



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1009413-0 B1



(22) Data do Depósito: 08/03/2010

(45) Data de Concessão: 08/12/2020

(54) Título: COMPOSIÇÕES ADESIVA E POLIPEPTÍDICA, ARTIGO, ADESIVO E MÉTODOS DE LIGAR UM PRIMEIRO ARTIGO A UM SEGUNDO ARTIGO E DE PRODUZIR UM MATERIAL COMPÓSITO

(51) Int.Cl.: C08G 18/10; C08G 18/64; C08G 18/70; C08H 1/00; C08L 97/02; (...).

(30) Prioridade Unionista: 06/03/2009 US 61/157.944; 28/09/2009 US 61/246.208.

(73) Titular(es): BIOPOLYMER TECHNOLOGIES, LTD.

(72) Inventor(es): ANTHONY A. PARKER; JOSEPH J. MARCINKO.

(86) Pedido PCT: PCT US2010026526 de 08/03/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/102284 de 10/09/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 06/09/2011

(57) Resumo: EMULSÕES E ADESIVOS CONTENTO PROTEÍNAS E PRODUÇÃO E USO DOS MESMOS. Esta invenção fornece emulsões e adesivos que compreende proteínas que podem ser isoladas a parti de uma variedade de fontes incluindo biomassa vegetal renovável e métodos de produzir e usar tais emulsões e adesivos.

“COMPOSIÇÕES ADESIVA E POLIPEPTÍDICA, ARTIGO, ADESIVO E MÉTODOS DE LIGAR UM PRIMEIRO ARTIGO A UM SEGUNDO ARTIGO E DE PRODUZIR UM MATERIAL COMPÓSITO”

Referência cruzada para pedidos relacionados

[001]Esse pedido reivindica o benefício e a prioridade para a do Pedido Provisório de Patente co-pendente U.S. No. 61/246.208, depositado em 28 de setembro de 2009, e para Pedido Provisório co-pendente de Patente US No. 61/157.994, depositado em 6 de março de 2009, o conteúdo completo dos quais está incorporado como referência aqui.

CAMPO DA INVENÇÃO

[002]A invenção refere-se a proteínas isoladas, emulsões e adesivos contendo tais proteínas, e a métodos para produção e uso de tais proteínas, emulsões e adesivos.

ANTECEDENTES

[003]O uso de poliisocianato orgânico, epóxi, ureia-formaldeído (UF), resinas fenol-formaldeído (resinas PF), e várias combinações destes adesivos é bem conhecido para a produção de compósitos de madeira consolidada como placa de aglomerado, placa de fibra e produtos compósitos de madeira relacionados, bem como na fabricação de compósitos de madeira projetados. A cura destas resinas, muitas vezes é acelerada nestas aplicações de uso final, utilizando prensas aquecidas com a temperatura das prensas superior a 100°C, e muitas vezes superior a 200°C. Em algumas aplicações estruturais especializadas (ou projetadas) de madeiras, muitas vezes é impraticável usar o calor para conduzir a cura do adesivo, porque as madeiras estruturais dos compósitos projetados são muito grandes para uma transferência de calor adequada. Nestas aplicações estruturais, adesivos que curam à temperatura ambiente são preferenciais. O desafio na formulação de todas estas resinas é conseguir um equilíbrio adequado entre a necessidade de cura rápida em

temperaturas elevadas ou próximas à temperatura ambiente, e manter um tempo suficientemente longo de trabalho (ou vida útil).

[004]Além disso, as recentes preocupações ambientais reconheceram a necessidade da substituição de resinas UF e PF por resinas mais ecologicamente corretas que têm a força de ligação obtida com as resinas UF, eliminando formaldeído e oferecendo resistência à umidade semelhante ou melhor para o produto final. Embora os poliisocianatos, por exemplo, PMDI, sejam capazes de fornecer estas características, até o momento, muitas tentativas de utilizar comercialmente o PMDI para substituir a UF falharam devido a preocupações relativas ao custo e processamento.

[005]Há ainda uma necessidade na indústria de produtos de madeira por adesivos de alto desempenho, baixo custo e ambientalmente mais limpos que possuam o mesmo desempenho dos poliisocianatos. Várias tentativas foram feitas para se misturar adesivos poliisocianato com outros tipos de adesivos, mas nenhuma teve sucesso comercial significativo em certas indústrias, por exemplo, a indústria de mercadorias de madeira. O uso de pré-polímeros funcionais de isocianato tem sido extensivamente estudado. Infelizmente, em muitos casos, o pré-polímeros simplesmente atenuam o desempenho do isocianato. É, portanto, desejável ter um agente modificador ou espécies pré-polimerizáveis que podem ser combinados com um poliisocianato ou outra resina semelhante, a fim de reduzir o custo deste último, reduzindo a quantidade necessária de poliisocianato sem reduzir o desempenho, como a força de adesão e a resistência à umidade.

RESUMO DA INVENÇÃO

[006]A invenção fornece emulsões e adesivos, por exemplo, adesivos termofixos, que contêm uma fração polipeptídica que pode ser isolada a partir de uma variedade de materiais de partida, incluindo a biomassa vegetal renovável. Um componente importante que fornece as emulsões e adesivos com suas vantagens é

a composição de polipeptídeo isolado. A biomassa vegetal geralmente é um subproduto desperdiçado da indústria agrícola e, portanto, a invenção fornece emulsões e adesivos comercialmente úteis e que são ecologicamente corretos.

[007]Algumas das frações polipeptídicas isoladas descritas aqui podem ser usadas para dispersar ou emulsificar óleo em água ou água em óleo. Como resultado, as frações polipeptídicas podem ser usadas para dispersar os óleos usados comumente usados na produção de adesivos. Dependendo da formulação escolhida, os adesivos resultantes possuem um desempenho tão bom ou melhor do que os adesivos de alto desempenho disponíveis comercialmente. Além disso, a invenção fornece ambos os adesivos de uma parte (uma mistura simples que, sem a adição de outros componentes, funciona como um adesivo) ou de adesivos de duas partes ou multipartes (adesivos criados pela mistura de duas ou mais partes, que quando misturados funcionam como um adesivo). Além disso, os polipeptídeos podem ser usados para dispersar ou emulsificar óleos durante a limpeza de derramamentos de óleo ou durante a recuperação terciária de petróleo. Algumas das frações polipeptídicas isoladas aqui descritas compreendem proteínas solúveis em água, que podem ser usadas para produzir adesivos solúveis em água. Os adesivos solúveis em água resultantes podem ser usados, por exemplo, para colar papel no vidro. A proteína solúvel em água também pode sofrer ligação cruzada usando agentes de cruzamento de ligação convencionais para produzir adesivos resistentes à água.

[008]Em um aspecto, a invenção fornece uma composição adesiva compreendendo: (a) de cerca de 5% a cerca de 90% (p/p) de um pré-polímero reativo, e (b) de cerca de 10% a cerca de 99% (p/p) de uma composição de polipeptídeo isolado capaz de dispersar o pré-polímero reativo em um meio aquoso, por exemplo, água ou uma solução à base de água. A solução à base de água pode conter uma pluralidade de componentes dissolvidos e/ou pode conter um polímero de látex disperso ou emulsificado.

[009]Em certas circunstâncias, o pré-polímero reativo é um pré-polímero à base de poliisocianato, um pré-polímero à base de epóxi, um pré-polímero de látex, ou é uma combinação dos mesmos. Dependendo dos componentes do adesivo, o pré-polímero e a composição de polipeptídeo isolado podem ser misturados e armazenados como uma mistura até a sua utilização (por exemplo, quando um ativador ou catalisador é adicionado à mistura, ou onde a mistura é armazenada sob condições para que a cura não ocorra). Alternativamente, quando outros aditivos não são necessários para iniciar uma reação entre o pré-polímero reativo e a composição de polipeptídeo isolado, o pré-polímero reativo e a composição polipeptídica são misturados imediatamente antes do uso.

[0010]Em um outro aspecto, a invenção fornece uma composição adesiva de duas partes compreendendo: (a) uma primeira parte (Parte A) compreendendo de cerca de 5% a cerca de 90% (p/p) de um pré-polímero reativo, onde o pré-polímero reativo é um pré-polímero à base de poliisocianato, um pré-polímero à base de epóxi, ou uma combinação dos mesmos, e (b) uma segunda parte (Parte B) compreendendo de cerca de 10% a cerca de 99% (p/p) de uma composição de polipeptídeo isolado capaz de dispersar o pré-polímero reativo em meio aquoso.

[0011]Dependendo da composição da Parte A e Parte B, as Partes A e B são misturadas imediatamente antes do uso. Em uma modalidade, o adesivo, quando curado, compreende de cerca de 1% a 95% (p/p) de frações não-voláteis de Parte A e de cerca de 5% a cerca de 99% (p/p) de frações não-voláteis de Parte B. Além disso, dependendo da aplicação e funcionalidade da composição adesiva, a proporção em peso de sólidos na Parte B para o pré-polímero pode ser na faixa de 100:0,1 a 0,1:100.

[0012]Em cada um dos aspectos anteriores, o pré-polímero à base de poliisocianato pode ser um poliisocianato orgânico, ou um produto da reação entre um poliisocianato orgânico e, por exemplo, um polipeptídeo, um poliol, um poliol à base de amina, um composto contendo amina, um composto contendo hidróxi, ou uma

combinação dos mesmos. Além disso, em cada um dos aspectos anteriores, a composição adesiva pode ainda compreender um catalisador.

[0013]O pré-polímero à base de epóxi pode ser um composto contendo epóxido. Alternativamente, o pré-polímero à base de epóxi pode ser um produto da reação entre um epóxi e, por exemplo, um polipeptídeo, um poliol, um poliol à base de amina, um composto contendo amina, um composto contendo hidróxi, ou uma combinação dos mesmos. O epóxi pode ser selecionado do grupo que consiste de um éter diglicídílico de bisfenol-A, um éter diglicídílico de bisfenol-A alcoilado, uma resina epóxi novolac, óleo de soja epoxidado, óleo de linhaça epoxidado, epicloridrina, uma resina epóxi do tipo éter glicídílico derivada a partir de um polifenol pela reação com epicloridrina, e uma combinação dos mesmos.

[0014]Em um outro aspecto, a invenção fornece uma composição adesiva compreendendo: (a) de cerca de 5% a cerca de 90% (p/p) de um pré-polímero reativo selecionado do grupo que consiste de um poliisocianato orgânico, um produto da reação entre um poliisocianato orgânico e um polipeptídeo, um poliol, um poliol à base de amina, um composto contendo amina, um composto contendo hidróxi, ou uma combinação dos mesmos, (b) de cerca de 10% a cerca de 99% (p/p) de uma composição de polipeptídeo isolado capaz de dispersar o pré-polímero reativo em meio aquoso, e (c) um catalisador opcional.

[0015]Em cada um dos aspectos anteriores da invenção, a composição de polipeptídeo isolado é capaz de dispersar o pré-polímero reativo em meio aquoso para produzir uma dispersão estável ou uma emulsão estável. A dispersão ou emulsão não exhibe substancialmente separação de fases por inspeção visual por pelo menos 5 minutos após misturar a composição polipeptídica com o pré-polímero reativo. Em certas modalidades, a dispersão ou emulsão não exhibe substancialmente separação de fases por inspeção visual por pelo menos 10, 15, 20, 25 ou 30 minutos, ou até mesmo 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 horas ou mais após a mistura da composição polipeptídica

com o pré-polímero reativo.

[0016] Em um outro aspecto, a invenção fornece uma composição adesiva compreendendo (a) de cerca de 5% a cerca de 90% (p/p) de um pré-polímero reativo, e (b) de cerca de 10% a cerca de 90% (p/p) de uma composição solúvel em água de polipeptídeo isolado compreendendo uma ou mais das seguintes características: (a) uma banda de absorção da amida-I entre cerca de 1.633 cm^{-1} e 1680 cm^{-1} , conforme determinado por Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) no estado sólido, (b) uma banda da amida-II entre cerca de 1522 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} , como determinado por FTIR no estado sólido, (c) duas bandas proeminentes de absorção de estiramento de N-H de amida primária centradas em cerca de 3200 cm^{-1} e em cerca de 3300 cm^{-1} , como determinado por FTIR no estado sólido, (d) um aglomerado proeminente de núcleos de nitrogênio protonado definido pelos deslocamentos químicos de ^{15}N em cerca de 94 ppm e em cerca de 100 ppm, e deslocamentos químicos de ^1H em cerca de 7,6 ppm e em cerca de 8,1 ppm, conforme determinado pelo estado da solução, RMN bidimensional de próton-nitrogênio acoplados, (e) um peso molecular médio entre cerca de 600 e cerca de 2.500 Daltons, (f) incapacidade de estabilizar uma emulsão de óleo em água, onde, quando uma solução aquosa contendo 14 partes em peso de proteína dissolvida ou dispersa em 86 partes em peso de água são misturadas com 14 partes em peso de PMDI, a solução aquosa e o PMDI produzem uma suspensão instável que separa macroscopicamente as fases sob condições estáticas dentro de cinco minutos após a mistura (Vide Exemplo 34). Tais adesivos contêm opcionalmente um catalisador, e o pré-polímero reativo pode ser um pré-polímero à base de poliisocianato, um pré-polímero à base de epóxi, um pré-polímero de látex, ou uma combinação dos mesmos. O adesivo pode ser um adesivo solúvel em água, que facilita a adesão de, por exemplo, papel a suporte sólido. Uma vez molhado, o papel pode ser removido do suporte sólido.

[0017]Em cada um dos aspectos anteriores da invenção, o poliisocianato orgânico pode ser selecionado do grupo que consiste de polímeros de difenilmetano diisocianato (PMDI), 4,4'-metilenodifenil, diisocianato (4,4'-MDI), 2, 4 metilenodifenil, diisocianato (2,4-MDI), ou uma combinação dos mesmos. Sob certas circunstâncias, o pré-polímero reativo à base de poliisocianato é um polímero compreendendo um ou mais grupos terminais isocianatos reativos.

[0018]O polioli na composição pré-polímero pode ser uma amina alcoxilada, polioxipropileno glicol, polioxietileno glicol, politetrametileno glicol, polietileno glicol, propileno glicol, propanodiol, glicerina, ou uma mistura dos mesmos.

[0019]Quando um catalisador é utilizado, o catalisador pode ser uma amina primária, uma amina secundária, uma amina terciária, um composto organometálico, ou uma combinação dos mesmos. Exemplos de aminas primárias incluem metilamina, etilamina, propilamina, ciclohexilamina e benzilamina. Exemplos de aminas secundárias incluem dimetilamina, dietilamina e diisopropilamina. Exemplos de aminas terciárias incluem diazabicyclooctano (Dabco), trietilamina, dimetil benzilamina, bis-dimetilaminoetil éter, tetrametil guanidina, bis-dimetilaminometil fenol, 2,2'-dimorfolinodietil éter, 2 - (2-dimetilaminoetoxi) etanol, 2-dimetilaminoetil-3-dimetilaminopropil éter, bis-(2-diaminoetil) éter, N, N-dimetil piperazina, N-(2-hidroxietoxietil)-2-azanorbornano, Tacat DP-914 (Texaco Chemical), Jeffcat ®, N,N,N,N-tetrametil-butano 1,3-diamina, N,N,N,N-tetrametil propano-1,3-diamina, N,N,N,N-tetrametil hexano-1,6-diamina, éter 2,2'-dimorfolinodietil (DMDEE), ou uma mistura dos mesmos. Exemplo de compostos organometálicos incluem di-n-octil mercaptídeo estanho, maleato dibutilílico de estanho, diacetato, dilaurato, dicloreto, bis-dodecil mercaptídeo, acetato de estanho (II), hexoato etílico e hexoato dietílico, 2,4-pentanodionato de Fe^{+3} (FeAcAc), ou chumbo fenil etil ditiocarbamato. Mais exemplos de compostos organometálicos incluem, por exemplo, um metal de transição acetilacetonatos, como um composto acetilacetonato compreendendo de

ferro, cobre ou níquel.

[0020]Em cada um dos aspectos da invenção, a composição de polipeptídeo isolado pode ser derivada de biomassa agrícola renovável. O material de partida para a composição de polipeptídeo isolado, que pode ser um farelo ou um isolado de proteína, pode ser derivado de um ou mais de um milho, trigo, girassol, algodão, colza, canola, rícino, soja, camelina, linho, pinhão manso, malva, amendoim, algas, bagaço de cana, tabaco, soro de leite, ou uma combinação dos mesmos.

[0021]Dependendo das etapas de processamento empregadas, a composição polipeptídica pode compreender proteínas digeridas ou hidrolisadas. A digestão pode ser facilitada usando uma ou mais enzimas e a hidrólise pode ser facilitada usando um ou mais produtos químicos, por exemplo, hidrólise ácida ou básica. Com relação à hidrólise enzimática, um número de enzimas pode ser utilizado, incluindo, por exemplo, proteases específicas de serina, leucina, lisina ou arginina.

[0022]Em certas modalidades, a composição de polipeptídeo isolado é uma fração de proteína de proteína insolúvel em água/dispersível em água. No entanto, dependendo do método de isolamento, a composição de polipeptídeo isolado também pode conter proteínas solúveis em água. A fração de proteína insolúvel em água/dispersível em água útil na produção de adesivos da invenção, em particular, adesivos resistentes à umidade, compreende uma ou mais das seguintes características: (i) uma banda de absorção da amida-I entre cerca de 1.620 cm^{-1} e 1632 cm^{-1} e uma banda da amida-II entre cerca de 1514 cm^{-1} e 1521 cm^{-1} , como determinado por FTIR no estado sólido, (ii) uma banda proeminente de absorção de estiramento de N-H de amida secundária centrada em cerca de 3272 cm^{-1} , como determinado por FTIR no estado sólido, (iii) um peso molecular médio de entre cerca de 600 e cerca de 2.500 Daltons (iv) dois aglomerados de nitrogênio protonado definidos pelos deslocamentos químicos de ^{15}N em cerca de 86,2 ppm e em cerca de 87,3 ppm, e deslocamentos químicos de ^1H em cerca de 7,14 ppm e em cerca de 7,29

ppm para o primeiro aglomerado e deslocamentos químicos de ^1H em cerca de 6,66 ppm e em 6,81 ppm para o segundo aglomerado conforme determinado pelo estado da solução, RMN bi-dimensional de próton-nitrogênio acoplados, e (v) capacidade de dispersão uma emulsão de óleo em água ou água em óleo para produzir uma emulsão homogênea que é estável pelo menos por 5 minutos.

[0023]Em certas modalidades, a composição polipeptídica insolúvel em água é dispersível em água ou outro solvente e facilita a dispersão de óleo em água ou água em óleo para produzir uma dispersão estável ou uma emulsão estável. A dispersão ou emulsão não exhibe substancialmente a separação de fases por inspeção visual por pelo menos 5 minutos após a mistura da composição polipeptídica com o óleo. Em certas modalidades, a dispersão ou emulsão não exhibe substancialmente a separação de fases por inspeção visual por pelo menos 10, 15, 20, 25 ou 30 minutos, ou até mesmo 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 horas ou mais após a mistura da composição polipeptídica com o óleo. Exemplos de óleos que podem ser emulsificados ou dispersos pela fração polipeptídica isolada incluem um poliisocianato orgânico (por exemplo, PMDI, 4,4'-metilenodifenil, diisocianato (4,4'-MDI), 2,4-metilenodifenil, diisocianato (2,4-MDI), 2,2-metilenodifenil diisocianato (2,2-MDI), MDI monomérico, ou PMDI que foi reagido com um composto com hidroxila funcional tal como um poliol), óleo mineral, óleo de soja, derivado de óleo de soja, óleo de motor, óleo de rícino, derivado de óleo de rícino, dibutil ftalato, óleo de soja epoxidado, óleo de milho, óleo vegetal, triglicerídeo caprílico, óleo de eucalipto, tributil o-acetilcitrato, óleo de linhaça, um éster adipato, um éster sebacato, um éster ftalato, e um éster citrato. Outros exemplos de óleos que podem ser emulsificados ou dispersos pela fração polipeptídica isolada incluem um éster azelaico, um éster benzoato, um derivado de glicol, um derivado de epóxi, um éster de fosfato. Em um ensaio exemplar, 14 partes (em peso) de uma amostra de proteína de interesse são misturadas com 86 partes (em peso) de água e a solução resultante ou dispersão é misturada com 14 partes

(em peso) de óleo, por exemplo, PMDI (ver Exemplo 34). Sob essas condições a fração de proteína insolúvel em água facilita a criação de uma dispersão ou emulsão que não exhibe substancialmente a separação de fase por inspeção visual por pelo menos 5 minutos após a mistura da composição polipeptídica com o óleo. O mesmo ensaio pode ser realizado utilizando os outros óleos.

[0024]As composições adesivas da invenção, além de conter uma fração de proteína insolúvel em água/dispersível em água também podem incluir uma fração de proteína solúvel em água. Dependendo da composição do adesivo, a relação entre a fração de proteína solúvel em água para a fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água varia de 0:1 a 3:2 (p/p). Alternativamente, a relação de peso da fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água para a fração de proteína solúvel em água pode ser de pelo menos 1:1.

[0025]Em outro aspecto, a invenção fornece uma composição de polipeptídeo isolado compreendendo uma pluralidade de polipeptídeos insolúveis em água derivados de uma variedade de materiais de partida, incluindo, por exemplo, rícino, soja, canola, milho, trigo, girassol, algodão, colza, camelina, linho, pinhão manso, malva, amendoim, algas, bagaço de cana, tabaco ou soro de leite, ou uma combinação dos mesmos. Quando apropriado, o material de partida pode ser um farelo ou um isolado de proteína derivado de cada um destes. A composição de polipeptídeo isolado é capaz de dispersar ou emulsificar um óleo em água ou água em óleo. O óleo pode ser selecionado do grupo que consiste de um poliisocianato orgânico (por exemplo, PMDI, 4,4'-metilenodifenil, diisocianato (4,4'-MDI), 2,4-metilenodifenil, diisocianato (2,4-MDI), 2,2-metilenodifenil, diisocianato (2,2-MDI), MDI monomérico, ou PMDI que foi reagido com um composto com hidroxila funcional tal como um poliol), óleo mineral, óleo de soja, derivado de óleo de soja, óleo de motor, óleo de rícino, derivado de óleo de rícino, dibutil ftalato, óleo de soja epoxidado, óleo de milho, óleo vegetal, triglicerídeo caprílico, óleo de eucalipto, tributil o-acetilcitrato,

óleo de linhaça, um éster adipato, um éster sebacato, um éster de ftalato, e um éster de citrato. O composto polipeptídico isolado insolúvel em água/dispersível em água tem uma variedade de aplicações, que incluem, por exemplo, dispersar um pré-polímero à base de óleo na fabricação de um adesivo ou ligante, dispersar um óleo ou plastificante na fabricação de um material termoplástico ou termofixo, dispersar um óleo para uso em cosméticos ou farmacêuticos, ou dispersar óleos após um derramamento de óleo ou durante a recuperação terciária de petróleo.

[0026]O composto polipeptídico insolúvel em água/dispersível em água compreende uma ou mais das seguintes características: (i) uma banda de absorção da amida-I entre cerca de 1.620 cm^{-1} e 1632 cm^{-1} e uma banda da amida-II entre cerca de 1514 cm^{-1} e 1521 cm^{-1} , como determinado por FTIR no estado sólido, (ii) uma banda proeminente de absorção de estiramento de N-H de amida secundária centradas em cerca de 3272 cm^{-1} , como determinado por FTIR no estado sólido, (iii) um peso molecular médio entre cerca de 600 e cerca de 2.500 Daltons (determinado usando, por exemplo, a espectrometria de massa MALDI) (iv) dois aglomerados de nitrogênio protonado definidos pelos deslocamentos químicos de ^{15}N em cerca de 86,2 ppm e em cerca de 87,3 ppm, e deslocamentos químicos de ^1H em cerca de 7,14 ppm e em cerca de 7,29 ppm para o primeiro aglomerado e deslocamentos químicos de ^1H em cerca de 6,66 ppm e em 6,81 ppm para o segundo aglomerado conforme determinado pelo estado da solução, RMN bi-dimensional de próton-nitrogênio acoplados, e (v) é capaz de emulsificar óleo na água para produzir uma emulsão homogênea que é estável por inspeção visual, pelo menos por 5 minutos.

[0027]Em certas modalidades, o composto polipeptídico insolúvel em água é capaz de dispersar óleo em água para produzir uma emulsão homogênea ou uma dispersão que é estável por inspeção visual por pelo menos 5 minutos. Em certas modalidades, a dispersão ou emulsão não apresenta substancialmente a separação de fases por inspeção visual por pelo menos 10, 15, 20, 25 ou 30 minutos, ou até

mesmo 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 horas ou mais após a mistura da composição polipeptídica com o óleo. A composição polipeptídica é isolada por extração em condições neutras ou básicas, por digestão enzimática, ou uma combinação destes. Além disso, a composição polipeptídica é substancialmente livre de aminas primárias, ácidos carboxílicos, sais de amina e sais carboxilatos.

[0028]Uma ou mais da composição polipeptídica isolada pode ser usada para produzir uma composição adesiva, como descrito aqui. Dependendo das frações de proteína usadas e/ou a inclusão de determinados aditivos, os adesivos resultantes podem ser solúveis em água ou resistentes à umidade.

[0029]A composição adesiva pode ainda incluir um ou mais compostos selecionados do grupo que consiste de um poliisocianato orgânico, um produto da reação entre um poliisocianato orgânico e, por exemplo, um polipeptídeo, um poliol, um poliol à base de amina, um composto contendo amina, um composto contendo hidróxi, ou uma combinação destes; um composto contendo epóxi, um produto da reação entre um composto contendo epóxi e, por exemplo, um polipeptídeo, um poliol, um poliol à base de amina, um composto contendo amina, um composto contendo hidróxi, ou uma combinação destes; um organosilano; um polímero de látex; um poliuretano; e uma mistura dos mesmos.

[0030]Em outro aspecto, a invenção fornece um método para produzir um composto polipeptídico insolúvel em água capaz de dispersar ou emulsificar um óleo em água ou água em óleo. O método compreende as etapas de (a) incubar uma solução aquosa compreendendo um material de partida dissolvido ou disperso, por exemplo, farelo de canola, isolado de proteína de canola, farelo de rícino, isolado de proteína de rícino, farelo de soja, ou isolado de proteína de soja, ou uma combinação dos mesmos, a um pH na faixa de cerca de 6,5 a cerca de 13 por pelo menos 5 minutos; (b), após a etapa (a), reduzir o pH para cerca de 4,0-5,0 para precipitar tanto uma porção de proteína solúvel em água e de proteína insolúvel em água; (c) coletar

a proteína precipitada na etapa (b) e (d) lavar a proteína coletada na etapa (c) para produzir uma composição de polipeptídeo isolado.

[0031]Em certas modalidades, o método ainda compreende uma ou mais das seguintes etapas: digestão enzimática do farelo ou do isolado de proteína antes da etapa (a), após a etapa (a), ou ambos, antes e após a etapa (a); digerir enzimaticamente o precipitado produzido na etapa (b); digerir enzimaticamente a composição de polipeptídeo isolado na etapa (c) e digerir enzimaticamente a composição de polipeptídeo isolado na etapa (d). Além disso, a composição polipeptídica pode ser usada como se encontra após o preparo ou seca e armazenada até o uso. Além disso, a invenção fornece uma composição de polipeptídeo isolado produzida por cada um dos métodos anteriores.

[0032]Além disso, proteína solúvel em água, que também pode ser usada nos adesivos da invenção, pode ser produzida, por exemplo, a partir do sobrenadante produzido na etapa (a), na etapa (b), etc.

[0033]Em outro aspecto, a invenção fornece uma emulsão ou uma dispersão estável, por exemplo, uma emulsão ou dispersão aquosa compreendendo de cerca de 1% a cerca de 90% (p/p) de um óleo, e de cerca de 1% a cerca de 99% (p/p) de uma composição de polipeptídeo isolado, onde a composição do peptídeo isolado produz uma emulsão ou dispersão estável do óleo em meio aquoso. A emulsão ou dispersão aquosa opcionalmente compreende de cerca de 1% a cerca de 50% (p/p) de óleo e de cerca de 1% a cerca de 99% (p/p) da composição de polipeptídeo isolado. A composição de isolado de proteína é capaz de ser dispersa em água compreendendo uma ou mais das seguintes características: (i) uma banda de absorção da amida-I entre cerca de 1.620 cm^{-1} e 1632 cm^{-1} e uma banda da amida-II entre cerca de 1514 cm^{-1} e 1521 cm^{-1} , como determinado por FTIR no estado sólido, (ii) uma banda proeminente de absorção de estiramento de N-H de amida secundária centradas em cerca de 3272 cm^{-1} , como determinado por FTIR no estado sólido, (iii)

um peso molecular médio entre cerca de 600 e cerca de 2.500 Daltons (determinado usando, por exemplo, a espectrometria de massa MALDI), (iv) dois aglomerados de nitrogênio protonado definidos pelos deslocamentos químicos de ^{15}N em cerca de 86,2 ppm e em cerca de 87,3 ppm, e deslocamentos químicos de ^1H em cerca de 7,14 ppm e em cerca de 7,29 ppm para o primeiro aglomerado e deslocamentos químicos de ^1H em cerca de 6,66 ppm e em 6,81 ppm para o segundo aglomerado conforme determinado pelo estado da solução, RMN bi-dimensional de próton-nitrogênio acoplados, e (v) é capaz de emulsificar óleo na água para produzir uma emulsão homogênea que é estável por inspeção visual, pelo menos por 5 minutos. O óleo pode ser selecionado do grupo que consiste de um poliisocianato orgânico (por exemplo, PMDI, 4,4'-metilenodifenil, diisocianato (4,4'-MDI), 2,4-metilenodifenil, diisocianato (2,4-MDI), 2,2-metilenodifenil, diisocianato (2,2-MDI), MDI monomérico, ou PMDI que foi reagido com um composto com hidroxila funcional tal como um poliol, óleo mineral, óleo de soja, derivado de óleo de soja, óleo de motor, óleo de rícino, derivado de óleo de rícino, dibutil ftalato, óleo de soja epoxidado, óleo de milho, óleo vegetal, triglicerídeo caprílico, óleo de eucalipto, tributil o-acetilcitrato, óleo de linhaça, um éster adipato, um éster sebacato, um éster de ftalato, e um éster de citrato.

[0034]Em certas modalidades, a composição polipeptídica possui um índice de polidispersividade (PDI) de entre cerca de 1 e 1,15. Em certas outras modalidades, a composição polipeptídica possui um índice de polidispersividade (PDI) de entre cerca de 1 e 1,75, ou entre cerca de 1 e 3. Em certas modalidades, a emulsão não apresenta substancialmente a separação de fases por inspeção visual por pelo menos cinco minutos após a mistura da composição polipeptídica com o óleo. Além disso, a invenção fornece uma composição adesiva compreendendo as emulsões estáveis aqui descritas.

[0035]Em outro aspecto, a invenção fornece um método de ligação de um primeiro artigo em um segundo artigo. O método compreende as etapas de (a)

depositar na superfície do primeiro artigo qualquer uma das composições adesivas anteriores, para criar uma área de ligação, e (b) colocar em contato a superfície de ligação com uma superfície do segundo artigo, para ligar a primeira superfície na segunda superfície. O método opcionalmente também compreende a etapa de, após a etapa (b), permitir que a composição adesiva cure, o que pode ser facilitado pela aplicação de pressão, calor ou ambos.

[0036]Em outro aspecto, a invenção fornece um método para produzir um material compósito. O método compreende as etapas de (a) combinar um primeiro artigo e um segundo artigo com qualquer uma das composições adesivas anteriores para produzir uma mistura, e (b) curar a mistura produzida na etapa (a) para produzir o material compósito. O processo de cura pode incluir aplicação de calor, pressão ou ambos à mistura.

[0037]Em certas modalidades, o primeiro artigo, o segundo artigo ou ambos os artigos são materiais lignocelulósicos, ou materiais compósitos contendo material lignocelulósico. O primeiro artigo, o segundo artigo ou ambos os artigos podem compreender um metal, uma resina, uma cerâmica, um polímero, um vidro ou uma combinação destes. O primeiro artigo, o segundo artigo, ou ambos os artigos podem ser um compósito. Além disso, a invenção proporciona um artigo produzido por cada um dos métodos anteriores de produção.

[0038]Além disso, a invenção fornece um artigo compreendendo dois ou mais componentes ligados entre si através de uma ou mais das composições adesivas descritas aqui. Os componentes ligados podem ser selecionados do grupo que consiste de papel, madeira, vidro, metal, fibra de vidro, fibra de madeira, pó de cerâmica, cerâmica, plástico (por exemplo, um plástico termofixo), e uma combinação dos mesmos. A invenção fornece um artigo (por exemplo, um material compósito, laminado, ou um material compósito contendo laminado) produzido utilizando uma ou mais das composições adesivas aqui descritas.

[0039]O material compósito pode ser placa de aglomerado de madeira, chapa aglomerada, placa de fibra, madeira compensada, painéis lâminas paralelas (laminated veneer lumber (LVL)), madeira lamelar colada, madeira inteira laminada, composto de madeira laminada, compósito de madeira tipo vigas-I, placa de fibra de média densidade, placa de fibra de alta densidade, madeira extrudada, ou fibra de vidro. O compósito pode ser um composto termofixo ou um composto termoplástico.

[0040]Em certas modalidades, o artigo compreende um componente lignocelulósico. Além disso, o artigo pode incluir papel, madeira, vidro, fibra de vidro, fibra de madeira, cerâmica, pó de cerâmica, ou uma combinação dos mesmos. Em certas modalidades, o adesivo pode incluir um poliisocianato orgânico, por exemplo, de cerca de 30% para cerca de 70% (p/p) de um poliisocianato orgânico. Em certas modalidades, o poliisocianato forma um poliuretano que compreende de cerca de 1% a cerca de 25% (p/p) do artigo.

[0041]Dependendo do adesivo utilizado, o artigo resultante pode ter uma ou mais das seguintes características: o artigo é resistente à umidade; o artigo permanece intacto depois de ferver em água durante 5 minutos, dois ou mais componentes do artigo permanecem ligados depois de ferver em água durante 5 minutos; o artigo, quando aquecido em água por 5 minutos, mostra menos do que 20% no aumento de no volume em relação ao artigo antes da exposição à água, e quando o artigo (por exemplo, um material compósito, laminado, ou um material compósito contendo laminado) contém um material lignocelulósico no material compósito ou laminado, o artigo apresenta não menos do que 50%, opcionalmente, não menos do que a 75%, de falha coesiva do componente lignocelulósico quando o artigo é colocado sob uma carga de pressão suficiente para quebrar o artigo. Em certas modalidades, o artigo apresenta não menos do que 50% de falha coesiva do componente lignocelulósico quando o artigo é colocado sob uma carga de pressão suficiente para quebrar o artigo.

[0042] Estes e outros aspectos e características da invenção são descritos na descrição detalhada a seguir e nas reivindicações.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0043] O precedente e outros objetos, características e vantagens da invenção se tornarão aparentes a partir da seguinte descrição das modalidades preferenciais, conforme ilustrado nos desenhos que acompanham. Elementos referenciados semelhantes identificam características comuns nos desenhos correspondentes. Os desenhos não estão necessariamente em escala, ao invés disso, sua ênfase está em ilustrar os princípios da presente invenção, na qual:

A FIGURA 1 é um fluxograma que mostra os adesivos que podem ser produzidos usando as frações polipeptídicas isoladas aqui descritas;

A FIGURA 2 é um fluxograma que mostra as etapas de um método exemplar para a produção de composições polipeptídicas isoladas úteis na prática da invenção;

A FIGURA 3 é um gráfico que mostra a relação entre a concentração da proteína insolúvel em água/dispersível em água e o desempenho de um adesivo (ou ligante) produzido usando a proteína;

A FIGURA 4 mostra a sobreposição do espectro de FTIR no estado sólido de materiais da proteína usados no Exemplo 18, ou seja, proteína de rícino digerida e desaminada lote 5-82, rícino digerido lote 5-83, e proteína de soja digerida lote 5-81;

A FIGURA 5 mostra a sobreposição do espectro de FTIR no estado sólido das frações de proteína isolada de rícino digerido lote 5-90, e em seguida usadas para preparar adesivos, relatado no Exemplo 20, ou seja, a fração solúvel em água, e a fração insolúvel em água, dispersível em água;

A FIGURA 6 mostra o espectro de FTIR no estado sólido das frações solúveis em água isoladas, e fração insolúvel em água/dispersível em água de rícino digerido, onde a região carbonilamida da Figura 5 é expandida;

A FIGURA 7 mostra o espectro de FTIR no estado sólido das frações solúveis

em água isoladas, e fração insolúvel e dispersível em água de rícino digerido, onde a região de estiramento N-H da Figura 5 é expandida;

A FIGURA 8 mostra a temperatura do centro da linha de adesão do compósito de 7 folhas 6x6" do Exemplo 23;

A FIGURA 9 mostra a sobreposição do espectro de FTIR no estado sólido das frações solúveis em água isoladas, e fração insolúvel/dispersível em água da proteína de rícino (lote 5-94), mostrando uma expansão da região carbonil amida;

A FIGURA 10 mostra o espectro de FTIR no estado sólido das frações solúveis em água isoladas, e fração insolúvel em água/dispersível em água da proteína de rícino (lote 5-94), onde as regiões de estiramento N-H e OH são expandidas;

A FIGURA 11 mostra a sobreposição do espectro de FTIR no estado sólido para o isolado de fração insolúvel em água/dispersível em água da proteína de rícino (lote 5-94) e de rícino digerida por enzima (lote 50-90);

A FIGURA 12 mostra a sobreposição do espectro de FTIR no estado sólido das frações solúveis em água isoladas, fração insolúvel dispersível na água de soja digerida, onde a região carbonil amida é ampliada, e onde os espectros foram escalonados verticalmente para atingir intensidades de absorbância equivalentes para o estiramento da amida-I carbonil;

A FIGURA 13 mostra a sobreposição do espectro de FTIR no estado sólido das frações solúveis em água isoladas, e fração insolúvel/dispersível em água da proteína da soja digerida, onde a região de estiramento N-H é expandida;

A FIGURA 14 mostra a sobreposição do espectro de FTIR no estado sólido das frações polipeptídicas isoladas insolúveis em água da soja digerida e do rícino digerido;

A FIGURA 15 mostra a sobreposição do espectro de FTIR no estado sólido das frações polipeptídicas isoladas solúveis em água da soja digerida e do rícino

digerido;

A FIGURA 16 mostra a sobreposição do espectro de FTIR no estado sólido das frações isoladas insolúveis em água da soja digerida e da farinha de soja;

A FIGURA 17 mostra um espectro de subtração FTIR no estado sólido - (espectro da fração insolúvel em água a partir de farinha de soja) - (espectro da fração insolúvel em água a partir da soja digerida) ilustrando os componentes adicionais que foram observados como estando presentes no extrato insolúvel em água de farinha de soja;

A FIGURA 18 mostra a sobreposição do espectro de FTIR no estado sólido na superfície ATR das frações insolúveis em água/dispersíveis em água isoladas de múltiplas amostras de proteínas (soja digerida lote 5-81, farinha de soja, isolado de proteína de rícino lote 5-94, rícino digerido lote 5 - 90) onde a região carbonil amida é expandida;

A FIGURA 19 é um espectro de RMN HSQC bidimensional ^1H - ^{15}N de rícino digerido (lote 5-83) em d_6 -DMSO, mostrando duas regiões de interesse denotadas Região A e Região B;

A FIGURA 20 é um espectro de RMN HSQC bidimensional ^1H - ^{15}N para a fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água derivada de rícino digerido (lote 5-83) em d_6 -DMSO, mostrando novamente Região A e Região B; e

A FIGURA 21 é um espectro de RMN HSQC bidimensional ^1H - ^{15}N , onde a Região A da Figura 20 foi ampliada.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[0044]A invenção fornece emulsões, dispersões e adesivos que contêm uma composição polipeptídica (fração de proteína) isolável de uma variedade de materiais de partida, incluindo, por exemplo, biomassa vegetal renovável. Um componente importante que facilita a produção das emulsões, dispersões e adesivos é a composição específica do polipeptídeo isolado a partir da biomassa vegetal. Devido

ao fato de os materiais de partida para a composição de polipeptídeos geralmente serem um subproduto residual da indústria agrícola que tipicamente são incinerados ou descartados, a invenção fornece emulsões dispersões e adesivos comercialmente úteis, que também são ecologicamente corretos.

[0045] Certas composições polipeptídicas aqui descritas, por exemplo, as frações de proteína isoladas insolúveis em água/dispersíveis em água, podem ser usadas para dispersar ou emulsificar óleos em água ou água em óleo. Como resultado, tais composições polipeptídicas podem ser usadas para dispersar os óleos comumente usados na fabricação de adesivos e, como tal, podem trazer benefícios significativos para a indústria de adesivos, bem como para indústrias que utilizam grandes volumes de adesivo. Até agora, tem sido difícil produzir com boa relação custo-efetividade grandes volumes de adesivos que não contenham formaldeído, colas de alto desempenho, como o formaldeído de ureia e o fenol-formaldeído. Embora tenha sido possível a produção de colas de alto desempenho usando isocianatos, o custo associado com tais adesivos impediu a sua adoção generalizada em indústrias que utilizam grandes volumes de adesivos, por exemplo, a indústria de madeira composta. As frações polipeptídicas aqui descritas, no entanto, atendem a essa necessidade sentida há muito tempo, porque, sob certas circunstâncias, elas permitem a fabricação de adesivos de alto desempenho que usam muito menos isocianato que as colas de alto desempenho à base de isocianato atualmente disponíveis. Além disso, uma vantagem adicional é que as frações polipeptídicas aqui descritas permitem a dispersão de isocianatos, por exemplo, PMDI, em grandes volumes o que torna mais fácil a aplicação dos adesivos resultantes em grandes superfícies, que pode ser necessário, por exemplo, na indústria de madeira composta.

[0046] Além disso, as frações de proteínas isoladas solúveis em água podem ser usadas para a fabricação de adesivos solúveis em água. Estes adesivos são particularmente úteis quando é desejável que o adesivo dissolva e permita a

separação dos artigos previamente ligados. Em uma modalidade, os adesivos solúveis em água podem ser usados para colar papel em um suporte sólido, por exemplo, de vidro (por exemplo, uma garrafa ou jarra).

[0047]A invenção fornece ambos os adesivos de uso único, de uma parte (uma mistura única que, sem a adição de outros componentes, funciona como um adesivo) ou de adesivos de duas partes ou multipartes (adesivos criados pela mistura de duas ou mais partes, que quando misturados funcionam como um adesivo).

[0048]Figura 1 mostra uma variedade de um adesivo de uma parte e de duas partes que podem ser produzidos usando as frações de proteína insolúveis em água/dispersíveis na água aqui descritas.

[0049]Por exemplo, um primeiro tipo de um adesivo de uma parte (denotado adesivo Tipo 1) pode ser produzido através da mistura de: i) proteínas fracionadas isoladas insolúveis em água/dispersíveis na água, ou ii) proteínas fracionadas, isoladas e solúveis em água, ou iii) uma mistura dos mesmos, com um pré-polímero à base de isocianato, um pré-polímero à base de isocianato polimérico, um pré-polímero à base de epóxi ou uma combinação dos mesmos na presença de outros aditivos opcionais (por exemplo, um catalisador). Por exemplo, tais adesivos de uma parte podem ser feitos pela reação de PMDI com uma composição polipeptídica acima descrita. Como descrito em mais detalhes abaixo, esses adesivos de uma parte podem ainda compreender um poliálcool que é co-reagido com o PMDI e com o polipeptídeo ao mesmo tempo em uma única etapa, ou reagindo em sequência pela adição sequencial em um único recipiente. Tais composições podem servir como adesivos autônomos de uma parte, ou podem ser usados como o componente Parte-A em um sistema de duas partes. Um segundo tipo de adesivo de uma parte (denotado adesivo Tipo 2) pode ser produzido através da mistura de: i) proteínas fracionadas isoladas insolúveis em água/dispersíveis na água, ou ii) proteínas fracionadas, isoladas e solúveis em água, ou iii) uma mistura dos mesmos, com um poliuretano

formulado na presença de outros aditivos opcionais. Um terceiro tipo de adesivo de uma parte (denotado um adesivo Tipo 3) pode ser produzido através da mistura de: i) proteínas fracionadas isoladas insolúveis em água/dispersíveis na água, ou ii) proteínas fracionadas, isoladas e solúveis em água, ou iii) uma mistura dos mesmos, com um polímero de látex na presença de outros aditivos opcionais. Um quarto tipo de adesivo de uma parte (denotado adesivo Tipo 4) pode ser produzido através da mistura de: i) proteínas fracionadas isoladas insolúveis em água/dispersíveis na água, ou ii) proteínas fracionadas, isoladas e solúveis em água, ou iii) uma mistura dos mesmos, com outros aditivos opcionais. Uma modalidade de um adesivo tipo 4 é um adesivo solúvel em água que contém a composição de proteína solúvel em água com outros aditivos opcionais. Estes adesivos podem ser usados, por exemplo, para aderir papel ao vidro. Outra modalidade de um adesivo tipo 4 é um adesivo insolúvel em água que contém a composição de proteína solúvel em água com outros aditivos opcionais. Dependendo de sua composição, cada um dos adesivos de uma parte (ou seja, cada um dos adesivos Tipo 1, Tipo 2, Tipo 3 ou Tipo 4) podem ser usados como um adesivo sem a adição de outros componentes.

[0050]No entanto, adesivos de duas partes, por exemplo, como mostrado na Figura 1, podem ser preparados pela mistura de dois ou mais dos adesivos de uma parte. Os adesivos de uma parte utilizados nestas aplicações são estáveis por si só, mas quando misturados com um segundo adesivo de uma parte diferente, a mistura resultante cria um adesivo composto. Exemplos de adesivos de duas partes, como mostrado na Figura 1, podem ser criados pela combinação de (i) os adesivos Tipo 1 e Tipo 3 para produzir um quinto tipo de adesivo (denotado adesivo Tipo 5), (ii) os adesivos Tipo 2 e Tipo 4 para produzir um sexto tipo de adesivo (denotado adesivo Tipo 6), (iii) os adesivos Tipo 1 e Tipo 4 para produzir um sétimo tipo de adesivo (denotado adesivo Tipo 7), e (iv) os adesivos Tipo 2 e Tipo 3 para produzir um oitavo tipo de adesivo (denotado adesivo Tipo 8).

[0051]Como será discutido em maiores detalhes abaixo, os adesivos aqui descritos podem ser usados na produção de uma variedade de produtos à base de madeira, incluindo materiais compostos, laminados e materiais compostos contendo laminados. Por exemplo, os adesivos podem ser usados na produção de compostos de madeira consolidada, por exemplo, placa de aglomerado de madeira (também conhecida como OSB), placa de fibra, e produtos compostos de madeira relacionados, bem como na produção de compostos de madeira projetados, por exemplo, vigas-I, painéis de lâminas paralelas (LVL) e outros tipos de compósitos estruturais de madeira.

[0052]A título de exemplo, os adesivos aqui descritos, por exemplo, os adesivos contendo poliisocianato, têm um número de vantagens importantes na produção de compósitos à base de madeira (lignocelulósicos) em relação a outros adesivos usados para madeira. As vantagens incluem maior tolerância à umidade e a não emissão de formaldeído. Infelizmente, resinas à base de poliisocianato são geralmente mais caras do que resinas à base de formaldeído. Como resultado, a desvantagem do maior custo tem limitado a penetração de adesivos à base de isocianato em setores importantes da indústria de mercadorias de madeira, que incluem o setor de chapas de aglomerado, o setor de compensado, ou o setor placas de fibra. Os adesivos aqui descritos, através da inclusão de altas concentrações da proteína insolúvel em água/dispersível em água e uma menor quantidade de poliisocianato, permitem a fabricação de adesivos que tem o desempenho tão bom ou melhor do que os adesivos convencionais que contêm maior quantidade de poliisocianato. Como resultado, os adesivos resultantes permitem alta carga adesiva sem afetar negativamente os custos totais do produto final.

[0053]Ademais, além do seu uso como adesivo, as proteínas insolúveis em água/dispersíveis na água aqui descritas podem ser usadas para dispersar ou emulsificar óleos durante a limpeza de derramamentos de óleo ou durante a

recuperação terciária de petróleo. Além disso, as frações de proteínas insolúveis em água também podem ser usadas nas indústrias de alimentos, de cosméticos e farmacêutica e em aplicações que requerem a emulsificação ou dispersão de óleos.

[0054]As seções seguintes descrevem o isolamento e caracterização de composições polipeptídicas úteis na produção de emulsões, dispersões e adesivos, a escolha adequada de pré-polímeros e outros aditivos que podem ser combinados com as composições polipeptídicas, métodos para a produção de emulsões, dispersões e adesivos, como bem como certas aplicações e usos das emulsões, dispersões e adesivos aqui descritos.

I. ISOLAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES POLIPEPTÍDICAS

[0055]Frações de proteínas diferentes derivadas de biomassa vegetal renovável têm composições diferentes, e como resultado podem ser usadas em uma variedade de aplicações diferentes. Por exemplo, as frações de proteínas insolúveis em água/dispersíveis na água podem ser usadas para dispersar ou emulsificar um óleo em água ou água em óleo. Como resultado, estas frações de proteínas podem ser usadas para dispersar óleos convencionais (por exemplo, óleos reativos, ou um poliisocianato orgânico, que é um pré-polímero reativo) que são usados para produzir adesivos resistentes à água e à umidade. Essas frações de proteínas também podem ser usadas sozinhas ou com aditivos opcionais, tais como polímero de látex para formar adesivos resistentes à umidade (como para aderir uma etiqueta de papel em uma garrafa de vidro ou jarra). Alternativamente, as frações de proteínas solúveis em água também podem ser usadas para fazer adesivos solúveis em água que se dissolvem na água. Tais adesivos, conforme descrito abaixo, podem opcionalmente conter aditivos. Como resultado, estes adesivos podem ser usados para, por exemplo, aderir papel ao vidro (por exemplo, para aderir uma etiqueta de papel para uma garrafa de vidro ou jarra de vidro, ou a aderir um selo de vistoria a um para-brisa). Além disso, a fração de proteína insolúvel em água/dispersível na água bem como a fração de

proteína solúvel em água pode ser usada na síntese de espumas, que é descrita em detalhes no Pedido de Patente *Attorney Docket* No. BPR-002, depositado em 8 de março de 2010, cuja revelação é incorporada como referência neste documento.

[0056]Os termos "proteína" e "polipeptídeo" são sinônimos e referem-se a polímeros contendo aminoácidos que são unidos, por exemplo, através de ligações peptídicas ou outras ligações, e podem conter aminoácidos naturais ou aminoácidos modificados. Os polipeptídeos podem ser isolados de fontes naturais ou sintetizados quimicamente usando química padrão. Os polipeptídeos podem ser modificados ou derivados por processos naturais, como o processamento pós-tradicional, ou por técnicas de modificação química bem estabelecidas. Modificações ou derivações podem ocorrer em qualquer lugar do polipeptídeo, incluindo, por exemplo, a estrutura principal do peptídeo, as cadeias laterais do aminoácido de terminais amino ou carboxila. As modificações incluem, por exemplo, ciclização, formação da ligação dissulfeto, desmetilação, desaminação, formação de ligações cruzadas covalentes, formação de piroglutamato, formilação, gama-carboxilação, glicosilação, formação de âncora GPI, hidroxilação, iodação, metilação, miristoliação, oxidação, peguilação, digestão proteolítica, fosforilação, etc. Como usado por toda parte, o termo "isolado" se refere ao material que é retirado de seu ambiente original (por exemplo, o ambiente natural, se de ocorrência natural).

[0057]O material de partida para a produção de compostos polipeptídicos isolados (que pode ser um farelo ou um isolado de proteína) pode ser derivado de um ou mais de milho, trigo, girassol, algodão, colza, canola, rícino, soja, camelina, linho, pinhão manso, malva, amendoim, algas, bagaço de cana, tabaco, ou soro de leite. Deve ser entendido que a fração de proteína insolúvel em água/dispersível em água pode ser produzida por uma série de abordagens, que são descritas em detalhes em todos os exemplos. A fração de proteína bruta insolúvel em água/dispersível em água pode ser isolada do farelo de rícino por lavagem com água para remover proteínas

solúveis em água e componentes solúveis em água da mistura (vide Exemplo 29). Alternativamente, uma fração de proteína bruta insolúvel em água/dispersível em água pode ser isolada de, por exemplo, proteína isolada de soja ou de farinha de soja por lavagem com água para remover proteínas solúveis em água e componentes solúveis em água, da respectiva proteína isolada de soja ou da mistura de água com farinha. Embora a fração de proteína bruta insolúvel em água/dispersível em água possa dispersar uma série de óleos (vide Exemplo 29), dependendo da aplicação específica, pode ser mais vantajoso isolar uma forma mais pura da fração de proteínas insolúvel em água/dispersível em água (veja Exemplo 34). Uma abordagem para a preparação da fração de proteína insolúvel em água/dispersível em água está representada esquematicamente na Figura 2.

[0058] Como mostrado na Figura 2, o material de partida (por exemplo, farinha) é dispersa em meio aquoso, alcalino em pH 6,5-13 por pelo menos 5 minutos, pelo menos 20 minutos, pelo menos 40 minutos ou pelo menos 1 hora, para formar uma mistura. Materiais de partida incluem, por exemplo, farelo de canola, proteína isolada de canola, farelo de rícino, proteína isolada de rícino, farelo de soja, ou proteína isolada de soja, ou uma combinação destes. Então, o pH da mistura é reduzido pela adição de ácido (para fornecer uma mistura com um pH na faixa de, por exemplo, 4,0-5,0) para precipitar tanto uma porção de proteínas solúveis em água e uma de proteínas insolúveis em água. Então, o material insolúvel em água (ou seja, o precipitado) é recolhido. O material recolhido é lavado com água e o material insolúvel em água/dispersível em água restante é recolhido. Um exemplo de procedimento em larga escala é exemplificado no Exemplo 31. Além disso, como mostrado na Figura 2, as proteínas solúveis em água podem ser recolhidas em várias etapas, por exemplo, após o material de partida ser misturado em meio aquoso, após a neutralização, e como um sobrenadante das etapas de lavagem. A proteína resultante pode ser usada como se encontra ou seca usando técnicas de secagem bem estabelecidas.

[0059]Entende-se que o processo também pode incluir uma ou mais digestões enzimáticas e/ou etapas de hidrólise química. A digestão pode ser facilitada usando uma ou mais enzimas e a hidrólise pode ser facilitada usando um ou mais produtos químicos, por exemplo hidrólise, hidrólise ácida ou básica. Por exemplo, o material de partida (por exemplo, a farelo moído) pode ser exposto à digestão enzimática antes ou depois, ou antes e depois da incubação do material de partida do meio aquoso alcalino. Alternativamente, ou adicionalmente, uma etapa de digestão enzimática pode ser realizada sobre o material seguindo a adição de ácido para fornecer uma mistura com um pH na faixa de 4,0-5,0. Alternativamente, ou adicionalmente, a colheita de material insolúvel em água/dispersível em água após a colheita pode ser exposto à digestão enzimática antes da lavagem. Alternativamente, ou adicionalmente, o material recolhido após a lavagem pode ser exposto à digestão enzimática. Hidrólise química, no entanto, pode ocorrer simultaneamente ou substituir as etapas de digestão enzimática observadas acima.

[0060]Sob certas circunstâncias, espécies básicas residuais e metais alcalinos presentes em proteínas quimicamente digeridas não são compatíveis com poliisocianatos e podem causar trimerização dos grupos isocianato, levando a problemas de estabilidade nos compostos finais de poliisocianato. A digestão enzimática, no entanto, pode ser usada para evitar ou reduzir os problemas de estabilidade do isocianato associados a alguns passos de hidrólise química.

