manta de calefacción con un controlador de temperatura y un embudo de adición. Se cargó al recipiente de reacción 340,46 g de dietilentiaramina (DETA), seguido por 480,51 g de dimetil glutarato (DMG) a través de un embudo de adición de compensación de presión. La mezcla de reacción agitada se calentó a 125° C y se mantuvo en condiciones de reflujo a 100-125° C durante una hora. La mezcla de reacción brevemente desprendió calor a 132,8° C. Después del reflujo de una hora se cambió el aparato de reflujo a receptor de destilación y la mezcla de reacción se calentó a 125° C mientras que se recogía el destilado de metanol. Después de 69 minutos se había sido recogido 190 ml de destilado y la producción de destilados se había ralentizado considerablemente. A continuación, se incrementó la temperatura establecida a 175° C. Al llegar a 175° C la reacción se mantuvo a esta temperatura durante tres horas. Al final de la cocción de tres horas a 175° C se había recogido un total de 230 ml de destilado. La cantidad teórica de destilado para esta reacción era de 243 ml. El calentamiento se interrumpió en este punto y se añadió 620 ml de agua caliente (57° C) cuidadosamente al recipiente de reacción. El producto resultante se enfrió a temperatura ambiente y se transfirió a una botella. El producto tenía un contenido total de sólidos de 50,18% y tenía una viscosidad reducida específica (RSV) de 0,1370 dl/g, medida como se describe en el Ejemplo 1. El material tenía un pH de 11,71 y tenía una viscosidad de Brookfield de 343 cps medida a 60 rpm y 25° C con un husillo #62 usando un viscosímetro de Brookfield LV DV-E.

30

35

40

Ejemplos 8-12 Poliamidoaminas (PAA) hechas a partir de DMG y exceso de DETA.

Se prepararon varios otras poliamidoaminas a partir de la reacción de DMG con un exceso de DETA. Estos materiales se prepararon de una manera similar al Ejemplo 7. Las condiciones de reacción y propiedades de los productos de los Ejemplos 8-12 se enumeran en la Tabla 2.

45

Tabla 2. Poliamidoaminas hechas a partir de DMG y exceso de DETA

Nº de Ejemplo	Carga de DETA (g (moles))	Carga de AA (g (moles))	tiempo de cocción/temperatura	Amina teórica peso equiv.	pH	Sólidos totales	Visc. B'field (cPs)	RSV dl/g
7	340,46 (3,30)	480,51 (3,00)	3,00/175	174,65	11,71	50,18	343	0,1370
8	374,51 (3,63)	528,56 (3,30)	3,00/165	174,65	11,20	49,74	325	0,1305
9	370,70 (3,59)	528,56 (3,30)	3,00/175	177,38	11,60	50,21	360	0,1403
10	374,51 (3,63)	528,56 (3,30)	3,00/175	174,65	11,24	49,37	337	0,1345
11	371,41 (3,60)	480,51 (3,00)	3,00/175	157,07	11,56	50,02	178	0,0991
12	371,41 (3,60)	480,51 (3,00)	3,00/175	157,07	12,25	48,63	167	0,1021

(Ejemplo 13) Preparación de una poliamidoamina (PAA) a partir de ácido adípico (AA) y exceso de dietilentriamina (DETA)

