

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 463**

51 Int. Cl.:

C09J 189/00 (2006.01)

C09J 179/02 (2006.01)

C08G 73/02 (2006.01)

C08L 79/02 (2006.01)

C08L 89/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2009** **PCT/US2009/055755**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.03.2010** **WO10028062**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2009** **E 09792183 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2019** **EP 2334748**

54 Título: **Composiciones de proteínas/polímeros catiónicos que tienen viscosidad reducida**

30 Prioridad:

08.09.2008 US 191469 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SPRAUL, BRYAN, K. y
ALLEN, ANTHONY, J.

74 Agente/Representante:

DÍAZ DE BUSTAMANTE TERMINEL, Isidro

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 744 463 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de proteínas/polímeros catiónicos que tienen viscosidad reducida.

5 CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a composiciones de proteína-polímero que tienen viscosidad reducida y estabilidad de viscosidad mejorada.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Los adhesivos a base de proteínas se encuentran entre los materiales adhesivos más antiguos conocidos por el hombre. Los adhesivos derivados de la harina de soja que contiene proteínas se usaron por primera vez durante la década de 1920 (patentes de EE. UU. 1.813.387, 1.724.695 y 1.994.050). La harina de soja adecuada para su uso en adhesivos se obtuvo, y aún se obtiene, eliminando parte o la mayor parte del aceite de la semilla de soja, produciendo una harina de soja residual que posteriormente se molió a harina de soja extremadamente fina. 15 Típicamente, se usa hexano para extraer la mayoría de los aceites no polares de la soja triturada, aunque los métodos de extrusión/extracción también son medios adecuados para la eliminación del aceite. A continuación, la harina de soja resultante se desnaturalizó (es decir, las estructuras secundarias, terciarias y/o cuaternarias de las proteínas se alteraron para exponer grupos funcionales polares adicionales capaces de unirse) con un agente alcalino y, en cierta medida, se hidrolizaron (es decir, se rompieron los enlaces covalentes) para producir adhesivos para la unión de madera en condiciones secas. Sin embargo, estos primeros adhesivos de soja exhibieron poca 20 resistencia al agua, y su uso se limitó estrictamente a aplicaciones interiores. Existe una necesidad en la industria de producir productos más respetuosos con el medio ambiente, tales como los que tienen menos emisiones de formaldehído.

Más recientemente, los polímeros de amina-epiclorhidrina (polímeros AE) se han usado en combinación con proteínas como adhesivos para productos de madera (patentes de EE. UU. 7.060.798 y 7.252.735; solicitudes de 25 patente de EE. UU. 2008/0021187 y 2008/0050602).

Uno de los desafíos de este sistema adhesivo es desarrollar formulaciones con viscosidad manejable. Los sistemas de alta viscosidad son difíciles de manejar. Tienen poca capacidad de bombeo y es difícil distribuir el adhesivo y también puede ser difícil obtener una capa de adhesivo distribuida uniformemente sobre un sustrato. Los sistemas de alta viscosidad pueden requerir bombas de cavidad progresiva que pueden ser un gran coste de capital y también 30 pueden requerir tanques especiales de mezcla y retención con agitadores diseñados para manejar un alto par. Cuando se intenta aplicar el adhesivo con un recubridor de rodillos, la alta viscosidad puede ocasionar problemas en el borde delantero/trasero. La resolución de este problema requiere rodillos de mayor diámetro que pueden requerir un recubridor de rodillos completamente nuevo, o pueden requerir rodillos especialmente diseñados que también son caros. Además de abordar los problemas de recubrimiento con rodillos, una formulación de menor viscosidad 35 permite que el adhesivo se pulverice y/o se use a niveles más altos de sólidos. La pulverización de la formulación adhesiva permite su uso en aplicaciones tales como tableros de partículas (PB), tableros de fibras orientadas (OSB), tableros de virutas, tableros de escamas, tableros de fibras de alta densidad y tableros de fibras de densidad media. Los sólidos más altos pueden proporcionar mejoras en la calidad y adherencia de la unión y pueden proporcionar productos de madera que tienen niveles más bajos de humedad debido a la menor cantidad de agua en el adhesivo. 40 Los niveles más altos de sólidos también son deseables porque el menor contenido de agua de estas formulaciones reduce la tendencia a "reventones" como resultado de la liberación de gases en la fabricación de materiales compuestos de madera en condiciones de calor y presión.

Los aditivos que reducen la viscosidad son muy deseables. Sin embargo, los modificadores de la viscosidad pueden ser perjudiciales para las propiedades adhesivas. El uso de sales inorgánicas o algunas enzimas puede reducir en 45 gran medida la viscosidad, pero el uso de ambos aditivos a menudo da como resultado un rendimiento de adhesivo degradado. El uso de reactivos que son nucleófilos, tales como sulfito y tioles, puede ser problemático, ya que pueden reaccionar con la resina AE preferentemente, lo que también conduciría a una degradación del rendimiento.

BREVE RESUMEN DE LA INVENCION

La invención se expone de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas.

50 La presente invención se refiere a una composición adhesiva que comprende un componente proteico, un componente polimérico funcionalizado con azetidinio y un componente modificador de la viscosidad. La presente invención también se refiere a un material compuesto y a un método de fabricación de un material compuesto que comprende un sustrato y la composición adhesiva de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a una composición adhesiva que comprende un componente proteico, un componente polimérico funcionalizado con azetidinio y un componente modificador de la viscosidad.

Sorprendentemente, se ha descubierto que la inclusión de un componente modificador de la viscosidad seleccionado entre agentes reductores basados en azufre da como resultado una viscosidad significativamente reducida al tiempo que retiene la fuerza adhesiva, lo que proporciona beneficios comercialmente ventajosos significativos. Además de reducir la viscosidad, estas formulaciones exhiben una excelente estabilidad de la viscosidad con el tiempo.

Una realización preferida de la invención proporciona una formulación adhesiva de polímero funcionalizado con azetidinio/soja que contiene sulfito de sodio, metabisulfito de sodio o bisulfito de sodio.

La viscosidad de una composición adhesiva de proteína/polímero es proporcional al nivel de sólidos totales y al pH. Los niveles más altos de sólidos son deseables porque la menor competencia de estas formulaciones con el agua reduce la tendencia a los "reventones" como resultado de la liberación de gases en la fabricación de compuestos de madera en condiciones de calor y presión. Los contenidos de sólidos adhesivos más altos también pueden dar como resultado una unión mejorada debido a la inclusión de más sólidos unibles que se aplican al sustrato. Los contenidos de humedad más bajos (sólidos totales más altos) en las formulaciones adhesivas también pueden permitir que uno reduzca la temperatura y el tiempo de curado para fabricar compuestos de madera, los cuales proporcionan ahorros económicos. El contenido de humedad final del producto final también puede ser crítico según la norma ANSI/HPVA EF 2002 de la Asociación de Enchapado con Contrachapado de Madera Dura/Instituto Nacional de Normalización Estadounidense para madera contrachapada y suelos de madera procesada (EWF). El contenido final de humedad de un producto de madera está controlado en gran medida por los sólidos/cantidad de adhesivo aplicado. Los adhesivos con mayor contenido de sólidos a veces pueden proporcionar una mejor adherencia y pegajosidad.

Con las formulaciones de AE/soja en la técnica actual, a menudo es difícil equilibrar el contenido de sólidos y el pH con la viscosidad para lograr condiciones de procesamiento y propiedades de unión deseables. La presente invención permite más libertad en la preparación de adhesivos de AE/soja que satisfarán las necesidades de los fabricantes de materiales compuestos de madera.

Los adhesivos de la presente invención exhiben un grado de constancia de viscosidad con el tiempo que permite una vida útil más larga, un mejor control de las propiedades adhesivas y también proporciona un control mucho mejor sobre la transferencia y la aplicación de la composición adhesiva a un sustrato deseado.

Los adhesivos a base de proteínas son bien conocidos en la técnica. Las proteínas adecuadas para su uso en la presente invención incluyen caseína, harina de sangre, harina de plumas, queratina, gelatina, colágeno, gluten, gluten de trigo (proteína de trigo), proteína de suero, zeína (proteína de maíz), harina de colza, harina de girasol y proteína de soja. Preferentemente, la proteína es una proteína vegetal.

La soja es una fuente de proteína particularmente útil para la presente invención. La soja se puede usar en forma de aislados de proteína de soja, concentrados de soja, harina de soja, harina de soja o soja tostada. La harina de soja adecuada para su uso en adhesivos se puede obtener eliminando parte o la mayoría del aceite de la semilla de soja, produciendo una harina de soja residual que posteriormente se muele a harina de soja extremadamente fina. Típicamente, se usa hexano para extraer la mayoría de los aceites no polares de la soja triturada, aunque los métodos de extrusión/extracción también son medios adecuados para la eliminación del aceite. El hexano residual en los copos de soja extraídos generalmente se elimina mediante uno de dos procesos: un proceso de tostador-desolventizador (DT) o mediante el uso de un sistema desolventizador instantáneo (FDS). El uso del proceso DT da como resultado un tratamiento térmico más severo de la soja (temperatura máxima de aproximadamente 120°C; tiempo de residencia de 45-70 minutos) que el proceso FDS (temperatura máxima de aproximadamente 70°C; residencia de 1-60 segundos hora). El proceso DT da como resultado un producto más oscuro, típicamente denominado harina de soja o soja tostada. Estos términos se usarán indistintamente para referirse a productos de soja procesados por el método DT.

La capacidad de la porción de proteína del producto de soja para disolverse o dispersarse en agua se mide mediante la prueba del índice de dispersión de proteínas (PDI). Esta prueba se ha descrito de la siguiente manera: "Para esta prueba, se muele una muestra de soja, se mezcla en una relación específica con agua y se combina a una velocidad establecida (7.500 rpm) durante un tiempo específico (10 minutos). El contenido de nitrógeno de la soja molida y del extracto se determina usando el método de combustión. El valor PDI es el cociente del contenido de nitrógeno del extracto dividido por el contenido de nitrógeno de la semilla original", sitio web de Illinois Crop Improvement Association Inc.: <http://www.ilcrop.com/ipglab/soybttest/soybdesc.htm>, accedido el 27/07/08.

