



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial



CARTA PATENTE N.º PI 0406889-0

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0406889-0

(22) Data do Depósito : 20/01/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 05/08/2004

(51) Classificação Internacional : C09J 175/04

(30) Prioridade Unionista : 21/01/2003 US 10/347,435

(54) Título : Compósito de madeira

(73) Titular : ASHLAND LICENSING AND INTELLECTUAL PROPERTY LLC, Companhia Norte Americana.
Endereço: 5200 Blazer Parkway, Dublin, Ohio 43017, Estados Unidos (US).

(72) Inventor : PHIL L. SCHELL, Pesquisador(a). Endereço: 8233 Glencullen Court, Dublin, Ohio 43017, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; STEPHEN HUPP, Pesquisador(a). Endereço: 5542 Carnoustie Court Dublin Ohio 43017, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; GANG-FUNG CHEN, Pesquisador(a). Endereço: 9740 Concord Road, Dublin, Ohio 43017, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 07/10/2014, observadas as condições legais.

Expedida em : 7 de Outubro de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



“COMPÓSITO DE MADEIRA”

Campo da Invenção

A invenção é dirigida a aditivos adesivos e composições adesivas contendo resinas poliisocianato e um aditivo adesivo. As composições adesivas são bem apropriadas para uso como um aglutinante de madeira, particularmente na fabricação de compósitos de madeira.

Antecedentes da Invenção

Durante a última década, tábuas de filamentos orientados (OSB) se tornaram um produto de madeira particularmente importante na indústria de construção de casas. Desde seu aparecimento em 1978, OSB se tornou o produto compósito à base de madeira de crescimento mais rápido. OSB é primariamente usado como um painel estrutural, que no passado foi dominado pelos compensados de madeira macia. Em 1999, a produção de OSB ultrapassou o compensado de madeira macia na América do Norte pela primeira vez. Aproximadamente 20.325 bilhões SF de OSB foram produzidos em 1999 comparado com 20.275 bilhões SF de compensado de madeira macia.

Atualmente, os adesivos usados nos sistemas de colagem para OSB e outros produtos de madeira compósitos incluem fenol-formaldeído (PF), uréia –formaldeído, acetato de polivinila, resorcinol formaldeído, diisocianato de difenilmetano polimérico (pMDI), e adesivos de fusão a quente. Aproximadamente 18% da produção de OSB na América do Norte usa um adesivo à base de poliisocianato.

Os sistemas adesivos de poliisocianato provêem vantagens significantes sobre os sistemas adesivos à base de PF mais tradicionais. Estas vantagens incluem uma cura relativamente rápida, insensibilidade a umidade, tolerâncias para mudanças de estação, e propriedades compósitas finais como aumento da espessura, durabilidade, ligação interna, e módulo dos produtos acabados. No entanto, os adesivos à base de poliisocianato colocam uma

questão de custo e aspectos relacionados com produção. Os adesivos de poliisocianato são geralmente mais caros (por comparação, resina PF é cerca de 0,35/0,45 kg, e os poliisocianatos mais populares são cerca de 0,65/0,45 kg. Também, as tábuas de OSB produzidas com poliisocianato tem uma
5 tendência a aderir às chapas durante a fabricação. Esta adesão pode danificar ou mesmo arruinar o produto de tábua, e a limpeza subsequente das chapas contaminadas é difícil, consumidora de tempo e onerosa.

Os fornecedores comerciais de adesivos à base de poliisocianato tem procurado há muito tempo produzir um produto de
10 poliisocianato de auto-desprendimento eficaz para produtos de madeira compósitos incluindo OSB. Várias tentativas foram feitas para superar o problema de adesão às chapas sem sacrificar outras propriedades desejáveis da tábua. A adição de agentes de desprendimento como óleos, polimentos de cera, silicone e politetrafluoroetileno diretamente à superfície da chapa
15 auxiliou um pouco. Outra abordagem envolve a adição de agentes de desprendimento ao sistema adesivo.

O uso de adesivos de poliisocianato também pode elevar aspectos ambientais de saúde e segurança no trabalho. Os poliisocianatos podem reagir com umidade na pele ou com umidade nos pulmões, se inalados
20 como pó de madeira revestido com poliisocianato ou isocianato atomizado. Um tipo popular de poliisocianato usado na indústria de madeira compósita é diisocianato de difenilmetano polimérico (pMDI). pMDI pode conter uma ampla faixa de oligômeros de quantidades variadas, tipicamente 40-60% de diisocianato de 4,4'- difenilmetano (MDI). Como a reação de cura com água
25 ocorre, um produto de reação intermediário, 4,4'- diaminofenil metano (MDA) é produzido. Porque MDA é um produto químico relativamente tóxico, sua presença precisa ser mantida em um mínimo. Também, para evitar condições perigosas no local de trabalho, as taxas de cura devem ser relativamente rápidas e a reação de cura deve se aproximar de conclusão com

um mínimo de produto não reagido assim como produtos laterais intermediários indesejáveis, por exemplo MDI e MDA.

5 A patente US 5.942.058 descreve o uso de resina de pega rápida como p-MDI com um co-adesivo de pega lenta como um óleo de secagem de triglicerídeo, conjugado, para fazer painéis compósitos como OSB, compensado, MDF, madeira dura, e painéis similares. A patente US 4.742.112 descreve o uso de ésteres líquidos ou extensores de óleo vegetal como óleo de linhaça, óleo de milho, trimelitato de trioctila, óleo de soja, adipato de ditridecila, ou ftalato de dibutila para melhorar a compatibilidade
10 com as gorduras de cabo. O óleo vegetal é adicionado para abaixar a viscosidade do poliol polímero hidrocarboneto de alta viscosidade. Similarmente, a patente US 6.352.661 descreve o uso de um diluente de ponto de vaporização instantânea elevado ($> 121^{\circ}\text{C}$) como hidrocarboneto aromático, derivado de ácido ftálico, solvente destilado parafínico, carbonato
15 de propileno, parafina clorada, ou éster alquil sulfônico de fenol para reduzir a viscosidade de resinas poliisocianato usadas para fazer os produtos compósitos de madeira.

Dada o custo relativamente elevado de adesivo poliisocianato, o problema de agarramento na chapa, e os aspectos de saúde colocadas é
20 desejável reduzir o teor relativo de poliisocianato em uma composição adesiva. No entanto, a redução no teor de poliisocianato não deve comprometer o desempenho dos produtos acabados. Estes objetivos permanecem quase um desafio para os na indústria.

Sumário da Invenção

25 A invenção é dirigida a aditivos adesivos que são misturados com uma ou mais resinas poliisocianato para formar uma composição adesiva. As composições adesivas são bem apropriadas para uso como um aglutinante na fabricação de vários produtos de madeira compósitos incluindo os painéis de construção e compósitos laminados. As composições adesivas

são também bem apropriadas para uso como um aglutinante para fibras sintéticas como poliéster ou fibras de vidro.

Em uma forma de realização, o aditivo adesivo compreende óleo de rícino, e um ou mais triglicerídeos. O óleo de rícino e um ou mais triglicerídeos são providos como uma relação em peso de óleo de rícino para triglicerídeo de cerca de 4:1 a cerca de 1:4. O óleo de soja, óleo de canola, óleo de milho, e óleo de linhaça, são os triglicerídeos preferidos usados nos aditivos adesivos da invenção. O aditivo adesivo também pode conter um catalisador para promover a compatibilidade do aditivo adesivo com uma resina poliisocianato.

Em outra forma de realização, o aditivo adesivo compreende um produto de reação para a transesterificação de um ou mais polióis e um ou mais triglicerídeos, em que a relação em peso de poliol para triglicerídeo provê uma funcionalidade hidroxila calculada de cerca de 1,3 a cerca de 2,6 no produto de reação transesterificado.

A invenção é também dirigida a composições adesivas contendo os aditivos adesivos. Em uma forma de realização, a composição adesiva compreende uma ou mais resinas poliisocianato, e um aditivo adesivo contendo óleo de rícino, e um ou mais triglicerídeos. O óleo de rícino e um ou mais triglicerídeos são providos como uma relação em peso de óleo de rícino para triglicerídeo de cerca de 4:1 a cerca de 1:4. Também, uma ou mais resinas poliisocianato e o aditivo adesivo são geralmente providos em uma relação em peso de resina para aditivo adesivo de cerca de 4:1 a cerca de 2:3, preferivelmente de cerca de 3:1 a cerca de 1:1.

Outra forma de realização inclui uma composição adesiva para a fabricação de OSB compreendendo uma ou mais resinas poliisocianato e óleo de rícino. As resinas e o óleo de rícino estão presentes em uma relação em peso respectiva de cerca de 3:1 a cerca de 1:2, preferivelmente de cerca de 3:2 a cerca de 2:3. A quantidade de composição adesiva usada durante a

fabricação de OSB é de 1% a 10% em peso com relação ao peso dos filamentos de madeira. Também, a resina preferida usada nesta composição adesiva é selecionada dentre diisocianato de difenilmetano, isocianatos de polimetileno polifenila, ou diisocianatos de polifenileno.

5 Outra forma de realização inclui uma composição adesiva para compósitos de madeira compreendendo uma ou mais resinas poliisocianato, e um aditivo adesivo compreendendo um produto de reação de transesterificação de um ou mais polióis e um ou mais triglicerídeos. Uma relação em peso de poliol para triglicerídeo provê uma funcionalidade
10 hidroxila calculada de cerca de 1,3 a cerca de 2,6 no produto de reação transesterificado. As resinas poliisocianato e o aditivo adesivo são geralmente providos em uma relação em peso de resina para aditivo de cerca de 5:1 a cerca de 2:3, preferivelmente de cerca de 3:1 a cerca de 1:1.

 A invenção é também dirigida a um compósito de madeira
15 contendo filamentos de madeira e um aglutinante curado. O aglutinante curado inclui um polímero reticulado que é um produto de reação de uma ou mais resinas poliisocianato, e um aditivo adesivo contendo óleo de rícino e um ou mais triglicerídeos. O óleo de rícino e um ou mais triglicerídeos são providos como uma relação em peso de óleo de rícino para triglicerídeo de
20 cerca de 4:1 a cerca de 1:4. O polímero reticulado é preferivelmente preparado a partir das resinas poliisocianato e o aditivo adesivo provido em uma relação em peso de resina para aditivo adesivo de cerca de 3:1 a cerca de 1:1.

 Em outra forma de realização, o compósito de madeira contém
25 um aglutinante curado que compreende um polímero reticulado que é um produto de reação de uma ou mais resinas poliisocianato e óleo de rícino. As resinas e o óleo de rícino são providos em uma relação em peso respectiva de cerca de 3:1 a 1:2, preferivelmente de cerca de 3:1 a cerca de 2:3. O aglutinante curado está presente em uma quantidade de 1% a 10 % em peso

com base no peso dos filamentos de madeira.