[0061]Entende-se que as enzimas úteis na digestão das frações de proteínas incluem endo ou exo-proteases de origem bacteriana, fúngica, animal, vegetal ou uma mistura dos mesmos. Enzimas úteis incluem, por exemplo, proteases específicas de serina, leucina, lisina ou arginina. Exemplos de enzimas incluem tripsina, quimotripsina A, B e C, pepsina, renina, proteases microbianas alcalinas, papaína, ficina, bromelina, catepsina B, collagenase, proteases microbianas neutras, carboxipeptidases A, B e C, camosinase, anserinase, protease V8 de *Staphylococcus*

aureus e muito outras bem estabelecidas. Também pode ser usado a combinações dessas proteases.

[0062]Preparações de enzimas também comercialmente disponíveis, como, por exemplo, Alcalase®, Quimotripsina 800s, Savinase®, Kannase®, Everlase®, Neutrase®, Flavourzyme® (todos disponíveis de Novo Nordisk, Dinamarca), Protex 6.0L, Peptidase FP, Purafect®, Purastar OxAm®, Properase® (disponível de Genencor, EUA), Corolase LIO (Rohm, Alemanha), Pepsina (Merck, Alemanha), papaína, pancreatina, protease N e proleather N (Amano, Japão), BLAP e variantes da BLAP disponível de Henkel, proteases semelhantes a K-16 disponível de KAO, ou combinações das mesmas. A Tabela 1 descreve a especificidade das endonucleases úteis por certos aminoácidos.

Tabela 1

No	Aminoácido	Notação	Endopeptidase(s) Comercial(ais)
1	Alanina	A	Pronase®; Neutrase;
2	Cisteína	C	Papaína
3	Aspartato	D	Fromase®;
4	Glutamato	E	Alcalase®;
5	Fenilalanin	F	Neutrase®; Fromase®
6	Glicina	G	Flavorzyme®; Neutrase®;
7	Histidina	H	Properase®;
8	Isoleucina	I	Neutrase®;
9	Lisina	K	Alcalase®; Tripsina; Properase®
10	Leucina	L	Alcalase®; Esperase®;
11	Metionina	M	Alcalase®; Neutrase®;
12	Asparagin	N	Savinase®; Flavourzyme®;
13	Prolina	P	Pronase®; Neutrase®;
14	Glutamina	Q	Alcalase®;
15	Arginina	R	Tripsina; Properase®;
16	Serina	S	Savinase®; Flavourzyme®;
17	Treonina	T	Savinase®; Flavourzyme®;
18	Valina	V	Neutrase®;
19	Triptofano	W	Neutrase®; Fromase®

20	Tirosina	Y	Alcalase®;	Esperase®;
----	----------	---	------------	------------

[0063]Dependendo da(s) enzima(s) de escolha, a digestão enzimática geralmente é realizada sob condições aquosas nas condições de pH adequadas (por exemplo, dependendo da enzima ou mistura de enzimas em pH neutro ou baixo). Em certos sistemas de digestão, a digestão ideal ocorre em um pH inferior a 9, ou inferior a 8. Para certas aplicações o pH do sistema de digestão aquoso da proteína é na faixa de 3-9, 4-8 ou 5-7,5.

[0064]Uma vez que a digestão ocorreu na extensão desejada, o produto resultante, é opcionalmente lavado e usado como se tal ou é seco para formar um pó. A secagem pode ser realizada através de técnicas bem estabelecidas, incluindo spray drying, liofilização, secagem em estufa, secagem a vácuo, ou a exposição a sais de dessecação (como pentóxido de fósforo ou cloreto de lítio).

[0065]O material insolúvel em água/dispersível em água produzido de acordo com o método preferencial na Figura 2 pode dispersar ou emulsificar óleo em água ou água em óleo. As propriedades físicas e químicas da fração solúvel em água/dispersível em água são descritas em mais detalhes abaixo. A fração de proteína solúvel em água resultante pode ser usada como um adesivo solúvel em água, por exemplo, prendendo um papel a um substrato, por exemplo, uma jarra de vidro ou garrafa (vide Exemplo 21). As propriedades físicas e químicas da fração de proteína solúvel em água são descritos em mais detalhes abaixo.

[0066]Em certas modalidades, as proteínas nas frações de proteínas isoladas são posteriormente derivadas. Processos adequados para derivação das frações polipeptídicas são fornecidos na literatura. A natureza e a extensão da modificação dependerão em grande parte, da composição do material de partida. Os derivados podem ser produzidos, por exemplo, substituindo pelo menos uma parte de grupos de amina primária da referida proteína isolada com grupos hidroxila, desaminando a proteína, ou substituindo uma parte dos grupos amida da proteína com grupos

carboxílicos, etc. Em outras modalidades, as composições polipeptídicas isoladas aqui descritas são obtidas por reação da proteína com os agentes modificadores de proteínas, por exemplo, o óxido nitroso, ácido nítrico, sais de ácido nítrico, ou uma combinação destes.

A. Caracterização da fração de proteína insolúvel em água/dispersível em água

[0067] Como discutido, uma das propriedades inesperadas da fração de proteína insolúvel em água/dispersível em água é que seja capaz de dispersar óleo em água ou água em óleo (vide Exemplos 30, 33 e 34). A fração de proteína que tem estas propriedades geralmente inclui uma ou mais das seguintes características: (i) uma banda de absorção da amida-I entre cerca de 1.620 cm^{-1} e 1632 cm^{-1} e uma banda da amida-II entre cerca de 1514 cm^{-1} e 1521 cm^{-1} , como determinado por FTIR no estado sólido, (ii) uma banda proeminente de absorção de estiramento de N-H de amida secundária centradas em cerca de 3272 cm^{-1} , como determinado por FTIR no estado sólido, (iii) um peso molecular médio de entre cerca de 600 e cerca de 2.500 Daltons (determinado usando, por exemplo, a espectrometria de massa MALDI) (iv) dois aglomerados de nitrogênio protonado definidos pelos deslocamentos químicos de ^{15}N em cerca de 86,2 ppm e em cerca de 87,3 ppm, e deslocamentos químicos de ^1H em cerca de 7,14 ppm e em cerca de 7,29 ppm para o primeiro aglomerado e deslocamentos químicos de ^1H em cerca de 6,66 ppm e em 6,81 ppm para o segundo aglomerado conforme determinado pelo estado da solução, RMN bi-dimensional de próton-nitrogênio acoplados.

[0068] Como descrito acima, a fração insolúvel em água/dispersível em água é capaz de suspender ou emulsificar óleo em água ou água em óleo para produzir uma suspensão homogênea ou uma emulsão estável por inspeção visual, por pelo menos 5 minutos. Em certas modalidades, a dispersão ou emulsão não apresentam substancialmente separação de fases por inspeção visual por pelo menos 10, 15, 20,

25 ou 30 minutos, ou até mesmo 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 horas após a mistura da composição polipeptídica com o óleo. Como mostrado no Exemplo 34, a fração insolúvel em água/dispersível em água é capaz de emulsionar ou dispersar uma ampla variedade de óleos incluindo, por exemplo, um poliisocianato orgânico, óleo mineral, óleo de soja, derivado de óleo de soja, óleo de motor, óleo de rícino, derivado de óleo de rícino, dibutil ftalato, óleo de soja epoxidado, óleo de milho, óleo vegetal, triglicerídeo caprílico, óleo de eucalipto, tributuil o-acetilcitrato. Em um exemplo de ensaio, 14 partes (em peso) de uma amostra de proteína de interesse são misturadas com 86 partes (em peso) de água e a solução resultante ou dispersão é misturada com 14 partes (em peso) de óleo, por exemplo, PMDI. Sob essas condições, a fração de proteína insolúvel em água/dispersível em água, produz uma dispersão ou emulsão que não apresenta substancialmente separação de fase por inspeção visual por pelo menos 5 minutos após a mistura da composição polipeptídica com o óleo. O ensaio pode ser realizado utilizando os outros óleos.

[0069]Em certas modalidades, a fração insolúvel em água/dispersível em água é substancialmente livre de aminas primárias, ácidos carboxílicos, sais de amina e sais carboxilatos.

[0070]A fração de proteína insolúvel em água/dispersível em água pode agir como um tensoativo para um poliisocianato orgânico (por exemplo, PMDI), diminuindo a tensão interfacial para o ponto onde o poliisocianato orgânico insolúvel em água é facilmente emulsionado com entrada mínima de energia, criando uma emulsão óleo em água ou água em óleo. Quando o material de origem é um farelo total ou um isolado de proteína derivado da soja, rícino ou canola, uma emulsão estável pode ser obtida usando uma proteína não digerida substancialmente insolúvel (fracionada). Em certas modalidades, uma emulsão estável de poliisocianato (por exemplo, PMDI) em água pode ser alcançada quando o polipeptídeo isolado fracionado é composto de uma fração insolúvel em água/dispersível em água, isoladamente ou em combinação

com um componente solúvel em água. O nível aceitável do componente solúvel em água vai depender em grande parte, das características de desempenho do adesivo que são necessários para a aplicação final. A melhor combinação global de propriedades de desempenho do adesivo (em termos de emulsificação do PMDI, força de adesão e resistência à água) é alcançada quando o nível da fração solúvel em água é minimizado, e quando o nível da fração insolúvel em água dispersível é maximizado. Por exemplo, nos pontos em que a alta adesão e o alto grau de resistência à umidade são simultaneamente desejados a partir de uma formulação adesiva fornecida aqui, a fração insolúvel em água/dispersível em água compreende entre cerca de 50% - 100%, 50% - 80%, 60% - 100%, ou 60% - 90% (p/p) de toda composição polipeptídica isolada que é incorporada na formulação adesiva.

[0071]Em aplicações em que alcançar os pontos de altas forças de adesão e dispersão do óleo (por exemplo, PMDI) em água são mais importantes que a maximização da resistência à umidade, a fração insolúvel em água/dispersível em água opcionalmente compreende não menos do que cerca de 45% da composição polipeptídica isolada que é incorporada na formulação adesiva. Sob certas circunstâncias, por exemplo, um adesivo preparado com proteína digerida de rícino extraída do farelo de rícino, o processo de isolamento e digestão da proteína pode levar a uma composição polipeptídica que contém implicitamente ambas frações solúveis e insolúveis em água, em proporções suficientes para, simultaneamente, dispersar óleo em água, enquanto produz adesivos de alta adesão. O processo de digestão de um farelo total pode levar a uma mistura que inclui uma composição polipeptídica que contém implicitamente ambas as frações solúveis e insolúveis em água, em proporções suficientes para, simultaneamente, dispersar óleo em água, enquanto produz adesivos de alta adesão (um exemplo inclui adesivos preparados com farelo total de rícino completamente digerido). Nos processos de digestão ou extração que não levam a uma composição polipeptídica que implicitamente inclui

tanto as frações solúveis em água quanto as insolúveis em proporções suficientes para, simultaneamente, dispersar óleo em água, enquanto produz adesivos de alta adesão, uma etapa adicional de fracionamento pode ser usada para isolar os níveis adequados da fração insolúvel em água/dispersível em água a partir da composição polipeptídica, de modo que a relação entre a fração insolúvel em água e à fração solúvel em água possa ser ajustada no adesivo formulado para alcançar a combinação desejada das propriedades para a aplicação final.

[0072]Em certas modalidades, as frações polipeptídicas usadas nas composições e métodos fornecidos aqui, pode ter um peso médio molecular de entre cerca de 500 e 25.000 Daltons. Frações polipeptídicas úteis podem ter uma massa molar média por peso entre cerca de 500 e 2.500 Daltons, entre cerca de 700 e 2.300 Da., entre cerca de 900 e 2.100 Da., entre cerca de 1.100 e 1.900 Da., entre cerca de 1.300 e 1.700 Da., ou entre cerca de 1.000 e 1.300 Da., entre cerca de 2.000 e 2.500 Da., ou entre cerca de 1.000 e 2.500 Da.

[0073]A composição polipeptídica isolada pode ser usada para fazer composições do adesivo, como aqui descrito, combinando-as com um pré-polímero reativo. Pré-polímeros reativos podem ser selecionados a partir do grupo que consiste de um poliisocianato orgânico; um produto da reação entre um poliisocianato orgânico e um polipeptídeo, um poliol, um poliol à base de amina, um composto contendo amina, um composto contendo hidróxi, ou uma combinação destes; um composto contendo epóxi, um produto da reação entre um composto contendo epóxi e, um polipeptídeo, um poliol, um poliol à base de amina, um composto contendo amina, um composto contendo hidróxi, ou uma combinação destes; um organosilano; um polímero de látex; um poliuretano; e uma mistura destes.

[0074]Ao fazer os adesivos, a composição polipeptídica isolada, em certas modalidades, é capaz de dispersar o pré-polímero reativo em meio aquoso para produzir uma dispersão estável ou uma emulsão estável. A dispersão ou emulsão não

apresentam substancialmente separação de fases por inspeção visual por pelo menos 5 minutos após misturar a composição polipeptídica com o pré-polímero reativo. Em certas modalidades, a dispersão ou emulsão não apresentam substancialmente a separação de fases por inspeção visual por pelo menos 10, 15, 20, 25 ou 30 minutos, ou até mesmo 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, 9, 12, 18, 24 horas após a mistura da composição polipeptídica com o pré-polímero reativo.

[0075]Em certas modalidades, a fração de proteína insolúvel em água/dispersível em água fornece uma emulsão estável, dispersão ou suspensão, por exemplo, uma emulsão aquosa, dispersão ou suspensão compreendendo de cerca de 1% a cerca de 90% (p/p) de um óleo, e de cerca de 1% a cerca de 99% (p/p) de uma composição de polipeptídeo isolado, onde a composição do peptídeo isolado produz uma emulsão estável ou dispersão do óleo em meio aquoso. A emulsão aquosa, dispersão ou suspensão opcionalmente compreende de cerca de 1% a cerca de 50% (p/p) de óleo e de cerca de 1% a cerca de 99% (p/p) da composição de polipeptídeo isolado. O termo "estável" quando usado em relação às emulsões, suspensões e dispersões se refere à capacidade da fração polipeptídica aqui descrita em criar uma emulsão cineticamente estável para a duração da aplicação pretendida da dispersão ou emulsão. Os termos "emulsão", "dispersão", e "suspensão" são usados com intercambialidade aqui.

[0076]Em certas modalidades, a composição polipeptídica possui um índice de polidispersividade (PDI) de entre cerca de 1 e 1,15. Em certas modalidades, o PDI dos adesivos fornecidos produzidos usando os polipeptídeos aqui descrito é entre cerca de 1 e cerca de 3, entre 1 e 1,5, entre 1,5 e 2, entre 2 e 2,5, entre 2,5 e 3, entre 1 e 2, entre 1,5 e 2,5, ou entre 2 e 3.

B. Caracterização da Fração de Proteína Solúvel em Água

[0077]As frações de proteínas solúveis em água, por exemplo, as frações de proteínas solúveis em água isoladas de acordo com o protocolo estabelecido na

Figura 2, são substancialmente ou completamente solúveis em água.

[0078]As frações de proteínas solúveis em água têm uma ou mais das seguintes seis características, (i) Uma banda de absorção da amida-I entre cerca de 1.633 cm^{-1} e 1680 cm^{-1} , conforme determinado pelo FTIR no estado sólido, (ii) Uma banda da amida-II entre cerca de 1522 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} , como determinado por FTIR no estado sólido, (iii) Duas bandas proeminentes de absorção de estiramento de N-H da amida primária centradas em cerca de 3200 cm^{-1} e em cerca de 3300 cm^{-1} , como determinado por FTIR no estado sólido, (iv) Um aglomerado proeminente de núcleos de nitrogênio protonado definido pelos deslocamentos químicos de ^{15}N em cerca de 94 ppm e em cerca de 100 ppm, e deslocamentos químicos de ^1H em cerca de 7,6 ppm e em cerca de 8,1 ppm, conforme determinado pelo estado da solução, RMN bi-dimensional de próton-nitrogênio acoplados, (v) um peso molecular médio entre cerca de 600 e cerca de 2.500 Daltons, por exemplo, determinada por MALDI (vi) Incapacidade de estabilizar uma emulsão ou dispersão de óleo em água ou água em óleo onde os componentes água e óleo da mistura formam uma suspensão instável que separa macroscopicamente as fases sob condições estáticas dentro de cinco minutos após a mistura. Isso pode ser testado através da dissolução ou dispersão de 14 partes (em peso) da amostra de proteína de interesse dissolvida em 86 partes (em peso) de água e misturando a solução resultante em 14 partes (em peso) de PMID. Nessas condições, uma proteína solúvel em água é caracterizada pela inabilidade em estabilizar uma emulsão óleo em água, onde o óleo e a água produzem uma suspensão instável que separa macroscopicamente as fases sob condições estáticas dentro de cinco minutos após a mistura.

II. CONSIDERAÇÕES DO PREPOLÍMERO

[0079]Ao preparar emulsões, dispersões e adesivos adequados, as frações de proteínas aqui descritas podem ser combinadas com um pré-polímero reativo. O termo "pré-polímero" é entendido como um composto, material ou mistura que é capaz

de reagir com uma fração polipeptídica aqui descrita para formar um polímero adesivo. Exemplos de pré-polímeros incluem, pré-polímeros à base de isocianato, pré-polímeros à base de epóxi, e pré-polímeros de látex. Além disso, para ilustração, o termo "pré-polímero" inclui pré-polímeros completos e pré-polímeros parciais (referido como semi pré-polímero, pseudo pré-polímero, ou quase pré-polímero em certas modalidades). Um exemplo de um quase pré-polímero é um produto com terminação NCO preparado a partir de um diisocianato e um polioliol em que o pré-polímero é uma mistura de (i) um produto preparado a partir do diisocianato e polioliol, e (ii) diisocianato não reagido. Por outro lado, um exemplo de um pré-polímero completo é o produto formado pela reação de um isocianato com uma mistura especial de polioliol de modo que tenha substancialmente a ausência de resíduos de isocianatos monoméricos no produto acabado.

[0080]Um pré-polímero à base de isocianato pode ser um poliisocianato orgânico, que pode ser (i) um poliisocianato (ou diisocianato monomérico) que não foi reagido com outro composto, (ii) um poliisocianato modificado por várias reações de auto-condensação conhecidas de poliisocianatos, como modificação carbodiimida, modificação uretonimina, modificação do trímero (isocianurato) ou uma combinação dos mesmos, desde que o poliisocianato modificado ainda contenha grupos isocianato livres disponíveis para reagir, ou (iii) o produto formado pela reação de uma base de poliisocianato com um composto contendo grupos funcionais nucleofílicos capazes de reagir com um grupo isocianato. Exemplos de compostos contendo um grupo funcional nucleofílico capaz de reagir com um grupo isocianato incluem um polipeptídeo (por exemplo, uma ou mais das frações proteicas aqui descritos), um polioliol, um polioliol à base de amina, um composto contendo amina, um composto contendo hidróxi, um composto contendo ácido carboxílico, composto contendo sal carboxilato, ou uma combinação destes. O termo "poliisocianato" refere-se às espécies de isocianato bifuncionais, espécies isocianato de maior funcionalidade, e

suas misturas.

[0081]Uma característica desejável de um pré-polímero à base de isocianato é que o pré-polímero permaneça suficientemente estável para armazenamento e uso, desejavelmente líquido e de viscosidade razoável à temperatura ambiente (25°C), e que contenha grupos de isocianato livre (-NCO) que podem participar na formação de ligações adesivas.

[0082]Como mencionado acima, o poliisocianato orgânico pode ser preparado a partir de uma "base de poliisocianato". O termo "base de isocianato", como usado aqui se refere a um composto monomérico ou polimérico contendo pelo menos dois grupos isocianato. O composto específico usado como base de poliisocianato pode ser selecionado de modo a proporcionar um adesivo com determinadas propriedades desejadas. Por exemplo, a base de poliisocianato pode ser selecionada com base na funcionalidade média de isocianato do composto. Por exemplo, em certas modalidades, a base de poliisocianato pode ter uma funcionalidade média de isocianato de 2,0 ou mais, ou maior que 2,1, 2,3 ou 2,4. Em certas modalidades, a funcionalidade do grupo reativo do componente de poliisocianato varia de mais de 1 a várias centenas, 2 a 20, ou 2 a 10. Em certas outras modalidades, a funcionalidade do grupo reativo do componente poliisocianato é pelo menos 1,9. Em certas outras modalidades, a funcionalidade do grupo reativo do componente poliisocianato é cerca de 2. Poliisocianatos comerciais típicos (tendo uma funcionalidade de grupo isocianato na faixa de 2 a 3) podem ser compostos puros, misturas de compostos puros, misturas oligoméricas (sendo o MDI polimérico um exemplo importante), e a misturas dos mesmos.

[0083]Bases de poliisocianatos úteis têm, em uma modalidade, uma massa molar média numérica de cerca de 100 a cerca de 5.000 g/mol, de cerca de 120 a cerca de 1.800 g/mol, de cerca de 150 a cerca de 1.000 g/mol, de cerca de 170 a cerca de 700 g/mol, de cerca de 180 a cerca de 500 g/mol, ou a partir de cerca de 200

a cerca de 400 g/mol. Em certas outras modalidades, pelo menos 80 mols por cento ou, mais do que 95 mols por cento dos grupos isocianato da composição da base de poliisocianato estão ligados diretamente a um grupo aromático. Em certas modalidades, os adesivos aqui descritos têm uma concentração de grupos isocianato livres organicamente ligados (-NCO) na faixa de cerca de 5% a 35% (p/p), cerca de 7% a 31% (p/p), 10% a 25% (p/p), 10% a 20% (p/p), 15% a 27% (p/p).

[0084]Em certas modalidades, a base de poliisocianato é um poliisocianato aromático, tais como p-fenileno diisocianato; m-fenileno diisocianato; 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, naftaleno diisocianato; dianisidina diisocianato; polimetileno polifenil poliisocianatos; 2,4'-difenilmetano diisocianato (2,4'-MDI); 4,4'-difenilmetano diisocianato (4,4'-MDI); 2,2'-difenilmetano diisocianato (2,2'-MDI), 3,3'-dimetil-4, 4'-bifenilendiisocianato; misturas dos mesmos, e assim por diante. Em certas modalidades, polimetileno polifenil poliisocianatos (poliisocianatos série MDI) com uma funcionalidade numérica média superior a 2 são utilizados como base de poliisocianato.

[0085]Em certas modalidades, a base de poliisocianato MDI compreende um conteúdo combinado de 2,4'-MDI e 2,2'-MDI de menos de 18,0%, menos de 15,0%, menos de 10,0%, ou menos de 5,0%.

[0086]Em certas modalidades, os isômeros diisocianato de MDI, misturas destes isômeros com tri-polimetileno polifenil poliisocianatos e funcionalidade maior, tri-polimetileno polifenil poliisocianatos e funcionalidade maior, e derivados não pré-polímero dos poliisocianatos da série MDI (como a carbodiimida, uretonimina, e / ou isocianurato derivados modificados) são utilizados como poliisocianatos para uso como a base de poliisocianato. Em certas outras modalidades, a composição da base de poliisocianato compreende um poliisocianato alifático (por exemplo, em uma quantidade menor), por exemplo, um poliisocianato alifático que compreende um diisocianato de isoforona, diisocianato de 1,6-hexametileno, 1,4-diisocianato de

ciclohexila, ou análogos saturados dos poliisocianatos aromáticos acima mencionados, ou misturas dos mesmos.

[0087]Em certas outras modalidades, a base de poliisocianato compreende um poliisocianato polimérico, por exemplo, um diisocianato de difenilmetano polimérico (poliisocianato polifenil polimetileno) espécies de funcionalidade 3, 4, 5 ou mais. Em certas modalidades, os poliisocianatos poliméricos da série MDI compreendem poliisocianato RUBINATE-M ®, ou uma mistura de isômeros de diisocianato MDI e oligômeros de maior funcionalidade da série MDI. Em certas modalidades, o produto da base de poliisocianato possui um conteúdo de -NCO livre de cerca de 31,5% em peso e uma funcionalidade numérica média de cerca de 2,7.

[0088]Em certas modalidades, os pré-polímeros dos grupos terminais de isocianato são pré-polímeros de uretano. Estes podem ser produzidos pela reação de um composto com uma hidroxila funcional com um composto de isocianato funcional. Em certas outras modalidades, pré-polímeros de alofanato são utilizados. Pré-polímeros de alofanato normalmente requerem temperaturas mais altas (ou catalisadores de alofanato) para facilitar a reação do polioliol com o poliisocianato para formar o pré-polímero alofanato.

[0089]Poliisocianatos usados nas composições descritas podem ter a fórmula $R(NCO)_n$, onde n é 2 e R pode ser um aromático, um cicloalifático, um alifático, cada um tendo de 2 a cerca de 20 átomos de carbono. Exemplos de poliisocianatos incluem, entre outros, difenilmetano-4, 4'-diisocianato (MDI), tolueno-2,4-diisocianato (TDI), tolueno-2,6-diisocianato (TDI), metileno bis (4-ciclohexilisocianato (Hi2MDI), 3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexila isocianato (İPDI), 1,6-hexano diisocianato (HDL), naftaleno-1,5-diisocianato (NDI), 1,3- e 1,4-fenilenediisocianato, trifenilmetano-4,4',4''-triisocianato, diisocianato de difenilmetano poliméricos (PMDI), m-xileno diisocianato (XDI), 1,4-ciclohexila diisocianato (CHDI), diisocianato de isofoforona, isômeros, dímeros, trímeros e misturas ou combinações de dois ou mais

dos mesmos. O termo "PMDI" abrange misturas PMDI em que o MDI monomérico, por exemplo, 4,4'-, 2,2' - e/ou 2,4'-MDI, está presente. PMDI é, em uma modalidade, preparada por fosgenação do PMDA correspondente na presença de um solvente orgânico inerte. PMDA por sua vez é obtido por meio da condensação um formaldeído ácido de anilina que pode ser realizada industrialmente de forma contínua ou batelada. As proporções de difenilmetanodiaminas e homólogos de polifenilpolimetilenopoliamines e seus isômeros de posição na PMDA são controladas pela seleção das proporções anilina, formaldeído e de catalisador ácido e também por meio de uma temperatura adequada e perfil de tempo de permanência. Altos conteúdos de 4,4'difenilmetanodiamina, juntamente com uma proporção simultaneamente baixa do isômero 2,4' de difenilmetanodiamina são obtidos em escala industrial pelo uso de ácidos minerais fortes, tais como ácido clorídrico como catalisador na condensação da anilina com formaldeído.

[0090]O pré-polímero à base de epóxi pode ser um composto contendo epóxido. Alternativamente, o pré-polímero à base de epóxi pode ser um produto da reação entre um epóxi e um polipeptídeo, um polioliol, um polioliol à base de amina, um composto contendo amina, um composto contendo hidróxi, ou uma combinação destes.

[0091]Em certas modalidades, a composição é uma resina epóxi compreendendo grupos epóxi livres. Alternativamente, a composição de resina epóxi é preparada pela combinação de um composto precursor de resina epóxi com os compostos de polipeptídeos isolados e fracionados aqui descritos. A composição de resina epóxi pode incluir derivados de proteínas digeridas como descrito aqui.

[0092]As resinas epóxi referem-se a espécies moleculares que compreendem dois ou mais grupos epóxido (oxirano) por molécula. Resinas epóxi podem conter mono-epóxidos como diluentes reativos, mas os principais constituintes em peso de tais resinas ainda são di e/ou espécies de funcionalidade superior (contendo dois ou

mais grupos epóxido por molécula).

[0093]Resinas epóxi úteis como precursoras de resinas epóxi podem incluir aquelas que compreendem a epóxidos bifuncionais e/ou espécies poliepóxidos de funcionalidade superior. Resinas epóxi precursoras incluem, entre outras, éter diglicidílico do bisfenol-A, éteres diglicidílico do bisfenol-A alcoxilados, resinas epóxi novolac, óleo de soja epoxidado, óleo de linhaça epoxidado, epicloridrina, éter glicidílico tipo resina epóxi derivado de um polifenol por reação com epicloridrina e suas combinações. Em outra modalidade, resinas epóxi precursoras são modificadas, combinando-as com as composições polipeptídicas aqui descritas, tanto à granel quanto em suspensão aquosa.

[0094]As resinas epóxi modificadas podem ser utilizadas em formulações adesivas multipartes ativadas por mistura. Alternativamente, as formulações multiparte podem incluir poliisocianatos e/ou curativos epóxi à base de amina conhecidos como componentes adicionais. Alternativamente, resinas epóxi modificadas podem ser usadas com qualquer catalisador de cura ou outros aditivos conhecidos na arte da resina epóxi. As composições polipeptídicas aqui descritas contêm grupos funcionais que reagem com grupos epóxido na resina epóxi. A extensão desta reação depende das condições preparatórias, uso ou não uso de catalisadores, as resinas específicas e a escolha dos compostos de polipeptídeos isolados e fracionados aqui descritos, etc.

[0095]Um importante subconjunto de resinas epóxi pode ser produzido por reação de um precursor poliol com uma epihaloidrina, como epicloridrina. Os produtos da reação são chamados éteres glicidílicos (ou às vezes como éteres poliglicidílicos ou éteres diglicidílicos). Em certas modalidades, todos os grupos hidroxila do precursor poliol são convertidos para os éteres glicidílicos correspondente.

[0096]Uma classe importante de éter glicidílico tipo resina epóxi são os derivados de polifenóis, por reação com epicloridrina. Os polifenóis de partida são os

de funcionalidade difenóis ou superiores. Exemplos com importância industrial deste tipo de resina epóxi incluem éter diglicidílico do bisfenol-A (também conhecido como DGEBA); éter diglicidílico do 2,6,2',6'-tetracloro bisfenol A; éter diglicidílico do bisfenol-F (DGEB-F); resinas epóxi novolac; misturas destes, e assim por diante.

[0097]Análogos destas resinas epóxi parcial ou totalmente saturados (hidrogenados) também podem ser usados. Um exemplo não limitante de uma resina epóxi saturada conhecida deste tipo é DGEB-H, que é o análogo alifático totalmente hidrogenado (anel saturado) da DGEBA.

[0098]Aminas, que contêm átomos de hidrogênio ativo também podem ser reagidas com epicloridrina para formar resinas epóxi. Exemplos desses tipos de resinas incluem N,N,N',N'-tetraglicidil difenilmetano diamina (como o isômero 4,4'); p-glicidiloxi-N, N-diglicidilanilina; N, N-diglicidilanilina; misturas destes, e assim por diante.

[0099]Compostos heterocíclicos de nitrogênio que contêm átomos de hidrogênio ativos também podem ser convertidos em resinas epóxi correspondentes por reação com epicloridrina. Exemplos não limitantes de tais resinas incluem, por exemplo, N,N',N''-triglicidil isocianurato; N₅N'-diglicidil-5,5-dimetil hidantoína; misturas dos mesmos, e semelhantes.

[00100]Muitos outros tipos de resinas epóxi são conhecidos que não são feitos pela reação de um precursor de hidrogênio ativo com um epialoidrina. Exemplos não limitantes desses tipos de resinas epóxi, bem estabelecidos, incluem diepóxido dicitlopentadieno (também conhecido como dióxido de DCPD), viniciclohexeno diepoxido (dióxido), óleos vegetais poliinsaturados epoxidados (como óleo de linhaça epoxidado, óleo de soja epoxidado, etc), resinas polidienas epoxidadas (como polibutadienos epoxidado), 3,4-epoxi-6-metil-3,4 ciclohexilmetil epoxi-6-metil ciclohexano carboxilato, misturas destes, e assim por diante. Em princípio, qualquer molécula precursora que contém duas ou mais unidades de hidrocarbonetos com

insaturações alifáticas reativas "C = C" por molécula pode ser convertida em uma resina epóxi.

[00101]Deve ser entendido que qualquer das resinas à base de epóxi bem estabelecidas, como as listadas acima, são frequentemente modificadas com diluentes, flexibilizantes, e/ou outros aditivos. A possibilidade opcional de usar um ou mais modificadores ou aditivos bem estabelecidos, além dos derivados da proteína necessários, está dentro do nível do estado da arte. Os técnicos em formular sistemas adesivos com resinas epóxi irão avaliar como e quando usar aditivos e modificadores opcionais conhecidos.

[00102]Além disso, os pré-polímeros podem incluir um, dois ou mais compostos de polioliol. Exemplos de compostos de polioliol incluem uma amina alcoxilada, polioxipropileno glicol, propileno glicol, polioxietileno glicol, politetrametileno glicol, polietileno glicol, propanodiol, glicerina, ou uma mistura dos mesmos.

[00103]Polióis úteis na preparação dos adesivos aqui descritos incluem todos os polióis conhecidos, por exemplo, polióis usados na arte poliuretanos. Em certas modalidades, o polioliol compreende grupos hidroxila primários e/ou secundários (isto é, -OH). Em certas outras modalidades, o polioliol compreende de pelo menos dois grupos hidroxila primários e/ou secundários (isto é, -OH) por molécula. Álcoois mono funcionais (como álcoois alifáticos, álcoois aromáticos, ou monômeros de hidroxila funcional, tais como acrilatos com hidroxila funcional (para produzir materiais termicamente curáveis ou UV) pode ser usado para cobrir um grupo isocianato. Em certas modalidades, o polioliol compreende a funcionalidade do grupo hidroxila (isto é, -OH) entre 1,6 e 10, entre 1,7 a 6, entre 2 a 4, ou entre 2 a 3. Em certas modalidades, a massa molar média por peso para os polióis opcionais está na faixa de 100 a 10.000 g/mol, de 400 a 6.000 g/mol, ou de 800 a 6.000 g/mol.

[00104]Em certas outras modalidades, polióis úteis são polióis de poliéster ou polióis de poliéter, tal como um polioliol poliéter alifático. Um exemplo de polioliol poliéter

alifático é o polioxipropileno glicol, com uma massa molar média numérica na faixa de 1.500 a 2.500 g/mol.

[00105]Em certas modalidades, a quantidade total de todos poliol, ou polióis, no componente de isocianato reativo é de 1% a 80%, ou de 3% a 70%, ou de 5% a 60% em peso do total.

[00106]Em certas outras modalidades, alcanolaminas compreendendo grupos de amina primária, secundária e/ou terciária podem ser usadas.

[00107]Em certas modalidades, polímeros de látex dispersíveis em água úteis podem incluir látex de polimetilmetacrilato e seus copolímeros, látex de polimetacrilato e seus copolímeros, látex de polivinilcloreto e seus copolímeros, látex de polivinilacetato e seus copolímeros, álcool polivinílico e seus copolímeros, etc.

[00108]Além disso, como discutido acima, as espécies de pré-polímero podem incluir um isocianato terminado. Aqui, por exemplo, um poliol reage com uma composição à base de poliisocianato antes ou durante a mistura com as frações polipeptídicas aqui. Os especialistas na técnica reconhecerão muitas variações no uso de pré-polímeros opcionais na preparação de compostos adesivos de madeira.

[00109]A quantidade de pré-polímero reativo utilizada nas composições do adesivo pode ser selecionada com base nas propriedades desejadas da composição do adesivo. Por exemplo, ao otimizar a viscosidade de um adesivo de uma parte, a proporção de pré-polímero (por exemplo PMDI, epóxi e similares) para composição de polipeptídeo isolado pode ser de cerca de 10:1 e 4:1, para formar uma composição adesiva que é relativamente menos viscosa. Alternativamente, para um adesivo de duas partes, a proporção de pré-polímero (por exemplo, PMDI, epóxi e similares) para composição de polipeptídeo isolado pode ser de cerca de 1:20 a 3:2.

III. ADITIVOS ADICIONAIS

[00110]Entende-se que a fração polipeptídica, o pré-polímero, ou a mistura formada a partir destes componentes pode ser misturada com um ou mais aditivos,

dependendo do uso pretendido. Exemplos de aditivos incluem catalisadores, extensores, preenchedores, agentes viscosantes, tensoativos, promotores de adesão, antioxidantes, agentes antiespumantes, agentes antibacterianos, fungicidas, pigmentos, partículas inorgânicas, gelificantes, e agentes de cruzamento de ligação.

[00111]Exemplos de catalisadores incluem uma amina primária, uma amina secundária, uma amina terciária, um composto organometálico, ou uma combinação destes. Exemplos de aminas primárias incluem metilamina, etilamina, propilamina, ciclohexilamina e benzilamina. Exemplos de aminas secundárias incluem dimetilamina, dietilamina e diisopropilamina. Exemplos de aminas terciárias incluem diazabicyclooctano (Dabco), trietilamina, dimetil benzilamina, bis-dimetilaminoetil éter, tetrametil guanidina, bis-dimetilaminometil fenol, 2,2'-dimorfolinodietil éter, 2-(2-dimetilaminoetoxi) etanol, 2-dimetilaminoetil-3-dimetilaminopropil éter, bis-(2-diaminoetil) éter, N,N-dimetil piperazina, N-(2-hidroxietoxietil)-2-azanorbornano, Tacat DP-914 (Texaco Chemical), Jeffcat ®, N,N,N,N-tetrametil-butano 1,3-diamina, N,N,N,N-tetrametil propano-1,3-diamina, N,N,N,N-tetrametil hexano-1,6-diamina, éter 2,2'-dimorfolinodietil (DMDEE), ou uma mistura dos mesmos. Exemplo de compostos organometálicos incluem di-n-octil mercaptídeo estanho, maleato dibutilílico de estanho, diacetato, dilaurato, dicloreto, bis-dodecil mercaptídeo, acetato de estanho (II), hexoato etílico e hexoato dietílico, Fe^{+3} 2,4-pentanodionato (FeAcAc), ou chumbo fenil etil ditiocarbamato. Mais exemplares de compostos organometálicos incluem, por exemplo, um metal de transição acetilacetonatos, como um composto acetilacetonato compreendendo de ferro, cobre ou níquel.

[00112]Em certas modalidades, o catalisador é um acetilacetonato de metal de transição, por exemplo, um composto compreendendo acetilacetonato de ferro, cobre ou níquel. Em certas modalidades, o acetilacetonato de metal de transição compreende uma amina terciária, por exemplo, 2,2'-dimorfolino dietil éter.

[00113]A quantidade de catalisador utilizada na composição do adesivo pode

ser variada a fim de otimizar as características do adesivo. Em certas modalidades, o catalisador está presente em menos de 1% (p/p), 0,5% (p/p), ou 0,1% (p/p) da composição do adesivo. Em certas outras modalidades, o catalisador está presente em uma faixa de 0,001% (p/p) a 0,75% (p/p), 0,001% (p/p) a 0,01% (p/p), 0,01% (p/p) a 0,05% (p/p), ou 0,05% (p/p) a 0,5% (p/p) da composição do adesivo.

[00114]Exemplos de extensores incluem extensores inertes ou extensores ativos. Em certas modalidades, o extensor inerte é material vegetal particulado, óleo vegetal, óleo mineral, ésteres dibásicos, carbonato de propileno, hidrocarbonetos aromáticos não reativos modificados do petróleo e, em geral qualquer líquido contendo hidrogênio não-ativo que pode ser incorporado em um adesivo à base de isocianato. O extensor ativo pode ser um monômero de pirrolidona ou polímeros, um monômero de oxazolidinona ou polímeros, um óleo epoxidado, ou um óleo insaturado, tais como óleo de linhaça.

[00115]Exemplos de surfactantes incluem tipos monoméricos, tipos poliméricos, ou suas misturas. Exemplos de promotores de adesão incluem organossilanos e titanatos. Outros aditivos incluem, por exemplo, antioxidantes, agentes antiespumantes, agentes anti-bacterianos, fungicidas, pigmentos, agentes viscosantes, agentes gelificantes agentes formadores de aerossol, partículas inorgânicas (por exemplo, dióxido de titânio, óxido de ferro amarelo, óxido de ferro vermelho, óxido de ferro preto, óxido de zinco, óxido de alumínio, alumínio trihidratado, carbonato de cálcio), argila, como montmorilonita, agentes umectantes, e assim por diante.

[00116]Em certas modalidades, o aditivo é dispersível em água ou um aditivo solúvel em água. Aditivos Solúveis em água incluem compostos de hidroxila funcional ou amina funcional (como a glicerina, uréia, propilenoglicol, polipropileno glicol, polietileno glicol, trimetilol propano e seus adutos, fenóis, polifenóis, etc) capazes de reagir com um isocianato polimérico, por exemplo, PMDI.

[00117]Em outras modalidades, o aditivo pode ser um agente de cruzamento de ligação, por exemplo, um agente reticulador que pode ser usado para ligar materiais lignocelulósicos ao vidro. Exemplos de agentes de cruzamento de ligação incluem um organosilano, como dimetildiclorosilano (DMDCS), alquiltriclorosilano, metiltriclorosilano (MTCS), N-(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilano (AAPS), ou uma combinação destes. Em outras modalidades as frações polipeptídicas são combinadas com um organosilano para formar um adesivo para ligar um ou mais substratos juntos em qualquer combinação, os substratos mencionados, incluindo vidro, papel, madeira, cerâmica, aço, alumínio, cobre, latão, etc. O termo "organosilano" refere-se a qualquer grupo de moléculas, incluindo monômeros, monômeros hidrolisados, dímeros hidrolisados, oligômeros, e produtos de condensação de um trialcoxissilano tendo uma fórmula geral: $(RO)_3Si-R'$, onde R é de preferência um propil, etil, metil, isopropil, butil, isobutil, sec-butil, t-butil, ou grupo acetil, e R' é um grupo organofuncional onde a funcionalidade pode incluir um grupo aminopropil, um grupo aminoetilaminopropil, um grupo alquil, um grupo vinil, um grupo fenil, um grupo mercapto, um grupo stirilamino, um grupo metacriloxipropil, um grupo glicidoxil, um grupo isocianato, ou outros.

[00118]Em certas modalidades, o aditivo é um diluente não-volátil (por exemplo, tem um ponto de ebulição superior a cerca de 180°C a 760 mmHg) inerte e de viscosidade reduzida.

[00119]Da mesma forma, um bis-trialcoxissilano tendo a fórmula geral $(RO)_3Si-R'-Si(OR)_3$ também pode ser empregado como um "organosilano" sozinho ou em combinação com um trialcoxissilano, onde R é de preferência um propil, etil, metil, isopropil, butil, isobutil, sec-butil, t-butil, ou grupo acetil, e R' é um resíduo organofuncional em ponte que pode conter funcionalidade selecionada a partir do grupo que consiste de grupo amino, grupo alquil, grupo vinil, grupo fenila, grupos mercaptana, entre outros. Da mesma forma, um tetralcoxilano tendo a fórmula geral

(RO)₄ Si também pode ser empregado como um "organosilano" sozinho ou em combinação com um trialcoxilano, ou um bis-trialcoxilano, onde R é preferencialmente um propil, etil, metil, isopropil, butil, isobutil, sec-butil, t-butil, ou grupo acetil.

IV. COMPOSIÇÕES ADESIVAS

[00120]Entende-se que uma variedade de adesivos pode ser preparada usando os métodos e composições descritos neste documento. Os adesivos podem ser de uma parte ou de duas partes, como mostrado na Figura 1.

[00121]Em um aspecto, a invenção fornece uma composição do adesivo compreendendo: (a) de cerca de 5% a cerca de 90% (p/p) de um pré-polímero reativo, e (b) de cerca de 10% a cerca de 99% (p/p) de uma composição de polipeptídeo isolado capaz de dispersar o pré-polímero reativo em meio aquoso, por exemplo, água ou uma solução à base de água.

A. Adesivos de uma parte

[00122]A invenção fornece uma variedade de adesivos autônomos ou de uma parte, como mostrado na Figura 1. Os adesivos de uma parte podem ser produzidos usando as composições polipeptídicas, pré-polímeros e aditivos discutidos acima. Em sua forma mais simples, os adesivos de uma parte não requerem quaisquer aditivos adicionais para curar e formar um material adesivo.

[00123]Em uma modalidade, a invenção fornece uma composição do adesivo compreendendo: (a) de cerca de 5% a cerca de 90% (p/p) de um pré-polímero reativo selecionado do grupo consistindo de um poliisocianato orgânico, um produto da reação entre um poliisocianato orgânico e um polipeptídeo, um poliol, um poliol à base de amina, um composto contendo amina, um composto contendo hidróxi, ou uma combinação dos mesmos, (b) de cerca de 10% a cerca de 99% (p/p) de uma composição de polipeptídeo isolado capaz de dispersar o pré-polímero reativo em meio aquoso, e (c) um catalisador opcional. Em certas outras modalidades, a composição do adesivo contém 10% a 99,9% das composições polipeptídicas, e é

livre de compostos de isocianato reativo. Tais composições, opcionalmente, compreendem um ou mais aditivos, por exemplo, um polímero solúvel em água, polímero de látex dispersível em água, organosilano ou outro material solúvel em água ou dispersível na água.

[00124]Em certas modalidades, formulações com o componente isocianato reativo são adesivos de uma parte. Os adesivos de uma parte são desejavelmente um líquido a 25°C e estáveis para armazenamento por pelo menos uma semana (7 dias) a 25°C, pelo menos duas semanas a 25°C, pelo menos um mês a 25°C, ou pelo menos três meses a 25°C.

[00125]Os adesivos podem ser curados, permitindo que o adesivo permaneça em condições ambientais, ou o adesivo pode ser curado por expor o adesivo ao calor, pressão ou ambos. Exemplos de adesivos de uma parte são descritas nos exemplos 1-8. Além disso, em certas modalidades, esses adesivos são estáveis, mas podem curar quando expostos à umidade do ar.

[00126]Em certas modalidades, a composição do adesivo de uma parte compreende nada menos do que cerca de 2%, 5%, 10%, ou 15% do peso dos polipeptídeos isolados e fracionados aqui descritos (com base no peso seco dos polipeptídeos isolados e fracionados aqui descritos) em relação ao peso total da composição de poliisocianato. A carga máxima do polipeptídeo isolado e fracionado pode ser baseada na quantidade de grupos isocianato livre (-NC0) na composição final, bem como otimizar a estabilidade e viscosidade suficientemente. Em certas modalidades, a concentração total do polipeptídeo isolado e fracionado pode ser de até 35% (p/p). Composições de alta viscosidade formadas a partir de percentuais mais elevados de peso dos polipeptídeos isolados e fracionados aqui descritos podem ser benéficas em aplicações onde é desejável que o adesivo não curado exiba as seguintes características: resistência ao frio, resistência ao fluxo, resistência ao escoamento e preenchimento de espaços.

B. Adesivos de Duas Partes ou Multipartes

[00127]Além disso, a invenção fornece uma variedade de adesivos de duas partes ou multipartes como mostrado na Figura 1. Os adesivos de duas partes podem ser formados usando as composições polipeptídicas, pré-polímeros e aditivos discutidos acima.

[00128]Os adesivos de duas partes requerem a mistura de dois ou mais materiais estáveis (misturas) que após a mistura, juntos, produzem um material adesivo. Tais composições são geralmente usadas dentro de um curto período de tempo após a mistura, pois os componentes podem começar a reagir após a mistura. Em uma modalidade, a invenção fornece uma composição do adesivo de duas partes compreendendo: (a) um primeiro componente (Parte A) compreendendo de cerca de 5% a cerca de 90% (p/p) de um pré-polímero reativo, onde o pré-polímero reativo é um pré-polímero à base de poliisocianato, um pré-polímero à base de epóxi, ou uma combinação dos mesmos, e (b) um segundo componente (Parte B) compreendendo de cerca de 10% a cerca de 99% (p/p) de uma composição de polipeptídeo isolado capaz de dispersar o pré-polímero reativo em meio aquoso.

[00129]Dependendo da composição da Parte A e Parte B, Partes A e B são misturadas imediatamente antes da utilização. Em uma modalidade, o adesivo, quando curado, compreende de cerca de 1% a 95% (p/p) de grupos não-voláteis da parte A e de cerca de 5% a cerca de 99% (p/p) de grupos não-voláteis da parte B. Em certas modalidades, a parte A compreende PMDI em conjunto com um catalisador. Em certas outras modalidades, parte do difenilmetano 4,4'-diisocianato, conhecido como MMDI, presente no PMDI é recuperado por meio de uma operação tecnológica adequada, como a destilação ou cristalização.

[00130]O impacto qualitativo do nível relativo da fração insolúvel em água/dispersível em água nas características de desempenho de um adesivo de duas partes, como os aqui descritos, é apresentada na Figura 4 (ver também Exemplo 18).

Entende-se que a quantidade de composição polipeptídica (e do tipo de composição polipeptídica) pode ser ajustada para otimizar as propriedades da composição do adesivo, por exemplo, viscosidade, força de ligação, capacidade de preenchimento de lacunas, tempo de vida útil, resistência à umidade, e custo. Para ilustrar, composições adesivas formadas a partir de determinados derivados da proteína de soro de leite têm uma vida útil curta, enquanto composições adesivas formadas a partir de determinadas proteínas de rícino têm uma vida útil mais longa. Para otimizar a viscosidade da composição do adesivo, o especialista na técnica pode ajustar a quantidade de proteína sólida na composição adesiva. Por exemplo, os níveis mais elevados de proteína sólida na composição do adesivo podem fornecer uma composição do adesivo tendo uma viscosidade mais alta. Tais composições adesivas com viscosidade mais altas podem ser usadas para aplicação de preenchimento de espaços. Para otimizar a resistência à umidade do adesivo, o especialista na técnica pode ajustar a quantidade de proteína insolúvel em água/dispersível em água em relação à quantidade de proteínas solúveis em água usadas para formar a composição do adesivo. Em certos casos, as composições do adesivo contêm uma maior percentagem, em peso, de proteína insolúvel em água/dispersível em água do que a quantidade de proteínas solúveis em água.

[00131]Vários componentes dos sistemas adesivo multiparte ativáveis podem incluir, por exemplo, um composto contendo polipeptídeo, e um composto de isocianato reativo como um componente separado. O composto de isocianato reativo pode opcionalmente compreender uma proteína que contém ligações peptídicas residuais.

[00132]Em certas modalidades, o sistema de multiparte ainda compreende tanto uma resina de copolímero de etileno, um polímero de hidroxila funcionalizada, ou misturas dos mesmos. Exemplos não limitantes de resinas de copolímero de etileno adequadas incluem resinas de acetato de etileno vinil (EVA), etileno-co-acetato

de vinila-co-ácido acrílico, de etileno-co-acetato de vinila-co-ácido metacrílico, etileno-co-acetato de vinila-co-álcool vinílico, copolímeros vinil acetato de etileno carboxilado, e etileno álcool vinílico (EVOH). Exemplos não limitantes de polímeros de hidroxila funcionalizada incluem polímeros solúveis em água ou parcialmente solúveis em água como álcool polivinílico, polivinilbutiral-co-álcool vinílico, polivinilacetato-co-álcool vinílico e similares, e carboidratos, como carboximetilcelulose, etilmetilcelulose, etc.

[00133]O copolímero de etileno pode ser usado como uma dispersão de água (ou seja, um látex EVA). A dispersão pode ser um polímero látex de contendo terpolímero de vinil acetato de etileno carboxilado estabilizado com poli-(álcool vinílico), comercialmente conhecido como Airflex ® 426 da Air Products, Inc. (63% de sólidos por peso). O copolímero de etileno pode ser usado em um nível de 5% a 50% em peso, de 10% a 40% em peso, ou de 15% ou 30% em peso do total de componente isocianato reativo (o nível de copolímero de etileno é expresso em uma base sólida, e não inclui o nível de água no látex).

[00134]Entende-se que as composições de isocianato reativo (parte B) de um kit de adesivo de duas partes podem conter outros ingredientes opcionais, incluindo compostos com hidroxila funcional (incluindo exemplos de compostos com amina funcional, por exemplo, uréia, e incluindo polióis como polietileno glicol, glicerina, polipropileno glicol, carboidratos, amidos, álcool polivinílico e copolímeros dos mesmos, trimetilolpropano, polióis ramificados, como trimetilolpropano etoxilato, álcoois aromáticos ou polióis, pentaeritritol e poliols seus adutos, etc.) Estes tipos de compostos com hidroxila funcional opcionais podem ser misturadas com as proteínas e os outros ingredientes durante a preparação do componente da parte B, ou eles podem ser opcionalmente adicionados às próprias proteínas durante ou depois de qualquer uma das etapas do processo usado para preparar e isolar as proteínas (por exemplo, durante o isolamento das proteínas ou extração do farelo, durante a digestão, durante derivação, etc; ou após o spray drying, após liofilização, após o

isolamento de uma pasta à base de água da proteína insolúvel em água/dispersível em água, etc.) Quando o composto com hidroxila funcional opcional é utilizado desta forma, a faixa preferencial de adição vai de cerca de 0,1% a 10% em peso da proteína, e com maior preferência, de cerca de 0,5% para 2%, em peso da proteína.

[00135]Em certas modalidades, a composição de isocianato reativo ainda inclui água. Em certas modalidades, a água está presente em uma quantidade que varia de cerca de 30% a 75% (p/p), cerca de 40% a 70% (p/p), ou cerca de 50% a 60% (p/p). Em certas outras modalidades, a composição de isocianato reativo ainda compreende de cerca de 1% a 30% (p/p), cerca de 10 a 30% (p/p), cerca de 10% a 20% (p/p), cerca de 1% a 10% (p/p), ou cerca de 3% a 10% (p/p) polioli.

[00136]Em modalidades onde a composição de isocianato reativo compreende pelo menos 20% (p/p), 25%, ou 27% (p/p) polipeptídeo. O polipeptídeo pode ser uma proteína nativa digerida por enzima, derivado de proteína digerida por enzima, ou mistura dos mesmos. Em certas modalidades, a composição de isocianato reativo compreende derivado de proteína digerida por enzima. Em certas modalidades, o derivado de proteína digerida por enzima é pelo menos 50% (p/p), 60% (p/p), ou 70% (p/p) da composição polipeptídica contida na composição de isocianato reativo. Em certas modalidades, os polipeptídeos contidos na composição de isocianato reativo são obtidos a partir da mesma fonte da proteína nativa, ou a partir de diferentes fontes da proteína nativa. Em certas modalidades, a composição de isocianato reativo permanece líquida e homogênea no armazenamento ou processamento.

[00137]Em outra modalidade, um multiparte é criado pela mistura de dois ou mais fluxos de líquidos, que são estáveis por si só, e convertendo rapidamente em um polímero curado sob condições relativamente leves (em relação aos sistemas de adesivos de uma parte). Os adesivos de duas partes podem curar permanecendo em condições ambientais, ou pode ser curada por exposição ao calor, pressão ou ambos.

[00138]Entende-se que, para certas aplicações, as composições do adesivo, além de conter uma fração de proteína insolúvel em água também pode incluir uma fração polipeptídica solúvel em água. Dependendo da composição do adesivo, a proporção da fração polipeptídica solúvel para a fração polipeptídica insolúvel em água varia de 0:1 a 3:2 (p/p). Alternativamente, a relação do peso da fração polipeptídica insolúvel em água para a fração polipeptídica solúvel em água pode ser de pelo menos 1:1.

[00139]Com relação aos adesivos de duas partes, a porcentagem de sólidos na parte B pode variar de cerca de 5% a cerca de 30%, passando de cerca de 8% a cerca de 20%, ou cerca de 10% a cerca de 20% em peso de sólidos. Além disso, dependendo da aplicação, a relação do peso de sólidos na parte B para o pré-polímero pode variar de 100:0.1 a 0,1: 100, de 50:1 a 01:50, de 20:1 a cerca de 1:20 ou de 10:1 a cerca de 1:10.

[00140]A variedade dos adesivos de duas partes os é descrita nos Exemplos 10-19.

Considerações Gerais

[00141]Entende-se que a variação da reação entre as composições polipeptídicas e os pré-polímeros reativos pode ser feita para otimizar a estabilidade, a vida de prateleira, viscosidade e desempenho de ligação que é necessário para a aplicação final.

[00142]Em certas modalidades, a viscosidade de todos os tipos de compostos de poliisocianato, como os aqui descritos, não é mais que (NMT) 50.000 cps, 25.000 cps NMT, 10.000 cps NMT, ou NMT 5.000 cps, medida a 25°C até a composição de poliisocianato estar curada.