- 5 La reacción se realizó en un recipiente de resina de 1 litro equipado con un receptor de destilación, agitador mecánico, termopar y manta de calefacción con un controlador de temperatura. Se cargó en el recipiente de reacción 371,41 g de dietilentriamina (DETA) seguido de ácido adípico (AA) 438,42 g a través de un embudo de polvo. Durante la adición del AA la temperatura alcanzó un máximo de 120,6° C. La temperatura de reacción se fijó a 125° C y se mantuvo allí durante 20 minutos. Se observó un ligero reflujo en este punto. A continuación, el punto de ajuste de la temperatura se aumentó a 150° C y se mantuvo a 150° C durante 20 minutos. A continuación, el punto de ajuste se aumentó a 170° C. El destilado comenzó a salir a 159° C. En el momento en que la reacción alcanzó 170° C se había recogido 50 ml de destilado. La temperatura se mantuvo a 170° C durante tres horas. Se recogió un total de 90 ml de destilado al final de la cocción de tres horas. La cantidad teórica de destilado para esta reacción era de 108 ml. El calentamiento se interrumpió en este punto y se añadió 700 ml de agua caliente (53° C) cuidadosamente al recipiente de reacción. El producto resultante se enfrió a temperatura ambiente y se transfirió a una botella. El producto tenía un contenido total de sólidos de 48,45% y tenía una viscosidad reducida específica (RSV) de 0,0925 l/g, medida como se describe en el Ejemplo 1. El material tenía un pH de 11,72 y tenía una viscosidad de Brookfield de 129 cps medida a 60 rpm y 25° C con un husillo #62 usando un viscosímetro de Brookfield LV DV-E.
- 10
- 15
- 20 (Ejemplos 14-18) Poliamidoaminas (PAA) hechas de ácido adípico (AA) y exceso de DETA.

Se prepararon varias poliamidoaminas a partir de la reacción de ácido adípico con un exceso de DETA. Estos materiales se prepararon de una manera similar al Ejemplo 12. Se enumeran las condiciones de reacción y propiedades de los productos de los Ejemplos 14-18 en la Tabla 3.

Tabla 3. Poliamidoaminas hechas a partir de ácido adípico y exceso de DETA

Nº de Ejemplo	Carga de DETA (g (moles))	Carga de AA (g (moles))	Tiempo de cocción/temperatura	Amina teor. peso equiv.	pH	Sólidos totales	Visc. B'field (cPs)	RSV dl/g
13	371,41 (3,60)	438,42 (3,00)	3,00/170	166,67	11,72	48,45	129	0,0925
14	340,46 (3,30)	438,42 (3,00)	3,00/170	186,11	14,08	52,40	185	0,0892
15	355,94 (3,45)	438,42 (3,00)	3,00/170	174,36	11,22	47,16	155	0,1009

Nº de Ejemplo	Carga de DETA (g (moles))	Carga de AA (g (moles))	Tiempo de cocción/temperatura	Amina teor. peso equiv.	pH	Sólidos totales	Visc. B' field (cPs)	RSV dl/g
16	340,46 (3,30)	438,42 (3,00)	3,00/170	186,11	11,05	50,91	223	0,1033
17	375,54 (3,64)	409,19 (2,80)	3,00/170	151,79	11,16	48,46	96	0,0802
18	355,94 (3,45)	438,42 (3,00)	3,00/170	175,96	11,50	48,63	158	0,0937

(Ejemplos 19-20) Poliamidoaminas (PAA) hechas a partir de ácido adípico (AA) y exceso de dipropilentriamina (DPTA).

- 5 Se prepararon dos poliamidoaminas a partir de la reacción de AA con un exceso de dipropilentriamina DPTA. Estos materiales se prepararon de una manera similar al Ejemplo 12. Las condiciones de reacción y propiedades de los productos de los Ejemplos 19-20 se enumeran en la Tabla 4.

Tabla 4. Poliamidoaminas hechas a partir de ácido adípico y exceso de DPTA

Nº de Ejemplo	Carga de DPTA (g (moles))	Carga de AA (g (moles))	Tiempo de cocción/temperatura	Amina teórica peso equiv.	pH	Sólidos totales	Visc. B' field (cPs)	RSV dl/g
19	409,41 (3,12)	379,96 (2,60)	3,00/170	191,12	11,63	47,41	113	0,0845
20	375,29 (2,86)	379,96 (2,60)	3,00/170	212,04	11,28	48,14	144	0,0878

- 10 (Ejemplos 21-25) Poliamidoaminas (PAA) hechas a partir de DMG con un exceso de la resina PAE de N-metil-bis-(aminopropil)amina (MBAPA).

Las condiciones de reacción y propiedades de los Ejemplos 21-25 se muestran en la Tabla 5. Los Ejemplos 21-25 son poliamidoaminas hechas de DMG con exceso de MBAPA que se hicieron de una manera similar al Ejemplo 7.