Em outra forma de realização, o compósito de madeira contém um aglutinante curado que compreende um polímero reticulado que é um produto de reação de uma ou mais resinas poliisocianato e um aditivo adesivo, o aditivo adesivo compreendendo um produto de reação da transesterificação de um ou mais polióis e um ou mais triglicerídeos. Uma relação em peso de poliol para triglicerídeo provê uma funcionalidade hidroxila calculada de cerca de 1,3 a cerca de 2,6 no produto de reação transesterificado.

10 Descrição Detalhada da Invenção

A invenção é dirigida a aditivos adesivos que são misturados com uma ou mais resinas poliisocianato para formar uma composição adesiva. As composições adesivas são bem apropriadas para uso como um aglutinante na fabricação de vários produtos de madeira compósitos incluindo painéis de construção e compósitos laminados. A quantidade de aditivo adesivo da invenção que é adicionada às resinas poliisocianato, referido neste pedido como uma relação em peso, depende de vários fatores incluindo a viscosidade da mistura, tipo de produto de madeira, tipo de resinas poliisocianato, e uso final ou aplicação do compósito de madeira final.

20 Em uma forma de realização, os aditivos adesivos compreendem óleo de rícino, e um ou mais triglicerídeos, que são providos como uma relação em peso de óleo de rícino para triglicerídeo de cerca de 4:1 a cerca de 1:4. Os triglicerídeos preferidos são selecionados dentre óleo de soja, óleo de canola, óleo de milho, ou óleo de linhaça. Propõe-se, apensar de não completamente entendido, que este componente no aditivo adesivo tem um papel na composição adesiva global. O papel de óleo de rícino é reagir e reticular com a resina poliisocianato para formar um adesivo curado com elevada densidade de reticulação. O papel do triglicerídeo é reduzir a viscosidade da composição adesiva.

Em alguns casos, um catalisador também pode ser adicionado ao aditivo adesivo da invenção. O papel de um catalisador como dilaurato de dibutilestanho (T-12) é promover a compatibilidade da resina poliisocianato e aditivo adesivo em uma composição adesiva. Se usado o catalisador está
5 geralmente presente em uma quantidade de 0,02% a 0,25 % em peso. Como será demonstrado neste pedido, a compatibilidade dos componentes em um sistema resina/aditivo adesivo em duas partes pode ser particularmente importante na fabricação de placa de filamento orientado (OSB).

A relação em peso de óleo de rícino para triglicerídeo nos
10 aditivos adesivos da invenção é de cerca de 4:1 a cerca de 1:4, de cerca de 3:1 a cerca de 1:2, ou de cerca de 3:1 a cerca de 1:1. As relações em peso descritas de óleo de rícino para triglicerídeo provêm uma funcionalidade hidroxila calculada de cerca de 2,5 em concentrações de óleo de rícino elevadas e cerca de 0,5 em construções de óleo de rícino baixas. Tipicamente,
15 um aditivo adesivo com uma maior funcionalidade hidroxila calculada para uma dada resina poliisocianato e relação em peso de resina para aditivo irá prover um adesivo curado com uma densidade de reticulação relativamente elevada. No entanto, como será demonstrado, outras características da composição adesiva também resultam em um desempenho global desejado.

20 A funcionalidade hidroxila calculada média é obtida por divisão do número total de grupos hidroxila pelo número total de mols de ingredientes presentes na formulação. Por exemplo, o peso molecular médio de óleo de rícino e óleo de soja é 927 e 876, respectivamente. Se quantidades iguais em peso destes dois óleos forem misturadas juntas, a mistura de óleo
25 resultante deve ter a relação molar calculada de óleo de rícino e óleo de soja de 1:1,06. Porque o óleo de soja não tem grupo hidroxila e baseado na consideração de que o óleo de rícino tem três grupos hidroxila por mol, a funcionalidade hidroxila calculada média deve ser $3 / (1 + 1,06) = 1,5$. Para ser mais preciso, a funcionalidade hidroxila do óleo de rícino está próxima de 2,6

por mol. Isto é porque o óleo de rícino tem aproximadamente 88% de ácido ricinoleico, que tem três grupos hidroxila por mol. Uma funcionalidade hidroxila de óleo de rícino de 3 por mol é usada neste pedido para calcular a funcionalidade hidroxila calculada média.

5 Similarmente, se uma reação de transesterificação for realizada por reação de 300 g de óleo de soja (0,34 mols, sem grupo hidroxila) e 41,7 g de pentaeritritol (0,31 mols, quatro grupos hidroxila por mol), o produto de reação resultante terá uma funcionalidade hidroxila calculada média de $4 \times 0,31 / (0,34 + 0,31) = 1,9$.

10 Um aditivo adesivo preferido da invenção irá compreender óleo de rícino, e um ou mais triglicerídeos selecionados dentre óleo de soja, óleo de canola, óleo de milho ou óleo de linhaça, em que o óleo de rícino e um ou mais triglicerídeos são providos como uma relação em peso de óleo de rícino para triglicerídeo de cerca de 3:1 a cerca de 1:1. O aditivo adesivo
15 também pode conter um catalisador para melhorar a compatibilidade do aditivo adesivo com a resina poliisocianato. O aditivo adesivo também pode ser caracterizado por uma funcionalidade hidroxila calculada de cerca de 2,5 a cerca de 1,5.

 Em outra forma de realização, o aditivo adesivo compreende
20 um produto de reação da transesterificação de um ou mais polióis e um ou mais triglicerídeos. Uma relação em peso de poliol para triglicerídeo usada na reação de transesterificação provê uma funcionalidade hidroxila calculada de cerca de 1,3 a cerca de 2,6 no produto de reação transesterificado. Apesar de não necessário, o aditivo adesivo também pode incluir um catalisador para
25 promover a compatibilidade do aditivo adesivo com a resina poliisocianato.

 O aditivo adesivo é preparado por adição de um poliol e um ou mais dos triglicerídeos selecionados ao vaso de reação. Tipicamente, nenhum solvente de reação é necessário na reação de transesterificação. Prefere-se que a mistura de reação seja provida com um meio de nitrogênio. Como a

temperatura da mistura de reação se aproxima de cerca de 240°C, um catalisador é adicionado. A reação é geralmente catalisada por compostos básicos como óxidos de metal, hidróxidos ou sais. Um catalisador preferido usado na reação de transesterificação é acetato de lítio. A temperatura de
5 reação é então mantida entre 240°C a 250°C, em mais 30 min a uma hora.

A reação de transesterificação se refere à reação de um ou mais dos triglicerídeos selecionados com um ou mais dos polióis selecionados para distribuir aleatoriamente os ácidos graxos dentre os polióis. Os grupos hidróxi são liberados dos polióis e redistribuídos dentre os triglicerídeos. Os
10 triglicerídeos preferidos usados na reação de transesterificação são selecionados dentre óleo de soja, óleo de canola, óleo de milho ou óleo de linhaça. O produto transesterificado pode conter mono-, di- e triésteres, poliol não reagido e glicerol.

O poliol usado para preparar o aditivo adesivo pode ser
15 qualquer um dentre vários polióis comercialmente disponíveis. Os polióis preferidos terão um peso molecular menor que 400, mais preferivelmente menor que 200. Também, os polióis preferidos terão pelo menos dois grupos hidroxila por molécula. Uma lista exemplar de polióis que pode ser usada para preparar os aditivos adesivos da invenção incluem trimetilolpropano,
20 neopentil glicol, pentaeritritol e óleo de rícino.

As práticas de fabricação de OSB atuais incluem sistemas de ligação à base de fenol-formaldeído e poliisocianatos. Os poliisocianatos tipicamente provêm propriedades mais favoráveis como falta de sensibilidade a umidade, tolerâncias para mudanças de estação, e
25 propriedades de compósito final como aumento na espessura, durabilidade, ligação interna, e módulo dos produtos acabados. Infelizmente, 0,45 kg de resina poliisocianato é quase o dobro do preço de 0,45 kg de adesivo fenol-formaldeído. Apesar de sistemas de ligação típicos completarem somente cerca de 1 a 3 % em peso do produto OSB, OSB é um produto de comodidade

e aproximadamente 1,85 bilhões de metros quadrados de OSB foram produzidos em 1999. A diferença em custo relativo é assim multiplicada acima de um milhão anualmente.

Os requerentes tem procurado meios de reduzir este custo por substituição de uma porção da resina poliisocianato com outros materiais. Como evidente, a redução respectiva na quantidade de resina poliisocianato no sistema de aglutinante deve ter pouco, ou nenhum, efeito comprometedor com relação às propriedades do produto final.

A introdução de um componente secundário como um aditivo adesivo em uma resina poliisocianato pode levar a problemas não encontrados em sistemas de união de uma parte. Por exemplo, a viscosidade de trabalho da composição adesiva pode mudar. Também, o componente secundário pode não ser compatível com o componente primário, isto é, a resina poliisocianato especialmente na faixa que é desejada para manter as vantagens presentes de um sistema à base de poliisocianato.

Conseqüentemente, o desenvolvimento de um sistema de união de trabalho em que uma porção do poliisocianato é substituída por um componente secundário não é apenas determinar qual sistema secundário pode ser usado, mas também, uma vez que uma combinação particular é potencialmente identificada por testes exaustivos, problemas relacionados com viscosidade e compatibilidade devem ser também dirigidos e resolvidos. Em uma concentração de aglutinante de 1% a 3%, é vital que o adesivo seja distribuídos de modo suficiente e uniforme sobre os filamentos de madeira soltos. Para obter uma distribuição suficiente e uniforme da composição adesiva, a viscosidade do adesivo deve ser necessariamente baixa de modo a assegurar uma pulverização com névoa ótima do adesivo. Geralmente, durante o processamento de OSB, a composição adesiva é provida com uma névoa ou aerossol por atomização do adesivo com um atomizador de disco girando. O adesivo aplicado por névoa assegura uma umectação ou

revestimento ótimo dos filamentos de madeira com o adesivo antes da prensagem a quente. Se a viscosidade de aplicação, isto é, a viscosidade do adesivo durante a aplicação aos filamentos, for muito elevada, o adesivo não atomiza tão bem, o que leva a uma reduzida distribuição de resina, e eventualmente filamentos não unidos no produto. A viscosidade de aplicação
5 de uma composição adesiva pode ser medida até cerca de 10 min após a mistura da resina e aditivo. O tempo preferido para medir a viscosidade de aplicação é de 1 a 3 minutos após a mistura.

A compatibilidade entre a resina e o aditivo adesivo é também
10 importante porque a resina precisa reticular com o aditivo para formar um adesivo curado relativamente forte. Se a resina e o aditivo separam antes, durante ou após a aplicação aos filamentos, a propensão para os dois componentes reagirem durante a etapa de prensagem, assim, a reticulação é muito diminuída. O resultado disto é um produto OSB de fraco desempenho,
15 como seria esperado.

Para assegurar uma compatibilidade ótima entre o poliisocianato e o aditivo adesivo, um catalisador é com frequência incluído na composição adesiva. As composições adesivas contendo catalisador também demonstram uma menor viscosidade de trabalho, o que resulta em
20 uma atomização ótima, e assim uma distribuição favorável entre os filamentos de madeira.