[00143]Além disso, a viscosidade do adesivo pode ser projetada com uma aplicação específica em mente. Em uma modalidade, onde é requerido que os adesivos preencham lacunas, a viscosidade mínima do adesivo (composição de

poliisocianato) deve ser inferior a (NLT) 2000 cps, 3000cps, ou NLT 4000 cps, medida a 25°C. A viscosidade das composições de poliisocianato pode ser otimizada, ajustando o nível de polipeptídeos isolados e fracionados aqui descritos e/ou as condições usadas para preparar a composição. Condições típicas estão na faixa de 25 a 100°C à pressão ambiente, com agitação da mistura até uma composição suficientemente homogênea ser alcançado.

[00144]Alguns dos adesivos aqui descritos são líquidos com viscosidade baixa o suficiente para torná-los fluidos, pulverizáveis, ou úteis no método de revestimento por cortina. Alternativamente, alguns dos adesivos aqui descritos são géis ou pastas não fluidos, extrudáveis ou espalháveis. Géis ou pastas não fluidos, extrudáveis ou espalháveis podem tornar-se líquidos fluidos, pulverizáveis, úteis no método de revestimento por cortina quando aquecidos, e podem, opcionalmente, reverter para géis ou pastas não fluidos, extrudáveis ou espalháveis com o resfriamento.

[00145]Em certas outras modalidades, os adesivos contendo polipeptídeo aqui descritos são líquidos, géis, ou pastas estáveis o suficiente para serem armazenados por pelo menos uma semana, pelo menos duas semanas, pelo menos um mês, ou pelo menos três meses à temperatura ambiente (25°C), e protegido de umidade. O termo "estável" em conexão com a viscosidade da composição de poliisocianato refere-se a uma viscosidade que não aumenta em mais de 10%, 25%, ou 30%, de seu valor inicial.

[00146]Além disso, a composição polipeptídica e a composição do adesivo podem ser projetadas para ter um índice de polidispersividade. O termo "índice de polidispersividade" se refere à relação entre a massa molar média por peso \overline{M}_w e a massa molar média numérica

$$\overline{M}_n : PDI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

[00147]Os termos "massa molar média numérica", denotada pelo símbolo M_n

e a "média do peso molecular", denotado pelo símbolo M_w , são utilizados de acordo com suas definições convencionais que podem ser encontradas na literatura aberta. A massa molar média por peso e a massa molar média numérica podem ser determinados através de procedimentos analíticos descritos bem estabelecidos, por exemplo, técnicas de cromatografia, técnicas de sedimentação, técnicas de espalhamento de luz, as técnicas de solução de viscosidade, técnicas de análise funcional de grupo e técnicas de espectroscopia de massa (por exemplo, espectroscopia de massa MALDI). Por exemplo, como ilustrado no Exemplo 28, a massa molar média numérica e a massa molar média por peso da composição polipeptídica foram determinadas por espectroscopia de massa MALDI.

[00148]Além disso, é contemplado que as composições polipeptídicas com diferentes pesos moleculares podem fornecer composições do adesivo com propriedades diferentes. Como tal, a média do peso molecular, a massa molar média numérica e o índice de polidispersividade podem ser indicadores importantes quando se otimiza as características da composição do adesivo. Em particular, é contemplado que a capacidade de otimizar as características de peso molecular das composições polipeptídicas oferece vantagens na preparação de uma composição do adesivo para um uso específico. Outras vantagens incluem a obtenção de composições do adesivo com propriedades semelhantes, mesmo a composição polipeptídica sendo obtida de uma fonte diferente (por exemplo, soja versus rícino) ou quando as fontes de proteínas semelhantes são colhidas em estações diferentes, sobre diferentes períodos de tempo, ou de diferentes partes do mundo. Por exemplo, as proteínas isoladas de soja e rícino (cada um com diferentes distribuições de peso molecular) podem ser feitas para ter semelhantes distribuições de peso molecular através dos processos de digestão e fracionamento aqui descritos (ver Exemplo 28). Assim, a capacidade de medir e controlar a consistência das distribuições de peso molecular é benéfica ao otimizar as várias características da composição adesiva, por exemplo,

reprodutibilidade em longo prazo de propriedades físicas e características do processo de formulação do adesivo. As características de peso molecular da composição polipeptídica podem ser alteradas, sujeitando essas proteínas à digestão enzimática ou fracionamento de acordo com os procedimentos descritos neste documento.

[00149]Em certas modalidades, o PDI dos adesivos aqui fornecidos é de cerca de 1 a 3, 1 a 1,5, 1,5 a 2, 2 a 2,5, 2,5 a 3, 1 a 2, de 1,5 a 2,5, ou de 2 a 3.

[00150]Além disso, um adesivo resistente à umidade pode ser preparado usando o extrato insolúvel em água/dispersível em água sozinho, ou, opcionalmente incluindo um plastificante (por exemplo, um plastificante insolúvel em água), um organossilano, e/ou em conjunto com um polímero de menor T_g . O termo "plastificante" refere-se a qualquer substância capaz de aumentar o volume livre (isto é, o volume molecular não ocupado pelas moléculas polipeptídicas ou suas ligações) do extrato insolúvel em água/dispersível em água. O termo " T_g " refere-se à temperatura de transição vítrea do polímero, ou seja, a temperatura na qual o volume livre do polímero é suficientemente grande para permitir o relaxamento de translação e auto-difusão do comprimento mínimo crítico do segmento do polímero ou molécula. Além disso, a resistência à umidade pode ser transmitida por meio de ligações cruzadas usando uma ampla variedade de agentes de cruzamento de ligação, por exemplo, compostos de amina, compostos de organossilano, compostos de epóxi, ou materiais tipo epicloridrina. Um adesivo resistente à umidade e sensível à pressão pode ser preparado usando o extrato insolúvel em água/dispersível em água misturado em combinação com um plastificante, opcionalmente, em conjunto com um polímero de baixa T_g ou um polímero de alta T_g .

[00151]Além disso, a força da ligação ou resistência de ligação dos adesivos sensíveis à pressão (PSA) pode ser controlada através de uma série de meios, como o deslocamento da transição vítrea (T_g) para temperaturas mais altas ou mais baixas (controlando os níveis de plastificantes monoméricos e/ou poliméricos) ou

incorporação de agentes de alisamento, como sílicas, esferas de vidro, argila, e similares; ajustando a densidade de ligações cruzadas para níveis mais altos ou mais baixos; aumentando ou diminuindo a concentração de plastificante; misturando com polímeros de maior ou menor peso molecular; ou empregando uma combinação destas técnicas.

[00152]Entende-se que, ao avaliar a força da ligação ou resistência de união de um composto formado usando um adesivo, a força máxima alcançável do composto é ditada pela força coesiva da própria madeira. Para ilustrar, se o adesivo é mais coesivo do que a madeira, a falha da madeira será limitante. Além disso, é contemplado que a composição do adesivo pode ser adaptada para fornecer uma força de ligação apropriada para aplicações específicas, selecionando frações polipeptídicas específicas, pré-polímeros, catalisadores e/ou outros aditivos. Por exemplo, uma composição do adesivo contendo um catalisador DMDEE forneceu uma maior força de ligação em uma aplicação (veja o Exemplo 6).

[00153]Dependendo da aplicação, os adesivos resultantes podem ser compostos por cerca de 20% a cerca de 80%, de cerca de 30% a cerca de 70%, de cerca de 40% a cerca de 60% (p/p) de pré-polímero na composição total do adesivo (ligante).

[00154]Além disso, dependendo da aplicação, o artigo curado resultante pode compreender entre cerca de 0,05% a cerca de 5,0%, de cerca de 0,1% a cerca de 4,0%, de cerca de 0,2% a cerca de 3,0%, de cerca de 0,3% a cerca de 2,0 % (p/p) de pré-polímero. Em certas modalidades, o artigo curado pode compreender entre cerca de 0,05% a cerca de 2,5% (p/p) de pré-polímero.

[00155]Além disso, um artigo fabricado a partir de um ou mais dos adesivos aqui descritos pode conter de cerca de 1% a cerca de 15%, ou cerca de 2% a cerca de 10%, ou cerca de 3% a cerca de 8%, ou de cerca de 4% a cerca de 7%, ou cerca de 3% a cerca de 6% (p/p) de ligante (adesivo) por artigo curado. Em certas

modalidades, o artigo fabricado a partir do adesivo pode conter mais de 5% (p/p) de ligante por artigo curado. Em certas outras modalidades, o artigo compreende de cerca de 1,5% a cerca de 2,5% de ligante por artigo curado.

[00156]Os materiais compostos podem conter de cerca de 5% a cerca de 85% (p/p), cerca de 15% a cerca de 75% (p/p), cerca de 30% a cerca de 65% (p/p), cerca de 1% a cerca de 10%, cerca de 10% a cerca de 20%, ou cerca de 20% a cerca de 70% (p/p) de ligante. Materiais laminados podem conter de cerca de 0,1% a cerca de 10% (p/p), cerca de 0,5% a cerca de 5%, cerca de 1% a cerca de 3% (p/p), cerca de 1% a cerca de 10%, cerca de 20% a cerca de 30%, ou cerca de 30% a cerca de 70% (p/p) de ligante.

[00157]Em certas modalidades, os adesivos aqui descritos podem ser usados na fabricação de chapa aglomerada. No que diz respeito à preparação de compostos de chapas aglomeradas resistentes à umidade, os compostos podem incluir um nível total de ligante variando entre cerca de 2,5% a cerca de 4,5% (p/p) do composto curado, onde o ligante inclui uma fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água ou fração contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível em água e uma fração PMDI com um catalisador opcional. A quantidade de PMDI pode variar de cerca de 30% a cerca de 70% em peso do ligante curado, e a fração PMDI pode representar entre cerca de 1,3% a cerca de 2,3% (p/p) do composto curado (ver Exemplo 30).

[00158]Em outra modalidade, os compostos resistentes à umidade podem ser preparados com um nível total de ligante que varia de cerca de 1,5% a cerca de 2,5% (p/p) do composto curado, onde o ligante inclui uma fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água ou uma fração contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível em água e uma fração PMDI com um catalisador opcional, A fração PMDI pode compreender de cerca de 0,3% a cerca de 1,4% (p/p) do composto curado (ver Exemplo 31).

[00159]Em outra modalidade, um composto de chapas aglomeradas resistentes à umidade pode ser preparado com um nível total de ligante que varia de cerca de 2,5% a cerca de 3,1% em peso do composto curado, onde o ligante compreende uma fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água ou uma fração contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível em água, uma fração de polímero de látex opcional, e uma fração PMDI com catalisador opcional. O PMDI compreende de cerca de 5% a cerca de 65% em peso do ligante curado e de cerca de 0,3% a cerca de 2% em peso do compósito curado. O polímero de látex opcional é um látex de polímero EVA compreendendo de cerca de 0% a cerca de 45% em peso do ligante curado e de cerca de 0% a cerca de 1,2% em peso do compósito curado (ver Exemplo 32).

[00160]Em outra modalidade, um composto de chapas aglomeradas resistentes à umidade pode ser preparado com um nível total de ligante que varia de cerca de 1,2% a cerca de 2,5% em peso do composto curado. O ligante compreende uma fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água ou uma fração contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível em água, uma fração de polímero de látex opcional, e uma fração PMDI com catalisador opcional. A fração PMDI compreende de cerca de 0,1% a cerca de 1,1% em peso do composto curado (ver Exemplo 32).

[00161]No caso em que a resistência à umidade não é um requisito para a aplicação final, compósitos curados também podem ser preparados com um nível total de ligante de menos de cerca de 5% em peso do composto curado, onde o ligante compreende uma fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água ou uma fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água e uma fração PMDI com um catalisador opcional. A fração PMDI pode compreender entre cerca de 0,05% a cerca de 2,5% (p/p) do compósito curado. Dependendo do nível de água que pode ser tolerado durante a fabricação do compósito, níveis de ligante de mais de 5% também

podem ser empregados, no qual a fração PMDI compreende pelo menos 0,05% em peso do compósito curado.

[00162]Em relação aos adesivos de duas partes, o nível de água que pode ser usado para dispersar os ingredientes e para fabricar o compósito pode ser ajustado para a aplicação específica em virtude do controle da porcentagem de sólidos no componente Parte B, a relação de peso dos ingredientes sólidos da Parte B para PMDI, e o nível total de ligante no composto final (em uma base sólida). Dependendo do nível de água que é necessário para fabricar o compósito, a porcentagem de sólidos no componente Parte B de preferência varia de cerca de 5% a 30% de peso sólido, e mais preferivelmente de cerca de 9% a 20% de peso sólido. Da mesma forma, a relação de peso dos sólidos da Parte B para PMDI de preferência varia de aproximadamente 20:1 a 1:20, e mais preferivelmente de cerca de 10:1 a 1:10. O percentual total de ligante no compósito curado (em uma base sólida), preferencialmente varia de aproximadamente 1% a 15% em peso do compósito curado, e mais preferencialmente de cerca de 2% a 10% em peso.

[00163]Considerações semelhantes em relação à formulação se aplicam para a fabricação de compósitos de madeira compensada. Por exemplo, conjuntos de compensados curados resistentes à umidade podem ser laminados com níveis de adesão que vão desde aproximadamente 0,008 lbs/ft.² até aproximadamente 0,056 lbs/ft.², onde o adesivo inclui uma fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água ou uma fração contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível em água, uma fração de polímero de látex opcional, e uma fração PMDI com catalisador opcional. O PMDI pode compreender a partir de cerca de 20% a cerca de 70% (p/p) do adesivo curado. O polímero de látex opcional pode ser um polímero de látex EVA compreendendo entre cerca de 0% e 45% do ligante curado. A previsão é de que os compósitos de madeira compensada preparados com estes tipos de composições adesivas serão capazes de resistir à água fervente e, portanto, será extremamente

resistente à umidade.

[00164]No caso em que a resistência à umidade não é um requisito para a aplicação final, compósitos de madeira compensada curados também podem ser preparados com níveis de adesão de menos de cerca de 0,056 lbs/ft.², onde o adesivo inclui uma fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água ou uma fração contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível em água e uma fração PMDI com um catalisador opcional. A fração PMDI compreende menos do que aproximadamente 20% em peso do adesivo curado.

[00165]O nível de água que pode ser usado para dispersar os ingredientes e para fabricar o compósito pode ser ajustado para a aplicação específica em virtude do controle da porcentagem de sólidos no componente Parte B, a relação de peso dos ingredientes sólidos da Parte B para PMDI, e o nível total de ligante no compósito final (à base de sólidos). Dependendo do nível de água que é necessário para fabricar o compósito, a porcentagem de sólidos no componente Parte B preferencialmente varia de cerca de 5% a 30% de peso sólido, e mais preferencialmente de cerca de 8% a 20% de peso sólido. Da mesma forma, a relação de peso dos sólidos da Parte B para PMDI preferencialmente varia de aproximadamente 20:1 a 1:20, e mais preferencialmente de cerca de 10:1 a 1:10.

[00166]Em certas modalidades, tanto os adesivos de uma parte, de duas partes quanto o multipares são curáveis à frio. Em certas modalidades, os adesivos incluem um catalisador de cura (por exemplo, DMDEE no caso de adesivos contendo um poliisocianato) que facilita a cura na ausência de calor aplicado. Em certas modalidades, os adesivos (por exemplo, os adesivos contendo poliisocianato) são curados na presença de umidade a uma temperatura na faixa de cerca de 10°C à temperatura ambiente (25°C, no máximo 30°C). Em certas outras modalidades, a temperatura de cura a frio varia de 20°C a 27°C. Em outras modalidades, os adesivos são curados a quente, com temperaturas superiores a 30°C. Curas a quente podem

acontecer a temperaturas na faixa de 50°C a 300°C, ou de 90°C a 275°C, ou de 110°C a 250°C.

V. APLICAÇÕES DE COMPOSIÇÕES DO ADESIVO

[00167]As composições do adesivo aqui descritas podem ser usadas em uma variedade de diferentes aplicações, que incluem, por exemplo, a ligação de diversos tipos de substratos diferentes e/ou criação de materiais compósitos.

[00168]Assim, a invenção fornece um método de ligação de um primeiro artigo em um segundo artigo. O método compreende as etapas de (a) depositar na superfície do primeiro artigo qualquer uma das composições adesivas anteriores, para criar uma área de ligação, e (b) colocar em contato a superfície de ligação com uma superfície do segundo artigo, para ligar a primeira superfície na segunda superfície. O método opcionalmente também compreende a etapa de, após a etapa (b), permitir que a composição do adesivo cure, o que pode ser facilitado pela aplicação de pressão, calor ou ambos.

[00169]As composições do adesivo podem ser aplicadas às superfícies de substratos de qualquer maneira convencional. Alternativamente, as superfícies podem ser revestidas com a composição por pulverização, escovação, doseamento com lâmina, enxágue, imersão, derramamento, revestimento com fitas, a combinação destes diferentes métodos, e assim por diante. Muitos dos exemplos descrevem a ligação dois artigos juntos. Além disso, Exemplo 23 descreve a produção de laminados usando os adesivos aqui descritos.

[00170]A invenção também fornece um método para produzir um material compósito. O método compreende as etapas de (a) combinar um primeiro artigo e um segundo artigo com qualquer uma das composições do adesivo anteriores para produzir uma mistura, e (b) curar a mistura produzida na etapa (a) para produzir o material compósito. A cura pode incluir aplicação de calor, pressão ou ambos à mistura.

[00171]Os termos "substrato", "aderente" e "artigo" são intercambiáveis e referem-se às substâncias que estão sendo juntadas, ligadas entre si, ou aderiram usando os métodos e composições descritos neste documento. Em certas modalidades, o primeiro artigo, o segundo artigo ou ambos os artigos são materiais lignocelulósicos, ou materiais compostos contendo material lignocelulósico. Além disso, o primeiro artigo, o segundo artigo ou ambos os artigos podem compreender um metal, uma resina, uma cerâmica, um polímero, um vidro ou uma combinação dos mesmos. Entende-se que o primeiro artigo, o segundo artigo, ou ambos os artigos podem ser compósitos.

[00172]As composições podem ser usadas ligar múltiplos materiais lignocelulósicos aderentes em conjunto para preparar produtos compostos de madeira. Além disso, entende-se que pelo menos um dos aderentes unidos e/ou incluídos nos compósitos que podem ser de madeira, fibra de madeira, papel, casca de arroz, fibra de vidro, cerâmica, pó de cerâmica, plástico (por exemplo, plástico termofixo), cimento, pedra, pano, vidro, metal, palha de milho, bagaço, cascas de nozes, espumas poliméricas filmes ou folhas de espuma polimérica, espumas poliméricas, materiais fibrosos, ou combinações dos mesmos.

[00173]A quantidade da composição adesiva aplicada à ligação adesiva entre substratos pode variar consideravelmente de uma aplicação de uso final, ou o tipo de adesivo utilizado, ou o tipo de substrato, para a outra. A quantidade de adesivo deve ser suficiente para atingir a força e a durabilidade da ligação pretendida sob um determinado conjunto de condições de teste.

[00174]A quantidade de uma composição adesiva aplicada pode ser na faixa de cerca de 5 a cerca de 50 gramas por metro quadrado, de cerca de 8 a cerca de 60 gramas por metro quadrado, cerca de 10 a cerca de 30 gramas por metro quadrado, de cerca de 20 a cerca de 50 gramas por metro quadrado, de cerca de 15 a cerca de 40 gramas por metro quadrado, da área de superfície da ligação (ou seja, a área de

superfície de ligação sendo a área de sobreposição entre os substratos a serem aderidos pela composição do adesivo).

[00175]As composições adesivas podem ser usadas para fabricar compósitos ou laminados com múltiplos substratos, especialmente aqueles compreendendo materiais lignocelulósicos ou celulósicos, como madeira ou papel. Os adesivos podem ser usados para preparar produtos como compensado, painéis de lâminas paralelas (LVL), placa de aglomerado de madeira (também conhecido como OSB), chapa aglomerada, placa de fibra, fibra de vidro, compostos de vigas-I (vigas-I) e semelhantes. A fabricação de fibra de vidro usando os adesivos aqui mencionados é descrita mais detalhadamente no Exemplo 36.

[00176]As composições adesivas também podem ser usadas para fabricar materiais compósitos, que incluem, por exemplo, placa de aglomerado de madeira, chapa aglomerada, placa de fibra, madeira compensada, painéis de lâminas paralelas, madeira lamelar colada, madeira inteira laminada, compósito de madeira laminada, compósito de madeira tipo viga I, placa de fibra de média densidade, placa de fibra de alta densidade, madeira extrudada, ou fibra de vidro. O composto pode ser um composto termofixo ou um composto termoplástico. A fabricação da chapa aglomerada utilizando os adesivos aqui mencionados está descrita em mais detalhes no Exemplo 24 e 30-32. A fabricação do compensado utilizando os adesivos aqui mencionados está descrita em mais detalhes no Exemplo 23.

[00177]Em certas modalidades, onde os adesivos de duas partes são utilizados, a Parte A e/ou a Parte B podem ser pré-misturadas com componentes celulósicos, como fibras de madeira, serragem, ou outros componentes, e depois misturadas juntas e curadas permitindo criar um material compósito. Alternativamente, as Partes A e B podem ser misturadas juntas antes ou durante a adição de componentes de celulose. A mistura resultante é então curada para criar um material compósito. A mistura pode ser realizada utilizando misturadores convencionais, tais

como misturadores de pá, misturadores estáticos e similares, bem estabelecidos atualmente.

[00178]Componentes pré-misturados podem ser adicionados a um componente celulósico de serragem via pulverização ou gotejamento, seguido pela mistura vigorosa. Alternativamente, cada componente do adesivo pode ser adicionado à serragem sequencialmente ("adição sequencial"), simultaneamente, em conjunto ("adição tandem"), sem pré-misturar, e em seguida a mistura é vigorosamente misturada. A mistura pode ser alcançada através de qualquer processo convencional de mistura, incluindo mistura com pá em alta velocidade (por exemplo, com um liquidificador Littleford ou uma bateadeira tipo Henchel), misturador modelo sigma, misturador de lâmina. Materiais adicionais também podem misturados simultaneamente ou sequencialmente com a mistura incluindo preenchedores tais como carbonato de cálcio, aluminossilicatos, sílica coloidal de argila, partículas inorgânicas de tamanho nano, polímeros de látex, ou compostos antimicrobianos, etc.

[00179]Viscosidade, capacidade de pulverização, e/ou o espalhamento dos componentes adesivos podem ser controlados ajustando a quantidade de água adicionada ao componente Parte B antes de ser pré-misturado com a parte A, ou por adição de água após os dois componentes serem pré-misturados. Quando a pré-mistura não é empregada (por exemplo, se mistura sequencial ou tandem é empregada), a água pode ser adicionada à mistura, conforme necessário com a finalidade de influenciar a viscosidade e cobrir a superfície das partículas de serragem.

[00180]Em outra abordagem, um adesivo de duas partes, Parte A e/ou parte B podem ser misturadas entre si, juntamente com os componentes celulósicos, tais como fibra de madeira, serragem, ou outros componentes; misturado com componentes poliméricos opcionais (por exemplo, virgem ou reciclado) plastificantes, estabilizantes e outros aditivos em forma de líquido, peletizadas ou em pó; e, em seguida, extrusado através do método de parafuso único ou parafuso de rosca dupla

para criar produtos compósitos curados, tais como dormentes, postes, tiras clarificantes, plataformas, etc. O extrudado pode ser usado para alimentar uma máquina de moldagem por injeção com o objetivo de fabricar peças moldadas, tais como os painéis da porta da garagem, painéis da porta do carro, portas de armário, assentos sanitários, etc.

[00181]Sob certas circunstâncias, a pressão e/ou calor podem ser usados para facilitar a cura. A quantidade de pressão e o período de tempo durante o qual a pressão é aplicada não são limitados e as pressões e tempos específicos serão evidentes para um especialista na técnica a partir da revelação apresentada (ver os vários Exemplos). Em certas modalidades, uma pressão de aproximadamente 10 a 250 psi é aplicada por cerca de 10 minutos a 2 horas, ou por cerca de 10 minutos a 30 minutos (dependendo da temperatura). A pressão, o aquecimento ou a aplicação de ambos, diminui a viscosidade dos adesivos contendo polipeptídeo aqui descritos, facilitando o seu fluxo na área de contato, de tal forma que uma região de ligação é criada na qual há um continuum entre os aderentes. A quantidade de pressão, tempo de aquecimento ou a combinação deles podem ser otimizados para garantir o continuum e dependerá das propriedades físicas ou químicas dos aderentes, bem como sobre a taxa de aumento da viscosidade em todo o ciclo de cura do adesivo.

[00182]Dependendo do adesivo utilizado, o artigo resultante pode ser resistente à umidade. Além disso, o artigo pode permanecer intacto depois de ferver em água durante 5 minutos, 10 minutos, 30 minutos, 1 hora, 2 horas ou 3 horas. Além disso, dois ou mais componentes do artigo podem permanecer ligados depois de ferver em água durante 5 minutos, 10 minutos, 30 minutos, 1 hora, 2 horas ou 3 horas. Além disso, o artigo quando fervido em água por 5 minutos, 10 minutos ou 30 minutos, pode exibir menos de um aumento de 20%, ou menos de um aumento de 10% em volume em relação ao artigo antes da exposição à água.

[00183]Além disso, quando o artigo (por exemplo, um material composto, um

laminado, ou um material composto contendo laminado) contém um material lignocelulósico, o artigo apresenta nada menos do que 75% de falha coesiva do componente lignocelulósico quando o artigo é sujeito a uma carga de estresse suficiente para quebrar o artigo. Em certas modalidades, quando um artigo (produto resultante) contém um material lignocelulósico, o artigo tem uma resistência ao cisalhamento por bloco como medido nos padrões D905 e D2559 ASTM de mais de 3.000 lbs, 4.000 lb, 5.000 lbs ou 6.000 lbs.

[00184]Ao longo da descrição, onde composições e artigos são descritos como tendo, incluindo, ou compreendendo componentes específicos, ou onde os processos e métodos são descritos como tendo, incluindo, ou compreendendo as etapas específicas, é contemplado que, além disso, há composições e artigos da presente invenção, que consistem essencialmente de, ou consiste de, os componentes recitados, e que existem processos e métodos de acordo com a presente invenção, que consistem essencialmente de, ou consiste de, a etapas de processamento recitadas.

[00185]Prática da invenção será mais bem compreendida a partir dos exemplos acima, que são aqui apresentadas apenas para fins ilustrativos, e não deve ser interpretada como limitando a invenção.

EXEMPLOS

Exemplo 1: Adesivo de Uma Parte Compreendendo uma Composição Polimérica de Isocianato, Polioli, e um Polipeptídeo Derivado do Trigo

[00186]Proteína digerida de soro de leite (lote 5-72, referenciado aqui como proteína de soro de leite digerida pH 6,5) foi obtida como uma amostra experimental do Prof. S. Braun, Laboratório de Biologia Aplicada (Laboratory of Applied Biology) em Hebrew University de Jerusalém, Israel, e foi preparado como a seguir; Proteína de Trigo (Isolado de Proteína de soro de leite WPI-95®; Nutritteck, 24 Seguin Street, Rigaud, QC, Canada JOP IPO) foi suspensa em água em uma proporção de 1:6 (p/p).

O pH da suspensão foi ajustado para pH 7 com 5N NaOH, e foi aquecido até 55°C enquanto sob agitação. FLAVOURZYME 500MG® (de NOVOZYMES') foi adicionado em seguida em uma proporção de 20 g por kg de proteína de soro de leite, e a mistura foi agitada na mesma temperatura por 4 horas. A mistura aquosa resultante teve pH 6,5. A mistura resultante foi então spray-dried para gerar a proteína de soro de leite digerida como um pó amarelo pálido.

[00187]Um pré-polímero (JM30- 1) foi preparado pela reação de 73,81 partes de um MDI polimérico (PMDI), isocianato de RUBINATE-M de Huntsman Corp., com 16,19 partes de um polioxipropilenoglicol de peso molecular 2000 (poliol JEFFOL PPG-2000 de Huntsman Corp.), e com 10 partes de uma proteína de soro de leite digerida e seca (baseado em peso).

[00188]Os ingredientes do pré-polímero foram misturados simultaneamente em um processo de uma etapa, sob uma atmosfera de nitrogênio, em uma temperatura de 95°C, e foram deixados reagir por 2 horas. A solução homogênea resultante foi então deixada resfriar até 25°C sob condições ambientais estáticas. Durante o resfriamento, foi observada separação de fase. Um sedimento solto se acomodou no fundo do recipiente e um sobrenadante turvo permaneceu na parte superior. O sedimento foi prontamente re-dispersado com agitação, sob nitrogênio. O pré-polímero resultante (uma dispersão líquida viscosa) em seguida foi usado para preparar uma série de adesivos de uma parte curável de umidade e curável de termicamente com diferentes tipos de catalisadores e níveis de catalisadores. Os catalisadores incluíram acetilacetato de ferro (2,4-pentanodionato Fe(III) (FeAcAc), Número CAS 14024-18-1, obtido de Alfa Aesar Inc.), e um derivado de morfolina (catalisador JEFFCAT DMDEE de Huntsman Corp.).

[00189]Cada amostra foi preparada pela mistura de catalisadores com pré-polímero sob nitrogênio, e em seguida pelo aquecimento das misturas em recipientes lacrados em um forno de gravidade em uma temperatura de 80°C por

aproximadamente 1,5 horas (com remoção periódica para agitação manual). Quando em aquecimento, observou-se que os componentes dispersos se tornaram solúveis pela clareza melhorada das soluções. Quando resfriado (após as amostras serem removidas do forno), as soluções se tornaram turvas, mas permaneceram estáveis sem solidificação após várias semanas de armazenamento prolongado em condições ambientes (25°C). As composições adesivas são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Composições Adesivas e Forças de Ligação

Amostr a	Tipo e nível de catalisador (phr)*	Força de ligação (carga de pico na falha) em libras (+/- S.D.)
1-17A	0,5 phr DMDEE + 0,1 phr FeAcAc	4990 (+/-780)
1-17B	0,5 phr DMDEE	5510 (+/- 750)
1-17C	0,35 phr DMDEE	5400 (+/- 1070)
1-17D	0,2 phr DMDEE	5800 (+/- 1160)
1-17E	0,1 phr FeAcAc	3230 (+/- 1090)

* "phr" refere-se ao número de partes de uma substância particular por cem partes de adesivo

[00190]A força de ligação de adesivos de uma parte a Pinho de Lodgepole (conteúdo de umidade aproximadamente 10%) foi avaliada através de um teste de cisalhamento por compressão (ASTM D905), que é ainda descrito em ASTM D2559. Blocos 2"x 2"x 3/4" de superfície polida foram separados em pares, e foram pré-condicionados por 24 horas sob condições laboratoriais ambientais (23°C, a aproximadamente 45% de UR). Cada um dos adesivos na Tabela 2 foi usado para revestir a superfície interna de pares de blocos de madeira combinados (replicatas de 6 pares por adesivo). 0,4 a 0,6 g de cada adesivo foi aplicado com uma pipeta plástica e espalhado com uma espátula sobre uma seção de 2"x 1-3/4" de uma face tratada (somente um bloco por par foi revestido com adesivo). A superfície revestida com adesivo foi então impressada com o segundo bloco tratado do par, de modo que as superfícies tratadas estivessem em contato com o adesivo sobre uma área de contato

de 2"x 1-3/4". Isto permitiu que 1/4" de cada bloco sobressaísse em uma geometria tipo "*lap-shear*", semelhante à descrita em ASTM D2559. Os espécimes impressados foram então curados sob pressão (214 psi) por 30 minutos usando uma prensa Carver com ajuste de temperaturas dos rolos a 200°C. Durante a montagem das amostras (antes da exposição ao ciclo de prensa), observou-se que os adesivos que foram preparados com o catalisador DMDEE formaram espuma quando expostos às superfícies de madeira. As amostras preparadas com o catalisador de Fe isolado permaneceram não curadas (sem espuma) até após o ciclo de prensa. Após pressão, todos os adesivos foram curados como evidenciado pelas características tipo espuma rígidas do excesso de material que foi exprimido para fora da área de linha de adesão. A força média de ligação do cisalhamento por compressão de cada conjunto de amostra é mostrada na Tabela 2.

[00191]Os resultados ilustram que altas forças de ligação à madeira podem ser alcançadas usando adesivos contendo compostos de isocianato e derivados de proteína de soro de leite. Além disso, as escolhas de catalisadores podem incluir aqueles que favorecem tempos de maturação mais longos sob condições ambientes (tempos de abertura longos) como FeAcAc, aqueles que favorecem a cura de umidades mais rápidas como DMDEE, e misturas dos mesmos. Adesivos com FeAcAc requerem ativação térmica, enquanto aqueles feitos com DMDEE podem ser curados a frio sob condições ambientes. Assim, uma ampla variedade de adesivos de uma parte pode ser formulada para atingir as necessidades de uma variedade de processos de uso final e aplicações.

[00192]Para avaliar a reprodutibilidade destes procedimentos, dois conjuntos adicionais de espécimes (6 espécimes de cisalhamento por conjunto) foram preparados usando uma mistura recém preparada do adesivo 17- IE. As forças médias de cisalhamento por bloco para os dois conjuntos foram determinadas como 3.660 libras (+/- 930) e 3.570 libras (+/- 850), respectivamente. A média agrupada e o desvio

padrão dos três conjuntos de dados (n=18) foram determinados como sendo 3480 +/- 920 libras.

EXEMPLO 2: Adesivo de Uma Parte Compreendendo Isocianato Polimérico e Derivado de Proteína de Soro de leite

[00193]Os procedimentos para preparação do pré-polímero, preparação do adesivo, e preparação de amostra cisalhamento por bloco foram idênticos aos relatados no Exemplo 1.

[00194]Um pré-polímero foi preparado (JM39-1) usando o mesmo PMDI e a mesma proteína de soro de leite digerida (pH 6,5). Este pré-polímero foi análogo ao pré-polímero usado no Exemplo 1 (JM30-1) com uma exceção: o componente polioliol foi omitido e foi substituído com um nível equivalente da mesma proteína de soro de leite digerida. A composição final foi aproximadamente 75/25 (p/p) PMDI/proteína. Um adesivo (54-1) foi feito com 0,1 phr de FeAcAc para determinar o efeito da presença ou ausência de polioliol na força de ligação. A força média de ligação em cisalhamento por bloco de amostras de pinho de Lodgepole feitas com adesivo 54-1 foi determinada como sendo 3.700 libras (+/- 980). Este resultado foi muito semelhante ao obtido para o adesivo análogo no Exemplo 1 que continha um componente polioliol (1-17E). Este resultado mostra que o uso de um polioliol em um adesivo de 1 parte é opcional, e que a escolha de empregar ou não um componente polioliol no adesivo depende do desempenho de uso final. Como será mostrado nos Exemplos subsequentes, esta escolha pode depender do tipo de madeira, tipo de proteína e outros atributos relacionados ao processo como a viscosidade e estabilidade da dispersão.

[00195]Uma segunda amostra de pré-polímero (JM26-3) foi feita de maneira análoga usando uma proporção PMDI/proteína (p/p) de 87/13. Um adesivo análogo foi também preparado com 0,1 phr de FeAcAc (52-1) e foi testado com pinho de Lodgepole para gerar uma força média de cisalhamento por bloco de aproximadamente 1.300 (+/- 1300) libras. Assim, embora os adesivos possam ser

preparados com uma ampla faixa de proporções de PMDI/proteína, o desempenho em termos de força de cisalhamento pode ser afetado pelo nível de proteína no adesivo. No presente exemplo, a força de ligação do adesivo ao pinho de Lodgepole foi melhorada quando a proteína de soro de leite digerida (pH 6,5) foi usada nas proporções excedendo 13% em peso do pré-polímero. Pré-polímeros contendo proporções menores de PMDI/ proteína de soro de leite digerida (pH 6,5) foram ainda preparados (PMDI/proteína p/p < 75/25). No entanto, diferente de JM39-1, estes pré-polímeros foram mais viscosos e não puderam ser facilmente misturados ou vertidos sob condições ambientes. Tais materiais, de forma concebível, podem ser usados para produzir adesivos (por exemplo, adesivos de calafetar e selantes). No entanto, se adesivos porosos são desejáveis (viscosidade suficientemente baixa para ser poroso a 25°C), o nível de proteína de soro de leite digerida deve ser menos do que 25% em peso do pré-polímero. Níveis mais altos de proteína podem ainda ser usados para alcançar adesivos porosos se um diluente reativo ou não reativo é formulado com o adesivo para diminuir sua viscosidade.

EXEMPLO 3: Efeito do pH na Reatividade de Proteína Digerida de soro de leite

[00196]Uma amostra de pré-polímero foi preparada contendo a mesma proporção de PMDI/proteína que a amostra JM39-1 do Exemplo 2 (aproximadamente 75/25 PMDI/proteína) usando os mesmos métodos sintéticos delineados no Exemplo 1. No entanto, neste exemplo, um tipo diferente de proteína digerida de soro de leite foi empregado.

[00197]O derivado de proteína foi obtido como uma amostra experimental (lote 5-80, referenciado aqui como proteína digerida de soro de leite pH 3,5) do Laboratório de Biologia Aplicada (Laboratory of Applied Biology) da Hebrew University de Jerusalém, Israel, e foi preparado como a seguir. A proteína de soro de leite (WPI-95® Isolado de Proteína de soro de leite; Nutritteck, 24 Seguin Street, Rigaud, QC,

Canada JOP IPO) foi suspensa em água em uma proporção de 1:6 (p/p). O pH da suspensão foi ajustado até um pH 7 com NaOH 5N. Flavourzyme 500MG® (NOVOZYMES') foi então adicionado em uma proporção de 20 g por kg de proteína de soro de leite, e a mistura foi agitada em temperatura ambiente por 18 horas. O pH da mistura resultante foi então diminuído pela adição de HCl concentrado até um pH 3,5, e submetido a spray-dried para gerar um pó amarelo pálido.

[00198]Durante a síntese do pré-polímero, foi observada formação significativa de espuma e o produto resultante se tornou um sólido termofixo. Assim, diferente da proteína digerida de soro de leite (pH 6,5), a proteína digerida mais ácida (pH 3,5) produziu um sólido rígido quando reagiu com PMDI. Embora tal material pudesse ser útil em muitas aplicações (por exemplo, como um sistema reativo de 2 partes para uso como um adesivo, ou como um sistema de moldagem por injeção de reação em 2 partes para uso na fabricação de materiais termofixos de moldagem), este resultado demonstra que para preparar um adesivo poroso de 1 parte com níveis altos de proteína digerida de soro de leite, é preferencial que a proteína digerida de soro de leite seja preparada sob condições próximas à neutra.

EXEMPLO 4: Adesivo de Uma Parte Compreendendo Isocianato Polimérico e Derivado de Proteína de Soro de Leite: Pinho Amarelo do Sul (*Southern Yellow Pine* - SYP) vs. Pinho de Lodgepole

[00199]Em um teste subsequente, o adesivo 54-1 do Exemplo 2 foi usado para preparar amostras de cisalhamento por bloco com pinho amarelo do sul (SYP) ao invés de pinho de Lodgepole. A madeira foi aplainada, cortado no tamanho, e polida como mostrado no Exemplo 1. Além disso, o SYP foi condicionado a 21°C e 65% de umidade relativa por pelo menos 24 horas em uma câmara ambiental para atingir um conteúdo de umidade na madeira de aproximadamente 12%. Amostras de cisalhamento por bloco foram montadas usando os procedimentos descritos no Exemplo 1. Seis pares de cisalhamento por bloco foram então curados sob pressão

(250 psi) por 30 minutos usando uma prensa de Carver com temperaturas do rolo ajustadas a 205°C. As amostras foram testadas para força média à cisalhamento por compressão conforme descrito no Exemplo 1.

[00200]A força média de cisalhamento por compressão (carga no pico) na falha para espécimes SYP foi determinada como sendo somente 100 (+/- 45) libras. Em seguida, a força na junta com SYP foi significativamente menor do que a observada para as espécies de Pinho de Lodgepole que foram testadas no Exemplo 2 (3.700 libras). Assim, embora a proteína específica neste exemplo (de soro de leite digerido, pH 6,5) possa ser usada para formular adesivos fortes, a força de ligação conforme ilustrada aqui tem o potencial de variar de acordo com o tipo de madeira que é empregada ao aderente.

EXEMPLO 5: Testagem de SYP com Adesivos de Uma Parte Compreendendo Isocianato Polimérico e Vários Derivados de Proteínas de Soro de Leite

[00201]Os derivados de proteína neste Exemplo incluíram a de soro de leite digerido pH 6,5 (lote 5-72, vide Exemplo 1 para procedimento de digestão), soro de leite digerido pH = 3,5 (lote 5-80, vide Exemplo 3 para o procedimento de digestão), e um terceiro derivado de proteína de soro de leite (uma proteína digerida e desaminada a partir do soro do leite). A proteína digerida e desaminada foi produzida pela reação de uma proteína de soro de leite digerida por enzima (pH 6,5), descrita acima, com ácido nitroso.

[00202]A proteína de soro de leite digerida e desaminada para este Exemplo foi obtida como uma amostra experimental (lote 5-75) do Prof. S. Braun, o Laboratório de Biologia Aplicada (Laboratory of Applied Biology) na Hebrew University de Jerusalém, Israel, e foi preparado como a seguir. A proteína de soro de leite (WPI-95[®] Isolado de Proteína de soro de leite; Nutritteck, 24 Seguin Street, Rigaud, QC, Canada JOP IPO) foi suspensa em água em uma proporção de 1:6 p/p. O pH da suspensão

foi ajustado até um pH 7 com NaOH 5N. Flavourzyme 500MG[®] (NOVOZYMES[®]) foi então adicionado em uma proporção de 20 g por kg de proteína de soro de leite, e a mistura foi agitada em temperatura ambiente por 18 horas. Ácido L-láctico (90%, 120 g por kg de proteína de soro de leite) foi em seguida adicionado para trazer o pH para 4,4 seguido pela adição gradual de (por um período de 20 horas) de solução de nitrato de sódio em água (0,4 kg/l, 0,4 litros por kg de proteína de soro de leite) sob agitação. A reação foi em seguida deixada em repouso em temperatura ambiente por 40 horas. Na₂S₂O₅ (0,2 kg por kg de proteína de soro de leite) foi em seguida adicionado; e em seguida a reação foi aquecida a 60^oC e agitada por 15 minutos. Após resfriamento até temperatura ambiente, a reação foi trazida até pH 2,0 com HCl concentrado. A mistura de reação foi então deixada a 10^oC por 18 horas e o precipitado foi coletado por centrifugação por 15 minutos a 24.000 x g. O precipitado foi ressuscitado em ácido cítrico 10 mm (3 vol. por vol. de precipitado), e em seguida foi coletado e subsequentemente liofilizado para gerar um pó amarelo pálido.

[00203]Os adesivos neste Exemplo foram preparados pela mistura de derivados de proteína de soro de leite com uma solução pré-misturada contendo RUBINATE-M PMDI de Huntsman Corp. e 0,1% de FeAcAc em peso. As proteínas foram agitadas em solução de PMDI sob condições ambientes enquanto mantinha-se uma cobertura de nitrogênio sobre a mistura. As dispersões resultantes foram então usadas para preparar espécimes de cisalhamento por blocos SYP de acordo com os procedimentos descritos no Exemplo 4. As composições dos adesivos e as forças médias resultantes de cisalhamento por bloco são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3. Composições de Adesivo e Resistências de Bloco de Corte SYP

Amostra	Tipos de proteína	Proteína em % de Peso	Força de Ligação (carga de pico na falha) em libras (+/- S.D.)
56-1	Soro de leite digerido com Flavourzyme, pH 6,5 (lote 5-72)	15	230 +/- 110

56-2	Flavourzyme soro de leite digerido, pH 3,5 (lote 5-80)	15	620 +/- 620
56-3	Proteína de soro de leite lavada digerida e desaminada (lote 5-75)	15	5440 +/- 1260
56-4	Soro de leite digerido com Flavourzyme, pH 6,5 (lote 5-72)	25	90 +/- 70
56-5	Sem proteína	0	4500 +/- 760

[00204]Estes resultados mostram que a resistência do adesivo é dependente do método que é usado para os derivados de proteína. De fato, com exceção da proteína de soro de leite digerida e desaminada, as outras proteínas realmente tiveram um efeito deletério na força de adesão. Assim, quando preparando um adesivo de 1 parte para SYP a partir de proteínas à base de soro de leite, a proteína preferencial parece ser uma proteína de soro de leite digerida e desaminada. Uma preferência semelhante foi observada para proteínas à base de rícino que foram sintetizadas através de um processo de reação de uma etapa (vide Exemplo 7). EXEMPLO 6: Testagem de SYP Com Adesivos de Uma Parte Contendo Isocianato Derivado Polimérico de Rícino

[00205]Os adesivos neste Exemplo continham 15 partes em peso de uma proteína de rícino digerida com Everlase que foi obtida como uma amostra experimental (lote 5-83, referenciado aqui como "rícino digerido") do Prof. S. Braun, Laboratório de Biologia Aplicada (Laboratory of Applied Biology) em Hebrew University de Jerusalém, Israel. O rícino digerido foi preparado como a seguir.

[00206]A proteína de farelo de rícino foi suspensa em água em proporção de 1:10 p/p. Cloreto de cálcio foi adicionado até uma concentração efetiva de 10 mM, e o pH da suspensão foi ajustado para pH 9 pela adição de 10 N NaOH. A reação foi aquecida a 55°C enquanto mantida sob agitação. Everlase 16L Tipo EX® (NOVOZYMES') foi então adicionada em uma proporção de 10 g por kg de farelo de

proteína de rícino, e a mistura foi agitada na mesma temperatura por 4 horas. A mistura resultante foi então trazida até um pH de 3,5 com ácido cítrico e foi submetida a spray-dry para gerar um pó bronzeado.

[00207]A proteína de rícino digerida por enzima foi misturada junto com (1) 85 partes em peso de Rubinate-M PMDI puro; (2) 85 partes em peso de uma solução pré-misturada de Rubinate PMDI contendo 0,1% de FeAcAc, ou (3) 85 partes em peso de um pré-polímero 90/10 (p/p) PMDI/PPG2000 que foi pré-formulado com 0,1% de FeAcAc (JM62-2). O pré-polímero JM62-2 foi sintetizado através dos mesmos procedimentos descritos no Exemplo 1 para outros pré-polímeros.

[00208]Os adesivos foram preparados misturando alíquotas manualmente da proteína nas soluções à base de isocianato com uma espátula sob uma cobertura de nitrogênio a 23°C. As dispersões resultantes foram então seladas sob nitrogênio e foram colocadas em uma gravidade estática em uma temperatura de 80°C por um período de 2 horas. As dispersões foram inicialmente caracterizadas como contendo viscosidades relativamente baixas. Na remoção do forno, foi evidenciada formação de espuma, e foi aparente que as dispersões estavam mais viscosas. Ao abrir os frascos, observou-se que os produtos de reação estavam viscosos, mas estavam ainda facilmente dispensáveis e poderiam ser facilmente espalhados com uma espátula. As dispersões foram ainda estáveis em prateleira sem evidência de acomodação sob condições ambientes após várias semanas de observação.

[00209]Em certos casos, o catalisador DMDEE foi em seguida adicionado aos adesivos (ou seja, após o período de 2 horas a 80°C) em uma concentração de 0,13 partes por cem partes de adesivo (phr). Os adesivos foram usados para preparar espécimes de cisalhamento por bloco SYP de acordo com os procedimentos descritos no Exemplo 4. As composições dos adesivos e as forças médias resultantes de cisalhamento por bloco são mostradas na Tabela 4. Em adição, os espécimes falhas de madeira foram analisados para % de falha de madeira de acordo com os padrões

D905 e D2559.

Tabela 4. Composições Adesivas e Comparações de Resistência de Cisalhamento por Bloco SYP

Amostr a	Tipo de proteína (15% em peso)	Componente à base de PMDI (85% em peso)	Catalisa dor adicional (phr)	% Médio de madeira falha (+/- DP.)	Força de Ligação Média (carga no pico da falha em libras) (+/- DP.)
61-2	Rícino digerido com Everlase (lote 5-83)	PMDI + 0,1% FeAcAc	0	1 (1)	200 (80)
62-1	Rícino digerido com Everlase (lote 5-83)	90/10 (p/p) PMDI/PPG 2000	0,13 DMDEE	97 (3)	6070 (380)
62-2	Rícino digerido com Everlase (lote 5-83)	JM62-2 90/10 (p/p) PMDI/PPG 2000 + 0,1% FeAcAc	0	79 (17)	4710 (1050)
62-3	Rícino digerido com Everlase (lote 5-83)	JM62-2 90/10 (p/p) PMDI/PPG 2000 + 0,1% FeAcAc	0,13 DMDEE	100 (0)	6000 (1050)

62-4	nada	JM62-2 90/10 (p/p) PMDI/PPG 2000 + 0,1% FeAcAc	0	98 (2)	5800 (1600)
------	------	---	---	--------	-------------

[00210]Observou-se que a amostra 61-2 apresentou força de ligação fraca a SYP, bem como a amostra 56-1 do Exemplo 5. Em ambos os casos, os adesivos foram formulados com 85/15 (p/p) de PMDI/proteína digerida (derivada de soro de leite no Exemplo 5, e derivado de rícino no presente exemplo). No entanto, observou-se que a força de ligação melhorou consideravelmente quando uma fração de PMDI foi substituída por um poliol (62-2), e ainda mais quando um catalisador adicional foi adicionado (62-3). O desempenho também pareceu depender da escolha do catalisador, particularmente quando o adesivo foi formulado com proteína. Por exemplo, a amostra 62-4 que não continha proteína, foi notado como *out-perform* a amostra contendo a proteína 62-2, mesmo ambos os adesivos tendo empregado FeAcAc como um catalisador. De forma surpreendente, quando DMDEE foi adicionado à formulação, a resistência da ligação do adesivo foi observada como excedente à força coesiva da própria madeira, independente se o DMDEE foi adicionado na presença de FeAcAc (62-3), ou na ausência de FeAcAc (62-1).

[00211]Estes resultados demonstram que forças de ligação fortes a SYP podem ser atingidas com adesivos à base de isocianato contendo proteínas de rícino digeridas, particularmente quando o adesivo contém um componente poliol que foi pré-tratado com PMDI antes da adição da proteína à fórmula. Outras melhorias podem ser conseguidas ao variar a natureza dos catalisadores que são empregados.

[00212]Os atributos destes adesivos são potencialmente vantajosos para certas aplicações de adesivo, particularmente aqueles que podem requerer longos tempos de maturação antes da prensagem, como é às vezes o caso de processos de produção de painéis de lâminas paralelas (laminated veneer lumber (LVL)). Quando

tempos de maturação excedem vários minutos, adesivos líquidos de baixa viscosidade podem tender a drenar para os folheados de madeira. Isto pode às vezes levar à inanição da linha de adesão e insuficiente a força de ligação após prensagem. Ainda, muitos sistemas de isocianato de uma parte são projetados para curar com umidade, e portanto, podem curar prematuramente durante os períodos de maturação. Isto pode ainda levar à deterioração da força de ligação final após prensagem.

[00213]Adesivos como aqueles desenvolvidos no presente Exemplo têm a vantagem de serem elevados suficientes em viscosidade para manter a linha de adesão por períodos de tempo prolongados sem drenar. Além disso, a reação prematura com umidade pode ser convenientemente evitada por um dos vários mecanismos incluindo: (1) omissão dos catalisadores ativados por umidade; (2) uso dos catalisadores ativados termicamente; (3) uso de quantidades mínimas de catalisadores ativados por umidade juntos com catalisadores ativados termicamente, e (4) manutenção de uma viscosidade alta suficiente durante maturação de modo a mitigar a difusão da umidade para o adesivo.

EXEMPLO 7: Adesivo de Uma Parte Contendo Isocianato Polimérico e Derivado de Proteína de Rícino: Síntese de 1-Etapa vs. 2- Etapas

[00214]Os adesivos neste Exemplo foram preparados com a mesma proteína de rícino digerida descrita no Exemplo 6, e separadamente com outro derivado de proteína de rícino digerida, e proteína de rícino digerida e desaminada. Este derivado foi obtido como uma amostra experimental (lote 5-82) do Prof. S. Braun, Laboratório de Biologia Aplicada (Laboratory of Applied Biology) em Hebrew University de Jerusalém, Israel. O derivado de proteína de rícino digerida e desaminada foi produzido ao reagir a proteína de rícino digerida por com enzima, descrito acima, com pelo menos um membro selecionado do grupo que consiste de óxido nitroso, ácido nitroso e sais de ácido nitroso.

[00215]O procedimento específico de preparação para a proteína de rícino digerida e desaminada que foi usado neste exemplo (lote 5-82) foi como a seguir. Farelo de proteína de rícino foi suspensa em água em uma proporção de 1:10 (p/p). Cloreto de cálcio foi adicionado até uma concentração efetiva de 10 mM, e o pH da suspensão foi ajustado para pH 9 pela adição de 10 N NaOH. A reação foi aquecida a 55°C enquanto mantida sob agitação. Everlase 16L Tipo EX[®] (NOVOZYMES') foi então adicionado em uma proporção de 10 g por kg de proteína de farinha de rícino, e a mistura foi agitada na mesma temperatura por 4 horas. Ácido L-láctico (90%, 120 g por kg de proteína de rícino) foi em seguida adicionado para trazer o pH para 4,4 seguido pela adição gradual de (por um período de 20 horas) solução de nitrato de sódio em água (0,4 kg/l, 0,4 litros por kg de proteína de rícino) sob agitação. A reação foi em seguida deixada em repouso em temperatura ambiente por 40 horas. Na₂S₂O₅ (0,2 kg por kg de proteína de rícino) foi então adicionado, e a reação foi aquecida a 60°C e agitada por 15 minutos. Após resfriamento até temperatura ambiente, a reação foi trazida até pH 2,0 com HCl concentrado. Foi então deixada a 10°C por 18 horas, e o precipitado resultante foi separado por centrifugação por 15 minutos a 24.000xg. O precipitado foi ressuspenso em ácido cítrico 10 mm (3 vol. por vol. de precipitado), e em seguida foi coletado e subsequentemente liofilizado para gerar um pó bronzeado.

[00216]Para fins comparativos, os adesivos foram também produzidos com uma proteína de soja digerida que foi obtida como uma amostra experimental (lote 5-81) do Prof. S. Braun, Laboratório de Biologia Aplicada (Laboratory of Applied Biology) em Hebrew University de Jerusalém, Israel. A proteína de soja digerida foi preparada como a seguir. Isolado de proteína de soja (isolado de proteína de soja SOLPRO 958[®] Solbar Industries Ltd, POB 2230, Ashdod 77121, Israel) foi suspenso em água em uma proporção de 1:10 (p/p). O pH da suspensão foi ajustado até pH 7 com 10N NaOH, e foi então aquecido a 55°C sob agitação. Neutrase 0,8 L[®] (NOVOZYMES') foi

em seguida adicionada em uma proporção de 20 g por kg de proteína de soja, e a mistura foi agitada na mesma temperatura por 4 horas. A mistura resultante (pH 6,5) foi submetida a *spray-dried* para gerar um pó levemente bronzeado.

[00217]O método sintético conforme descrito no Exemplo 1 (método de 1 etapa) foi usado para produzir os pré-polímeros para este exemplo. Cada um dos pré-polímeros continha 15 partes em peso de um derivado de proteína escolhido de rícino, soro de leite, ou soja (as composições completas de pré-polímero são fornecidas na Tabela 5). Os derivados de proteína foram reagidos com uma das três combinações de ingredientes adicionais: (1) 76,5 partes em peso de Rubinate-M PMDI com 8,5 partes em peso de polioliol PPG 2000; (2) 85 partes em peso de Rubinate-M PMDI isolado; ou (3) 76,5 partes em peso de Rubinate-M PMDI com 4,25 partes em peso de polioliol PPG 2000 e 4,25 partes em peso de óleo de rícino (Óleo de Rícino Prensado Incolor de Alnor Oil Company, Inc.). Em cada caso, os ingredientes foram simultaneamente misturados sob uma atmosfera de nitrogênio em uma temperatura de 95°C e foram deixados para reagir por 2 horas. Os produtos de reação foram então deixados para resfriar a 25°C sob condições ambientais.

