

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 555**

51 Int. Cl.:

B27D 1/04 (2006.01)

C08K 3/28 (2006.01)

C09J 123/08 (2006.01)

C09J 189/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.08.2010 PCT/US2010/046898**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2011 WO11025911**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2010 E 10749984 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2020 EP 2470337**

54 Título: **Adhesivos estables de soja desnaturalizada con ácido/urea y métodos de preparación de los mismos**

30 Prioridad:

28.08.2009 US 237813 P

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

28.09.2020

73 Titular/es:

**SOLENIS TECHNOLOGIES CAYMAN, L.P.
(100.0%)**

**Mühlentalstrasse 38
8200 Schaffhausen, CH**

72 Inventor/es:

**BIRKELAND, MICHAEL, J. y
WESCOTT, JAMES M.**

74 Agente/Representante:

DÍAZ DE BUSTAMANTE TERMINEL, Isidro

ES 2 784 555 T3

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

DESCRIPCIÓN

Adhesivos estables de soja desnaturalizada con ácido/urea y métodos de preparación de los mismos

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona una composición y un método para fabricar un adhesivo estable combinando urea y harina de soja que ha sido desnaturalizada con ácido y sustancialmente libre de ureasa para formar un adhesivo estable de soja/urea.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Los adhesivos derivados de la harina de soja que contiene proteínas se usaron por primera vez durante la década de 1920 (véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses 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 mayoría del aceite de la semilla de soja, produciendo una harina de soja residual que posteriormente se molió en harina de soja extremadamente fina. Típicamente, se usa hexano para extraer la mayoría de los aceites no polares de las semillas de soja trituradas, aunque los métodos de extrusión/extracción también son medios adecuados para la eliminación del aceite.

Posteriormente, la harina de soja resultante, generalmente, se desnaturalizó (es decir, las estructuras secundaria, terciaria y/o cuaternaria de las proteínas se alteraron para exponer grupos funcionales polares adicionales con capacidad de unión) con un agente alcalino y, en cierta medida, se hidrolizaron (es decir, los enlaces covalentes se rompieron) para producir adhesivos para la unión de madera en condiciones secas. Sin embargo, estos primeros adhesivos de soja exhibieron resistencia al agua deficiente, limitando estrictamente su uso a aplicaciones interiores.

Además, los adhesivos de soja comunes en la técnica anterior exhiben un tiempo de empleo útil limitado. Después de solo unas pocas horas, la viscosidad y el rendimiento de la mezcla de harina de soja desnaturalizada alcalina disminuye rápidamente. Se cree que esta reducción en el rendimiento es el resultado de cierta hidrólisis de la harina de soja y la descomposición excesiva de las estructuras secundaria, terciaria y cuaternaria consideradas importantes para la formación de enlaces adhesivos y cohesivos fuertes. Por tanto, existe la necesidad de un adhesivo que demuestre un equilibrio entre exponer suficientes grupos funcionales para mejorar el rendimiento mientras se retiene suficiente estructura de proteína para mantener el rendimiento adhesivo y ofrecer estabilidad.

En la década de 1920, se desarrollaron por primera vez resinas adhesivas de fenol-formaldehído (PF) y urea-formaldehído (UF). Las resinas de fenol-formaldehído y de urea-formaldehído modificadas eran duraderas en exteriores, pero tenían altos costes de materias primas que inicialmente limitaban su uso. La Segunda Guerra Mundial contribuyó al rápido desarrollo de estos adhesivos para aplicaciones resistentes al agua y a la intemperie, incluidas las aplicaciones en exteriores. Sin embargo, los adhesivos a base de proteínas, principalmente adhesivos a base de soja que a menudo se combinaban con sangre u otras proteínas, continuaron usándose en muchas aplicaciones en interiores.

Actualmente, el contrachapado interior, la fibra aglomerada de densidad media (MDF) y la madera aglomerada (PB) se producen principalmente usando resinas de urea-formaldehído. Aunque son muy resistentes, de curado rápido y razonablemente fáciles de usar, estas resinas carecen de estabilidad hidrolítica a lo largo de la cadena principal del polímero. Esto hace que se liberen cantidades significativas de formaldehído libre de los productos terminados (y, en última instancia, sean inhalados por los ocupantes dentro del hogar). Ha habido varias acciones legislativas para impulsar la reducción de las emisiones de formaldehído cuando se usa en aplicaciones domésticas en interiores (Código de Salud y Seguridad, Título 17, Código de Regulaciones de California, Sec. 93120-93120.12, y la nueva norma nacional de los Estados Unidos - Referencia: 2010 U.S. S1660).

Los adhesivos a base de soja pueden usar harina de soja, concentrados de proteína de soja (SPC) o aislados de proteína de soja (SPI) como material de partida. Por simplicidad, la presente divulgación se refiere a todos los productos de soja que contienen más del 20 % de carbohidratos como "harina de soja". La harina de soja es menos costosa que el SPI, pero la harina de soja contiene niveles significativos de ureasa activada (una enzima que descompone la urea de forma rápida y eficiente en amoníaco), lo que requiere la necesidad de que la ureasa se desactive cuando se usa urea en el adhesivo final. Esto debe lograrse sin comprometer la relación viscosidad/sólidos o el rendimiento del producto final. La harina de soja también contiene altos niveles de carbohidratos, lo que requiere una técnica de reticulación más compleja, ya que la reticulación da como resultado una resistencia al agua mucho mejor de los adhesivos a base de soja.

El SPC contiene una mayor cantidad de proteínas que la harina de soja, pero contiene menos proteínas que el SPI. Típicamente, el SPC se produce usando un lavado con alcohol para eliminar los carbohidratos solubles.

El SPI se produce típicamente a través de un proceso de precipitación isoeléctrica. Este proceso no solo elimina los azúcares solubles sino que también elimina las proteínas más solubles de bajo peso molecular, dejando atrás principalmente proteínas de alto peso molecular que son óptimas para la adhesión, incluso sin modificaciones. Como resultado, el SPI genera un adhesivo muy fuerte con una durabilidad apreciable. Sin embargo, el SPI es bastante costoso y, por lo tanto, no es una fuente ideal de soja para los adhesivos a base de soja. Por lo tanto, existe una gran necesidad de producir adhesivos de alta calidad a partir de harina de soja.

La patente de Estados Unidos 7.252.735 de Li et al. (Li) describe la proteína de soja reticulada con una resina derivada de poliamidoamina-epiclorhidrina (PAE). Li describe estas PAE particulares, que son aditivos conocidos de resistencia en húmedo para papel, en muchas reacciones posibles con grupos funcionales de proteínas. En Li, el SPI se desnaturaliza con álcali a temperaturas cálidas y posteriormente se combina con una resina PAE adecuada para producir una unión resistente al agua. Esta solución de soja acuosa debe prepararse justo antes de la copolimerización (o liofilizarse) para permitir un tiempo de empleo útil adecuado. Li no enseña ni sugiere la importancia de desnaturalizar la soja para su uso con PAE, ya que el SPI usado en Li ya tiene un extenso historial térmico. Además, el proceso con álcali descrito por Li no es suficiente para desactivar la ureasa en la harina de soja y, por lo tanto, no es un enfoque adecuado para fabricar adhesivos de harina de soja/urea. Además, los adhesivos descritos por Li sufren, como mínimo, uno de los siguientes: alta viscosidad, bajo contenido de sólidos o estabilidad deficiente.

La patente de Estados Unidos N° 6.497.760 de Sun et al. (Sun) también enseña adhesivos a base de soja hechos de SPI como material de partida. Sun enseña que el SPI puede modificarse con urea, pero Sun no enseña ni sugiere modificar la harina de soja con urea para proporcionar un adhesivo a base de harina de soja mejorado. La urea es un desnaturalizante conocido para adhesivos que no tienen actividad de ureasa significativa, tales como SPI. Sin embargo, la urea es problemática para las harinas de soja ya que estas contienen niveles moderados a altos de actividad de ureasa. Aunque se sabe que el SPI se puede desnaturalizar con urea (véase, por ejemplo, Kinsella, J. Am. Oil Chem. Soc., marzo de 1979, 56: 244), Sun desaconseja el uso de urea con harina de soja debido a la actividad de ureasa asociada con ella.

Existe un trabajo previo muy limitado que describe cualquier método para desactivar la ureasa en la harina de soja y no existe un trabajo de este tipo que describa este enfoque particular de tratamiento con ácido.

La patente de los Estados Unidos N° 3.220.851 de Rambaud describe un método de tratamiento de semillas de soja para mejorar su calidad y usabilidad en el procesamiento de alimentos. Rambaud describe cómo cocer la soja en una solución acuosa a temperaturas que no excedan los 80 °C para eliminar los compuestos "indeseables" tales como ureasa y antitripsina de la soja. Rambaud enseña específicamente que la temperatura de 80 °C constituye un valor umbral más allá del cual la velocidad de degradación de las albúminas aumenta rápidamente y, por lo tanto, es esencial no superar este valor. Rambaud tampoco enseña ni sugiere por qué eliminar la ureasa o la antitripsina puede ser útil para las semillas de soja con respecto a su capacidad de servir como adhesivos.

Wescott (solicitud de Estados Unidos # 11/779.558) también enseña un método a temperatura más alta para tratar la soja para desactivar la ureasa. Este método, aunque eficaz en la desactivación de la ureasa, es inferior a esta invención, ya que da como resultado un aumento significativo en la viscosidad y el color en comparación con esta invención.

La patente de Estados Unidos número 7.345.136 de Wescott describe un método para desnaturalizar harina de soja en preparación para la copolimerización mediante la adición directa de formaldehído. Dicho método, si se aplica a esta invención, daría como resultado altos niveles de amoníaco y una disminución significativa del rendimiento. Como alternativa, si el método de esta invención se aplica al proceso de Wescott (7.345.136), la gelificación inmediata se realiza cuando se añade formaldehído a la harina de soja desnaturalizada. Esto es el resultado de un nivel insuficiente de desnaturalización para el proceso.

Los documentos citados durante la tramitación incluyen los documentos WO 2008/011455 A1 y WO 01/59026 A2.

RESUMEN DE LA INVENCION

Las realizaciones de la presente invención proporcionan un método de fabricación de adhesivos estables combinando harina de soja que ha sido desnaturalizada con ácido y sustancialmente libre de actividad de ureasa, y urea para formar un adhesivo estable de soja/urea. Las realizaciones de la presente invención también proporcionan una composición estable que comprende harina de soja que está desnaturalizada con ácido y sustancialmente libre de ureasa, y urea.