A invenção é também dirigida às composições adesivas contendo os aditivos adesivos da invenção. Em uma forma de realização, uma composição adesiva da invenção compreende uma ou mais resinas
25 poliisocianato, e o aditivo adesivo contendo óleo de rícino e um ou mais triglicerídeos, que são providos como uma relação em peso de óleo de rícino para triglicerídeo de cerca de 4:1 a cerca de 1:4, preferivelmente de cerca de 3:1 a cerca de 1,5:1. As relações em peso descritas de óleo de rícino para triglicerídeo provêm uma funcionalidade hidroxila calculada de cerca de 2,5

em elevadas concentrações de óleo de rícino e cerca de 0,5 em menores concentrações de óleo de rícino. Tipicamente, um aditivo adesivo com uma maior funcionalidade hidroxila calculada para uma dada resina poliisocianato e relação em peso de resina para aditivo irá prover um adesivo curado com maior densidade de reticulação.

Os triglicerídeos preferidos presentes no adesivo que é usado para preparar as composições adesivas da invenção são selecionados dentre óleo de soja, óleo de canola, óleo de milho ou óleo de linhaça. O adesivo também pode conter polióis secundários, além do óleo de rícino já presente na composição.

Em uma forma de realização preferida, a composição adesiva também irá conter um catalisador. Acredita-se que o papel do catalisador é promover compatibilidade entre a resina poliisocianato e o aditivo adesivo e reduzir a viscosidade de mistura inicial para uma distribuição ótima da resina durante um processo de fabricação, particularmente fabricação de OSB. O catalisador pode ser um dos muitos catalisadores comercialmente disponíveis usados em conjunto com resinas poliisocianato. Uma lista exemplar dos catalisadores que podem ser usados incluem catalisadores à base de amina como trietilamina, trietilenodiamina, N-metilmorfolina, ou catalisadores à base de metal como dilaurato de dibutil estanho (T-12), octoato de potássio, octoato estanhoso, e 2-etil hexanoato de potássio.

As resinas poliisocianato que podem ser usadas nas composições adesivas da invenção incluem diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianatos de m- e p- fenileno, diisocianato de bitolileno, diisocianato de ciclohexano, (CHDI), bis (isocianatometil) ciclohexano (H_6XDI), diisocianato de dicitclohexil metano (H_{12} MDI), diisocianato de ácido dímero (DDI), diisocianato de trimetil hexametileno, diisocianato de lisina e seu éster metílico, diisocianato de isoforona, diisocianato de metil ciclohexano,

diisocianato de 1,5-naftaleno, xileno e diisocianato de xileno, e derivados de metila dos mesmos, isocianatos de polimetileno polifenila, diisocianato de clorofenileno-2,4, diisocianatos de polifenileno, por exemplo os vendidos como Mondur MR ou Mondur MRS, diisocianato de isoforona (IPDI),
5 isocianato de metileno difenila hidrogenado (HMDI), diisocianato de tetrametil xileno (TMXDI), diisocianato de hexametileno (HDI), e materiais de oligômero dos poliisocianatos acima mencionados. Os triisocianatos e isocianatos altamente funcionais também podem ser usados. As resinas de poliisocianato preferidas incluem diisocianato de hexametileno, diisocianato
10 de tolueno, diisocianato de difenilmetano, isocianatos de polimetileno polifenila, diisocianatos de polifenileno, e isocianato de metileno difenila hidrogenado. As resinas mais preferidas incluem diisocianato de difenilmetano, isocianatos de polimetileno polifenila, e diisocianatos de polifenileno.

15 As quantidades relativas de resina poliisocianato e aditivo adesivo presentes nas composições adesivas irão variar dependendo das características desejadas do adesivo durante a aplicação, por exemplo compatibilidade ou viscosidade, e a resistência desejada do adesivo curado, que tipicamente corresponde com o grau de reticulação entre a resina e o
20 aditivo.

Os requerentes testaram várias composições adesivas da invenção em várias relações em peso de resina poliisocianato para aditivo adesivo sob protocolos de teste diferentes comumente usados na indústria. Os requerentes também testaram no campo várias composições adesivas da
25 invenção e determinaram as relações em peso ótimas para a fabricação de OSB. A relação em peso preferida de resina poliisocianato para aditivo adesivo foi determinada como sendo de cerca de 5:1 a cerca de 2:3, e mais preferivelmente de cerca de 3:1 a cerca de 1:1.

Para a fabricação de OSB, o aditivo adesivo preferido usado na

composição adesiva é uma mistura de óleo de rícino e um ou mais triglicerídeos. A relação em peso de óleo de rícino para triglicerídeo nos aditivos adesivos da invenção é de cerca de 4:1 a cerca de 1:4, preferivelmente cerca de 3:1 a cerca de 1:1. O aditivo adesivo para esta aplicação preferivelmente contém pelo menos 60 % em peso de óleo de rícino. As relações em peso descritas do óleo de rícino para triglicerídeo provêm uma funcionalidade hidroxila calculada de cerca de 2,5 em concentrações de óleo de rícino maiores e cerca de 0,5 em concentrações de óleo de rícino menores. Tipicamente, um aditivo adesivo com uma funcionalidade hidroxila calculada maior para uma dada resina poliisocianato e uma relação em peso de resina para adesivo irá prover um adesivo curado com uma densidade de reticulação relativamente elevada.

Um catalisador como dilaurato de dibutil estanho (T-12) também pode ser usado para reduzir a viscosidade de mistura e promover a compatibilidade da resina e aditivo durante a aplicação de névoa ou umectação dos filamentos de madeira. Se usado, o catalisador está geralmente presente em uma quantidade de 0,02% a 0,25% em peso.

Uma vantagem notada provida pela composição adesiva da invenção é a facilitação de liberação do OSB prensado da placa. Em outras palavras, porque o aditivo é inerentemente um óleo hidrofóbico, o aditivo pode prover uma característica de desprendimento do OSB prensado.

Uma composição adesiva que também trabalha particularmente bem como um sistema de união para a fabricação de OSB compreende uma ou mais resinas poliisocianato e óleo de rícino sem qualquer triglicerídeo secundário presente. No entanto, se um triglicerídeo secundário não for usado, a quantidade respectiva de resina para óleo de rícino deve ser definida por uma relação em peso de cerca de 3:2 a cerca de 2:3, assim provendo uma relação NCO:OH calculada de cerca de 3:1 a cerca de 1:5:1. A quantidade de uma composição adesiva usada durante a fabricação de OSB é

de 1% a 10 % em peso com relação à quantidade de filamentos de madeira. Também, uma ou mais resinas poliisocianato selecionadas dentre diisocianato de difenilmetano, isocianatos de polimetileno polifenila, ou diisocianatos de polifenileno devem ser usadas. O uso de MDI polimérico ou MDI polimérico
5 modificado nesta composição adesiva é particularmente preferido.

As composições adesivas da invenção com densidades de reticulação finais relativamente elevadas irão tipicamente prover maior desempenho. As densidades de reticulação finais elevadas podem ser obtidas por ou aumento da funcionalidade hidroxila ou diminuição da relação em peso de
10 pMDI/ aditivo. As densidades de reticulação elevadas relativas são obtidas de composições adesivas da invenção com uma relação em peso 30/70 por exemplo pMDI (Rubinate M) : P8. Nesta relação, a relação equivalente NCO/OH calculada é de 1,5/ 1 e o adesivo curado tinha uma aparência semelhante a borracha a sólido. Pelas mesmas razões, uma composição adesiva com uma relação em peso de 1:1 é
15 esperada para ter um desempenho melhor do que uma composição adesiva com uma relação em peso de 3:1. No entanto, a relação equivalente NCO/OH calculada não é a única característica importante de um sistema adesivo que deve ser considerado para fazer os painéis compósitos de OSB.

Para um desempenho de OSB relativamente elevado, o adesivo
20 deve ser uniformemente distribuído nas fibras ou materiais de madeira. Em outras palavras, o adesivo deve ter uma viscosidade de trabalho que permite que o adesivo seja enevoadado de modo a umedecer completamente as fibras de madeira ou filamentos no processo de fabricação de OSB. A compatibilidade ou separação de fase relativamente baixa, entre a resina pMDI e o óleo ou
25 aditivo de glicerídeo é também importante. Para melhorar a compatibilidade entre pMDI e o aditivo, um catalisador como dilaurato de dibutil estanho (T-12) pode ser usado.

As composições adesivas da invenção podem ser usadas em um processo de fabricação de compósitos de madeira. Em uma forma de

realização, as composições adesivas da invenção podem ser usadas para fazer os compósitos de madeira, por exemplo tábua de OSB ou madeira serrada estrutural prensada ou painéis.

Em outra forma de realização, as composições adesivas da invenção podem ser usadas em um processo de fabricação de compósitos usando fibras sintéticas. Em uma forma de realização, as composições adesivas da invenção podem ser combinadas com polímeros orgânicos selecionados dentre poliacrilonitrila, poliamidas aromáticas, poliamidas alifáticas, poliésteres, poli(cloreto de vinila), e poli (álcool vinílico) e combinações dos mesmos. Em outra forma de realização, as composições adesivas da invenção podem ser combinadas com um material inorgânico selecionado dentre vidro, metal e cerâmica.

A invenção e seus benefícios serão melhor entendidos com referência aos seguintes exemplos. Estes exemplos se destinam a ilustrar as formas de realização específicas dentro do escopo global da invenção, como reivindicada, e não devem ser entendidos como limitando a invenção de alguma forma.

Exemplo 1. Preparação de aditivos – D1 a D16

Os componentes da tabela 1 com a exceção de catalisador acetato de lítio são adicionados a um frasco de reação de fundo redondo de três gargalos. A mistura é aquecida e agitada em um meio de nitrogênio. Como a temperatura da mistura de reação alcança cerca de 240°C, o catalisador de acetato de lítio é adicionado. A mistura de reação é aquecida a uma temperatura entre 240°C a 250°C, para 30 minutos adicionais a uma hora. A reação é monitorada pelo teste de metal quente.

O teste de metanol quente é usado para monitorar o progresso da reação de transesterificação. Em altas temperaturas, por exemplo 240°C, os óleos são insolúveis em metanol anidro enquanto os monoésteres são solúveis. Como um resultado, quando um volume de uma parte da mistura de

- reação é misturado com 1 a 3 partes de volume de metanol anidro e o resultado é uma solução límpida, esta é uma indicação de que a maior parte dos produtos de reação tem um ou dois grupos hidroxila. Neste ponto, a reação é parada por resfriamento da mistura de reação. Uma vez resfriada de modo suficiente, o produto de reação é descarregado.

Exemplo 2. Preparação de aditivos P8 a P12

- Os aditivos adesivos são preparados por misturação de uma dada quantidade de óleo de rícino e óleo de soja. Os componentes usados para preparar cada aditivo são providos na tabela 2 com sua funcionalidade hidroxila calculada respectiva. Por exemplo, o aditivo P8 é preparado por misturação de 64 partes de óleo de rícino com 36 partes de óleo de soja para prover uma funcionalidade OH calculada de cerca de 1,9. F12 é óleo de rícino sem óleo de soja.

