



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

(11) PI 1101891-7 B1



(22) Data do Depósito: 20/04/2011

(45) Data de Concessão: 31/03/2020

(54) Título: COMPOSIÇÃO AGLUTINANTE AQUOSA, MÉTODO, E, ARTIGO CONTENDO MADEIRA OU MATERIAL DE MADEIRA

(51) Int.Cl.: C08B 37/14; C08L 97/02; C09D 101/00; C09J 191/00.

(30) Prioridade Unionista: 10/05/2010 US 61/333025; 15/09/2010 US 61/382978; 22/04/2010 US 61/326777.

(73) Titular(es): ROHM AND HAAS COMPANY.

(72) Inventor(es): CHARLES RAND; DREW E. WILLIAMS; BARRY WEINSTEIN.

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO AGLUTINANTE AQUOSA, MÉTODO, E, ARTIGO CONTENDO MADEIRA OU MATERIAL DE MADEIRA. A presente invenção obtém composições aglutinantes aquosas termorrígidas de (i) uma ou mais diaminas diprimárias, e.g. usina, ou poli(amina primária), e.g. poli(etileno-imina) e tris(2-amino-etil)-amina, e (ii) um ou mais açúcares redutores com 5 carbonos, tal como xilose. Os agentes aglutinantes estão pelo menos substancialmente livres de formaldeído e se curam rapidamente em temperaturas suficientemente baixas e com inchamento suficientemente pequeno para pennitir a obtenção de artigos de madeira ou material de madeira, tais como painel de partícula, painel estrutural orientado e artigos ou placas de bambu.

“COMPOSIÇÃO AGLUTINANTE AQUOSA, MÉTODO, E, ARTIGO
CONTENDO MADEIRA OU MATERIAL DE MADEIRA”

A presente invenção refere-se às composições aglutinantes
aquosas compreendendo um ou mais açúcares redutores com 5 carbonos, e
5 seus usos como agentes aglutinantes curáveis para uma variedade de materiais
de substrato finamente divididos, particularmente madeira e materiais
lignocelulósicos, bem como os produtos formados a partir deles.

Devido ao seu desempenho / custo favorável, as resinas
aglutinantes termorrígidas recomendadas no passado têm tido resinas de fenol
10 / formaldeído ou uréia/formaldeído. Aplicações para resinas de formaldeído
são extensivas, incluindo ligações de fibras de vidro e minerais e ligação de
materiais de madeira finamente divididos sob pressão para preparar
compósitos de madeira, tais como placa de fibras e madeira de engenharia.
Agentes aglutinantes livres de formaldeído comerciais existentes comumente
15 contêm em sua maioria um polímero de ácido policarboxílico e um poliol que
esterifica e forma um material termorrígido quando curado por calor.
Contudo, estes agentes aglutinantes são conhecidamente derivados
principalmente de matérias-primas de petróleo, que estão diminuindo e
experimentando amplas flutuações de preço e que contribuem para a liberação
20 de dióxido de carbono atmosférico. Adicionalmente, é reconhecido que o
formaldeído é elevadamente tóxico e tem sido classificado como agente
carcinogênico para humanos por várias jurisdições da saúde; e iniciativas do
meio ambiente, da saúde e de segurança (EHS) bem como novas
regulamentações estão exigindo agentes aglutinantes livres de formaldeído
25 para compósitos em todos os tipos de materiais de construção, especialmente
aqueles intencionados para uso interno que podem liberar gás formaldeído em
locais fechados.

Outras resinas úteis em preparação de compósitos a partir de
madeira finamente dividida incluem metileno-diisocianatos (MDIs). Estas

resinas curam-se rapidamente, mas são muito mais caras do que as resinas contendo formaldeído, em adição, são muito pegajosas e podem interromper o processamento pela obstrução da prensa ou da prensa de platina em uso.

Agentes aglutinantes recentes livres de formaldeído preparados a partir de materiais sustentáveis que não são derivados de alimentação de petróleo têm sido propostos para preparar compósitos de madeira. Publicação de Patente U.S. Nº 2010/0087571 A1 de Jackson *et al.* revela composições aglutinantes livres de formaldeído que formam melanoidinas a partir da condensação de proteínas ou aminoácidos com açúcares redutores como resinas termorrígidas. Veja também <http://en.wikipedia.org/wiki/Melanoidin>. Contudo, estas composições quando usadas como agentes aglutinantes curam-se apenas em condições que são muito adversas para uso como agentes aglutinantes para materiais de madeira. Adicionalmente, estas composições dão produtos curados com resistência à água e resistência de ligação inadequadas.

Os presentes inventores têm almejado obter um aglutinante livre de formaldeído para solucionar o problema de obter agentes aglutinantes termorrígidos de fontes renováveis que atendam à necessidade de um aglutinante livre de formaldeído resistente à água, mais durável que desenvolve resistência em uma temperatura suficientemente baixa para preparar produtos de placa e compósito contendo madeira, i.e. artigos contendo material de madeira ou madeira.