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona una composición adhesiva estable de acuerdo con la reivindicación 1 adjunta.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un método de fabricación de una composición adhesiva estable de acuerdo con la reivindicación 13 adjunta.

En una realización de la presente invención, la harina de soja se dispersa en agua y el pH se reduce a través del

punto isoeléctrico a un pH inferior a 4,5, preferentemente inferior a 4,0, pero superior a 2,0 y se deja agitar durante, como mínimo, 1 minuto. Esta soja desnaturalizada con ácido está entonces sustancialmente libre de ureasa según lo determinado por la estabilidad del pH después de la adición de urea (es decir, sin formación de amoníaco). Posteriormente se puede añadir urea al material a cualquier pH después de esta etapa de desnaturalización con ácido.

El pH de la composición adhesiva final, con o sin reticulante añadido puede variar de 2 a 10. Preferentemente, de 3,5-8,0. Típicamente, el pH se ajusta para controlar la velocidad de reacción o la estabilidad del adhesivo final. Se puede usar cualquier ácido o base adecuado para alterar el pH.

La desnaturalización con ácido se realiza típicamente a temperatura ambiente, pero es razonable realizar la etapa de desnaturalización a cualquier temperatura entre 5-50 °C.

El adhesivo de soja/urea puede incluir además un agente de reticulación, un polímero emulsionado, un diluyente o cualquier combinación de los mismos.

Añadir urea a la harina de soja que ha sido desnaturalizada con ácido y sustancialmente libre de ureasa produce un adhesivo de soja/urea con una o más de las siguientes propiedades: excelente estabilidad, compatibilidad, resistencia en seco o en húmedo y resistencia biológica. Además, las realizaciones de la presente invención dan como resultado adhesivos de colores mucho más claros y contenidos de sólidos significativamente más altos (25 % más altos) que los notificados previamente.

Además, las realizaciones de la presente invención usan ventajosamente harina de soja común de alto PDI de calidad de panadería, disponible a un coste mucho menor que las fuentes convencionales de proteína de soja para adhesivos. Típicamente, la harina de soja común de calidad de panadería no ofrece ninguna capacidad adhesiva apreciable a menos que se use una etapa de desnaturalización y/o un agente de reticulación. Ventajosamente, la presente invención demuestra que la urea puede usarse de manera muy efectiva para proporcionar desnaturalización y solvatación adicionales a la harina de soja desnaturalizada con ácido. Las realizaciones de la presente invención proporcionan un adhesivo estable de soja desnaturalizada con ácido/urea que exhibe propiedades mejoradas incluso sin un agente de reticulación.

De hecho, los adhesivos estables a base de harina de soja desnaturalizada con ácido de la presente invención ofrecen una excelente resistencia a ataques biológicos durante, como mínimo, varios meses.

Los novedosos métodos de realizaciones de la presente invención proporcionan adhesivos estables de soja/urea y dispersiones adhesivas que tienen varias ventajas respecto a la técnica anterior. En primer lugar, los adhesivos/dispersiones de la presente invención tienen viscosidades mucho más bajas en comparación con otros adhesivos a base de soja que contienen urea al mismo contenido de sólidos, lo que permite una fácil transferencia y aplicaciones. En segundo lugar, los adhesivos de la presente invención son de color mucho más claro. En tercer lugar, los adhesivos de la presente invención tienen un porcentaje de sólidos de soja mucho mayor; hasta un 25 % más de sólidos en comparación con los productos desnaturalizados tratados térmicamente que tienen la misma viscosidad. En cuarto lugar, los adhesivos de la presente invención demuestran una vida útil superior con ciertos agentes de reticulación.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: 12HU (ejemplo 2) frente a 12AUB (ejemplo 4) al 54 % de sólidos - viscosidad y estabilidad de la viscosidad a temperatura ambiente.

Figura 2: 12HU (ejemplo 2) frente a 12AUB (ejemplo 4) al 54% de sólidos - pH y estabilidad del pH a temperatura ambiente.

Figura 3: estabildades del pH y de la viscosidad del ejemplo 7 (11ABU-50)

Figura 4: estabilidad de la viscosidad de los ejemplos 10 (50-pMDI) y 11 (100-pMDI) a temperatura ambiente

Figura 5: curvas de velocidad de curado de los ejemplos 12, 14 y 16.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, los términos "que incluye" y "que comprende" son términos abiertos y deben interpretarse en el sentido de "que incluye, pero sin limitarse a..." Estos términos abarcan los términos más restrictivos "que consiste esencialmente en" y "que consiste en".

Como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen una referencia plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Asimismo, los términos "un" (o "una"), "uno o más" y "como mínimo uno" pueden usarse indistintamente en el presente documento. También debe observarse que los términos "que comprende", "que incluye", "caracterizado por" y "que tiene" pueden usarse

indistintamente.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen los mismos significados que los entendidos comúnmente por un experto en la materia a la que pertenece esta invención. Todas las publicaciones y patentes específicamente mencionadas en el presente documento se incorporan como referencia en su totalidad para todos los fines, incluida la descripción y divulgación de los productos químicos, instrumentos, análisis estadísticos y metodologías que se notifican en las publicaciones que podrían usarse en relación con la invención. Todas las referencias citadas en esta memoria descriptiva deben tomarse como indicativas del nivel de habilidad en la técnica. Nada en el presente documento debe interpretarse como una admisión de que la invención no tiene derecho a anteceder a dicha divulgación en virtud de una invención anterior.

La presente invención proporciona un novedoso adhesivo y una dispersión adhesiva producida combinando urea con harina de soja, donde la harina de soja ha sido desnaturalizada con ácido y sustancialmente libre de actividad de ureasa. La urea se puede añadir a la harina de soja desnaturalizada con ácido sin degradación de la urea de la urea y, por tanto, se puede producir un producto estable.

Por "estable" se entiende un adhesivo que permanece estable viscoso y en cuanto a pH durante largos períodos de tiempo a temperatura ambiente. Por "estable en cuanto a pH" se entiende que el pH se mantiene dentro de una unidad durante, como mínimo, veinte días. Por "estable viscoso" se entiende que la viscosidad Brookfield del adhesivo permanecerá dentro del 25 % de su viscosidad inicial durante 5 horas o, según lo medido después de 24 horas, permanecerá dentro del 35 % de su viscosidad inicial durante, como mínimo, 7 días.

Por "desnaturalizadas" se entiende proteínas que han perdido parte de su estructura (estructura cuaternaria, terciaria y secundaria) a través de la aplicación de algún estrés o compuesto externo, tal como, por ejemplo, el tratamiento de proteínas con ácidos o bases fuertes, altas concentraciones de sales inorgánicas, disolventes orgánicos (por ejemplo, alcohol o cloroformo) o calor. La harina de soja, cuando se desnaturaliza adecuadamente, es un excelente adhesivo. Una vez desnaturalizadas, las proteínas contenidas en la harina de soja se "desenrollan" de su estructura nativa, exponiendo así los grupos más hidrófilos de la estructura de la proteína.

Por "sustancialmente libre" se entiende que las pruebas convencionales no reconocerán ninguna cantidad significativa de ureasa presente en la harina de soja calentada, típicamente medida mediante un cambio en el pH a lo largo del tiempo. Por lo tanto, las harinas de soja que están "sustancialmente libres" de actividad de ureasa exhibirán un cambio de pH de menos de una unidad durante veinte días en presencia de urea a temperatura ambiente.

Mientras que una harina de soja que está sustancialmente libre de ureasa está desnaturalizada, una harina de soja que ha sido desnaturalizada no está necesariamente libre de ureasa. La novedad de la presente invención es que los inventores han determinado que una ligera etapa de desnaturalización con ácido es suficiente para desnaturalizar una harina de soja para hacer que la harina de soja esté sustancialmente libre de ureasa y, por lo tanto, sea útil para el adhesivo estable de soja/urea. Curiosamente, un proceso de desnaturalización con base leve o incluso extremo NO es eficaz para desactivar la ureasa.

Por "desnaturalizada con ácido" se entiende reducir el pH de la harina de soja a menos de 4,5, preferentemente a 4,0, pero no a menos de 2,0 durante un período de, como mínimo, 1 minuto.

Un aspecto de la presente invención proporciona un método para fabricar un adhesivo estable, comprendiendo el método las etapas de proporcionar una suspensión acuosa de harina de soja, reducir el pH de la harina de soja a menos de 4,5, preferentemente 4,0 o menos hasta que esté desnaturalizada y sustancialmente libre de ureasa; y añadir urea a la harina de soja, en donde se forma un adhesivo acuoso estable de soja/urea, en donde la urea está presente en la composición en una cantidad equivalente a, como máximo, cinco partes de urea en peso por cada parte en peso de harina de soja. Generalmente, la harina de soja se desnaturaliza en menos de 30 minutos, preferentemente en menos de 15 minutos. La harina de soja puede tratarse con ácido durante más de 30 minutos.

Las realizaciones de la presente invención producen adhesivos acuosos estables de soja/urea independientemente del PDI de la harina de soja utilizada. El Índice de Dispersión de Proteínas (PDI) es un medio para comparar la solubilidad de una proteína en agua, y es ampliamente utilizado en la industria de productos de semilla de soja. Una muestra de las semillas de soja se muele, se mezcla con una cantidad específica de agua y posteriormente se combinan a una velocidad específica durante un tiempo específico. El contenido de proteína de la mezcla resultante y la harina de semilla original se mide posteriormente usando una prueba de combustión, y el PDI se calcula como el porcentaje de la proteína en la mezcla dividido por el porcentaje en la harina. Por ejemplo, un PDI de 100 indica solubilidad total. El PDI se ve afectado no solo por el tipo de semilla de soja usado, sino también por los procesos de fabricación usados en la soja. Por ejemplo, el calor puede reducir el PDI de una muestra de semilla de soja. El PDI requerido de una harina de soja depende del fin que se le debe dar a las semillas de soja. La utilidad de la presente invención es que el adhesivo de soja/urea de la presente invención puede usar harina de soja con PDI alto o bajo para producir los adhesivos estables de la presente invención. La etapa de desnaturalización con ácido es tan efectiva que incluso las harinas con altos niveles de ureasa (PDI alto) son igualmente efectivas e incluso pueden preferirse en algunos casos.

Es absolutamente esencial reducir el pH de la harina de soja de la presente invención hasta que esté desnaturalizada con ácido y sustancialmente libre de ureasa. El ácido usado para tratar la harina de soja puede ser de clasificación de ácido de Bronsted o Lewis. Se prefiere el uso de ácidos minerales comunes, tales como ácido sulfúrico, nítrico, fosfórico o clorhídrico.