La porción de proteína de los productos de soja procesados con DT tiene una solubilidad/dispersabilidad menor en agua que los productos de soja procesados por el método FDS como lo indican los valores PDI más bajos. Las harinas de soja (soja tostada), generalmente tienen valores PDI de 20 o menos, mientras que los productos de soja procesados con FDS tienen valores PDI que varían de 20 a 90.

La proteína de soja se obtiene comúnmente en forma de harina de soja (aproximadamente 50% en peso de proteína, en seco) moliendo los copos de soja procesados en una malla 100-200. La harina de soja se puede purificar aún más (generalmente mediante extracción con disolvente de carbohidratos solubles) para dar concentrado de proteína de soja que contiene aproximadamente un 65% en peso de proteína, en seco. La soja desgrasada puede purificarse aún más para producir aislado de proteína de soja (SPI), que tiene un contenido de proteína de al menos aproximadamente un 85% en peso, en seco.

La proteína puede pretratarse o modificarse para mejorar su solubilidad, dispersabilidad y/o reactividad. La proteína de soja se puede usar como se produce o se puede modificar aún más para proporcionar mejoras de rendimiento. La patente de Estados Unidos 7.060.798, cuyo contenido completo se incorpora en el presente documento como referencia, enseña métodos para modificar proteínas y su incorporación en un adhesivo. Se contempla que la proteína modificada o la harina de soja modificada se puedan usar con la presente invención.

El uso de agentes reductores para escindir enlaces disulfuro en proteínas es bien conocido y el uso de reactivos de sulfito o bisulfito para efectuar esta reacción ha sido bien estudiado. El uso de agentes reductores de sulfito o bisulfito para modificar la viscosidad, las propiedades de flujo y la capacidad de procesamiento de la proteína de soja específicamente también se conoce en el área de modificación de proteínas vegetales para preparar proteínas texturizadas para su uso como análogos de carne o productos lácteos (patente de Estados Unidos 3.607.860, patente de Estados Unidos 3.635.726, patente de Estados Unidos 4.038.431; patente de Estados Unidos 4.214.009, patente de Estados Unidos 4.349.576, patente de Estados Unidos 4.608.265). También se conoce el uso de sulfito en combinación con el aislado de proteína de soja como adhesivo para madera y se ha demostrado que reduce en gran medida la viscosidad. (U. Kalapathy, N.S. Hettiarachchy, D. Myers, K.C. Rhee, JOACS, 73 (8), p 1063).

Los tratamientos de proteínas con agentes reductores son conocidos en otras aplicaciones. La solicitud de patente europea EP 0969056A1 describe un recubrimiento preparado a partir de una proteína y un agente de reticulación en el que la proteína puede modificarse con un agente reductor. El agente de reticulación usado en esta invención puede ser, entre otros, una poliamina modificada con epiclorhidrina, una poliamida modificada con epiclorhidrina, una poliamidoamina modificada con epiclorhidrina o un polímero de cadena principal que contiene amina modificada con epiclorhidrina.

Un tipo preferido de soja para su uso en la presente invención es la harina de soja, preferentemente 20 PDI o superior.

El componente polimérico funcionalizado con azetidinio de la presente invención es típicamente un material soluble en agua que contiene amina primaria, amina secundaria que se ha funcionalizado con epiclorhidrina que luego experimenta ciclación para formar la funcionalidad azetidinio. Algunos polímeros que pueden funcionalizarse con epiclorhidrina y usarse en la presente invención son: poliamidoaminas, polidialilamina, polietilenimina [PEI], polivinilamina, quitosana y polímeros de amina-epiclorhidrina.

Un polímero funcionalizado con azetidinio preferido para la presente invención son los polímeros de amina-epiclorhidrina. Un polímero particularmente útil de este tipo es Hercules CA1400 disponible de Hercules Incorporated, Wilmington, DE. Los polímeros de amina-epiclorhidrina (polímeros AE) son bien conocidos en la técnica, principalmente para su uso como agentes de refuerzo en húmedo para productos de papel.

Los polímeros de poliamidoamina-epiclorhidrina (polímeros PAE) son un subconjunto de los polímeros de amina-epiclorhidrina (polímeros AE). Estos polímeros se caracterizan por la presencia de funcionalidad reactiva de azetidinio y funcionalidad amida en la cadena principal. Estos materiales termoendurecibles se basan en la funcionalidad de azetidinio como el resto reactivo de reticulación. Un tipo de polímero PAE que es particularmente adecuado para su uso en esta invención se desvela en la solicitud de patente de Estados Unidos US2008/0050602.

En una realización preferida de la invención, el polímero funcionalizado con azetidinio es un polímero de poliamidoamina-epiclorhidrina.

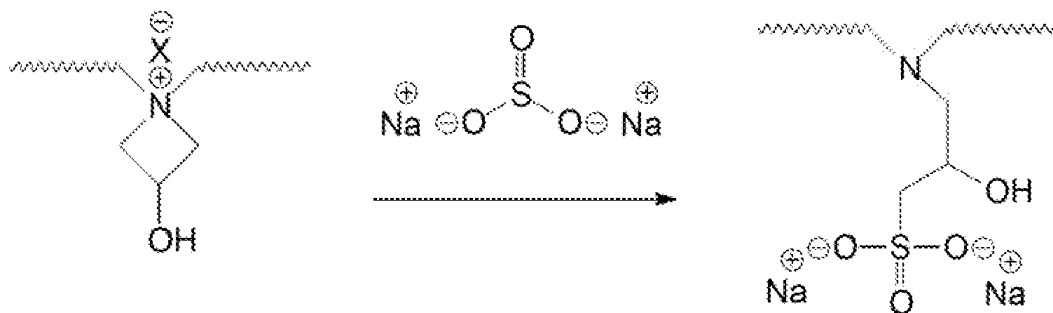
Los polímeros AE se producen como soluciones acuosas con contenidos de sólidos que varían de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 50%.

Los adhesivos basados en la combinación de polímeros AE y proteínas son un desarrollo bastante reciente. La patente de Estados Unidos 7.252.735 desvela el uso de polímeros PAE y proteína de soja con una relación de proteína respecto a polímero PAE que varía de 1:1 a aproximadamente 1000:1, más particularmente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, basándose en el peso seco. Estos adhesivos proporcionan propiedades adhesivas muy mejoradas en condiciones húmedas en comparación con los adhesivos basados solo en proteína de soja. Otra característica beneficiosa de estos adhesivos es que no tienen formaldehído añadido y, por lo tanto, no contribuyen a las emisiones de formaldehído en los productos de madera fabricados con ellos.

Aunque el uso de agentes reductores en composiciones proteicas es bien conocido y el uso de polímeros AE en combinación con proteínas como adhesivos es conocido, la combinación de un agente reductor tal como un sulfito o bisulfito en una composición adhesiva que contiene polímero AE no es necesariamente una composición razonable

para un experto en la materia. Esto se debe a que se sabe que los agentes reductores tales como el sulfito y el bisulfito pueden reaccionar con la funcionalidad azetidinio de un polímero AE y volverlo ineficaz como agente de reticulación. Esta reacción fue desvelada por Espy ya que se relaciona con el efecto degradativo del ion sulfito sobre el rendimiento de la resina de resistencia en húmedo AE en aplicaciones de fabricación de papel. [H. H. Espy "Alkaline-Curing Polymeric Amine-Epichlorohydrin Resins" in Wet Strength Resins and Their Application, L. Chan, Ed., p. 29, TAPPI Press, Atlanta GA (1994)]. La reacción del ion sulfito con la funcionalidad azetidinio se muestra en la fórmula de reacción química 1

Fórmula de reacción química 1:



La evidencia de dicha reacción se muestra a través de los ejemplos 63-66. En estos experimentos, se añadió SBS a la resina PAE y se supervisó la funcionalidad a lo largo del tiempo a temperatura ambiente usando espectroscopía de RMN. Los resultados, que se muestran en la tabla 15, muestran que la funcionalidad a pH neutro o superior se reduce rápidamente en al menos un 20%. Esto se realizó usando niveles de SBS contenidos dentro de los intervalos descritos en la presente invención. Aunque se sabe que las resinas PAE son efectivas para reticular el cabello en un estado permanente después de la reducción de bisulfito (patente de los Estados Unidos 3.227.615), las soluciones previamente preparadas de PAE y bisulfito de sodio no son aceptables para este fin. En lugar de formar formulaciones para el peinado permanente del cabello, que requieren reticulación con la proteína del cabello, la combinación dio formulaciones de unión iónica adecuadas solo para el peinado temporal. Por esta razón, sería inesperado que la solución de bisulfito de sodio y proteína dé como resultado una composición adhesiva que sea resistente al agua. Para exponer más sobre este punto, la reacción conocida de bisulfito con funcionalidad de azetidinio llevaría a uno a creer que una combinación de estas dos especies daría como resultado un material que sería incapaz de actuar como un polímero termoendurecible, o tendría propiedades muy deficientes cuando se usara como adhesivo termoestable.

Sorprendentemente, se ha observado que una combinación de harina de soja, un polímero PAE y metabisulfito de sodio proporciona una composición adhesiva estable con buenas propiedades de resistencia en seco y en húmedo y es capaz de pasar la prueba de remojo de 3 ciclos ANSI/HPVA HP-1-2004-4.6 para madera contrachapada.

El componente modificador de la viscosidad de la presente invención imparte propiedades beneficiosas a la composición adhesiva, tales como propiedades de viscosidad mejoradas. El componente modificador de la viscosidad puede ser una sal de sulfito, bisulfito o metabisulfito. El agente modificador de la viscosidad también puede seleccionarse de agentes reductores inorgánicos tales como sulfito de sodio, sulfito de potasio, sulfito de litio, sulfito de amonio, bisulfito de sodio, bisulfito de potasio, bisulfito de litio, bisulfito de amonio, metabisulfito de sodio, metabisulfito de potasio, metabisulfito de litio o metabisulfito de amonio. El agente modificador de la viscosidad también puede ser un agente reductor orgánico tal como tioles y aductos de bisulfito de aldehídos. Los tioles adecuados incluyen, pero no se limitan a, cisteína, 2-mercaptoetanol, ditiotritol y ditioeritritol. Algunos tipos de tioles adecuados incluyen los alquiltioles tales como metanotiol, etanotiol, 1-propanotiol, 1-butanotiol, 1-pentanotiol, 1-octanotiol, 2-propanotiol, 2-metil-1-propanotiol, ciclohexilmercaptano o alilmercaptano; los ditioles tales como etanoditiole, 1,3-propanoditiole, 1,4-butanoditiole, 2,3-butanoditiole, 1,5-pentanoditiole, 1,5-hexanoditiole, ditiotritol o ditioeritritol; hidroxitioles tales como 2-mercaptoetanol, 1-mercapto-2-propanol, 3-mercapto-1-propanol o 3-mercapto-2-butanol; y tioéteres tales como 1-mercaptoetiléter.