ENUNCIADO DA INVENÇÃO

De acordo com a presente invenção, composições aglutinantes aquosas compreendem (i) uma ou mais diaminas diprimárias, tais como lisina, poli(aminas primárias), tais como poliaminas tendo uma massa molecular ponderal média de 5.000 ou menor, preferivelmente 3.800 ou menor, ou, mais preferivelmente, 2.500 ou menor, e.g. poli(etileno-iminas), e açúcares redutores com 5 carbonos escolhidos de mono- e di-sacarídeos redutores com

5 carbonos, seus isômeros ópticos ou estereoisômeros naturais ou sintéticos, mono- e di-sacarídeos redutores com 5 carbonos substituídos com hidroxila, halo, alquila, alcóxila ou carbonila, e formas desidratadas de mono- e di-sacarídeos redutores com 5 carbonos. Preferivelmente, as composições aglutinantes aquosas estão substancialmente livres de ácidos fortes e substancialmente livres de ácidos policarboxílicos.

Diaminas diprimárias ou poli(aminas primárias) adequadas têm uma massa equivalente de amina de 400 ou menor, preferivelmente 200 ou menor.

Em ainda outro aspecto da invenção, as poli(aminas primárias) compreendem polímeros tendo 10% em massa ou mais, ou, preferivelmente, 20% em massa ou mais, de grupos amina primária, tais como etil-aminas.

Os açúcares redutores com 5 carbonos em uma modalidade têm uma massa fórmula de 500 ou menor de unidades de massa atômica.

Açúcares redutores com 5 carbonos preferidos incluem, por exemplo, xilose, arabinose e ribose. Outros açúcares redutores com 5 carbonos incluem, por exemplo, desoxirribose.

Os açúcares redutores com 5 carbonos podem ser parte de uma mistura contendo polissacarídeos tendo uma massa fórmula maior, tais como matérias-primas de planta contendo açúcares redutores com 5 carbonos ou outras matérias-primas de arabinosilano que podem gerar açúcares de 5 carbonos. Estas podem incluir, por exemplo, hemicelulose fermentada, e.g. de madeira ou bambu, farelo de trigo enzimaticamente digerido, sabugo de milho enzimaticamente digerida, fibra de milho enzimaticamente digerida, e produtos de hidrólise ácida de qualquer uma destas matérias-primas de planta.

O número de equivalentes de grupos amina primária em relação ao número de equivalentes de grupos carbonila (como aldeído ou cetona) no açúcar redutor pode variar de 0,2:1 ou mais e até 4:1, ou, até 2:1, ou, 0,4:1 ou mais, ou, até 0,6:1, ou, preferivelmente, 0,8:1 ou mais, ou, mais

preferivelmente, 1,6:1 ou menos. uma proporção equivalente de 2:1 de amina primária para carbonila no açúcar redutor iguala a 1 mol de diamina diprimária por 1 mol de um açúcar redutor tendo um grupo carbonila, e.g. xilose. Em algumas aplicações, a proporção equivalente de grupos amina primária para grupos carbonila pode variar tão baixo quanto 0,05:1 a 0,2:1.

As composições aglutinantes aquosas podem adicionalmente compreender um ou mais agentes bloqueadores, tais como um titanato, zirconato ou aluminato, por exemplo lactato de titânio. Tais agentes bloqueadores podem ser usados na quantidade de 0,5% a 5% em massa, baseada nos sólidos totais de aglutinante.

As composições aglutinantes aquosas podem adicionalmente compreender um ou mais agentes aglutinantes para limitar a exotermia durante a cura, tais como, por exemplo, um (meta)bissulfito ou um vicinil-diol, tal como glicerina, etileno-glicol e propileno-glicol.

As composições aglutinantes aquosas podem adicionalmente compreender um ou mais extensores tais como, por exemplo, uma proteína de soja ou farinha de soja desengordurada.

As composições aglutinantes aquosas podem adicionalmente compreender um polímero vinílico em dispersão ou emulsão tendo até 10% em massa, baseada na massa total dos monômeros de copolimerização, dos monômeros contendo grupo carboxila copolimerizados. Um tal polímero pode ser um copolímero de (met)acrilato compreendendo mais do que 30% em massa, baseada na massa total de monômeros copolimerizados, de um (met)acrilato de C₂ alquila ou superior copolimerizado, ou um copolímero de (met)acrilato tendo até 5% em massa, ou, preferivelmente, até 3% em massa, baseada na massa total de monômeros copolimerizados de monômeros contendo grupo carboxila copolimerizados, tal como ácido metacrílico.