La harina de soja convencional desnaturalizada por calor exhibe viscosidades muy altas y bajo contenido de sólidos, lo que dificulta su transporte y almacenamiento. Los adhesivos de soja desnaturalizada con ácido/urea tiene sustancialmente más sólidos y menor viscosidad que los adhesivos de composición similar tratados térmicamente. El contenido de sólidos de los adhesivos de soja desnaturalizada/urea en algunos casos puede ser más de un 25 % mayor que los productos desnaturalizados por calor con composiciones similares mientras se mantiene una viscosidad similar.

La cantidad de urea añadida a la harina de soja depende de las necesidades del adhesivo o dispersión de soja/urea. Por ejemplo, el contenido de urea se puede ajustar para controlar las características de flujo o la temperatura de transición vítrea (T_g) del adhesivo final. Esto permite que el adhesivo/dispersión de la presente invención se seque por pulverización y se convierta en una resina adhesiva en polvo utilizable.

La urea está presente en la composición en una cantidad equivalente a, como máximo, cinco partes en peso de urea por cada parte en peso de harina de soja. En una realización, la cantidad de urea añadida a la harina de soja puede ser de aproximadamente cinco partes de urea por una parte de harina de soja (sólidos/sólidos) a aproximadamente 0,1 partes de urea por una parte de harina de soja (sólidos/sólidos); de la manera más preferente entre dos partes de urea por una parte de harina de soja a aproximadamente 0,5 partes de urea por una parte de harina de soja. La harina de soja se puede desnaturalizar con ácido antes, durante o después de la adición de la urea. Preferentemente, la harina de soja se desnaturaliza con ácido antes de la adición de urea, pero con harinas de bajo PDI, es posible invertir el orden de adición.

El adhesivo de la presente invención puede añadirse a cualquier polímero en emulsión, tal como, por ejemplo, emulsiones de acetato de polivinilo (PVAc), para producir una dispersión adhesiva estable. El polímero en emulsión se añade a un nivel del 0,1 al 80 % en peso de sólidos secos basándose en el peso de sólidos secos del adhesivo total (el adhesivo total es la formulación adhesiva, que incluye, pero sin limitación, soja, urea, cualquier reticulante añadido y cualquier diluyente añadido). Por "emulsión" se entiende una suspensión de pequeños glóbulos de un líquido en un segundo líquido donde el primer líquido no se mezclará (es decir, aceite en vinagre). Por "dispersión" se entiende un sistema adhesivo de dos fases en el que una fase se suspende en un líquido. En aras de la conveniencia, la emulsión o dispersión de la presente invención se denomina en todo este documento una "dispersión adhesiva" o "dispersión". Esto no pretende limitar el alcance de la invención, sino que simplemente es para facilitar la lectura.

Típicamente, la adición de harina de soja no modificada o harina de soja desnaturalizada con NaOH directamente a polímeros emulsionados produce resinas que tienen estabilidad y compatibilidad deficientes. Por el contrario, la adición del adhesivo estable de soja desnaturalizada con ácido/urea de la presente invención a una emulsión o polímero disperso produce una dispersión adhesiva estable y altamente compatible útil en muchas aplicaciones industriales. Además, la combinación se logra mediante técnicas simples de combinación usando tanques de mezcla comerciales, tanques o reactores delgados conocidos por un experto en la materia. La temperatura de la mezcla no se considera crítica y típicamente se emplea temperatura ambiente, aunque puede ser deseable y aceptable combinar el adhesivo estable de soja/urea de la presente invención con el polímero en emulsión o dispersado a temperaturas más altas dependiendo de las necesidades del usuario. Puede ser necesario el ajuste del pH final con ácidos o bases para garantizar una estabilidad óptima de la dispersión. Sin embargo, estos ajustes son típicamente bastante modestos y son conocidos por un experto en la materia. Por ejemplo, pueden desearse ajustes menores necesarios para la estabilidad de la emulsión o dispersión.

El adhesivo estable de soja desnaturalizada con ácido/urea de la presente invención puede usarse tal como está o puede mejorarse adicionalmente añadiendo uno o más agentes de reticulación adecuados. Los agentes de reticulación se añaden típicamente a resinas y adhesivos para proporcionar propiedades adicionales o manipular las existentes del adhesivo, tales como resistencia al agua, solubilidad, viscosidad, vida útil, propiedades elastoméricas, resistencia biológica, resistencia y similares. El papel del agente de reticulación, independientemente del tipo, es incorporar un aumento en la densidad de reticulación dentro del propio adhesivo. Esto se logra mejor con agentes de reticulación que tienen varios sitios reactivos por molécula.

El tipo y la cantidad de agente de reticulación usado en el adhesivo estable de soja desnaturalizada con ácido/urea de la presente invención depende de qué propiedades se deseen. Además, el tipo y la cantidad de agente de reticulación usado puede depender de las características de la harina de soja usada en el adhesivo.

Cualquier agente de reticulación conocido en la técnica puede usarse en el método de la presente invención. Por ejemplo, el agente de reticulación puede contener o no formaldehído. Aunque los agentes de reticulación libres de formaldehído son altamente deseables en muchas aplicaciones en interiores, los agentes de reticulación que contienen formaldehído siguen siendo aceptables para algunas aplicaciones en exteriores.

Los posibles agentes de reticulación libres de formaldehído para su uso con los adhesivos de la presente invención incluyen isocianatos tales como metildifenildiisocianato polimérico (pMDI) y hexametildiisocianato polimérico (pHMDI), aductos de amina-epiclorhidrina, resinas epoxi, de aldehído y de urea-aldehído capaces de reaccionar con harina de soja. Cuando se emplea un agente de reticulación libre de formaldehído en la invención, se usa en cantidades que varían del 0,1 al 80 % en peso seco del adhesivo seco total (el adhesivo total es la formulación adhesiva, que incluye, pero sin limitarse a, soja, urea, cualquier reticulante añadido y cualquier diluyente añadido). Un agente reticulante libre de formaldehído preferido comprende una poliamidoamina-epiclorhidrina (PAE) y se usa en cantidades que varían del 0,1 al 80 % en peso seco.

Las resinas de amina-epiclorhidrina se definen como aquellas preparadas a través de la reacción de la epiclorhidrina con compuestos con función amina. Entre estos se encuentran las resinas de poliamidoamina-epiclorhidrina (resinas PAE), polialquilenpoliamina-epiclorhidrina (resinas PAPAE) y resinas de polímero de amina-epiclorhidrina (resinas APE). Las resinas PAE incluyen resinas PAE secundarias con función de azetidinio a base de amina, tales como Kymene™ 557H, Kymene™ 557LX, Kymene™ 617, Kymene™ 624 y Hercules CA1000, todas disponibles de Hercules Incorporated, Wilmington DE, resinas con función epóxido a base de poliamida de amina terciaria y resinas PAE con función epóxido a base de poliamidourileno de amina terciaria tales como Kymene™ 450, disponible de Hercules Incorporated, Wilmington DE. Una resina PAPAE de reticulación adecuada es Kymene™ 736, disponible de Hercules Incorporated, Wilmington DE. Kymene™ 2064 es una resina APE que también está disponible de Hercules Incorporated, Wilmington DE. Estos son materiales comerciales ampliamente usados. Su química se describe en la siguiente referencia: H. H. Espy, "Alkaline-Curing Polymeric Amine-Epichlorohydrin Resins", en *Wet Strength Resins and Their Application*, L. L. Chan, Ed., TAPPI Press, Atlanta GA, págs. 13-44 (1994). También es posible usar condensados de amina-epiclorhidrina de bajo peso molecular como se describe en Coscia (patente de los Estados Unidos N° 3.494.775) como reticuladores libres de formaldehído.

Los posibles agentes de reticulación que contienen formaldehído incluyen formaldehído, fenol-formaldehído, urea-formaldehído, melamina-urea-formaldehído, fenol-resorcinol-formaldehído, melamina-formaldehído, fenol-resorcinol y cualquier combinación de los mismos. Cuando se emplean agentes de reticulación que contienen formaldehído en la invención, se usan en cantidades que varían del 1 al 80 % de la composición adhesiva total basándose en el peso seco (el adhesivo total es la formulación adhesiva, que incluye, pero sin limitarse a, soja, urea, cualquier reticulante añadido y cualquier diluyente añadido). En una realización de la invención, el agente de reticulación comprende fenol formaldehído en cantidades que varían del 1 al 80 %, en peso en seco.

Independientemente del o de los agentes de reticulación específicos usados, el agente de reticulación se añade típicamente al adhesivo de soja desnaturalizada con ácido/urea justo antes de su uso (tal como al preparar un compuesto lignocelulósico), pero se puede añadir días o incluso semanas antes de su uso en algunas situaciones.

En algunas aplicaciones, puede ser deseable añadir un diluyente para solvatar mejor, desnaturalizar más o modificar de otro modo las propiedades físicas del adhesivo/dispersión de soja desnaturalizada con ácido/urea. Los posibles diluyentes/modificadores incluyen polioles tales como glicerol, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, versión polimérica del mismo o cualquier otro monómero que contenga hidroxilo o material polimérico disponible, antiespumantes, agentes humectantes y similares que se emplean comúnmente en la técnica. También son aceptables otros diluyentes que solo sirven para extender los sólidos, tales como harinas, talcos, arcillas y similares.

Estos diluyentes/modificadores pueden incorporarse a niveles que varían del 0,1 a más del 70 % en peso del adhesivo total basándose en el peso seco de los sólidos. Estos pueden incorporarse durante cualquier etapa del proceso, incluyendo antes, durante o después de la etapa de calentamiento de desactivación de ureasa.

También se puede usar el uso de modificadores de proteína de soja tradicionales; tal como la adición de bisulfito de sodio para reducir la viscosidad mediante la reducción de los enlaces disulfuro.

El pH final de los adhesivos de soja desnaturalizada con ácido/urea de la presente invención se puede ajustar con cualquier ácido o base de Bronsted o Lewis adecuado. El pH final del adhesivo de soja desnaturalizada con ácido/urea es inferior a diez, preferentemente inferior a 7 y superior a 2,0, preferentemente superior a 3,0. En una versión, los adhesivos que tienen un pH de entre tres y siete exhiben una estabilidad y compatibilidad óptimas. Un experto en la materia comprenderá cómo manipular el pH del adhesivo (descrito en los ejemplos a continuación) y qué aplicaciones requieren un adhesivo que tenga un pH más alto o más bajo. Un aspecto único de la presente invención es el amplio intervalo de valores de pH utilizables. Típicamente, el pH final se seleccionará basándose en la aplicación o el tipo de reticulante usado. Por ejemplo, con las resinas PF y PAE, se preferirán los adhesivos de soja/urea de pH más alto y para las resinas pMDI y UF o MUF, se preferirán los adhesivos de soja/urea de pH más bajo. Aunque para dispersiones de PF, se puede preferir un pH bajo.