Tabela 1.

Aditivo	Óleo de soja g.	Óleo de canola g.	Óleo de rícino g	PE g	LiOAc g	Funcionalidade calc. OH
D1	300			41,7	0,05	1,9
D2	300			46,4	0,05	2,0
D3	300			54,9	0,05	2,1
D4	300			61,0	0,05	2,3
D5		346	69	42,8	0,1	2,0
D6		346	102	40,1	0,1	1,9
D7		346	76,4	25	0,05	1,5
D8	242		183	45,5	0,05	2,4
D9		346		48,4	0,1	1,9
D10		346		43,8	0,1	1,8
D11		346		39,5	0,1	1,7
D12		346		35,7	0,1	1,6
D13	346		102	40,1	0,05	1,9
D14	346		76,4	25	0,05	1,5
D15	346		176,5		0,05	1,0
D16	346		70		0,05	0,5

15 Tabela 2

Aditivo	Óleo de rícino	Óleo de soja	Funcionalidade calc. OH
P8	64	36	1,9
P9	50	50	1,5
P10	34	66	1,0
P11	17	83	0,5
P12	100	0	3,0

Exemplo 3. Desempenho do encaixe de dedo

As composições adesivas da invenção e composições do exemplo comparativo (controles) foram testadas em um teste de aplicação de encaixe de dedo. O adesivo é aplicado a ambos os dedos de abeto preto de 5,08 cm x 10,16 cm ou 5,08 cm x 7,62 cm. O encaixe colado é grampeado sob pressão (24 kg/cm^2) durante 15 segundos, e curado em um forno a 70°C durante a noite. Após três dias de permanência em temperatura ambiente, os encaixes de dedo foram cortados em amostras de 3,81 cm x 0,63 cm x 30,48 cm para o teste de tração. As amostras foram testadas sob condições secas, pressão de vácuo, e testes de ebulição em dois ciclos.

Os testes usados para monitorar a resistência à tração de adesivos para madeira serrada com encaixe de dedo são testes modificados (ASTM D/4688) como a seguir. No teste a seco, as amostras encaixadas foram testadas para determinar a resistência à tração e a falha da madeira. No teste de ebulição de dois ciclos, as amostras são colocadas em um tanque de água em ebulição durante 4 h, então deixadas secar durante 20 horas a $63 \pm 3^\circ\text{C}$ com circulação de ar suficiente para diminuir o teor de umidade (MC) das amostras para o MC original. O ciclo de ferver/ secar é repetido. As amostras são resfriadas em água corrente durante 1 h e testadas úmidas em uma hora. No teste de pressão a vácuo, as amostras são colocadas e embebidas em água em um vaso de pressão a 18°C a 27°C . Um vácuo de pelo menos 635 cmHg é aplicado durante 30 min. Após o tratamento de vácuo, uma pressão de $5,2 \pm 0,14 \text{ kg/cm}^2$ é aplicada às amostras durante 2 h. As amostras são removidas da água e testadas úmidas em 1 hora.

Os dados resumidos das tabelas 3 e 4 são obtidos a partir de composições adesivas preparadas a partir de Rubinate M em relações em peso de 3:1 a 1:1, respectivamente. Como os dados indicam, muitas composições adesivas da invenção tiveram desempenho nos controles em resistência e falha de madeira, isto é Rubinate M e Mondur MRS, e Rubinate M com dois

tipos de óleo de linhaça. Em uma relação em peso de 3:1, a relação equivalente de NCO/ OH calculada é cerca de 10/1 a cerca de 13/1 dependendo da funcionalidade hidroxila. Como resultado, existe um pMDI em excesso presente no adesivo nesta relação, que pode levar a adesivo curado com uma densidade de reticulação baixa. Em contraste, em uma relação em peso de 1:1 (tabela 4), a presença de pMDI em excesso é substancialmente reduzida. A relação equivalente de NCO/ OH calculada é de 3,5/1 a 4,5/1, dependendo da funcionalidade hidroxila. Como indicado nos dados na tabela 4, como a funcionalidade hidroxila aumentou de 1,5 a 3,0 (óleo de rícino), o desempenho do adesivo melhora.

Tabela 3. Desempenho de encaixe de dedo

Rubinate M / aditivo em relação em peso de 3:1

Substrato: abeto preto

Aditivo	Seco, em 0,0703 kgf/cm ²	Pressão vácuo, em 0,0703 kgf/cm ²	Ebulição dois ciclos, em 0,0703 kgf/cm ²
Óleo de rícino (P12)	3165 ± 318 (37 ± 38)	2132 ± 793 (11 ± 19)	1815 ± 596 (19 ± 24)
D6	3350 ± 0 (5 ± 0)	2123 ± 503 (15 ± 7)	1766 ± 600 (6 ± 3)
D7	5003 ± 721 (23 ± 18)	3228 ± 230 (40 ± 30)	3070 ± 191 (18 ± 16)
D8	4290 ± 1870 (67 ± 33)	2651 ± 1783 (55 ± 52)	2754 ± 1264 (52 ± 42)
P8	4865 ± 897 (88 ± 13)	3592 ± 921 (49 ± 34)	4058 ± 832 (46 ± 22)
P9	5815 ± 2145 (85 ± 17)	4048 ± 302 (70 ± 26)	3809 ± 507 (28 ± 22)
Controles			
Óleo de linhaça (ADM)	5722 ± 1270 (32 ± 46)	3302 ± 275 (5 ± 0)	3625 ± 268 (8 ± 4)
Óleo de linhaça (Cargill)	4311 ± 238 (100 ± 0)	3166 ± 0 (25 ± 0)	3016 ± 0 (5 ± 0)
Rubinate M	2585 ± 195 (7 ± 3)	2398 ± 268 (7 ± 3)	2731 ± 829 (40 ± 52)
Mondur MRS	3586 ± 422 (22 ± 16)	2264 ± 465 (5 ± 0)	2318 ± 468 (10 ± 7)

Nota: Rubinate M é um MDI polimérico de Huntsman (% NCO = 31,5%, funcionalidade média de 2,7 com viscosidade de 250 cps a 25°C). Mondur MRS é um MDI polimérico de Bayer (% NCO = 31,5,

funcionalidade média 2,5 – 2,7, com a viscosidade de 200 cps a 25°C).

Tabela 4. Desempenho de encaixe de dedo

Rubinate M / aditivo em relação em peso de 1:1

Substrato: abeto preto

Aditivo	Seco, em 0,0703 kgf/cm ²	Pressão vácuo, em 0,0703 kgf/cm ²	Ebulição dois ciclos, em 0,0703 kgf/cm ²
Óleo de rícino (P12)	7570 ± 1094 (93 ± 4)	4046 ± 1273 (86 ± 9)	4161 ± 254 (63 ± 46)
D6	5533 ± 1875 (8 ± 4)	2612 ± 1533 (14 ± 28)	2634 ± 1094 (5 ± 0)
D7	3720 ± 653 (9 ± 9)	2264 ± 393 (4 ± 5)	2322 ± 267 (5 ± 0)
D8	5070 ± 1085 (20 ± 14)	4026 ± 234 (60 ± 53)	2577 ± 941 (5 ± 4)
P8	5104 ± 519 (78 ± 22)	4000 ± 0 (100 ± 0)	3298 ± 474 (30 ± 7)
P9	4656 ± 929 (70 ± 25)	4122 ± 0 (95 ± 0)	3931 ± 245 (77 ± 40)
Controles			
Óleo de linhaça (ADM)	3746 ± 1098 (37 ± 42)	2537 ± 331 (3 ± 3)	2545 ± 201 (8 ± 5)
Óleo de linhaça (Cargill)	3803 ± 616 (25 ± 24)	2069 ± 849 (0 ± 0)	1915 ± 796 (5 ± 0)
Rubinate M	2585 ± 195 (7 ± 3)	2398 ± 268 (7 ± 3)	2731 ± 829 (40 ± 52)
Mondur MRS	3586 ± 422 (22 ± 16)	2264 ± 465 (5 ± 0)	2318 ± 468 (10 ± 7)

5

Exemplo 4. Teste ASTM D-5751 e desempenho

Os testes de laminação de face (ASTM D5751) foram conduzidos em abeto vermelho (Douglas) de espessura de 1,27 cm de alta densidade. As tábuas laminadas adesivas são prensadas a quente a 93°C durante a noite e testadas 3 dias após permanecerem em temperatura ambiente. Os dados mostrados nas tabelas 5 e 6 são resultados de desempenho de adesivos de amostra da invenção preparados a partir de Rubinate M em uma relação em peso de 1:1. Os dados coletados indicam que P8 tem um desempenho melhor do que o de controle (Rubinate M), e melhor do que a maior parte dos outros adesivos da invenção. Os dados também sugerem que como a funcionalidade hidroxila calculada aumentou de $f = 0,5$ a $f = 1,9$ nos aditivos de óleo de rícino / soja, o desempenho aumentou.

10

15

Tabela 5. Desempenho ASTM D-5751

Rubinate M / aditivo em relação em peso de 1:1

(Curado no forno a 93°C durante 24 h)

Aditivo	Peso específico	Seco, em 0,0703 kgf/cm ²	Pressão vácuo, em 0,0703 kgf/cm ²	Ebulição 2 ciclos em 0,0703 kgf/cm ²
Rubinate M (Controle)	0,52·0,63	1532 ± 143 (95 ± 7)	761 ± 70 (34 ± 8)	716 ± 94 (36 ± 12)
D6	0,54·0,59	1236 ± 33 (55 ± 35)	734 ± 82 (22 ± 6)	315 ± 143 (8 ± 3)
D7	0,58·0,51	1236 ± 193 (38 ± 4)	694 ± 56 (10 ± 7)	279 ± 156 (9 ± 4)
P8	0,54·0,60	1436 ± 136 (73 ± 39)	792 ± 114 (24 ± 11)	560 ± 156 (8 ± 4)
P9	0,58·0,51	1526 ± 87 (78 ± 4)	865 ± 123 (33 ± 8)	467 ± 152 (27 ± 10)
P10	0,57·0,58	1406 ± 87 (75 ± 35)	432 ± 304 (9 ± 7)	231 ± 172 (7 ± 3)
P11	0,57·0,55	840 ± 530 (10 ± 7)	801 ± 187 (7 ± 3)	134 ± 95 (6 ± 2)
Rubinate M (Controle)	0,58·0,52	1331 ± 177 (88 ± 16)	786 ± 54 (42 ± 19)	546 ± 118 (31 ± 16)

Tabela 6. Desempenho ASTM D-5751

5 Rubinate M / aditivo em relação em peso de 1:1 . Prensagem a quente (93°C) durante a noite

Aditivo	Pressão vácuo		Ebulição 2 ciclos	
	Resistência (em 0,0703 kgf/cm ²)	Falha madeira (%)	Resistência (em 0,0703 kgf/cm ²)	Falha madeira (%)
D6	783 ± 54	24 ± 20	145 ± 43	8 ± 3
D7	778 ± 124	10 ± 5	290 ± 30	5 ± 0
P8	1001 ± 88	27 ± 7	566 ± 170	33 ± 16
P9	879 ± 71	16 ± 9	268 ± 126	13 ± 6
P10	873 ± 68	23 ± 10	305 ± 88	16 ± 9
Óleo de soja (controle)	698 ± 239	13 ± 6	242 ± 132	13 ± 6
Rubinate M (controle)	652 ± 312	28 ± 23	444 ± 63	30 ± 4

Exemplo 5. Viscosidade de composições adesivas em diferentes relações em peso

10 As medidas de viscosidade Brookfield em composições adesivas da invenção foram conduzidas para investigar a compatibilidade dos aditivos da invenção com resina pMDI. Uma porção pequena das composição

adesiva é despejada em frascos de 28,3 gramas. As composições adesivas com uma relação em peso de pMDI: aditivo de 3:1 provê um produto misto homogêneo enquanto as composições adesivas com uma relação em peso de 1:1 tendem a separar a fase após 24 horas.