Tabla 5. Poliamidoaminas hechas a partir de DMG con exceso de (MBAPA)

Nº de Ejemplo	Carga de MBAPA (g (moles))	Carga de AA (g (moles))	Tiempo de cocción/temperatura	Amina teor. Eq. en peso	pH	Sólidos totales	Visc. B' field (cPs)	RSV dl/g
21	435,75 (3,00)	400,43 (2,50)	3,00/175	193,14	10,90	51,55	515	0,1306
22	453,18 (3,12)	384,41 (2,40)	3,00/175	178,07	11,22	49,48	211	0,0941
23	479,33 (3,30)	480,51 (3,00)	3,00/175	213,22	10,91	50,51	542	0,1402
24	467,71 (3,22)	368,39 (2,30)	3,00/175	166,36	11,84	48,38	150	0,0837
25	453,91 (3,125)	400,43 (2,50)	3,00/175	185,10	12,73	49,34	117	0,0721

- 15 (Ejemplo 26) Poliamidoamina (PAA) hecha de ácido adípico (AA) con un exceso de MBAPA

La reacción se realizó en un recipiente de resina de 1 litro equipado con un receptor de destilación, agitador mecánico, termopar y manta de calefacción con un controlador de temperatura. Se cargó en el recipiente de reacción 447,34 g de N-metil-bis-(aminopropil)amina (MBAPA) y 145 g de agua seguido por 409,19 g de ácido adípico (AA) a través de un embudo de polvo. Durante la adición de AA la temperatura alcanzó un máximo de 109,8° C. La temperatura de reacción se fijó a 125° C y se mantuvo así durante 20 minutos. Se observó un ligero reflujo en este punto. A continuación, el punto de ajuste de la temperatura se aumentó a 150° C y se mantuvo a 150° C durante 20 minutos. El destilado comenzó a salir a 132,8° C. En el momento en que se alcanzó el punto de 150° C, se había recogido 85 ml de destilado. Al final del tiempo de retención de 20 minutos a 150° C, se había recogido 95 ml de destilado. A continuación, el punto de ajuste se aumentó a 170° C. En el momento en que la reacción alcanzó 170° C se había recogido 165 ml de destilado. La temperatura se mantuvo a 170° C durante tres horas. Se recogió un total de 240 ml de destilado en el final de la cocción de tres horas. La cantidad teórica de destilado para esta reacción era de 246 ml. El calentamiento se interrumpió en este punto y se añadió 750 ml de agua caliente (75° C) cuidadosamente al recipiente de reacción. El producto resultante se enfrió a temperatura ambiente y se transfirió a una botella. El producto tenía un contenido total de sólidos de 50,28% y tenía una viscosidad reducida específica (RSV) de 0,1159 dl/g, medida como se describe en el Ejemplo 1, medida a una concentración de 2,0% en peso, en cloruro de amonio 1,0 M usando una unidad de viscosimetría de Cannon. La viscosidad reducida de una solución al 2% del polímero en cloruro de amonio 1 N se determinó a 25,0° C por medio de un viscosímetro capilar automatizado de Cannon. Un modelo de viscosímetro PolyVISC o AutoVISC se puede utilizar para este fin, ambos de los cuales están disponibles de Cannon Instrument Company, State College, PA. Se miden los tiempos de flujo de la solución de polímero al 2% y el disolvente puro y se calcula la viscosidad relativa (Nrel). La viscosidad reducida se calcula a partir de la viscosidad relativa, y la viscosidad específica reducida se calcula dividiendo la viscosidad reducida por la concentración de la solución. El material tuvo un pH de 10,26 y tuvo una viscosidad de Brookfield de 342 cps. La viscosidad de Brookfield se midió en el producto con los sólidos reportados (50,28%) medida a 60 rpm y 25° C con un husillo #62 usando un viscosímetro de Brookfield LV DV-E.

Los Ejemplos 27-38 ilustran la preparación de resinas PAE a partir de poliamidoaminas preparadas con un exceso de amina.