La presente invención proporciona composiciones que tienen valores de viscosidad más bajos y también estabilidad de viscosidad mejorada en comparación con la técnica anterior con un contenido de sólidos similar. Estas propiedades se logran mediante la inclusión de agentes reductores, que están compuestos por sulfitos y tioles. Un aditivo particularmente efectivo es el bisulfito de sodio/metabisulfito de sodio (SBS).

Una realización preferida de la invención comprende una harina de soja que tiene un índice de dispersabilidad de proteínas (PDI) de 20 o más, un polímero de poliamidoamina-epiclorhidrina (polímero PAE) y metabisulfito de sodio, bisulfito de sodio o sulfito de sodio, una realización más preferida comprende una harina de soja que tiene un PDI de 70 o más, un polímero PAE y metabisulfito de sodio, bisulfito de sodio o sulfito de sodio. La realización más preferida

comprende una harina de soja que tiene un PDI de 80 o más, un polímero PAE y metabisulfito de sodio, bisulfito de sodio o sulfito de sodio.

Otra realización de la invención es el uso de aditivos modificadores de la viscosidad en una dispersión de urea-harina de soja desnaturalizada. Las dispersiones de urea-soja desnaturalizadas se describen en la solicitud de patente de Estados Unidos 20080021187. El uso del modificador de la viscosidad puede proporcionar una viscosidad más baja en estas composiciones y puede permitir que se preparen dispersiones estables con valores de sólidos más altos que los que podrían lograrse sin el uso de un modificador de la viscosidad.

Preparación y uso de la composición de la invención

Las composiciones de la invención se preparan combinando los componentes en un medio acuoso y mezclando bien. El agente modificador de la viscosidad (agente reductor de sulfito, tiol) se puede añadir en cualquier punto del proceso de mezcla. El punto de adición para el agente modificador de la viscosidad puede depender del tipo específico de proteína utilizada. Típicamente, se desea la adición antes que la proteína, ya que proporciona una reducción mejorada de la viscosidad durante el proceso de mezcla/adición. Una vez que se han agregado todos los componentes de la formulación, se mezclan completamente para producir un material homogéneo. Se pueden añadir materiales adicionales a la formulación, tales como diluyentes o disolventes no acuosos, antiespumantes, tensioactivos y ácidos o bases usados para el ajuste del pH. Se ha visto que la estabilidad del adhesivo depende mucho del pH. A valores de pH superiores a 7,0, la estabilidad del adhesivo puede ser problemática. Aunque la viscosidad inicial puede reducirse significativamente, la viscosidad puede aumentar drásticamente durante un período de unas pocas horas a valores de pH superiores a 7. El pH de esta composición de la invención puede variar de aproximadamente 4,5 a menos de 7,5, más preferentemente de aproximadamente 5 a menos de 7 y de la manera más preferente de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 6,5. Los valores de pH más bajos proporcionan una mejor estabilidad de la viscosidad, pero el rendimiento del adhesivo disminuirá si el pH es demasiado bajo.

La relación de la proteína respecto al polímero funcionalizado con azetidinio de la composición puede variar de 1:1 a aproximadamente 1000:1, preferentemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, más preferentemente de 1:1 a aproximadamente 15:1, y de la manera más preferente entre 1,5:1 y 7:1 basándose en el peso seco.

El componente modificador de la viscosidad de la composición puede comprender desde aproximadamente el 0,001% en peso del componente proteico de la composición hasta aproximadamente el 10% en peso del componente proteico de la composición. (1 parte de modificador por 100.000 partes de proteína a 1 parte de modificador por 10 partes de proteína). Preferentemente, el componente modificador de la viscosidad puede comprender de aproximadamente el 0,025% en peso basándose en el peso del componente proteico de la composición a aproximadamente el 5,0% en peso basándose en el peso del componente proteico de la composición. Más preferentemente, el componente modificador de la viscosidad puede comprender desde aproximadamente el 0,025% en peso basándose en el peso del componente proteico de la composición hasta aproximadamente el 3,0% en peso basándose en el peso del componente proteico de la composición.

El contenido total de sólidos de la composición puede variar del 5% al 75%, más preferentemente en el intervalo del 25% al 65% y de la manera más preferente entre el 30% y el 60%. En una realización preferida, el contenido de sólidos de la composición es superior al 25%, en otra realización preferida, el contenido de sólidos es superior al 30%.

La viscosidad de la composición depende de la relación de ingredientes y sólidos totales. La limitación de la viscosidad depende en última instancia del equipo. Es decir, los materiales de mayor viscosidad requieren mezcladores, bombas y equipos de procesamiento más potentes y costosos. Preferentemente, la viscosidad es inferior a 200.000 cps (centipoise), más preferentemente inferior a 150.000, incluso más preferentemente inferior a 100.000. La viscosidad puede variar de 1.000 a 200.000 cps, más preferentemente de 2.000 a 100.000 cps y de la manera más preferente entre 2.000 y 50.000 cps.

Otra realización de la invención es la aplicación de estas composiciones para fabricar productos de madera procesada y otros materiales compuestos. Las composiciones se pueden aplicar mediante una variedad de métodos tales como recubridor de rodillos, recubrimiento con cuchilla, extrusión, recubrimiento con cortina, recubridores de espuma y recubridores por pulverización, un ejemplo de los cuales es el aplicador de resina de disco giratorio. Aunque los requisitos varían para diferentes grados y tipos de aplicaciones, una viscosidad más baja suele ser un beneficio cuando se usan estas técnicas de aplicación, especialmente para pulverizar formulaciones adhesivas.

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

EJEMPLOS

Ejemplos 1-4: efectos de diversos modificadores de la viscosidad

Las formulaciones adhesivas de PAE/soja preparadas se prepararon sin bisulfito de sodio "SBS", con un 0,5% de bisulfito de sodio, en peso basándose en el peso total de soja y un 0,5% de NaCl, ambos basándose en el peso de soja (tabla 1). El bisulfito de sodio se obtuvo de Aldrich Chemical Co., Milwaukee WI, y tenía una pureza > 99%, el cloruro de sodio se obtuvo de J.T. Baker, Phillipsburg, NJ, y tenía >99% de pureza. Todas las formulaciones se prepararon combinando agua destilada (23 g) polímero Kymene® 624 PAE con un contenido de sólidos del 20% (11,25 g, disponible de Hercules Incorporated, Wilmington DE) y mezclado con un agitador aéreo equipado con una pala de mezcla tipo hélice durante 2 minutos a 900 rpm. Después se añadió a la mezcla agitada una cantidad de harina de soja Prolia® 100/90 (15,75 g, disponible de Cargill Inc., Minneapolis, MN), se continuó la agitación durante 5 minutos a 900 rpm. En este punto, se añadió el aditivo (si lo hubiera) y se mezcló durante 3 minutos adicionales, y finalmente el pH se ajustó a aproximadamente 7,0 usando una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50%. Después se midió la viscosidad de las formulaciones y se controló con el tiempo.

La viscosidad se midió con un viscosímetro Brookfield LV DV-E usando el huso nº 4 a 1,5 rpm en los ejemplos 1-4. Las muestras se agitaron vigorosamente a mano durante 30 segundos inmediatamente antes de la medición de la viscosidad para proporcionar un historial de cizallamiento uniforme para las muestras.

Estos datos muestran que la viscosidad de un adhesivo PAE/soja se reduce significativamente mediante la adición de bisulfito de sodio. Este efecto es mucho más fuerte que cualquier modificación de viscosidad proporcionada por el ejemplo de comparación en el que se añadió cloruro de sodio al 0,5% en peso basándose en el peso de soja. De hecho, el efecto de la adición de cloruro de sodio es insignificante. Este efecto sobre la viscosidad también está en marcado contraste con el perfil de viscosidad que se observa cuando se añade bisulfito de sodio a la harina de soja sin polímero PAE presente. En este caso de cloruro de sodio, la viscosidad es mucho menor que la muestra de control y continúa disminuyendo con el tiempo. En algún momento, se esperaría ver una caída en el rendimiento del adhesivo a medida que la viscosidad continúa disminuyendo. La combinación de bisulfito con una harina de soja en presencia de un polímero PAE, por el contrario, muestra una caída inicial de la viscosidad y una ligera reducción adicional de la viscosidad, pero no tan drástica como la observada con la muestra de PAE no añadida. Esta inesperada constancia de viscosidad con el tiempo es un beneficio para el usuario final de estas formulaciones adhesivas, ya que permite un mejor control de las propiedades adhesivas y también proporciona un control mucho mejor sobre la transferencia y la aplicación de la composición adhesiva a un sustrato deseado. Es decir, la combinación de harina de soja, resina PAE y bisulfito de sodio proporciona un producto que tiene una viscosidad más baja que es estable con el tiempo. La formulación de control tiene una alta viscosidad que aumenta con el tiempo, mientras que una harina de soja/bisulfito de sodio muestra una viscosidad reducida, pero la viscosidad de este producto disminuye continuamente con el tiempo. Las propiedades de baja viscosidad y estabilidad de la viscosidad son extremadamente ventajosas para un fabricante que usa un adhesivo a base de soja.