5 A tabela 7A é um resumo dos dados de viscosidade Brookfield em (cps) de várias composições adesivas da invenção. As composições são misturadas manualmente durante 30 segundos, e a viscosidade foi medida em um minuto e 24 h após misturação.

10 Os dados na tabela 7A sugerem que como a relação em peso de pMDI: aditivo aumenta de 70:30 a 90:10, a viscosidade medida a 24 horas diminuiu uma ordem de grandeza. Acredita-se que a menor viscosidade observada pós 24 h nas composições adesivas com maiores concentrações de resina é devido a mais pMDI nas composições adesivas, que resulta na formação de poliisocianato curado de baixo peso molecular.

15 Como a relação em peso de pMD/ aditivo diminui para a relação equivalente de NCO/ OH calculada de 1/1, a densidade de reticulação aumenta. Isto leva a um adesivo curado com uma aparência de semelhante a borracha a sólida.

20 As medidas de viscosidade também foram conduzidas nas composições adesivas de 1 a 10 minutos após misturação. A viscosidade das composições adesivas da invenção a 1 a 3 min após misturação da resina poliisocianato e o aditivo adesivo é definida como a viscosidade de aplicação. Como interessante, as composições adesivas com uma relação em peso de 3:1 demonstraram de modo consistente uma viscosidade de aplicação
25 relativamente elevada do que os adesivos com uma relação em peso de 1:1 (tabela 7B). Uma razão para este efeito deve ser a formação de uma emulsão instável tendo partículas de óleo circundadas por partículas pMDI. Como os dados na tabela 7 A sugerem, como a relação em peso diminuiu de 100:0, a viscosidade de aplicação aumentou progressivamente até uma relação em

- 5 peso de 30:70. Rubinate M/ óleo de rícino (P12) a 1:1 provê uma solução límpida homogênea (tabela 7B) mas a separação de camadas ocorreu quando Rubinate M foi misturado com produtos de transesterificação com menor funcionalidade hidroxila calculada como $f = 1,0$ ou $0,5$, e particularmente com óleo de soja.

Tabela 7A. Viscosidade Brookfield a Várias Relações em Peso.

Relação mistura Rubinate M/aditivo		D13	P8
Relação em peso	relação equivalente NCO/OH	24 horas (a) cps	24 horas (a) cps
100/0		320	320
90/10	31,1/1	600	650
80/20	13,9/1	1900	2050
70/30	8,1/1	5050	6750
60/40	5,2/1	36000	79800
50/50	3,5/1	328000	220000
40/60	2,3/1	Semelhante borracha	a Semelhante borracha a
30/70	1,5/1	Semelhante borracha	a Sólido
20/80	0,9/1	37800	Semelhante borracha a
10/90	0,4/1	600	2450
0/100		140	200

(a) Medido por fuso # 6 a 2,5 a 10 rpm.

Tabela 7B. Viscosidade Brookfield (cps) em 2 minutos. *

Aditivo	1:1	3:1
D13	260 (fraca)	560 (boa)
D14	180 (fraca)	500 (boa)
D15	220 (fraca)	260 (fraca)
D16	180 (fraca)	220 (fraca)
P8	240 (fraca)	480 (boa)
P9	160 (fraca)	300 (boa)
Óleo de rícino (P12)	720 (boa)	980 (boa)
Óleo de soja (controle)	60 (fraca)	180 (fraca)

* Compatibilidade é registrada em parêntese.

Tabela 8. Relação equivalente NCO/ OH calculada de composições adesivas

Aditivo	Relação em peso pMDI/óleo de rícino	Relação equivalente NCO/OH	Funcionalidade OH em óleo contendo hidroxila
Rubinate M/aditivo a relação em peso 1:1			
P8 (f = 1,9)	50/32	3,45/1	3
D13 (f = 1,9)	50/50	3,48/1	1,9
P9 (f = 1,5)	50/25	4,41/1	3
D14 (f = 1,5)	50/50	4,41/1	1,5
Rubinate M/aditivo a relação em peso 3:1			
P8 (f = 1,9)	150/32	10,33/1	3
D13 (f = 1,9)	150/50	10,45/1	1,9
P9 (f = 1,5)	150/25	13,23/1	3
D14 (f = 1,5)	150/50	13,23/1	1,5

* Rubinate M tem um peso equivalente NCO de 133 g/eq.

As composições adesivas da invenção que demonstraram um desempenho relativamente relevado são obtidas por aumento da densidade de reticulação do aglutinante curado. Um aumento na densidade de reticulação pode ser obtido por ou aumento da funcionalidade hidroxila ou diminuição da relação em peso pMDI: aditivo. Uma densidade de reticulação relativamente elevada é observada com uma relação em peso pMDI: aditivo de 30:70, f = 1,9 (tabela 7 A). Nesta relação, a relação equivalente NCO/ OH calculada é de 1,5/1 e o adesivo curado tinha uma aparência de semelhante a borracha sólida. As composições adesivas da invenção preparadas a partir de misturas de óleo de rícino e óleo de soja (P8 e P9) proveram um melhor desempenho do que o produto de transesterificação (D6 & D7, tabela 3 a 6) na mesma funcionalidade hidroxila calculada devido à maior densidade de reticulação na primeira. Um cálculo simples com base na consideração de que NCO reage exclusivamente com o óleo contendo hidroxila é mostrado na tabela 8. Pode-se notar que na mesma relação de mistura de pMDI/ aditivo de óleo (1/1 ou 3/1), tanto o produto de transesterificação como a mistura de óleo de rícino e óleo de soja dá a mesma relação equivalente NCO/ OH calculada. No entanto, a mistura de óleo de rícino e óleo de soja deve dar um adesivo curado com uma maior densidade de reticulação do que o derivado de óleo reagido devido

à maior funcionalidade de OH. De modo similar, para um dado sistema pMDI: aditivo, uma relação em peso de 1:1 é esperada como tendo um melhor desempenho do que o mesmo sistema aditivo com uma relação em peso de 3:1 pela mesma razão. No entanto, será mostrado que os últimos exemplos
5 que uma consideração ainda mais importante para o desempenho de OSB é a distribuição do adesivo e a associação de moléculas entre pMDI e a molécula de aditivo durante o processo de pulverização com névoa.

Exemplo 6. Fabricação de painéis compósitos de OSB

Os painéis compósitos de OSB foram produzidos usando as
10 composições adesivas da invenção. Uma porção do pMDI foi substituída com um aditivo de óleo de rícino / óleo de soja ou um aditivo transesterificado da invenção. Os painéis compósitos de OSB foram também produzidos usando sistemas adesivos (pMDI, BASF M20SB, e dois adesivos de óleo de linhaça) para comparação. pMDI (BASF M20SB) foi misturado com aditivos de
15 adesivos da invenção em duas relações em peso, isto é 1:1 e 3:1. As composições adesivas foram adicionadas ao produto de madeira em um nível de aglutinante de 2%.

O processo de fabricação de produto de madeira inclui a mistura de 20 kg de filamentos de OSB de pinheiro (Aspen) (10% fino a
20 2,8% MC) em sequência com água (de modo que MC% total = 5%), cera (1%), aditivo adesivo e pMDI para fazer três painéis OSB. A carga de aglutinante total é baseada no peso seco total dos filamentos. O pMDI e o aditivo adesivo são misturados a mão 2-3 min antes da pulverização com névoa através de um atomizador de disco giratório a 12.000 rpm dentro de um
25 misturador giratório em cerca de 20 rpm. O processo de mistura total leva 10-12 min. Após completar a mistura, os filamentos soltos são colocados manualmente em um recipiente de caixa de madeira de 1,2 m x 1,2 m para formar filamentos OSB soltos de 101 cm de espessura antes de prensagem a 204°C durante 3 min. Após permanecer em temperatura ambiente durante

uma semana, os painéis OSB foram testados.

Os resultados de teste de painel OSB são resumidos na tabela 9. Deve-se notar que o módulo de ruptura (MOR), módulo de elasticidade (MOE) e a durabilidade da união (MOR após 2 h de embebibimento em água) são baseados em uma média de 9 amostras, a união interna (IB) é baseada em uma média de 18 amostras, e o aumento da espessura (TS) é baseado em uma média de 6 amostras. Como indicado nos dados da tabela 9, a composição adesiva da invenção que demonstra o desempenho ótimo é P8.

Tabela 9. Desempenho em OSB de adesivos a uma relação em peso de 1:1.

Aditivo	MOR (em 0,0703 kgf/cm ²)	MOE (em 0,0703 kgf/cm ² x 1000)	IB (em 0,0703 kgf/cm ²)	MOR após 2 horas de embebimento	TS (%)	L. Expan. (%)
pMDI (M20SB)	4300	674	57,4	1980	12,9	0,33
Óleo de rícino (P12)	4360	646	55,2	1550	14,0	0,35
D13 (f = 1,9)	3900	662	56,0	1300	12,8	0,38
D14 (f = 1,5)	3360	593	51,2	1100	15,0	0,39
Óleo de linhaça (ADM)	3540	656	45,3	1240	14,6	0,36
Óleo de linhaça (Cargill)	3660	667	58,2	1040	14,9	0,36
P8 (f = 1,9)	4700	661	85,0	1850	11,4	0,36

10 PMDI (M20SB) é da BASF.

O desempenho otimizado para um sistema adesivo OSB necessita do equilíbrio de várias características da composição adesiva, isto é, distribuição do adesivo, compatibilidade, e densidade de reticulação final do adesivo curado. Primeiro, a composição adesiva deve ser suficientemente e uniformemente distribuída sobre a superfície dos filamentos durante a aplicação. Na indústria, isto é tipicamente realizado com um atomizador de disco giratório de alta velocidade (12.000 rpm). A atomização e flexibilidade ótimas no controle de atomização geralmente requerem uma composição adesiva com uma viscosidade relativamente baixa. A diferença no desempenho entre pMDI/P12 e pMDI/P8 ou pMDI/ P9 com uma relação em peso 1:1 é devido, como se acredita, à viscosidade de aplicação relativamente elevada (720 cps, tabela 7B), da composição adesiva P12, que pode interferir

com a distribuição do adesivo. Em contraste, as composições adesivas preparadas com P8 e P9 em uma relação em peso de 1:1 demonstram viscosidade de aplicação de 240 cps e 160 cps, respectivamente.