(Ejemplo 27) Resina PAE preparada a partir de una poliamidoamina DETA/DMG 1,1/1,0

La reacción se realizó en un matraz de 4 bocas de 1.000 ml con camisa equipado con un condensador, termopar, medidor de pH, agitador mecánico y calentado con un baño de agua circulante. El recipiente de reacción se cargó con 174,02 g de poliamidoamina (Ejemplo 7) y 91 g de agua de dilución. A esta solución agitada se añadió 48,58 g de epiclorhidrina. El contenido teórico total de sólidos de la reacción fue de 43,4% en este punto. La mezcla de reacción se calentó a 40° C durante tres horas utilizando el baño de agua circulante. Se observó una exotermia inicial a 42,7° C. Después del tiempo de mantenimiento de tres horas a 40° C, se añadió 278 g de agua de dilución y 8,02 g de ácido sulfúrico concentrado (96%) a la mezcla de reacción. El contenido teórico de sólidos en este punto era de 20%. La temperatura de reacción se aumentó a 65° C. Cuando la temperatura de reacción alcanzó 65° C, la mezcla agitada se mantuvo a esta temperatura durante una hora. Al final de la cocción de una hora a 65° C, los contenidos del reactor se enfriaron a temperatura ambiente y el pH se ajustó a 2,81 con 4,89 g de ácido sulfúrico concentrado (96%). El producto tenía un contenido total de sólidos de 24,93% y tenía una viscosidad reducida específica (RSV) de 0,2028 dl/g, medida como se describe en el Ejemplo 1. La viscosidad de Brookfield fue de 37 cPs medida a 60 rpm y 25° C con un husillo #62 utilizando un viscosímetro de Brookfield LV DV-E.

(Ejemplos 28-38) Resinas PAE preparadas a partir de poliamidoaminas con un exceso de amina.

Se prepararon resinas PAE a partir de poliamidoaminas con un exceso de amina. Estos materiales se prepararon de una manera similar al procedimiento utilizado para sintetizar el Ejemplo 27. Las condiciones de reacción y las propiedades del producto para estas resinas se muestran en la Tabla 6. Todos estos ejemplos se calentaron en la primera etapa a 40° C durante tres horas. En el segundo paso de cocción, los Ejemplos 28-33 se llevaron a cabo a 65° C durante una hora. Para los Ejemplos 34-38 la mezcla de reacción se calentó a 65° C en la segunda etapa de cocción y la viscosidad de Gardner-Holt (G-H) se controló hasta que se alcanzó un valor de G-H de "A" a "A+". Las mediciones de viscosidad de Brookfield enumeradas en la Tabla 6 son para las resinas PAE con el contenido de sólidos como se hizo enumerado en la tabla. Las viscosidades de Brookfield se midieron a 60 rpm y 25° C con un husillo #62 usando un viscosímetro de Brookfield LV DV-E.

Tabla 6. Resinas PAE preparadas a partir de poliamidoaminas (PAmAm) con un exceso de amina

ES 2 651 912 T3

Número de Ejemplo	Número de Ejemplo PAm Am	Carga de PAm Am	Carga Epi	1 ^{er} Sulfúrico g	Sulfúrico final g	Viscosidad G-H final	1 ^a Cocción min.	2 ^a Cocción min.	Temp. de cocción ° C	pH	Sólidos totales	Visc. De B'ield (cPs)	RSV dl/g	Pm SEC	Pm/Pn SEC
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,27	19,8	115	0,4705	162.000	32,53
27	7	174,02	48,58	8,02	4,89	—	180	60	40/65	2,81	24,93	37	0,2028	48.700	14,89
28	13	172,00	50,89	7,74	6,99	—	180	60	40/65	2,81	25,70	<15	0,0778	4.410	2,83
29	8	175,56	50,89	7,68	4,95	—	180	60	40/65	2,75	21,74	<15	0,1435	15.400	5,32
30	13	182,78	50,89	7,61	8,85	—	180	60	40/65	2,81	21,78	<15	0,0787	4.590	2,87
31	15	186,55	50,89	7,80	8,13	—	180	60	40/65	2,81	27,36	<15	0,0877	5.460	3,04
32	25	160,26	43,48	6,30	2,68	—	181	60	40/65	2,44	20,16	<15	0,1442	2.420	10,11
33	19	163,29	43,48	6,50	2,61	—	180	60	40/65	2,81	19,73	<15	0,0666	2.630	2,47
34	11	157,01	50,89	7,60	2,48	A	180	165	40/65	2,76	21,71	<15	0,1027	7.310	3,54
35	10	176,88	50,89	7,60	5,33	A+	180	20	40/65	2,50	21,57	15	0,1560	19.753	6,54
36	11	157,01	52,05	7,60	2,56	A-	180	130	40/65	2,64	21,62	<15	0,0963	6.784	3,41
38	10	176,88	53,20	7,60	0,60	A	180	115	40/65	2,79	21,29	<15	0,1444	16.500	5,81