As composições aglutinantes aquosas podem adicionalmente compreender 0,2% em massa ou mais, ou, preferivelmente até 5% em massa,

baseada nos sólidos totais de aglutinante, de um organossilano.

As composições aglutinantes aquosas podem adicionalmente compreender um ou mais agentes à prova de água escolhidos de uma C_5 a C_{30} alqu(en)il-2-hidróxi-etil-alqu(en)amida, C_5 a C_{30} alqu(en)il-bis(2-hidróxi-etil)-amida, C_{11} a C_{30} alqu(en)il-2-hidróxi-etil-(alqu(en))-amina, C_{11} a C_{30} alqu(en)il-bis(2-hidróxi-etil)-amina, C_{11} a C_{30} alqu(en)il-tris(2-hidróxi-etil)-amina, C_5 a C_{30} alqu(en)il-monoglicerídeo, C_5 a C_{30} alqu(en)il-monocarboxilato de um poliol tri-hídrico, aminas (poli)alcoxiladas e alqu(en)il-monocarboxilatos (poli)alcoxilados. Tais agentes à prova de água podem ser usados em quantidades de até 10% em massa, baseada nos sólidos totais de aglutinante.

As composições aglutinantes aquosas podem adicionalmente compreender um agente acelerador contendo fósforo ou um catalisador de esterificação, tais como hipofosfito de metal alcalino, e hidrogeno-fosfonato de metal alcalino, fosfonatos de mono- e di-metal-alcalino, ácidos alquil-fosfônicos e aril-fosfônicos ou fosfínicos incluindo seus sais de metal alcalino. Catalisadores adequados podem ser usados em quantidades de 0,1% em massa ou mais, ou até 30% em massa, baseada nos sólidos totais de aglutinante, preferivelmente, 4,0% em massa ou mais ou até 20% em massa.

Em adição, a presente invenção fornece métodos de tratar substratos, tais como fibras e materiais finamente divididos, com as composições aglutinantes aquosas, seguido por secagem, e cura por calor.

Na preparação de artigos contendo material de madeira ou madeira, a presente invenção fornece métodos compreendendo misturação das composições aglutinantes aquosas com materiais de madeira ou madeira finamente divididos(a), seguido por prensagem e aquecimento para formar o produto. Os métodos podem incluir secagem dos materiais de madeira ou madeira finamente divididos(a) em temperaturas de 20°C a 185°C antes da misturação deles com as composições aglutinantes aquosas, preferivelmente

de 75°C a 125°C. Madeira compensada pode ser preparada em processos alternativos nos quais a composição aglutinante aquosa é aplicada como sanduíche sobre uma folha ou camada de madeira e uma folha ou camada de madeira é aplicada sobre a composição aglutinante aquosa, seguido por
5 prensagem e aquecimento, e, opcionalmente, repetição para obter a espessura desejada de madeira compensada.

Adicionalmente, A presente invenção obtém artigos contendo madeira ou material de feitos de acordo com os métodos da presente invenção. Tais artigos incluem, por exemplo, painel de partícula, placa de
10 fragmentos de madeira colados com resina mecanicamente prensados, placa de fibras, painel estrutural orientado, madeira compensada, madeira compensada com bambu e compósitos, e outras madeiras de engenharia, tal como, por exemplo, placa de fibras de densidade média (MDF).

Como aqui usada, a palavra “alquila” significa qualquer grupo
15 alquila alifática tendo um ou mais átomos de carbono, o grupo alquila incluindo grupos n-alquila, s-alquila, i-alquila, t-alquila ou alifáticos cíclicos contendo uma ou mais estruturas de anel de 5, 6 ou sete membros.

Como aqui usada, a palavra “aquosa” inclui água ou misturas compostas substancialmente de água e solventes miscíveis com água.

20 Como aqui usada, a frase “polímero em emulsão” refere-se a um polímero que quando combinado com água ou solvente aquoso forma uma fase dispersa de polímero em água.

Como aqui usada, a frase “substancialmente livre de formaldeído” refere-se às composições livres de formaldeído adicionado, e
25 que não liberam formaldeído substancial como um resultado da secagem e/ou da cura. Preferivelmente, tal aglutinante ou material que incorpora o aglutinante libera menos do que 100 ppm de formaldeído, mais preferivelmente menos do que 25 e muito mais preferivelmente menos do que 5 ppm de formaldeído, como um resultado da secagem e/ou da cura do

aglutinante..

Como aqui usado, o termo “poli(amina primária)” significa qualquer composto tendo três ou mais grupos amina primária, tal como tris(2-amino-etil)-amina e poli(etileno-imina).