5 Segundo, a compatibilidade da resina pMDI e aditivo adesivo da invenção é importante para um sistema de ligação OSB. A compatibilidade é particularmente importante após a composição adesiva ser aplicada, por exemplo pulverizada como névoa sobre a superfície dos filamentos. O pMDI e aditivo adesivo devem permanecer relativamente homogêneos, isto é, sem uma separação apreciável de fase, de modo a obter uma densidade de reticulação no adesivo curado. Isto é particularmente importante quando o 10 nível de aglutinante é de 3% ou menor. Por outro lado, se pMDI e a fase de aditivo adesivo separam durante o processo de pulverização com névoa, a oportunidade para pMDI e o aditivo reagirem durante a etapa de prensagem a quente é diminuída. Porque se acredita que pMDI tem uma maior afinidade para óleo de rícino do que óleo de soja, as moléculas de pMDI 15 preferivelmente se associam com o óleo de rícino e se depositam sobre a superfície dos filamentos soltos. Conseqüentemente, a reação de reticulação entre pMDI com óleo de rícino resulta na formação de um adesivo curado com elevada densidade de reticulação.

20 Exemplo 7. Composições adesivas com D13 e P8

Os dados na tabela A resumem os dados de viscosidade Brookfield para composições adesivas da invenção contendo aditivo D13 ou P8 em diferentes relações em peso com e sem 0,1% catalisador (T-12). As composições adesivas com D13 em relações em peso de 3:1 e 2:1 25 demonstram uma viscosidade de aplicação relativamente elevada com as mesmas composições adesivas com catalisadores. A composição adesiva com P8 em uma relação em peso de 3:1 também demonstra uma viscosidade de aplicação relativamente elevada do que as mesmas composições adesivas com catalisador. A composição adesiva com P8 em uma relação em peso de 2:1

demonstrou uma viscosidade de aplicação levemente maior com catalisador, no entanto em um minuto, a viscosidade de aplicação era de fato menor com catalisador. Os dados providos na Tabela 10 A sugerem que um sistema de composição adesiva catalisada é esperado como provendo maior desempenho de OSB devido à menor viscosidade de mistura inicial, que leva a uma melhor distribuição de adesivo e maior compatibilidade.

Tabela 10 A . Viscosidade Brookfield (cps) a 2 min

Relação em peso	3:1	2:1	1:1	1:2	1:3
Rubinate M/P8	520	380	320	240	220
Rubinate M/P8 com catalisador	380	460	600	1180	440
Rubinate M/D13	620	740	220	140	140
Rubinate M/D13 com catalisador	280	180	380	6360	1760

Foi observado que durante a misturação inicial do sistema pMDI/ D13 catalisado (e pMDI/ P8), a composição adesiva mudou para uma solução límpida, âmbar, em 1-2 minutos. Aparentemente, se tem uma reação inicial entre pMDI e o aditivo adesivo para formar um poliuretano de peso molecular baixo, homogêneo.

A comparação dos dados de pMDI/ D13 para os dados pMDI/ P8 da tabela 10 A sugere que a reação pMDI com P8 é mais rápida do que a reação entre pMDI e D13. É importante notar que o sistema catalisado proveu uma viscosidade de aplicação menor do que o sistema não catalisado em relações de 3:1 e 2:1. Isto deve beneficiar a distribuição de adesivos durante a pulverização com névoa em alta velocidade através do atomizador de disco giratório. O sistema catalisado muda para uma solução límpida homogênea devido à reação inicial em 1-2 minutos. Esta compatibilidade observada assegura uma associação molecular próxima entre pMDI e aditivo. Como resultado, o sistema catalisado provê, como esperado, um elevado desempenho em OSB devido à melhor distribuição do adesivo e maior compatibilidade.

Se uma composição adesiva catalisada é usada em aplicação

em OSB, 50% de substituição de pMDI, isto é, uma relação em peso 1:1, é provável que seja o limite superior para a aplicação em OSB. À medida que a relação em peso vai além de 1:1, como 1:2 ou 1:3, a velocidade de reação se torna muito rápida e o aumento de viscosidade é muito rápido para ser aplicável durante a fabricação do processamento de OSB. Em outras palavras, a composição adesiva cura muito rapidamente e elimina uma distribuição adequada ou umectação dos filamentos de madeira.

Exemplo 8. Medida da temperatura exotérmica

Para ainda entender o comportamento de cura das composições adesivas da invenção, as medidas de temperatura das composições adesivas em diferentes relações em peso foram conduzida. Os dados de temperatura são resumidos na tabela 10B. Como a funcionalidade hidroxila do aditivo aumentou, se tem um aumento correspondente em temperatura exotérmica. As composições adesivas contendo relações em peso de pMDI: óleo de rícino de 1:1 a 1:3 provêem a maior taxa de exoterma.

As composições adesivas com óleo de rícino e óleo de soja (P8 e P9) demonstraram consistentemente uma maior temperatura de exoterma do que as composições adesivas com aditivo transesterificado (D13 e D14) com a mesma funcionalidade hidroxila. Uma razão possível para esta observação é que pMDI tem uma maior afinidade para óleo de rícino do que óleo de soja. Esta proposição é consistente com a observação de que quando pMDI é misturado com óleo de rícino a uma relação em peso de 1:1, uma mistura límpida homogênea é observada. Em contraste, as composições adesivas com pMDI misturado com óleo de soja em uma relação em peso de 1:1 provê um produto separado em fase. Os dados são consistentes com a proposição de que uma mistura homogênea deve prover uma taxa mais rápida de reação do que uma mistura heterogênea. Os aditivos transesterificados da invenção não são tão compatíveis com pMDI como óleo de rícino. Como resultado, uma temperatura menos exotérmica é observada com estes aditivos. Os dados de

exoterma ajudam a explicar a maior densidade de reticulação observada na composição adesiva com amostra de óleo de rícino / óleo de soja (P8) do que o aditivo transesterificado (D13) em todas as relações em peso.

Tabela 10B. Medidas de temperatura exotérmica.

5 Rubinate M/aditivo em diferentes relações em peso

Tempo (min)	Óleo de rícino (°C)		D13 (f = 1,9) (°C)		D14 (f = 1,5) (°C)		P8 (f = 1,9) (°C)		P9 (f = 1,5) (°C)	
	1/1	3/1	1/1	3/1	1/1	3/1	1/1	3/1	1/1	3/1
1	24,5	24,5	24	24,5	24	24	24,5	24	24,5	24,5
5	28	26	26	24,5	25,5	24,5	27,5	26,5	26,5	25,5
10	31,5	28	26,5	25	26	25	29	27,5	28	26,5
15	33,5	29,5	27,5	26	26,5	25,5	30,5	28	30	27
20	35	31	28	26	27	26	31,5	28,5	30,5	27
25	35,5	31,5	29	26	27,5	26	32	29	31	28
30	36,5	32	29	26	27,5	26,5	32	29,5	31	28,5

Exemplo 9. Desempenho ASTM D-5751

As composições adesivas foram testadas para determinar seu desempenho respectivo com relação a uma aplicação de laminação de face. O produto de madeira é abeto vermelho (Douglas) (densidade aparente = 0,52 – 0,55, MC = 6-8%, tábuas laminadas foram curadas a 93,3°C durante 24 h). Os dados da tabela 11 foram obtidos usando composições adesivas da invenção contendo Rubinate M / D13 em relações em peso de 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3 com e sem catalisador. Os dados da tabela 12 foram obtidos usando composições adesivas da invenção contendo Rubinate M /P8 nas mesmas relações em peso com e sem catalisador. Deve-se notar que porque o sistema catalisado curou mais rápido do que o sistema não catalisado, um tempo de montagem fechado mais curto (CAT) precisou ser usado. Ao estudar os dados das tabelas 11 e 12, as seguintes conclusões podem ser feitas:

1. Geralmente, as composições adesivas Rubinate M/ P8 tiveram um melhor desempenho do que as composições adesivas Rubinate M/ D13 em todas as relações com ou sem catalisador;

2. Composições adesivas catalisadas e não catalisadas geralmente provêem graus similares de desempenho, e

3. Se tem uma queda de desempenho se a relação em peso de Rubinate M/ D13 (ou P8) é menor do que 1:1, com ou sem catalisador.

A primeira conclusão deve ser esperada como previamente indicado nas tabelas 4 e 6. A segunda conclusão é consistente com a observação de que a distribuição de adesivo não é um fator importante como no caso de OSB devido às exigências de umedecimento das tábuas laminadas serem, neste teste, bastante diferentes das com OSB.

Em resumo, os dados coletados e tabulados para as composições adesivas da invenção tiveram um melhor desempenho do que os controles, isto é, pMDI simples (Rubinate M e Mondur MRS). Os resultados da aplicação de OSB também indicaram que tiveram um desempenho melhor do que pMDI puro no mesmo nível de aglutinante. Isto sugere que as composições adesivas da invenção são apropriadas para colar madeira compensada, tábua em pastilhas, tábua em aparas, tábua de fibras, tábua em partículas, tábua de filamentos orientados (OSB) ou qualquer outro produto de madeira derivado de fibra de celulose.

Tabela 11. ASTM D-5751 com Rubinate M/D13 em relações em peso diferentes.

Relação em peso	Peso específico. tábuas	CAT (min)	Seco, em 0,0703 kgf/cm ² (% falha madeira)	Pressão vácuo, em 0,0703 kgf/cm ² (% falha madeira)	Ebulição 2 ciclos, (% falha madeira)
Sem catalisador					
3:1	0,55•0,55	27	1244 (70)	712 (31)	338 (26)
2:1	0,55•0,54	24	1376 (78)	704 (40)	269 (23)
1:1	0,54•0,56	21	1279 (83)	523 (11)	223 (7)
1:2	0,53•0,55	18	972 (26)	472 (9)	todos falharam
1:3	0,53•0,55	15	883 (16)	464 (6)	todos falharam
Rubinate M	0,52•0,56	30	1030 (20)	569 (10)	271 (14)
Mistura contendo 0,1% de T-12					
3:1	0,54•0,55	15	1343 (48)	623 (55)	454 (34)
2:1	0,54•0,56	12	1305 (70)	622 (22)	318 (19)
1:1	0,54•0,56	8	1247 (78)	529 (11)	277 (8)
1:2	0,53•0,57	4	279 (8)	190 (1)	todos falharam
1:3	0,53•0,57	2	302 (8)	39 (1)	todos falharam
Rubinate M	0,55•0,57	20	1175 (80)	609 (43)	379 (25)

Rubinate M não contém catalisador.