[00218]Durante a síntese do pré-polímero, uma alteração de cor foi observada para as amostras contendo os derivados de proteína de rícino (JM63-1, JM63-2, JM64-1, JM64-2). Esta alteração de cor ocorreu em aproximadamente 75°C. A cor da mistura de reação mudou de uma dispersão bronze turvo a uma dispersão translúcida marrom escura. Houve uma ligeira mudança de cor para as amostras contendo a proteína de soja e a proteína de soro de leite, mas não tão significativa como a observada para os pré-polímeros à base de rícino. Além disso, foi observada uma ligeira espuma para os pré-polímeros de soja e de soro de leite, que não foi observado para os pré-polímeros contendo rícino.

Tabela 5

Pré-polímero	Níveis de PMDI (partes em peso)	Tipo de Polioli e nível (partes em peso)	Tipo de Proteína	Clareza durante a síntese	Estabilidade de dispersão após a síntese
JM64-1	76.5	8.5 PPG 2000	Rícino digerido com Everlase (lote 5-83)	Translúcido	Sedimentação mínima
JM63-1	85	Nenhum	Rícino digerido com Everlase (lote 5-83)	Translúcido	Sedimentação mínima
JM63-2	85	Nenhum	Proteína de rícino digerido e desaminado (lote 5-82)	Translúcido	Sedimentação mínima
JM64-2	76.5	4.25 PPG 2000 + 4.25 óleo de rícino	Rícino digerido com Everlase (lote 5-83)	Translúcido	Sedimentação mínima
JM66-1	76.5	8.5 PPG 2000	Proteína de soja digerida (lote 5-81)	Opaco	Grande quantidade de sedimento
JM66-2	76.5	8.5 PPG 2000	Proteína de soro de leite digerida (lote 5-80; pH = 3.5)	Opaco	Grande quantidade de sedimento

[00219]Após cada reação de pré-polímero ter sido completada (2 horas a 95°C), o aquecimento do reator foi desligado, e um catalisador (o mesmo FeAcAc usado nos exemplos anteriores) foi adicionado em cada formulação em uma concentração de 0,1 phr para gerar os adesivos mostrados na Tabela 6. As soluções

foram agitadas por 30 minutos sob uma cobertura de nitrogênio. No resfriamento, observou-se que um sedimento solto assentou sob o fundo dos recipientes de vidro, e um sobrenadante turvo permaneceu na parte superior. O grau de sedimentação foi o maior para as proteínas de soja e proteína de soro de leite. Os sedimentos foram prontamente redispersos com agitação (sob nitrogênio).

[00220]As forças de ligação de adesivos de uma parte a SYP foram avaliados através de um teste de cisalhamento por compressão conforme descrito nos exemplos anteriores. Blocos de 2"x 2"x 3/4" (aplainados e com a superfície polida) foram separados em pares, e foram pré-condicionados por pelo menos 24 horas a 21°C e a umidade relativa de 65% em uma câmara ambiental para atingir um conteúdo de umidade de madeira granel de aproximadamente 12%. Cada um dos adesivos na Tabela 6 foi usado para revestir a superfície interna de pares de blocos de madeira combinados (replicatas de 6 pares por adesivo). 0,4 a 0,6 g de cada adesivo foi aplicado com uma pipeta plástica e foi espalhado com uma espátula sobre uma seção de 2"x1-3/4" de uma face tratada (somente um bloco por par foi revestido com adesivo). A superfície revestida com adesivo foi então impressada com o segundo bloco do par, de modo que as superfícies estivessem em contato com o adesivo sobre uma área de contato de 2"x1-3/4". Isto permitiu que 1/4" de cada bloco sobressaísse em uma geometria tipo "*lap-shear*", semelhante à descrita em ASTM D2559. Os espécimes impressados foram então curadas sob pressão (250 psi) por 30 minutos usando uma prensa Carver com ajuste de temperaturas dos rolos a 208°C. Durante a montagem das amostras (antes de sua exposição ao ciclo de prensa), os adesivos permaneceram não curados (sem espuma). Após prensagem, todos os adesivos foram curados como evidenciado pelas características tipo espuma rígida do excesso de material que foi exprimido para fora da área de linha de adesão. A força média de ligação do cisalhamento por compressão e o % de madeira falha de cada conjunto de amostra é mostrada na Tabela 6.

Tabela 6

Adesivo	Pré-polímero	Média % de falha de madeira (+/- S.D.)	Força de Ligação Média (carga no pico em falha em libras) (+/- S.D.)
64-1	JM64-1	21(+/- 20)	870 (+/- 450)
64-2	JM63-1	10 (+/- 7)	910 (+/- 570)
64-3	JM63-2	84 (+/- 15)	4860 (+/- 1500)
64-4	JM64-2	9 (+/- 7)	630 (+/- 470)
64-5	JM66-1	79 (+/- 18)	4280 (+/- 1550)
64-6	JM66-2	0 (+/- 0)	130 (+/- 40)

[00221]Estes resultados da Tabela 6 revelam que o adesivo feito com o derivado de proteína de rícino digerido e desaminada (64-3) teve desempenho muito melhor do que o adesivo análogo feito com o derivado digerido de rícino (64-2). Assim, quando um método sintético de 1 etapa foi empregado para criar um adesivo de 1 parte (ou seja, quando PMDI foi simultaneamente misturado e reagido com o derivado de proteína), o derivado de proteína preferencial foi proteína digerida e desaminada. Um resultado análogo foi observado para sistemas de 1 parte feitos com derivados de soro de leite (vide Exemplo 5). Estes resultados demonstram coletivamente que o desempenho da força de ligação pode ser influenciado pelo método usado para preparar derivados de proteína. Ainda, baseado em tendências dos exemplos anteriores, é importante notar que outras melhorias de desempenho podem ser possíveis pela incorporação de um componente catalisador adicional (ou seja, DMDEE) e/ou pela incorporação de um componente poliálcool adicional.

[00222]Deve ser observado que quando um adesivo com rícino digerido foi feito em um processo de 1 etapa (64-1), a força de ligação a SYP foi significativamente menor do que a força de ligação que foi observada quando o mesmo adesivo foi feito por um processo de 2 etapas (62-2 do Exemplo 6). Este resultado demonstra que o método de síntese de pré-polímero (1-etapa vs. 2-etapas) também parece ter uma influência importante no desempenho da força de ligação. Assim quando o rícino

digerido é usado para produzir um adesivo de 1 parte, o método preferencial de síntese é o método de 2 etapas (vide Exemplo 6), onde o PMDI primeiro reage com PPG 2000 para gerar um pré-polímero intermediário e onde o pré-polímero intermediário é em seguida reagido com o rícino digerido em uma segunda etapa para gerar o pré-polímero final preferencial.

EXEMPLO 8: Adesivo de Proteína à base de Epóxi

[00223]Os derivados de proteína de rícino que foram usados neste exemplo foram os mesmos derivados que foram usados no Exemplo 7. Um adesivo de epóxi curável termicamente foi preparado por uma primeira mistura de 1,98 partes de rícino digerido junto com 28,57 partes da proteína de rícino digerido e desaminado em 69,45 partes de água (baseado em peso) para gerar uma dispersão em sólidos de 30,55% (63BI). Em seguida, um epóxi, glicidil de poli (bisfenol A-co-epiclorohidrina) (Número CAS 25036-25-3, de Sigma- Aldrich Chemical, Inc.) foi misturado com 63B1 em uma proporção de 63B1 para epóxi de 4,22/1 (p/p) (1,29/1 p/p baseado em sólidos). A dispersão resultante foi uma pasta estável que foi facilmente espalhada com uma espátula.

[00224]Seis pares de espécimes de cisalhamento por bloco SYP condicionados foram preparados e prensados a uma pressão de 250 psi, e em uma temperatura de 208°C por um tempo de parada de 30 minutos usando os procedimentos descritos no Exemplo 7. Quando da remoção da prensa, notou-se que o adesivo foi curado conforme evidenciado pela rigidez de uma pequena quantidade de excesso de material que se espalhou para fora da linha de adesão.

[00225]A força média de cisalhamento por bloco dos espécimes foi avaliada usando os procedimentos relatados no Exemplo 7. A força média da ligação foi determinada como sendo 620 libras. A inspeção das amostras que falharam revelou que o mecanismo falho foi predominantemente falha de coesão do adesivo em massa dentro da linha de adesão. Outra inspeção revelou que o adesivo da linha de adesão

por si só estava na ordem de 0,010" a 0,015" em espessura. Este resultado indica que o adesivo não fluiu extensivamente durante a operação de prensagem, seja devido a uma reação rápida de cura ou devido a uma alta viscosidade de fusão antes da cura. Ainda, devido à espessura do adesivo na linha de adesão, e porque falhou na coesão em um valor alto de força, é aparente que o material por si só aderiu bem à madeira, e que esta foi inerentemente forte. Estes atributos confeririam utilidade ao adesivo em aplicações onde as características de preenchimento de espaços são requeridas. Deve-se notar que este adesivo pode opcionalmente ser misturado na forma de 2 partes com pré-polímeros à base de isocianato e opcionalmente com aminas primárias ou secundárias para conseguir força melhorada (através de mecanismos conhecidos de cura por epoxiamina).

EXEMPLO 9: Condições Ambientais de Cura

[00226]O pré-polímero JM64-1 que foi sintetizado pelo Exemplo 7 foi misturado com 0,5% em peso de catalisador DMDEE. Seis pares de espécimes de cisalhamento por bloco SYP condicionados foram preparados conforme descritos no Exemplo 7, e foram prensados a 250 psi por um tempo de parada de 90 minutos em uma temperatura de rolo de 28°C. As amostras foram então testadas para resistência de cisalhamento por bloco conforme descrito no exemplo 7. A força média foi determinada como sendo 2.040 libras. Estes resultados mostram que os adesivos à base de proteína podem seletivamente ser formulados para uso em aplicações que requerem cura ambiente.

EXEMPLO 10: Adesivo de Duas Partes Baseado em Derivados de Proteína do Soro do Leite

[00227]Um adesivo curável de duas partes de acordo com a invenção foi formulado por preparação separadamente e em seguida por mistura de dois componentes, um componente "Parte A", e um componente "Parte B".

[00228]O componente Parte A neste exemplo foi o pré-polímero JM30-1

descrito no Exemplo 1, formulado com 0,1 phr de FeAcAc. A composição do componente Parte B é mostrada na Tabela 7.

Tabela 7

Composição da Parte B	Nível (peso %)
Água	61,8
1,2 Propano diol (PPD)	3,2
Proteína de soro de leite digerida (pH = 6,5) (lote 5-72)	1,8
Proteína de soro de leite digerida e desaminada (lote 5-41)	33,2

[00229]A mistura da Parte B formou uma dispersão estável, cremosa (estável por semanas a 23°C). Em experimentos separados, foi determinado que a viscosidade do creme foi maior determinada pelo nível de proteínas de soro de leite não solúveis digeridas e desaminadas (PPD e proteínas digeridas foram solúveis em água nos níveis em que foram empregados). Embora uma faixa de composições para Parte B poderia potencialmente ser empregada, esta composição particular com aproximadamente 35% de proteína facilitou a formulação de um sistema de 2 partes que tinha não somente um alto conteúdo de proteína (isto é vantajoso em termos de custo), tinha o potencial de permitir que o adesivo se tornasse preenchedor de espaço (como foi observado pelo sistema de epóxi-proteína no Exemplo 8). Claro, níveis maiores de sólidos são possíveis, mas isto pode vir à custa de aumentar a viscosidade (que ainda pode ser desejável em algumas aplicações). Níveis maiores de sólidos poderiam ainda ser empregados, mas isto poderia vir à custa de diminuir a capacidade de preenchimento de espaços do adesivo (que poderia ainda ser desejável em algumas aplicações).

[00230]Para preparar o adesivo de duas partes, 1,455g de Parte A foi vigorosamente misturado com 15,23 g de Parte B sob condições ambientes (cerca de

23°C), que equivalente a uma proporção p/p de B/A de aproximadamente 4/1 (excluindo o componente água volátil). A dispersão resultante foi usada em 6 minutos de mistura para preparar seis espécimes de cisalhamento por bloco com Pinho de Lodgepole usando procedimentos empregados no Exemplo 1. Os espécimes impressados foram curados sob pressão (214 psi) por 25 minutos usando prensa Carver com temperaturas de rolos ajustadas em 200°C.

[00231]Resumidamente, após a mistura, observou-se que a viscosidade aumentou qualitativamente com o tempo. Para testar a vida útil da mistura, dois conjuntos subsequentes de amostras foram preparados em intervalos de aproximadamente 36 minutos (notar que o tempo de preparação da amostra foi de aproximadamente 6 minutos). Pelo tempo o terceiro conjunto de espécimes foi preparado em aproximadamente 78 minutos após a mistura, a mistura se tornou uma pasta espessa. Dentro de aproximadamente 3 horas, a mistura formou uma massa sólida sob condições ambientes. Os valores médios resultantes de força de cisalhamento por bloco versus tempo após a mistura são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8

Amostra	Tempo aproximado entre a mistura e a preparação da amostra (minutos)	Força Média de Ligação (carga no pico na falha em libras) (+/- S.D.)
47-1	6	3490 (+/- 350)
47-2	42	290 (+/- 200)
47-3	78	189 (+/- 40)

[00232]Os resultados na Tabela 8 demonstram que a mistura reativa resultante de duas partes (preparada com proteínas de soro de leite) tem uma vida útil limitada. No entanto, a força inicial de ligação da mistura foi tão boa quanto o adesivo 1-17E de uma parte comparável (vide Exemplo 1) apesar se seu conteúdo geral mais alto de proteína (aproximadamente 75% de proteína em peso vs. 10% em

peso de proteína em 1-17E). Assim, além de ser à base de água (baixo VOC), preenchedor de espaço, e resistente quando curado, este tipo de adesivo de duas partes facilita o uso de um nível de proteína significativamente maior do que poderia, de outra forma, ser possível com um sistema de uma parte (baseado nas limitações discutidas nos exemplos anteriores).

EXEMPLO 11: Adesivo de Duas Partes à base de Derivados de Proteína do Soro do Leite

[00233]Todos os procedimentos neste Exemplo, de acordo com a invenção, foram idênticos aos empregados no Exemplo 10. A composição do componente Parte B é mostrada na Tabela 9.

Tabela 9

Composição da Parte B	Nível (peso %)
Água	63,2
1,2 Propano diol (PPD)	8,0
Proteína de soro de leite digerida (pH = 6,5)	1,5
Proteína de soro de leite digerida e desaminada (lote 5-75)	27,3

[00234]36,90 g de Parte B foram misturados com 5,03 g do pré-polímero JM30-1 como a Parte A do pré-polímero (formulado com 0,1 phr de FeAcAc) sob condições ambientes (cerca de 23°C), que equivale a uma proporção p/p de B/A de aproximadamente 2,7/1 (excluindo o componente volátil água). A dispersão resultante foi usada em 6 minutos de mistura para preparar seis espécimes de cisalhamento por bloco com Pinho de Lodgepole usando procedimentos empregados no Exemplo 10.

[00235]Resumidamente, após a mistura, observou-se que a viscosidade aumentou qualitativamente com o tempo. Para testar a vida útil da mistura, dois conjuntos subsequentes de amostras foram preparados em intervalos de aproximadamente 36 minutos (notar que o tempo de preparação da amostra foi de

aproximadamente 6 minutos). Pelo tempo o terceiro conjunto de espécimes foi preparado em aproximadamente 78 minutos após a mistura, a mistura se tornou uma pasta espessa. Dentro de aproximadamente 3 horas, a mistura formou uma massa sólida sob condições ambientes. Os valores médios resultantes de força de cisalhamento por bloco como uma função do tempo após a mistura são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10

Amostra	Tempo aproximado entre a mistura e a preparação da amostra (minutos)	Força Média de Ligação (carga em pico na falha em libras) (+/- S.D.)
48-1	6	3500 (+/- 390)
48-2	42	2220 (+/- 1370)
48-3	78	800 (+/- 1000)

[00236]Os resultados na Tabela 10 mostram que a mistura reativa resultante de duas partes tem uma vida útil maior do que a fórmula usada no Exemplo 10; no entanto, a vida útil ainda foi limitada. Todavia, a força inicial de ligação da mistura foi tão boa quanto o adesivo 1-17E de uma parte comparável (vide Exemplo 1) apesar de seu conteúdo geral mais alto de proteína (aproximadamente 60% de proteína em peso vs. 10% em peso de proteína em 1-17E). Assim, além de ser à base de água, baixo VOC, preenchedor de espaço, e resistente quando curado, este tipo de adesivo de duas partes facilita o uso de um nível de proteína significativamente maior do que poderia, de outra forma, ser possível com um sistema de uma parte (baseado nas limitações discutidas nos exemplos anteriores).

EXEMPLO 12: Adesivo de Duas Partes à base de Derivados de Proteína do Soro do Leite

[00237]Todos os procedimentos neste Exemplo, de acordo com a invenção, foram os mesmos que os empregados no Exemplo 10. A composição do componente Parte B é mostrada na Tabela 11.

Tabela 11

Composição da Parte B	Nível (peso %)
Água	64.2
1,2 Propano diol (PPD)	7.8
Proteína de soro de leite digerida (pH = 6,5)	1.4
Proteína de soro de leite digerida e desaminada (lote 5-75)	26.6

[00238]37,90 g de Parte B foram misturados com 9,69 g do pré-polímero JM30-1 como Parte A (formulado com 0,1 phr de FeAcAc) sob condições ambientes (cerca de 23°C), o que equivale a uma proporção p/p de B/A de aproximadamente 1,4/1 (excluindo o componente volátil água). A dispersão resultante foi usada em 6 minutos de mistura para preparar seis espécimes de cisalhamento por bloco com Pinho de Lodgepole usando procedimentos empregados no Exemplo 10.

[00239]Resumidamente, após a mistura, observou-se que a viscosidade aumentou qualitativamente com o tempo. Observou-se que a viscosidade da mistura aumentou mais rapidamente do que as misturas usadas nos Exemplos 10 e 11. Por esta razão somente dois conjuntos de amostras foram preparadas, o segundo conjunto foi preparado aproximadamente 36 minutos após o primeiro conjunto. Próximo ao fim do segundo ciclo de prensagem do conjunto (t = 78 minutos após a mistura), a mistura se solidificou, e não pode mais ser usada. Os valores médios resultantes de força de cisalhamento por bloco como uma função do tempo após a mistura são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12

Amostra	Tempo aproximado entre a mistura e a preparação da amostra (minutos)	Força Média de Ligação (carga em pico na falha em libras) (+/- S.D.)
49-1	6	4900 (+/- 680)
49-2	42	2710 (+/- 900)

[00240] Apesar da curta vida útil, a força inicial de ligação da mistura foi melhor do que o adesivo de uma parte comparável 1-17E (vide Exemplo 1). Este foi surpreendente quando se considera que o sistema de 2 partes em seu estado curado tem um conteúdo de proteína projetado de aproximadamente 50% vs. 10% em peso de proteína em 1-17E. Assim, além de ser à base de água, baixo VOC, preenchedor de espaço, e resistente quando curado, este tipo de adesivo de duas partes facilita o uso de um nível de proteína significativamente maior do que poderia, de outra forma, ser possível com um sistema de uma parte (baseado nas limitações discutidas nos exemplos anteriores).

EXEMPLO 13: Adesivo de Duas Partes à base de Derivados de Proteína do Soro do Leite e EVA (Tipos Termofixo e Termoplástico)

[00241] Todos os procedimentos de preparação da amostra neste Exemplo foram os mesmos que os empregados no Exemplo 10 com uma exceção: os espécimes de cisalhamento por bloco foram prensados em uma pressão de 250 psi por 30 minutos usando uma prensa de Carver com temperaturas dos rolos ajustadas a 200°C (6 pares por ciclo).

[00242] O componente "Parte A" neste exemplo foi o pré-polímero JM30-1 formulado com 0,1 phr de FeAcAc do Exemplo 1 (compreendido de 73,81 partes de PMDI, 16,19 partes de PPG 2000, 10 partes de proteína de soro de leite digerida com Flavourzyme (à base de peso), e formulado com 0,1 phr de FeAcAc).

[00243] O componente "Parte B" neste Exemplo foi ainda formulado com um ingrediente adicional: poli(ácido etileno-co-vinilacetato-co-metacrílico), comercialmente conhecido como Airflex 426 (obtido de Air Products) e aqui referenciado como "EVA." O látex foi determinado por gravimetria como tendo 63% de sólidos em peso. O percentual de água no látex foi levado em consideração quando se determinou o nível total de água na fórmula. A composição do componente Parte B é mostrada na Tabela 13.

Tabela 13

Composição da Parte B	Nível (peso %)
Água	50,3
EVA (à base de sólidos)	27,6
Proteína de soro de leite digerida (pH = 6,5)	4,3
Proteína de soro de leite digerida e desaminada (lote 5-75)	17,8

[00244]7,45 g de Parte A foram misturadas com 15 g de Parte B sob condições ambientes (cerca de 23°C), o que equivale a uma proporção p/p de B/A de aproximadamente 1/1 (excluindo o componente volátil água). A viscosidade e a dispersão resultantes foram observadas como notadamente aumentadas dentro dos primeiros 5 minutos após a mistura. Esta taxa de aumento de viscosidade foi maior do que a observada nos sistemas análogos de 2 partes nos Exemplos 10-12. De fato, após aproximadamente 1 hora, a mistura se tornou um sólido rígido neste recipiente. Somente foi possível preparar 1 grupo de espécimes de cisalhamento por bloco (a madeira usada neste exemplo foi Pinho de Lodgepole). Além disso, as amostras foram ainda produzidas usando o componente Parte B isolado como um adesivo – na ausência da Parte A curativa. Os valores médios resultantes de força de cisalhamento por bloco são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14

Amostra	Força Média de Ligação (carga em pico na falha em libras) (+/- S.D.)
50-1 (Parte B isolada)	520 (+/- 250)
50-2 (mistura de 2 partes)	3700 (+/- 1700)

[00245]Apesar da curta vida útil, a força inicial de ligação da mistura de duas partes foi semelhante ao adesivo de uma parte comparável 1-17E (vide Exemplo 1).

Isto é particularmente surpreendente quando se considera que o sistema de duas partes em seu estado curado teve um conteúdo somado total de proteína de 27% vs. 10% em peso de proteína em 1-17E.

[00246]A força de ligação da Parte B isolada foi inferior à do sistema de duas partes. Em um experimento separado, amostras adicionais foram prensadas para determinar se poderiam ou não ser separadas manualmente imediatamente após a remoção da prensa (enquanto quente). As amostras feitas com o sistema de duas partes não puderam ser separadas, e o excesso de material que foi pressionado para fora da linha de adesão ficou rígido. Reciprocamente, enquanto ainda estavam quente, as amostras feitas com a “Parte B” isolada foram facilmente separadas. No entanto, quando foram pressionadas de volta manualmente (ou seja, antes de resfriarem), os espécimes de Parte B formaram uma ligação estável, e as amostras não puderam ser separadas manualmente sob condições ambientais a 25°C. Estes resultados indicam que a Parte B isolada se comportou como um adesivo termoplástico, enquanto que o sistema de duas partes se comportou como um termofixo.

[00247]Assim, além de ser a base de água, ter baixo VOC, preenchedor de espaço, e rígido quando curado, este tipo de adesivo pode opcionalmente ser usado para gerar um adesivo termoplástico reversível (omitindo a Parte A curativa). Isto poderia ser benéfico nas aplicações de adesivo que toleram ou ordenam comportamento termoplástico.

EXEMPLO 14: Adesivo de Duas Partes à base de Derivados de Proteína do Soro do Leite e EVA

[00248]Todos os procedimentos de preparação de amostra neste Exemplo foram os mesmos que os empregados no Exemplo 13. O componente “Parte B” no Exemplo foi também o mesmo que o usado no Exemplo 13.

[00249]15 g de Parte B foram misturadas com 7,45 g do pré-polímero JM26-

3 (como Parte A), descrito no Exemplo 2 (formulado com 0,1 phr de FeAcAc) sob condições ambientes (cerca de 23°C), que equivale a uma proporção p/p de B/A de aproximadamente 1/1 (excluindo o componente volátil água). A viscosidade e a dispersão resultantes foram observadas como notadamente aumentadas dentro dos primeiros 5 minutos após a mistura. Esta taxa de aumento de viscosidade foi maior do que a observada nos sistemas análogos de duas partes nos Exemplos 10-12. Após aproximadamente 1 hora, a mistura se tornou um sólido rígido neste recipiente. Somente foi possível preparar 1 grupo de espécimes de cisalhamento por bloco (a madeira usada neste exemplo foi Pinho de Lodgepole). O valor resultante de força de cisalhamento por bloco (média de 6 espécimes) foi determinado como sendo 3.400 (+/- 1600) libras. Apesar da curta vida útil e maior conteúdo de proteína, a força inicial de ligação da mistura de duas partes foi cerca de duas vezes a do adesivo de uma parte comparável 52-1 (52-1 teve uma força de ligação de aproximadamente 1.300 libras – vide Exemplo 2). Isto é surpreendente quando se considera que o sistema de duas partes em seu estado curado teve um conteúdo somado total de aproximadamente 29% vs. 13% em peso de proteína em 52-1.

EXEMPLO 15: Adesivo de Duas Partes à base de Derivados de Proteína do Soro do Leite e EVA

[00250] Todos os procedimentos de preparação de amostra neste Exemplo foram os mesmos que os empregados no Exemplo 13. A composição do componente Parte B é mostrada na Tabela 15.

Tabela 15

Composição da Parte B	Nível (peso %)
Água	54,6
EVA (à base de sólidos)	25,2
Proteína de soro de leite digerida e desaminada (lote 5-75)	20,2

[00251]Em um caso (amostra 53-1), 15 g de Parte B foram misturadas com 7,45 g do pré-polímero JM26-3 (como Parte A) do Exemplo 2 (formulado com 0,1 de phr FeAcAc) sob condições ambientes (cerca de 23°C), o que equivale a uma proporção p/p de B/A de aproximadamente 1,4/1 (excluindo o componente volátil água). Em um segundo caso, a mesma mistura foi criada, mas o FeAcAc foi omitido da formulação (amostra 53-2).

[00252]As viscosidades das dispersões resultantes foram observadas como notadamente aumentadas dentro dos primeiros 5 minutos após a mistura. Esta taxa de aumento de viscosidade foi maior do que a observada nos sistemas análogos de 2 partes nos Exemplos 10-12. De fato, após aproximadamente 1 hora, as misturas se tornaram sólidos rígidos em seus respectivos recipientes.

[00253]Por esta razão, foi somente possível preparar 1 grupo de espécimes de cisalhamento por bloco para cada (a madeira usada neste exemplo foi Pinho de Lodgepole). Os valores médios resultantes de força de cisalhamento por bloco são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16

Amostra	Força Média de Ligação (carga em pico na falha em libras) (+/- S.D.)
53-1	4550 (+/- 1280)
53-2	3030 (+/- 1360)

[00254]Apesar da curta vida útil, as forças iniciais de ligação das misturas de duas partes foram surpreendentemente maiores do que as do adesivo de uma parte comparável 52-1 (vide Exemplo 2). Isto é surpreendente quando se considera que o sistema de duas partes em seu estado curado teve um conteúdo somado total de proteína de 31% vs. 13% em peso de proteína em 52-1. Ainda surpreendente é o fato de que mesmo a amostra sem o catalisador FeAcAc curou suficientemente para atingir uma força de ligação consideravelmente maior do que sua contraparte 52-1.

EXEMPLO 16: Adesivo de Duas Partes à base de Derivados de Proteína do

Rícino

[00255]Os procedimentos de preparação da amostra neste Exemplo foram idênticos aos empregados no Exemplo 13. O componente “Parte A” reativo deste exemplo foi composto do mesmo adesivo usado para preparar a amostra 61-2 no Exemplo 6 (85/15 p/p Rubinate-M PMDI / proteína de rícino digerida com 0,1 phr de FeAcAc). A composição do componente Parte B é mostrada na Tabela 17.

Tabela 17

Composição de Parte B	Nível (peso %)
Água	69,45
Proteína digerida de rícino (lote 5-83)	1,98
Proteína digerida de rícino e desaminada (lote 5-82)	28,57

[00256]35,28 g de Parte B foram misturadas com 8,35 g de Parte A sob condições ambientes (cerca de 23°C), que equivale a uma proporção p/p de B/A de aproximadamente 1,29/1 (excluindo o componente volátil água). A dispersão resultante teve uma vida útil consideravelmente maior do que os sistemas de duas partes dos exemplos anteriores (a viscosidade não alterou de forma considerável durante um período de 1,5 horas de observação). Um conjunto único de seis espécimes de cisalhamento por bloco SYP foi preparado dentro de 6 minutos após a mistura da amostra. As amostras foram prensadas em uma pressão de 250 psi em uma prensa de Carver por um tempo de parada de 30 minutos com temperaturas dos rolos ajustadas a 205°C. A força média resultante de cisalhamento por bloco deste conjunto (60-1) foi determinada como sendo 4.060 (+/- 600) libras com 73% médio de falha de madeira.

[00257]A força de ligação da mistura de duas partes foi significativamente maior do que o adesivo de uma parte comparável 62-1 (200 libras, vide Exemplo 6). Isto é particularmente surpreendente quando se considera que o sistema de 2 partes

em seu estado curado teve um conteúdo somado total de proteína de 63% vs. 15% em peso de proteína em 61-2. Assim, além de ser à base de água (baixo VOC), preenchedor de espaço, e rígido quando curado, este tipo de adesivo de duas partes facilita o uso de um nível de proteína significativamente maior do que poderia ser possível, de outra forma, com um sistema de uma parte (baseado nas limitações discutidas nos exemplos anteriores), enquanto fornece, simultaneamente, força de ligação melhorada a SYP.

EXEMPLO 17: Adesivo de Duas Partes à base de Derivados de Proteína do Rícino

[00258]Os procedimentos de preparação da amostra neste Exemplo foram os mesmos que os empregados no Exemplo 13 com duas exceções: os espécimes de cisalhamento por bloco foram feitos com SYP e foram prensados em uma pressão de 250 psi por 30 minutos usando uma prensa de Carver com temperaturas dos rolos ajustadas a 208°C (6 pares por ciclo). Os componentes curativos "Parte A" para este Exemplo foram escolhidos a partir dos adesivos que foram usados como um adesivo de uma parte nos Exemplos 6 e 7 (as composições são mostradas nas Tabelas 4, 5, e 6). Os componentes Parte A foram todos formulados com 0,1 phr de FeAcAc.

[00259]As composições do componente Parte B para este Exemplo são mostradas na Tabela 18. Notar que a Parte B 1 é a mesma que a usada no Exemplo 16, enquanto a Parte B2 contém um ingrediente EVA adicional. Ambas as misturas de Parte B foram formuladas para ter viscosidades semelhantes. As composições dos adesivos de 2 partes para este exemplo (Parte A + Parte B) são fornecidas na Tabela 19 junto com as forças médias de cisalhamento por bloco e percentuais de falha de madeira para espécimes de cisalhamento por bloco SYP.

Tabela 18

Composição Parte B	"Parte B1" (peso %)	"Parte B2" (peso%)
Água	69.45	62.13

Proteína digerida de rícino (lote 5-83)	1.98	2.41
Proteína de rícino digerida e desaminada (lote 5-82)	28.57	25.03
Airflex 426 EVA (à base de sólidos)	0	10.43

Tabela 19

Amostra ID	Parte B1 nível (g)	Parte B2 nível (g)	Componente Parte A Componente e Nível (g)	Proporção B/A (à base de sólidos excluindo água volátil)	% proteína em peso em adesivo curado	% falha de madeira (+/- S.D.)	Força Média de Ligação a SYP (carga pico na falha, lbs.) (+/- S.D.)
63-1	8.44	0	62-4 (90/10 (p/p) PMDI/PPG 2000), 2.0 g	1.29/1	56.3	29 (+/- 27)	2400 (+/- 2000)
63-2	0	8.44	62-4 (90/10 (p/p) PMDI/PPG 2000), 2.0 g	1.6/1	44.6	70 (+/- 26)	4690 (+/- 2000)
63-4	8.44	0	62-2 (síntese de 2 etapas; 76.5/8.5/15 p/p/w PMDI/PPG2000/rícino digerido), 2.0 g	1.29/1	62.9	5 (+/- 5)	900 (+/- 900)
63-5	0	8,44	62-2 (síntese de 2 etapas; 76,5/8,5/15 p/p/w PMDI/PPG2000/rícino digerido), 2,0 g	1,6/1	50,35	38 (+/- 24)	570 (+/- 280)

Amostra ID	Parte B1 nível (g)	Parte B2 nível (g)	Componente A Parte Componente e Nível (g)	Proporção B/A (à base de sólidos excluindo água volátil)	% proteína em peso em adesivo curado	% falha de madeira (+/- S.D.)	Força Média de Ligação a SYP (carga pico na falha, lbs.) (+/- S.D.)
65-1	6,55	0	64-1 (síntese de 1 etapa; 76,5/8,5/15 p/p/w PMDI/PPG2000/rícino digerido), 2,0 g	1/1	57,5	60 (+/- 30)	2350 (+/- 1260)
65-2	0	6,55	64-1 (síntese de 1 etapa; 76,5/8,5/15 p/p/w PMDI/PPG2000/rícino digerido), 2,0 g	1,24/1	46,8	84 (+/- 14)	4330 (+/- 460)
65-3	6,55	0	64-2, (síntese de 1 etapa; 85/15 p/p PMDI /rícino digerido), 2,0 g	1/1	57,5	44 (+/- 36)	2640 (+/- 1340)
65-4	0	6,55	64-2, (síntese de 1 etapa; 85/15 p/p PMDI /rícino digerido), 2,0 g	1,24/1	46,8	99 (+/-1)	4300 (+/- 520)
65-5	6,55	0	64-3, (síntese de 1 etapa; 85/15 p/p PMDI/ Proteína	1/1	57,5	52 (+/- 18)	2630 (+/- 1240)

Amostra ID	Parte B1 nível (g)	Parte B2 nível (g)	Componente A e Componente Nível (g)	Proporção B/A (à base de sólidos excluindo água volátil)	% proteína em peso em adesivo curado	% falha de madeira (+/- S.D.)	Força Média de Ligação a SYP (carga pico na falha, lbs.) (+/- S.D.)
			de rícino digerida e desaminada), 2,0 g				
65-6	0	6,55	64-3, (síntese de 1 etapa; 85/15 p/p PMDI/ Proteína de rícino digerida e desaminada), 2,0 g	1,24/1	46,8	73 (+/- 20)	3120 (+/- 3000)
65-7	6,55	0	64-4, (síntese de 1 etapa; 76,5/4,25/4,25/15 p/p/p/p PMDI/PPG2000/ óleo de rícino/rícino digerido), 2,0 g	1/1	57,5	17 (+/- 5)	740 (+/- 17)
65-8	0	6,55	64-4, (síntese de 1 etapa; 76,5/4,25/4,25/15 p/p/p/p PMDI/PPG2000/ óleo de	1,24/1	46,8	79 (+/- 13)	3880 (+/- 890)

Amostra ID	Parte B1 nível (g)	Parte B2 nível (g)	Componente A e Componente Nível (g)	Proporção B/A (à base de sólidos excluindo água volátil)	% proteína em peso em adesivo curado	% falha de madeira (+/- S.D.)	Força Média de Ligação a SYP (carga pico na falha, lbs.) (+/- S.D.)
			rícino/rícino digerido), 2,0 g				

[00260]A análise destes resultados leva a várias observações. Observações de viscosidade e vida útil – como o adesivo de duas partes à base de rícino do Exemplo 16, todos os adesivos de duas partes neste exemplo tiveram vida útil consideravelmente maior do que os que foram feitos com proteínas de soro de leite análogas. Especificamente, a viscosidade não alterou qualitativamente durante o período de 1,5 horas de observação. Assim, diferente dos adesivos comparáveis que foram preparados com derivados de proteína de soro de leite (por exemplo, vide Exemplos 13, 14, e 15), os adesivos preparados com proteínas à base de rícino foram surpreendentemente estáveis. Esta estabilidade aumentada poderia ser benéfica durante as operações de montagem que requerem “tempos de trabalho” maiores. Assim, quando os tempos de trabalho longos são desejados, os derivados de proteína à base de rícino são os componentes de proteína preferenciais nos sistemas de adesivos de duas partes.

[00261]O desempenho do sistema de duas partes foi comparado com o sistema de uma parte quando usando componentes reativos idênticos. O desempenho dos sistemas análogos de uma parte e de duas partes contendo proteínas de rícino é comparado na Tabela 20. Como observado anteriormente, observou-se que sistemas

de uma parte (contendo derivados de proteína de rícino) tiveram melhor desempenho quando foram feitos com pré-polímero à base de rícino digerido que foi sintetizado em um processo de 2 etapas, ou quando foram feitos com um pré-polímero contendo proteína digerida e desaminada (de rícino) que foi sintetizado em um processo de 1 etapa.

[00262]Foi observado que, para sistemas de duas partes, o pior desempenho foi alcançado quando o pré-polímero à base de rícino digerido foi sintetizado em um processo de 2 etapas. Além disso, observou-se que o sistema de 2 partes feito com um pré-polímero contendo proteína de rícino digerida e desaminada teve pior desempenho do que seu análogo de 1 parte. Reciprocamente, o melhor desempenho para sistemas de duas partes foi alcançado quando o componente Parte A foi composto de um pré-polímero que foi sintetizado com rícino digerido em um processo de 1 etapa (por exemplo, 65-2, 65-4, 65-8). De fato, todos os sistemas de duas partes se desempenharam significativamente melhores do que seus análogos de 1 parte apesar de seus conteúdos maiores de proteína (aproximadamente 50% nos sistemas de 2 partes vs. 15% nos sistemas de 1 parte).

Tabela 20

Adesivo de 1 parte & exemplos referenciados (i.e., Parte A no exemplo)	Parte A Synthesis Method	% falha de madeira & força média de cisalhamento. por bloco (lbs.) par Parte A isolada (dos exemplos anteriores)	Derivado de Proteína contido na Parte A	% proteína em peso in Parte A isolada	adesivo de 2 partes conforme feito no presente exemplo (i.e., Parte A + Parte B)	Uso de EVA em sistema de 2 partes (S/N)	% falha de madeira & força média de cisalhamento. por bloco from adesivo de 2 partes (lbs.)	% proteína em peso em adesivo de 2 partes
62-2 (ex, 6)	2 etapas	79/4710	Rícino digerido	15	63-4 (ex, 17)	N	5/900	62,9
62-2 (ex, 6)	2 etapas	79/4710	Rícino digerido	15	63-5 (ex, 17)	S	38/570	50,35
64-1 (ex, 7)	1 etapa	21/870	Rícino digerido	15	65-1 (ex, 17)	N	60/2350	57,5
64-1 (ex, 7)	1 etapa	21/865	Rícino digerido	15	65-2 (ex, 17)	S	84/4330	46,8
64-2 (ex, 7)	1 etapa	10/911	Rícino digerido	15	65-3 (ex, 17)	N	44/2640	57,5
64-2 (ex, 7)	1	10/911	Rícino	15	65-4 (ex, 17)	S	99/4300	46,8

Adesivo de 1 parte & exemplos referenciados (i.e., Parte A no exemplo)	Parte A Synthesis Method	% falha de madeira & força média de cisalhamento por bloco (lbs.) par Parte A isolada (dos exemplos anteriores)	Derivado de Proteína contido na Parte A	% proteína em peso in Parte A isolada	adesivo de 2 partes conforme feito no presente exemplo (i.e., Parte A + Parte B)	Uso de EVA em sistema de 2 partes (S/N)	% falha de madeira & força média de cisalhamento por bloco from adesivo de 2 partes (lbs.)	% proteína em peso em adesivo de 2 partes
	etapa		digerido					
64-3 (ex, 7)	1 etapa	84/4860	Proteína desaminada digerida	15	65-5 (ex, 17)	N	52/2630	57,5
64-3 (ex, 7)	1 etapa	84/4860	Proteína desaminada digerida	15	65-6 (ex, 17)	S	73/3120	46,8
64-4 (ex, 7)	1 etapa	9/630	Rícino digerido	15	65-7 (ex, 17)	N	17/740	57,5
64-4 (ex, 7)	1 etapa	9/630	Rícino digerido	15	65-8 (ex, 17)	S	79/3880	46,8

[00263]Com relação aos componentes EVA, com exceção da amostra 63-5, que empregou um pré-polímero que foi sintetizado em 2 etapas, o uso de EVA como um ingrediente no componente Parte B levou a uma melhora na força de ligação para todas as amostras. De fato, a amostra de melhor desempenho (65-4 com 99% de falha de madeira) continha aproximadamente 46,8% de proteína, 37,9% de PMDI, e 15,3 % de EVA. Uma das melhoras mais extremas ocorreu quando EVA foi adicionado ao sistema de duas partes contendo uma Parte A feita com ambos óleo de rícino e proteína de rícino digerida (comparar 65-8 a 65-7). Este sistema de duas partes foi não somente melhor do que seu análogo de 1 parte, o percentual de falha de madeira aumentou de 17% para 79% quando EVA foi adicionado. Assim, conforme demonstrado neste Exemplo, é possível criar adesivos predominantemente à base de proteína com forças que são surpreendentemente altas e suficientes para exceder a força da própria madeira SYP.

Exemplo 18: Efeito da Concentração de Enzima de Adesivos de Uma Parte Preparados com Rícino Digerido e com um Derivado Feito do Mesmo

[00264]Adesivos neste Exemplo incluem uma proteína de rícino digerida com Everlase (amostra experimental lote 5-90), ou um derivado de proteína de rícino digerido e desaminado (amostra experimental lote 5-92). Ambos os materiais foram obtidos do Prof. S. Braun, Laboratório do Departamento de Biologia Aplicada (Laboratory of the Department of Applied Biology) na Hebrew University de Jerusalém, Israel. O rícino digerido neste exemplo foi preparado e seco de acordo com os procedimentos descritos no Exemplo 6 com uma exceção:

[00265]Everlase 16L Tipo EX[®] (NOVOZYMES[®]) foi adicionada em uma proporção de 20 g por kg de farelo de proteína de rícino (o dobro do nível usado no Exemplo 6). De maneira semelhante, derivado de proteína digerido e desaminado foi preparado de acordo com os procedimentos descritos no Exemplo 7, mas a concentração de enzima foi dobrada (lote 5-83). A dobra da concentração da enzima

foi feita para diminuir os pesos moleculares relativos das frações digeridas para determinar se os adesivos poderiam ser preparados com concentrações de proteínas efetivamente maiores do que aquelas preparadas nos Exemplos 6 e 7, mantendo simultaneamente viscosidades relativas equivalentes ou menores.

[00266]As viscosidades relativas dos adesivos conforme relatadas neste exemplo foram qualitativamente avaliadas por meio de observação visual (ou seja, por julgamento da capacidade relativa de escoamento em um recipiente aberto ou a partir de um recipiente fechado na inclinação), e por meio de agitação manual dos adesivos com uma espátula.

[00267]Os adesivos neste exemplo foram preparados usando os mesmos procedimentos que os relatados nos Exemplos 6 e 7. Os adesivos foram ainda usados para preparar espécimes de cisalhamento por bloco SYP de acordo com os procedimentos descritos no Exemplo 4. Adesivos comparativos foram ainda feitos com proteína de soja digerida (lote 5-81 feito por procedimentos descritos no Exemplo 7). As composições dos adesivos e forças médias de cisalhamento por bloco são mostradas na Tabela 21, junto com o % de falha de madeira de acordo com os padrões D905 e D2559 ASTM.

[00268]Os dados dos Exemplos 6 e 7 estão também reproduzidos na Tabela 21 para fins de comparação. As comparações da viscosidade qualitativa são fornecidas na Tabela 22.

Tabela 21

Amostr a	Métod o de síntese	Tipo de Proteína Tipo % em peso	Componente à base de PMDI- (% em peso)	Catalisa dor adiciona l (phr)	Média % falha de madeir a (+/- S.D.)	Força Média de Ligação (carga pico na falha em libras) (+/- S.D.)
62-1- 81-1	2 etapas	15% rícino digerido (lote 5-90)	85% 90/10 (p/p) PMDI/PPG 2000	0,13 DMDEE	75 (30)	3800 (1600)
62-1 (ex,6)	2 etapas	15% rícino digerido (lote 5-83)	85% 90/10 (p/p) PMDI/PPG 2000	0,13 DMDEE	97 (3)	6070 (380)
62-3- 81-1	2 etapas	15% rícino digerido (lote 5-90)	85% JM62-2 90/10 (p/p) PMDI/PPG 2000 + 0,1% FeAcAc	0,13 DMDEE	30 (20)	2540 (1080)
62-3 (ex,6)	2 etapas	15% rícino digerido (lote 5-83)	85% JM62-2 90/10 (p/p) PMDI/PPG 2000 + 0,1% FeAcAc	0,13 DMDEE	100 (0)	6000 (1050)
64-4 (ex,7)	1 etapa	15% rícino digerido (lote 5-83)	85% 90/10 (p/p) PMDI/PPG 2000 + 0,1% FeAcAc	0	9 (7)	630 (470)
83-3- 83-1	1 etapa	25% rícino digerido (lote 5-83)	75% 90/10 (p/p) PMDI/PPG 2000 + 0,1% FeAcAc	0,13 DMDEE	30 (30)	3270 (1570)
83-2-	1 etapa	25% rícino	75% 90/10 (p/p)	0,13	9 (6)	1630 (1400)

Amostr a	Métod o de síntese	Tipo de Proteína Tipo % em peso	Componente à base de PMDI- (% em peso)	Catalisa dor adiciona l (phr)	Média % falha de madeir a (+/- S.D.)	Força Média de Ligação (carga pico na falha em libras) (+/- S.D.)
83-1		digerido (lote 5-90)	PMDI/PPG 2000 + 0,1% FeAcAc	DMDEE		
83-8- 84-1	1 etapa	25% rícino digerido (lote 5-90)	75% 90/10 (p/p) PMDI/PPG 2000 + 0,1% FeAcAc	0	0	200 (80)
83-4- 83-1	1 etapa	30% rícino digerido (lote 5-90)	70% PMDI + 0,1% FeAcAc	0,13 DMDEE	6 (5)	300 (270)
64-3- 81-1	1 etapa	15% proteína de rícino digerida e desamina da(lote 5- 92)	85% PMDI + 0,1% FeAcAc	0	80 (15)	5130 (1030)
64-3 (ex, 6)	1 etapa	15% proteína de rícino digerida e desamina da (lote 5- 82)	85% PMDI + 0,1% FeAcAc	0	84 (15)	4860 (1500)
71-1-	1 etapa	15%	85% PMDI +	0,13	Não	Não testado

Amostr a	Métod o de síntese	Tipo de Proteína Tipo % em peso	Componente à base de PMDI- (% em peso)	Catalisa dor adiciona l (phr)	Média % falha de madeir a (+/- S.D.)	Força Média de Ligação (carga pico na falha em libras) (+/- S.D.)
82-1		proteína de rícino digerida e desamina da (lote 5- 92)	0,1% FeAcAc	DMDEE	testado	
71-3- 82-1	1 etapa	15% proteína de rícino digerida e desamina da (lote 5- 92)	85% JM62-2 90/10 (p/p) PMDI/PPG 2000 + 0,1% FeAcAc	0	97 (3)	5080 (650)
71-4- 82-1	1 etapa	15% proteína de rícino digerida e desamina da (lote 5- 92)	85% JM62-2 90/10 (p/p) PMDI/PPG 2000 + 0,1% FeAcAc	0,13 DMDEE	90 (7)	6190 (1100)
83-5- 84-1	1 etapa	30% proteína de rícino digerida e desamina	70% PMDI + 0,1% FeAcAc	0,13 DMDEE	84 (13)	5700 (1200)

Amostr a	Métod o de síntese	Tipo de Proteína Tipo % em peso	Componente à base de PMDI- (% em peso)	Catalisa dor adiciona l (phr)	Média % falha de madeir a (+/- S.D.)	Força Média de Ligação (carga pico na falha em libras) (+/- S.D.)
		da (lote 5- 92)				
64-5 (ex,7)	1 etapa	15% proteína de soja digerida (lote 5-81)	85% 90/10 (p/p) PMDI/PPG 2000 + 0,1% FeAcAc	0	79 (18)	4280 (1550)
64-5- 82-1 (repeat of ex,7 64-5)	1 etapa	15% proteína de soja digerida (lote 5-81)	85% 90/10 (p/p) PMDI/PPG 2000 + 0,1% FeAcAc	0	90 (8)	4480 (690)
71-2- 82-1	1 etapa	15% proteína de soja digerida (lote 5-81)	85% 90/10 (p/p) PMDI/PPG 2000 + 0,1% FeAcAc	0,13 DMDEE	90 (20)	5400 (1400)
64-2 (ex,7)	1 etapa	15% rícino digerido (lote 5-83)	85% PMDI + 0,1% FeAcAc	0	10 (7)	910 (570)
65-4A- 83-1	1 etapa	15% rícino digerido (lote 5-90)	85% PMDI + 0,1% FeAcAc	0	7 (7)	1190 (1270)
JM362- 2	1 etapa	25 % rícino	75% PMDI + 0,1% FeAcAc	0	Não testado	Não testado

Amostr a	Métod o de síntese	Tipo de Proteína Tipo % em peso	Componente à base de PMDI- (% em peso)	Catalisa dor adiciona l (phr)	Média % falha de madeir a (+/- S.D.)	Força Média de Ligação (carga pico na falha em libras) (+/- S.D.)
		digerido (lote 5-90)				
83-6- 84-2	N/A	Nada	100% PMDI + 0,1% FeAcAc	0,13 DMDEE	97 (3)	5400 (980)
83-7- 84-1	N/A	Nada	100 % PMDI + 0,1% FeAcAc	0	98 (2)	5060 (1040)

[00269]Os dados na Tabela 21 revelam várias tendências. Consistente com os Exemplos anteriores, os resultados de adesivos de uma parte preparados com derivado de proteína de rícino demonstraram melhor desempenho do que os adesivos análogos preparados com outros percentuais em peso equivalentes de rícino digerido (através de um método sintético de 1 etapa). Esta tendência foi independente da concentração de enzima durante o processo de digestão, e ainda foi independente do percentual em peso da proteína no adesivo (pela faixa que foi avaliada).

[00270]Os adesivos que foram preparados com um poliál e proteína de rícino digerida (sintetizado por um processo sintético de 2 etapas) tiveram melhor desempenho quando o rícino digerido foi preparado com uma concentração menor de enzima

[00271]Diferente dos adesivos preparados com o rícino digerido, as características de força de ligação dos adesivos análogos preparados com o derivado de rícino demonstraram ser essencialmente não afetados pelo uso de uma concentração maior de enzima durante o processo de digestão.

[00272]Entre os adesivos preparados com o derivado de rícino, o desempenho da força de ligação demonstrou ser minimamente afetado pela concentração da proteína no adesivo – pelo menos na faixa que foi avaliada neste exemplo (83-5-84-1 vs. 64-3-81-1 & 64-3).

[00273]Adesivos preparados com derivado de rícino demonstraram comportamento comparável aos adesivos contendo nenhuma proteína, as forças de ligação geralmente excederam a força da própria madeira (71-3-82-1, 71-4-82-1, 64-3-81-1, 64-3, e 83-5-84-1 versus 83-6-84-2 e 83-7-84-1).

[00274]Adesivos preparados com proteína de soja digerida (sintetizada por um processo sintético de 1 etapa) demonstraram melhor desempenho do que adesivos análogos preparados com rícino digerido (também sintetizados em um processo de 1 etapa), e com adesivos preparados com proteína de rícino digerida e desaminada.

[00275]Como o rícino derivatizado, a soja digerida que foi usada neste exemplo também contém menos ácidos carboxílicos livres, sais de ácidos, e sais de amina do que o rícino digerido. Quando acoplado com as observações da viscosidade (a ser discutido abaixo), estes resultados sugerem que na preparação do adesivo de uma parte, é desejável que os níveis de ácidos carboxílicos livres, sais de ácidos, e sais de amina a serem controlados e/ou minimizados, particularmente se for desejável para o adesivo conter níveis mais altos de proteína.

[00276]As tendências da viscosidade relativa como mostrado na Tabela 22, indicam que o uso de um nível maior de enzima durante a digestão do rícino facilita a incorporação de níveis maiores de proteína no adesivo sem, de forma adversa, afetar a viscosidade. No entanto, conforme mencionado anteriormente, níveis mais altos de rícino digerido foram observados como tendo um impacto negativo no desempenho da força de ligação. Este problema foi superado com o uso de rícino derivatizado (preparado a partir do rícino que foi digerido em um nível mais alto de enzima), que

não somente facilitou o uso de níveis mais altos de proteína, mas o fez sem afetar de forma adversa o desempenho da força de ligação.

[00277]As comparações da viscosidade qualitativa dos adesivos preparados neste Exemplo com aquelas relatadas nos Exemplos 6 e 7 estão estabelecidas na Tabela 22.

Tabela 22

Tendências de Viscosidade Qualitativa	Fator de Formulação
62-1-81-1 (não porosa, tipo pasta) < 62-1 (não porosa, tipo pasta); 62-3-81-1 (não porosa, tipo pasta) < 62-3 (não porosa, tipo pasta); 64-3-81-1 (porosa) < 64-3(porosa); 83-3-83-1 (não porosa, tipo pasta) > 83-2-83-1 (não porosa, tipo pasta) 65-4A-83-1 (porosa) < 64-2 (porosa)	Nível mais alto de enzima durante a digestão de rícino leva à viscosidade adesiva menor
64-5-82-1, 64-5, and 71-2-82-1 (all não porosa, tipo pasta) > 64-4, 71-3-82-1, and 71-4-82-1 (all porosa)	A soja digerida produziu viscosidade adesiva maior do que o rícino digerido e derivado de rícino
83-4-83-1 (não porosa, tipo pasta) > 65-4A-83-1 (porosa)	Níveis mais altos de rícino digerido levaram a viscosidade adesiva maior
83-5-84-1 (espessa, mas porosa) > 71-1-82-1 (porosa)	Níveis maiores de derivado de rícino levaram a viscosidade adesiva maior
83-5-84-1 (espessa, mas porosa) << 83-4-83-1 (não porosa, tipo pasta)	Derivados de rícino levaram a viscosidade adesiva menor do que adesivos feitos com níveis iguais de rícino digerido

[00278]O seguinte procedimento foi usado para obter espectro FTIR em amostras de proteína.

[00279]Os espectros foram obtidos em amostras sólidas (pós) usando um

espectrofotômetro FTIR no estado sólido Bruker ALPHA TM equipado com uma célula ATR de diamante (24 varreduras, 4 cm^{-1} de resolução). Os espectros foram escalonados verticalmente para conseguir intensidades de absorbância equivalentes para as bandas comuns centradas próximas a 1625-1640 cm^{-1} . Tentativas de designação de absorção foram feitas baseadas nas designações da literatura para compostos semelhantes conforme reportados em *Spectroscopic Identification of Organic Compounds*, 4th edition, R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, John Wiley & Sons, New York, NY, 1981; e em *Introduction to Infrared & Raman Spectroscopy*, 3rd Edition, N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, Academic Press, Inc., New York, NY, 1990. Conforme mostrado na Figura 4, a proteína de rícino digerida exibe a presença de um estiramento bem definido de carbonila centrado próximo a 1715 cm^{-1} , que é consistente com a presença de um ácido carboxílico. A proporção desta absorbância para a banda comum de amida-I centrada próxima a 1640 cm^{-1} é maior na proteína de rícino digerida do que em ambas as proteínas de rícino digeridas e desaminadas, e na proteína de soja digerida. Além disso, o rícino digerido contém bandas de absorbância que são consistentes com a presença de sais de amina. Estas frações estão associadas com a fração solúvel em água que está presente no rícino digerido (em uma concentração de cerca de 50% em peso).

EXEMPLO 19: Efeitos da Concentração de Enzima e Tempo de Pós-mistura no Desempenho de Adesivos de Duas Partes Preparados com Rícino Digerido e um Derivado de Rícino

[00280]Os procedimentos de preparação da amostra neste Exemplo foram os mesmos que os empregados nos Exemplos 13 e 17 com uma exceção: os espécimes de cisalhamento por bloco (SYP) foram prensados por 35 minutos usando uma prensa de Carver com temperaturas dos rolos ajustadas a 208^oC (6 pares por ciclo).