Tabla 1. Datos de viscosidad y pH para formulaciones de adhesivo de PAE/soja

Ejemplo	aditivo	pH inicial	visc. inicial (cps)	visc. a 1 h (cps)	visc. a 2 h (cps)	visc. a 3,5 h (cps)	visc. a 4 h (cps)	visc. a 4,5 h (cps)	visc. a 5 h (cps)	pH final
1	Control	7,12	310.400	262.000	230.800	-	342.600	-	352.400	6,98
2	NaHSO ₃ al 0,5%	7,15	182.000	136.800	101.600	-	121.200	-	149.200	6,78
3	NaCl al 0,5%	6,9	306.000	261.600	250.400	250.400	-	290.400	-	6,8
4	NaHSO ₃ al 0,5%, No PAE	6,95	127.600	21.600	-	22.800	-	18.400	-	6,91

Ejemplos 5-10 Efectos de diversos modificadores de la viscosidad

Las formulaciones de adhesivo de PAE/soja preparadas se prepararon sin aditivo, con cantidades variables de bisulfito de sodio, cantidades variables de cisteína y un nivel de una enzima Alcalase® (tabla 2). El bisulfito de sodio se obtuvo de Aldrich Chemical Co., Milwaukee WI y tenía una pureza >99%. La L-cisteína se obtuvo de Aldrich Chemical Co., Milwaukee WI y tenía una pureza >97%. La Alcalase® 2,4 I era de Novozymes, Franklinton, NC. Todas las formulaciones se prepararon combinando agua destilada (23 g), Kymene® 624 (11,25 g, disponible de Hercules Incorporated, Wilmington DE), y se mezclaron con un agitador aéreo equipado con una pala de mezcla tipo hélice durante 2 minutos a 900 rpm. En este punto, se añadió el aditivo (si lo hubiera). Los porcentajes de aditivo se

basan en el peso de soja, con Alcalase® tratado como 100% activos. Después se añadió una cantidad de harina de soja Prolia® 100/90 (15,75 g, Cargill Inc., Minneapolis, MN) a la mezcla agitada y se continuó agitando durante 5 minutos a 900 rpm. Finalmente, el pH se ajustó a aproximadamente 7,0 usando una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50%. Las viscosidades de las formulaciones se midieron a continuación como se ha descrito para los ejemplos anteriores.

Tabla 2. Datos de viscosidad y adhesión para formulaciones de adhesivo de PAE/soja

Ejemplo	5	6	7	8	9	10
Aditivo	Control	SBS al 0,25%	SBS al 0,5%	cisteína al 0,25%	cisteína al 0,25%	Alcalase® 2,4L FG
Visc. (cps)	1.570.000	190.000	148.000	215.000	145.000	242.000
Huso/velocidad	nº4. 0,3 rpm	nº4. 1,5 rpm	nº4. 1,5 rpm	nº4. 1,5 rpm	nº4. 1,5 rpm	nº4. 1,5 rpm
ABES seco (psi)	1.100	1.065	1.050	1.100	1.072	905
ABES húmedo (psi)	463	432	419	460	450	310

Los datos muestran que los agentes reductores inorgánicos y orgánicos pueden ser efectivos para reducir la viscosidad del adhesivo base. El aumento del nivel de aditivo tiene un efecto aditivo de disminuir la viscosidad. Una enzima Alcalase® estándar también puede ser efectiva para reducir la viscosidad del adhesivo.

Los adhesivos de los ejemplos 5-10 se probaron usando el Sistema de Evaluación de Unión Automatizado (ABES) de Adhesive Evaluation System Inc., Corvallis, OR. Las muestras se probaron utilizando chapa de arce como sustrato con una superposición de 0,5 cm. Las muestras de adhesión seca se prensaron durante 2 minutos a 120 °C, se enfriaron con aire forzado durante 5 segundos con la resistencia al cizallamiento probada inmediatamente después de la etapa de enfriamiento. Las muestras de adhesión húmeda fueron idénticas, excepto que, en lugar de analizarse inmediatamente, se retiraron de la unidad ABES, se remojaron en agua durante 1 hora y luego se volvieron a colocar en la unidad ABES para analizarlas mientras estaban húmedas. Los resultados de las pruebas de adhesión seca y húmeda para cada adhesivo se enumeran en la tabla 2 y se muestran en la figura 2. El gráfico muestra la media de 5 muestras con las barras de error que representan uno más o menos la desviación estándar.

Los resultados de la tensión de cizallamiento muestran que el uso de cualquiera de los agentes reductores no tiene un efecto significativo sobre la tensión húmeda/seca. Sin embargo, la enzima Alcalase® tuvo un efecto perjudicial significativo sobre el adhesivo que dio como resultado una disminución del 33 por ciento en la resistencia a la tracción en húmedo.

Ejemplos 11-16 - Tipo de harina de soja

Tabla 3. Efecto del tipo de harina de soja sobre la viscosidad del adhesivo.

Número de ejemplo	Tipo de harina de soja	g de soja	g de CA 1000	g de agua	% de SBS	pH	Viscosidad (cP)	Huso /rpm
11	Prolia 100/90	31,5	22,5	64	0,00%	5,66	178.000	7/10
12	Prolia 100/90	31,5	22,5	64	0,50%	5,58	22.000	7/20
13	Prolia 200/20	31,5	22,5	64	0,00%	5,78	250.000	7/10
14	Prolia 200/20	31,5	22,5	64	0,50%	5,72	77.000	7/20
15	Kaysoy	31,5	22,5	64	0,00%	5,72	78.000	7/10
16	Kaysoy	31,5	22,5	64	0,50%	5,65	84.000	7/20

Todas estas muestras se prepararon usando el polímero CA1000 PAE con un contenido de sólidos del 20%, disponible de Hercules Incorporated, Wilmington DE, y bisulfito de sodio obtenido de Aldrich Chemical Company, Milwaukee WI, >99% de pureza. Las harinas de soja usadas en este estudio fueron harina de soja desgrasada Prolia® 100/90 y harina de soja desgrasada Prolia® 200/20, ambas disponibles de Cargill, Inc., Minneapolis MN y

harina de soja tostada Kaysoy®, disponible de Archer-Daniels Midland (ADM), Decatur IL, las formulaciones se prepararon con una receta del 64% de agua, el 22,5% de polímero CA 1000 PAE con un contenido de sólidos del 20% y el 31,5% de soja y el 0,5% de metabisulfito de sodio basándose en el peso del lote. Los detalles de la formulación y sus propiedades se muestran en la tabla 3. Estos ingredientes se añadieron en la secuencia agua, bisulfito de sodio, CA1000, soja. La viscosidad de las muestras se midió como se ha descrito para los ejemplos anteriores usando las combinaciones de husillo/rpm que se muestran en la tabla 3.

Ejemplos 17 a 24 Uso de sulfito de sodio para reducción de la viscosidad

Se prepararon una serie de formulaciones adhesivas de harina de soja/resina PAE usando sulfito de sodio como agente reductor de la viscosidad. Estas formulaciones se prepararon mezclando 129,1 g de agua, 0,42 g de antiespumante Advantage 357 (Hercules Incorporated, Wilmington, DE) y 102,4 g de polímero Hercules CA1920A PAE con un contenido de sólidos del 20% (Hercules Incorporated, Wilmington DE) en un vaso de precipitados de acero inoxidable de 600 ml. A continuación se añadió sulfito de sodio (98+%, reactivo ACS, Aldrich Chemical, Milwaukee WI) y la mezcla se agitó hasta que se disolvió el sulfito de sodio (aproximadamente 1-2 minutos). La cantidad de sulfito de sodio usada en estos ejemplos se muestra en la tabla 4. A continuación se añadieron a la mezcla agitada 108,0 g de harina de soja Prolia 200/90 y se agitó a 1.000 rpm durante 8 minutos. A continuación se ajustó el pH a 7,2 con NaOH al 25%. La viscosidad de estas formulaciones en diversos momentos se muestra en la tabla 4. Los valores de viscosidad se midieron con un viscosímetro Brookfield RV usando un huso n° 6 al valor de rpm que se muestra en la tabla 4. Las muestras de viscosidad se agitaron vigorosamente durante 30 segundos antes de tomar la lectura para proporcionar un historial de cizallamiento uniforme para las muestras.

Tabla 4. Formulaciones de soja-PAE con sulfito de sodio añadido

Número de ejemplo	g de SS	SS (PHS)	Tiempo (h)	pH	RV n°610 rpm	RV Huso/RPM
17a	0,00	0,00	0,00	7,14	218.000	6/2,5
17b	0,00	0,00	4,72	7,00	205.500	6/2,5
17c	0,00	0,00	6,30	6,99	235.800	6/2,5
18a	0,18	0,17	0,00	7,40	109.000	6/4
18b	0,18	0,17	4,83	7,19	GEL	
19a	0,35	0,34	0,00	7,19	32.000	6/10
19b	0,35	0,34	4,32	7,04	GEL	
20a	0,70	0,68	0,00	7,23	28.100	6/10
20b	0,70	0,68	3,95	7,06	500.000	6/2
21a	1,40	1,36	0,00	7,16	22.300	6/10
21b	1,40	1,36	3,58	7,01	399.500	6/2
22a	2,10	2,05	0,00	7,16	21.500	6/10
22b	2,10	2,05	2,02	7,07	82.800	6/10
22c	2,10	2,05	3,35	7,03	214.000	6/4
23a	2,80	2,73	0,00	7,18	20.600	6/10
23b	2,80	2,73	1,38	7,11	58.900	6/10
23c	2,80	2,73	2,58	7,07	109.500	6/4
24a	3,50	3,41	0,00	7,15	20.700	6/10
24b	3,50	3,41	1,02	7,10	49.800	6/10
24c	3,50	3,41	2,22	7,07	65.900	6/4
PHS significa parte por cien partes de soja						

Estos resultados muestran que los niveles crecientes de sulfito de sodio dan como resultado niveles de viscosidad iniciales más bajos. Sin embargo, las formulaciones preparadas con sulfito de sodio añadido no siempre tienen mejor estabilidad de viscosidad que la muestra de control. Los ejemplos 18, 19, 20 y 21 tenían, todos, viscosidades más altas que la muestra de control a las 4 horas, a pesar de tener viscosidades iniciales significativamente más bajas.