5 Como aqui usado, o termo “polímero” inclui o termo “copolímero”, e, salvo indicação em contrário, o termo “copolímero” refere-se aos polímeros preparados a partir de quaisquer dois ou mais monômero diferentes, incluindo, por exemplo, terpolímeros, pentapolímeros, homopolímeros após polimerização de modo que dois ou mais grupos
10 funcionais diferentes estejam presentes no produto copolímero, copolímeros em bloco, copolímeros segmentados, copolímeros graftizados, e qualquer sua mistura ou combinação. (Co)polímero significa homopolímero ou copolímero.

 Como aqui usado o termo “substancialmente livre de ácidos
15 fortes” significa que uma composição contém menos do que 0,1% em massa de ácido mineral, baseado nos sólidos totais de aglutinante.

 Como aqui usado, o termo “substancialmente livre de ácidos policarboxílicos” significa que uma composição contém menos do que 1,0% em massa baseada nos sólidos totais de aglutinante de ácidos policarboxílicos,
20 incluindo ácidos policarboxílicos polipróticos, e.g. ácido cítrico, e ácidos policarboxílicos poliméricos, e.g. polímeros acrílicos e vinílicos em solução tendo mais do que 10% em massa de monômeros contendo grupo carboxila copolimerizados. Como aqui usado, o termo “ácidos policarboxílicos” exclui polímeros em emulsão tendo 10% em massa ou menos de monômeros
25 contendo grupo carboxila copolimerizado.

 Como aqui usado, o termo “madeira, ou materiais de madeira” inclui materiais finamente divididos em qualquer forma, incluindo material fragmentado, serragem, cavacos, fragmentos, flocos, ou material moído de qualquer matéria-prima de madeira, qualquer parte de madeira, e qualquer

material de planta lenhosa, incluindo madeira macia, madeira dura, polpa, casca de árvore, bambu, cascas de sementes, cascas de nozes e outros materiais duros lignocelulósicos ou de planta.

Como aqui usado, salvo indicação em contrário, o termo “massa molecular ponderal média” refere-se à massa molecular de uma substância conforme determinada por cromatografia em gel por exclusão de tamanho (SEC).

Como aqui usado, “% em massa” ou “percentagem em massa” significa percentagem em massa baseada em sólidos.

Como aqui usada, a frase “baseada nos sólidos totais de aglutinante” refere-se às quantidades em massa de qualquer dado ingrediente em comparação com a quantidade em massa de todos os ingredientes não-voláteis no aglutinante (e.g., sacarídeo(s), aminas primárias, agentes bloqueadores, silanos, copolímero(s) em emulsão, agentes à prova de água reativos, e semelhantes).

As formas no singular “um”, “uma”, “o” e “a” incluem as referência no plural a não ser que o contexto dite claramente o contrário, a não que sejam definidos de outro modo, termos técnicos e científicos aqui usados têm o mesmo significado como comumente é entendido por uma pessoa experiente na arte.

Salvo indicação em contrário, qualquer termo contendo parênteses refere-se, alternativamente, ao termo inteiro como se nenhum parêntese estivesse presente e ao termo sem aquele contido entre parênteses, e combinações de cada alternativa. Assim, o termo “(met)acrilato” inclui, alternativamente, metacrilato, ou acrilato, ou suas misturas.

Os pontos finais de todas faixas que se direcionam para o mesmo componente ou a mesma propriedade estão incluídos no ponto de extremidade e são independentemente combináveis. Assim, por exemplo, uma faixa revelada de uma proporção de 0,2:1 ou maior e até 4:1, preferivelmente

0,6:1 ou maior, ou, preferivelmente, 1,0:1 ou maior, ou até 2,0:1 significa qualquer um ou todos de 0,2:1 a 1,0:1, de 0,2:1 a 2,0:1, de 0,2:1 a 0,6:1, de 0,2:1 a 4:1, de 0,6:1 a 2,0:1, de 0,6:1 a 1,0:1, de 0,6:1 a 4:1, de 1,0:1 a 2,0:1, e de 2,0:1 a 4:1.

5 Para cada composição aglutinante aquosa aqui descrita, há uma modalidade acompanhante na qual a composição aquosa é uma composição aglutinante e na qual a composição curada está presente em um material ou produto com um material finamente dividido. Como aqui
10 definido, o termo “material finamente dividido” refere-se aos materiais escolhidos de fibras, lascas, cavacos, partículas, e suas combinações.

 Salvo indicação em contrário, condições de temperatura e pressão são temperatura ambiente e pressão padrão, também chamadas de “condições ambientais”. As composições aglutinantes aquosas podem ser secas sob condições diferentes das condições ambientais.