[00281]Vários diferentes componentes de "Parte A" curativa foram usados neste Exemplo, incluindo: amostra 65-4A-83-1 (do Exemplo 18), amostra 64-2 (do

Exemplo 7) que continham rícino digerido que foi preparado com metade do nível de enzima de 65-4A-83-1, e amostra JM362-2 (do Exemplo 18). Os componentes de Parte A foram todos formulados com 0,1 phr de FeAcAc. As composições do componente Parte B para este exemplo são mostradas na Tabela 23.

Tabela 23

Composição Parte B	84-3B (peso %)	85-2B (peso %)
Água	62,13	62,13
Proteína digerida de rícino (lote 5-90)	2,41	24,77
Proteína de rícino digerida e desaminada (lote 5-92)	25,03	0
Airflex 426 EVA (à base de sólidos)	10,43	10,43
% sólidos totais	37,87	37,87
% proteína (base seca)	72,46	72,46

[00282]Observar que 84-3B neste Exemplo, como os análogos "Parte B2" do Exemplo 17, também empregaram rícino digerido e proteína de rícino digerida e desaminada. No entanto, os componentes de proteína neste exemplo foram digeridos com o dobro da concentração de enzima. O componente "Parte B" rotulado "85-2B" continha somente rícino digerido (lote 5-90). O próprio rícino digerido implicitamente continha duas frações: uma fração solúvel em água, e uma fração insolúvel em água/dispersível em água. Isto será discutido em maiores detalhes no Exemplo 20.

[00283]As composições dos adesivos de duas partes para este exemplo (Parte A + Parte B) são fornecidas na Tabela 24 junto com as forças médias de cisalhamento por bloco e percentuais de falha de madeira para espécimes de cisalhamento por bloco SYP. Observar que em muitos casos, múltiplos conjuntos de amostras foram sequencialmente preparados a partir do mesmo lote de adesivo como uma função do tempo de modo que a vida útil pudesse ser avaliada após a mistura.

Tabela 24

Amostra ID	Parte B nível (g) & tipo	Componente e Nível de Parte A (g)	Tempo entre mistura e prensagem (min.)	Proporção B/A (à base de sólidos excluindo água volátil)	% proteína em peso em adesivo curado	% falha de madeira (+/- S.D.)	Força Média de Ligação a SYP (carga pico na falha, lbs.) (+/- S.D.)
65-4 (ex, 17)	Parte B2 (Ex, 17); 6,55 g	64-2, (síntese de 1 etapa; 85/15 p/p PMDI /ricino digerido – lote 5-83), 2,0 g	6	1,24/1	46,8	99 (1)	4300 (520)
65-4-85-1	84-3B; 6,55 g	65-4A-83-1, (síntese de 1 etapa; 85/15 p/p PMDI /ricino digerido – lote 5-90), 2,0 g	6	1,24/1	46,8	90 (10)	5530 (680)
65-4-85-2	84-3B; 6,55 g	65-4A-83-1, (síntese de 1 etapa; 85/15 p/p PMDI /ricino digerido – lote 5-90), 2,0 g	30	1,24/1	46,8	90 (15)	6120 (1090)
85-1-1	84-3B; 6,55 g	JM362-2, (síntese de 1 etapa; 75/25 p/p PMDI /ricino digerido – lote 5-90), 2,0 g	6	1,24/1	51,3	80 (30)	4840 (980)
85-1-2	84-3B; 6,55 g	JM362-2, (síntese de 1 etapa; 75/25 p/p PMDI /ricino digerido – lote 5-90), 2,0 g	40	1,24/1	51,3	80 (10)	5500 (1500)
86-2-1	85-2B; 6,55 g	64-2, (síntese de 1 etapa; 85/15 p/p PMDI /ricino digerido – lote 5-83), 2,0 g	6	1,24/1	46,8	80 (15)	3780 (1620)
87-1-1	85-2B; 6,55 g	65-4A-83-1, (síntese de 1 etapa; 85/15 p/p PMDI /ricino digerido – lote 5-90), 2,0 g	6	1,24/1	46,8	50 (40)	3100 (2600)
87-1-2	85-2B; 6,55 g	65-4A-83-1, (síntese de 1 etapa; 85/15 p/p PMDI /ricino digerido – lote 5-90), 2,0 g	35	1,24/1	46,8	70 (25)	4200 (2000)

65-4-85-3	84-3B; 6,55 g	65-4A-83-1, (síntese de 1 etapa; 85/15 p/p PMDI /rícano digerido – lote 5-90), 2,0 g	6	1,24/1	46,8	97 (4)	5920 (1450)
65-4-85-4	84-3B; 6,55 g	65-4A-83-1, (síntese de 1 etapa; 85/15 p/p PMDI /rícano digerido – lote 5-90), 2,0 g	35	1,24/1	46,8	93 (8)	6080 (1430)

[00284]Várias observações foram feitas durante a mistura das amostras. Além disso, os dados na Tabela 24 revelam várias tendências. Quando são comparadas fórmulas análogas, pode ser observado que o desempenho dos adesivos de duas partes não foi significativamente afetado pelo uso de uma concentração maior de enzima durante a digestão (65-4 vs. 65-4-85-1, 65-4-85-2, 65-4-85-3, e 65-4-85-4). Em cada um destes casos, a força do adesivo excedeu a força da própria madeira.

[00285]O desempenho da força de ligação dos adesivos de duas partes foi afetado de forma adversa pelo uso de 85-2B como o componente "Parte B", que continha um excesso de rícino digerido (86-2-1, 87-1-1, e 87-1-2). Reciprocamente, quando o nível de rícino digerido foi minimizado, e quando o derivado digerido e desaminado foi usado em seu lugar, o desempenho foi consideravelmente melhorado (65-4-85-1, 65-4-85-2, 65-4-85-3, e 65-4-85-4). Em um experimento separado (vide Exemplo 20), o rícino digerido foi determinado como contendo cerca de 50% em peso de uma fração insolúvel em água /dispersível em água, e cerca de 50% em peso de uma fração totalmente solúvel em água (compreendida de ácidos carboxílicos livres, sais de ácido, e sais de amina). Como será discutido no Exemplo 20, quando esta fração solúvel em água foi removida, o desempenho dos adesivos comparáveis de duas partes foi consideravelmente melhorado. Como a fração insolúvel em água/dispersível em água do rícino digerido, o derivado digerido e desaminado que foi usado no Componente Parte B rotulado 84-3B foi também determinado como insolúvel em água, e dispersível. Estes resultados demonstram que para otimizar o desempenho dos adesivos de duas partes, é desejável maximizar o uso de componentes proteínas que são dispersíveis em água e minimizar aqueles componentes que são solúveis em água. Como observado no Exemplo 18, os componentes solúveis em água podem ser identificados por meio de análise FTIR no estado sólido. Outra análise é fornecida no Exemplo 20. Para o caso do rícino digerido, foi descoberto que estes componentes compreendem tipicamente ácidos carboxílicos

livres, sais de ácido, e sais de amina.

[00286]A presença de uma alta fração de rícino digerido no Componente Parte B (85-2B) foi ainda observada como tendo impacto no tempo requerido para conseguir a homogeneidade durante a mistura, bem como a força de ligação final. Em amostras de comparação feitas com 85-2B contendo rícino digerido com EVA (86-2-1, 87-1-1 e 87-1-2) àquelas feitas com 84-3B contendo predominantemente proteína de rícino digerida e desaminada (65-4-85-1, 65-4-85-2, 65-4-85-3, e 65-4-85-4), observou-se que o último conjunto foi significativamente mais homogêneo durante a mistura. Por exemplo, quando as partes A e B da amostra 86-2-1 foram misturadas, observou-se que o componente “Parte A” forma gotículas heterogêneas que foram difíceis de serem dispersas. Quando a amostra 87-1-1 foi misturada, esta mostrou comportamento semelhante. Em contraste, na mistura das partes A e B das amostras 65-4-85-1, 65-4-85-2, 65-4-85-3, e 65-4-85-4, a homogeneidade foi imediata e facilmente conseguida. Além disso, estas amostras produziram espécimes de cisalhamento por bloco com forças de ligação superiores. Estes resultados demonstram que o desempenho da força de ligação pode ainda ser impactado pela homogeneidade do adesivo. Assim, para atingir a força ótima de ligação, é desejável que se atinja a homogeneidade ótima na mistura. Uma vez que o componente “Parte A” é insolúvel em água, a homogeneidade se torna progressivamente difícil de ser conseguida quando o componente “Parte B” é predominantemente solúvel em água. Assim, um método pelo qual se atinge a homogeneidade é maximizar o uso de componentes mais hidrofóbicos, insolúveis em água como aqueles que estão presentes em ambas as proteínas de rícino digeridas e desaminadas, e na fração dispersível insolúvel em água que pode ser isolada diretamente do rícino digerido (Exemplo 20).

[00287]As forças de ligação não foram significativamente afetadas pela vida útil durante o período de tempo que foram avaliadas ($t = 6$ minutos a 40 minutos após

mistura).

EXEMPLO 20: Efeitos do Fracionamento e Tempo Pós-Mistura no Desempenho dos Adesivos de Duas Partes Preparados com Rícino Digerido (Com e Sem EVA)

[00288]Os procedimentos de preparação da amostra neste Exemplo foram idênticos aos empregados no Exemplo 19. Novamente, os espécimes de cisalhamento por bloco (SYP) foram prensados por 35 minutos usando uma prensa Carver com temperaturas dos rolos ajustadas a 208°C (6 pares por ciclo).

[00289]Dois componentes curativos "Parte A" foram usados neste Exemplo, incluindo: amostra 65-4A-83-1 (do Exemplo 18), e PMDI. Os componentes Parte A foram, cada um, formulados com 0,1 phr de FeAcAc.

[00290]Os componentes "Parte B" neste exemplo continham extratos que foram isolados de rícino digerido conforme descrito abaixo.

[00291]O rícino digerido (lote 5-90) foi fracionado para gerar uma fração solúvel em água, e uma fração dispersível insolúvel em água. Em uma primeira etapa, 300 g de rícino digerido foram misturadas em 1 litro de água destilada. A mistura foi misturada manualmente e foi então colocada em um banho sonicador por um período de 30 minutos. A mistura foi então removida e mantida inativa por um período de até dois dias para permitir que a porção insolúvel assentasse (em experimentos separados, demonstrou-se que a centrifugação foi igualmente adequada). Neste ponto, o sobrenadante amarelo/âmbar foi pipetado e retido para uso futuro. Água recém-destilada foi então adicionada ao sedimento para avolumar de volta para a marca de 1 litro no recipiente. O processo de mistura, sonicação, assentamento, extração do sobrenadante, e avolumação com água recém-destilada (lavagem) foi repetido (6 vezes no total). Na etapa final, a água foi pipetada da parte superior do sedimento acinzentado-preto, e o sedimento foi então seco em forno a vácuo a 45°C. Baseado no peso seco do sedimento, foi determinado que o rícino digerido continha

aproximadamente 50% em peso deste material, a fração insolúvel em água/dispersível em água. Separadamente, os 1^{os} e 2^{os} sobrenadantes foram combinados e foram em seguida secos para gerar uma fração de cor amarelada solúvel em água.

[00292]Após secar as frações foi verificado que o sedimento acinzentado-preto (a fração insolúvel em água e dispersível) não poderia ser redissolvido em água. Por outro lado, a fração seca do sobrenadante (sólido vítreo claro/âmbar) foi completamente solúvel em água. Os dois extratos foram separadamente analisados por FTIR no estado sólido (vide Figuras 5, 6 e 7). O espectro na Figura 5 mostra que as frações de carboxilato e sal amina são principalmente associados com a fração solúvel em água. A Figura 6 mostra que a banda de estiramento de amida carbonila e a banda de dobra de amida N-H são deslocadas para comprimentos de onda mais altos na fração solúvel em água. Estes componentes também parecem estar presentes na fração dispersível insolúvel em água, mas as bandas predominantes de amida-I e amida-II são deslocadas para comprimentos de onda menores. À parte dos efeitos de ligação de hidrogênio, estas diferenças parecem estar relacionadas à presença de uma fração maior de grupos de amidas primárias na fração solúvel em água, e a uma fração maior de grupos de amidas secundárias na fração dispersível em água (das cadeias principais de polipeptídeos). Isto é corroborado pela região de estiramento N-H descrita na Figura 7.

[00293]A Figura 7 mostra o espectro de FTIR no estado sólido da fração isolada de rícino digerido onde a região de estiramento N-H da Figura 5 está expandida. Os espectros foram escalonados verticalmente para conseguir intensidades de absorbância equivalentes para a banda de estiramento da amida secundária N-H centrada em 3275 cm^{-1} . A Figura 7 mostra que o tipo predominante de fração dispersível em água é uma cadeia principal de amida secundária conforme evidenciado pela banda simples, altamente simétrica centrada em 3275 cm^{-1} . Embora

a fração solúvel em água contenha também este tipo de amida, esta também contém frações significativamente maiores de amidas primárias conforme evidenciado pela presença de duas bandas de estiramento de N-H primário em aproximadamente 3200 cm^{-1} (simétrico) e em aproximadamente 3300 cm^{-1} (assimétrico), respectivamente.

[00294]Estes espectros mostram que a fração solúvel em água combinou uma concentração relativamente alta de amidas primárias, ácidos carboxílicos livres, sais de ácido, e sais de amina. Reciprocamente, a fração insolúvel em água/dispersível em água tinha uma fração maior de amidas secundárias. Além disso, observou-se que a banda de absorção de amida-I carbonila para a fração insolúvel /dispersível em água aparece em um comprimento de onda de aproximadamente 1625 cm^{-1} , enquanto que se observou a fração solúvel em água em aproximadamente 1640 cm^{-1} . Como será discutido em outros Exemplos, esta característica é uma das diferenças distinguíveis entre as frações solúveis em água e insolúveis em água; não somente para proteínas de rícino, mas também para proteínas de soja. Como mostram este e outros Exemplos, os adesivos de duas partes mais resistentes a água são aqueles preparados com proteínas que compreendem um alto percentual de fração insolúvel em água /dispersível em água, onde o estiramento de amida carbonila da fração insolúvel /dispersível em água tem uma banda de absorção característica de FTIR no estado sólido cerca de 1625 cm^{-1} .

[00295]Coletivamente, os resultados deste Exemplo mostram que o rícino digerido que foi usado para preparar os adesivos nos exemplos anteriores compreendia cerca de 50% em peso de uma fração totalmente solúvel em água, que por si só compreendia resíduos contendo ácidos carboxílicos livres, sais de ácido, e sais de amina. Em virtude da concentração relativamente alta destas frações, infere-se que o processo de digestão produziu uma fração relativamente alta de espécies de aminoácidos solúveis em água (através de cisão de cadeia de peptídeo). Simultaneamente, o processo de digestão conforme empregado nos exemplos

anteriores não invoca hidrólise de esqueleto completa. Pelo contrário, uma fração insolúvel em água, dispersível foi ainda formada, que compreendeu uma concentração relativamente alta de amidas secundárias consistentes com a presença de unidades intactas, resistentes à hidrólise de polipeptídeos da cadeia principal.

[00296]Para preparar adesivos de duas partes com o extrato insolúvel em água/dispersível, um método de secagem a vácuo parcial foi empregado para gerar um componente Parte B de adesivo pronto que continha fração isolada insolúvel em água/dispersível em água, ou a mesma combinação com EVA. Uma vez que o Componente Parte B destes adesivos foi baseado em água, o processo de secagem em forno a vácuo não foi conduzido até conclusão, mas ao invés, foi interrompido quando a mistura atingiu uma concentração de cerca de 16% de sólidos em peso. Neste ponto, a fração insolúvel em água/dispersível em água permaneceu dispersa em água, e estava pronta para uso direto como "Parte B" (88-2B) na preparação de adesivos de duas partes. Observou-se que esta mistura cremosa de cor cinza tinha estabilidade de prateleira por um período de várias semanas. Também foi descoberto que a mistura poderia ser prontamente combinada com polímeros solúveis em água e polímero de látex dispersível em água. Neste exemplo, a mistura foi combinada com um látex EVA (Airflex 426) para gerar um Componente Parte B (88-1B) de látex modificado. Uma composição "Parte B" análoga foi ainda preparada com a fração seca solúvel em água (88-3B). As composições do componente Parte B para este exemplo são mostradas na Tabela 25.

Tabela 25

Composição Parte B	88-1B (peso %)	88-2B (peso %)	88-3B (peso %)	TP13-1 (peso %)	TP16-1 (peso %)
Água	79,91	84,04	79,91	83,79	68,48
Extração de rícino digerido Insolúvel/dispersível em	14,56	15,96	0	16,21	0

Composição Parte B	88-1B (peso %)	88-2B (peso %)	88-3B (peso %)	TP13-1 (peso %)	TP16-1 (peso %)
água (lote 5-90)					
Extrato de rícino digerido solúvel em água (lote 5-90)	0	0	14,56	0	0
Airflex 426 EVA (à base de sólidos)	5,53	0	5,53	0	0
Rícino digerido	0	0	0	0	31,52
% sólidos totais	20,09	15,96	20,09	16,21	31,52
% proteína (base seca)	72,47	100,00	72,47	100,00	100,00

[00297]As composições dos adesivos de duas partes para este exemplo (Parte A + Parte B) são fornecidas na Tabela 26 junto com as forças médias de cisalhamento por bloco e percentuais de falha de madeira para espécimes de cisalhamento por bloco SYP. Observar que em muitos casos, múltiplos conjuntos de amostras foram sequencialmente preparados a partir do mesmo lote de adesivo como uma função do tempo de modo que a vida útil pudesse ser avaliada após a mistura.

[00298]Conjuntos de amostras selecionadas foram também preparadas para os testes de ebulição (Tabela 27). As amostras foram fervidas em água por 2 horas, e foram então secas por um período de 24 horas a 65°C. Os espécimes foram então inspecionados para falha de linha de adesão e foram classificados como "P = Passa" (sem falha na linha de adesão); "PF = falha parcial na linha de adesão," ou "F = falha completa na linha de adesão."

Tabela 26

Amostr a ID	Parte B nível (g) e tipo	Componente e Nível Parte A (g)	Tempo entre mistura e prensage m (min.)	Proporção B/A (à base de sólidos excluindo água volátil)	% proteína em peso em adesivo curado	% falha de madeira (+/- S.D.)	Força Média de Ligação a SYP (carga pico na falha, lbs.) (+/- S.D.)
87-1-1 (Ex, 19)	85-2B; 6,55 g	65-4A-83-1, (síntese de 1 etapa; 85/15 p/p PMDI /rícano digerido – lote 5-90), 2,0 g	6	1,24/1	46,8	50 (40)	3100 (2600)
87-1-2 (Ex, 19)	85-2B; 6,55 g	65-4A-83-1, (síntese de 1 etapa; 85/15 p/p PMDI /rícano digerido – lote 5-90), 2,0 g	35	1,24/1	46,8	70 (25)	4200 (2000)
89-1-1	88-1B; 34,34 g	65-4A-83-1, (síntese de 1 etapa; 85/15 p/p PMDI /rícano digerido – lote 5-90), 5,56 g	6	1,24/1	46,8	80 (30)	4440 (1700)
89-1-2	88-1B; 34,34 g	65-4A-83-1, (síntese de 1 etapa; 85/15 p/p PMDI /rícano digerido – lote 5-90), 5,56 g	40	1,24/1	46,8	97 (4)	5300 (1200)
89-1-3	88-1B; 34,34 g	65-4A-83-1, (síntese de 1 etapa; 85/15 p/p PMDI /rícano digerido – lote 5-90), 5,56 g	80	1,24/1	46,8	94 (7)	4650 (620)
89-1-4	88-1B; 34,34 g	65-4A-83-1, (síntese de 1 etapa; 85/15 p/p PMDI /rícano digerido – lote 5-90), 5,56 g	24 hours	1,24/1	46,8	20 (20)	1400 (1500)

Amostra ID	Parte B nível (g) e tipo	Componente e Nível Parte A (g)	Tempo entre mistura e prensagem (min.)	Proporção B/A (à base de sólidos excluindo água volátil)	% proteína em peso em adesivo curado	% falha de madeira (+/- S.D.)	Força Média de Ligação a SYP (carga pico na falha, lbs.) (+/- S.D.)
90-1-1	88-2B; 15,66 g	65-4A-83-1, (síntese de 1 etapa; 85/15 p/p PMDI /rícino digerido – lote 5-90), 2,02 g	6 min,	1,24/1	62,1	30 (20)	2600 (1500)
90-1-2	88-2B; 15,66 g	65-4A-83-1, (síntese de 1 etapa; 85/15 p/p PMDI /rícino digerido – lote 5-90), 2,02 g	40	1,24/1	62,1	28 (25)	1800 (1900)
90-1-3	88-2B; 15,66 g	65-4A-83-1, (síntese de 1 etapa; 85/15 p/p PMDI /rícino digerido – lote 5-90), 2,02 g	80	1,24/1	62,1	70 (20)	2400 (900)
90-2-1	88-2B; 15,66	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,02 g	6	1,24/1	55,3	30 (30)	2000 (2000)
90-2-2	88-2B; 15,66	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,02 g	40	1,24/1	55,3	91 (6)	4250 (1450)
90-3-1	88-2B	NENHUM	N/A	N/A	100	3 (4)	700 (700)
TP13-1	TP13-1	NENHUM	N/A	N/A	100	0	370 (550)
TP16-1	TP16-1	NENHUM	N/A	N/A	100	5 (5)	820 (1000)
TP14-1	TP13-1; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 0,288 g	5	9/1	90	21 (9)	2940 (440)
TP14-2	TP13-1; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 0,288 g	40	9/1	90	18 (19)	3060 (710)
TP14-3	TP13-1; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 0,288 g	80	9/1	90	18 (17)	2620 (540)
380-1A (replicat	88-1B; 17,17 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,78 g	6	1,24/1	40,1	91 (9)	6500 (1000)

Amostr a ID	Parte B nível (g) e tipo	Componente e Nível Parte A (g)	Tempo entre mistura e prensage m (min.)	Proporção B/A (à base de sólidos excluindo água volátil)	% proteína em peso em adesivo curado	% falha de madeira (+/- S.D.)	Força Média de Ligação a SYP (carga pico na falha, lbs.) (+/- S.D.)
a de 91- 3-1)							
380-1B (replicat a de 91- 3-2)	88-1B; 17,17 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,78 g	60	1,24/1	40,1	97 (4)	6500 (1200)
380-1C (replicat a de 91- 3-3)	88-1B; 17,17 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,78 g	90	1,24/1	40,1	98 (2)	5900 (1100)
381-1A	88-3B; 17,17 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,78 g	6	1,24/1	40,1	100 (0)	6000 (500)
381-1B	88-3B; 17,17 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,78 g	60	1,24/1	40,1	91 (15)	5300 (750)
381-1C	88-3B; 17,17 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,78 g	90	1,24/1	40,1	96 (8)	4900 (400)

[00299]Várias observações foram feitas durante a mistura das amostras. Além disso, os dados na Tabela 26 revelam várias tendências. A força de ligação dos adesivos de duas partes foi geralmente melhorada em virtude da remoção dos componentes solúveis em água do the rícino digerido (87-1-1 & 87-1-2 vs. 89-1-1 & 89-1-2).

[00300]Em muitos casos, a força de ligação pareceu melhorada quando a mistura A+B foi maturada por algum período de tempo antes de produzir os espécimes de cisalhamento por bloco (comparar 89-1-1 a 89-1-2 & 89-1-3; comparar 87-1-1 a 87-1-2, comparar 90-1-1 & 90-1-2 a 90-1-3; e comparar 90-2-1 a 90-2-2). Quando a mistura A+B foi maturada por muito tempo, observou-se que a força de ligação se deteriorou (89-1-3 vs. 89-1-4). Forças de ligação excelentes foram conseguidas quando a mistura A+B foi maturada por 80 minutos antes da preparação dos espécimes de cisalhamento por bloco (89-1-3). Em muitos casos, a força do adesivo foi maior do que a força coesiva da própria madeira.

[00301]Como observado nos Exemplos anteriores, a ausência da Parte A curativa (ou seja, o uso da Parte B isolada) resultou em fraco desempenho da força de ligação (90-3-1 vs. 90-2-2; e TP13-1 vs. TP14-1 através de TP14-3).

[00302]O efeito da maturação no desempenho da força de ligação foi espelhado pelos resultados do teste para vários dos conjuntos que foram testados. Especificamente, observou-se que a resistência à ebulição para três dos conjuntos (aqueles com frações efetivas mais altas de extrato insolúvel em água/dispersível de rícino digerido) melhorou quando a mistura A+B foi maturada por algum período de tempo antes de produzir os espécimes de bloco de corte.

[00303]Os dados na Tabela 27 mostram que a fração insolúvel em água/dispersível em água do rícino digerido pode ser usada para produzir adesivos com excelentes forças de ligação, e com excelente estabilidade hidrolítica. Observou-se que resíduos de umidade melhoram com a incorporação de níveis mais altos de extrato

insolúvel /dispersível em água do rícino digerido. Assim, a produzir adesivos resistentes a umidade deste tipo, é preferencial que a fração insolúvel /dispersível em água seja usada em excesso da fração solúvel em água.

[00304]Durante a mistura dos componentes parte A e parte B, diferenças extremas na homogeneidade e estabilidade de dispersão foram observadas. Especificamente, a Parte B contendo o extrato insolúvel /dispersível em água do rícino digerido (88-1B) formou uma dispersão homogênea imediatamente na mistura (com esforço mínimo para misturar), enquanto a Parte B contendo níveis mais altos de material solúvel em água (88-2B & 88-3B) precisaram de extensiva mistura para conseguir apenas dispersão parcial. As misturas contendo níveis mais altos de fração solúvel em água foram incapazes de acomodar níveis mais altos de mais PDMI não polar conforme evidenciado pela presença visível de gotículas de PMDI dentro da mistura A+B. Reciprocamente, a mistura A+B feita com 88-1B foi homogênea sem evidência de separação de PMDI. Além disso, observou-se que a mistura permaneceu estável (sem separação de fase de PMDI) por 24 horas completas após a mistura.

Tabela 27

Amostra ID	Parte B nível (g) e tipo	Componente e Nível Parte A (g)	Tempo entre mistura e prensagem (min.)	% proteína em peso em adesivo curado	Resultados de teste de ebulição: P = Passa; PF = falha parcial; F = falha completa na linha de adesão	Comparável Amostra da Tabela 20-2	% falha de madeira (+/- S.D.)	Força Média de Ligação a SYP (carga pico na falha, lbs.) (+/- S.D.)
91-3-1	88-1B; 17,17 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,78 g	6	40,1	2/6 P; 4/6 PF	N/A	Não testado	Não testado
91-3-2	88-1B; 17,17 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,78 g	60	40,1	6/6 P	N/A	Não testado	Não testado
91-3-3	88-1B; 17,17 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,78 g	90	40,1	6/6 P	N/A	Não testado	Não testado
380-1A (replicata de 91-3-1)	88-1B; 17,17 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,78 g	6	40,1	5/6 P; 1/6 PF	380-1A	91 (9)	6500 (1000)

Amostra ID	Parte B nível (g) e tipo	Componente e Nível Parte A (g)	Tempo entre mistura e prensagem (min.)	% proteína em peso em adesivo curado	Resultados de teste de ebulição: P = Passa; PF = falha parcial; F = falha completa na linha de adesão	Comparável Amostra da Tabela 20-2	% falha de madeira (+/- S.D.)	Força Média de Ligação a SYP (carga pico na falha, lbs.) (+/- S.D.)
380-1B (replicata de 91-3-2)	88-1B; 17,17 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,78 g	45	40,1	6/6 P	380-1B	97 (4)	6500 (1200)
380-1C (replicata de 91-3-3)	88-1B; 17,17 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,78 g	90	40,1	4/6 P; 2/6 PF	380-1C	98 (2)	5900 (1100)
381-1A	88-3B; 17,17 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,78 g	6	40,1	1 P; 5/6 PF	381-1A	100 (0)	6000 (500)
381-1B	88-3B; 17,17 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,78 g	45	40,1	4/6 PF; 2/6 F	381-1B	91 (15)	5300 (750)
381-1C	88-3B; 17,17 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,78 g	90	40,1	6/6 PF	381-1C	96 (8)	4900 (400)

Amostra ID	Parte B nível (g) e tipo	Componente e Nível Parte A (g)	Tempo entre mistura e prensagem (min.)	% proteína em peso em adesivo curado	Resultados de teste de ebulição: P = Passa; PF = falha parcial; F = falha completa na linha de adesão	Comparável Amostra da Tabela 20-2	% falha de madeira (+/- S.D.)	Força Média de Ligação a SYP (carga pico na falha, lbs.) (+/- S.D.)
91-4-1	88-2B; 15,66 g	65-4A-83-1, (síntese de 1 etapa; 85/15 p/p PMDI /ricino digerido – lote 5-90), 2,02 g	6	62,1	6/6 F	90-1-1	30 (20)	2600 (1500)
91-4-2	88-2B; 15,66 g	65-4A-83-1, (síntese de 1 etapa; 85/15 p/p PMDI /ricino digerido – lote 5-90), 2,02 g	40	62,1	6/6 F	90-1-2	28 (25)	1800 (1900)
90-2-3	88-2B; 15,66	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,02 g	6	55,3	6/6 F	90-2-1	30 (30)	2000 (2000)
90-2-4	88-2B; 15,66	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,02 g	90	55,3	2/6 P; 4/6 PF	90-2-2	91 (6)	4250 (1450)
TP13-2	TP13-1	Nenhum	N/A	100	6/6 F	TP13-1	0	370 (550)
TP16-2	TP16-1	Nenhum	N/A	100	6/6 F	TP16-1	5 (5)	820 (1000)

EXEMPLO 21: Adesivos de Vidro/Papel à base de Água

[00305]Este exemplo descreve a preparação de vários tipos de adesivos, incluindo:

(1) Adesivos sensíveis a pressão (PSA) – aqueles que incorporam plastificantes solúveis em água como glicerina, ou plastificantes insolúveis em água como ésteres adipatos, ésteres sebacato, ésteres citrato, etc.;

(2) Adesivos solúveis em água – aqueles que contêm uma ou mais de uma proteína digerida, uma proteína digerida e desaminada solvatada com uma base (por exemplo, trietanolamina, NaOH, carbonato de sódio), um extrato solúvel em água de uma proteína digerida, um plastificante opcional solúvel em água (por exemplo, glicerina ou 1,2 propano diol), e um polímero opcional solúvel em água (por exemplo, polivinilalcool, poli(vinil pirrolidona));

(3) Adesivos à base de água (tipo I) – qualquer uma das opções mencionadas nos itens #1 ou #2 acima com a adição de uma dispersão de látex à base de água como EVA, ou com a adição de uma proteína dispersível em água como uma proteína digerida e desaminada, ou com a adição de uma fração insolúvel em água /dispersível em água de uma proteína como rícino digerido;

(4) Adesivos à base de água (tipo II) – dispersão de uma ou mais em qualquer combinação de um derivado de proteína como uma proteína de rícino ou de soro de leite digerida e desaminada, uma fração insolúvel em água/dispersível em água de qualquer proteína incluindo uma proteína digerida, e um polímero de látex;

(5) Adesivos de ligação cruzada – qualquer um dos tipos de adesivos mencionados anteriormente (itens #1 a #4) onde aditivos adicionais são incorporados para conferir ligação cruzada (por exemplo, aditivos amina-funcionais, aditivos ácido-funcionais, aditivos hidroxil-funcionais, aditivos anidrido-funcionais, aditivos hidrazina-funcionais, aditivos isocianato-funcional, organosilanos e organotitanatos).

[00306]Adesivos conforme descritos acima podem ser formulados para gerar propriedades físicas que variam de: 1) transparente a opaco; 2) solúvel a insolúvel em

água; 3) baixo Tg (abaixo de 10⁰C) a alto Tg (acima de 50⁰C); 4) isento de aderência e vítreo a pegajoso e sensível a pressão. Estes adesivos são capazes de aderirem a múltiplos substratos incluindo papel, vidro, madeira e metais.

[00307] Neste Exemplo, várias formulações foram preparadas para teste de aderência a vidro e papel. Lâminas microscópicas de vidro foram molhadas (com pipeta) com uma série de formulações adesivas à base de água descritas na Tabela 28. Nesta tabela, "PVA" refere-se a um álcool de acetato co-vinil, 87-89% hidrolisado; $M_n = 13.000-23.000$, obtido de Aldrich Chemical. "AAPS" refere-se a N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano; SIA0591.0, obtido de Gelest, Inc. Em alguns casos, um conjunto em duplicata de lâminas foi também preparado, onde o vidro molhado com o adesivo foi laminado com fitas de papel corrugado de maneira *lap-shear*. Todas as amostras foram secas em um forno de gravidade por aproximadamente 1 hora a aproximadamente 80⁰C. Os espécimes *lap-shear* foram testados para aderência rasgando manualmente o papel a partir do vidro e determinado se o adesivo falhou ou não (de forma coesiva ou adesiva) e/ou se o papel corrugado falhou ou não (coesivamente). Os resultados deste experimento são fornecidos na Tabela 29.

Tabela 28

ID	Água	PVA	Glicerina	Airflex-426 EVA (% à base de sólidos)	PPD (1,2 propano diol)	Proteína de soro de leite digerida e desaminada (lote 5-75 do Exemplo Attorney's Docket No.: le 5)	Proteína de soro de leite digerida (lote 5-72; pH = 6,5 do exemplo2)	Extrato de rícino solúvel em água lote 5-90 (do exemplo20)	Extrato de rícino insolúvel/dispersível em água lote 5-90 (do exemplo20)	AAPS
19-1	90	10	--	--	--	--	--	--	--	--
21-1A	89,55	9,95	--	--	--	--	--	--	--	0,5
15-1	88,50	4,92	--	--	--	6,58	--	--	--	--
21-1	81,41	9,05	--	--	--	9,09	--	--	--	0,45
26-1	81,75	9,09	--	--	--	--	9,16	--	--	--
26-2	81,43	9,05	--	--	--	--	9,07	--	--	0,45
15-2	82,48	4,59	--	--	--	6,13	--	--	--	6,80
15-34	^a 70,84	5,46	12,76	--	--	10,94	--	--	--	--
14-1	^a 81,20	6,26	--	--	--	12,54	--	--	--	--
21-5	51,61	--	--	23,34	--	25,05	--	--	--	--

21-6	--	--	--	--	89,25	9,92	--	--	--	0,83
88- 1B	79,91	--	--	5,53	--	--	--	--	14,56	--

[00308]A água que foi usada nestas amostras continha cerca de 5% de carbonato de sódio; pH = 11,8.

Tabela 29

Amostra	Tipo de adesivo	Característica	Modo de falha(s)
14-1	Solúvel em água	Solução laranja/translúcida; filme seco opaco vítreo	Coesivo em papel
15-1	Adesivos à base de água (tipo I)	Dispersão laranja; filme seco opaco vítreo	Coesivo em papel
15-2	Adesivos à base de água (tipo I); ligações cruzadas	Dispersão laranja; filme seco vítreo	Coesivo em papel
15-3	Solúvel em água	Solução laranja/translúcida; filme seco transparente macio/elástico	Coesivo em papel
21-1	Adesivos à base de água (tipo I); ligações cruzadas	Dispersão laranja; filme seco transparente vítreo	Coesivo em papel
21-5	Adesivos à base de água (tipo II)	Dispersão amarela clara; filme seco rígido transparente	Coesivo em papel
21-6	Solução à base; ligações cruzadas	Solução âmbar; filme seco transparente vítreo	Coesivo em papel
26-1	Solúvel em água	Solução laranja /translúcida; filme seco transparente vítreo	Coesivo em papel
26-2	Solúvel em água; ligações cruzadas	Solução laranja/translúcida; filme seco transparente vítreo	Coesivo em papel
88-1B (do Ex. 20)	Adesivos à base de água (tipo II)	Dispersão cinza clara; filme seco opaco e rígido	Coesivo em papel

[00309]Em um segundo experimento, um grupo de amostras de vidro revestidas com adesivo (sem papel) foi colocado em uma água corrente morna por um período de cerca de 2 horas. As amostras foram então removidas da água, e foram

avaliadas para determinar se o adesivo permaneceu aderido ou não ao vidro, e se o papel permaneceu aderido ou não ao adesivo. Os resultados deste experimento são fornecidos na Tabela 30.

Tabela 30

Amostra	Composição no estado sólido(p/p)	Tempo de imersão(min.)	Resultado
19-1	100 PVA	30	dissolvido
21-1A	95/5 PVA/AAPS	30	Dissolvido
15-1	57/43 Proteína de soro de leite digerida e desaminada / PVA	30	Filme intacto
		60	Filme intacto
		90	Particulados quebrados, delaminado
21-1	48,9/48,7/2,4 Proteína de soro de leite digerida e desaminada / PVA / AAPS	30	Filme intacto
		60	Filme intacto
		90	Filme intacto
26-1	50,2/49,8 Soro de leite digerido / PVA	30	Dissolvido
26-2	48,84/48,76/2,4 Soro de leite digerido / PVA / AAPS	30	Dissolvido
88-1B	72,5/27,5 Extrato de rícino insolúvel/dispersível em água / EVA	30	Intacto
		60	Intacto
		90	Intacto

[00310]Estes resultados revelam que a melhor resistência à umidade foi conseguida com amostras contendo uma alta fração de uma proteína digerida derivatizada insolúvel em água/dispersível em água. A resistência a umidade foi ainda melhorada por meio da incorporação de aminosilano que serve como agente de ligação cruzada e como um promotor de adesão ao vidro. É importante notar que quando a proteína digerida mais solúvel em água foi usada, o adesivo resultante tinha fraca resistência a água independente da presença ou ausência de AAPS. Este

achado espelha os resultados que foram demonstrados no Exemplo 20 para adesivos de madeira. Especificamente observou-se que a resistência de adesivos de madeira melhorou quando se removeram os componentes proteínas mais solúveis em água das formulações adesivas. Assim, para aplicações que requerem maiores graus de resistência a umidade, é preferencial incorporar uma proteína insolúvel /dispersível em água no adesivo, seja um tipo derivatizado ou um extrato insolúvel/dispersível de qualquer proteína, incluindo uma proteína digerida.

[00311]Em um terceiro experimento, laminados papel/vidro foram deixados submersos em água por um período de cerca de 12 horas a 23°C. As amostras foram então removidas da água, e foram avaliadas para determinar se o adesivo permaneceu aderido ou não ao vidro, e se o papel permaneceu aderido ou não ao adesivo. Os resultados deste experimento são fornecidos na Tabela 31.

Tabela 31

Amostra	Composição no estado sólido (p/p)	Tempo de imersão (horas)	Result
21-1	48,9/48,7/2,4 Proteína de soro de leite digerida e desaminada/ PVA/AAPS	12	Filme intacto delaminado do vidro e assentado no fundo com o papel
21-5	50/50 Proteína de soro de leite digerida e desaminada/EVA	12	Papel e adesivo permaneceram intactos e aderentes ao vidro

[00312]Em um experimento separado, a amostra 88-2B (do Exemplo 20, Tabela 25, 84,04 % de água e 15,96% da fração insolúvel/dispersível em água de rícino digerido), foi testada como um adesivo para unir papel a vidro. Neste caso, deixou-se o adesivo secar a 23°C (sem aquecimento). A pasta de proteína foi espalhada como um filme fino na superfície de uma jarra de vidro e um pedaço de papel foi então unido à superfície. A jarra foi revirada em uma superfície rígida para

permitir que adesivo se espalhasse completamente na interface entre o papel e a jarra. A jarra foi então deixada em repouso sobre a bancada por várias horas até secar (23°C).

[00313]Para testar a durabilidade à umidade, a jarra foi colocada em um banho de água morna (40°C). Após 15 minutos, o rótulo foi descascado e observou-se que o papel falhou coesivamente enquanto a camada adesiva permaneceu intacta. Além disso, observou-se que o adesivo permaneceu unido ao vidro, e que uma fricção moderada a forte foi necessária para removê-lo. Os resultados deste experimento demonstram que a fração insolúvel em água/dispersível em água pode ser usada para preparar adesivos resistentes a umidade para substratos de ligação como papel a vidro. Além disso, se desejado, estes tipos de adesivos podem ser compreendidos de 100% de proteína (no estado seco).

[00314]Ainda em outro experimento, um adesivo solúvel em água sensível a pressão (PSA) foi preparado usando uma fração solúvel em água de rícino digerido (formulação 379-1). O extrato vítreo seco (conforme descrito anteriormente neste Exemplo) foi dissolvido em uma solução de água e glicerina (5 gramas do extrato solúvel em água, 15 gramas de água, e 1,75 gramas de glicerina). A solução translúcida foi depositada sobre as lâminas de vidro. Na secagem, a formulação se tornou transparente e pegajosa. O adesivo foi testado para determinar se poderia ou não ser usado para unir papel a vidro. Um pedaço de papel de caderno foi cortado e pressionado sobre a superfície deixando um canto livre para que pudesse ser retirado. Na retirada, observou-se que o modo de falha foi parcialmente coesivo (no papel) e parcialmente adesivo (entre o papel e o adesivo). Quando colocado em água, o adesivo prontamente desintegrou-se da superfície de vidro. Estes resultados ilustram que é possível preparar adesivos solúveis em água sensíveis a pressão usando o extrato solúvel em água a partir do rícino digerido junto com um plastificante solúvel em água apropriado (glicerina neste caso).

[00315]Se desejado, pretende-se que a resistência a umidade pode ser conferida a este adesivo por meio de ligação cruzada (usando uma ampla variedade de agentes de ligações cruzadas como, compostos amina, compostos silano, compostos epóxi, ou materiais tipo epiclorhidrina), por meio do uso de plastificantes insolúveis em água, por meio do uso de plastificantes reativos, ou por meio do uso de alguma combinação destas abordagens.

[00316]Ainda, também é objetivado que um adesivo sensível a pressão resistente a umidade seja preparado usando a fração insolúvel em água/dispersível em água misturada em combinação com um plastificante, e/ou junto com um polímero de T_g inferior.

EXEMPLO 22: Adesivo de Duas Partes Usando PMDI Com Proteína de Rícino Extraída de Farelo de Rícino (Sem Digestão)

[00317]Diferente dos Exemplos anteriores que empregaram proteínas digeridas com enzimas, este Exemplo mostra que a digestão enzimática não é sempre necessária quando o objetivo é isolar uma fração insolúvel em água/dispersível em água. De fato, como este Exemplo demonstra, bons adesivos de duas partes (em termos de se alcançar a dispersão de PMDI, alta força de ligação, e excelente resistência a umidade) são aqueles que contêm uma proteína contendo um alto percentual de uma fração insolúvel em água/dispersível em água, independente se a proteína é digerida ou não por enzima. Os procedimentos de preparação da amostra neste exemplo foram idênticos aos empregados nos Exemplos 19 e 20. Novamente, os espécimes de cisalhamento por bloco (SYP) foram prensados por 35 minutos usando uma prensa Carver com temperaturas dos rolos ajustadas a 208°C (6 pares por ciclo).

[00318]Os componentes Parte A para este Exemplo foram formulados com Rubinate-M PMDI contendo 0,1 phr de FeAcAc. Um dos componentes "Parte B" para este exemplo incluiu uma proteína que foi extraída de farelo de rícino (lote 5-94)

usando um procedimento conforme descrito abaixo.

[00319]Farelo de rícino (4,0 kg contendo 24,8% de proteína) foi suspenso em 0,1M NaOH a uma proporção 10:1 p/p de farelo para álcali. A suspensão foi agitada por 18 horas em temperatura ambiente e os sólidos foram então removidos por centrifugação. O sobrenadante (cerca de 32 litros) foi acidificado até pH 4,5 com 10N HCl. Deixou-se a proteína sedimentar a cerca de 10°C por 12 horas, a solução sobrenadante clara foi decantada, e o precipitado pesado (cerca de 2 kg) foi coletado por centrifugação. O precipitado molhado foi liofilizado gerando 670 g de isolado de proteína.

[00320]As frações insolúveis em água e solúveis em água foram obtidas por meio de extração com água. Na primeira etapa, 10 g do isolado de proteína de rícino (lote 5-94) foram misturadas em 50 g de água destilada. A mistura foi dispersa com agitação mecânica por 2 horas. Alíquotas foram então colocadas em tubos de centrífuga, e os tubos foram então centrifugados a 3.400 rpm por um período de aproximadamente 35 minutos. O sobrenadante centrifugado, que continha fração solúvel em água, foi decantado do sedimento remanescente insolúvel em água, e foi vertido em um recipiente separado (este sobrenadante amarelo claro foi recuperado e seco a 37°C para experimentos de dispersão subsequentes e análise de FTIR no estado sólido). Após a primeira etapa de lavagem, água recém-destilada foi em seguida adicionada aos tubos, e o sedimento remanescente foi disperso em água por meio de agitação manual com uma espátula. Os procedimentos combinados de centrifugação, decantação e re-dispersão foram realizados por um total de 13 ciclos. Após o ciclo final, o líquido livre foi decantado da dispersão tipo pasta residual (a fração insolúvel em água da proteína de rícino inicial). Na secagem, a pasta foi determinada como contendo 28,58% de sólidos, e o rendimento total de uma fração insolúvel em água foi determinado como sendo 62,87%. Assim, a própria proteína de rícino inicial continha 62,87% de material insolúvel em água, e 37,12% de material

solúvel em água.

[00321]Em um primeiro experimento, um componente "Parte B" foi preparado diretamente com o isolado liofilizado de proteína seca (notar que esta proteína não foi digerida). Em experimentos análogos, os Componentes "Parte B" foram também preparados com frações insolúveis em água e solúveis em água que foram extraídas da proteína de rícino. As composições da "Parte B" são mostradas na Tabela 32.

Tabela 32

Composição Parte B	JM448B1 (peso %)	JM448B2 (peso %)	JM449B1 (peso %)
Água	77,22	77,22	79,55
Extrato de proteína isolada de rícino Insolúvel/dispersível em água (5-94)	22,78	0	0
Isolado de proteína de rícino (5-94)	0	0	20,45
Extrato de Isolado de proteína de rícino solúvel em água (5-94)	0	22,78	0
% sólidos totais	22,78	22,78	20,45
% produto natural (base seca)	100	100	100

[00322]A dispersão resultante da pasta insolúvel em água (gravimetricamente determinada como 28,58% de sólidos em peso) foi misturada com água destilada adicional para gerar um creme contendo 22,78% de sólidos, que foi então usado na preparação de um adesivo para o presente exemplo. A proteína de rícino seca inicial (lote 5-94; continha 62,87% de componentes insolúveis em água e 37,12% de componentes solúveis em água) foi separadamente misturada com água para gerar um creme contendo 20,45% de sólidos, que foi ainda usado na preparação de um adesivo para o presente exemplo (Tabela 32). As composições dos adesivos de 2 partes resultantes (Parte A+ Parte B) são fornecidas na Tabela 33 junto com as forças de cisalhamento por bloco e percentuais de falha de madeira para espécimes de

cisalhamento por bloco SYP. Notar que a fração solúvel em água (JM448B2) não foi usada para produzir espécimes de cisalhamento por bloco porque diferente da fração insolúvel em água, a fração solúvel em água não gerou uma dispersão estabilizada de PMDI em água.

[00323] Amostras foram preparadas para teste de ebulição (Tabela 34). As amostras foram fervidas em água por 2 horas, e foram secas em seguida em forno por um período de 24 horas a 65°C. Os espécimes foram então inspecionados para falha da linha de adesão, e foram classificadas como "P = Passaa" (sem falha na linha de adesão); "PF = falha parcial na linha de adesão," ou "F = falha completa na linha de adesão."

[00324] Os dois extratos foram separadamente analisados por FTIR no estado sólido (vide Figuras 9-11). A Figura 9 mostra espectros sobrepostos de FTIR no estado sólido de frações isoladas da proteína de rícino (lote 5-94), mostrando uma expansão na região de amida carbonila. A banda de estiramento de amida carbonila e a banda de flexão da amida N-H são deslocadas para comprimentos de onda mais altos na fração solúvel em água. Estes componentes também parecem estar presentes na fração dispersível insolúvel em água, mas as bandas predominantes de amida-I e amida-II são deslocadas para comprimentos de onda menores. Apesar dos efeitos de ligação de hidrogênio, estas diferenças parecem estar relacionadas à presença de uma fração maior de grupos amida primária na fração solúvel em água. Isto é corroborado pela região de estiramento de N-H descrita na Figura 10. Diferente dos extratos análogos solúveis em água do rícino digerido (Figura 6), a fração solúvel em água do isolado de proteína de rícino (lote 5-94) parece conter menos ácido carboxílico e menos funcionalidade sal de amina. Por outro lado, os extratos insolúveis em água de ambos rícino digerido e isolado de proteína de rícino parecem ser muito semelhantes um ao outro (vide Figura 11). A Figura 10 mostra espectro FTIR em estado sólido de frações isoladas de proteína de rícino (lote 5-94) onde as regiões de

estiramento de N-H e O-H foram expandidas. Os espectros foram verticalmente escalonados para se conseguir intensidades de absorbância semelhantes para a banda de estiramento de N-H de amida secundária centrada em 3275 cm^{-1} . A Figura 10 mostra que o tipo predominante de amida na fração dispersível em água é cadeia principal de amida secundária como evidenciado pela banda altamente simétrica centrada em 3275 cm^{-1} . Embora a fração solúvel em água contenha também este tipo de amida, também contém frações significativamente maiores de amidas primárias como evidenciado pela região de absorbância que pertence à presença de duas bandas de estiramento de N-H primário em aproximadamente 3200 cm^{-1} (simétrico) e em aproximadamente 3300 cm^{-1} (assimétrico), respectivamente.

[00325]De forma coletiva, estes espectros revelaram que a fração solúvel em água (Figura 9) foi compreendida de uma concentração relativamente alta de amins primárias. Reciprocamente, a fração dispersível insolúvel em água, (Figura 9) foi compreendida de uma fração maior de amins secundárias. Além disso, observou-se que a banda de absorção de amida-I carbonila para a fração insolúvel /dispersível em água aparece em um comprimento de onda característico de aproximadamente 1625 cm^{-1} , enquanto que a fração solúvel em água foi observada em aproximadamente 1640 cm^{-1} (Figura 9).

[00326]Como observado anteriormente, esta característica é uma das diferenças que distinguem as frações solúveis em água e insolúveis em água.

[00327]A fração insolúvel em água/dispersível em água (JM-448B 1) foi prontamente compatível com PMDI (uma dispersão estável de PMDI foi formada quando PMDI foi adicionado à mistura, e não houve evidência de separação de fase de PMDI, mesmo após 24 horas). A dispersão da proteína inicial de rícino em água (JM-449B 1), que por si só era compreendida de uma mistura de componentes solúveis em água e insolúveis em água (a proteína seca de rícino continha 62,87% de componentes insolúveis em água e 37,12% de componentes solúveis em água), foi

também prontamente compatível com PMDI (uma dispersão estável foi formada quando PMDI foi adicionado à mistura, e não houve evidência de separação de fase de PMDI, mesmo após 24 horas). Em contraste, uma solução compreendendo 22,78% em peso da fração solúvel em água dissolvida em água (JM-448B2) foi incapaz de formar uma dispersão estável com PMDI (esta mistura adesiva foi JM-450-1; vice Tabela 33). Em vez disso, observou-se que PMDI separou de fase e formou gotas grandes que se depositam no fundo do recipiente.

Tabela 33

Amostra ID	Parte B nível (g) e tipo	Componente e Nível Parte A (g)	Tempo entre mistura e prensagem (min.)	Proporção B/A (à base de sólidos excluindo água volátil)	% proteína em peso em adesivo curado	% falha de madeira (+/- S.D.)	Força Média de Ligação a SYP (carga pico na falha, lbs.) (+/- S.D.)
JM-448-3	JM-448B1; 7.83g	PMDI + 0,1% FeAcAc:	55	1,24/1	55,3	90 (10)	5930 (300)
JM-449-3	JM-449B1; 7.83 g	PMDI + 0,1% FeAcAc:	55	1,24/1	55,3	99 (2)	5340 (1010)
JM-450-1	JM-448B2; 7.83g	PMDI + 0,1% FeAcAc:	55	1,24/1	55,3	Não testado	Não testado

Tabela 34

Amostra ID	Parte B nível (g) e tipo	Componente e Nível Parte A (g)	Tempo entre mistura e prensagem (min.)	% proteína em peso em adesivo curado	Resultados de teste de ebulição: P = Passa; PF = falha parcial; F = falha completa na linha de adesão	Comparável da Amostra da Tabela 33	% falha de madeira (+/- S.D.) Da Tabela 33	Força Média de Ligação a SYP (carga pico na falha, lbs.) (+/- S.D.) da Tabela 33
JM-448-2	JM-448 B1;	PMDI + 0,1% FeAcAc;	55	55,3	6/6 P	JM-448-3	90 (10)	5930 (300)
JM-449-2	JM-449 B1;	PMDI + 0,1% FeAcAc;	55	55,3	6/6 P	JM-449-3	99 (2)	5340 (1010)

[00328]Assim, este Exemplo demonstra que a capacidade de a proteína dispersar PMDI é dependente na presença ou ausência de fração insolúvel em água/dispersível em água. Uma vez que a boa dispersibilidade de PMDI é um pré-requisito para a preparação de adesivos homogêneos, a proteína preferencial para um sistema adesivo de duas partes é aquela que contém uma fração insolúvel em água em um nível que é suficiente para emulsificar a dispersão de PMDI. Para preparar os melhores adesivos (em termos de dispersibilidade de PMDI, força de ligação, e resistência a umidade), o nível preferencial da fração insolúvel em água/dispersível em água dentro de uma proteína não deve ser inferior a

aproximadamente 10% a 50% em peso da proteína, e mais preferencialmente não menos do que 50% em peso.

EXEMPLO 23: Amostras de Madeira Compensada Preparadas com Adesivos de Duas Partes à base de Rícino

[00329]Amostras de madeira compensada são preparadas a partir de adesivos semelhantes aos descritos nos Exemplos 18 a 20. As formulações adesivas específicas são descritas abaixo. O componente "A" para cada um dos adesivos foi PDMI com o catalisador FeAcAc conforme descrito anteriormente. Os componentes "B" são mostrados na Tabela 35.

Tabela 35

Ingrediente de Parte B	88-5B Para adesivo 391-1 (peso %)	88-6B Para adesivo 401-1 (peso %)
Água	65,71	65,07
Rícino digerido (Lote 5-108)	28,75	28,11
Airflex 426 EVA (à base de sólidos)	5,54	6,82
% sólidos totais	34,29	34,93
% proteína (base seca)	83,84	80,48

[00330]O adesivo 391-1 (43,4% de ingredientes ativos) foi misturado nas seguintes proporções: Parte B (88-5B) = 46,98 g de uma pasta de rícino digerida 31,52% em sólidos em água (Lote # 5-108) + 4,53 g de látex Airflex 426 à base de água (63 % em sólidos). Parte A = 8,34 g de PMDI/FeAcAc.

[00331]Adesivo 404-1 (50,57% de ingredientes ativos) foi misturado nas seguintes proporções: Parte B (88-6B) = 46,98 g de uma pasta de rícino digerida 31,52% em sólidos em água (Lote # 5-108) + 5,71 g de látex Airflex 426 à base de água (63 % em sólidos). Parte A = 16,68 g de PMDI/FeAcAc.

Preparação de Madeira Compensada

[00332] Amostras de madeira compensada foram preparadas usando pinho amarelo do Sul (SYP) e camadas de abeto branco (WF). A espessura da camada foi de aproximadamente 1/8 polegada de espessura para ambos SYP e WF. 6-pol x 6-pol quadradas de camadas foram cortadas (36 sq. in.). As camadas foram acondicionadas a um conteúdo de umidade de madeira de 12 por cento. Amostras de madeira compensada 7-camadas foram preparadas, o que equivale a 6 linhas de adesão entre as camadas.