Ejemplos 25-30 Efecto del pH sobre la estabilidad de la viscosidad

Se preparó una serie de formulaciones adhesivas de soja/polímero PAE para examinar el efecto del pH sobre la estabilidad de la viscosidad. Las muestras 25 y 26 se prepararon con un contenido de sólidos del 36%. A un vaso de precipitados de acero inoxidable de 600 ml se añadieron 83,77 g de agua, 0,28 g de antiespumante Advantage 357 (Hercules Incorporated, Wilmington DE) y 65,00 g de polímero Hercules CA1 920A PAE con un contenido de sólidos del 20% (Hercules Incorporated, Wilmington DE). Después de mezclar bien estos ingredientes, se añadió metabisulfito de sodio (>99%, ReagentPlus, Aldrich Chemical, Milwaukee WI) y la mezcla se agitó hasta que el metabisulfito de sodio se disolvió (aproximadamente 1-2 minutos). La cantidad de metabisulfito de sodio usada en estos ejemplos se muestra en la tabla 5. Una cantidad de 68,42 g de harina de soja Prolia 200/90 (Cargill Inc., Minneapolis MN) se añadió después a la mezcla agitada y se agitó a 1.000 rpm durante 8 minutos. Se usó una solución de NaOH al 25% para ajustar el pH del ejemplo 25 a 7,2 y del ejemplo 26 a 6,5. Los ejemplos 27 y 28 se prepararon de manera similar, excepto que se usaron 77,68 g de agua en la receta. El ejemplo 27 se ajustó a pH 7,2 y el ejemplo 28 se ajustó a pH 6,5 con NaOH al 25%. Los ejemplos 29 y 30 se prepararon de manera similar, excepto que se usaron 71,92 g de agua en la formulación. El ejemplo 29 se ajustó a pH 7,2 y el ejemplo 30 se ajustó a pH 6,5 con NaOH al 25%. La viscosidad de estas formulaciones en diversos momentos se muestra en la tabla 5. Los valores de viscosidad se midieron con un viscosímetro Brookfield RV usando un huso n° 6. Todas las muestras de viscosidad se agitaron vigorosamente durante 30 segundos antes de tomar la lectura, para proporcionar un historial de cizallamiento uniforme para las muestras.

Tabla 5. Propiedades de los ejemplos 25-30 (efecto del pH a lo largo del tiempo)

Número de ejemplo	Sólidos totales	g de SMBS	SMBS (PHS)	Tiempo (h)	pH	RV (cP)	Viscosidad	Huso/RPM
25a	36%	1,13	1,74	0,00	7,13		19.000	6/10
25b	36%	1,13	1,74	4,38	6,98		304.000	6/2
25c	36%	1,13	1,74	6,25	6,96		450.000	6/2
26a	36%	1,13	1,74	0,00	6,59		16.100	6/10
26b	36%	1,13	1,74	3,67	6,56		44.600	6/10
26c	36%	1,13	1,74	5,50	6,53		59.000	6/10
27a	37%	1,13	1,74	0,00	7,16		21.300	6/10
27b	37%	1,13	1,74	3,12	7,03		499.500	6/2
27c	37%	1,13	1,74	4,00	7,00		GEL	
28a	37%	1,33	1,74	0,00	6,47		19.700	6/10
28b	37%	1,13	1,74	1,90	6,46		36.600	6/10
28c	37%	1,33	1,74	2,62	6,46		50.400	6/10
29a	38%	1,13	1,74	0,00	7,15		28.700	6/10
29b	38%	1,13	1,74	1,50	6,99		298.500	6/2
29c	38%	1,13	1,74	3,38	7,02		988.000	6/1
30a	38%	1,33	1,74	0,00	6,56		23.900	6/10
30b	38%	1,13	1,74	1,00	6,58		41.000	6/10
30c	38%	1,13	1,74	2,50	6,54		57.800	6/10
PHS significa parte por cien partes de soja								

Como se esperaba, la viscosidad aumentó al aumentar el nivel de sólidos. Sin embargo, sorprendentemente, se observó que las formulaciones adhesivas modificadas con SMBS tenían una estabilidad de viscosidad mucho mejor a pH 6,5 en comparación con pH 7,2. Las muestras de pH 7,2 tenían valores de viscosidad muy superiores a 100.000 después de varias horas, mientras que los valores de viscosidad de las muestras de pH 6,5 estaban por debajo de 100.000 después de varias horas.

Ejemplos 31-33 Formulaciones adhesivas con niveles SMBS variados usadas para fabricar paneles

Las formulaciones de soja/polímero PAE modificadas con SMBS se prepararon con niveles variados de SMBS. A un vaso de precipitados de acero inoxidable de 600 ml se añadieron 137,24 g de agua para el ejemplo 31, 138,8 g de agua para el ejemplo 32 y 140,39 g de agua para el ejemplo 33. A continuación se añadió a cada formulación una cantidad de 0,44 g de antiespumante Advantage 357 (Hercules Incorporated, Wilmington DE) y 104,76 g de polímero Hercules CA1920A PAE que tenía un contenido de sólidos del 20% (Hercules Incorporated, Wilmington DE). Después de mezclar bien estos ingredientes, se añadió metabisulfito de sodio (>99%, ReagentPlus, Aldrich Chemical, Milwaukee WI) y la mezcla se agitó hasta que el sulfito de sodio se disolvió (aproximadamente 1-2 minutos). La cantidad de sulfito de sodio usada en estos ejemplos se muestra en la tabla 6. A la mezcla agitada se le añadió una cantidad de 115,79 g de harina de soja Prolia 200/90 (Cargill Inc., Minneapolis MN) y se agitó a 1.000 rpm durante 8 minutos. Se usó una solución de NaOH al 25% para ajustar el pH a 6. La viscosidad se midió usando un viscosímetro RV usando las combinaciones de husillo/rpm que se muestran en la tabla 5. Las muestras se agitaron vigorosamente a mano durante 30 segundos inmediatamente antes de la medición de la viscosidad para proporcionar un historial de cizallamiento uniforme para las muestras.

Estas formulaciones se usaron para preparar paneles de madera contrachapada de álamo de 3 capas. Los paneles tenían dimensiones de 12" x 12". La tasa de aplicación de adhesivo era de 20-22 g/pie². No hubo tiempo de ensamblaje o prensado en frío al fabricar estos paneles. Los paneles se prensaron en caliente a 225°F (107°C) para los ejemplos 31a, 32a y 33a o 235°F (113°C) para los ejemplos 31b, 32b y 33b, durante 3 minutos a 150 psi. Los paneles se mantuvieron en una habitación a 74°F/50% de HR durante 48 horas para acondicionar antes de la prueba. Los paneles fueron probados para el rendimiento en remojo de 3 ciclos usando el procedimiento ANSI/HPVA HP-1-2004-4.6. La prueba de remojo de 3 ciclos se realizó con 4 piezas de prueba por condición. La resistencia adhesiva al cizallamiento se midió usando el procedimiento ASTM D-906. Los valores de cizallamiento en seco son el promedio de 4 muestras de prueba y los valores de cizallamiento en húmedo son el promedio de 6 muestras.

Tabla 6. Preparación y prueba del panel con los ejemplos 31-33

Formulaciones adhesivas				Resultados de las pruebas del panel						
Ejemplo #	g de SMBS	SMBS (PHS)	Viscosidad (cP) RV #6 a 10 rpm	pH	Pase de remojo de 3 ciclos	Prueba de resistencia al cizallamiento				
						Cizallamiento en seco (pst)	SD	% de WF en seco	Cizallamiento en húmedo (psi)	SD
31a	0,92	0,84	18.000	6,03	50%	237	55	3	84	29
32a	1,85	1,68	16,00	5,98	0%	236	73	0	60	36
33a	2,77	2,52	15.400	5,98	0%	154	30	0	0	0
31b	0,92	0,84	18.000	6,03	75%	247	65	6	121	34
32b	1,85	1,68	16.500	5,98	0%	253	65	6	84	25
33b	2,77	2,52	15.400	5,9S	0%	208	69	0	19	11
PHS significa parte por cien partes de soja SD significa desviación estándar WF significa fallo de la madera										

Las condiciones de fabricación del panel (sin tiempo de ensamblaje, sin prensado en frío, temperaturas relativamente bajas y tiempo de prensado corto) se eligieron para este estudio con el fin de proporcionar una buena diferenciación entre las formulaciones de prueba. Estos resultados muestran que el nivel de SMBS puede tener un efecto muy significativo sobre las propiedades adhesivas. Los paneles fabricados con el adhesivo del ejemplo 31 (nivel más bajo de SMBS) fueron los únicos paneles que no tuvieron una puntuación de aprobación del 0% para la prueba de remojo de 3 ciclos. La resistencia al cizallamiento en húmedo fue inversamente proporcional al nivel de

SMBS, y el nivel más alto de SMBS dio como resultado casi ninguna resistencia a la humedad. El aumento de la temperatura de curado mejoró las propiedades del panel. Incluso temperaturas más altas y tiempos de prensado más largos mejorarían aún más las propiedades. El aumento de la relación de polímero PAE respecto a soja también mejoraría las propiedades del panel, al igual que la inclusión de etapas de ensamblaje y prensado en frío. Estos ejemplos ilustran que se logrará un rendimiento adhesivo óptimo, especialmente la resistencia en húmedo, cuando se usa un nivel mínimo de aditivo modificador de la viscosidad de metabisulfito de sodio.

Ejemplo 34: ejemplo comparativo

El ejemplo 34 (sin SMBS) se preparó mezclando 104,68 g de agua, 0,25 g de antiespumante Advantage 357 (Hercules Incorporated, Wilmington DE) y 90,74 g de polímero Hercules CA1920A PAE que tiene un contenido de sólidos del 20% (Hercules Incorporated, Wilmington DE) en un vaso de precipitados de acero inoxidable de 600 ml y mezclando bien durante aproximadamente 2 minutos. A continuación se añadió a la mezcla agitada una cantidad de 54,58 g de harina de soja Prolia 200/90 (Cargill Inc., Minneapolis MN) y se agitó a 1.000 rpm durante 8 minutos. El pH se ajustó de 5,24 a 7,19 usando 2,2 g de una solución de NaOH al 50%. La viscosidad de esta formulación adhesiva fue de 25.200 cP, medida con un viscosímetro RV usando un huso n° 7 a 20 rpm. La muestra se agitó vigorosamente a mano durante 30 segundos inmediatamente antes de la medición de la viscosidad para proporcionar un historial de cizallamiento uniforme.