15 A composição aglutinante aquosa da presente invenção compreende materiais sobremaneira renováveis de fontes naturais, tais como farelo de trigo e fibra de milho e correntes de hemicelulose como materiais de madeira ou madeira. A resistência à tração úmida quente e, portanto a durabilidade dos produtos tratados com aglutinante é aperfeiçoada por
20 intermédio do uso das composições aglutinantes aquosas da presente invenção. Em adição, como mostrado pelo desenvolvimento rápido de propriedades físicas durante a cura, as composições aglutinantes aquosas exibem uma energia de cura mais baixa quando comparadas com os agentes aglutinantes de dextrose de outras matérias-primas renováveis ou naturais, tais
25 como xaropes de milho.

 O açúcar de 5 carbonos e as diaminas primárias ou poli(aminas primárias) fornecem composições aglutinantes aquosas não-tóxicas para substituir as composições tóxicas, tais como os agentes aglutinantes contendo furfural.

A presente invenção obtém composições aglutinantes aquosas compreendendo um total de sólidos de 5% a 100% em massa, ou até 95% em massa, ou, preferivelmente, 40% em massa ou maior, ou, preferivelmente, 50% em massa ou maior, ou, mais preferivelmente, até 70% em massa, baseado na massa total do aglutinante aquoso. Os agentes aglutinantes aquosos também incluem agentes aglutinantes em pó que podem ser derivados da secagem de qualquer uma das soluções aquosas de aglutinante.

A composição aglutinante aquosa da presente invenção compreende pelo menos um açúcar redutor com 5 carbonos, que é um monossacarídeo ou di-sacarídeo. Um açúcar redutor aqui é qualquer açúcar que tem um grupo aldeído ou cetona em sua forma de cadeia aberta. Isto permite que o açúcar atue como um agente redutor. Um açúcar pode ser um açúcar redutor quando seu carbono anomérico (o carbono ligado em dois átomos de oxigênio) estiver na forma livre. Açúcares podem ocorrer em uma estrutura de cadeia bem como em uma estrutura de anel e é possível que tenham um equilíbrio entre estas duas formas. Adicionalmente, alguns ceto-açúcares são açúcares redutores porque podem ser convertidos em um aldeído via uma série de deslocamentos tautoméricos para migrarem a carbonila para a extremidade da cadeia. Esta rota poderia se tornar acessível durante o processo de cura térmica. Açúcares redutores incluem todos os monossacarídeos. Consequentemente, o açúcar redutor com 5 carbonos pode ser um monossacarídeo em sua forma de aldose ou de cetose. Os dissacarídeos são em sua maioria também açúcares redutores, e podem incluir, por exemplo, dímeros de monossacarídeos de 5 carbonos.

Açúcares com 5 carbonos adequados são aldoses, e cetoses isomerizáveis tendo uma fórmula de $C_n(H_2O)_n$ na qual n é 5 e misturas contendo estes açúcares de 5 carbonos. Outros isômeros ópticos ou estereoisômeros sintéticos ou naturais de tais açúcares redutores com 5 carbonos também podem ser úteis como o açúcar redutor da composição

aglutinante aquosa; por exemplo, D-xilose que é o isômero óptico naturalmente ocorrente de xilose. O açúcar redutor com 5 carbonos opcionalmente pode estar substituído, por exemplo com grupos hidroxila, halo, alquila, alcoxila, ou outros grupos substituintes. Em adição, o açúcar

5 redutor pode compreender uma forma desidratada de um mono- ou dissacarídeo redutor, tal como, um intermediário de furfural gerado da desidrogenação de xilose.

Exemplos de açúcares redutores com 5 carbonos adequados incluem açúcares de aldopentose que incluem ribose, arabinose, xilose, e

10 lixose; e açúcares de cetopentose que incluem ribulose, arabulose, xilulose, e lixulose. Materiais de planta contendo qualquer um destes são adequados para uso na presente invenção, incluindo hemicelulose tratada por enzima ou hidrólise ácida, tal como farelo de trigo digerido com uma β -1,4-endoxilânase e uma β -xilosidase para dar uma composição contendo xilose. Uma enzima

15 apropriada para uso em digestão de materiais de planta, tais como milho (sabugo e/ou casca) e farelo de trigo é a enzima Accelerase™ da Genencor (Danisco A/S, Copenhagen, DN).

As composições aglutinantes aquosas podem adicionalmente incluir um ou mais outros açúcares redutores, incluindo, por exemplo, a

20 triose, a tetrose, a hexose, ou uma heptose. Açúcares redutores incluem glicose, frutose, gliceraldeídos, lactose, e maltose, Gliceraldeído e di-hidróxi-acetona são considerados açúcares aldose e cetose, respectivamente. Exemplos de açúcares aldotetrose incluem eritrose e treose; e açúcares cetotetrose incluem eritrulose. Exemplos de açúcares aldo-hexose incluem

25 glicose (por exemplo, dextrose), manose, galactose, alose, altrose, talose, gulose, e idose; e açúcares ceto-hexose incluem frutose, psicose, sorbose, e tagalose. Açúcares ceto-heptose incluem sedo-heptulose.