(Ejemplo 38b) Síntesis de una resina PAE utilizando 25% de los sólidos de cocción sin aumento del uso de un ácido mineral.

- 5 Se añadió a un matraz de 1 l de fondo redondo de 4 bocas, 240 g de un polímero de dietilentriamina- ácido adípico preparado como se describe en el Ejemplo 1, Parte A, que tenía un contenido de sólidos de 49,53% en agua y una RSV de 0,1471 dl/g, medida como se describe en Ejemplo 1, junto con 68,77 g de agua de dilución. La combinación resultante se mezcló a fondo y se calentó a 25° C. A esa temperatura se añadió epiclorhidrina (50,02 g) todo de una vez y la reacción se calentó a 40° C y se mantuvo así. Después de 140 minutos desde la adición de la epiclorhidrina se añadió agua (123,73 g). Después de 195 minutos desde el momento de la adición de la epiclorhidrina, se añadió agua adicional (167,03 g) a la reacción para diluirla a 26% de sólidos totales y la reacción se calentó entonces a 65° C. Una vez que la reacción alcanzó 50° C, se añadió ácido sulfúrico (5 g). La reacción se mantuvo a 65° C hasta que se alcanzó una viscosidad de Gardner-Holt de "F-G". En ese momento se añadió agua (25,98 g), y ácido sulfúrico (7,79 g), para llevar el pH a 2,82 y los sólidos a 25,28%. La viscosidad fue de 60,1 cps a 25% TS y 35,7 cps a 20% TS. El peso molecular (Pm) por SEC fue 76.600, el azetidinio (% en moles) por ¹H RMN fue 54,1%.

Preparación de adhesivos lignocelulósicos con harina de soja:

Ejemplos 39-44. Formulaciones adhesivas de agentes de curación de harina de soja/PAE

Las resinas de los Ejemplos 1, 2, 3, 5 y 6 y una resina de la técnica actual comparativa (Kymene® 624 de Hercules Incorporated, Wilmington, Del) se formularon como adhesivas como sigue:

ES 2 651 912 T3

El Ejemplo 39 se hizo con la resina PAE del Ejemplo 4. (Kymene® 624 resina PAE disponible de Hercules Incorporated, Wilmington Del, ejemplo comparativo).

El Ejemplo 40 se hizo con la resina PAE del Ejemplo 1.

El Ejemplo 41 se hizo con la resina PAE del Ejemplo 2.

5 El Ejemplo 42 se hizo con la resina PAE del Ejemplo 3.

El Ejemplo 43 se hizo con la resina PAE del Ejemplo 5.

El Ejemplo 44 se hizo con la resina PAE del Ejemplo 6.

10 La resina PAE (20% en agua, 11,25 g) se diluyó con agua (23 g) en un vaso de precipitados de 100 ml. Se introdujo con agitación harina de soja (Cargill Prolia® 100/90, disponible de Cargill Incorporated, de Minneapolis MN, 15,57 g) y se agitó con el uso de un agitador mecánico a 200 rpm a temperatura ambiente durante 10 minutos. Esto dio una composición de adhesivo con una proporción de harina de soja a resina PAE de 7:1 con un contenido total de sólidos de 36%.