Os dados no estado seco são com base em uma média de 2 amostras, e os dados no estado úmido são baseados em uma média de 7 amostras.

5 Tabela 12. ASTM D-5751 Rubinate M/P8 em relações em peso diferentes.

Relação em peso	Peso específico. tábuas	CAT (min)	Seco, em 0,0703 kgf/cm ² (% falha madeira)	Pressão vácuo, em 0,0703 kgf/cm ² (% falha madeira)	Ebulição 2 ciclos, (%) falha madeira)
Sem catalisador					
3:1	0,52·0,53	27	1236 (88)	715 (25)	451 (24)
2:1	0,50·0,52	24	1200 (85)	768 (21)	445 (34)
1:1	0,52·0,54	21	1340 (80)	737 (33)	525 (23)
1:2	0,52·0,55	18	1256 (98)	763 (21)	398 (10)
1:3	0,51·0,52	15	1256 (83)	688 (13)	216 (11)
Rubinate M	0,52·0,54	30	1416 (65)	757 (42)	518 (22)
Mistura contendo 0,1% de T-12					
3:1	0,53·0,55	15	1344 (88)	751 (64)	389 (41)
2:1	0,53·0,55	12	1315 (90)	752 (31)	451 (39)
1:1	0,52·0,54	8	1101 (30)	723 (30)	563 (24)
1:2	0,52·0,53	4	1216 (68)	625 (25)	245 (9)
1:3	0,53·0,56	2	1291 (75)	420 (9)	186 (16)
Rubinate M	0,53·0,55	20	991 (70)	696 (50)	562 (35)

Rubinate M não contém catalisador.

Os dados no estado seco são com base em uma média de 2 amostras, e os dados no estado úmido são baseados em uma média de 7 amostras.

10 Exemplo 10. Desempenho de encaixe de dedos

As composições adesivas da invenção e composições de exemplo comparativo (controles) foram testadas em um teste de aplicação de encaixe de dedos. O adesivo é aplicado em ambos os dedos de 5,08 cm x 10 cm ou 5,08 x 7,6 cm de abeto preto. O encaixe colado é grampeado sob pressão (24,6 kg/cm²) durante 15 segundos, e curado em um forno a 70°C a 100°C durante a noite. Após três dias de permanência em temperatura ambiente, os encaixes de dedo foram cortados em amostras de 3,81 cm x 0,63 cm x 30,48 cm para o teste de tração. As amostras foram testadas sob condições secas, pressão de vácuo, e testes de ebulição em dois ciclos.

Os dados da tabela 13 resumem a resistência do encaixe de dedos e a falha da madeira das composições adesivas preparadas a partir de pMDI (Mondur MRS) com um aditivo em uma relação em peso de 2:1. As composições adesivas também contém 0,1% T-12. Quase todas as composições adesivas demonstraram um desempenho no estado úmido similar ou melhor do que os controles, Mondur MRS e Mondur MRS com 0,1% de catalisador dilaurato de dibutil estanho (T-12).

Tabela 13. Resistência de encaixe de dedos de MRS/ aditivo em uma relação em peso de 2:1

10 Substrato: Abeto preto com 5,08 cm x 7,6 cm

Aditivo	Seco		Pressão vácuo	
	Resistência (em 0,0703 kgf/cm ²)	% falha madeira	Resistência (em 0,0703 kgf/cm ²)	% falha madeira
D1	4595 ± 52	95 ± 0	3441 ± 603	39 ± 17
D2	4237 ± 639	73 ± 32	2786 ± 396	72 ± 34
D3	3507 ± 494	100 ± 0	4992 ± 1130	65 ± 5
D4	4902 ± 1982	85 ± 0	5887 ± 533	63 ± 23
(Controle)				
Mondur MRS	3668 ± 226	100 ± 0	2770 ± 607	70 ± 17
Mondur MRS (0,1% de T-12)	5720 ± 1503	95 ± 0	3319 ± 50	63 ± 20

O teste no estado seco foi baseado em uma média de 2 amostras (2,54 cm x 0,63 cm)

O teste no estado seco foi baseado em uma média de 6 amostras (2,54 cm x 0,63 cm).

15 Exemplo 11. Desempenho de encaixe de dedos

Os dados na tabela 14 resumem a resistência do encaixe de dedos de composições adesivas preparada a partir de (MRS)/ (D2) catalisado em diferentes relações em peso (de 70/30 a 30/70) curados em um forno a 100°C durante a noite. Os dados sugerem que o adesivo de melhor desempenho tem uma relação em peso de 60/40 a 40/60. Em uma relação em peso de 30/70, uma queda no desempenho é observada porque acredita-se que parte dos grupos NCO na mistura de adesivo também reagem com umidade na madeira. Isto leva à deficiência de grupo NCO na mistura de adesivo em 30/70 (o equivalente

NCO/OH calculado é 1,22/1). Conseqüentemente, a queda de desempenho aparente em uma relação em peso de pMDI/ aditivo de 30/70 é provavelmente devido a uma diminuição na densidade de reticulação no adesivo curado.

Exemplo 12. Desempenho do encaixe de dedo

Os dados na tabela 15 resumem uma resistência do encaixe de dedos de composições adesivas preparadas a partir da substituição seqüencial de pMDI (Rubinate M) com aditivo D5 sem catalisador curado a 100°C durante a noite. Como indicado, a substituição de tanto como 50% de Rubinate M com aditivo D5 proveu um melhorado desempenho sobre a resina sozinha (controle).

Tabela 14. Resistência do encaixe de dedos de MRS/ D2

(curado em um forno a 100°C durante a noite)

Substrato : Abeto preto 5,08 cm x 7,6 cm

Relação em peso MRS/D2	Relação NCO/OH calc.	Seco		Pressão vácuo	
		Resistência (em 0,0703 kgf/cm ²)	Falha madeira (%)	Resistência (em 0,0703 kgf/cm ²)	Falha madeira (%)
70/30	6,67/1	4145 ± 195	83 ± 23	4440 ± 735	47 ± 16
60/40	4,29/1	5069 ± 2362	99 ± 3	3941 ± 1418	65 ± 18
50/50	2,86/1	5244 ± 1899	75 ± 19	3225 ± 1009	50 ± 30
40/60	1,90/1	3721 ± 478	80 ± 37	4009 ± 591	50 ± 44
30/70	1,22/1	1772 ± 652	4 ± 3	1030 ± 537	0 ± 0
(Controle)					
Mondur MRS (0,2% de T-12)		5741 ± 1057	99 ± 3	3872 ± 1172	68 ± 18
Mondur MRS (0,3% de T-12)		6282 ± 1932	80 ± 14	4698 ± 934	87 ± 21

D2 continha 0,35% de T-12.

Tabela 15. Desempenho do encaixe de dedos ASTM D-4688

Rubinate M/ D5 Substrato : abeto preto

Relação em peso	Seco		Pressão vácuo	
	Resistência (em 0,0703 kgf/cm ²)	Falha madeira (%)	Resistência (em 0,0703 kgf/cm ²)	Falha madeira (%)
(Rubinate M)	3078 ± 915	71 ± 27	2198 ± 522	12 ± 4
80/20	4734 ± 1029	93 ± 14	2486 ± 707	68 ± 26
70/30	4558 ± 2091	83 ± 25	2654 ± 1052	61 ± 38
60/40	4527 ± 1080	98 ± 4	3673 ± 965	56 ± 33
50/50	3576 ± 1113	76 ± 28	3543 ± 1019	34 ± 40

6680-170 é um derivado de óleo de óleo de canola, óleo de rícino, e PE.

Todos os dados são baseados em uma média de 8 amostras (2,54 x 0,63 cm)

Exemplo 13. Desempenho de encaixe de dedos

Os dados nas tabelas 16 e 17 resumem o desempenho de encaixe de dedos de composições adesivas preparadas de pMDI/ aditivos em relações em peso de 3:1 e 1:1 curados a 100°C durante a noite, respectivamente. Geralmente, os dados indicam que as composições adesivas da invenção tiveram um desempenho igual ou menor do que as duas resinas de controle (Rubinate M e Mondur MRS).

Tabela. 16. Desempenho do encaixe de dedos

Rubinate M / aditivo em relação em peso 3:1

Substrato : abeto preto

Aditivo	Seco, em 0,0703 kgf/cm ² (% falha madeira)	Pressão vácuo, em 0,0703 kgf/cm ² (% falha madeira)	Ebulição 2 ciclos em 0,0703 kgf/cm ² (% falha madeira)
D8 (FN = 2,4)	4290 ± 1870 (67 ± 33)	2651 ± 1783 (55 ± 52)	2754 ± 1264 (52 ± 42)
D6 (FN = 1,9)	3555 ± 0 (5 ± 0)	2123 ± 503' (15 ± 7)	1766 ± 600 (6 ± 3)
D7 (FN = 1,5)	5003 ± 721 (23 ± 18)	3228 ± 230 (40 ± 30)	3070 ± 191 (18 ± 16)
(Controle)			
Rubinate M	2585 ± 195 (7 ± 3)	2398 ± 268 (7 ± 3)	2731 ± 829 (40 ± 52)
Mondur MRS	3586 ± 422 (22 ± 16)	2264 ± 465 (5 ± 0)	2318 ± 468 (10 ± 7)

Tabela 17. Desempenho do encaixe de dedos ASTM D-4688

Rubinate M / aditivo em relação em peso 1:1

Substrato : abeto preto

Aditivo	Seco, em 0,0703 kgf/cm ² (% falha madeira)	Pressão vácuo, em 0,0703 kgf/cm ² (% falha madeira)	Ebulição 2 ciclos em 0,0703 kgf/cm ² (% falha madeira)
D8 (FN = 2,4)	5070 ± 1085 (20 ± 14)	4026 ± 234 (60 ± 53)	2577 ± 941 (5 ± 4)
D6 (FN = 1,9)	5533 ± 1875 (8 ± 4)	2612 ± 1533 (14 ± 28)	2634 ± 1094 (5 ± 0)
D7 (FN = 1,5)	3720 ± 653 (9 ± 9)	2264 ± 395 (4 ± 5)	2322 ± 267 (5 ± 0)

(Controle)			
Rubinate M	2585 ± 195 (7 ± 3)	2398 ± 268 (7 ± 3)	2731 ± 829 (40 ± 52)
Mondur MRS	3586 ± 422 (22 ± 16)	2264 ± 465 (5 ± 0)	2318 ± 468 (10 ± 7)

Exemplo 14. Laminação de face em teste ASTM D-5751

Os testes de laminação de face (ASTM D5751) foram conduzidos em abeto vermelho (Douglas) de 1,27 cm de espessura, de alta densidade. As tábuas laminadas com adesivo foram prensadas a quente a 93°C durante a noite e testadas 3 dias após permanecerem em temperatura ambiente.