Ejemplo 35: formulación de soja/polímero PAE modificada con SMBS

Se comparó una formulación adhesiva de soja/polímero PAE modificada con SMBS con una formulación adhesiva de soja/polímero PAE que no contiene SMBS con una viscosidad similar (ejemplo 34). El ejemplo 35 se preparó mezclando 64,50 g de agua, 0,25 g de antiespumante Advantage 357 (Hercules Incorporated, Wilmington DE) y 115,05 g de polímero Hercules CA1920A PAE que tiene un contenido de sólidos del 20% (Hercules Incorporated, Wilmington DE) en un vaso de precipitados de acero inoxidable de 600 ml y mezclando bien durante aproximadamente 2 minutos. Se añadió una cantidad de 1,25 g de metabisulfito de sodio (>99%, ReagentPlus, Aldrich Chemical, Milwaukee WI) y el contenido del vaso de precipitados se agitó durante 2 minutos. A continuación se añadió a la mezcla agitada una cantidad de 69,20 g de harina de soja Prolia 200/90 (Cargill Inc., Minneapolis MN) y se agitó a 1.000 rpm durante 8 minutos. El pH se ajustó de 5,16 a 6,98 usando 3,4 g de una solución de NaOH al 50%. La viscosidad de esta formulación adhesiva fue de 18.800 cP, medida con un viscosímetro RV usando un huso n° 7 a 20 rpm. La muestra se agitó vigorosamente a mano durante 30 segundos inmediatamente antes de la medición de la viscosidad para proporcionar un historial de cizallamiento uniforme.

Las formulaciones de los ejemplos 34 y 35 se usaron para preparar paneles de madera contrachapada de arce y álamo de 3 capas. Los paneles tenían dimensiones de 12" x 12". La tasa de aplicación de adhesivo fue de 20-22 g/pie². El tiempo de ensamblaje fue de 10 minutos y los paneles se prensaron en frío durante 5 minutos a 100 psi. Los paneles se prensaron en caliente a 250°F durante 4 minutos a 150 psi. Los paneles se mantuvieron en una habitación a 74°F/50% de HR durante 48 horas para acondicionar antes de la prueba. Los paneles fueron probados para el rendimiento en remojo de 3 ciclos usando el procedimiento ANSI/HPVA HP-1-2004-4.6. La prueba de remojo de 3 ciclos se realizó usando 4 piezas de prueba por condición. La resistencia adhesiva al cizallamiento se midió usando el procedimiento ASTM D-906. Los valores de cizallamiento en seco son el promedio de 4 muestras de prueba y los valores de cizallamiento en húmedo son el promedio de 6 muestras. Las propiedades de las formulaciones y los paneles fabricados con ellas se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Propiedades de las formulaciones de los ejemplos 40 y 41 y paneles fabricados a partir de ellas

Número de ejemplo	Sólidos totales	SMBS (PHS)	Tipo de panel	Visc. (cP) (1)	pH	Prueba de cizallamiento seco			Prueba de cizallamiento húmedo			Remojo de 3 ciclos
						PSI	SD	% de WF	PSI	SD	% de WF	
34a (Comp.)	28%	0%	M/M/M	25.200	7,19	479	45	61	256	40,2	2	100%
35a	36%	1,9%	M/M/M	18.800	6,97	506	60	87	224	48,4	8	100%
34b (Comp)	28%	0%	P/P/P	25.200	7,19	315	76	45	139	32,5	3	100%
35b	36%	1,9%	P/P/P	18.800	6,97	337	57	81	131	27,2	3	100%

1. Todos los valores de viscosidad medidos con un viscosímetro RV usando un husillo n° 7 a 20 rpm.

2. PHS significa parte por cien partes de soja SD significa desviación estándar WF significa fallo de la madera

El uso de SMBS en la formulación adhesiva permite aumentar los sólidos del 28% al 36% sin dejar de tener una viscosidad más baja. Los resultados de la prueba de paneles muestran que la formulación modificada con SMBS da resultados equivalentes o mejores que una formulación adhesiva de PAE/soja similar sin SMBS añadido.

5 Ejemplo 36. Paneles fabricados en diversos momentos (efecto de envejecimiento del adhesivo)

Se preparó una formulación de soja/PAE/SMBS añadiendo 116,11 g de agua, 0,45 g de antiespumante Advantage 357 (Hercules Incorporated, Wilmington DE) y 207,08 g de polímero CA1920A PAE con un contenido de sólidos del 20% (Hercules Incorporated, Wilmington DE) a un vaso de precipitados de acero inoxidable 600 ml y mezclando bien durante 2 minutos. Se añadió una cantidad de 124,56 g de harina de soja Prolia 200/90 al contenido del vaso de precipitados y la mezcla se agitó a 1.000 rpm durante 8 minutos. En este punto, se añadieron al vaso de precipitados 2,25 g de metabisulfito de sodio (>99%, ReagentPlus, Aldrich Chemical, Milwaukee WI) y la mezcla se agitó durante 2 minutos adicionales a 1.000 rpm. El pH de la mezcla se ajustó a continuación de 5,18 a 7,00 usando 5,90 g de NaOH al 50%. Esta preparación adhesiva tenía una viscosidad de 27.500 cP cuando se midió con un viscosímetro Brookfield LV usando un huso n° 4 a 6 rpm. La muestra se agitó vigorosamente a mano durante 30 segundos inmediatamente antes de la medición de la viscosidad para proporcionar un historial de cizallamiento uniforme.

Los paneles de álamo y arce de tres capas se fabricaron con el adhesivo de este ejemplo 36 en diversos momentos después de que se fabricó el adhesivo. Un conjunto de paneles se fabricó inmediatamente después de preparar el adhesivo y un segundo conjunto de paneles se fabricó tres horas después de que se preparó el adhesivo. Se usó una velocidad de dispersión de 21-22 g/pie² en la preparación de los paneles. Los paneles se prepararon usando condiciones de 10 minutos de tiempo de ensamblaje, 5 minutos de prensado en frío a 100 psi y 4 minutos de prensado en caliente a 250°F y 150 psi. Los paneles se mantuvieron en una habitación a 74°F/50% de HR durante 48 horas para acondicionar antes de la prueba. Los paneles fueron probados para el rendimiento en remojo de 3 ciclos usando el procedimiento ANSI/HPVA HP-1-2004-4.6. La prueba de remojo de 3 ciclos se realizó con 4 piezas de prueba por condición. La resistencia adhesiva al cizallamiento se midió usando el procedimiento ASTM D-906. Los valores de cizallamiento en seco son el promedio de 4 muestras de prueba y los valores de cizallamiento en húmedo son el promedio de 6 muestras. Las propiedades de las formulaciones y los paneles fabricados con ellas se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Propiedades de los paneles fabricados con adhesivo del ejemplo 36

Horas después de la preparación del adhesivo.	Tipo de panel	Prueba de resistencia al cizallamiento del adhesivo						Aprueba el remojo de 3 ciclos
		Cizallamiento en seco (psi)	SD	% tracción de madera	Cizallamiento en húmedo (psi)	SD	% tracción de madera	
0	Arce	522	53	61	241	22	3	75%
3	Arce	498	31	68	195	33	1	100%
0	Álamo	317	41	69	143	13	3	100%
3	Álamo	326	61	96	167	42	8	100%
SD significa desviación estándar								

Estos ejemplos muestran que no existe una diferencia significativa en ninguna de las propiedades del panel medidas para paneles fabricados con adhesivo fresco modificado con SMBS o adhesivo que ha envejecido durante 3 horas. Esto indica que la reacción del bisulfito con azetidinio no está alterando el rendimiento del adhesivo en estas condiciones.

Ejemplos 37-44 Formulaciones con nivel de polímero PAE variado. Con y sin SMBS

Se preparó una serie de formulaciones adhesivas con niveles variados de polímero PAE con y sin SMBS añadido (las formulaciones sin SMBS son ejemplos comparativos). Las cantidades de aditivos usadas en estas formulaciones se muestran en la tabla 9. Estas formulaciones se prepararon añadiendo agua, antiespumante Advantage 357 (Hercules Incorporated, Wilmington DE) y polímero CA1000 PAE que tiene un contenido de sólidos del 20% (Hercules Incorporated, Wilmington DE) en un vaso de precipitados de acero inoxidable de 600 ml y mezclando bien durante 2 minutos. Se añadió harina de soja Prolia 100/90 (Cargill, Minneapolis MN) al contenido del vaso de precipitados y la mezcla se agitó a 1.000 rpm durante 8 minutos. En este punto, se añadió metabisulfito de sodio (>99%, ReagentPlus, Aldrich Chemical, Milwaukee WI) al vaso de precipitados donde se indica, y la mezcla se agitó

durante 2 minutos adicionales a 1.000 rpm. El pH de la mezcla se ajustó a 8 con cal (óxido de calcio, CaO).

Tabla 9. Nivel de polímero variado

Número de ejemplo	g de agua	g de A-357 DF	g de SMBS	g de polímero CA1000 PAE	g de Prolia 100/90	g de CaO (cal)	pH	Total añadido	% de PAE/Soja
37 (Comp.)	138,95	0,30	0,00	60,00	101,05	1,00	8,17	301,30	12,5
38	139,68	0,30	1,50	59,17	99,65	2,09	8,04	302,39	12,5
39 (Comp.)	125,31	0,30	0,00	77,28	97,42	1,20	7,93	301,50	16,7
40	126,24	0,30	1,50	76,20	96,06	2,18	8,07	302,48	16,7
41 (Comp.)	115,26	0,30	0,00	90,00	94,74	1,42	7,94	301,72	20
42	116,33	0,30	1,50	88,75	93,42	2,61	8,01	302,91	20
43 (Comp.)	101,05	0,30	0,00	108,00	90,95	1,62	8,04	301,92	25
44	102,32	0,30	1,50	106,50	89,68	2,76	7,95	303,06	25

Las propiedades de estas formulaciones adhesivas se muestran en la tabla 10. La viscosidad de las formulaciones adhesivas se midió usando un viscosímetro LV usando las combinaciones de husillo/rpm mostradas en la tabla 10. Las muestras se agitaron vigorosamente a mano durante 30 segundos inmediatamente antes de la medición de la viscosidad para proporcionar un historial de cizallamiento uniforme.