15 La viscosidad se midió usando un viscosímetro de Brookfield LVT usando un husillo #4 a 1,5 rpm y a temperatura ambiente, los resultados de la viscosidad se muestran en la Tabla 7. Las formulaciones adhesivas preparadas con las resinas PAE de viscosidad más baja dieron viscosidades mucho más bajas que la formulación hecha con las resinas PAE de peso molecular elevado (ejemplo comparativo). Esta viscosidad reducida es una característica útil en el uso y aplicación de estos materiales como adhesivos.

20 La adhesión a la madera se midió en una configuración de cizalla del solapado por superposición y encolado de dos palitos de madera de bricolaje (6,67 mm × 7,5 mm × 1,65 mm) juntos y presionándolos a 200 psi y 250° F durante 5 minutos en una prensa de laboratorio Carver que tenía rodillos de 6"x 6". El área superpuesta era de 15 × 6,67 mm. La carga de rotura se midió en modo de tracción con un medidor de fuerza Shimpo y de pie. La adhesión al cizallamiento del solapado es la carga de rotura dividida por el área superpuesta. Las muestras se midieron o bien en seco o después de hervir durante 1 hora (húmedo). Se probaron seis muestras para cada condición y los resultados se promediaron para dar los valores de adhesión del cizallamiento por solapado mostrados en la Tabla 7.

25 Sorprendentemente, se observa que la adhesión en seco y en húmedo para las formulaciones hechas con las resinas de baja viscosidad son esencialmente las mismas que las propiedades obtenidas utilizando la resina PAE de peso molecular elevado. La Figura 1 muestra la adhesión en seco y en húmedo como una función de la viscosidad de la resina. La resistencia del adhesivo es inesperadamente insensible a la viscosidad/peso molecular de la resina. Esta observación no es compatible con el concepto general que los polímeros de mayor peso molecular dan
30 materiales de mayor resistencia.

Tabla 7. Propiedades de las composiciones adhesivas hechas con resinas PAE y harina de soja

Número de ejemplo	Ejemplo de resina PAE	Viscosidad de la resina (cps) a 20% TS	Viscosidad de la formulación de adhesivo (cps) a 36% TS	Adhesión en seco (psi)	Adhesión en húmedo (psi)
Ejemplo comparativo 39	4	115	320.000	583	272
40	1	15	70.000	626	250
41	2	<15	60.000	474	278
42	3	<15	43.000	534	269
43	5	63	—	599	297
44	6	51	—	551	279

Ejemplos 45-48. Formulaciones adhesivas de agente de curado de harina de soja/PAE

35 Las resinas de los Ejemplos 29, 30 y 31 y una resina de la técnica actual comparativa (Kymene® 624 de Hercules Incorporated, Wilmington, Del.) se usaron para preparar formulaciones adhesivas con la harina de soja. Se colocó una cantidad de resina PAE que tenía 4,50 g de sólidos de resina en un frasco con agua de dilución suficiente para llevar la masa total de la mezcla a 68,5 g. Mientras se mezclaba con un agitador tipo hélice, se añadió lentamente 31,50 g de Prolia® 100/90 harina de soja disponible de Cargill Incorporated, Minneapolis MN. Después de que se

añadió la harina de soja, se agitó la mezcla durante 60 minutos. Esto dio una composición adhesiva con una proporción de harina de soja a resina PAE de 7:1 con un contenido total de sólidos de 36%.

Al final de la mezcla de 60 minutos se midió la viscosidad de Brookfield a 25° C usando un viscosímetro de Brookfield DVE con un husillo número 7 a 1,5 y 5,0 rpm. Los valores de viscosidad de estas formulaciones se enumeran en la Tabla 8.

Las formulaciones se ensayaron en cuanto a la resistencia al cizallamiento del solapado en seco y en húmedo como se describe anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Las formulaciones adhesivas hechas con las resinas PAE de peso molecular bajo (Ejemplos 46-48) tenían una viscosidad significativamente más baja que la formulación preparada con la resina PAE de peso molecular elevado (Ejemplo 45). La resistencia a la cizalladura del solapado en seco de los Ejemplos 46-48 fue similar a la resistencia a la cizalladura del solapado en seco para el Ejemplo 45. La resistencia al cizallamiento en húmedo de las formulaciones realizadas con las resinas PAE de baja viscosidad tendió a ser menor que la resistencia al cizallamiento en húmedo de la formulación hecha con la resina PAE de peso molecular elevado.