[00333] Uma quantidade líquida de 10,29 gramas de adesivo "molhado" 391-1 foi aplicada a cada um das seis interfaces entre as sete camadas (6 linhas de adesão). A direção da fibra de cada camada foi alternada em 90 graus. Esta quantidade de adesivo molhado por linha de adesão foi aplicada em uma carga equivalente à quantidade de adesivo molhado que foi aplicado à linha de adesão de 3,5 pol para as amostras de bloco de corte conforme descrito nos exemplos anteriores (1 grama de adesivo molhado por 3,5 sq. in.). Neste Exemplo, isto equivale a um peso seco de aproximadamente 0,12 g/ pol quadrada.

[00334] Amostras de Madeira Compensada 391-1-P (SYP) e 391-1F (WF) foram preparadas prensando sob as mesmas condições que as usadas para preparar as amostras de cisalhamento por bloco. Especificamente, 250 psi por 30 minutos em uma temperatura de rolo de 208°C. Após prensagem, as amostras de madeira compensada foram aparadas para 4 pol. x 4 pol. A madeira compensada resultante SYP tinha uma espessura de 0,5 polegada e uma densidade de 52 lbs/ cu.ft. A amostra de madeira compensada SYP tinha uma espessura de 0,5 polegada e uma densidade de 48 lbs/ cu.ft.

[00335] Amostras de madeira compensada 391-1P e 391-1F foram submetidas a um teste de ebulição de 2 horas conforme descrito nos exemplos anteriores. Uma tira de 1 polegada foi cortada da amostra de madeira compensada e

submetida às mesmas condições que as amostras de cisalhamento por bloco. Todas as amostras de madeira compensada passaram sem evidência de delaminação entre as camadas. A espessura das amostras de madeira compensada fervidas foi medida após a secagem. A amostra seca aumentou 0,75 polegadas em espessura.

[00336]Um segundo conjunto de amostras de madeira compensada de SYP e WF foi preparado usando o adesivo 404-1. Uma quantidade líquida de 10,29 gramas de adesivo "molhado" 404-1 foi aplicada em cada uma das seis interfaces entre as sete camadas (6 linhas de adesão). A direção da fibra de cada camada foi alternada em 90 graus. Esta quantidade de adesivo molhado por linha de adesão foi aplicada em uma carga equivalente à quantidade de adesivo molhado que foi aplicado à linha de adesão de 3,5 pol para as amostras de bloco de corte conforme descrito nos exemplos anteriores (1 grama de adesivo molhado por 3,5 sq. in.). Neste Exemplo, isto equivale a um peso seco de aproximadamente 0,14 g/ pol quadrada. Amostras de madeira compensadas 404-IP (SYP) e 404-IF (WF) foram prensadas usando as condições de prensagem a seguir. 150 psi por 10 minutos em uma temperatura de rolo de 140°C. Estas condições são semelhantes àsquelas usadas para criar madeira compensadas de madeira de lei para aplicação em mobiliário. A temperatura do centro da linha de adesão do compósito de 7-camadas foi medida e demonstrou atingir uma temperatura de 90°C após 10 minutos como pode ser observado na Figura 8.

[00337]Após prensagem, as amostras de madeira compensada foram arrumadas em 4 pol. x 4 pol. A madeira compensada resultante SYP tinha uma espessura de 0,93 polegada e uma densidade de 34 lbs/ cu.ft. A amostra de madeira compensada SYP tinha uma espessura de 0,93 polegada e uma densidade de 30 lbs/ cu.ft.

[00338]Amostras de madeira compensada 404- IP e 404- IF foram também testadas para umidade usando o teste de ebulição por 2 horas. Uma tira de 1 polegada foi cortada da amostra de madeira compensada e submetida às mesmas condições

que as descritas anteriormente. Cada uma das amostras de madeira compensada passou sem evidência de delaminação entre as camadas. A espessura de uma amostra de madeira compensada ferverdas foi medida após a secagem.

[00339]A amostra seca tinha uma espessura de 0,95 polegadas, muito próxima da espessura original de madeira compensada de 0,93 polegadas.

EXEMPLO 24: Amostras de Placa Particulada

[00340]Placa particulada foi preparada usando 335 gramas de serragem de SYP contendo um conteúdo de umidade de aproximadamente 12 por cento e 67 gramas de adesivo 404-1 do Exemplo 23. Este é um carregamento de 16,66 por cento do adesivo molhado, que equivale a aproximadamente 9,1% do adesivo à base de compósito sólido (o próprio adesivo compreendia 43,12% de rícino digerido, 8,30% de EVA, e 48,58% de PMDI em uma base de sólidos curados).

[00341]O adesivo foi adicionado à serragem lentamente e misturado com um misturador mecânico usado para preparar a massa. Após todos os adesivos serem adicionados, a amostra foi ainda misturada e amassada manualmente para garantir que o adesivo foi suficientemente misturado. Uma moldura de papelão de 7-pol x 7-pol foi centrada em uma placa de aço inoxidável de 12" x 12" x 1/8", que foi coberta com uma folha de alumínio. A serragem foi adicionada lentamente na moldura de papelão para tentar obter uma densidade uniforme das partículas de serragem cobertas com adesivo. Após toda a serragem ser adicionada, a serragem foi prensada manualmente em uma placa de madeira compensada de 7" x 7" x 1/4" e a moldura de papelão foi removida com cuidado de modo que o mate de placa particulada não fosse perturbado. A placa foi removida, um pedaço de folha de alumínio foi colocado no mate da placa particulada, e outra placa de aço inoxidável de 12" x 12" x 1/8" foi posicionada sobre a superfície. A placa particulada foi prensada usando as seguintes condições: 150 psi por 10 minutos em uma temperatura de rolo de 140°C.

[00342]Uma amostra de placa particulada fortemente ligada e densificada foi

produzida. Isto ilustra a aplicação deste tipo de tecnologia de adesivo para placa particulada e aplicações em placa de fibra de densidade média. Após prensagem, a placa particulada foi organizada para 4" x 4" e a amostra tinha uma espessura de 0,73 polegada. A densidade da placa particulada amostra foi calculada como sendo 36,36 lbs / cu. ft. Em uma etapa subsequente, uma tira foi cortada da placa particulada e foi fervida por duas horas. Observou-se que a amostra permaneceu intacta, mesmo quando saturada com água.

[00343]A amostra molhada foi então seca em um forno, e observou-se que permaneceu intacta sem evidência de desmembramento.

[00344]Notar que os dois componentes do adesivo (Parte A e Parte B) foram pré-misturados neste Exemplo antes de serem adicionados e misturados às partículas de serragem. A pré-mistura pode ser conseguida por meio de métodos convencionais com um misturador em pá ou misturador estático. Os componentes pré-misturados em seguida podem ser adicionados à serragem por um método de aplicação em spray ou gotejamento, seguido por mistura rigorosa. Como um método opcional, é ainda possível adicionar cada componente adesivo à serragem sequencialmente ("adição sequencial") ou em tandem ("adição em tandem") sem pré-mistura, e em seguida misturar vigorosamente a mistura. A adição dos componentes adesivos pode ser conseguida através de métodos convencionais e inclui métodos de spray e gotejamento. A mistura pode ser conseguida através de um processo convencional de mistura incluindo misturador em pá de alta velocidade (por exemplo, com um misturador Littleford ou um misturador tipo Henchek), misturador de hélice sigma, misturador de fita, etc. Materiais opcionais poderiam ser ainda concorrentemente ou sequencialmente combinados juntos com a mistura incluindo preenchedores como carbonato de cálcio, aluminossilicatos, sílica de argila defumada, nanoparticulados inorgânicos, polímeros de látex, compostos antimicrobianos, etc. Além disso, a viscosidade, dispersibilidade e espalhabilidade dos componentes adesivos podem ser

controlados pelo ajuste da quantidade de água que é adicionada ao componente Parte B antes de ser pré-misturado com a Parte A, ou pela adição de água após dois componentes serem pré-misturados. No caso de a pré-mistura não ser empregada (por exemplo, se uma mistura em tandem ou sequencial ser empregada) a água poderia ser adicionada à mistura conforme necessário para influenciar a viscosidade e cobertura da superfície particulada de serragem.

EXEMPLO 25: Efeitos do Fracionamento e Tempo Pós-Mistura no Desempenho dos Adesivos de Duas Partes Preparados com Soja Digerida (Com e Sem EVA)

[00345]Os procedimentos de preparação da amostra neste exemplo foram idênticos aos empregados nos Exemplos 19 e 20. Novamente, os espécimes de cisalhamento por bloco (SYP) foram prensados por 35 minutos usando uma prensa Carver com temperaturas dos rolos ajustadas a 208°C (6 pares por ciclo).

[00346]Os componentes Parte A para este Exemplo foram formulados com Rubinate-M PMDI contendo 0,1 phr de FeAcAc. Os Componentes “Parte B” neste Exemplo continham extratos que foram isolados da soja digerida (lote 5-81 feito conforme procedimentos descritos no Exemplo 7).

[00347]A soja digerida (lote 5-81) foi fracionada para gerar uma fração solúvel em água, e uma fração dispersível insolúvel em água. Na primeira etapa, 300 g de soja digerida foram suspensas em 1 litro de água destilada. A mistura foi misturada manualmente e foi então colocada em um banho de sonificador por um período de 30 minutos. Alíquotas foram então colocadas em tubos de centrifuga, e os tubos foram então centrifugados a 3.400 rpm por um período de aproximadamente 35 minutos. O sobrenadante centrifugado, que continha a fração solúvel em água, foi decantado do sedimento remanescente insolúvel em água, e foi vertido em um recipiente separado para uso posterior (este sobrenadante amarelo claro foi colocado em um recipiente aberto e deixado para secar por evaporação a uma temperatura de 37°C). Após a

primeira etapa de lavagem, água recém-destilada foi em seguida adicionada aos tubos, e o sedimento remanescente foi disperso em água por meio de agitação manual com uma espátula. Os procedimentos combinados de centrifugação, decantação e re-dispersão foram realizados por um total de 5 ciclos. Após o ciclo final, o líquido livre foi decantado da dispersão tipo pasta residual (amarelado-pêssego em cor). A dispersão resultante (gravimetricamente determinada como sendo 16,24% de sólidos em peso) foi usada para preparar os adesivos para este exemplo.

[00348]Observou-se que a dispersão era estável por um período de várias semanas. Descobriu-se ainda que a dispersão poderia ser prontamente combinada com polímeros solúveis em água, e com polímeros de látex dispersíveis em água. Além disso, a dispersão foi prontamente compatível com PMDI (uma dispersão estável de PMDI foi formada quando PMDI foi adicionado à mistura, e não houve evidência de separação de fase de PMDI, mesmo após 24 horas). Em contraste, nem o extrato solúvel em água de soja digerida, ou a própria soja digerida foram capazes de estabilizar a suspensão de PDMI em água.

[00349]Após secagem das alíquotas de ambas as frações, verificou-se que o sedimento amarelo (o extrato insolúvel em água/dispersível) não poderia ser redissolvido em água. Por outro lado, a fração seca do sobrenadante (sólido claro/amarelo) foi completamente solúvel em água. Os dois extratos foram separadamente analisados por FTIR no estado sólido (vide Figuras 12-15). A Figura 13 mostra espectros sobrepostos de FTIR no estado sólido de frações isoladas da proteína de soja onde a região N-H está expandida. Os espectros foram verticalmente escalonados para se conseguir intensidades de absorbância semelhantes para a banda de estiramento de N-H de amida secundária centrada em 3275 cm^{-1} . A Figura 13 mostra que o tipo predominante de amida na fração dispersível em água é cadeia principal de amida secundária como evidenciado pela banda simples altamente simétrica centrada em 3275 cm^{-1} . Embora a fração solúvel em água contenha também

este tipo de amida, também contém frações significativamente maiores de amidas primárias como evidenciado pela presença de duas bandas de estiramento de H-M primário em aproximadamente 3200 cm⁻¹ (simétrico) e em aproximadamente 3300 cm⁻¹ (assimétrico), respectivamente. De forma coletiva, estes espectros revelaram que a fração solúvel em água foi compreendida de uma concentração relativamente alta de aminas primárias. Reciprocamente, a fração dispersível insolúvel em água foi compreendida de uma fração maior de aminas secundárias.

[00350]As composições do componente Parte B para este exemplo são mostradas na Tabela 36.

Tabela 36

Composições Parte B	TP3-1B (peso %)	TP3-2B (peso %)	TP3-3B (peso %)	TP3-4B (peso %)	TP3-5B (peso %)
Água	79,91	83,76	79,91	85	68
Extrato de soja digerida insolúvel/dispersível em água (lote 5-81)	14,56	16,24	0	0	0
Extrato de soja digerida solúvel em água (lote 5-81)	0	0	0	15	0
Airflex 426 EVA (à base de sólidos)	5,53	0	5,53	0	0
Soja digerida (lote 5-81)	0	0	14,56	0	32,00
% sólidos totais	20,09	16,24	20,09	15,00	32,00
% proteína (base seca)	72,47	100,00	72,47	100,00	100,00

[00351]As composições dos adesivos resultantes de duas partes para este exemplo (Parte A + Parte B) são fornecidas na Tabela 37 junto com as forças médias de cisalhamento por bloco e percentuais de falha de madeira para espécimes de

cisalhamento por bloco SYP. Observar que em muitos casos, múltiplos conjuntos de amostras foram sequencialmente preparados a partir do mesmo lote de adesivo como uma função do tempo após a mistura de modo que a vida útil do sistema de duas partes pudesse ser avaliada.

[00352]Conjuntos selecionados de amostras foram também preparados para teste de ebulição (Tabela 38). As amostras foram fervidas em água por 2 horas, e foram secas em seguida em forno por um período de 24 horas a 65°C. Os espécimes foram então inspecionados para falha da linha de adesão, e foram classificadas como "P = Passa" (sem falha na linha de adesão); "PF = falha parcial na linha de adesão," ou "F = falha completa na linha de adesão."

Tabela 37

Amostra ID	Parte B nível (g) e tipo	Componente e Nível Parte A (g)	Tempo entre mistura e prensagem (min.)	Proporção B/A (à base de sólidos excluindo água volátil)	% proteína em peso em adesivo curado	Força Média de Ligação a SYP (carga pico na falha, lbs) (+/- S.D.)	% falha de madeira (+/- S.D.)
TP4-1	TP3-1B; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,592 g	5	1,24/1	46,8	6270 (740)	100 (0)
TP4-2	TP3-1B; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,592 g	40	1,24/1	46,8	6029 (820)	97 (8)
TP4-3	TP3-1B; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,592 g	80	1,24/1	46,8	5913 (990)	90 (20)
TP6-1	TP3-3B; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,592 g	5	1,24/1	46,8	553 (980)	7 (11)
TP6-2	TP3-3B; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,592 g	40	1,24/1	46,8	3430 (1600)	71 (40)
TP6-3	TP3-3B; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,592 g	80	1,24/1	46,8	5690 (640)	93 (6)
TP97-4 (repetição de TP6)	TP3-3B; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,592 g	5	1,24/1	46,8	180 (160)	3 (3)
TP8-1	TP3-2B; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,095 g	5	1,24/1	55,3	4092 (1063)	84 (17)
TP8-2	TP3-2B; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,095 g	40	1,24/1	55,3	4860 (830)	70 (20)
TP8-3	TP3-2B; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,095 g	80	1,24/1	55,3	5080 (830)	98 (4)
TP9-1	TP3-1B	NENHUM	N/A	N/A	72,47	Amostras se separaram quando removidas	N/A
TP11-1	TP3-2B	NENHUM	N/A	N/A	100	1120 (1070)	3 (4)

Amostra ID	Parte B nível (g) e tipo	Componente e Nível Parte A (g)	Tempo entre mistura e prensagem (min.)	Proporção B/A (à base de sólidos excluindo água volátil)	% proteína em peso em adesivo curado	Força Média de Ligação a SYP (carga pico na falha, lbs.) (+/- S.D.)	% falha de madeira (+/- S.D.)
TP12-1	TP3-5B	NENHUM	N/A	N/A	100	930 (870)	3 (4)
TP15-1	TP3-2B; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 0,289 g	5	9/1	90	3163 (1360)	21 (18)
TP15-2	TP3-2B; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 0,289 g	40	9/1	90	2770 (1050)	52 (22)
TP15-3	TP3-2B; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 0,289 g	80	9/1	90	3140 (1300)	73 (33)

Tabela 38

Amostra ID	Parte B nível (g) e tipo	Componente e Nível Parte A (g)	Tempo entre mistura e prensagem (min.)	% proteína em peso em adesivo curado	Resultados de teste de ebulição: P = Passa; PF = falha parcial; F = falha completa na linha de adesão	Comparável Amostra da Tabela 37	Força Média de Ligação a SYP (carga pico na falha, lbs.) (+/- S.D.) da Tabela 37	% falha de madeira (+/- S.D.) Da Tabela 37
TP4-4	TP3-1B; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,592 g	5	46,8	3/6 P; 3/6 PF	TP4-1	6270 (740)	100 (0)
TP4-5	TP3-1B; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,592 g	40	46,8	4/6 P; 2/6 PF	TP4-2	6029 (820)	97 (8)
TP4-6	TP3-1B; 16 g	PMDI + 0,1%	80	46,8	2/6 P;	TP4-3	5913	90 (20)

Amostra ID	Parte B nível (g) e tipo	Componente e Nível Parte A (g)	Tempo entre mistura e prensagem (min.)	% proteína em peso em adesivo curado	Resultados de teste de ebulição: P = Passa; PF = falha parcial; F = falha completa na linha de adesão	Comparável Amostra da Tabela 37	Força Média de Ligação a SYP (carga pico na falha, lbs.) (+/- S.D.) da Tabela 37	% falha de madeira (+/- S.D.) Da Tabela 37
	g	FeAcAc; 2,592 g			4/6 PF		(990)	
TP6-4	TP3-3B; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,592 g	5	46,8	6/6 F	TP6-1	553 (980)	7 (11)
TP6-5	TP3-3B; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,592 g	40	46,8	1/6 PF; 5/6 F	TP6-2	3430 (1600)	71 (40)
TP6-6	TP3-3B; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,592 g	80	46,8	2/6 P; 1/6 PF; 3/6 F	TP6-3	5690 (640)	93 (6)
TP8-4	TP3-2B; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,095 g	5	55,3	2/6 P; 2/6 PF; 3/6 F	TP8-1	4092 (1063)	84 (17)
TP8-5	TP3-2B; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,095 g	40	55,3	1/6 P; 3/6 PF; 1/6 F	TP8-2	4860 (830)	70 (20)
TP8-6	TP3-2B; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,095 g	80	55,3	1/6 P; 3/6 PF; 1/6 F	TP8-3	5080 (830)	98 (4)
TP18-1	TP3-4B; 15 g	PMDI + 0,1% FeAcAc;	5	55,3	0/6 P; 2/6 PF;	Não testado	N/A	N/A

Amostra ID	Parte B nível (g) e tipo	Componente e Nível Parte A (g)	Tempo entre mistura e prensagem (min.)	% proteína em peso em adesivo curado	Resultados de teste de ebulição: P = Passa; PF = falha parcial; F = falha completa na linha de adesão	Comparável Amostra da Tabela 37	Força Média de Ligação a SYP (carga pico na falha, lbs.) (+/- S.D.) da Tabela 37	% falha de madeira (+/- S.D.) Da Tabela 37
		1,81 g			4/6 F			
TP18-2	TP3-4B; 15 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 1,81 g	40	55,3	1/6 P; 0/6 PF; 5/6 F	Não testado	N/A	N/A
TP18-3	TP3-4B; 15 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 1,81 g	80	55,3	0/6 P; 0/6 PF; 6/6 F	Não testado	N/A	N/A
TP11-2	TP3-2B	NENHUM	N/A	100	6/6 F	TP11-1	1120 (1070)	3 (4)
TP12-2	TP3-5B	NENHUM	N/A	100	6/6 F	TP12-1	930 (870)	3 (4)

[00353]Como os extratos de rícino digerido do Exemplo 20, os extratos de soja digerida neste Exemplo continham ainda frações solúveis em água e insolúveis em água. Além disso, como os extratos análogos de rícino digerido, a melhor combinação geral de forças de ligação e características de resistência a água foi observada quando uma fração insolúvel em água foi o componente de proteína primária no adesivo. Adicionalmente, como o extrato de rícino digerido insolúvel em água, o extrato de soja digerida insolúvel em água facilitou a dispersão do PMDI em um meio à base de água. Uma dispersão estável não se formou quando PMDI foi adicionado às misturas contendo altas proporções de extrato solúvel em água (incluindo a própria soja digerida). Adicionalmente, como o extrato insolúvel em água de rícino digerido, o extrato insolúvel em água de soja digerida foi prontamente dispersível em água, e foi, de maneira semelhante, compreendido de uma concentração relativamente alta de amidas secundárias – consistente com a presença de uma fração relativamente alta de unidades de cadeia principal de polipeptídeo intactas, resistentes a hidrólise. Além disso, a banda de absorção de amida-I carbonila para a fração insolúvel em água/dispersível foi observada aparecendo em um comprimento de onda de aproximadamente 1625 cm^{-1} , enquanto que a fração solúvel em água foi observada em aproximadamente 1640 cm^{-1} . Como observado anteriormente, esta característica é uma das diferenças de distinção entre as frações solúvel em água e insolúvel em água; não somente para proteínas de rícino, mas para proteínas de soja também.

[00354]De maneira importante e como mostrado na Figura 12, a banda de estiramento de amida carbonila e a banda de dobra de amida N-H são deslocadas para comprimentos de onda mais altos na fração solúvel em água. Estes componentes também parecem estar presentes na fração dispersível insolúvel em água, mas as bandas predominantes de amida-I e amida-II são deslocadas para comprimentos de onda menores. Apesar dos efeitos de ligação de hidrogênio, estas diferenças parecem

estar relacionadas à presença de uma fração maior de grupos amida primária (e/ou aminas primárias) na fração solúvel em água (de fragmentos de aminoácido de pelo molecular menor), e a uma fração maior de grupos de amida secundária na fração dispersível em água (das cadeias principais de polipeptídeo). Isto é suportado pela região de estiramento N-H descrita na Figura 13.

[00355]A Figura 13 mostra que o tipo predominante de amida na fração dispersível em água é cadeia principal de amida secundária como evidenciado pela banda simples altamente simétrica centrada em 3275 cm^{-1} . Embora a fração solúvel em água contenha também este tipo de amida, também contém frações significativamente maiores de amidas primárias (presumivelmente de fragmentos de aminoácido) como evidenciado pela presença de duas bandas de estiramento de N-H primário em aproximadamente 3200 cm^{-1} (simétrico) e em aproximadamente 3300 cm^{-1} (assimétrico), respectivamente.

[00356]Apesar de serem derivados de tipos de plantas diferentes, as frações insolúveis dispersíveis em água de soja digerida e rícino digerido são semelhantes do ponto de vista espectrométrico umas das outras (Figura 14). Reciprocamente, a fração solúvel em águas parece ter características espectrais diferentes (Figura 15). A característica comum entre os dois tipos de fração solúvel em águas é que ambos parecem conter aminas/amidas primárias, uma característica consistente com a presença de cadeias peptídicas de peso molecular inferior e fragmentos de aminoácidos.

EXEMPLO 26: Adesivos de Duas Partes Compreendendo PMDI Com um Extrato de Farinha de Soja Insolúvel em Água

[00357]Os procedimentos de preparação da amostra neste exemplo foram idênticos aos empregados no Exemplo 25. Novamente, os espécimes de cisalhamento por bloco (SYP) foram prensados por 35 minutos usando uma prensa Carver com temperaturas dos rolos ajustadas a 208°C (6 pares por ciclo).

[00358]Os componentes Parte A para este Exemplo foram formulados com Rubinate-M PMDI contendo 0,1 phr de FeAcAc. Os Componentes “Parte B” neste exemplo incluíram farinha de soja (Prolia™ PDI-90 farinha de soja desengordurada de Cargill), e um extrato insolúvel em água que foi isolado da farinha de soja. Notar que a farinha de soja usada neste exemplo foi declaradamente compreendida por aproximadamente 50-54% de proteína em peso. A farinha de soja não foi digerida antes do uso.

[00359]A farinha soja foi fracionada para gerar uma fração solúvel em água, e uma fração dispersível/insolúvel em água. Na primeira etapa, 300 g de farinha de soja foram suspensas em 1 litro de água destilada. A mistura foi misturada manualmente e foi então colocada em um banho de sonicador por um período de 30 minutos. Alíquotas foram então colocadas em tubos de centrifuga, e os tubos foram então centrifugados a 3.400 rpm por um período de aproximadamente 35 minutos. O sobrenadante centrifugado, que continha a fração solúvel em água, foi decantado do sedimento remanescente insolúvel em água, e foi vertido em um recipiente separado. Água recém-destilada foi em seguida adicionada aos tubos, e o sedimento remanescente foi disperso em água por meio de agitação manual com uma espátula. Os procedimentos combinados de centrifugação, decantação e re-dispersão foram realizados por um total de 15 ciclos. Após o ciclo final, o líquido livre foi decantado da dispersão tipo pasta residual (cor amarelada; gravimetricamente determinada por conter 10,25 % de sólidos em peso). A dispersão resultante foi em seguida entrelaçada com os papeis toalhas adsorventes para conseguir um conteúdo em sólidos totais de aproximadamente 18%. Água destilada foi em seguida adicionada para ajustar o nível de sólidos a 15,96% para uso no adesivo.

[00360]Após secagem das alíquotas de ambas as frações, foi verificado que o sedimento (a fração insolúvel em água/dispersível) não poderia ser redissolvido em água. Por outro lado, a fração seca do sobrenadante (sólido claro/amarelo) foi

completamente solúvel em água. Adicionalmente, descobriu-se ainda que a fração insolúvel em água/dispersível em água poderia ser prontamente combinada com polímeros solúveis em água, e com polímeros de látex dispersíveis em água. Além disso, a dispersão foi prontamente compatível com PMDI (uma dispersão estável de PMDI foi formada quando PMDI foi adicionado à mistura, e não houve evidência de separação de fase de PMDI, mesmo após 24 horas). Em contraste, nem o extrato solúvel em água de farinha de soja, nem a própria farinha de soja foram capazes de estabilizar a dispersão de PMDI em água.

[00361]A composição do componente Parte B para este exemplo é mostrada na Tabela 39.

Tabela 39

Ingrediente Parte B	JM-B1 (peso %)
Água	84,04
Extrato de farinha de soja insolúvel/dispersível em água	15,96%
% sólidos totais	15,96%
% produto natural (base seca)	100

[00362]A composição dos adesivos de duas partes resultantes para este exemplo (Parte A + Parte B) é fornecida na Tabela 40 junto com as forças médias de cisalhamento por bloco e percentuais de falha de madeira para os espécimes de cisalhamento por bloco SYP. As amostras foram fervidas em água por 2 horas, e em seguida foram secas em seguida em forno por um período de 24 horas a 65°C. Os espécimes foram então inspecionados para falha da linha de adesão, e foram classificadas como "P = Pasaa" (sem falha na linha de adesão); "PF = falha parcial na linha de adesão," ou "F = falha completa na linha de adesão." Os resultados do teste de ebulição são fornecidos na Tabela 41.

Tabela 40

Amostra ID	Parte B nível (g) e tipo	Parte A Componente e Nível (g)	Tempo entre mistura e prensagem (min.)	Proporção B/A (à base de sólidos excluindo água volátil)	% proteína em peso em adesivo curado	% falha de madeira (+/- S.D.)	Força Média de Ligação a SYP (carga pico na falha, lbs.) (+/- S.D.)
JM-442-1	JM-B1; 7,83 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 1,01 g	40	1,24/1	55,3	88 (15)	5550 (1390)

Tabela 41

Amostra ID	Parte B nível (g) e tipo	Parte A Componente e Nível (g)	Tempo entre mistura e prensagem (min.)	% de proteína em peso em adesivo curado	Resultados de teste de ebulição	Amostra Comparável da Tabela 26-2	% falha de madeira (+/- S.D.) da Tabela 26-2	Força Média de Ligação a SYP (carga pico na falha, lbs.) (+/- S.D.) da Tabela 26-2
JM-445-1	JM-B1; 7,83 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 1,01 g	6	55,3	5/6 P; 1/6 PF	N/A	Não testado	Não testado
JM-445-2	JM-B1; 7,83 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 1,01 g	40	55,3	6/6 P	JM44 2-1	88 (15)	5550 (1390)

	g	1,01 g						
--	---	--------	--	--	--	--	--	--

[00363]Como mostrado na Figura 18, a característica comum entre os extratos insolúveis de várias amostras diferentes de proteína é que todas parecem conter bandas de absorção que são consistentes com a presença de um tipo específico de funcionalidade de amida secundária. De forma importante, a banda de estiramento de amida-I carbonila e a banda N-H de amida-II são deslocadas para comprimentos de onda inferiores do que as bandas de absorção análogas de suas contrapartes solúveis em água. Como observado anteriormente, os adesivos de duas partes de melhor desempenho (ou seja, aqueles que são mais resistentes a água, aqueles que dispersam melhor o PMDI em água, e aqueles que apresentam melhor força de ligação à madeira) são aqueles preparados com proteínas que compreende um alto percentual de uma fração insolúvel em água/dispersível em água, onde a banda de estiramento de amida carbonila da fração insolúvel em água/dispersível em água tem uma característica de FTIR em estado sólido de banda de absorção próxima a aproximadamente 1625 cm^{-1} .

[00364]Mais especificamente, conforme ilustrado pela Figura 18, é desejável que a fração insolúvel em água/dispersível em água tenha uma banda característica de absorção de amida-I entre aproximadamente 1620 cm^{-1} e 1632 cm^{-1} , e uma banda de amida-II entre aproximadamente 1514 cm^{-1} e 1521 cm^{-1} . Além disso, é ainda desejável que a fração insolúvel em água/dispersível contenha uma banda de absorção de estiramento proeminente de amida secundária centrada em aproximadamente 3275 cm^{-1} . As proteínas com estas características espectrais provavelmente apresentam os atributos benéficos que foram ilustrados ao longo dos múltiplos exemplos fornecidos aqui.

EXEMPLO 27: Adesivos de Duas Partes Usando PMDI Com Proteínas Digeridas de Rícino e Soja

[00365]Este Exemplo demonstra o uso de três tipos de amostras digeridas na preparação de sistemas adesivos de duas partes com PMDI. Os três tipos de materiais digeridos incluíram: (1) farelo total de rícino digerido (lote 6-9); (2) uma fração insolúvel em água de proteína de rícino digerida na forma de uma pasta úmida (lote 6-10-1); e (3) fração insolúvel em água de proteína de soja digerida na forma de pasta úmida (lote 6-10-2). Os procedimentos de preparação da proteína são mostrados abaixo:

(1) Lote 6-9. Farelo de Rícino Total Digerido: Farelo de Rícino (100 g, 40% de proteína) foi misturado com quantidade mínima de água (350 mL). NaOH (5 N, 4,4 mL) foi adicionado para trazer o pH para 9,0. Cloreto de cálcio foi adicionado para uma concentração final em água de 10 mM seguido por Everlase® (0,2 g; em outras palavras 2 g de enzima/Kg de proteína). A reação foi agitada por um agitador mecânico por 4 horas a 55°C, resfriada até temperatura ambiente, e o pH foi reduzido para 4,0 pela adição de HCl concentrado. O produto era uma pasta viscosa homogênea (22,35 % de sólidos).

(2) Lote 6-10-1. Fração Insolúvel em água de Proteína de Rícino Digerida na Forma de uma Pasta Úmida: Proteína purificada de rícino (25 g; lote # 5-94 – vide Exemplo 22) foi suspensa em água (250 mL). Cloreto de cálcio foi adicionado para uma concentração final de 10 mM e o pH foi trazido para 9,0 pela adição de 5N NaOH. Everlase® (0,4 g; em outras palavras 16 g de enzima /Kg de proteína), e a suspensão foi agitada a 55°C por 4 horas. A reação foi resfriada até temperatura ambiente; e o pH foi ajustado para 4,0 pela adição de HCl concentrado. A reação foi mantida em uma temperatura de 8-10°C por aproximadamente 12 horas. O precipitado foi removido por centrifugação a 15.000xg por 15 minutos; e em seguida foi re-suspendido em água (250 mL), e re-precipitado sob as mesmas condições. A pasta úmida resultante foi coletada sem secagem e foi rotulada: Proteína de rícino digerida (fração insolúvel em água). O rendimento foi aproximadamente 32%, e a pasta resultante foi gravimetricamente determinada contendo 24,91% de sólidos. A

proporção de enzima para proteína para 6-10-1 diferiu da que foi usada na preparação do 5-83 (Exemplo 6) e lote 5-90 (Exemplo 18).

(3) Lote 6-10-2. Fração Insolúvel em água de Proteína de Soja Digerida na Forma de uma Pasta Úmida: A proteína de soja (25 g) foi suspensa em água (250 mL). Cloreto de cálcio foi adicionado para uma concentração final de 10 mM e o pH foi trazido para 9,0 pela adição de 5N NaOH. Everlase® (0,4 g; em outras palavras 16 g de enzima /Kg de proteína) foi adicionada e a suspensão foi agitada a 55°C por 4 horas. A reação foi resfriada até temperatura ambiente; e o pH foi ajustado para 4,0 pela adição de HCl concentrado. A reação foi mantida em uma temperatura de 8-100C por aproximadamente 12 horas. O precipitado foi removido por centrifugação a 15.000xg por 15 minutos; e em seguida foi re-suspendido em água (250 mL), e re-precipitado sob as mesmas condições. A pasta úmida resultante foi coletada sem secagem e foi rotulada: Proteína de soja digerida (fração insolúvel). O rendimento foi aproximadamente 39%, e a pasta resultante foi gravimetricamente determinada contendo 22,57% de sólidos. Notar que o tipo de enzima usado e a proporção de enzima para proteína para 6-10-2 diferiu da que foi usada na preparação do 5-81 (Exemplo 7).

[00366]Observou-se que cada uma das dispersões em pasta úmida era estável por um período de várias semanas. Descobriu-se ainda que as dispersões poderiam ser prontamente combinadas com polímeros solúveis em água, e com polímeros de látex dispersíveis em água.

[00367]Os procedimentos de preparação dos espécimes de cisalhamento por bloco dos adesivos de duas partes neste exemplo foram idênticos aos empregados nos Exemplos 19 e 20. Novamente, os espécimes de cisalhamento por bloco (SYP) foram prensados por 35 minutos usando uma prensa Carver com temperaturas dos rolos ajustadas a 208°C (6 pares por ciclo). Os componentes Parte A para foram formulados com Rubinate-M PMDI contendo 0,1 phr de FeAcAc. Os Componentes

“Parte B” incluíram as três pastas de proteína digeridas mencionadas anteriormente (as composições são fornecidas na Tabela 42). Para fins de comparação, o percentual de sólidos das pastas úmidas foi ajustado a um nível de 15,96 % pela adição de água destilada.

Tabela 42

Número da Amostra	Descrição da Parte B da Amostra	% Sólidos na Amostra
JM-438-1	fração insolúvel em água de proteína de rícino digerida na forma de pasta úmida; Lote # 6-10-1	15,96 %
JM-438-2	fração insolúvel em água de proteína de soja digerida na forma de pasta úmida; Lote # 6-10-2	15,96 %
JM-438-3	Farelo total de rícino digerido na forma de pasta úmida; Lote # 6-9	15,96 %
TP88-2B (do exemplo20)	Fração insolúvel em água isolada de rícino digerido seco (lote 5-90)	15,96 %
TP3-2B (do exemplo25)	Fração insolúvel em água isolada de soja digerida seca (lote 5-81)	16,24 %

[00368]As composições dos adesivos de duas partes resultantes para este exemplo (Parte A+ Parte B) são fornecidas na Tabela 43 junto com as resistências a cisalhamento por bloco e percentuais de falha de madeira para espécimes de cisalhamento por bloco SYP. Para fins de comparação, as composições das misturas de duas partes resultantes (Parte A+ Parte B) foram idênticas às usadas no exemplo anterior (vide amostra TP-90-2-2 e TP-90-2-1 no Exemplo 20). Dois conjuntos de amostra foram sequencialmente preparados a partir do mesmo lote de adesivo de modo que a vida útil do sistema de 2 partes pudesse ser avaliada (em t = 6 minutos, e em t = 40 minutos após a mistura).

[00369]Adicionalmente, as características de dispersão das misturas de duas partes (Parte A+ Parte B) foram qualitativamente avaliadas na mistura. As características de dispersão foram qualitativamente comparadas àquelas que foram alcançadas com os extratos insolúveis em água que foram separadamente isolados do rícino digerido seco (amostra TP90-2-1 & TP90-2-2 do Exemplo 20), e da soja digerida seca (TP8-1 & TP8-2 do Exemplo 25). Observou-se que cada uma das pastas úmidas era compatível com PMDI, mas em graus variáveis.

[00370]Nos melhores casos, observou-se que o PMDI se dispersava prontamente sem sinal de separação de fase. Exemplos destes tipos de formulações adesivas incluíram os seguintes:

TP90-2-1 (fração insolúvel em água isolada de rícino digerido seco lote 5-91),
TP90-2-2 (fração isolada insolúvel em água de rícino digerido seco lote 5-91),
TP8-1 (fração isolada insolúvel em água de soja digerida seca Lote 5-81),
TP8-2 (fração isolada insolúvel em água de soja digerida seca Lote 5-81),
JM441-1 (farelo de rícino total digerido na forma de pasta úmida; Lote # 6-9),

e

JM441-2 (farelo de rícino total digerido na forma de pasta úmida; Lote # 6-9).

[00371]Nos outros casos, um maior grau de agitação mecânica foi necessário para conseguir a dispersão de PMDI, e em alguns casos, o PMDI mostrou evidência de separação parcial de fase e coalescência. Estes tipos de amostras incluíram:

JM439-1 & JM439-2 (fração insolúvel em água de proteína de rícino digerida na forma de pasta úmida; Lote # 6-10-1), e

JM440- 1 & JM440-2 (fração insolúvel em água de proteína de soja digerida na forma de pasta úmida; Lote # 6-10-2).

[00372]Apesar destas diferenças, ainda foi possível preparar espécimes de cisalhamento por bloco SYP. No entanto, as melhores forças de ligação foram observadas para amostras de proteína que apresentaram melhor capacidade de

facilitar a dispersão de PMDI na água.

Tabela 43

Amostra ID	Parte B nível (g) e tipo	Componente e Nível Parte A (g)	Tempo entre mistura e prensagem(m in.)	Proporção B/A (à base de sólidos excluindo água volátil)	% proteína em peso em adesivo curado	Força Média de Ligação a SYP (carga pico na falha, lbs.) (+/- S.D.)	% falha de madeira (+/- S.D.)
JM-439-1	JM-438-1; 15,66 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,02 g	6	1,24/1	55,3	480 (1450)	8 (5)
JM-439-2	JM-438-1; 15,66 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,592 g	40	1,24/1	55,3	790 (1250)	8 (10)
JM-440-1	JM-438-2; 15,66 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,02 g	6	1,24/1	55,3	570 (500)	1 (2)
JM-440-2	JM-438-2; 15,66 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,592 g	40	1,24/1	55,3	1012 (1400)	5 (8)
JM-441-1	JM-438-3; 15,66 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,02 g	6	1,24/1	55,3	4030 (1630)	63 (34)
JM-441-2	JM-438-3; 15,66 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,592 g	40	1,24/1	55,3	4790 (1390)	65 (12)
90-2-1 (do exemplo20)	88-2B; 15,66	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,02 g	6	1,24/1	55,3	2000 (2000)	30 (30)
90-2-2 (Do exemplo20)	88-2B; 15,66	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,02 g	40	1,24/1	55,3	4250 (1450)	91 (6)
TP8-1	TP3-2B; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,095 g	5	1,24/1	55,3	4092 (1063)	84 (17)
TP8-2	TP3-2B; 16 g	PMDI + 0,1% FeAcAc; 2,095 g	40	1,24/1	55,3	4860 (830)	70 (20)

EXEMPLO 28: Análise de Espectrometria de Massa de Frações de Proteína

[00373]Este Exemplo descreve uma caracterização de várias amostras de proteína descritas aqui através de Espectrometria de Massa MALDI usando um Instrumento Ultraflex III de Bruker.

[00374]O instrumento foi ajustado em modo positivo, para detectar possíveis íons positivos gerados durante o processo de ionização. A voltagem aplicada para acelerar o íon no analisador TOF foi ajustado em 25 KV. A análise foi conduzida usando o instrumento no modo de reflexão que melhora a resolução. Amostras sólidas foram dissolvidas em DMSO em uma concentração de 10 mg/mL. Frações do sobrenadante solúveis em água que foram solvatadas em água.

[00375]Cada solução de amostra foi misturada com uma solução matriz (para fins analíticos). A matriz foi um composto inerte de baixo peso molecular que absorve o mesmo comprimento de onda do laser, Nd: YAG 355 nm. As matrizes usadas foram: α -CHCA, ácido alfa-ciano-4-hidroxicinâmico, dissolvido em uma solução de ACN/H₂O (70:30) com 0,1% de TFA em uma concentração de 10 mg/mL; e DCTB, T-2-[3-(4-t-Butil-fenil)-2-metil-2-propenilideno]malononitrila, dissolvido em THF em uma concentração de 10 mg/mL. A primeira matriz foi principalmente usada para a análise de peptídeos e proteínas enquanto a segunda, DCTB foi apropriada para a análise de polímeros.

[00376]As soluções matrizes e as soluções amostra foram misturadas em uma proporção em volume 10:1, respectivamente. Para a análise onde o DCTB foi usado como matriz, NaTFA (10 mg/mL em THF) foi adicionado à solução matriz/amostra como um agente cationizante em uma proporção em volume 10:2:1 (matriz: amostra: sal, respectivamente). 0,8 μ L das soluções resultantes foram aplicadas em uma placa alvo feita de aço polido, e somente após os solventes serem completamente secos que o alvo foi carregado no instrumento. Os espectros foram obtidos e manipulados usando um software FlexAnalysis liberado por Bruker Daltonics.

[00377]As intensidades relativas aos fragmentos foram normalizadas e usadas para calcular os parâmetros de peso molecular médio de massa molar média numérica (Mn), massa molar média por peso (Mw), e média z (Mz) para as várias amostras. Os resultados estão sumarizados na Tabela 44.

Tabela 44

Amostra ID	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
Isolado de proteína de rícino lote 5-94	1149	1162	1179	1,01
Rícino digerido lote 5-83	951	1081	1250	1,13
Rícino digerido lote 5-108	897	1011	1169	1,12
Rícino digerido Fração insolúvel/dispersível em água (lote 5-108)	1009	1371	1928	1,35
Rícino digerido Fração solúvel em água (lote 5-108)	1532	1697	1894	1,10
Isolado de Proteína de soja	2023	2104	2161	1,03
Soja digerida (lote 5-81)	894	989	1104	1,10
Fração insolúvel/dispersível em água de Soja digerida (lote 5-81)	910	1119	1512	1,22
Fração solúvel em água de Soja digerida (lote 5-81)	837	888	941	1,06

[00378]Os resultados indicam que as características de peso molecular (conforme determinado pela espectroscopia de massa MALDI) da composição polipeptídica podem depender do processo usado para obter a composição polipeptídica. For exemplo, observou-se que o isolado de proteína de rícino tem um peso molecular médio maior do que sua contraparte digerida. Ainda, na digestão, observou-se que o peso molecular médio numérico diminuiu enquanto a polidispersidade aumentou. A mesma tendência foi observada para o isolado de proteína de soja e sua contraparte digerida.

[00379]Outros resultados experimentais indicam que as proteínas na composição polipeptídica solúvel em água do rícino digerido têm um peso molecular médio numérico maior do que sua proteína parente isolada. No entanto, proteínas na composição polipeptídica solúvel em água da soja digerida tinham um peso molecular médio numérico menor do que seu isolado de proteína de soja relacionado.

[00380]De forma coletiva, estes resultados indicam que é possível preparar composições que ambos i) têm características particulares de peso molecular, e ii) têm a capacidade de dispersa óleo em água ou água em óleo, selecionado um procedimento particular para a preparação da composição polipeptídica.

EXEMPLO 29: Adesivos de Duas Partes Usando PMDI Com Dispersões contendo Polipeptídeo Obtidas pela Extração de Farelo Total de Rícino

[00381]Este Exemplo demonstra o uso de três tipos de amostras extraídas, total, de rícino não digerido na preparação de sistemas adesivos de duas partes com PMDI. Os dois tipos de materiais extraídos incluíram: (1) farelo total de rícino não digerido obtido de Kopco Oil Products, Rajkot, Índia extraído sob condições básicas usando uma solução 1,0 % de hidróxido de sódio; e (2) farelo total de rícino não digerido obtido de Kopco Oil Products, Rajkot, Índia extraído usando condições neutras com água. Os procedimentos de preparação de proteína são os seguintes:

(1) Condição Básica de Preparação: 100 gramas de farelo de rícino foram adicionadas a 500 mL de uma solução a 1,0 % de hidróxido de sódio contendo um pH de 13,35 a 22 C. Os materiais foram agitados sob condições ambientes (22°C) por duas horas. O pH foi medido em 13,03 ao final da reação. O pH foi reduzido para 4,0 pela adição de 1,0 N HCl. O produto era uma pasta viscosa homogênea com conteúdo de sólidos de aproximadamente 13,42 %.

(2) Condição Neutra de Preparação: 100 gramas de farelo de rícino foram adicionadas a 500 mL de água destilada contendo um pH de 5,45 a 22 C. Os materiais foram agitados sob condições ambientes (22°C) por duas horas. O pH foi medido em

5,68 ao final da reação. O produto era uma pasta viscosa homogênea com conteúdo de sólidos de aproximadamente 16,66 %.

[00382]As preparações de farelo de rícino descritas acima foram fracionadas para gerar uma fração solúvel em água, e uma fração dispersível/insolúvel em água. Alíquotas de cada preparação foram então colocadas em tubos de centrifuga, e os tubos foram então centrifugados a 3.400 rpm por um período de aproximadamente 35 minutos. O sobrenadante centrifugado, uma solução clara que continha a fração solúvel em água, foi decantado do sedimento remanescente insolúvel em água. Água recém-destilada foi em seguida adicionada aos tubos, e o sedimento remanescente foi disperso em água por meio de agitação manual com uma espátula. Os procedimentos combinados de centrifugação, decantação e re-dispersão foram realizados por um total de 5 ciclos. Após o final do ciclo, o líquido livre foi decantado. Para o caso onde o farelo foi extraído sob condições básicas, o extrato remanescente insolúvel /dispersível em água (uma dispersão tipo pasta) tinha um conteúdo em sólidos de aproximadamente 25,98% (água adicional foi adicionada para ajustar o nível de sólidos para 15%). O extrato insolúvel em água da preparação neutra tinha um conteúdo em sólidos de aproximadamente 15%. Dispersões tipo pasta análogas foram também preparadas separadamente com a o farelo total de rícino não fracionado que foi extraído com água sob condições neutras, e com o farelo total de rícino não fracionado que foi extraído sob condições básicas. É importante notar que cada uma das dispersões contendo polipeptídeo continha também componentes celulósicos e carboidratos residuais que eram inerentes ao farelo total à base de planta. Cada uma das dispersões foi misturada com PMDI em uma proporção de 1,24/1 (p/p) de sólidos para PMDI para fins de testagem da dispersibilidade de PMDI em água.

[00383]As duas dispersões contendo as frações insolúveis em água/dispersíveis, (obtidas na extração sob condições básicas e neutras,

respectivamente), foram comparadas às dispersões análogas que foram preparados com farelo total extraído (estas amostras não foram fracionadas, e continham implicitamente ambas a fração solúvel em água e a fração insolúvel em água). As características da dispersão de misturas de duas partes (Parte A = PMDI + Parte B = dispersão polipeptídica à base de água) foram qualitativamente avaliadas na mistura usando os procedimentos descritos nos Exemplos 26 e 27. Os resultados são fornecidos na Tabela 45.

Tabela 45

Amostra	Condições de extração de farelo total	Descrição da composição polipeptídica	Dispersibilidade de PMDI
JM-453-1-A	Básica	Extraído, farelo total não fracionado contendo ambas as frações solúvel em água e insolúvel em água, dispersíveis	Não dispersa PMDI
JM-453-1-B	Básica	Extraído, farelo total fracionado contendo fração insolúvel/dispersível em água	Dispersa PMDI
JM-454-1-A	Neutra	Extraído, farelo total não fracionado contendo ambas as frações solúvel em água e insolúvel/dispersível em água	Não dispersa PMDI
JM-454-1-B	Neutra	Extraído, farelo total fracionado contendo fração insolúvel, dispersível em água	Dispersa PMDI

[00384]Observou-se que cada uma das dispersões contendo polipeptídeo fracionado (compreendida unicamente de fração insolúvel em água/dispersível em

água junto com os componentes residuais à base de planta) gerou uma emulsão estável de PMDI em água. Estas misturas foram desejáveis para uso como adesivos de duas partes. Reciprocamente, as dispersões contendo polipeptídeo não fracionado (compreendidas de fração adicional solúvel em água) foram incapazes de dispersar PMDI em água.

EXEMPLO 30: Compósitos de Placa Particulada Preparados com Ligantes Adesivos Compreendendo Frações Contendo Polipeptídeos Insolúveis /Dispersíveis em água Derivados de Farelo Total de Rícino (Sob Condições Básicas)

[00385]A composição contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível em água para este Exemplo foi preparada sob condições básicas (seguida pela adição ácida) usando os materiais e procedimentos conforme descritos no Exemplo 29. O farelo total de rícino (de Kopco Oil Products, Rajkot, Índia) foi disperso em uma solução 1,0 % de hidróxido de sódio, e foi em seguida misturado com uma solução 1N de HCl até um valor final de pH de aproximadamente 4 a 5. A dispersão em seguida foi centrifugada e lavada com água (em um pH de aproximadamente 6 a 7) para remover os componentes solúveis em água (gerando uma mistura tipo pasta compreendendo aproximadamente 16% de sólidos em peso).

[00386]A mistura 16% de sólidos foi usada (em várias diluições) para dispersar PMDI em água para fins de preparação dos ligantes adesivos de duas partes para a produção de compósitos de placa particulada. Várias composições adesivas foram preparadas usando uma faixa de proporções de proteína/PMDI, e usando uma faixa de concentrações de mistura de dispersão conforme descrita na Tabela 46.

Tabela 46

Amostra Adesiva	Percentual de sólidos na Parte B (% fração polipeptídica insolúvel/dispersível em água em peso em água)	Parte B Peso percentual (dispersão líquida)	PMDI (Parte A) Peso percentual	Proporção de fração contendo proteína /PMDI (à base

				de sólidos)
JM505-1	10	84,7458	15,2542	0,5556
JM505-2	16	80,1924	19,8076	0,6478
JM505-3	8	83,9589	16,0411	0,4187
JM505-4	12	89,1359	10,8641	0,9846
JM505-5	16	87,1974	12,8026	1,0897
JM505-6	10	84,7458	15,2542	0,5556
JM505-7	10	89,8779	10,1221	0,8879
JM505-8	11	89,8156	10,1844	0,9701
JM505-9	16	91,3978	8,6022	1,7000

[00387]Como observado nos exemplos anteriores, frações contendo polipeptídeos insolúveis em água/dispersíveis em água, como suas contrapartes mais purificadas, são capazes de dispersar óleos em água, enquanto que um dos componentes das misturas inclui uma fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água que quando isolada, tem a capacidade de dispersar óleo em água (vide Exemplo 34), e tem características de absorção específicas em FTIR em estado sólido (conforme descrito na Figura 18 e no Exemplo 26). A fração contendo polipeptídeo insolúvel /dispersível em água conforme preparada neste exemplo demonstrou dispersar PMDI em água para cada uma das formulações descritas na Tabela 46.

[00388]As formulações na Tabela 46 foram usadas para preparar compósitos de placa particulada usando os procedimentos de mistura e prensagem conforme descritos no Exemplo 24. Os adesivos úmidos foram misturados com as partículas de madeira em várias proporções para gerar as composições de compósitos conforme descrito na Tabela 47. As amostras de cada um dos compósitos resultantes foram submetidas à água em ebulição por duas horas (conforme descrito no Exemplo 24), e observou-se que permaneceram completamente intactas, mesmo após a secagem em forno.

Tabela 47

Amostra	Partes de Adesivo Líquido misturado com 100 partes de Madeira	% Ligante em peso no compósito curado	% PMDI em peso no compósito curado	%PMDI em peso da composição do ligante total
JM505-1	14,9333	3,4222	2,2000	64,3
JM505-2	11,2344	3,5370	2,1466	60,7
JM505-3	14,7179	3,2409	2,2844	70,5
JM505-4	14,4608	3,0235	1,5235	50,4
JM505-5	15,6466	4,0179	1,9227	47,9
JM505-6	14,9333	3,4222	2,2000	64,3
JM505-7	13,9615	2,5987	1,3765	52,9
JM505-8	15,4782	3,0120	1,5289	50,8
JM505-9	20,4665	4,5378	1,6807	37,0

[00389]Estas formulações demonstram a preparação de compósitos de placa particulada curada, resistentes à umidade contendo um nível total de ligante variando de aproximadamente 2,5% em peso a 4,5% em peso do compósito curado, onde o ligante inclui uma fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água ou uma fração contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível em água e uma fração PMDI com um catalisador ótimo. O PMDI compreende de cerca de 30% a cerca de 70% (p/p) do ligante curado. A fração de PMDI compreende de cerca de 1,3% a cerca de 2,3% (p/p) do compósito curado. As placas particuladas preparadas com estes tipos de composições ligantes são unicamente capazes de suportar água em ebulição e, portanto, são extremamente resistentes à umidade.

[00390]Caso a resistência à umidade não seja um requisito para a aplicação final, os compósitos curados podem ainda ser preparados com nível total de ligante de menos do que cerca de 5% em peso do compósito curado, onde o ligante inclui

uma fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água ou uma fração contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível e uma fração PMDI com um catalisador opcional. A fração de PMDI compreende opcionalmente de cerca de 0,5% a cerca de 2,5% em peso do compósito curado.

[00391]O nível de água que pode ser usado para dispersar os ingredientes e para fabricar um compósito pode ser ajustado para a aplicação específica em virtude de controlar o % de sólidos no Componente Parte B, a proporção em peso dos ingredientes sólidos da Parte B para PMDI, e o nível de ligante total no compósito final (à base de sólidos). Dependendo do nível de água que é requerido para fabricar o compósito, o % de sólidos no Componente Parte B pode variar de cerca de 5% a cerca de 30% em peso de sólidos, ou de cerca de 9% a cerca de 20% em peso de sólidos. De forma semelhante, a proporção de sólidos de Parte B para PMDI pode variar de aproximadamente 20:1 a 1:20, e mais preferencialmente de cerca de 10:1 a 1:10; e o percentual total de ligante no compósito curado (à base de sólidos) preferencialmente pode variar de cerca de 1% a cerca de 15% em peso do compósito curado, e mais preferencialmente pode variar de cerca de 2 % a cerca de 10 % em peso.

EXEMPLO 31: Compósitos de Placa Particulada Preparados com Ligantes Adesivos Compreendendo Frações Polipeptídicas Insolúveis /Dispersíveis em água Derivados de Farelo Total de Rícino Sob uma Combinação de Condições Básicas e Ácidas

[00392]A composição polipeptídica para este Exemplo foi preparada de acordo com o procedimento fornecido abaixo.

[00393]Materiais: (1) Farelo de rícino (Jamanta Agro-Organics Limited, Mumbai, Índia); umidade 12% max, cinza 12% max, cinza+óleo insolúvel em ácido 3% max, proteína 50% mínimo; (2) água corrente (fonte municipal); (3) 50/50 (p/p) NaOH concentrado em água; (4) Ácido muriático (37% p/p HCl em água) de Chem Central, CAS 7647-01-0; 4) PPG 400 polipropilenoglicol, Mn = 400, Aldrich Chemical, CAS#

253-22-69-4.