Estas formulaciones adhesivas se usaron para preparar paneles de madera contrachapada de álamo de 3 capas. Los adhesivos se aplicaron a un nivel de 20-22 g por pie cuadrado a las capas de álamo. Se usó un tiempo de ensamblaje de 10 minutos con una prensa en frío de 5 minutos a 100 psi. Los paneles se prensaron a 250°F durante 4 minutos a 150 psi. Los paneles se mantuvieron en una habitación a 74°F/50% de HR durante 48 horas para acondicionar antes de la prueba. Los paneles fueron probados para el rendimiento de remojo de 3 ciclos usando el procedimiento ANSI/HPVA HP-1-2004-4.6. La prueba de remojo de 3 ciclos se realizó con 4 piezas de prueba por condición. La resistencia adhesiva al cizallamiento se midió usando el procedimiento ASTM D-906. Los valores de cizallamiento en seco son el promedio de 4 muestras de prueba y los valores de cizallamiento en húmedo son el promedio de 6 muestras. Las propiedades de las formulaciones y los paneles fabricados con ellas se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Propiedades de los ejemplos 37-44 y de los paneles de álamo de 3 capas fabricados con estas formulaciones adhesivas

Número de ejemplo de adhesivo	% de PAE/Soja	% de SMBS (en húmedo)	Viscosidad (cP)*	LV n°/RPM	pH	% de aprobación del 3° ciclo	Pruebas de resistencia al cizallamiento			
							Cizallamiento en húmedo (psi)	% de WF en seco	Cizallamiento en húmedo (psi)	% de WF en húmedo
37 (comparativo)	12,5	0,0%	>2.000.000	4/0,3	8,17	100	262	93	149	15
38	12,5	0,5%	52.800	4/6	8,04	75	306	55	120	1
39 (comparativo)	16,7	0,0%	>2.000.000	4/0,3	7,93	100	309	90	154	14
40	16,7	0,5%	56.000	4/6	8,07	100	267	61	139	7

41 (comparativo)	20	0,0%	>2.000.000	4/0,3	7,94	100	277	83	157	11
42	20	0,5%	46.000	4/6	8,01	100	280	96	136	2
43 (comparativo)	25	0,0%	1.310.000	410,3	8,04	100	344	79	182	14
44	25	0,5%	37.000	4/6	7,95	100	287	98	151	7
WF significa fallo de la madera										

Estos resultados indican que el uso de SMBS en la formulación adhesiva proporciona una disminución significativa en la viscosidad. Los valores de resistencia al cizallamiento en húmedo muestran que la presencia de SMBS en la formulación adhesiva disminuyó el valor del cizallamiento en húmedo en un 10 a 20%. Sin embargo, la resistencia en húmedo fue suficiente para pasar la prueba de remojo de 3 ciclos en todos los casos, excepto en el nivel más bajo de PAE/soja del 12,5%. Los resultados también muestran que la resistencia al cizallamiento en húmedo puede aumentarse aumentando el nivel de PAE/soja.

Ejemplos 45-48 Formulaciones modificadas con SMBS a valores de pH variados

Se prepararon una serie de formulaciones adhesivas de soja/polímero PAE modificadas con SMBS que tenían un intervalo de valores de pH. Las cantidades de aditivos usadas en estas formulaciones se muestran en la tabla 11. Estas formulaciones se prepararon añadiendo agua, antiespumante Advantage 357 (Hercules Incorporated, Wilmington DE), polímero CA1920A PAE que tiene un contenido de sólidos del 20% (Hercules Incorporated, Wilmington DE) y metabisulfito de sodio (>99%, ReagentPlus, Aldrich Chemical, Milwaukee WI) en un vaso de precipitados de acero inoxidable de 600 ml y mezclando bien durante 2 minutos. Se añadió harina de soja Prolia 200/70 (Cargill, Minneapolis MN) al contenido del vaso de precipitados y la mezcla se agitó a 1.000 rpm durante 8 minutos. En este punto, el pH se ajustó usando el ácido o la base apropiada o, de lo contrario, no se realizó ningún ajuste de pH, como en el caso del ejemplo 47.

Tabla 11. Formulaciones adhesivas con valores de pH variados

Ejemplo:	g de agua	G CA1920A	g de SMBS	g de A357	g de Prolia 200/70	Ajuste de pH	pH	Viscosidad (cP) (1)
45	115,60	80,00	0,10	0,32	84,21	Sulfúrico al 25%	3,98	31.400
46	115,60	80,00	0,10	0,32	84,21	Sulfúrico al 25%	4,55	27.000
47	99,50	80,00	0,40	0,32	84,21	Ninguno	5,43	53.500
48	97,56	80,00	0,40	0,32	84,21	NaOH al 25%	6,96	60.400
1. Todas las viscosidades se midieron con un viscosímetro RV usando un huso nº 6 a 10 rpm.								

La viscosidad de las formulaciones adhesivas se midió usando un viscosímetro RV usando un huso nº 6 a 10 rpm. Las muestras se agitaron vigorosamente a mano durante 30 segundos inmediatamente antes de la medición de la viscosidad para proporcionar un historial de cizallamiento uniforme. Se prepararon paneles de roble de tres capas usando estos ejemplos. Los adhesivos se aplicaron a un nivel de 20-22 g por pie cuadrado a las capas de álamo. Estos paneles se prepararon en condiciones de minutos cerrados de ensamblaje y sin prensado en frío. Los paneles se prensaron a 250°F durante 3 minutos a 150 psi. Los paneles se mantuvieron en una habitación a 74°F/50% de HR durante 48 horas para acondicionar antes de la prueba. Los paneles fueron probados para el rendimiento de remojo de 3 ciclos usando el procedimiento ANSI/HPVA HP-1-2004-4.6. La prueba de remojo de 3 ciclos se realizó con 4 piezas de prueba por condición. La resistencia adhesiva al cizallamiento se midió usando el procedimiento ASTM D-906. Los valores de cizallamiento en seco son el promedio de 4 muestras de prueba y los valores de cizallamiento en húmedo son el promedio de 6 muestras. Las propiedades de las formulaciones y los paneles

fabricados con ellas se muestran en la tabla 12.

Tabla 12. Propiedades adhesivas de los paneles de roble de 3 capas fabricados con los ejemplos de adhesivo 45-48

Adhesivo		Pruebas de paneles						
n° de ejemplo usado	pH	% de aprobado de 3 ciclos	Pruebas de resistencia al cizallamiento					
			Cizallamiento en húmedo (psi)	SD	% de WF en seco	SD	Cizallamiento en húmedo (psi)	% de WF en húmedo
45	3,98	0%	276	42	26	18	20	1
46	4,55	0%	324	42	29	104	48	3
47	5,43	100%	275	77	79	115	22	2
48	6,96	100%	274	45	75	115	24	9
SD significa desviación estándar WF significa fallo de la madera								

Las condiciones de fabricación del panel (sin tiempo de ensamblaje, sin prensado en frío y tiempo de prensado corto) se eligieron para este estudio con el fin de proporcionar una buena diferenciación entre las formulaciones de prueba. Estos resultados muestran que el pH puede tener un efecto muy significativo sobre las propiedades adhesivas. Las dos formulaciones adhesivas con valores de pH inferiores a 5 tuvieron puntuaciones de aprobación del 0% para la prueba de remojo de 3 ciclos. La muestra de pH 3,98 (ejemplo 45) tenía una puntuación de cizallamiento en húmedo extremadamente baja. Las formulaciones adhesivas con valores de pH superiores a 5 (ejemplo 47, pH = 5,43, sin ajuste de pH y ejemplo 48, pH 6,96) se observó una puntuación de aprobación del 100% en la prueba de remojo de 3 ciclos y los valores de adhesión en húmedo fueron 115 psi. Las diferencias de rendimiento por encima y por debajo del pH 5,0 son aún más notables cuando se considera que las muestras 47 y 48 (pH > 5) tenían un nivel cuatro veces mayor de SMBS que los ejemplos 45 y 46 (pH < 5). El aumento de la relación de polímero PAE respecto a soja mejoraría las propiedades del panel al igual que la inclusión de las etapas de ensamblaje y prensado en frío.

Ejemplo 49-56: dispersiones de soja preparadas con modificadores de la viscosidad

Se realizaron una serie de dispersiones de soja que se muestran en la tabla II usando SBS o cisteína. Estas dispersiones de soja pueden lograr sólidos totales más altos a viscosidades casi equivalentes que la dispersión elaborada sin SBS. Estas formulaciones se elaboraron añadiendo agua y el aditivo, ya sea bisulfito de sodio (obtenido de Aldrich Chemical Company, Milwaukee WI, >99% de pureza) o cisteína (obtenida de Aldrich Chemical Company, Milwaukee WI, 97% de pureza), en un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 500 ml. Los porcentajes de aditivos se basan en el peso de la harina de soja. La solución se mezcló usando un agitador aéreo y se añadió harina de soja (harina de soja desgrasada Prolia® 200/20, disponible de Cargill, Inc., Minneapolis MN) en el transcurso de 2 minutos. La mezcla se calentó a continuación a 85°C y se mantuvo en esas condiciones durante 30 minutos. A continuación se añadió urea (disponible de Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, 98% de pureza) y la dispersión se enfrió a temperatura ambiente.

La viscosidad se midió con un viscosímetro Brookfield LV DV-E usando un huso n° 4 a 20 rpm. Las muestras se agitaron vigorosamente a mano durante 30 segundos inmediatamente antes de la medición de la viscosidad para proporcionar un historial de cizallamiento uniforme para las muestras. Las propiedades de estas formulaciones se muestran en la tabla 13.