Os um ou mais açúcares redutores de 6 carbonos podem estar presentes na composição aglutinante aquosa e quantidades de até 75% em

massa, preferivelmente, até 60% em massa, ou, mais preferivelmente, até 50% em massa, baseada na massa total de açúcares redutores.

Diaminas primárias adequadas e poliaminas poli-primárias podem incluir, por exemplo, alquil-diaminas diprimárias ou superior, tais como diaminas primárias alifáticas, tais como amino-guanidina e seus sais, e.g. cloridrato de amino-guanidina, putrescina, n-alquilenodiaminas, como etileno-diamina, hexametilenodiaminas, e outras alquilenodiaminas; diaminas primárias cicloalifáticas, tal como, por exemplo, diamino-etilpiperazina; aminoácidos funcionalizados com amina primária, tais como lisina e amino-glicina;/ e diaminas aromáticas primárias, tais como, por exemplo, bis-(amino-metil)-ciclo-hexano (bisAMC), diamino-difenil-metano, xileno-diaminas, tal como m-xileno-diamina (MXD); oligômeros de diamina, tais como dietileno-triaminas; triaminas, tal como, tris(2-amino-etil)-amina (TRIS), proteínas de planta e naturalmente derivadas contendo polipeptídeos funcionalizados com amina primária, tais como gelatinas de biomassa, e proteínas baseadas em animal e planta tendo 3% em massa ou mais de resíduos de peptídeo, e.g. lisina, tendo grupos amina primária, tais como, gelatinas de peixe vendidas por Norland Products Inc. (Cranbury, NJ), e albuminas; e polímeros de poliamina da massa molecular desejada, tais como poli(etileno-imina), copolímeros e copolímeros em bloco contendo poli(etileno-imina) tendo 10% em massa ou mais de grupos amina primária, (co)polímeros de (met)acrilatos de n-amino-alquila tal como metacrilato de amino-etila, poliguanidinas, e qualquer outro (co)polímero que tem pelo menos 10% em massa, preferivelmente 20% em massa, de grupos amina primária. Uma tal poliamina pode ser, por exemplo, uma poli(etileno-imina) ramificada tendo 10% em massa de grupos etileno-diamina. Uma diamina primária cicloalifática é PRIMENE™ MD da Dow Advanced Materials, anteriormente a Rohm and Haas Company (Philadelphia, PA).

Em geral, o número de equivalentes de grupos amina primária

em relação ao número de equivalentes de grupo carbonila (como aldeído ou cetona) no açúcar redutor deve variar de uma proporção de 0,2:1 ou maior a até 4:1. No caso de diaminas, esta proporção é preferivelmente 0,8 a 1,6:1. No caso de poli(aminas primárias) tendo três ou mais grupos amina primária tal como, poli(etileno-imina) ou tris(2-amino-etil-amina), a proporção preferida de equivalentes de amina primária para equivalentes de carbonila é muito menor tal como 0,2:1 a 0,6:1.

No caso de poliaminas derivadas de fontes naturais tais como gelatinas, albuminas e proteínas de soja, a proporção preferida do número de equivalentes de grupos amina primária para grupos carbonila pode ser baixa, tal como, por exemplo, 0,05:1 a 0,15:1.

Agentes bloqueadores úteis na presente invenção podem ser escolhidos de, por exemplo, um titanato, zirconato, aluminato, zincato, sal orgânico de estanho, sal de mono- e di-carboxilato de alumínio, sal de mono- e di-carboxilato de magnésio, e agentes bloqueadores tendo a fórmula MX_n , na qual M é um metal, X é um ácido orgânico, açúcar redutor ou grupo alcóxi(alquila), e n é um número inteiro de 1 a 5. Titanatos e zirconatos adequados podem incluir, por exemplo, titanatos e zirconatos orgânicos vendidos por DuPont sob o nome comercial Tyzor, por exemplo, Tyzors solúveis em água, tais como, Tyzor™ LA, Tyzor™ 131, Tyzor™ TEA, Tyzor™ TE, Tyzor™ 217, e Tyzor™ 218; dilaurato de dibutil-estanho, outros sais orgânicos de estanho, tais como alcóxilatos de estanho (IV); sais de mono- e di-carboxilato de alumínio ou de magnésio, e agentes bloqueadores tendo a fórmula MX_n na qual M é um metal, X é um ácido orgânico, um ceto-ácido, e.g., ácido glicônico, um açúcar redutor ou um grupo alcóxi(alquila), e n é um número inteiro de 1 a 5, tal como (gliconato)₂ de ferro (II). O agente bloqueador pode ser escolhido de, por exemplo, os citratos, lactatos e gliconatos de zinco, de zircônio, de ferro, de magnésio, de estanho, de titânio e de boro; e seus sais de metais mistos; sais ou compostos orgânicos de

estanho; e titanatos ou zirconatos de alcoóis ou ácidos carboxílicos. Uma combinação de agentes bloqueadores também pode ser usada. Preferivelmente, o agente bloqueador é solúvel em água, o que significa que ele tem uma solubilidade em água maior do que 1 grama por litro.