Os dados mostrados na tabela 18 indicam que as composições adesivas da invenção pMDI (Rubinate M) : D5 em uma relação de 1:1, tiveram um desempenho igual ou melhor do que a resina sozinha e se a resina for misturada apenas com óleo de soja para uma dada relação em peso. O desempenho relativamente fraco de óleo de soja é atribuído à falta de qualquer funcionalidade hidroxila, e assim falta de qualquer reticulação melhorada.

Tabela 18. Desempenho ASTM D-5751

Rubinate M – aditivos em relação em peso 1:1

Substrato : Abeto vermelho (Douglas) (densidade aparente = 0,58 – 0,59, MC = 8-10%)

Aditivo	Seco		Pressão vácuo	
	Resistência (em 0,0703 kgf/cm ²)	Falha madeira (%)	Resistência (em 0,0703 kgf/cm ²)	Falha madeira (%)
D5	1959 ± 272	90 ± 11	1081 ± 96	27 ± 16
(0,023% T-12)				
Óleo de soja	1788 ± 281	54 ± 21	932 ± 242	9 ± 4
Rubinate M	1468 ± 199	91 ± 10	1018 ± 99	31 ± 23
(Controle)				

Exemplo 15. Desempenho ASTM D-5751

Os testes de laminação de face (ASTM D5751) foram conduzidos em abeto vermelho (Douglas) de 1,27 cm de espessura e alta densidade. As tábuas laminadas com adesivo foram prensadas a quente a 93°C durante a noite e testadas 3 dias após permanecerem em temperatura

ambiente. Os dados da tabela 19 indicam que as composições adesivas da invenção tiveram um melhor desempenho do que o controle.

Tabela 19. Desempenho ASTM D-5751

Rubinate M / aditivo em uma relação em peso 3:1

5 Substrato : abeto vermelho (Douglas) (peso específico = 0,55 – 0,56, MC = 8- 10%)

Aditivo (controle)	Seco, em 0,0703 kgf/cm ² (% falha madeira)	Pressão vácuo, em 0,0703 kgf/cm ² (% falha madeira)	Ebulição 2 ciclos, em 0,0703 kgf/cm ² (% falha madeira)
Rubinate M	1296 ± 779 (15 ± 7)	555 ± 305 (4 ± 2)	247 ± 75 (7 ± 3)
D8 (FN = 2,4)	1916 ± 22 (90 ± 5)	737 ± 79 (12 ± 3)	358 ± 92 (12 ± 4)
D6 (FN = 1,9)	1828 ± 83 (93 ± 3)	920 ± 124 (13 ± 9)	384 ± 194 (15 ± 4)
D7 (FN = 1,5)	950 ± 104 (65 ± 5)	603 ± 298 (8 ± 3)	289 ± 97 (4 ± 2)

Exemplo 16. Desempenho ASTM D-5751

Os testes de laminação de face (ASTM D5751) foram conduzidos em abeto vermelho (Douglas) de 1,27 cm de espessura e alta densidade. As tábuas laminadas com adesivo foram prensadas a quente a 93°C durante a noite e testadas 3 dias após permanecerem em temperatura ambiente.

Os dados da tabela 20 indicam que se 50% do pMDI for substituído com aditivos, D9 a D12, um desempenho igual ou menor do que o controle (pMDI) é observado, exceto com relação ao teste de ebulição em dois ciclos.

Exemplo 17. Composições adesivas em produção de OSB

Os painéis compósitos de OSB foram produzidos usando as composições adesivas da invenção da tabela 21. Como indicado, uma porção do pMDI foi substituído com aditivo transesterificado da invenção. Os painéis compósitos de OSB também foram produzidos usando sistemas adesivos (pMDI, BASF M20SB, e dois adesivos de óleo de linhaça) para comparação. pMDI (BASF M20SB) foi misturado com aditivos adesivos da invenção em duas relações em peso, isto é 1:1 e 3:1. As composições adesivas foram

adicionadas ao produto de madeira no nível de aglutinante de 2% e 4%. A carga de aglutinante total é baseada no peso seco total dos filamentos. O processo de fabricação de produto de madeira é igual que o descrito no exemplo 6.

Os resultados de desempenho de OSB são resumidos nas tabelas 22 e 23. MOR, MOE e a durabilidade da colagem (MOR após 2 h de embebimento em água) foram baseados em uma média de 9 amostras, IB foi baseado em uma média de 18 amostras, e o intumescimento na espessura foi baseado em uma média de 6 amostras. A partir dos dados resumidos nas tabelas 14 e 15, as seguintes conclusões podem ser descritas.

1. A concentração de aglutinante a 4% teve um melhor desempenho do que em 2%, sem levar em conta o tipo de aditivo.

2. As composições adesivas a uma relação em peso de 3:1 tiveram um desempenho melhor do que as composições adesivas em uma relação em peso de 1:1, sem levar em conta o aditivo usado.

3. D13 aditivo demonstrou um desempenho global comparável ao controle em uma relação em peso de 3:1. Nesta relação, a tendência do desempenho é $D13 \geq \text{óleo de rícino} > D14 > \text{óleo de linhaça de ADM}$.

Tabela 20. Desempenho de encaixe de dedos ASTM D- 5751

Rubinate M / aditivo a relação em peso 1:1

Substrato : abeto vermelho (Douglas) (MC = 6,5 a 7,0%)

Aditivo	Peso específico	Seco, em 0,0703 kgf/cm ² (% falha madeira)	Pressão vácuo, em 0,0703 kgf/cm ² (% falha madeira)	Ebulição 2 ciclos, em 0,0703 kgf/cm ² (% falha madeira)
Rubinate M (Controle)	0,58·0,52	1331 ± 177 (88 ± 16)	786 ± 54 (42 ± 19)	546 ± 118 (31 ± 16)
D9 (FN = 1,9)	0,52·0,61	1181 ± 233 (60 ± 42)	707 ± 102 (9 ± 2)	303 ± 216 (7 ± 3)
D10 (FN = 1,8)	0,56·0,56	1402 ± 112 (85 ± 14)	738 ± 79 (27 ± 14)	485 ± 75 (34 ± 17)
D11 (FN = 1,7)	0,57·0,57	1389 ± 216 (35 ± 0)	775 ± 65 (19 ± 7)	323 ± 167 (13 ± 6)
D12 (FN = 1,6)	0,57·0,58	1537 ± 168 (55 ± 21)	932 ± 50 (21 ± 11)	388 ± 89 (14 ± 9)

Tabela 21.

Aditivo	Relação	Nível aglutinante
BASF M20SB (controle, sem aditivo)	100%	2%
Óleo de linhaça (ADM)	3/1	4%
D13	3/1	2%
P12	3/1	4%
D14	3/1	2%
P12	1/1	2%
Óleo de linhaça (ADM)	1/1	2%
D13	1/1	4%
D14	1/1	4%
BASF M20SB (controle, sem aditivo)	100%	4%
P12	3/1	2%
D14	1/1	2%
Óleo de linhaça (ADM)	1/1	4%
P12	1/1	4%
D13	1/1	2%
D14	3/1	4%
Óleo de linhaça (ADM)	3/1	2%
D13	3/1	4%

Tabela 22. Sumário em 2% aglutinante

Adesivo	MOR (em 0,0703 kgf/cm ²)	MOE (em 0,0703 kgf/cm ² x 1000)	IB (em 0,0703 kgf/cm ²)	após MOR 2 horas de embebimento	TS (%)	L. expan (%)
BASF M20SB (controle, sem aditivo)	4300	674	57,4	1980	12,9	0,33
3/1 (P12)	5190	682	78,1	1990	12,6	0,35
3/1 (D13)	4080	659	69,3	2030	10,9	0,33
3/1 (D14)	4070	653	75,0	1860	11,3	0,37
3/1 (óleo de linhaça ADM)	4140	675	68,8	1710	11,7	0,35
1/1 (P12)	4360	646	55,2	1550	14,0	0,35
1/1 (D13)	3900	662	56,0	1300	12,8	0,38
1/1 (D14)	3360	593	51,2	1100	15,0	0,39
1/1 (óleo de linhaça ADM)	3540	656	45,3	1240	14,6	0,36

Tabela 23. Sumário a 4% aglutinante

Adesivo	MOR (em 0,0703 kgf/cm ²)	MOE (em 0,0703 kgf/cm ² x 1000)	IB (em 0,0703 kgf/cm ²)	após MOR 2 horas de embebimento	TS (%)	L. expan (%)
BASF M20SB (controle, sem aditivo)	5670	762	127,4279	0	8,7	0,29
3/1 (P12)	5090	693	90,3	2800	8,6	0,28
3/1 (D13)	5760	756	139,6272	0	8,2	0,28
3/1 (D14)	5550	730	133,8250	0	8,7	0,27

3/1 (óleo de linhaça ADM)	5150	706	89,6	2610	8,4	0,30
1/1 (P12)	5550	706	106,1224	0	10,1	0,28
1/1 (D13)	4820	669	95,5	2360	9,9	0,31
1/1 (D14)	4610	687	80,8	1780	10,7	0,32
1/1 (óleo de linhaça ADM)	4500	722	93,0	1720	10,0	0,32

REIVINDICAÇÕES

1. Compósito de madeira, caracterizado pelo fato de compreender um material selecionado dentre o grupo consistindo em filamentos de madeira, partículas de madeira, e fibras de celulose, e um
5 aglutinante curado, em que o aglutinante curado compreende um polímero reticulado que é um produto de reação de uma ou mais resinas de poliisocianato, e um aditivo adesivo contendo óleo de rícino e um ou mais triglicerídeos, em que o óleo de rícino e um ou mais triglicerídeos são providos como uma relação em peso de óleo de rícino para triglicerídeo de
10 4:1 a 1:4.

2. Compósito de madeira de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que uma ou mais resinas de poliisocianato é selecionada dentre o grupo consistindo em diisocianato de polifenileno e isocianatos de polimetileno polifenila.

15 3. Compósito de madeira de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que polímero reticulado é preparado a partir de resinas de poliisocianato e o aditivo adesivo provido em uma relação em peso de resina para aditivo adesivo de 3:1 a 1:1;

20 4. Compósito de madeira de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a relação em peso de óleo de rícino para triglicerídeo é de 3:1 a 1:2.

5. Compósito de madeira de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que um ou mais triglicerídeos é selecionado dentre o grupo consistindo em óleo de soja, óleo de canola, óleo de milho e óleo de
25 linhaça.

6. Compósito de madeira de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o material é filamentos de madeira e o compósito de madeira uma tábua de filamentos orientados.

RESUMO

“COMPÓSITO DE MADEIRA”

Os aditivos adesivos que são usados em conjunto com resinas poliisocianato para formar composições adesivas. Os aditivos adesivos
5 contem óleo de rícino, uma mistura de óleo de rícino e triglicerídeos, ou um produto de reação de transesterificação de um ou mais polióis e um ou mais triglicerídeos. As composições adesivas são bem apropriadas para uso como um aglutinante na fabricação de vários produtos compósitos, particularmente produtos de madeira compósitos incluindo os painéis de construção de OSB e
10 compósitos laminados.