El método de la presente invención también puede incluir la adición de una etapa de secado por pulverización o por congelación para producir un adhesivo en polvo.

El adhesivo estable de soja/urea de la presente invención se puede usar en muchas aplicaciones industriales. Por ejemplo, el adhesivo puede aplicarse a un sustrato adecuado en cantidades que varían del 1 al 25 % en peso seco (1 parte de adhesivo seco por 100 partes de sustrato a 25 partes de adhesivo seco por 100 partes de sustrato),

preferentemente en el intervalo del 1 al 10 % en peso y de la manera más preferente en el intervalo del 2 al 8 % en peso. Los ejemplos de algunos sustratos adecuados incluyen, pero sin limitarse a, un material lignocelulósico, pasta papelerera o fibra de vidrio. El adhesivo se puede aplicar a sustratos por cualquier medio conocido en la técnica, incluyendo recubrimiento con rodillo, recubrimiento con cuchilla, extrusión, recubrimiento en cortina, máquinas de recubrimiento en espuma y máquinas de recubrimiento por pulverización tales como un aplicador de resina de disco giratorio.

Un experto en la materia entenderá cómo usar adhesivos / dispersiones de la presente invención para preparar compuestos lignocelulósicos usando referencias conocidas en el campo. Véase, por ejemplo, " Wood-based Composite Products and Panel Products", Chapter 10 of Wood Handbook - Wood as an Engineering Material, Gen. Tech. Rep. FPL-GTR-113, 463 páginas, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI (1999). Se pueden preparar varios materiales usando el adhesivo/dispersión de la invención, incluyendo madera aglomerada, paneles de fibras orientadas (OSB), paneles de obleas, fibra aglomerada (incluyendo fibra aglomerada de densidad media y alta), maderas de fibras paralelas (PSL), maderas de fibras laminadas (LSL), maderas de fibras orientada (OSL) y otros productos similares. Los materiales lignocelulósicos como madera, pasta de madera, paja (incluyendo de arroz, trigo o cebada), lino, cáñamo y bagazo pueden usarse para fabricar productos termoendurecibles a partir de la invención. El producto lignocelulósico, típicamente, se prepara mezclando el adhesivo con un sustrato en forma de polvos, partículas, fibras, astillas, fibras en escamas, obleas, rebarbados, virutas, serrín, paja, tallos o esquirlas y posteriormente prensando y calentando la combinación resultante para obtener el material curado. El contenido de humedad del material lignocelulósico debe estar en el intervalo del 2 al 20 % antes de la mezcla con el adhesivo de la presente invención.

El adhesivo de la presente invención también puede usarse para producir madera contrachapada o madera de enchapado laminada (LVL). Por ejemplo, en una realización, el adhesivo puede aplicarse sobre superficies de enchapado mediante recubrimiento con rodillo, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento en cortina o pulverización. Luego se coloca una pluralidad de enchapados para formar láminas de grosor requerido. Posteriormente, las alfombras o láminas se colocan en una prensa (por ejemplo, una platina), generalmente se calientan y se comprimen para lograr la consolidación y el curado de los materiales en un panel. La fibra aglomerada se puede hacer mediante el método de afieltrado en húmedo/prensado en húmedo, el método de afieltrado en seco/prensado en seco, o el método de afieltrado en húmedo/prensado en seco.

Además de los sustratos lignocelulósicos, los adhesivos de la presente invención pueden usarse con sustratos tales como plásticos, lana de vidrio, fibra de vidrio, otros materiales inorgánicos y combinaciones de los mismos.

Los siguientes ejemplos, por supuesto, se ofrecen solo con fines ilustrativos, y no pretenden limitar el alcance de la presente invención de ninguna manera. De hecho, diversas modificaciones de la invención, además de las mostradas y descritas en el presente documento, resultarán evidentes para los expertos en la materia a partir de la descripción anterior y los siguientes ejemplos, y están dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos y metodologías de evaluación.

Se evaluaron las siguientes características de los adhesivos de harina de soja desnaturalizada con ácido/urea:

1) Propiedades físicas - viscosidad Brookfield (RV a 10 RPM en todos los casos) con la selección del husillo dependiendo de la viscosidad del producto, el pH y la estabilidad a temperatura ambiente (viscosidad y biológico, según lo determinado por el inicio obvio de la pudrición o el estropeo de la soja de manera similar a la leche). Para reducir el impacto de un aumento temporal de la viscosidad debido a, a menudo, la naturaleza tixotrópica de los adhesivos de soja, el adhesivo se agita rápidamente durante 30 segundos antes de cualquier medición de viscosidad.

2) Desarrollo de resistencia en seco - resistencia a la cizalladura de dos capas prensadas utilizando el Sistema de Evaluación de Unión Automático (ABES) de AES, Inc. Esto se utiliza para determinar la resistencia de la unión adhesiva desarrollada a lo largo del tiempo bajo tiempos/temperaturas de prensado específicos. En todos los ejemplos se usaron 120 °C. Los resultados se representan gráficamente en relación con el tiempo de prensado para determinar el desarrollo de resistencia relativa de diferentes adhesivos en función del tiempo. Las muestras se preparan y se prueban de acuerdo con el procedimiento ABES.

3) Resistencia de la unión adhesiva - según lo determinado por el siguiente procedimiento ABES: *Procedimiento ABES*.

Preparación de la muestra: las muestras de madera se estamparon usando el aparato de estampado del Sistema de Evaluación de Unión Automático (ABES) de enchapados de arce de modo que las dimensiones finales fueron de 11,7 cm a lo largo del grano, 2,0 cm perpendicular al grano y 0,08 cm de grosor. El adhesivo a analizar se aplicó a un extremo de la muestra de modo que se cubriera toda el área de solapamiento, que generalmente está en el intervalo de 3,8 a 4,2 mg/cm² en húmedo. Posteriormente, la muestra se unió a un segundo enchapado (tiempo abierto de menos de 15 segundos para garantizar una transferencia excelente) y se colocó en la unidad ABES de modo que el área de solapamiento de las muestras unidas fuera de 1,0 cm por 2,0 cm. A menos que se

indique lo contrario, todas las muestras se prensaron durante 2,0 minutos a 120 °C, con 9,1 kg/cm² de presión. Todas las muestras unidas se dejaron acondicionar durante, como mínimo, 48 horas en un ambiente controlado a 22 °C y un 50 % de humedad relativa.

Prueba de resistencia: para cada resina, se prepararon diez muestras de la manera descrita anteriormente. Después del acondicionamiento, cinco de las diez muestras se analizaron usando el instrumento ABES en estado seco. Se registró la carga máxima tras la rotura de la muestra. Estas se denominaron muestras de resistencia en seco. Las cinco muestras restantes se colocaron en un baño de agua a 22 °C durante cuatro horas. Las muestras se retiraron del baño de agua y se analizaron inmediatamente de la manera descrita anteriormente. Estas muestras se denominaron muestras húmedas. Para cada resina, el valor notificado es un promedio de las cinco muestras. El error notificado es la desviación estándar. Los coeficientes de variación típicos (COV) para este método son de aproximadamente el 15 % para las evaluaciones en seco y en húmedo; esto se considera excelente a la luz de la variabilidad dentro de la propia madera.

4) Procedimiento de madera aglomerada: el propósito de este procedimiento es describir el proceso aprobado para preparar madera aglomerada usando un mezclador rotativo de 48" de diámetro con un atomizador de aire con una prensa calentada por vapor de 50" x 50". La densidad diana y el grosor de estos paneles fue de 46 PCF con un grosor de 3/4". La relación cara respecto a alma fue de 40/60. La pasta fue una mezcla de varias especies occidentales (Roseburg Forest Products, 1,5-4,0 % MC). Se siguió el siguiente procedimiento para preparar la madera aglomerada: pesar la pasta de la cara en un recipiente aprobado y cargarla en el tambor del mezclador de 48" de diámetro. Pesar la resina de modo que se use un 7,0 % de resina sólida respecto a pasta seca (0,0 g más cercano) y verterla en el embudo unido al conjunto de rociado del mezclador. Encender el aire del atomizador y ajústelo a 40 psi. Rociar hasta que toda la resina/aditivo haya salido del embudo y la manguera. Permitir que el mezclador gire durante, como mínimo, 5 minutos para distribuir la resina atomizada restante. Retirar la pasta del mezclador y colocarla en un recipiente bien etiquetado. Tomar el contenido de humedad de esta pasta resinada. Repetir para la capa del alma y con una carga calculada del 7,0 % de resina seca respecto a madera seca. Colocar el papel desprendible en una placa para prensado de laboratorio y una caja de formación de 22" X 22" en la parte superior del papel desprendible. Pesar la pasta para la capa de primera cara al Og más cercano. Formar la capa de cara extendiendo manualmente la pasta a través de la placa para prensado con un peine de dientes anchos para distribuir uniformemente la pasta. Es importante que la capa se extienda lo más uniformemente posible para evitar problemas de distribución de densidad. Pesar la pasta del alma al Og más cercano (capa intermedia). Formar la capa de alma extendiendo manualmente la pasta a través de la parte superior de la capa de cara usando un peine de dientes anchos para distribuir uniformemente la pasta. Es importante que la capa se extienda lo más uniformemente posible para evitar problemas de distribución de densidad. Pesar la pasta para la última capa de cara al Og más cercano. Formar la capa de cara extendiendo manualmente la pasta a través de la parte superior de la capa de alma usando un peine de dientes anchos para distribuir uniformemente el material. Es importante que la capa se extienda lo más uniformemente posible para evitar problemas de distribución de densidad. Colocar la cubierta dentro de la caja de formación en la parte superior de la alfombra formada por 3 capas y presionar manualmente hacia abajo con firmeza durante 15 segundos. Mientras se sigue presionando la cubierta, levantar con cuidado la caja de formación para exponer la alfombra. Posteriormente retirar con cuidado la cubierta. Colocar el segundo trozo de papel desprendible (con el lado brillante hacia abajo) y la placa para prensado sobre la alfombra formada. Colocar la alfombra formada en el área de carga de la prensa y deslizarla al interior de la prensa con un palo de empuje. Verificar que la temperatura de las platinas de prensado sea de 170 °C. Presionar los botones CERRAR y CONFIRMAR CIERRE simultáneamente en el sistema PressMAN™ (como lo SUMINISTRA el Alberta Research Council). La prensa debe comenzar su ciclo. Mantener el grosor de manera que el alma esté por encima de 100 °C durante 60 segundos, medido con la sonda de temperatura/presión PressMAN™. Una vez que se haya alcanzado el tiempo a la temperatura, mover el ciclo a la fase de desgasificación y presionar abrir una vez que se haya completado el ciclo completo. Retirar el tablero inmediatamente con un palo de empuje. Colocar los paneles en una caja aislada (caja caliente) durante 24 horas. Retirar los tableros de la caja caliente y recortarlos a 20" x 20". Calcular la densidad de cada tablero midiendo el grosor del tablero en cada esquina aproximadamente a 2" desde los bordes y en un punto en el medio. Obtener un grosor promedio usando estos valores y calcular el volumen del tablero. Pesar el tablero para obtener la masa y calcular la densidad como masa/volumen en unidades de lb/pie³. Etiquetar y cortar los tableros para muestras de modo que cada panel produzca cinco muestras MOR/MOE y ocho muestras de unión interna (IB). Acondicionar todas las muestras de prueba durante, como mínimo, 48 horas en una habitación ambientalmente controlada a 80 °F y el 30 % de humedad relativa antes de la prueba.