Tabla 13. Viscosidad de las dispersiones de soja/urea

Ejemplo	Sólidos totales	g de agua	g de harina de soja	g de urea	Tipo de harina de soja	% de cisteína	% de SBS	Viscosidad (cP)
49 (Comparativo)	45%	188,91	56,0	103,04	Prolia 200/20	0%	0%	8.800
50	55%	126,88	56,0	103,04	Prolia 200/20	0%	0,50%	4.680

51	55%	126,88	56,0	103,04	Prolia 200/20	0%	1%	3.690
52	60%	103,39	56,0	103,04	Prolia 200/20	0%	150%	4.260
53	55%	126,88	56,0	103,04	Prolia 200/20	0,50%	0%	5.000
54	55%	126,88	56,0	103,04	Prolia 200/20	1%	0%	4.350
55	60%	103,39	56,0	103,04	Prolia 200/20	0,50%	0%	10.450
56	60%	103,39	56,0	103,04	Prolia 200/20	1%	0%	6.380

Los resultados muestran que el uso de SBS o cisteína permite la reducción de la viscosidad tan sustancial que los sólidos de la dispersión pueden elevarse del 45% al 60% de sólidos totales y aun así mantener una viscosidad equivalente. Como alternativa, los sólidos se pueden elevar al 55% y lograr una viscosidad inferior al 45% sin el aditivo. Como se muestra en ejemplos anteriores, mayores cargas de aditivos dan mayores reducciones en la viscosidad a niveles constantes de sólidos.

Ejemplos 57-62; uso de dispersiones de soja para fabricar tableros de partículas

Se prepararon una serie de dispersiones de soja/urea de manera similar a las de los ejemplos 49 y 50. Se usaron relaciones de soja respecto a urea de 1:2, 1:3 y 1:4 y se prepararon una muestra de control y una muestra modificada con SMBS para cada relación de soja:urea. Estas dispersiones se usaron para preparar las formulaciones de tableros de partículas (PB) descritas en la tabla 14. Se usó el polímero CA1300 PAE como agente de curado. Los valores de viscosidad de las formulaciones modificadas con bisulfito fueron solo ligeramente más altos que los ejemplos comparativos a pesar de tener contenidos de sólidos de 5 a 7 puntos porcentuales mayores. Solo se usó el la pasta de revestimiento para preparar los paneles de PB. Las muestras de PB se prepararon usando un ciclo de prensado de 5 minutos a una temperatura de 170°C.

Tabla 14. Tablero de partículas fabricados con dispersiones de soja

Número de ejemplo	Soja/urea	Bisulfito	Sólidos Adhesivos	Spray G	% de carga de adhesivo	% de PAE	Humedad del tablero de montaje (%)	pH del adhesivo	Viscosidad del adhesivo (cP)	MOR a 44 PCF (psi)
57	1:2	Ninguno	41,5	148	10,8	1,8	15	6,6	2.650	1.549
58	1:2	0,5%	48,3	129	10,8	1,8	11,7	5,9	3.780	1.650
59	1:3	Ninguno	46,5	134	10,8	1,8	12,5	6,7	1.410	1.768
60	1:3	0,5%	52,6	119	10,8	1,8	10,1	5,9	2.020	1.860
61	1:4	Ninguno	50,0	125	10,8	1,8	11	6,4	1.044	1.543
62	1:4	0,5%	55,6	113	10,8	1,8	9,1	5,8	1.580	1.599

Los paneles de tableros de partículas se probaron para el módulo de ruptura (MOR) usando varias muestras tomadas del panel de prueba. El valor de MOR se normalizó a una densidad de 44 libras por pie cúbico (PCF). Los resultados se muestran en la tabla 14. No hay una diferencia significativa en los valores de MOR para los ejemplos comparativos y las formulaciones modificadas con bisulfito.

Ejemplos 63 y 64: estabilidad de la funcionalidad de azetidinio en presencia de bisulfito

A 35 g de polímero CA 1000 PAE con un contenido de sólidos del 20% (Hercules Incorporated, Wilmington DE), se le añadieron 0,45 g de metabisulfito de sodio (EMD Chemicals, Gibbstown, NJ). El pH de las muestras se ajustó a

7,7 (ejemplo 63) y 6,0 (ejemplo 64) usando NaOH al 25%. Las muestras se diluyeron a continuación al 5% en húmedo en D₂O y se analizaron por RMN. Las mismas muestras preparadas para RMN, se volvieron a analizar cada hora durante 3 horas. Los resultados se muestran en la tabla 15 y muestran que a un pH de 7,7 la concentración de azetidinio se degrada rápidamente en un 14%, mientras que la muestra a un pH de 6 solamente perdió solo un 3% en el mismo período de tiempo.

Ejemplos 65 y 66 Estabilidad de la funcionalidad de azetidinio en presencia de bisulfito

A una solución de 3,125 g de polímero Hercules CA1920A PAE que tiene un contenido de sólidos del 20% (Hercules Incorporated, Wilmington DE), y 6,875 g de agua se le añadieron 0,037 g de metabisulfito de sodio (EMD Chemicals, Gibbstown, NJ). El pH se ajustó a 7 para el ejemplo 65 y a 5 para el ejemplo 66 usando NaOH al 25%. Las muestras se diluyeron a continuación al 5% en húmedo en D₂O y se analizaron por RMN. Las mismas muestras preparadas para RMN se volvieron a analizar cada hora durante 3 horas. Los resultados se muestran en la tabla 15 y nuevamente los resultados muestran que a un pH más alto, en este caso pH 7, el azetidinio es inestable cuando el bisulfito de sodio está presente en la solución. La muestra de pH 7 perdió un 8% más de azetidinio que la muestra de pH 5 en el momento en que se analizó la muestra. Al final de las 3 horas, la muestra de pH 7 perdió un 12-13% de su azetidinio en comparación con la muestra de pH 5 que no se vio afectada por el SBS.

El siguiente procedimiento se usó para todas las mediciones de RMN en los ejemplos:

Preparación de la muestra:

- (1) Pesar ~50 mg de la resina PAE recibida en un vial de 5 cc.
- (2) Añadir ~1 cc de D₂O (solución nº 2) en el mismo vial.
- (3) Mezclar el contenido del vial con un mezclador en vórtice.
- (4) Transferir el contenido del vial a un tubo de RMN de 5 mm con una pipeta de vidrio.

Los espectros de RMN de ¹H se adquieren utilizando espectrómetros Avance BRUKER equipados con una sonda inversa de 5 mm. Una frecuencia de funcionamiento de RMN de ¹H de 400 MHz (Avance 400) o 500 MHz (Avance 500) es suficiente para la recopilación de datos. La integración electrónica de las señales apropiadas proporciona concentraciones molares de los siguientes componentes de alquilación; aminoclorhidrinas poliméricas (ACH) e iones azetidinio (AZE). Para calcular las concentraciones de cada una de estas especies, los valores integrales deben colocarse en base de (1) protón. Por ejemplo, la región espectral entre 1,72-1,25 ppm representa cuatro (4) protones de la porción adipada de la cadena principal de adipato de dietilentriamina, por lo tanto, el valor integral se divide por 4, este valor se usa como el denominador común del polímero (PCD) para el cálculo de las especies de alquilación. Los cambios químicos de estas especies se proporcionan a continuación (usando una referencia de campo de adipato de 1,5 ppm). El valor integral correspondiente de cada producto de alquilación se usa en el numerador para el cálculo; consúltense los ejemplos a continuación:

- La señal de AZE a 4,85-4,52 ppm representa 3 protones, por lo tanto, se requiere un factor de división de 3; $\text{integral de AZE} \div 3 \div \text{PCD} = \text{fracción molar de AZE}$
- La señal de ACH a 68-69 ppm representa 2 protones AZE y 1 protón ACH; $\text{integral de ACH} - (\text{señal AZE} \div 3 \times 2) \div \text{PCD} = \text{fracción molar de ACH}$

Los siguientes parámetros espectrales son condiciones experimentales estándar para ¹H. Análisis de RMN de resinas PAE-Epiclorhidrina en el Bruker Avance 400:

Temperatura	55°C
Frecuencia de resonancia	400 MHz
Nº Puntos de datos adquiridos	32K
Tiempo de adquisición	2 segundos
Ancho de barrido	8278 Hz
Cantidad de escaneos	32
Retraso de relajación	8 segundos
Ángulo de punta de pulso	90°
Programa de pulsos*	zgpr (presaturación)

ES 2 744 463 T3

Tamaño espectral procesado	32K
Función de apodización	Exponencial
Ensanchamiento de líneas	0,3 Hz

El nivel de potencia del pulso de supresión de agua es 80 - 85 dB - transmisor de ^1H de 60 vatios. El exceso de potencia atenuará las señales adyacentes - USAR EL PULSO "SUAVE"

Tabla 15. Efecto del bisulfito de sodio sobre la estabilidad del azetidinio.

			% de AZE por RMN			
Número de ejemplo	pH	Resina base	Inicial	1 h	2 h	3 h
63	7,7	47,7	38,1	34,8	33,1	33.2
64	6	47,7	47	45,7	45,4	44.9
65	7		52,6	49,8	47,9	484
66	5		60,5	60,9	59,9	604

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva que comprende
 - a) un componente proteico,
 - 5 b) un polímero funcionalizado con azetidinio, y
 - c) uno o más componentes modificadores de la viscosidad seleccionados del grupo que consiste en etanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,4-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,5-pentanoditiol, 1,5-hexanoditiol, ditiotreitól, ditioeritritol y 1-mercaptoetiléter;en la que el pH de la composición está entre 5 y 7,5;
- 10 en la que la viscosidad de la composición es menor de 150.000 mPa.s (cP) y el contenido de sólidos es mayor del 25%.
2. La composición de la reivindicación 1, donde el polímero funcionalizado con azetidinio es un polímero de amina-epiclorhidrina.
- 15 3. La composición de la reivindicación 1, donde el polímero funcionalizado con azetidinio es un polímero de poliamidoamina-epiclorhidrina (polímero PAE).
4. La composición de la reivindicación 1, donde el componente proteico es una proteína de soja.
- 20 5. La composición de la reivindicación 4, donde el polímero funcionalizado con azetidinio es un polímero PAE.
6. La composición de la reivindicación 5, en la que el componente modificador de la viscosidad es bisulfito de sodio.
- 25 7. La composición de la reivindicación 1, en la que el componente modificador de la viscosidad es bisulfito de sodio.
8. La composición de la reivindicación 1, en la que la cantidad de aditivo modificador de la viscosidad es de 1 parte de modificador por 100.000 partes de proteína a 1 parte de modificador por 10 partes de proteína.
- 30 9. La composición de la reivindicación 1, en la que el pH de la composición está entre 5 y 7.
10. La composición de la reivindicación 1, en la que el contenido de sólidos de la composición es superior al 30%.
- 35