5 As composições aglutinantes aquosas podem não ter álcali adicionado, de tal modo que o pH do aglutinante aquoso seja neutro a alcalino, e.g. 7,0 ou maior ou 7,4 ou maior. Tais composições podem estar substancialmente livres de ácidos fortes (pKa de 3,0 ou menor), ou ácidos policarboxílicos ou seus sais de amina ou de amônio.

10 Para agentes aglutinantes flexíveis e para a preparação de produtos flexíveis contendo madeira, a composição aglutinante aquosa pode adicionalmente compreender um polímero em emulsão. Polímeros em emulsão apropriados podem compreender emulsões acrílicas tendo, como unidades polimerizadas até 10% em massa de comonômeros ácidos
15 polimerizados, preferivelmente até 3% em massa, baseado na massa total de monômeros copolimerizados, polímero hidrofóbico em emulsão compreendendo mais do que 30% em massa, baseado na massa dos sólidos do polímero em emulsão, de monômero acrílico etilenicamente insaturado contendo um grupo alquila C₂ ou superior, e polímeros acrílicos ou estireno-
20 acrílicos em emulsão.

 Comonômeros ácidos adequados usados para preparar os polímeros em emulsão podem incluir, por exemplo, ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacônico, ácido 2-metil-itacônico, ácido α,β -metileno-glutárico, maleatos de monoalquila, e fumaratos
25 de monoalquila; anidridos etilenicamente insaturados tais como, por exemplo, anidrido maleico, anidrido itacônico, anidrido acrílico, e anidrido metacrílico; e seus sais. Ácido (met)acrílico é o comonômero de ácido carboxílico preferido.

 Os polímeros em emulsão podem estar presentes na

composição em uma quantidade de 1% ou maior, ou, 5% ou maior, ou, até 50%, ou 30% em peso, baseada nos sólidos totais de aglutinante.

As composições aglutinantes aquosas podem vantajosamente adicionalmente compreender um agente à prova de água reativo. Formas alcoxiladas de agente à prova de água reativo podem incluir, por exemplo, um C₅ a C₃₀ alqu(en)il-monocarboxilato de poliol tri-hídrico (poli)alcoxilado, (poli)alcoxilato de C₅ a C₃₀ alqu(en)il-amina, C₅ a C₃₀ alqu(en)il-diamina, (poli)alcoxilato de C₅ a C₃₀ alqu(en)il-amina contendo um grupo éter ou tio-éter no grupo alqu(en)-amina, e suas misturas. Agentes à prova de água reativos podem ser usados em quantidades de até 10% em massa, baseada nos sólidos totais de aglutinante..

As composições aglutinantes aquosas podem adicionalmente compreender aditivos, tais como ligninas e lignossulfonatos, biocidas; retardantes de chama, inibidores de corrosão tais como, por exemplo, compostos de fosfato e triazol, oxalatos de estanho, tio-uréias, oxalatos, e cromatos, agentes supressores de poeira tais como, por exemplo, óleos minerais, agentes antiespumantes tais como dimeticonas e poli(dimeticonas), óleos de polímero de silício (polissiloxano) e agentes não-iônicos etoxilados. Os biocidas podem, em uma modalidade serem aplicados como solução separada juntamente com as composições aglutinantes aquosas em uso como parte da aplicação de aglutinante. Alternativamente ou conjuntamente com a aplicação de biocida no aglutinante, o biocida pode ser aplicado na “água branca” no sítio de produção. Esta água pode ser usada em processamento do produto manufaturado e/ou na preparação da solução de aglutinante aplicada.

Ligninas e lignossulfonatos adequados para uso nas composições aglutinantes aquosas são ligninas ou lignossulfonatos dispersáveis em água ou solúveis em água com > 2% em massa de grupos funcionais ácido orgânico e/ou grupos funcionais fenólicos presentes em sua composição.

Em outro aspecto da presente invenção, as composições aglutinantes aquosas podem adicionalmente compreender extensores tais como farinha de soja, farinha de soja desengordurada, isolado de proteína de soja e as formas desnaturadas destes. Desnaturação melhora o processamento e pode ser intensificada pela inclusão de um bissulfito de metal alcalino, um desespumante ou ambos.