Las materias primas para estos ejemplos son las siguientes: Harina de soja: Harina de soja-90 suministrada por Cargill (Minneapolis, MN) 90 PDI, malla 200; Harina de soja-TS suministrada por ADM (Decatur, IL) 20 PDI, malla 100, Urea (calidad comercial) comprada a Univar; PAE, Hercules CA 1300, suministrada por Hercules, pH 3,5, sólidos = 30 %; el pMDI fue Rubunate™ FC3345, Huntsman International, Woodlands, TX; Agente antiespumante Advantage™ 357, suministrado por Hercules Incorporated. PVAc: Duracet suministró a Franklin.

Los ejemplos se enumeran en tablas y figuras de acuerdo con la siguiente nomenclatura: soja: nivel de urea (12 = 1 parte de soja por 2 partes de urea), orden de uso de etapas del proceso: H = calor, A = adición de ácido, B = adición

de base, U = adición de urea, por último se proporciona el % de sólidos teóricos. Por ejemplo, 12AUB-54 representa un producto que tiene 1 parte de soja por 2 partes de urea y se produjo mediante la adición de ácido, seguido de urea, luego base y se produjo al 54 % de sólidos teóricos.

Ejemplo 1. Ejemplo comparativo nº 1: adhesivo de soja no desnaturalizada/urea (11U-26)

La harina de soja cuando se combina en agua contiene una cantidad significativa de ureasa activa que reacciona rápidamente con la urea para producir amoníaco. El amoníaco se observa a través de un rápido aumento del pH a un pH de aproximadamente 9 y posteriormente por la liberación de amoníaco gaseoso del sistema. En un ejemplo, se preparó una solución al 15 % de Harina de soja-90 a temperatura ambiente con un pH de 6,2. Se añadió urea en una cantidad aproximada de 1 parte de urea por 1 parte de harina de soja y el pH aumentó a 8,90 en menos de 10 minutos. Después de 20 minutos, el pH fue de 9,2 con un olor a amoníaco muy fuerte. Esta muestra no es estable y no se considera aceptable.

Ejemplo 2 Ejemplo comparativo nº 2: adhesivo de soja desnaturalizada por calor/urea (12HU-54)

La harina de soja se desnaturalizó por calor y posteriormente se combinó con urea para producir productos acuosos estables de soja/urea según el método descrito por Wescott (solicitud de Estados Unidos Nº 11/779.558). La fórmula usada para este experimento se proporciona en la tabla 1.

Procedimiento de preparación: se cargó agua en un matraz de fondo redondo de tres bocas equipado con una manta calefactora, un controlador de temperatura, un condensador de reflujo y un agitador mecánico. El bisulfito de sodio se añadió al agua a temperatura ambiente seguido de la adición de la harina de soja durante un período de cinco minutos. La mezcla se agitó durante cinco minutos hasta homogeneidad y posteriormente se calentó a una temperatura desnaturalizante de 82 °C durante treinta minutos. La reacción se mantuvo a la temperatura establecida +/- 1,0 °C durante una hora con agitación, momento en el que se eliminó el calor y se añadió la urea a la soja desnaturalizada por calor y se mantuvo durante 15 minutos adicionales con agitación. La adición de la urea enfrió el adhesivo de soja a 44 °C. La reacción se enfrió adicionalmente a 25 °C en un baño de hielo/agua y se almacenó para su uso en botellas de plástico a temperatura ambiente.

Tabla 1

Fórmula para el ejemplo 2				
Secuencia	Ingrediente	Cantidad (g)	Sólidos (g)	% respecto a soja
01	Agua	563,2	0	
02	Bisulfito de sodio	1,12	1,12	0,50
03	Harina de soja-TS	236,8	225,0	
04	Urea	450,0	450,0	200
Totales		1251,1	676,1	
% de sólidos			54,0	
CC: pH = 6,91, viscosidad = 5320 cP (con husillo nº 5)				

Ejemplo 3. Adhesivo de soja desnaturalizada con ácido/urea = 1:2 al 54 % de sólidos totales (12AU-54)

La harina de soja se desnaturalizó con ácido y posteriormente se combinó con urea para producir un producto acuoso estable de soja/urea. La fórmula usada para este experimento se proporciona en la tabla 2.

Procedimiento de preparación: se cargó agua en un matraz de fondo redondo de tres bocas equipado con un agitador mecánico elevado. El bisulfito de sodio se añadió al agua a temperatura ambiente seguido de la adición de la harina de soja durante un período de cinco minutos. La mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente (viscosidad = 2800 cP con RV nº 5, pH = 6,03). El ácido (ácido sulfúrico al 50 %) se añadió posteriormente gota a gota a la mezcla en agitación rápida hasta que se alcanzó un pH de 3,0 (denominado pH desnaturalizado con ácido) y, posteriormente, se mantuvo durante 30 minutos adicionales. Posteriormente se añadió rápidamente la urea a la mezcla de soja desnaturalizada con ácido en agitación rápida y se dejó agitar durante 5 minutos. La adición de la urea enfrió el adhesivo de soja; por tanto el adhesivo se calentó a 25 °C con un baño de agua y se almacenó para su uso en botellas de plástico mientras se mantenía a temperatura ambiente. El producto era un producto muy homogéneo, de color tostado claro y cremoso que tenía algo de espuma presente en la parte superior.

Tabla 2

Fórmula para el ejemplo 3				
Secuencia	Ingrediente	Cantidad (g)	Sólidos (g)	% respecto a soja
01	Agua	563,2	0	
02	Bisulfito de sodio	1,12	1,12	0,50
03	Harina de Soja-90	236,8	225,0	
04	H ₂ SO ₄ (50 %)	22,7	11,3	5,0
05	Urea	450,0	450,0	200
Totales		1273,8	687,4	
% de sólidos			54,0	
Propiedades finales: pH = 3,92, viscosidad = 2180 cP (husillo nº 4)				

Ejemplo 4. Adhesivo de soja desnaturalizada con ácido/urea = 1:2 al 54% de sólidos totales (12AUB-54)

A la resina producida en el ejemplo 3, se añadió lentamente una base (NaOH al 50 %) al adhesivo en agitación rápida para elevar el pH a 7.

Tabla 3

Fórmula para el ejemplo 4				
Secuencia	Ingrediente	Cantidad (g)	Sólidos (g)	% respecto a soja
01	Ejemplo 3	630	340,2	
02	NaOH (50 %)	18,2	9,1	2,7
Totales		648,2	349,3	
% de sólidos			53,9	
Propiedades finales: pH = 7,07, viscosidad = 1820 cP (husillo nº 4)				

Análisis del ejemplo 4 y comparación con el ejemplo 2

Los productos producidos en los ejemplos 2 y 4 son muy similares en composición. El 12AUB-54 (Ejemplo 4) de esta invención es significativamente menor en viscosidad que el ejemplo de control 2. Ambos muestran una excelente estabilidad del pH a lo largo del tiempo, lo que indica que las resinas están significativamente libres de ureasa en ambos ejemplos. La capacidad de producir dicho producto sin el uso de calor es una mejora significativa en la tecnología adhesiva. Además, el color del 12AUB es mucho más claro que el del 12HU de control. Las figuras 1 y 2 (junto con las tablas 4 y 5) demuestran la menor viscosidad del ejemplo 4 desnaturalizado con ácido, así como la excelente estabilidad (tanto de pH como de viscosidad) lograda por ambos procesos. La excelente estabilidad del pH es indicativa de un adhesivo de soja que está significativamente libre de ureasa. Cabe destacar que la disminución inicial en la viscosidad observada con la resina del ejemplo 4 (12AUB) puede atribuirse a una reducción en la formación de espuma observada durante los primeros días. Una vez que desapareció la formación de espuma, la viscosidad fue excepcionalmente estable y la viscosidad fue solo el 20 % del ejemplo de control.

Tabla 4

pH y viscosidad de 12HU (ejemplo 2)		
Días	Viscosidad (cP)	pH
0	5080	6,91
1	6400	6,44
4	7000	6,32
5	6880	6,68
6	6840	6,68
7	6640	6,63
8	7280	6,57
12	7720	6,54
15	5120	6,39

Tabla 5

pH y viscosidad de 12AUB (ejemplo 4)		
Días	Viscosidad (cP)	pH
0,0	1820	7,07
0,04	1680	6,86
1,0	1460	6,76
4,0	1100	7,01
5,0	860	7,18
6,0	800	7,32
7,0	820	7,33
8,0	860	7,24
12,0	880	7,27
15,0	960	7,19

5 Ejemplo 5. Adhesivo de soja desnaturalizada con ácido/urea = 1:2 al 60 % de sólidos totales (12AUB-60)

El proceso de desnaturalización con ácido proporciona productos que son significativamente más bajos en viscosidad que con la desnaturalización por calor usada anteriormente. Esto permite que se produzcan productos con sólidos finales aún más altos. En este ejemplo, se prepara un adhesivo con un 60 % de sólidos de una manera similar a la descrita en los ejemplos 2 y 3. Una muestra similar con un 60 % de sólidos del adhesivo tratado térmicamente era tan viscosa que no podía ser agitada. En este ejemplo, se añadió Advantage357 para reducir la tendencia a la formación de espuma que se observa a menudo al mezclar harina de soja. El pH desnaturalizado con ácido para este ejemplo fue 3,5.