[00394]Um reator de lote com capacidade de 60 galões (equipado com um misturador) foi carregado com 240,2 libras de uma solução a 0,978% (p/p) de NaOH em água. A temperatura do reator foi monitorada ao longo do curso da reação e observou-se que permaneceu constante em aproximadamente 21°C. Em seguida, 47,1 libras de farelo de rícino foram dispersas no reator em agitação. O pH foi verificado a cada 10 minutos de mistura e foi determinado em 13. A reação foi deixada ocorrer por 1 hora. Observou-se que a viscosidade foi qualitativamente aumentou durante este tempo, e o pH permaneceu constante (pH 13).

[00395]Após aproximadamente 1 hora de mistura sob condições básicas, 33 libras de solução ácida (1,2 M HCl) foram adicionados ao reator. Observou-se que o pH era 11,5 (neste ponto, a adição total de HCL foi de 17,46 moles, que resultou em neutralização parcial dos 26,648 moles originais de NaOH). Após aproximadamente 10 minutos de mistura, 71 libras adicionais de 1,2 M HCl foram adicionados, e observou-se que o pH diminuiu a um valor de 1,3 (isto representou uma adição de 37,57 moles de HCl, para uma adição acumulativa de 55,03 moles). Neste ponto da reação, a proporção em mole de HCl para NaOH foi de aproximadamente 2,06/1. A dispersão foi misturada sob condições ácidas por aproximadamente 30 minutos. Em seguida, 14 libras de uma solução 10% (p/p) de NaOH em água foi adicionada ao reator, o que representou uma adição de 15,875 moles de NaOH (para uma adição total cumulativa de 42,523 moles de NaOH). As adições cumulativas líquidas de HCl e NaOH equivaleram a uma proporção molar de HCl/NaOH = 1,29/1 para gerar um pH final de 4,4. Em seguida, a mistura foi coletada passando-a por uma bolsa de filtro de fibra de vidro com malha de 1. O filtrado foi lavado com quantidades copiosas de água corrente municipal (pH aproximadamente 6 a 7) para remover uma proporção grande de fração de proteína solúvel em água. A lavagem foi continuada até observada que a solução líquor-mãe amarela (extratos solúveis em água) se tornou

branca e clara em água. A dispersão resultante (fração insolúvel em água) foi gravimetricamente determinada para conter aproximadamente 19,3% em sólidos.

[00396]Finalmente PPG 400 (Aldrich Chemical, CAS 253-22-69-4) (33,6 g de PPG 400 em 7,9 libras de água foi adicionado a 38,5 libras da pasta concentrada da etapa 6 (compreendendo 7,43 libras em sólidos + 31,07 libras de água)). A mistura resultante continha 7,43 libras de componentes contendo proteína insolúvel em água/dispersível em água, aproximadamente 0,074 lbs. de PPG 400 (0,99% em peso de proteínas sólidas), e 38,97 lbs. de água. O percentual de sólidos da mistura tipo pasta resultante foi gravimetricamente determinada para ser de aproximadamente 16% em peso (15,987% em peso de extrato contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível em água mais 0,16% em peso de PPG 400).

[00397]A mistura de 16% de sólidos foi usada (em várias diluições) para dispersar PMDI em água para a preparação dos ligantes adesivos de duas partes para a produção de compósitos de placa particulada. Várias composições adesivas foram preparadas usando uma faixa de proporções de proteína/PMDI, e usando uma faixa de concentrações de mistura de dispersão conforme descrita na Tabela 48.

Tabela 48

Amostra Adesiva	Percentual de sólidos na Parte B (% fração polipeptídica insolúvel/dispersível em água em peso em água)	Parte B peso percentual (dispersão líquida)	PMDI (Parte A) peso percentual	Proporção de Fração contendo proteína /PMDI (à base de sólidos)
TPEX32-2	16	80,19	19,81	0,65
TPEX32-5	16	87,19	12,80	1,09
TPEX32-9	16	91,39	8,60	1,70
TP12-22-09-1	9	92,32	7,68	1,08

TP12-22-09-8	12	89,27	10,73	1,00
--------------	----	-------	-------	------

[00398]A fração contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível em água conforme preparado neste Exemplo demonstrou dispersar PMDI em água para cada uma das formulações descritas na Tabela 48.

[00399]As formulações na Tabela 48 foram usadas para preparar compósitos de placa particulada usando os procedimentos de mistura conforme descrito no Exemplo 24. As condições de prensagem para cura dos compósitos foram semelhantes às usadas no Exemplo 24. Cada uma das amostras foi prensada usando uma temperatura de rolos de 205°C por um tempo total de pressão de 15 minutos. Em um caso, uma amostra adicional (TPEX32-2) foi prensada na mesma temperatura de rolo por um tempo total de pressão de 3,3 minutos. Termopares foram colocados nos compósitos durante o ciclo de pressão para monitorar a temperatura atual do compósito a granel. Estes dados mostraram que a temperatura real do compósito atingiu 100°C em t = 3 minutos, e permaneceu estável em aproximadamente 105°C até t = 10 minutos, neste ponto a temperatura diminuiu lentamente para um máximo de cerca de 118°C (próximo ao fim do ciclo mais longo de pressão em t = 15 minutos).

[00400]Os adesivos molhadas foram misturados com as partículas de madeira em várias proporções para gerar as composições do compósito conforme descritas na Tabela 49. Amostras de cada um dos compósitos resultantes foram submetidas à água em ebulição por duas horas (conforme descrito no Exemplo 24), e observou-se que permaneceram completamente intactos mesmo após a secagem em forno. Mesmo a amostra que foi prensada por um tempo de prensagem de 3 minutos permaneceu intacta (amostra TPEX32-2).

Tabela 49

Amostra	Partes de Líquido	% Ligante em peso no	% PMDI em peso no	% PMDI em peso da
---------	-------------------	----------------------	-------------------	-------------------

	Adesivo Misturadas com 100 partes de Madeira	compósito curado	compósito curado	composição total do ligante
TPEX32-2	11,23	3,54	2,15	60,7
TPEX32-5	15,65	4,02	1,92	47,7
TPEX32-9	20,47	4,54	1,68	37,0
TP12-22-09-1	12,76	2,00	0,96	48,0
TP12-22-09-8	12,41	2,59	1,30	50,2

[00401]Estas formulações demonstram a preparação de compósitos de placa particulada contendo um nível de ligante total variando de aproximadamente 2% em peso a 4,5% em peso do compósito curado, onde o ligante incluir uma fração contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível em água e uma fração PMDI, onde o PMDI compreende entre aproximadamente 10% e 65% em peso do ligante curado, e onde a fração PMDI compreende entre aproximadamente 0,9% e 2,2% em peso do compósito curado. Placa particuladas preparados com estes tipos de composições ligantes são unicamente capazes de resistir a água em ebulição e, portanto, são extremamente resistentes a umidade. De forma semelhante, os compósitos resistentes à umidade podem ser preparados com um nível total de ligante variando de aproximadamente 1,2% em peso a 2,5% em peso do compósito curado, onde o ligante compreende uma fração contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível em água e uma fração PMDI, e onde a fração PMDI compreende entre aproximadamente 0,3% e 1,1% em peso do compósito curado.

EXEMPLO 32: Placa Particulada Preparada com Ligantes Adesivos Compreendendo Polímero de Latex Junto com Frações Polipeptídicas Insolúveis /Dispersíveis em água Derivados de Farelo Total de Rícino (Combinação de Condições Básicas e Ácidas)

[00402]Compósitos de Placa particulada foram preparados usando PMDI

junto com a composição contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível em água que foi empregada no Exemplo 31 (dispersão 16% em sólidos). Adicionalmente, um polímero EVA látex/emulsão foi usado para demonstrar que as composições ligantes podem ser opcionalmente preparadas com componentes/aditivos adicionais. Uma vantagem particular dos polímeros de látex é que facilitam a preparação de dispersões de Parte B com percentuais mais altos de ingredientes sólidos dispersados. Isto pode servir para reduzir a quantidade de água que é necessária durante a fabricação de compósitos, enquanto mantendo simultaneamente as viscosidades das dispersões equivalentes ou reduzidas, e níveis de ligantes mais altos ou equivalentes nos compósitos curados. A desvantagem de muitos polímeros de látex é que são incapazes de dispersar PMDI em água para si próprios. No entanto, quando um polímero de látex é combinado com uma dispersão contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível em água, os materiais trabalham junto para gerar dispersões que podem não somente ter percentuais mais altos de sólidos dispersos em viscosidades equivalentes ou inferiores, apresentam também a capacidade única de estabilizar as dispersões de PMDI em água. Esta função de estabilização de PMDI é unicamente facilitada pela presença da composição contendo polipeptídeo insolúvel /dispersível em água.

[00403]As várias formulações usadas neste Exemplo são estabelecidas na Tabela 50. A combinação de EVA de látex com a fração contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível facilitou a formação de dispersões de PMDI estáveis em água (a separação de fase macroscópica de PMDI não foi observada, mesmo após as misturas ficarem por mais de uma hora sob condições estáticas). As amostras JM539-8 and JM541-1 foram preparadas com PMDI que continha 0,1 de phr de catalisador acetilacetato de ferro.

Tabela 50

Amostra Adesiva	Percentual de sólidos	Peso úmido de	Peso úmido	Parte B	PMDI (Parte	Proporç ão

	totais na Parte B (% fração polipeptídica insolúvel/dispersível em água mais EVA em peso em água)	dispersão polipeptídica insolúvel/dispersível em água (12% de sólidos)	de látex de EVA	Total % (dispersão contendo proteína + látex de EVA)	A) peso percentual	(EVA+ Fração de Proteína)/PMD I (à base de sólidos)
JM-539-2 (TP12-22-09-2)	17,1	81,94	9,10	91,04	8,96	1,74
JM539-5 (TP12-22-09-5)	20,0	81,41	15,15	96,56	3,44	5,61
JM-539-8 (TP12-22-09-8)	12,0	89,28	0	89,28	10,72	1,00
JM-541-1 (TP12-22-09-1)	15,0	84,41	5,28	89,69	10,31	1,31

[00404]As formulações na Tabela 50 foram usadas pra preparar compósitos de placa particulada usando a os procedimentos de mistura conforme descritos nos Exemplos 24 e 31. As condições de prensagem para curar os compósitos foram semelhantes aos usados nos Exemplos 24 e 31. Cada uma das amostras foi prensada usando uma temperatura de rolo de 205°C por um tempo total de prensagem de 15 minutos. Os adesivos molhados foram misturados com as partículas de madeira em várias proporções para gerar as composições do compósito curado conforme descrito

na Tabela 51.

Tabela 51

Amostra	Partes de Adesivo Líquido misturada com 100 partes de madeira	% PMDI em peso No compósito curado	% fração polipeptídica em peso no compósito curado	% EVA em peso no compósito curado	% ligante total no compósito curado	% PMDI em peso do ligante total na composição do ligante	% EVA em peso da composição total do ligante	% adição de água
JM-539-2 (TP12-22-09-2)	12,99	1,13	1,24	0,72	3,09	36,51	23,39	9,5
JM539-5 (TP12-22-09-5)	12,65	0,42	1,20	1,17	2,79	15,14	41,93	9,5
JM-539-8 (TP12-22-09-8)	12,41	1,30	1,29	0	2,59	50,0	0	9,5
JM-541-1 (TP12-22-09-1)	13,53	1,35	1,33	0,44	3,12	43,37	13,99	10,0

[00405] Amostras de cada um dos compósitos resultantes foram submetidas à água em ebulição por duas horas (conforme descrito no Exemplo 24), e observou-se que permaneceram completamente intactas, mesmo após secagem em forno. As

densidades dos compósitos resultantes após ebulição são fornecidas na Tabela 52.

Tabela 52

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Densidade (lb/ft ³)
JM-539-2 (TP12-22-09-2)	0,3858	24,09
JM539-5 (TP12-22-09-5)	0,3770	23,54
JM-539-8 (TP12-22-09-8)	0,3852	24,05
JM-541-1 (TP12-22-09-1)	0,3753	23,43

[00406]Estas formulações demonstram a preparação de compósitos de placa particulada curados resistentes a umidade contendo um nível total de ligante variando de cerca de 2,5% a cerca de 3,1% em peso do compósito curado, onde o ligante compreende uma fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água ou uma fração contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível em água, um polímero de látex opcional, e uma fração PMDI com catalisador opcional. O PMDI compreende de cerca de 5% a cerca de 65% em peso do ligante curado e de cerca de 0,3% a cerca de 2% em peso do compósito curado.. O látex de polímero opcional é um polímero de látex EVA que compreende de cerca de 0% a cerca de 45% em peso do ligante curado e de cerca de 0% a cerca de 1,2% em peso do compósito curado.

[00407]Placas particuladas preparadas com estes tipos de composições ligantes são capazes de resistir à água em ebulição e, portanto, são extremamente resistentes a umidade. De maneira semelhante, os compósitos resistentes à umidade podem ser preparados com um nível total de ligante variando de cerca de 1,2 % a cerca de 2,5 % em peso do compósito curado. O ligante compreende uma fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água ou uma fração contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível em água, uma fração de látex de polímero opcional, e uma fração de PMDI com catalisador opcional. A fração de PMDI compreende de cerca de 0,1% a cerca de 1,1% em peso do compósito curado.

[00408]Considerações de formulação semelhante também se aplicam à

fabricação e produção de compósitos de madeira compensada. Por exemplo, as montagens de madeira compensada curada resistente à umidade podem ser laminadas com níveis de adesivo na linha de adesão que variam de aproximadamente 0,008 libras/ft.² até aproximadamente 0,056 libras/ft.², onde o adesivo compreende uma fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível ou uma fração contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível, uma fração de polímero de látex opcional, e uma fração PMDI com um catalisador opcional. O PMDI compreende entre aproximadamente 20% e 70% em peso do adesivo curado. O polímero de látex opcional compreende de cerca de 0% a cerca de 45% em peso do ligante curado. É esperado que os compósitos de madeira compensada preparados com estes tipos de adesivo sejam capazes de resistir à água em ebulição e, portanto, serão extremamente resistentes à umidade.

[00409]Embora o látex de EVA usado neste Exemplo aumente efetivamente o % de sólidos do Componente Parte B, outros tipos de aditivos podem ser usados bem como, incluindo tipos dispersíveis em água bem como tipos de aditivos solúveis em água. Aditivos solúveis em água podem incluir compostos com hidroxil funcional ou amina funcional que são capazes de reagir com PMDI como glicerina, ureia, propilenoglicol, polipropilenoglicol, polietilenoglicol, trimetilol propano e seus adutos, etc.; e as frações polipeptídicas solúveis em água que são obtidas pelo processo estabelecido na Figura 2. O nível máximo tolerável de uma fração polipeptídica solúvel em água será ditado pela estabilidade da dispersão resultante do curativo (por exemplo, PMDI), e em segundo lugar pela resistência resultante a umidade do compósito (conforme ditado pelos requisitos de uso final).

[00410]Deve ser contemplado que é possível usar misturas de polipeptídeos ou composições contendo polipeptídeos insolúveis em água/dispersíveis em água que foram derivados de diferentes tipos de plantas (por exemplo, derivados de misturas de fontes de plantas diferentes como soja, canola, e rícino, e em qualquer

combinação).

EXEMPLO 33: Dispersão de Óleo em Água Com uma Fração de Proteína Isolada Insolúvel em água/Dispersível em Água de Proteína de Soja Digerida

[00411]Os materiais de proteína para este Exemplo foram os mesmos que aqueles que foram usados no Exemplo 25. Vários dos Exemplos previstos demonstraram a capacidade única de uma fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água em dispersar PMDI em água. Para demonstrar a generalidade deste achado, uma dispersão óleo-em-água foi preparada com uma composição polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água que foi isolada de uma proteína de soja digerida. A fração isolada dispersível em água foi dispersa em água em um nível de 16,59% de sólidos, e 1 grama de dispersão tipo pasta resultante foi pesada em um pequeno frasco de vidro. Em seguida, 0,2 gramas de óleo de motor Castrol Syntec, 5W-50 foi adicionado, e a mistura foi agitada com uma espátula. A mistura resultante foi um creme muito homogêneo. O creme permaneceu homogêneo após uma hora. Na etapa seguinte, 0,3 gramas adicionais de óleo de motor foram adicionados para trazer a quantidade total de óleo de motor para 0,5 gramas. A viscosidade aumentou levemente, mas a mistura permaneceu muito homogênea. A amostra foi verificada 15 dias após a mistura e não foi observada nenhuma separação de fase. Por outro lado, nem o extrato solúvel em água da soja digerida, nem a própria soja digerida foram capazes de estabilizar uma dispersão de óleo-em-água.

EXEMPLO 34: Dispersão de Óleos em Água Usando uma Composição Polipeptídica Insolúvel em água/Dispersível em água

[00412]Este Exemplo demonstra ainda que uma fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água pode ser usada para dispersar um amplo espectro de óleos em água.

[00413]Uma fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água foi isolada a partir de rícino digerido com enzima (lote 5-108) usando os procedimentos

de isolamento conforme relatados no Exemplo 20 (o procedimento para digestão por enzima é dado no Exemplo 6). As características de fragmentação de peso molecular MALDI da fração isolada são fornecidas no Exemplo 28 (Tabela 44). As características de absorção por espectroscopia em FTIR de estado sólido para a fração polipeptídica isolada insolúvel em água/dispersível se conformam com as descritas nas Figuras 6, 7, 9, 10, 11, 14, 16, 18, 19, 20, e 21 (amida-I faixa de absorção: $1620-1632\text{ cm}^{-1}$; faixa de absorção de amida-II: $1514-1521\text{ cm}^{-1}$). As características de RMN para estado de solução bidimensional acoplada de próton-nitrogênio para a fração polipeptídica isolada insolúvel em água/dispersível se conforma com aquelas descritas no Exemplo 38 (dois aglomerados de nitrogênio protonados envelopados por limites de deslocamento químico de ^{15}N em aproximadamente 86,2 ppm e 87,3 ppm; e com limites de deslocamento químico de ^1H em aproximadamente 7,14 e 7,29 ppm para o primeiro aglomerado; e em aproximadamente 6,66 e 6,81 ppm para o segundo aglomerado).

[00414]Surpreendentemente, frações polipeptídicas insolúveis em água/dispersíveis em água com estas características espectrais (diferente de suas contrapartes solúveis em água) apresentam a capacidade única de emulsificar e estabilizar dispersões de óleo em água e água em óleo. Esta capacidade única de dispersar óleo é observada com composições polipeptídicas insolúveis em água/dispersível em água que são extraídas e isoladas de múltiplas fontes, incluindo, entre outras (1) farelos totais ou isolados de proteína de soja, canola, ou rícino que são extraídos de seus componentes polipeptídicos solúveis em água em ou próximo de condições de pH neutro; (2) farelos totais ou isolados de proteína de soja, canola ou rícino que são submetidos a hidrólise catalisada por base seguida de adição ácida e extração subsequente de componentes polipeptídicos solúveis em água; (3) farelos totais ou isolados de proteína de soja, canola ou rícino que são submetidos a hidrólise catalisada por ácido seguida por adição de base e extração subsequentes de seus

componentes polipeptídicos solúveis em água; (4) farelos totais ou isolados de proteína de soja, rícino, ou canola que são submetidos a combinações de hidrólise catalisada por base com digestão de enzima seguida pela adição de ácido e extração subsequente de componentes polipeptídicos solúveis em água.

[00415]Deve ser entendido que a estabilização de uma dispersão/emulsão óleo-em-água ou água-em-óleo depende de vários fatores incluindo, entre outros, a presença ou ausência de uma entidade estabilizadora como um surfactante ou um dispersante; a natureza do óleo (ou seja, sua polaridade, hidrofiliabilidade, hidrofobicidade, parâmetro de solubilidade, etc.); a natureza do surfactante ou dispersante (ou seja, valor HLB, características de carga, peso molecular, solubilidade em água, solubilidade em óleo, etc.); a força iônica da fase de água; a presença ou ausência de aditivos e impurezas nas fases oleosa ou aquosa; a concentração do óleo (ou seja, seu percentual em peso de água); e a concentração da entidade estabilizante. Deve ser também entendido que a eficiência de uma entidade estabilizadora (uma "entidade estabilizadora" é um dispersante, um emulsificante, um surfactante, ou uma composição polipeptídica insolúvel em água/dispersível da presente invenção) é ainda julgada de acordo com sua capacidade de estabilizar uma emulsão por um período de tempo especificado (ou seja, para prevenir uma separação de fase macroscópica de componentes imiscíveis óleo e água sob condições de cisalhamento ou estáticas).

[00416]Na presente invenção, a composição polipeptídica insolúvel em água /dispersível em água é mais eficiente quando está isolada em sua forma pura (ou seja, é capaz de estabilizar a maior parte do óleo em água quando está fracionada dos isolados de proteína ou dos isolados de proteína digerida conforme observado acima, onde substancialmente todos os componentes solúveis em água e componentes não-proteína foram removidos). No entanto, dispersões estáveis em óleo-em-água ou água-em-óleo podem ser facilitadas quando a composição polipeptídica insolúvel em

água/dispersível em água é misturada com impurezas, incluindo componentes solúveis (por exemplo, frações de proteína solúveis em água), e componentes não-proteína (por exemplo, açúcares, celulósicos) como aqueles que podem estar presentes em extratos obtidos de farelos totais digeridos ou parcialmente digeridos (vide Exemplos 26, 30, 33, e 37).

[00417]Vários dos Exemplos anteriores demonstraram a capacidade única de uma fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em dispersar PMDI em água. Para demonstrar a generalidade deste achado, várias dispersões óleo-em-água foram preparadas com uma composição polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água que foi isolada de uma proteína de rícino digerida. A fração insolúvel em água/dispersível em água foi isolada como uma dispersão tipo pasta água. A pasta foi diluída com água para 16% de sólidos, e separadamente para 14% de sólidos. Na etapa seguinte, alíquotas de 3 gramas de cada pasta foram separadamente pesadas em béqueres plásticos de 15 mL. Em seguida, alíquotas de óleos mostradas na Tabela 53 foram separadamente adicionadas à alíquotas em pasta em uma proporção de 1 parte de óleo para 1 parte de sólido de composição polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água baseado em peso (20 misturas no total). As misturas foram agitadas manualmente com uma espátula, e observou-se que formaram cremes homogêneos. Os cremes permaneceram homogêneos sem sinais visíveis de separação macroscópica de fase por períodos prolongados após mistura incluindo períodos variando de 1 minuto após mistura, 5 minutos após mistura, 10 minutos após mistura, 15 minutos após mistura, 30 minutos após mistura, 1 hora após mistura, e 2 horas após mistura. Em contraste, o extrato análogo solúvel em água do rícino digerido foi incapaz de estabilizar dispersões nos óleos em água.

Tabela 53

Tipo de óleo	Fonte
PMDI	Rubinate-M de Huntsman Corporation
Óleo Mineral	Drakeol 35 de Penreco

Óleo de soja	RBD de ADM Processing Co.
Óleo de Motor	Castrol Syntec, 5W-50
Óleo de rícino	Óleo de rícino prensado Incolor de Alnor Oil Company, Inc.
Dibutil ftalato	99% de Acros
Óleo de soja epoxidado	De Aldrich
Triglicerídeo caprílico	Neobee M-5 de Stepan Co.
Óleo de eucalipto	De Aromas Unlimited
Tributil o-acetilcitrato	98% de Aldrich

[00418]A capacidade única para a composição polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água de estabilizar dispersões de óleo-em-água ou água-em-óleo é não somente útil em aplicações adesivas, como é útil para qualquer aplicação onde a estabilização da dispersão é importante incluindo operações de recuperação de óleos (por exemplo, derramamento de óleo, perfuração de petróleo e sequestro subterrâneo), aplicações cosméticas, aplicações farmacêuticas, aplicações alimentícias, aplicações como aditivo de polímero, e aplicações de processamento de polímero.

[00419]A lista acima de óleos não tem a intenção de ser limitante. Pelo contrário, tem a intenção de ilustrar a capacidade geral de fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água de estabilizar emulsões de água-em-óleo ou óleo-em-água. Como tal, deve ser contemplado que muitos outros tipos de óleos não incluídos nesta lista podem ser de forma semelhante emulsificados e estabilizados em água com uma entidade estabilizante que compreende a fração polipeptídica preferencial insolúvel em água/dispersível em água da presente invenção.

As composições de proteína não enriquecidas para as frações insolúveis em água/dispersíveis em água são incapazes de dispersar óleos. For exemplo, uma dispersão de 16 % em sólidos de um isolado de proteína de soja, Lote 5-81, (isolado de proteína de soja SOLPRO 958® Solbar Industries Ltd, POB 2230, Ashdod 77121,

Israel; conteúdo de proteína de aproximadamente 90%) foi preparada adicionado 32 gramas de isolado de proteína de soja a 168 gramas de água em um pH de aproximadamente 4 a 6 (JM-570-1). Sete alíquotas de 10 gramas de JM-570-1 foram pesadas em béqueres descartáveis de 20 mL. Uma alíquota de 10 gramas continha 1,6 gramas de isolado de proteína de soja e 8,4 gramas de água. Sete óleos diferentes (a saber, PMDI, óleo mineral, óleo de soja, óleo de motor, óleo de rícino, dibutil ftalato e óleo de soja epoxidizado, vide Tabela 53) foram adicionados separadamente em uma proporção p/p de 1 parte de óleo para 1 parte de sólidos de proteína (1,6 gramas de óleo foram adicionados a cada alíquota de 10 gramas). As misturas foram agitadas manualmente com uma espátula. Observou-se que nenhum dos óleos foi dispersível na dispersão 16% de sólidos do isolado de proteína de soja.

[00420]Em um experimento separado, o isolado de proteína de soja foi lavado com água (pH de aproximadamente 6 a 7) e foi centrifugado para remover e descartar o sobrenadante (a fração polipeptídica solúvel em água). A mistura tipo pasta remanescente (a fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água; cerca de 16% de sólidos em água) foi então usada em um experimento análogo para dispersar os mesmos óleos. Todos os óleos foram dispersos com sucesso em uma proporção de 1/1 p/p do óleo para os sólidos sem sinal visível de separação macroscópica de fase. Isto demonstra que a fração polipeptídica insolúvel em água /dispersível em água pode ser isolada do isolado de proteína de soja após lavagem para remover o componente solúvel em água.

EXEMPLO 35: Composições Termoplásticas Compreendendo Frações Polipeptídicas Insolúveis em água/Dispensíveis em água Derivadas de Rícino Digerido

[00421]Este Exemplo ilustra o uso de uma composição polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água na preparação de materiais termoplásticos. Ao fazê-lo, uma fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água pode ser usada isolada (isolado e seco) ou em combinação com outros materiais. Em um experimento, um pó seco de uma composição contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível em água (rícino digerido com enzima) foi usado para preparar uma mistura

termoplástica com polivinilcloreto (PVC).

[00422]O rícino digerido foi preparado conforme descrito no Exemplo 6 (continha aproximadamente 50/50 p/p da fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água junto com uma fração solúvel em água). Embora as misturas termoplásticas possam de maneira concebível serem preparadas por qualquer um dos muitos métodos (por exemplo, mistura por fusão via extrusão, mistura a seco seguido por mistura Banbury, *calendering*, etc.), a capacidade única de uma fração insolúvel em água/dispersível em água em dispersar um óleo provou ser vantajosa na preparação de um plastisol, conforme uma abordagem de processamento de plastisol que foi usada na presente ilustração.

[00423]As formulações mostradas na Tabela 54 foram misturadas para gerar uma dispersão plastisol líquida estável. Pequenas alíquotas de 6,5 g das dispersões foram pesadas em recipientes de alumínio, e foram subsequentemente fundidas a 180°C por 15 minutos em um forno de gravidade estática para gerar pucks termoplásticos sólidos e flexíveis.

Tabela 54

Material	25- 1	25- 2	25- 3
PVC (Geon 120, series 120x400, DP = 1270)	100	100	100
Dibutilftalato (DBP, Acros)	80	80	181
Óleo de soja epoxidado (ESO, Aldrich)	8	8	1.23
Estearato de cálcio /estearato de zinco (separadamente de Aldrich, misturados 50/50 p/p)	2	2	0.77
Rícino digerido lote 5-110C	30	0	100

[00424]Em um segundo experimento, uma fração polipeptídica isolada e seca insolúvel em água/dispersível em água (extraída e seca de rícino digerido com os componentes solúveis em água removidos) foi misturada com glicerina em uma

proporção de peso de aproximadamente 1/1 para gerar uma mistura de pós seca. Misturas de pós secos deste tipo podem ser preparados de forma convencional com outros líquidos, incluindo, entre outros, plastificantes como dibutilftalato e tributilacetilcitrato, propanodiol, polipropilenoglicol, óleo de soja, óleo de rícino, óleo de linhaça, e semelhantes. Uma vez formado, uma mistura seca deste tipo pode ser usada de forma concebível em um número de maneiras para fabricar objetos materiais, filmes, folhas, etc. As misturas secas podem de forma concebível ser peletizadas, termoformadas e/ou misturadas com outros materiais para fabricar vários objetivos para uma variedade de usos.

[00425]No presente Exemplo, a mistura seca compreendendo aproximadamente 50/50 (p/p) de glicerina com a fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível foi subsequentemente misturada com água em uma proporção de 0,5/1 (p/p) para gerar uma dispersão líquida. A dispersão foi então coberta com uma lâmina de vidro e foi em seguida seca em forno a 150°C por 17 minutos para gerar um filme. O filme translúcido resultante demonstrou ser rígido e resistente à umidade.

[00426]Em outro experimento, uma mistura seca 1/1 (p/p) de glicerina com a fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível foi espalhada sobre uma lâmina de vidro e sobre uma folha de alumínio, e foi em seguida aquecida em um forno a 150°C por 30 minutos. O filme resultante demonstrou ser translúcido, rígido e resistente a umidade.

EXEMPLO 36: Compósitos de Fibra de Vidro Preparados a partir de Uma Fração contendo Polipeptídeo Insolúvel em água/Dispersível em água Derivado de Farelo Total de Rícino

[00427]Os adesivos da presente invenção podem ser usados como ligantes para a preparação de tapetes de fibra bem como ligantes reforçados para compósitos de fibra.

[00428]Neste Exemplo, os compósitos de fibra de vidro foram preparados

usando PMDI junto com a mesma composição contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível em água que foi empregada no Exemplo 31 (dispersão com 16% de sólidos em água derivada de farelo de rícino). A composição contendo polipeptídeo foi diluída com água (pH 6 a 7) de 16% em sólidos a 12% em sólidos, e foi então misturada com PMDI para gerar a composição homogeneamente dispersa TP 12-22-09- 8 (vide Tabela 48 no Exemplo 31).

[00429]Uma quantidade de 50 g de tiras de fibra de vidro E picadas (Advantex™ 983- 10C sized E-glass de Owens Corning, 10-13 micrometros de diâmetro, picadas a comprimento nominal de 4 mm) foi pesada em um béquer de plástico. Em seguida, 58,3 g da fórmula de ligante TP12-22-09-8 fora misturados com as fitas usando uma espátula para gerar uma pasta final e em seguida a mistura foi gentilmente amassada com a mão para conseguir umidificação vigorosa das fibras. A mistura resultante foi nominalmente compreendida de 50 partes em peso de fibra de vidro, 6,25 partes em peso de PMDI, 6,25 partes em peso de composição contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível, e 45,8 partes de água (o conteúdo teórico do ligante no compósito curado foi objetivado como sendo 20% em peso). A mistura foi removida do béquer e foi emaranhada manualmente sobre uma seção de 8 polegadas quadradas de papel de suporte tratado com silicone. O tapete úmido (aproximadamente 3 mm de espessura) foi coberto com uma segunda peça de suporte revestido com silicone, e foi prensado em uma prensa Carver para um tempo de parada de 10 minutos usando temperaturas dos rolos de 200°C, e 700 libras de pressão (aproximadamente 11 psi).

[00430]O compósito curado foi qualitativamente observado como rígido e duro (espessura média = 0,018 cm, densidade aproximada = 7 a 10 g/cm³). Para ilustrar a resistência à umidade do compósito, uma amostra de 2,5 g do tapete foi colocada em um béquer de 30 mL de água e foi submerso por um período de sete dias a 23°C. Não houve evidência visual de desintegração/deterioração durante o período todo do teste.

Além disso, quando a amostra foi removida da água, observou-se que permaneceu intacta e qualitativamente rígida/dura. A amostra foi seca com uma toalha de papel e observou-se o peso de aproximadamente 2,9 g dentro de meia hora da remoção da água, e retornou ao seu peso original em 6 horas.

[00431]Em um segundo experimento, um compósito de madeira laminada foi preparado através de laminação de seções de 3"x3" do tapete de fibra de vidro curado do presente exemplo (observado acima) em ambos os lados de um espécime de placa particulada de 3"x3" que foram preparados com a mesma composição de ligante TP12-22-09-8 (número da amostra JM539-8, contendo 2,59% de ligante em peso conforme descrito no Exemplo 32, Tabela 50). A formulação TP 12-22-09- 8 foi também usada como adesivo para aderir o compósito de fibra de vidro às folhas de tapete da a ambas as faces da placa particulada. Aproximadamente 2,5 g da composição adesiva úmida foram espalhadas sobre uma superfície da placa particulada, e uma folha do tapete de fibra de vidro curado foi afixado em cada lado. A construção de 3 camadas foi prensada em uma prensa Carver por um tempo de parada de 10 minutos sob aproximadamente 1100 libras de pressão (aproximadamente 122 psi) com temperaturas de rolo ajustadas em 205°C.

[00432]O compósito laminado resultante foi qualitativamente observado como plano, e dimensionalmente estável após imersão em água por 24 horas a 23°C. Compósitos laminados deste tipo podem ser usados em aplicações de construção onde a estabilidade dimensional e a resistência à umidade são importantes (por exemplo, pavimentação).

[00433]Adicionalmente ao tipo de compósito laminado observado acima, também é possível preparar compósitos compreendendo misturas de fibras com outros materiais. Um exemplo particularmente útil deste tipo de compósito inclui um compósito de placa particulada compreendendo adesivos da presente invenção como ligante (por exemplo, fórmula TP12-22-09-8) onde uma fração de madeira de móvel

(variando de cerca de 0,1% a 10% em peso) é substituída com outros tipos de fibras (por exemplo, fibras de vidro conforme usado neste exemplo). Embora a placa particulada conforme descrita nos exemplos anteriores já tenha estabilidade dimensional superior quando comparada à placas convencionais preparadas com ligantes UF e PF convencionais, a incorporação de outros tipos de fibras pode melhorar a estabilidade dimensional em um grau ainda maior, facilitando, assim, a criação de compósitos com graus ainda maiores de resistência a umidade. É contemplado que tais compósitos poderiam ser particularmente úteis na pavimentação, armação de telhados, bancadas e em outras aplicações que requerem resistência superior a umidade. Compósitos deste tipo (com ou sem reforço de fibra) podem ainda ser moldados por compressão durante a etapa de cura para formar impressões dimensionais de modo a apresentarem-se úteis nas aplicações como painéis de tapume, ladrilhos, azulejos, etc.

EXEMPLO 37: Adesivos Derivados de Farelo de Canola

[00434]A composição contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível em água para este Exemplo foi preparada sob condições básicas (seguido pela adição de ácido e extração subsequente de componentes polipeptídicos solúveis em água) usando os materiais e procedimentos conforme descritos nos Exemplos 29 e 30, exceto que o farelo de rícino foi substituído por farelo de canola.

[00435]O farelo total de canola (Farelo de Canola MA Viterra 00200, relatado como contendo aproximadamente 37% de proteína em peso, obtido de Viterra Canola Processing, Ste Agatha, MB) foi disperso em uma solução 1,0% de hidróxido de sódio, e foi em seguida misturado com uma solução 1 M HCl até um valor final de pH de aproximadamente 4 a 5. A dispersão foi em seguida centrifugada e lavada com água (pH de aproximadamente 6 a 7) para remover os componentes solúveis em água (gerando uma mistura tipo pasta compreendendo aproximadamente 16% de sólidos em peso). A mistura 16% de sólidos, compreendendo a fração contendo polipeptídeo

insolúvel em água/dispersível, foi usada em um teste subsequente para dispersar PMDI, e em seguida para preparar o compósito de placa particulada. O sobrenadante da etapa de lavagem (a fração contendo polipeptídeo solúvel em água) foi coletado e retido para fins de comparação.

[00436]Para avaliar a dispersibilidade de PMDI, a mistura de 16% em sólidos (a fração contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível em água) foi diluída com água em pH neutro para 12% de sólidos. PMDI (Contendo 1 phr de FeAcAc dissolvido) foi em seguida misturada com a dispersão contendo proteína em uma proporção em peso de 1 parte de PMDI para 1 parte de mistura de sólidos a base de peso (esta mistura é referenciada aqui como Fórmula 37-1); Esta mistura foi proporcionalmente idêntica à formulação TP12-22-09-8 na Tabela 48). Observou-se que o PMDI rapidamente se dispersou na fase aquosa da mistura sem sinal visível de separação de fase de PMDI (período de observação de 2 horas).

[00437]Em um experimento análogo, uma solução de 12% em sólidos compreendendo a fração contendo polipeptídeo solúvel em água foi misturada de forma semelhante com PMDI (contendo 1 phr de FeAcAc dissolvido) em uma proporção em peso de 1 parte de PMDI para 1 parte de sólidos baseado em peso (Fórmula 37-2). Diferentemente, a mistura que foi preparada com a fração contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível em água (Fórmula 37-1), a mistura compreendendo a fração polipeptídica solúvel em água (Fórmula 37-2) foi incapaz de dispersar PMDI, e observou-se que a mistura imediatamente separou de fase.

[00438]Usando os procedimentos conforme relatados no Exemplo 31, o espécime de placa particulada compreendendo 2,59% de ligante em peso em seu estado seco-curado foi preparado usando a Fórmula 37-1 como o ligante (a composição do compósito de placa particulada resultante foi proporcionalmente análoga à amostra TP12-22-09-8 conforme reportado na Tabela 49, exceto que o farelo de rícino foi substituído pelo farelo de canola como a fonte para a fração

contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível em água). A densidade do compósito placa resultante foi medida como 43,2 lbs/pé cúbico. A amostra foi cortada do compósito placa e foi submetida à água em ebulição por duas horas (conforme descrito nos Exemplos 24 e 30). Observou-se que permaneceu completamente intacta, mesmo após secagem em forno.

[00439]Como observado nos Exemplos anteriores com outros produtos derivados de planta, o grau mais alto de resistência à umidade e o grau mais eficiente de dispersão de PMDI é alcançado quando o componente “Parte B” compreende substancialmente componentes polipeptídeos todos insolúveis em água/dispersíveis em água, ou componentes contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível em água (em outras palavras, o componente polipeptídeo insolúvel em água/dispersível pode estar presente junto com outros componentes insolúveis em água como componentes celulósicos que permanecem quando o farelo total é usado como material de partida). No entanto, a presença de componentes polipeptídeos solúveis em água pode ainda ser tolerada enquanto que a dispersibilidade de PMDI não é afetada de forma adversa, e enquanto o artigo final tem resistência suficiente à umidade para a aplicação final de uso. Por exemplo, compósitos podem ser preparados com Componentes Parte B compreendendo misturas de componentes polipeptídicos insolúveis em água/dispersíveis com componentes polipeptídeo solúvel em água em proporções de peso variando de cerca de 30/70 a 99/1, reconhecendo que o limite inferior para o componente polipeptídeo insolúvel em água/dispersível será ditado pela estabilidade de dispersão, e pelo desempenho no uso final (por exemplo, resistência a umidade). Uma faixa mais preferencial é de 50/50 a 99/1, e ainda mais preferencial de 60/40 a 99/1, e mais preferencial é maior do que 90/10.

EXEMPLO 38: Espectro de Correlação de RMN de Próton de Nitrogênio Bidimensional e Caracterização de uma Fração Polipeptídica Insolúvel em água/Dispensível em água

[00440]A fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água do rícino digerido (lote 5-83 conforme preparada no Exemplo 6) foi lavada e coletada com água (pH 6 a 7) conforme relatado no Exemplo 20, e foi em seguida deixada para secagem a ar a 23°C. O pó seco foi dissolvido em d6-DMSO (6,8% em peso) para gerar uma solução vermelha homogênea (Amostra A). Uma alíquota do rícino digerido seco conforme preparado foi também dissolvida em d6-DMSO (8% em sólidos em peso) para gerar uma solução vermelha homogênea comparativa (Amostra B). Como observado nos Exemplos anteriores, análises de FTIR de estado sólido dos mesmos pós secos revelou diferenças distintas em ambas regiões de estiramentos de N-H e de carbonila do espectro de FTIR de estado sólido. Estas diferenças nos espectros foram atribuídas às diferenças nos ambientes de ligação para as frações polipeptídicas N-H, possivelmente resultando de diferenças na estrutura secundária e terciária. Uma das diferenças específicas envolveu um deslocamento de comprimentos de onda inferiores para a banda de amida-I carbonila na fração insolúvel em água/dispersível em água. Para caracterizar melhor estes tipos de diferenças, uma técnica de RMN bidimensional foi empregada para caracterizar um subconjunto muito específico de núcleos atômicos ligados, chamados de prótons ligados a nitrogênios.

[00441]As amostras foram dissolvidas em DMSO-d6 e foram colocadas em tubos de 5 mm de RMN. Todos os espectros de ¹H RMN foram registrados em um espectrômetro Varian INOVA 750 MHz equipado com um HCN-PFG (gradiente de campo pulsado) de ressonância tripla Cryo Probe a 30°C. Para espectro unidimensional (1D) ¹H RMN, uma janela espectral de 10000 Hz foi usada com um tempo de aquisição de 3 segundos e retardo de relaxamento de 5 segundos. Os sinais do espectro foram ponderados para 16 transitórios usando uma profundidade de pulso de próton de 90° de 8,6 microssegundos. Os dados espectrais foram zerados em 132k pontos e foram processados com amplitude de linha de 1 Hz, em seguida a base

corrigida e referenciada a um pico de solvente interno de DMSO-d6 em 2,50 ppm antes de integrar e plotar.

[00442]Os dados da fase sensível bidimensional (2D) ^1H - ^{15}N gradiente-HSQC (coerência de quantum simples heteronuclear) foram coletados com 2048 pontos de aquisição na dimensão F2 e 768 pontos na dimensão F1 (profundidade de pulsos de 90° de 6,3 microssegundos, e 33,5 microssegundos foram usados para próton e nitrogênio, respectivamente) 48 transientes foram coletados para cada aumento, com um retardo de repetição de 1,2 segundos e tempo de aquisição de 0,124 segundos com desacoplamento GARP durante a aquisição. Os dados adquiridos foram processados com ponderação *sine bell* e zerado até 8196 x 8196 pontos nas dimensões F2 e F1 antes da transformação final para produzir dados de correlação de 2D.

[00443]Os resultados estão apresentados nas Figuras 19-21. A Figura 19 representa o espectro RMN de duas dimensões HSQC ^1H - ^{15}N para rícino digerido lote 5-83 em d6-DMSO. O eixo y representa a mudança de escala química de ^{15}N (ppm), e o eixo x representa a mudança de escala química ^1H (ppm). Os picos no espectro representam átomos de nitrogênio protonados de todas as frações que estavam presentes dentro do rícino digerido feitos como tal (ou seja, as frações polipeptídicas insolúveis em água/dispersível em água mais as frações polipeptídicas solúvel em água). Observou-se que os múltiplos picos na região B desaparecem na remoção da fração solúvel em água (vide Figura 20). Isto indica que estes nitrogênios protonados são específicos para as frações solúveis em polipeptídeo, enquanto que os picos na região A são específicos para a fração insolúvel/dispersível em água.

[00444]A Figura 20 representa o espectro de RMN HSQC ^1H - ^{15}N bidimensional para o extrato polipeptídico insolúvel em água/dispersível do rícino digerido lote 5-83 em d6-DMSO. O eixo y representa a mudança de escala química de ^{15}N (ppm), e o eixo x representa a mudança de escala química ^1H (ppm). Os picos

dentro do espectro representam átomos de nitrogênio protonados da fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água. Observou-se que os picos na Região B foram muito fracos em comparação aos picos análogos dentro do rícino digerido antes da extração (vide Figura 19). Reciprocamente, os picos remanescentes foram predominantemente dos nitrogênios protonados na Região A. Isto indica que estes nitrogênios protonados particulares são específicos para as frações polipeptídicas insolúveis em água. Uma visão ampliada desta região é fornecida na Figura 21.

[00445]Na Figura 21, os picos dentro do espectro representam átomos de nitrogênio protonados que são específicos para a fração polipeptídica insolúvel em água/dispersível em água. Na expansão, os dois “picos” aparecem como aglomerados finos que podem ser prontamente definidos pelos limites de deslocamento químico de ^{15}N e ^1H que os definem. os limites de ^{15}N para ambos os aglomerados ocorrem em aproximadamente 86,2 ppm e 87,3 ppm; e os limites ^1H ocorrem em aproximadamente 7,14 e 7,29 ppm para o primeiro aglomerado; e em aproximadamente 6,66 e 6,81 ppm para o segundo aglomerado.

[00446]Os resultados destes estudos revelaram que enquanto a fração polipeptídica solúvel em água foi composta de múltiplos tipos de átomos de nitrogênio protonados (Figura 19), a fração insolúvel em água/dispersível em água continha significativamente menos tipos de nitrogênios protonados, e foi predominantemente caracterizado pela presença de dois picos principais de aglomerados cruzados de nitrogênio protonado (Figuras 20 e 21). Estas diferenças, como aquelas observadas em FTIR de estado sólido, ilustram que os ambientes de ligações químicas dentro da fração polipeptídica solúvel em água são distintamente diferentes daquelas que existem na fração insolúvel em água/dispersível.

[00447]Juntos, os dados de FTIR em estado sólido e RMN revelam que a fração de proteína mais preferencial para criar adesivos e ligantes com a capacidade

única de dispersar PMDI (ou outros óleos), e para gerar compósitos de madeira resistentes à umidade (ou compósitos de fibras) é uma fração contendo polipeptídeo insolúvel em água/dispersível onde dita fração tem uma banda de absorção de amida-I no estado sólido entre 1620-1632 cm^{-1} ; uma banda de absorção de amida-II no estado sólido entre 1514-1521 cm^{-1} ; e um par de aglomerados de nitrogênio protonado em estado de solução conforme determinado pela técnica de correlação de ressonância magnética nuclear ^1H - ^{15}N . Mais especificamente, quando o par de aglomerados de nitrogênios protonados é observado por meio de NMR como d_6 -DMSO deuterado como solvente usando a técnica de RMN HSQC ^1H - ^{15}N bidimensional, os aglomerados são definidos pelos limites de deslocamento químico de ^{15}N e ^1H que os definem: os limites de ^{15}N para ambos os aglomerados ocorrem em aproximadamente 86,2 ppm e 87,3 ppm; e os limites ^1H ocorrem em aproximadamente 7,14 e 7,29 ppm para o primeiro aglomerado; e em aproximadamente 6,66 e 6,81 ppm para o segundo aglomerado.

INCORPORAÇÃO COMO REFERÊNCIA

[00448]A revelação inteira de cada um dos documentos de patente e científicos referenciados aqui é incorporado como referência para todos os propósitos.

EQUIVALENTES

[00449]A invenção pode ser realizada de outras formas específicas sem se afastar do espírito ou características essenciais da mesma. As modalidades acima mencionadas devem ser consideradas em todos os aspectos como ilustrativas ao invés de limitantes da invenção descrita aqui. O escopo da invenção é, portanto, indicado pelas reivindicações anexadas ao invés da descrição acima, e todas as alterações que estiverem dentro do significado e faixa de equivalência das reivindicações têm a intenção de estar englobadas aqui.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição adesiva **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende:

(a) de 5% a 90% (p/p) de um pré-polímero reativo selecionado do grupo consistindo em um pré-polímero à base de poliisocianato, um pré-polímero à base de epóxi, ou uma combinação dos mesmos; e

(b) de 10% a 99% (p/p) de uma composição polipeptídica isolada capaz de dispersar o pré-polímero reativo em meio aquoso para produzir uma dispersão estável ou uma emulsão estável, em que a dispersão ou a emulsão não exhibe qualquer separação de fase por inspeção visual por pelo menos 5 minutos após misturar a composição polipeptídica com o pré-polímero reativo, e em que a composição polipeptídica é derivada de milho, trigo, girassol, algodão, colza, canola, rícino, soja, camelina, linho, pinhão manso, malva, amendoins, algas, tabaco, soro de leite, ou uma combinação dos mesmos.

2. Composição adesiva de duas partes **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende:

(a) uma primeira parte (Parte A) compreendendo de 5% a 90% (p/p) de um pré-polímero reativo, em que o pré-polímero reativo é um pré-polímero à base de poliisocianato, um pré-polímero à base de epóxi, ou uma combinação dos mesmos; e

(b) uma segunda parte (Parte B) compreendendo de 10% a 99% (p/p) de uma composição polipeptídica isolada capaz de dispersar o pré-polímero reativo em um meio aquoso para produzir uma dispersão estável ou uma emulsão estável, em que a dispersão ou a emulsão não exhibe qualquer separação de fase por inspeção visual por pelo menos 5 minutos após misturar a composição polipeptídica com o pré-polímero reativo, e em que a composição polipeptídica é derivada de milho, trigo, girassol, algodão, colza, canola, rícino, soja, camelina, linho, pinhão manso, malva, amendoins, algas, tabaco, soro de leite, ou uma combinação dos mesmos.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADA**

pelo fato de que compreende ainda um catalisador.

4. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o pré-polímero à base de poliisocianato é um poliisocianato orgânico; ou um produto de reação entre um poliisocianato orgânico e um polipeptídeo, um poliol, um poliol à base de amina, um composto contendo amina, um composto contendo hidróxi, ou uma combinação dos mesmos.

5. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a composição polipeptídica é derivada de colza, canola, ou uma combinação dos mesmos.

6. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 5, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o catalisador é uma amina primária, uma amina secundária, uma amina terciária, um composto organometálico, ou uma combinação dos mesmos.

7. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o pré-polímero à base de epóxi é um composto contendo epóxi, ou é um produto de reação entre um epóxi e um polipeptídeo, um poliol, um poliol à base de amina, um composto contendo amina, um composto contendo hidróxi ou uma combinação dos mesmos.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o epóxi é selecionado do grupo que consiste em um éter diglicídílico de bisfenol-A, um éter diglicídílico de bisfenol-A alcoxilado, uma resina epóxi novolac, óleo de soja epoxidado, óleo de linhaça epoxidado, epicloridrina, uma resina epóxi do tipo éter glicídílico derivada de um polifenol pela reação com epicloridrina, e uma combinação dos mesmos.

9. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o pré-polímero é um poliisocianato orgânico selecionado do grupo que consiste em difenilmetano diisocianato polimérico (PMDI),

4,4'-metilenodifenil, diisocianato (4,4'-MDI), 2,4-metilenodifenil, diisocianato (2,4-MDI), ou uma combinação dos mesmos.

10. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o meio aquoso é água.

11. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a composição polipeptídica compreende uma ou mais das seguintes características:

i. uma banda de absorção de amida-I entre 1620 cm^{-1} e 1632 cm^{-1} e uma banda de amida-II entre aproximadamente 1514 cm^{-1} e 1521 cm^{-1} , conforme determinado pela Espectroscopia Infravermelha de Transformada de Fourier (FTIR) no estado sólido,

ii. uma banda proeminente de absorção de estiramento de N-H de amida secundária centrada em 3272 cm^{-1} , conforme determinado por FTIR de estado sólido,

iii. dois aglomerados de nitrogênio protonados definidos por limites de deslocamento químico de ^{15}N em 86,2 ppm e 87,3 ppm, e limites de deslocamento químico de ^1H em 7,14 ppm e 7,29 ppm para o primeiro aglomerado, e limites de deslocamento químico de ^1H em 6,66 ppm e 6,81 ppm para o segundo aglomerado, conforme determinado pelo estado da solução, RMN acoplado a nitrogênio protonado bidimensional, e

iv. é capaz de dispersar óleo-em-água ou água-em-óleo para produzir uma emulsão homogênea que é estável por pelo menos 5 minutos.

12. Composição, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o óleo é selecionado do grupo que consiste em PMDI, óleo mineral, óleo de soja, óleo de soja derivatizado, óleo de motor, óleo de rícino, óleo de rícino derivatizado, dibutil ftalato, óleo de soja epoxidizado, óleo de milho, óleo vegetal, triglicerídeo caprílico, óleo de eucalipto, tributil o-acetilcitrato, óleo de linho, um éster adipato, um éster sebacato, um éster ftalato, e um éster citrato.

13. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a composição polipeptídica é dispersível, dissolúvel ou ambas dispersível e dissolúvel em um meio líquido selecionado de um grupo que consiste em água, um álcool, óleo vegetal, óleo mineral, um polioli, uma base de poliisocianato, um solvente para uma base de poliisocianato, ou uma combinação dos mesmos.

14. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 12, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a composição polipeptídica é dispersível em água e facilita a dispersão de óleo-em-água ou água-em-óleo.

15. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende ainda um látex.

16. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 15, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o adesivo, quando curado, compreende de 1% a 95% (p/p) de frações não-voláteis da Parte A e de 5% a 99% (p/p) de frações não-voláteis do Parte B.

17. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a composição polipeptídica compreende uma composição contendo polipeptídeo insolúvel em água.

18. Composição, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o adesivo compreende ainda uma composição polipeptídica solúvel em água.

19. Composição, de acordo com a reivindicação 18, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a proporção da composição polipeptídica solúvel em água para a composição polipeptídica insolúvel em água varia de 0:1 a 3:2 (p/p).

20. Composição polipeptídica isolada **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende uma pluralidade de polipeptídeos insolúveis em água derivados de farelo de canola, isolado de proteína de canola, ou uma combinação dos mesmos, em que

a composição polipeptídica isolada é capaz de dispersar ou emulsificar um óleo em água para produzir uma dispersão ou uma emulsão homogênea que é estável, por inspeção visual, por pelo menos 5 minutos, em que o óleo é selecionado de um grupo consistindo em PMDI, óleo mineral, óleo de soja, óleo de soja derivatizado, óleo de motor, óleo de rícino, óleo de rícino derivatizado, dibutil ftalato, óleo de soja epoxidizado, óleo de milho, óleo vegetal, triglicerídeo caprílico, óleo de eucalipto, tributil o-acetilcitrato, óleo de linho, um éster adipato, um éster sebacato, um éster ftalato, e um éster citrato.

21. Composição, de acordo com a reivindicação 20, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a composição polipeptídica compreende ainda uma ou mais das seguintes características:

(i) uma banda de absorção de amida-I entre 1620 cm^{-1} e 1632 cm^{-1} e uma banda de amida-II entre aproximadamente 1514 cm^{-1} e 1521 cm^{-1} , conforme determinado pelo estado sólido em Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier (FTIR),

(ii) uma banda proeminente de absorção de estiramento de N-H de amida secundária centrada em 3272 cm^{-1} , conforme determinado por FTIR em estado sólido, e

(iii) dois aglomerados de nitrogênio protonados definidos por limites de deslocamento químico de ^{15}N em 86,2 ppm e 87,3 ppm, e limites de deslocamento químico de ^1H em 7,14 ppm e 7,29 ppm para o primeiro aglomerado, e limites de deslocamento químico de ^1H em 6,66 ppm e 6,81 ppm para o segundo aglomerado, conforme determinado pelo estado sólido da solução, em RMN de próton-nitrogênio acoplado bidimensional.

22. Adesivo **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende a composição polipeptídica conforme definida na reivindicação 20 ou 21.

23. Método de ligar um primeiro artigo a um segundo artigo,

CARACTERIZADO pelo fato de que compreende:

(a) depositar na superfície do primeiro artigo a composição adesiva, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 19, criando assim uma área de ligação; e

(b) contatar a superfície ligante com a superfície do segundo artigo para assim ligar a primeira superfície à segunda superfície.

24. Método, de acordo com a reivindicação 23, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o primeiro artigo, o segundo artigo ou ambos os primeiro e segundo artigos são materiais lignocelulósicos, ou materiais compósitos contendo material lignocelulósico.