Tabla 8. Formulaciones de adhesivo hechas de resinas PAE y harina de soja

Número de ejemplo	Número de ejemplo de resina PAE	Viscosidad de B' field a 1,5 rpm cPs	Viscosidad de B' field a 5,0 rpm cPs	Cizallamiento en seco psi	Cizallamiento en húmedo psi
Ejemplo comparativo 45	4	400.000	178.400	589	216
46	29	157.000	66.400	472	152
47	30	115.000	54.400	446	105
48	31	128.000	52.000	540	158

Ejemplos 49-53. Formulaciones adhesivas de agentes de curado de harina de soja/PAE

Las resinas de los Ejemplos 34, 35, 36 y 37 y una resina de la técnica actual comparativa (Kymene® 624 de Hercules Incorporated, Wilmington, Del.) se usaron para preparar formulaciones adhesivas con la harina de soja. Una cantidad de resina PAE que tenía 4,50 g de sólidos de resina se colocó en un frasco con agua de dilución suficiente para llevar la masa total de la mezcla a 68,5 g. Mientras se mezclaba con un agitador tipo hélice, se añadió lentamente Prolia® 100/90 harina de soja 31,50 g disponible de Cargill Incorporated, de Minneapolis MN. Después de que se añadió la harina de soja se agitó la mezcla durante 60 minutos. Esto dio una composición adhesiva con una proporción de harina de soja a resina PAE de 7:1 con un contenido total de sólidos de 36%.

Al final de la mezcla de 60 minutos se midió la viscosidad de Brookfield a 25° C usando un viscosímetro de Brookfield DVE con un husillo número 7 a 1,5 y 5,0 rpm. Los valores de viscosidad de estas formulaciones se enumeran en la Tabla 9.

Las formulaciones se ensayaron en cuanto a la resistencia al cizallamiento del solapado en seco y en húmedo como se describe anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Las formulaciones adhesivas hechas con resinas PAE de peso molecular bajo (Ejemplos 50-53) tuvieron una viscosidad significativamente más baja que la formulación preparada con resinas PAE de peso molecular elevado (Ejemplo 49). La resistencia al cizallamiento del solapado en seco y en húmedo de los Ejemplos 50 fue similar al cizallamiento del solapado en seco y en húmedo para el Ejemplo 49. Los Ejemplos 51-53 mostraron valores de cizallamiento en seco similares a los del Ejemplo Comparativo 49 y tuvieron una resistencia a la cizalladura en húmedo algo menor que el Ejemplo Comparativo 49.

Se prepararon formulaciones adhesivas con harina de soja Cargill Prolia 100/90.

Tabla 9. Formulaciones adhesivas hechas de resinas PAE y harina de soja

ES 2 651 912 T3

Número de ejemplo	Número de ejemplo de resina PAE	Viscosidad de B' field a 1,5 rpm cPs	Viscosidad de B' field a 5,0 rpm cPs	Cizallamiento en seco psi	Cizallamiento en húmedo psi
Ejemplo comparativo 49	4	563.000	252.800	665	235
50	34	541.000	22.800	681	217
51	35	165.000	76.000	523	60
52	36	147.000	69.600	478	142
53	37	200.000	91.200	642	179

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:
 - 5 a) un polímero de poliamidoamina-epihalohidrina que tiene un peso molecular de entre 2.000-100.000 g/mol, medido por cromatografía de exclusión de tamaño como se indica en la descripción y
 - b) una proteína, en la que la proporción de peso de a) a b) está entre 100 : 0,1 y 0,1 : 100.
2. La composición de la reivindicación 1, en donde b) es proteína de soja o harina de soja.
3. La composición de la reivindicación 1, en donde la epihalohidrina es epiclóridina.
4. El uso de la composición de la reivindicación 1, para adherir lignocelulósicos de madera entre sí.
- 10 5. Los productos de madera adheridos uno a otro por una composición de la reivindicación 1.