Tabla 6

Fórmula para el ejemplo 5				
Secuencia	Ingrediente	Cantidad (g)	Sólidos (g)	% respecto a soja
01	Agua	486,8		
02	Bisulfito de sodio	2,5	2,5	1,00
03	Adv. 357	0,75	0,75	
04	Harina de soja-90	263,2	250,0	
05	H ₂ SO ₄ (50 %)	28,7	14,3	5,7
06	Urea	500,0	500,0	200
07	NaOH (50 %)	23,2	11,6	4,6
Totales		1305,2	779,2	
% de sólidos			59,7	
Propiedades finales: pH = 7,04, viscosidad = 2340 cP (husillo nº 4)				

Ejemplo 6. Adhesivo de soja desnaturalizada con ácido/urea = 1:2 al 60 % de sólidos totales (12ABU-60)

Se ha demostrado que el orden de adición de la urea o la base es significativo para afectar la viscosidad final. En este ejemplo, se produjo un adhesivo similar al del ejemplo 5, pero en este ejemplo la base se añadió a la soja desnaturalizada con ácido ANTES de la urea. El pH desnaturalizado con ácido para este ejemplo fue 3,5.

Tabla 7

Fórmula para el ejemplo 6				
Secuencia	Ingrediente	Cantidad (g)	Sólidos (g)	% respecto a soja
01	Agua	486,8		
02	Bisulfito de sodio	2,5	2,5	1,00
03	Adv. 357	0,75	0,75	
04	Harina de soja-90	263,2	250,0	
05	H ₂ SO ₄ (50 %)	31,6	15,8	6,3
06	NaOH (50%)	21,1	10,5	4,2
07	Urea	500,0	500,0	200
Totales		1306,0	781,6	
% de sólidos			59,8	
Propiedades finales: pH = 7,37, viscosidad = 1420 cP (husillo nº 4)				

La comparación del ejemplo 6 con el ejemplo 5 muestra que cuando se añade la urea después de la base, el producto final tendrá una viscosidad aún menor; 1420 cP frente a 2340.

Ejemplo 7. Adhesivo de soja desnaturalizada con ácido/urea = 1:1 al 50 % de sólidos totales (11ABU-50)

La capacidad de producir un adhesivo con sólidos más altos, en relación con el proceso tradicional de tratamiento térmico, también ofrece el lujo de producir adhesivos con mayor contenido de soja y menor contenido de urea. Esto puede ser beneficioso en propiedades y rendimiento. En este ejemplo, la relación soja:urea se incrementó a 1:1. El

proceso usado fue idéntico al descrito en el ejemplo 6. El pH desnaturalizado con ácido para este ejemplo fue 3,5.

Tabla 8

Fórmula para el ejemplo 7				
Secuencia	Ingrediente	Cantidad (g)	Sólidos (g)	% respecto a soja
01	Agua	608,6		
02	Bisulfito de sodio	3,12	3,12	1,0
03	Adv. 357	0,93	0,93	
04	Harina de soja-90	328,9	312,5	
05	H ₂ SO ₄ (50 %)	32,5	16,2	5,2
06	NaOH (50 %)	25,2	12,6	4,0
07	Urea	312,5	312,5	100
Totales		1311,8	657,9	
% de sólidos			50,1	
Propiedades finales: pH = 6,36, viscosidad = 7880 cP (husillo nº 5)				

- 5 Las estabilidades del pH y de la viscosidad del ejemplo 7 con alto contenido de soja se muestran en la figura 3 y la tabla 9. Estos resultados demuestran además la excelente practicidad y simplicidad de este proceso para producir adhesivos estables de soja/urea que están significativamente libres de actividad de ureasa.

Tabla 9

pH y viscosidad de 11ABU-50 (ejemplo 7)		
Días	Viscosidad (cP)	pH
0	7880	6,38
1	8120	6,19
2	6640	6,32
3	7320	6,14
7	7600	6,18
10	6360	6,39

Ejemplo 8. Adhesivo de soja desnaturalizada con ácido/urea = 1:1 al 40 % de sólidos totales (11AU-40)

- 10 En algunas formulaciones, pueden ser deseables viscosidades muy bajas y alto contenido de soja. Además, la necesidad de un producto de pH más bajo puede ser necesaria si se seleccionan ciertos reticuladores sensibles a la base. En este ejemplo, se preparó un producto con menos sólidos (40 %) y se eliminó la etapa de la base. El proceso usado fue similar al descrito en el ejemplo 3. El pH desnaturalizado con ácido para este ejemplo fue 3,0.

Tabla 10

Fórmula para el ejemplo 6				
Secuencia	Ingrediente	Cantidad (g)	Sólidos (g)	% respecto a soja
01	Agua	344,2		
02	Bisulfito de sodio	1,15	1,15	
03	Adv. 357	0,50	0,50	
04	Harina de soja-90	121,0	115,0	
05	H ₂ SO ₄ (50 %)	14,0	7,0	6,1
06	Urea	115,0	115,0	
Totales		595,85	238,7	
% de sólidos			40,1	
Propiedades finales: pH = 3,51, viscosidad = 600 cP (husillo nº 5)				

Incorporación de reticulación y rendimiento adhesivo

- 5 Los ejemplos 3 a 8 describen el proceso para producir novedosos adhesivos de soja desnaturalizada con ácido/urea. Los ejemplos 9-11 demuestran la eficacia de añadir reticuladores, PAE y pMDI respetuosamente a estos adhesivos para mejorar el rendimiento. Los ejemplos 12-17 demuestran la resistencia adhesiva de estos adhesivos de soja desnaturalizada con ácido/urea con y sin adición de agente de reticulación usando la evaluación de resistencia en seco y en húmedo de ABES descrita.

Ejemplos 9-11. Adhesivo de soja desnaturalizada con ácido/urea combinado con PAE o pMDI

- 10 El agente de reticulación, PAE (CA-1300) o pMDI, se añadió en partes secas de reticulante a 100 partes de adhesivo seco de soja/urea a temperatura ambiente, con agitación moderada en un vaso de precipitados de 150 ml usando una cuchilla mezcladora Jiffy y un agitador elevado. Después de que se añadió el agente de reticulación, la mezcla se dejó agitar durante 1-5 minutos con agitación moderada.

Tabla 11

Adhesivos de soja desnaturalizada con ácido/urea combinados con agentes de reticulación						
Ejemplo	Adh. Base	Ej. Adh.	Reticulante (pph)	Sólidos (%)	pH	Visc. (cP)
9	11ABU-50	7	PAE (20)	45,0	5,9	2.560
10	11AU-40	8	pMDI (50)	50,0	3,4	1.500
11	11AU-40	8	pMDI (100)	57,1	-	2.000

- 15 Se observó que la estabilidad de la viscosidad del ejemplo 9 era excelente durante varias horas, como se esperaba de las mezclas de PAE-soja anteriores, y la estabilidad de la viscosidad de los ejemplos 10 y 11 se muestra en la figura 4 y la tabla 12. Se espera que el uso de pMDI con un sistema acuoso compatible sea muy reactivo y la estabilidad de la viscosidad mostrada en estos ejemplos se considera muy aceptable para aplicaciones de mezcla y uso. Para resinas desnaturalizadas por calor, similares al ejemplo 2, la estabilidad es inferior a 5 minutos antes de que ocurra la gelificación completa.
- 20

Tabla 12

Estabilidad de la viscosidad del ejemplo 10 (50-pMDI) y el ejemplo 11 (100-pMDI)		
	50-pMDI	100-pMDI
1	1500	2000
6	1500	2500
11	1500	2900
21	1900	4300
31	2400	6100
46	3400	11600

Ejemplo 12-17. Adhesivo de soja desnaturalizada con ácido/urea combinado con PAE y pMDI

Tabla 13

Resistencia de adhesivos con y sin agentes de reticulación					
				Resistencia ABES (N)	
Ejemplo	Adh.	Ej. Adh.	Reticulante (pph)	SECO	HÚMEDO
12	12HU	2	PAE (20)	593	263
13	12AUB	4	0	194	0
14		4	PAE (20)	574	199
15	11ABU	7	0	342	0
16		7	PAE (20)	589	208
17		7	pMDI (67)	672	327

5

Los resultados de la tabla 13 muestran que todos los adhesivos evaluados mostraron resistencias de unión en seco buenas a excelentes. Sin embargo, en todos los adhesivos de base, se requería la adición de un reticulante para proporcionar una resistencia en húmedo apreciable según el método ABES. Curiosamente, la adición de pMDI mostró la mayor mejora en la resistencia en húmedo, tal vez debido a una mayor cantidad de reticulante que se añade.

10

La velocidad de curado, medida con el procedimiento de desarrollo de resistencia ABES, muestra el desarrollo de la resistencia de unión a lo largo del tiempo cuando se somete a calor en una prensa. La figura 5 (con los datos en la tabla 14) muestra una comparación de los ejemplos 12, 14 y 16. Los ejemplos 12 y 14 siguen una tendencia similar, sugiriendo una reactividad comparable entre los dos productos, mientras que el ejemplo 16 presentan la capacidad de producir adhesivos que contienen más soja a un contenido de sólidos apreciablemente más alto (50 % para el proceso desnaturalizado con ácido frente a 38 % para el proceso desnaturalizado por calor) y cómo esto da como resultado un curado más rápido (resistencia después de solo 10 segundos de tiempo de prensado) para producir adhesivos termoendurecibles.

15

Tabla 14

Curvas de velocidad de curado ABES			
	Resistencia ABES (N)		
	Ej. 12	Ej. 14	Ej. 16
0	0	0	0
10	95	41	190
30	425	358	468
60	476	470	547
90	573	495	540
120	484	469	562
180	625	512	587

En los ejemplos 18-20 se produjeron adhesivos para hacer paneles de madera aglomerada. Los paneles producidos son los ejemplos 21 y 22. Los paneles de madera aglomerada de los ejemplos 21 y 22 se hicieron siguiendo el "Procedimiento de madera aglomerada" descrito anteriormente. Esto demuestra la utilidad de la tecnología.