25. Método de produzir um material compósito **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

(a) combinar um primeiro artigo e um segundo artigo com a composição adesiva, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 19, para produzir uma mistura; e

(b) curar a mistura produzida pela etapa (a) para produzir o material compósito.

26. Artigo **CARACTERIZADO** pelo fato de que é produzido usando a composição adesiva conforme definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 19.

27. Artigo, de acordo com a reivindicação 26, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o artigo é um compósito.

28. Artigo, de acordo com a reivindicação 26 ou 27, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o adesivo que compreende de 30% a 70% (p/p) de um poliisocianato orgânico.

29. Artigo, de acordo com a reivindicação 27 ou 28, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o compósito é papelão, placa particulada, chapa de fibra, madeira

compensada, painéis de lâminas paralelas (LVL), madeira lamelada colada (glulam), madeira serrada laminada, compósito de madeira serrada laminada, compósito de madeira de vigas I, chapa de fibra de densidade média, chapa de fibra de alta densidade, madeira extrudada, ou fibra de vidro.

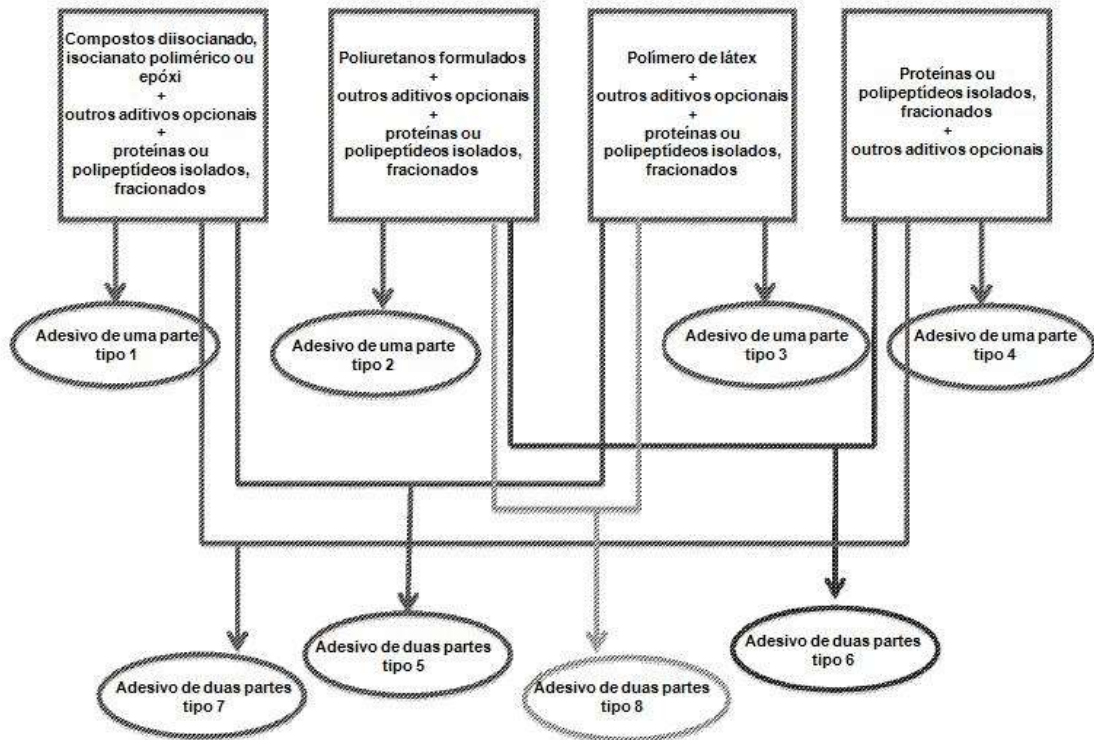


Figura 1

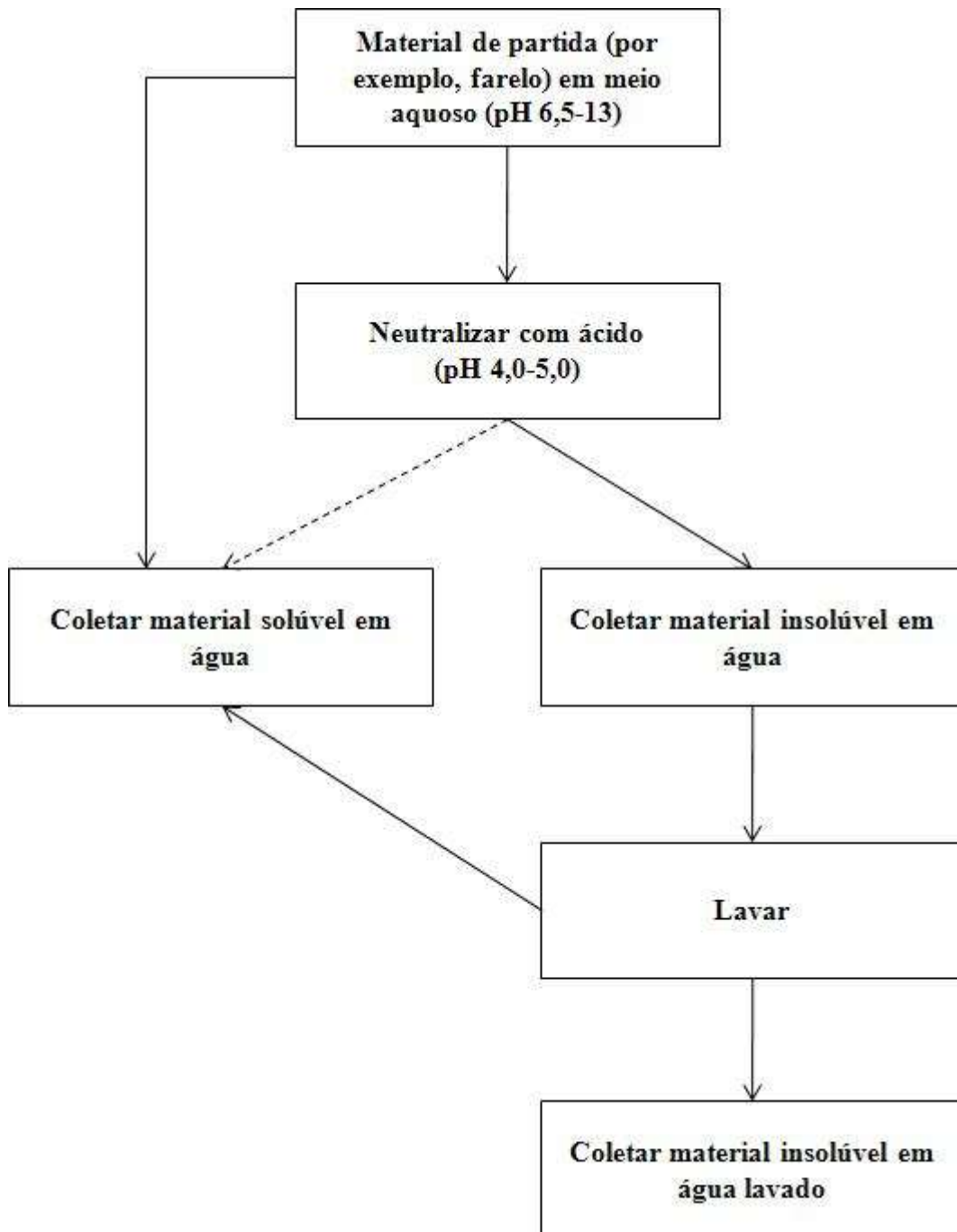


Figura 2

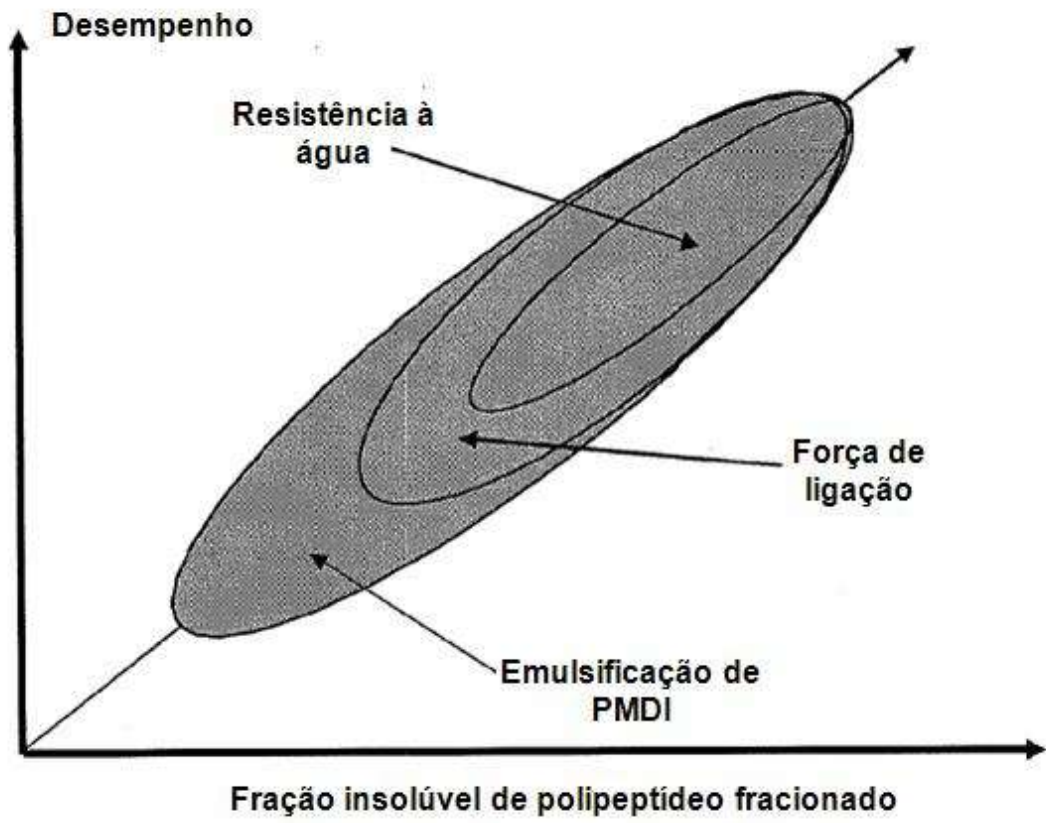


Figura 3

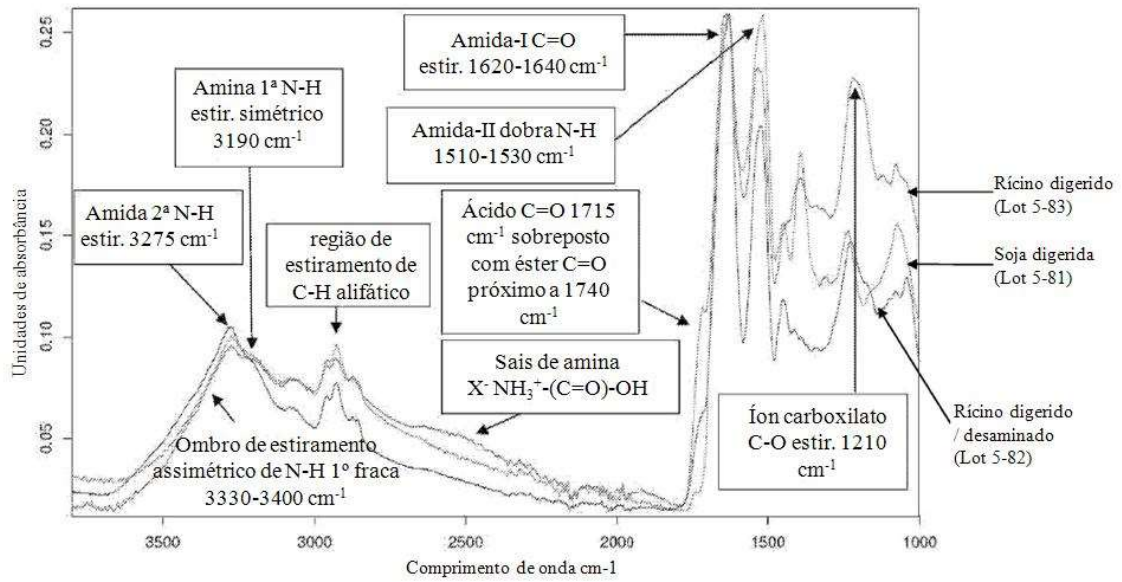


Figura 4

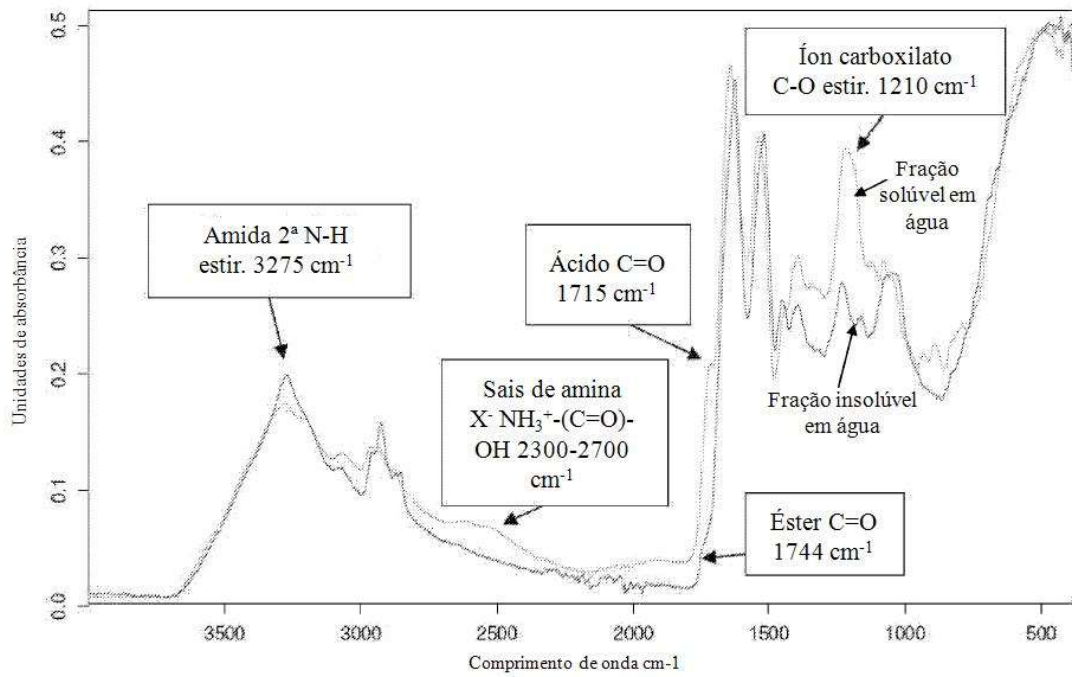
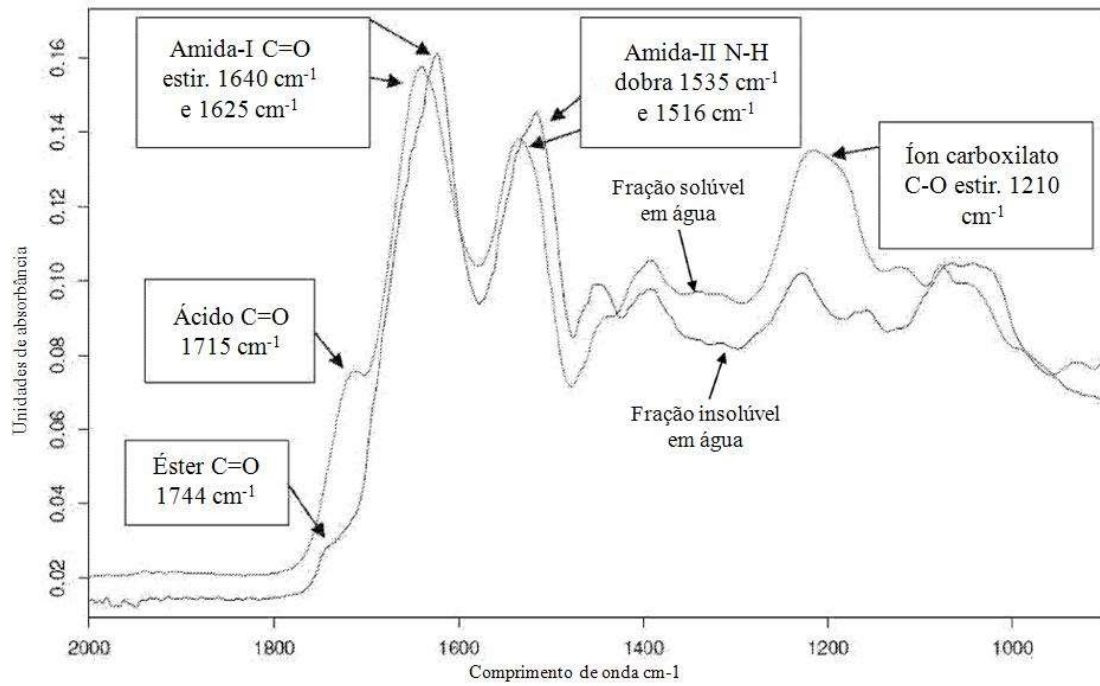


Figura 5

**Figura 6**

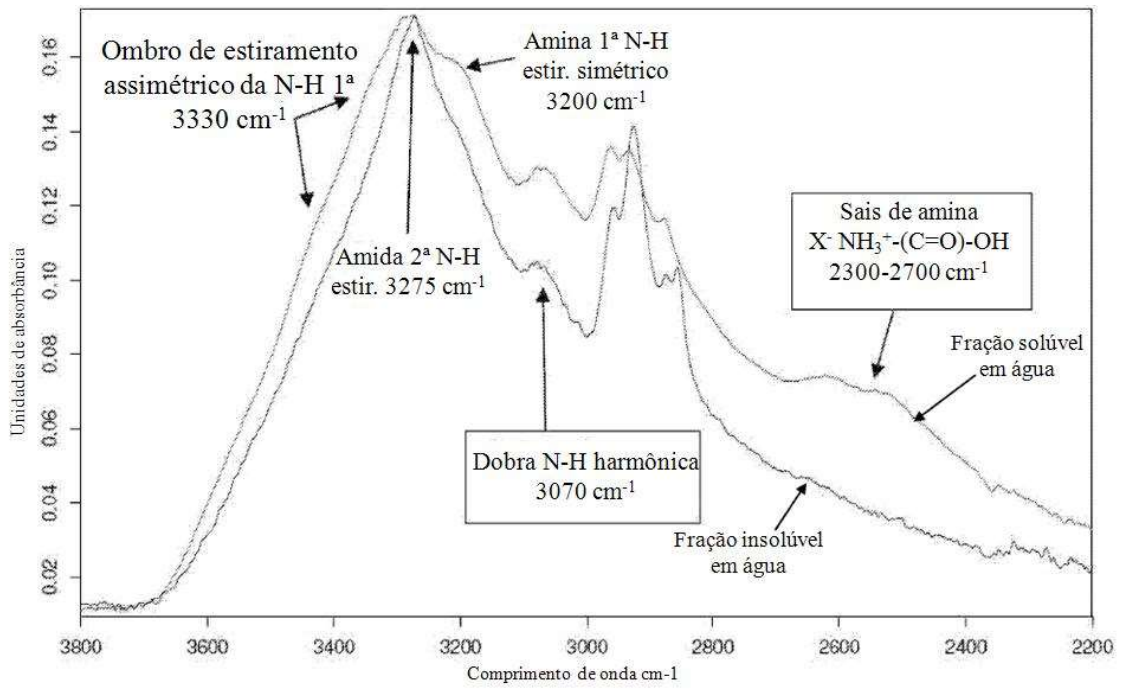


Figura 7

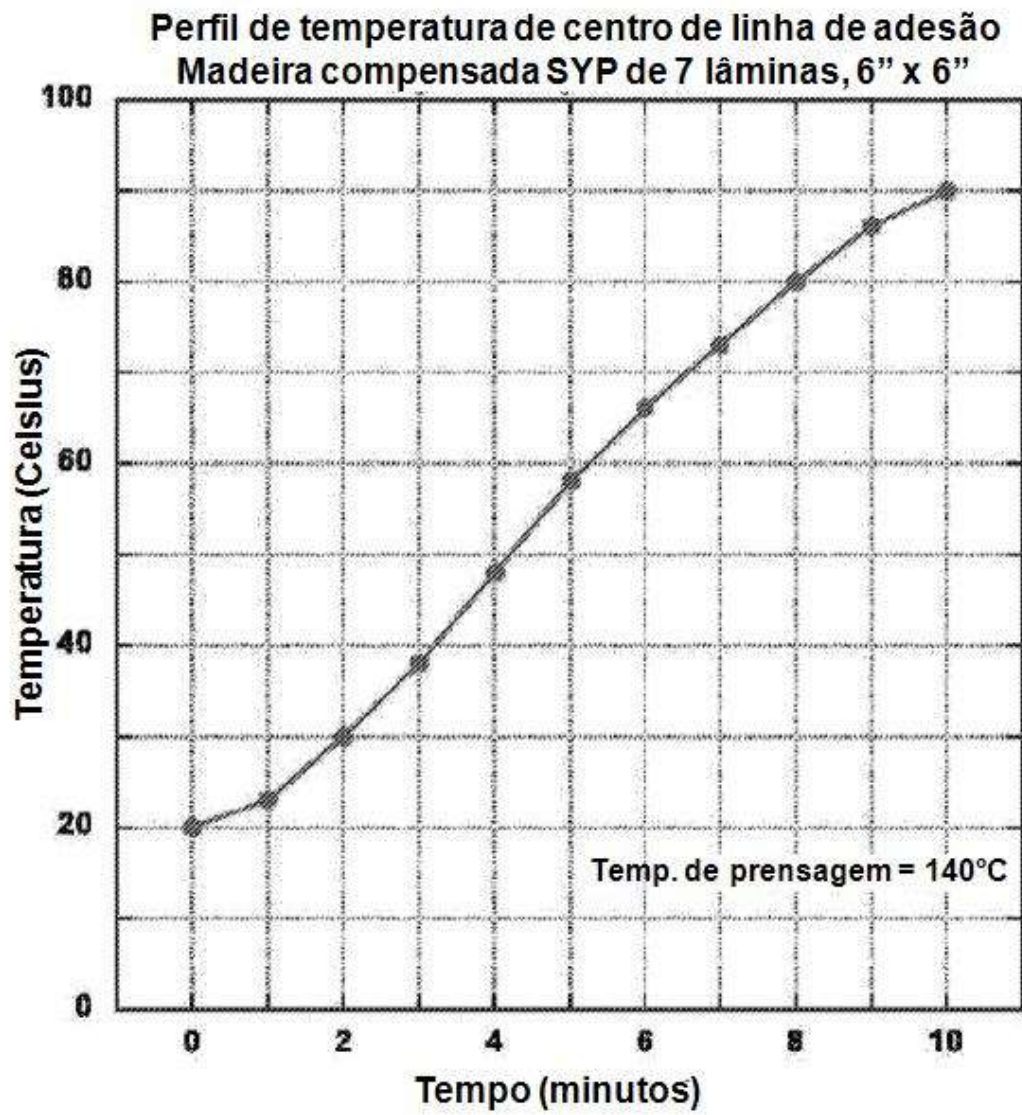
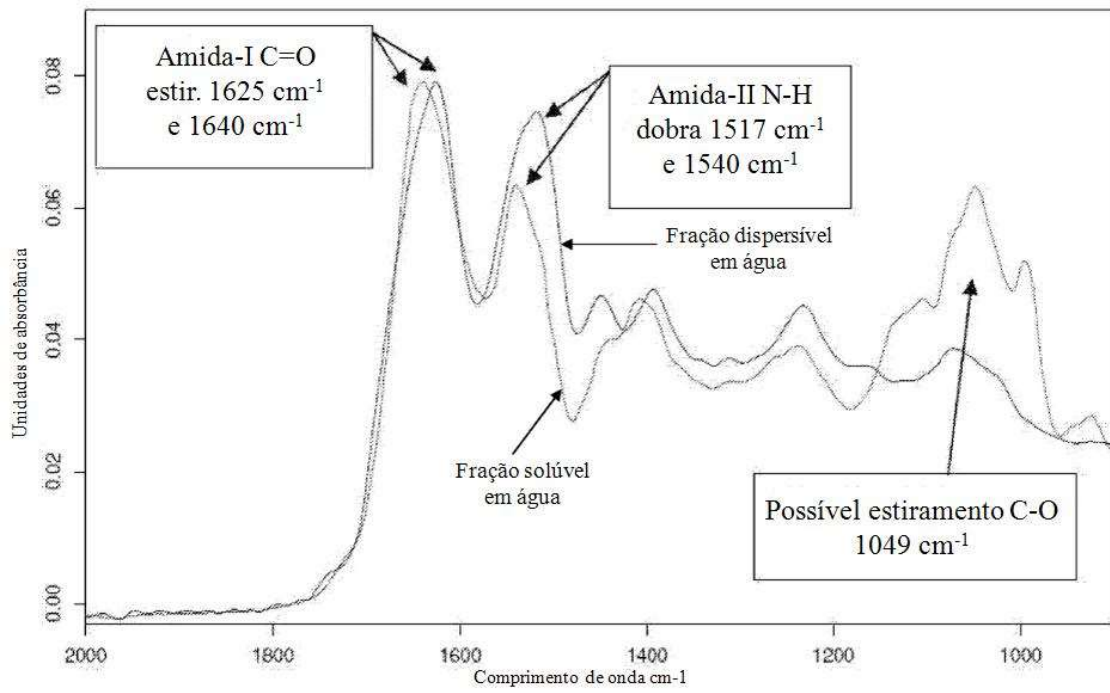


Figura 8

**Figura 9**

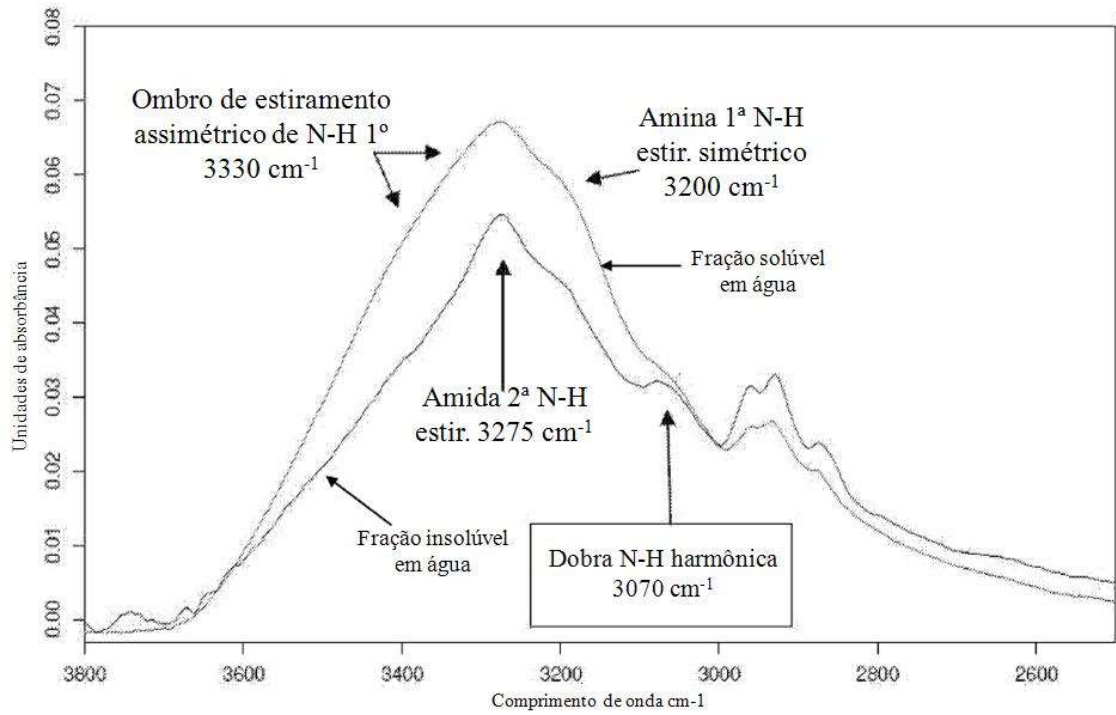
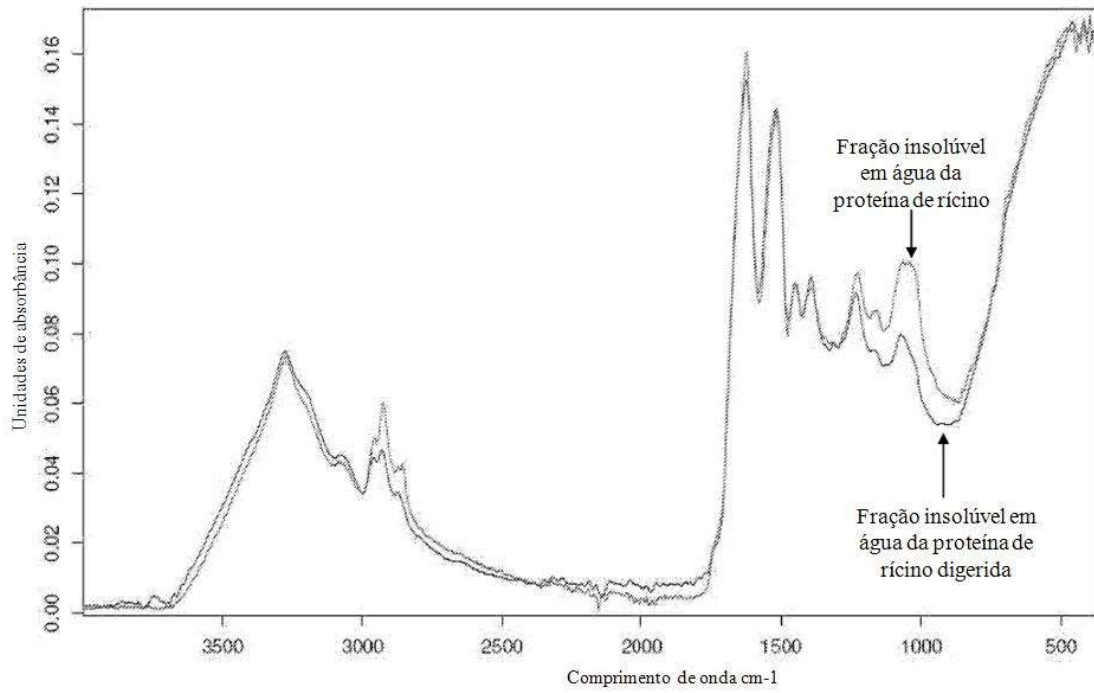
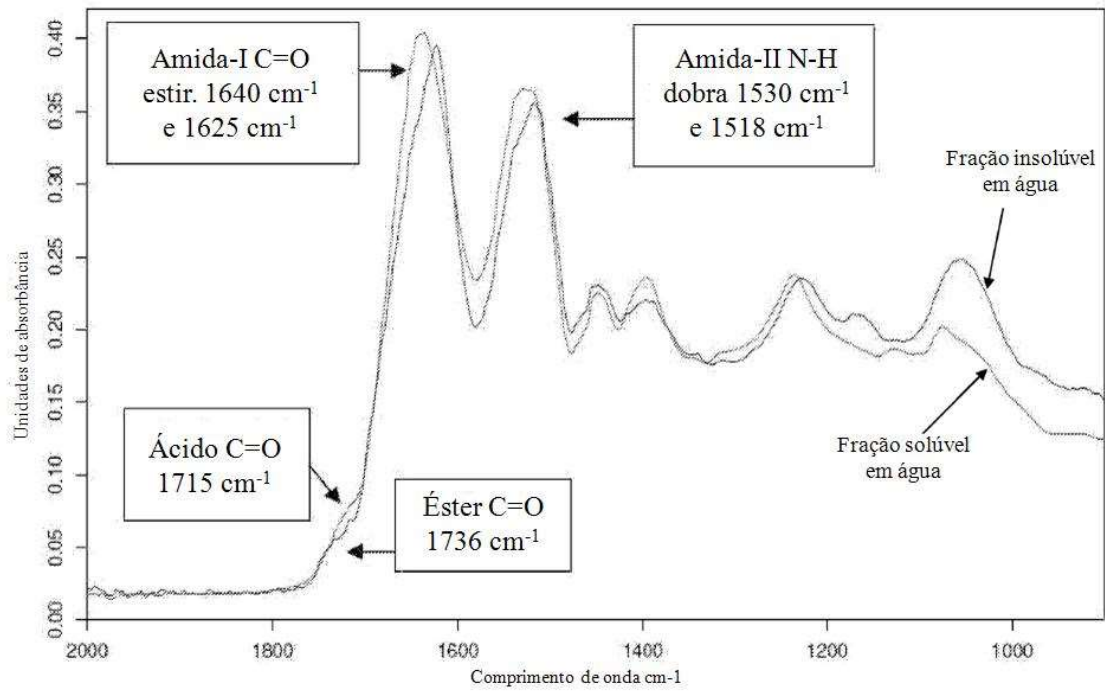
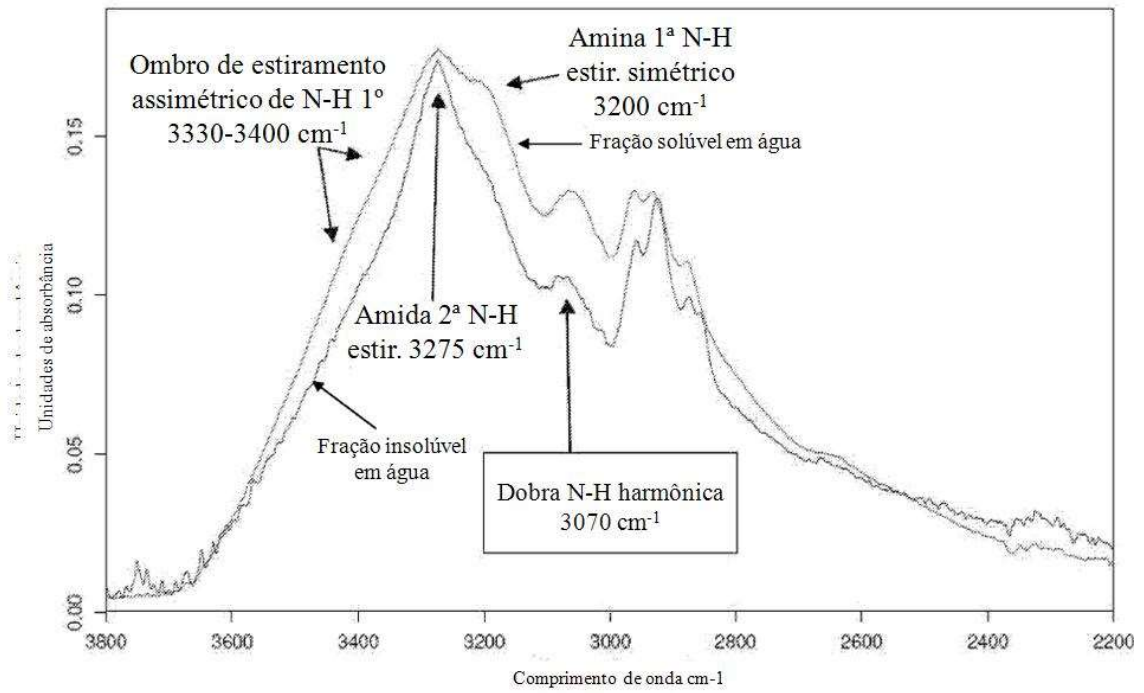
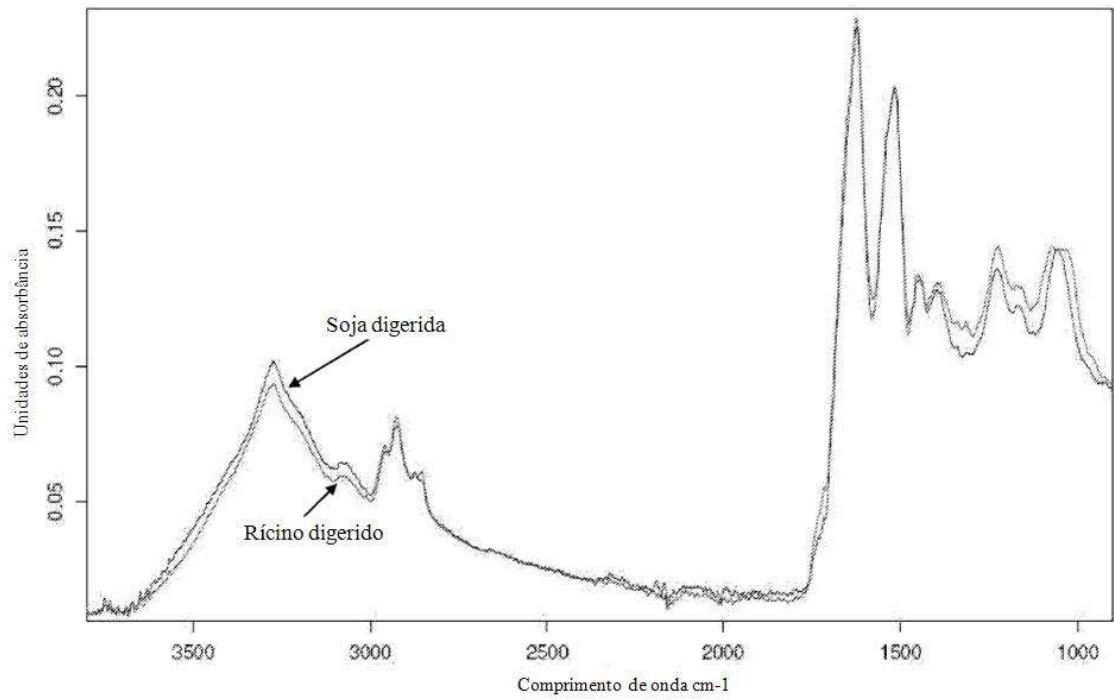


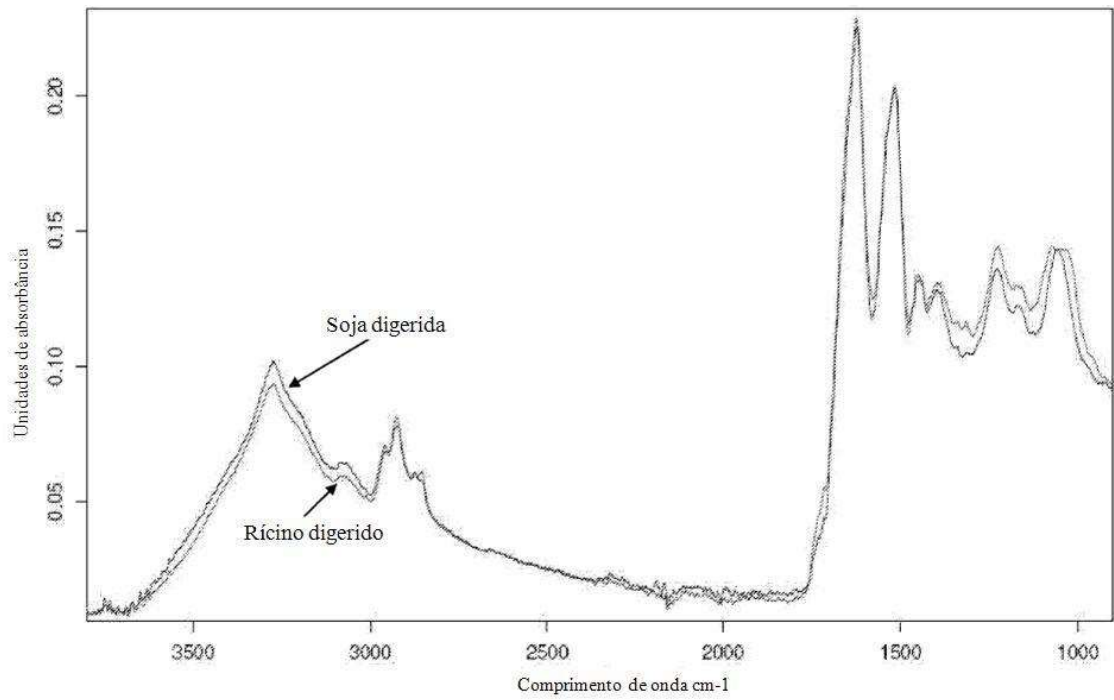
Figura 10

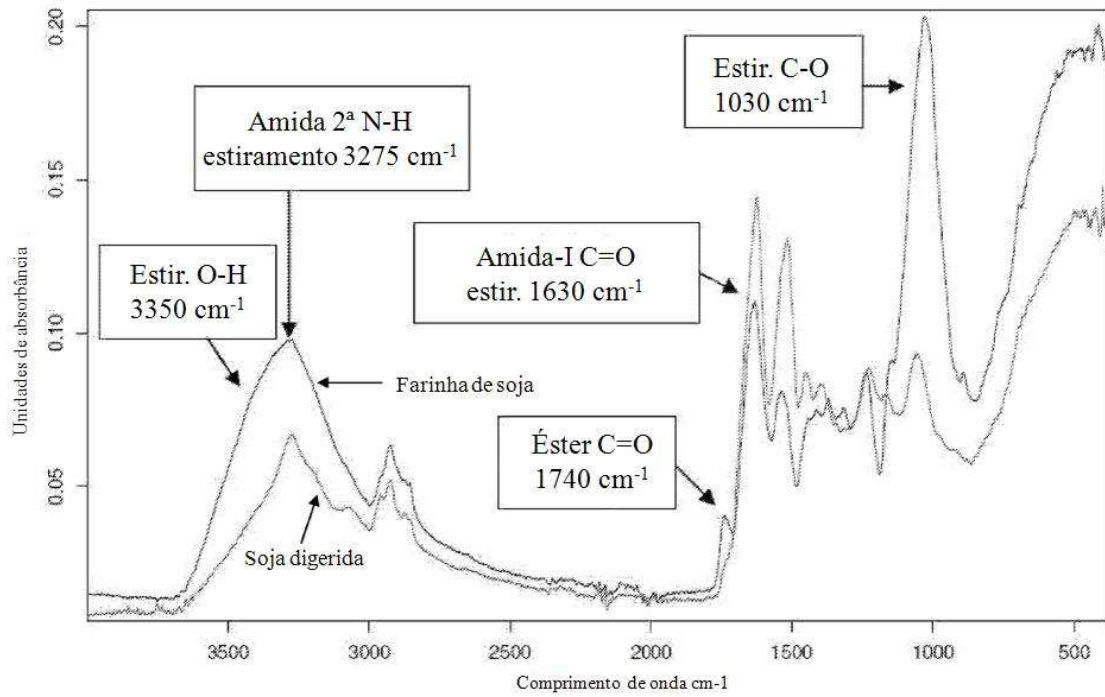
**Figura 11**

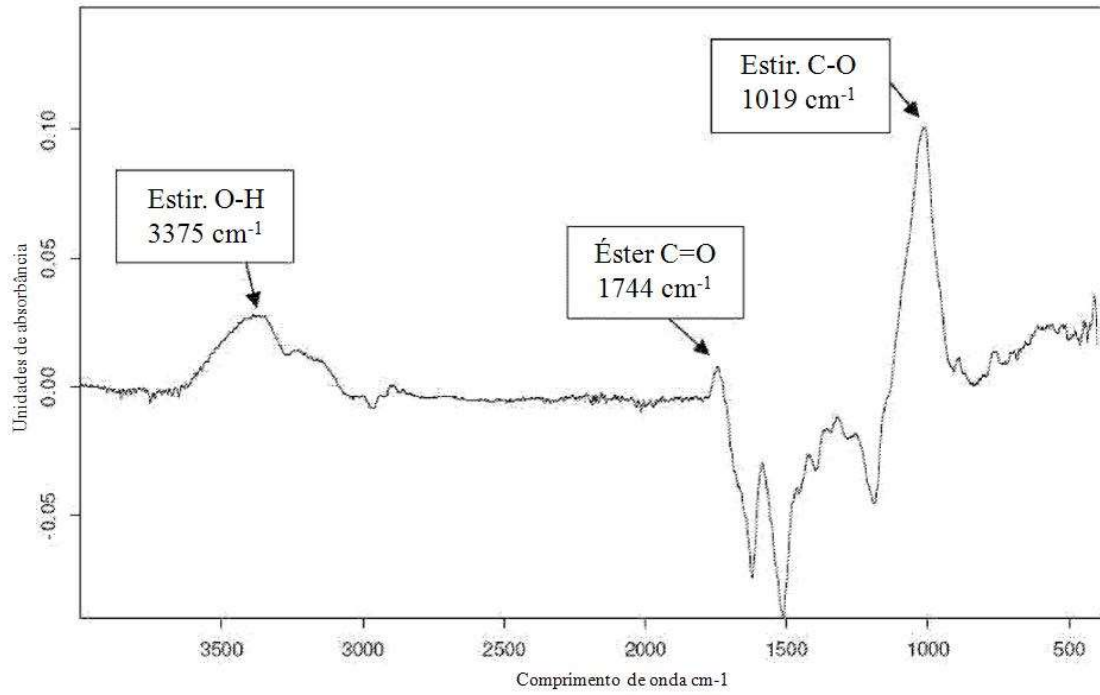
**Figura 12**

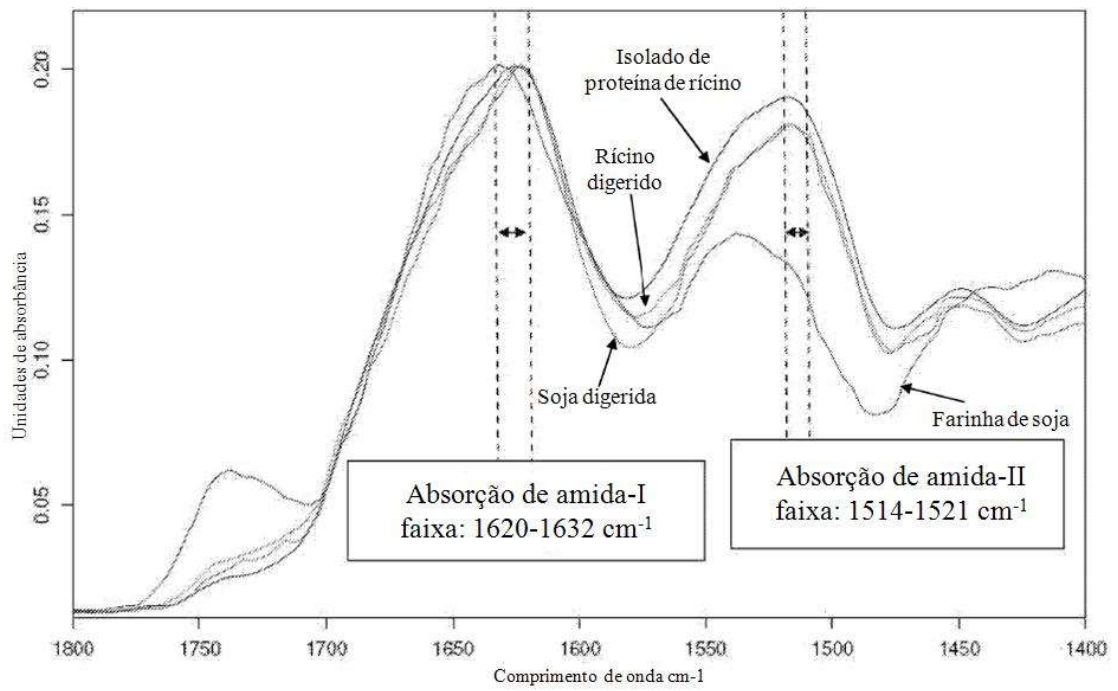
**Figura 13**

**Figura 14**

**Figura 15**

**Figura 16**

**Figura 17**

**Figura 18**

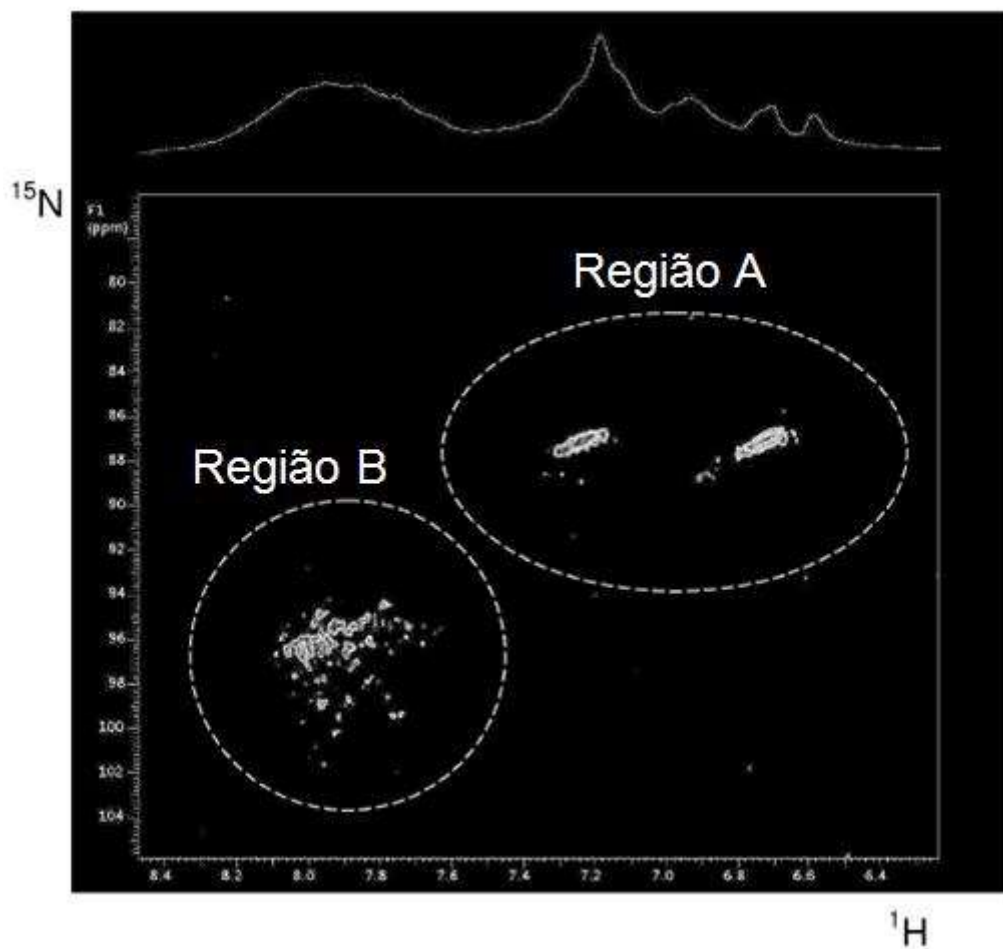


Figura 19

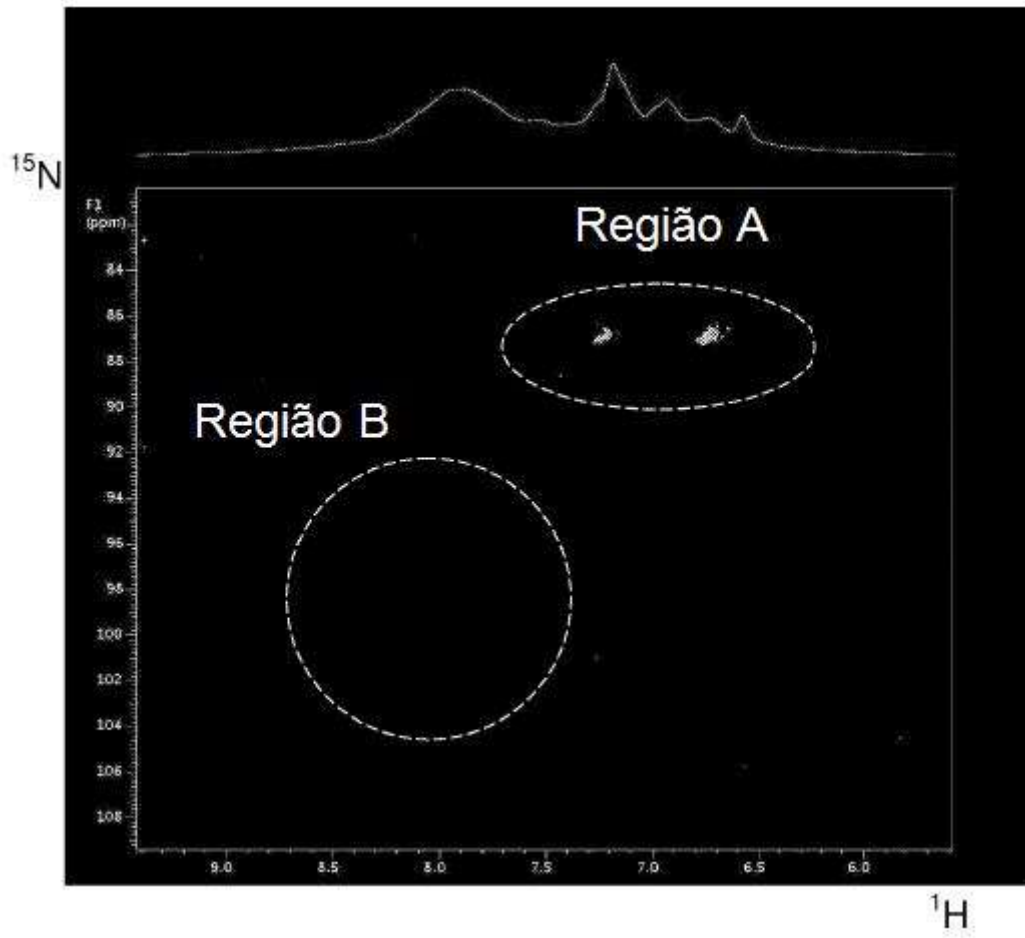


Figura 20

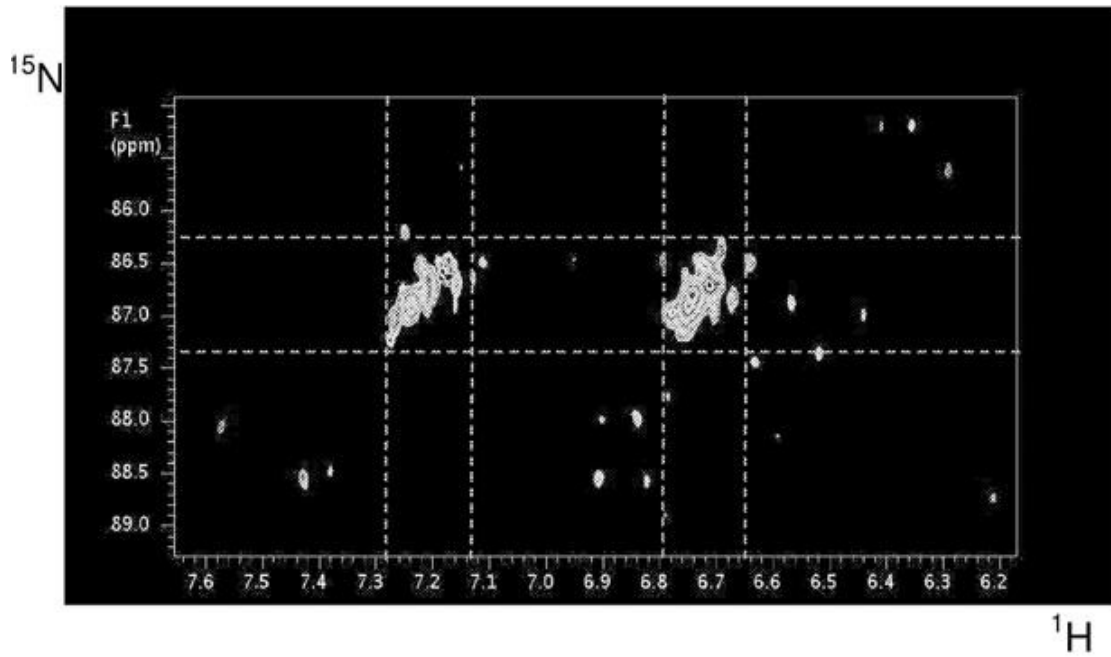


Figura 21