Ejemplo 18 - Producto comparativo mediante "desnaturalización por calor"

La producción de 11HU-30PAE se realizó de la siguiente manera. La PAE usada fue CA1300. Esto se produjo mediante el procedimiento descrito previamente por Wescott (solicitud de Estados Unidos nº 11/779.558).

Tabla 15: fórmula para el ejemplo 18

Secuencia	Ingrediente	Cantidad (g)	Sólidos (g)	% respecto a soja + diluyente
01	CA1300	203,9	61,2	30,2
02	Agua	299,5		
03	NaHSO ₃	0,5	0,5	
04	Harina de soja-TS	106,6	101,3	
05	Urea	101,3	101,3	
Totales		711,8	264,3	
% de sólidos			37,1	

Se combinó agua con harina de soja-TS (harina de soja tostada) en un matraz de fondo redondo de tres bocas con agitación elevada, termopar y condensador. La mezcla se calentó a 83 ± 1 °C y se mantuvo durante 60 minutos. Posteriormente se retiró la reacción del calor y se añadió urea, dando como resultado un enfriamiento rápido a 50 °C. La mezcla se mantuvo a 50 °C durante 15 minutos y posteriormente se enfrió a temperatura ambiente en un baño de hielo/agua. Posterior se añadió la PAE (CA1300) y la mezcla se agitó durante 15 minutos y se usó inmediatamente. El adhesivo final tenía las siguientes propiedades:

pH: 6,17

Ejemplo 19 - Producto desnaturalizado con ácido

La producción de 11AU-30PAE se realizó de la siguiente manera. La PAE usada fue CA1300.

Tabla 16

Fórmula para el ejemplo 19				
Secuencia	Ingrediente	Cantidad (g)	Sólidos (g)	% respecto a soja + diluyente
01	CA1300	197,5	59,3	30,7
02	Agua	230,0		
03	NaHSO ₃	1,0	1,0	
04	Harina de soja-90	101,6	96,5	
05	H ₂ SO ₄ al 46,5 %	9,7	4,5	
06	Urea	96,5	96,5	
Totales		636,3	257,8	
% de sólidos			40,5	

Se combinó agua con SMBS (modificador de la viscosidad) y harina de soja 90 (harina de soja sin tostar) en un vaso de precipitados de metal con agitación elevada. Se añadió ácido sulfúrico y la mezcla se agitó durante 30 minutos. La urea se añadió a la mezcla, el producto se agitó durante 30 minutos. Posteriormente se añadió la PAE (CA1300) y la mezcla se agitó durante 15 minutos y se usó inmediatamente. El adhesivo final tenía las siguientes propiedades:

pH: 4,04

Viscosidad (RVT n° 5 10 RPM): 6140 cP

Ejemplo 20 - Producto no desnaturalizado que no contiene urea (para su uso como resina del alma)

La producción de 12G-20PAE se realizó de la siguiente manera. La PAE usada fue CA1300. (Referencia Brady - solicitud de patente de Estados Unidos Número de serie 12/287.394).

Tabla 17

Fórmula para el ejemplo 20				
Secuencia	Ingrediente	Cantidad (g)	Sólidos (g)	% respecto a soja + diluyente
01	CA1300	213,6	64,1	20,0
02	Agua	159,5		
03	Harina de soja-20	112,4	106,8	
04	Glicerol	213,6	213,6	
Totales		699,1	384,5	
% de sólidos			55,0	

Se combinó agua con Harina de soja-20 (harina de soja tostada) en un matraz de fondo redondo de tres bocas con agitación elevada. La mezcla se agitó durante 30 minutos. Posteriormente se añadió la PAE (CA1300) y la mezcla se agitó durante 15 minutos y se usó inmediatamente. El adhesivo final tenía las siguientes propiedades:

pH: 6,08

Viscosidad (RVT n° 3 10 RPM): 1850 cP

Ejemplos 21 y 22:

Se fabricaron y probaron dos paneles de madera aglomerada de laboratorio usando el procedimiento de madera aglomerada descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la tabla 18. Estos paneles habían usado el

ejemplo 18 o el ejemplo 19 como adhesivo de cara y ambos usaron el ejemplo 20 como adhesivo de alma. Estos paneles mostraron excelentes características de rendimiento y curado rápido. Los paneles mostraron excelentes valores MOR y MOE y modestos valores de unión interna (IB). El MOR, típicamente dominado por el adhesivo de cara, muestra que el producto tratado con ácido produce mejores propiedades (tanto de resistencia como de sólidos/viscosidad) que el producto desnaturalizado por calor, lo que aumenta la utilidad de la invención. Además, el producto tratado con ácido (ejemplo 19) tenía un color significativamente más claro. Estos paneles son excelentes prototipos de madera aglomerada sin formaldehído (NAF) que tienen una gran practicidad comercial.

Tabla 18

Resultados de panel de madera aglomerada								
Ejemplo n°	Adhesivo de cara usado	Temperatura de prensado (°C)	Tiempo de prensado*	MC de la alfombra de cara (%)	MC de la alfombra de alma (%)	IB (PSI)	MOR a 46,0 lb/pie ³ (PSI)	MOE (PSI)
21	Ejemplo 18	170	60	14,2	7,7	59,8	1828	2,63E + 05
22	Ejemplo 19	170	60	13,6	7,7	56,5	2007	3,78E + 05
* Segundos después de que el alma alcanza 100 °C								

Se mezcla con PVAc (acetato de polivinilo)

Ejemplo 23: compatibilidad con PVAc

Se mezclaron muestras de 11AU con PVAc obtenido de Franklin International (Columbus, OH). El tipo de PVAc utilizado fue Duracet 12. Se verificó la viscosidad, el pH y cualquier signo de alteración de la emulsión de PVAc en las muestras.

Tabla 19

Fórmula para el ejemplo 23 (11AU)			
Secuencia	Ingrediente	Cantidad (g)	Sólidos (g)
01	Agua	272,2	
02	NaHSO ₃	1,1	1,1
03	Harina de soja-90	118,4	112,5
04	H ₂ SO ₄ al 46,5 %	10,1	4,7
05	Urea	112,5	112,5
Totales		514,8	231,7
% de sólidos			45,0

Se combinó agua con SMBS (modificador de la viscosidad) y harina de soja 90 (harina de soja sin tostar) en un vaso de precipitados de metal con agitación elevada. Se añadió ácido sulfúrico llevando el pH a 3,53 y la mezcla se agitó durante 30 minutos. La urea se añadió a la mezcla, el producto se agitó durante 15 minutos. El adhesivo final tenía las siguientes propiedades:

pH: 4,19

Viscosidad (RVT n° 5 10 RPM): 2370 cP

Ejemplo 24 - Mezclas con PVAc y 11AU

Las mezclas se prepararon mezclando 11AU del ejemplo 23 anterior con PVAc en proporciones variables para mostrar la compatibilidad de los dos productos. Se eligieron cuatro niveles de mezcla para mostrar la amplia gama de mezclas posibles. En todos los casos, el PVAc se colocó en un vaso de precipitados de 200 ml y se añadió 11AU

(ejemplo 23). La mezcla se agitó durante 1 minuto y se obtuvieron los datos de viscosidad/pH. Además, para todas las mezclas, los dos componentes eran altamente compatibles y no mostraban signos de separación, precipitación o sedimentación. La Tabla 20 muestra los datos.

Tabla 20

Datos para mezclas de PVAc/11AU				
Nombre	% de 11AU (sólido/sólidos)	pH	Visc (cP)	Sólidos (%)
Control de PVAc	0	3,60	1040	56,7
PVAc:11AU (4:1)	20,0	3,95	690	53,9
PVAc:11AU (2:1)	33,3	4,03	1180	52,3
PVAc:11AU (1:1)	50,0	4,08	2240	50,2
PVAc:11AU (1:2)	66,7	4,11	2110	48,3
PVAc:11AU (1:4)	80,0	4,17	2410	46,9
Control de 11AU	100	4,19	2370	45,0

Debe observarse que la descripción anterior, las figuras adjuntas y sus descripciones pretenden ser ilustrativas y no limitantes de esta invención. A la luz de la divulgación, se sugerirán muchos temas y variaciones de esta invención a un experto en esta materia. Todos estos temas y variaciones están dentro de la contemplación del presente. Por ejemplo, aunque esta invención se ha descrito junto con las diversas realizaciones ejemplares esbozadas anteriormente, diversas alternativas, modificaciones y variaciones pueden resultar evidentes para aquellos que son como mínimo expertos ordinarios en la materia. Se pueden hacer diversos cambios sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Por lo tanto, la invención pretende abarcar estas alternativas, modificaciones y variaciones que están dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva estable compuesta de urea y harina de soja en agua, en donde la ureasa presente en la harina de soja se ha desactivado mediante un tratamiento ácido, en donde el tratamiento ácido comprende reducir el pH de la harina de soja dispersada a inferior a 4,5 y superior a 2,0 durante un período de, como mínimo, 1 minuto antes de combinarla con urea; en donde la urea está presente en la composición en una cantidad equivalente a, como máximo, cinco partes en peso de urea por cada parte en peso de harina de soja.
2. La composición de la reivindicación 1, que comprende además un agente de reticulación.
3. La composición de la reivindicación 2, en donde la cantidad del agente de reticulación en la composición es del 0,1 al 80 % de sólidos basándose en el peso seco del adhesivo total.
4. La composición de la reivindicación 2, en donde el agente de reticulación comprende un agente de reticulación libre de formaldehído seleccionado del grupo que consiste en isocianato, resina de poliamina-epiclorhidrina, resina de poliamidoamina-epiclorhidrina, resina de polialquileno-poliamina-epiclorhidrina, resina epoxi de polímero de amina-epiclorhidrina, aldehído, almidón de aldehído, almidón de dialdehído, glioxal, urea-glioxal, resina de urea-aldehído y mezclas de los mismos.
5. La composición de la reivindicación 2, en donde el agente de reticulación comprende un isocianato.
6. La composición de la reivindicación 2, en donde el agente de reticulación comprende una resina de poliamidoamina-epiclorhidrina.
7. La composición de la reivindicación 2, en donde el agente de reticulación comprende un agente de reticulación que contiene formaldehído seleccionado del grupo que consiste en formaldehído, fenol-formaldehído, melamina-formaldehído, urea-formaldehído, melamina-urea-formaldehído, fenol-resorcinol-formaldehído y cualquier combinación de los mismos.
8. La composición de la reivindicación 1, que comprende además un polímero en emulsión.
9. La composición de la reivindicación 8, en donde la cantidad del polímero en emulsión en la composición es del 0,1 al 80 % en peso seco basándose en el peso seco del adhesivo total.
10. La composición de la reivindicación 8, en donde el polímero en emulsión comprende un acetato de polivinilo (PVAc).
11. La composición de la reivindicación 1, que comprende además un diluyente.
12. La composición de la reivindicación 11, en donde el diluyente se selecciona del grupo que consiste en glicerol, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol y versiones poliméricas de los mismos.
13. Un método de preparación de una composición adhesiva estable

que comprende las etapas de

a) dispersar la harina de soja en agua

b) reducir el pH de la harina de soja dispersada a, como mínimo, 4,5, pero superior a 2,0, durante un período de, como mínimo, 1 minuto antes de combinarla con urea, desactivando así la ureasa,

5 c) poner en contacto la harina de soja dispersada con urea, y

en donde la urea se añade a la harina de soja en una cantidad equivalente a, como máximo, cinco partes en peso de urea por cada parte de harina de soja.

10 14. El método de la reivindicación 13, en donde la urea se añade a la harina de soja después de que la harina de soja esté sustancialmente libre de ureasa.

15. El método de la reivindicación 13, que comprende además la etapa de añadir un polímero en emulsión.

15 16. El método de la reivindicación 15, en donde la cantidad de polímero en emulsión añadida es del 0,1 al 80 % en peso seco basándose en el peso seco del adhesivo total.

17. El método de la reivindicación 13, que comprende además la etapa de añadir un diluyente.

20 18. El método de la reivindicación 13, que comprende además la etapa de añadir un agente de reticulación.

FIG 1/5

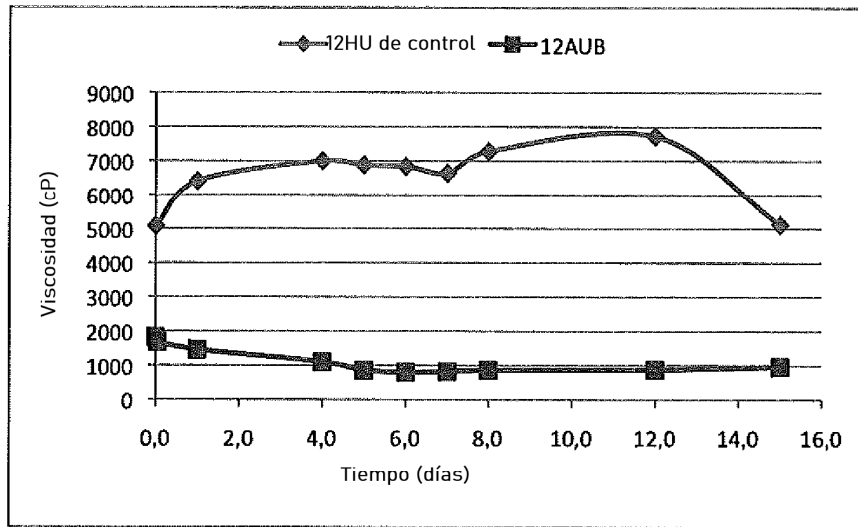


Figura 1: 12HU frente a 12AUB (54 % de sólidos), viscosidad y estabilidad de la viscosidad a temperatura ambiente

FIG 2/5

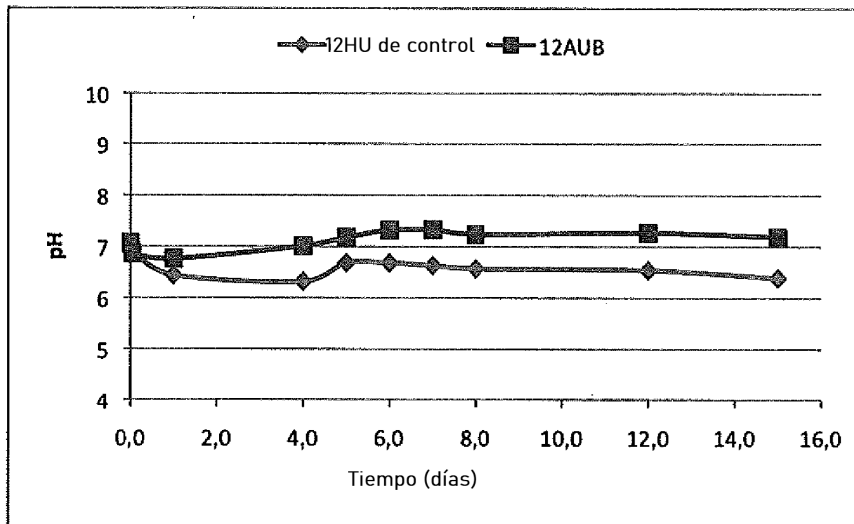


Figura 2: 12HU frente a 12AUB (54 % de sólidos), pH y estabilidad del PH a temperatura ambiente

FIG 3/5

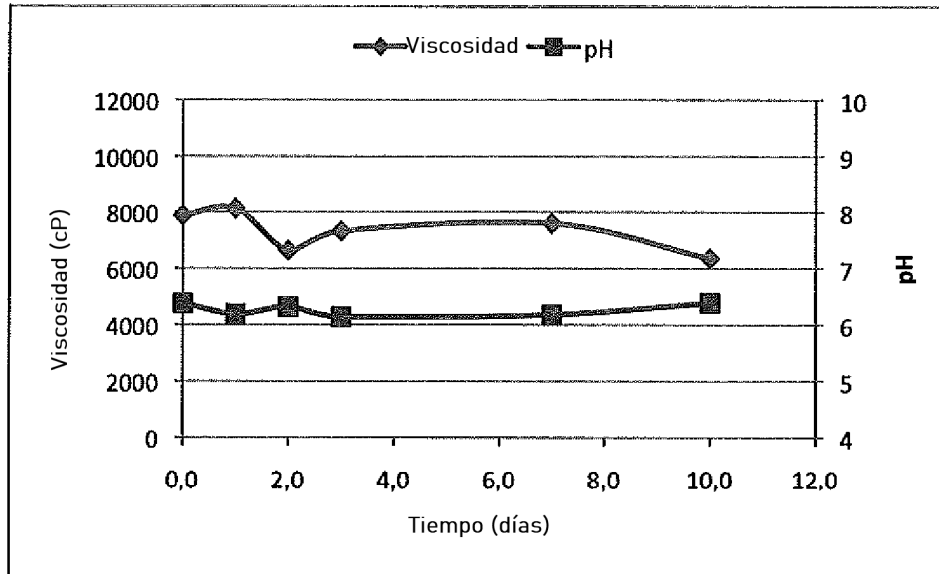


Figura 3: estabildades del pH y de la viscosidad del ejemplo 7 (11ABU-50)

FIG 4/5

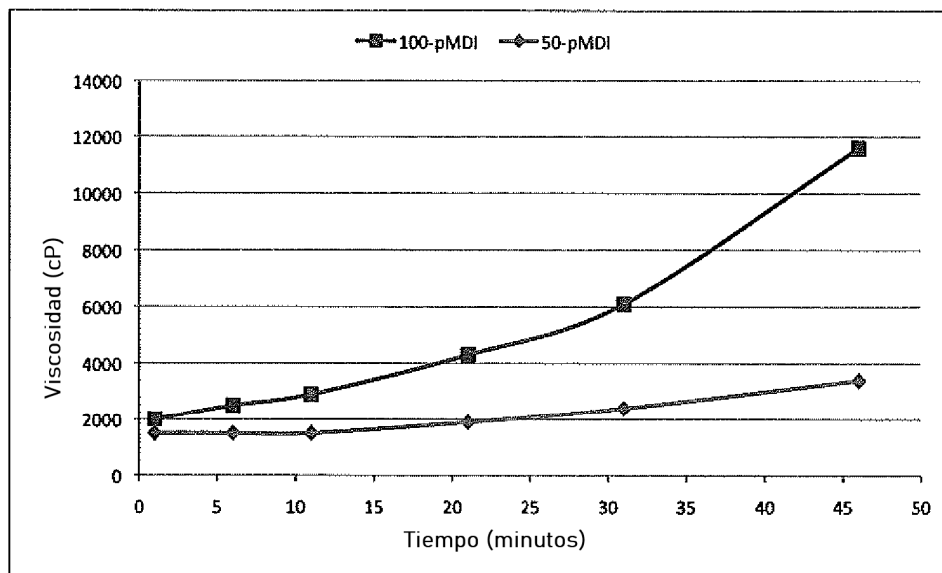


Figura 4: estabildades de la viscosidad de los ejemplos 10 (50-pMDI) y 11 (100-pMDI) a temperatura ambiente

FIG 5/5

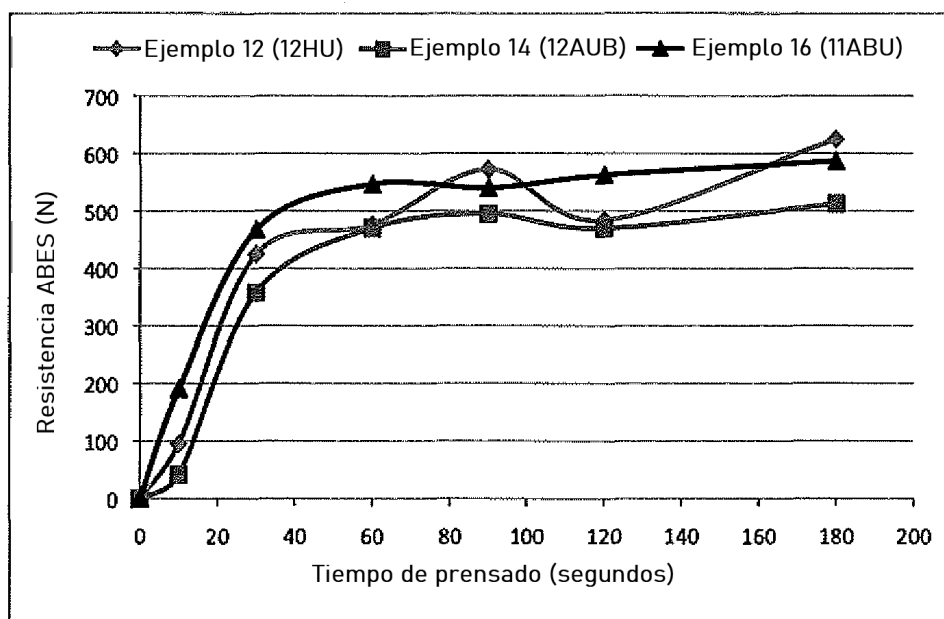


Figura 5: curvas de tiempo de prensado