Em ainda outro aspecto da presente invenção, as composições aglutinantes aquosas podem adicionalmente compreender agentes copulantes tais como silanos, particularmente Silquest™ A-187 (fabricado por GE Silicones-OSi Specialties, localizada em Wilton CT); outros amino-silanos tais como 3-amino-propil-dialcóxi-silanos e 3-(2-amino-etil)-amino-propil-silanos; epóxi-silanos tais como glicidóxi-propil-silanos, vinil-silanos e silanos hidrofóbicos, tais como um octil-silano contendo um grupo hidrolisável (i.e. alcoxila ou epóxido).

Para minimizar o teor de formaldeído da composição aquosa, é preferido, quando se prepara uma composição curável contendo polímero livre de formaldeído, usar aditivos e adjuntos de polimerização tais como, por exemplo, iniciadores, agentes redutores, agentes de transferência de cadeia, agente de cura, biocidas, tensoativos, emulsificadores, agentes copulantes, agentes antiespumantes, agentes supressores de poeira, cargas e semelhantes, que estão em si mesmos livres de formaldeído, ou não contêm ou geram formaldeído durante a formação, aplicação ou cura do aglutinante.

A presente invenção fornece métodos de uso do aglutinante compreendendo aplicar o aglutinante em um substrato e secar e/ou curar. Em secagem (se aplicadas em forma aquosa) e em cura das composições curáveis, a duração, e a temperatura de aquecimento, afetarão a velocidade de secagem, a facilidade de processamento ou de manuseio, e o desenvolvimento de propriedade do substrato tratado. Temperaturas de aquecimento adequadas podem variar de 100°C ou mais, a até 400°C. O tratamento preferido é

dependente do substrato. Os substratos termicamente sensíveis tais como fibras de celulose podem ser tratados em uma temperatura de substrato de 100°C a 175°C enquanto que os compósitos menos termicamente sensíveis podem ser tratados em temperaturas de substrato de 154°C a 200°C e os

5 substratos termicamente resistentes tais como fibras minerais podem ser tratados em temperaturas de substrato de 200°C a 300°C durante os tempos desejados necessários para realizar a cura. Preferivelmente, para substratos de madeiras e madeira, as temperaturas de tratamento com calor (temperaturas de prensa platina) variam de 150°C ou maior; tais temperaturas de tratamento

10 com calor preferidas podem aumentar até 200°C, ou, até 175°C. Em alguns métodos de uso, todos os componentes da composição não precisam ser pré-misturados antes da aplicação do aglutinante no substrato. Por exemplo, um ou mais componentes podem ser aplicados em um substrato não-tecido, seguido pela aplicação do outro aglutinante desta invenção na forma quer

15 aquosa quer seca. Após aplicação, o aglutinante pode ser curado por aquecimento do não-tecido revestido para uma temperatura suficiente na qual ele se cura sobre o substrato.

O aglutinante pode ser aplicado no substrato, tal como, por exemplo, um emaranhado de fibras, por qualquer meio adequado, incluindo,

20 por exemplo, pulverização com ar ou sem ar, impregnação, saturação, revestimento por rolo, revestimento por cortina, deposição em batedeira, coagulação ou imersão e aplicação de compressão, e o emaranhado úmido saturado resultante posicionado sobre uma tela ou rede de arame de suporte é

25 suficiente para alcançar o teor desejado de aglutinante no produto ou substrato tratado.

Secagem e cura podem ser realizadas em duas ou mais etapas distintas, se desejado. Por exemplo, a composição curável pode ser primeiro aquecida em temperaturas e durante tempos suficientes para pelo menos

parcialmente secar, mas não totalmente curar a composição, seguido por aquecimento em um segundo tempo, em temperaturas mais altas e/ou por períodos de tempo mais longos, para realizar a cura. Tais procedimentos, chamados e “estágio B”, podem ser usados para se obterem não-tecidos tratados com aglutinante, por exemplo, em forma de rolo, que podem ser curados mais tarde, com ou sem formação ou moldagem em uma configuração específica, concorrente com o processo de cura.

Substratos adequados para aplicação de aglutinante podem incluir, por exemplo, materiais têxteis, incluindo algodão, linho, lã, e materiais têxteis sintéticos de poliéster, raíom, ou náilon, e fibras superabsorventes; fibras vegetais ou celulósicas, tais como juta, sisal, linho, fibras de algodão ou de animal; bem como substratos resistentes ao calor, tal como metal; plásticos, fibras sintéticas, e.g., poliéster, raíom, poli(acrilonitrila) (PAN), poli(ácido láctico) (PLA), poli(caprolactona) (PCL), fibras de aramida, fibras de poliimida, poliolefinas e fibra de bicomponentes compreendendo dois ou mais polímeros formadores de fibras tais como polipropileno e poli(tereftalato de etileno); fibras minerais, tais como fibras de mineral e vidro, lã de rocha ou escória, fibras cerâmicas, fibras metálicas, fibras de carbono, e tecidos-tecidos e tecidos não-tecidos preparados a partir dos mesmos; e substratos sensíveis ao calor, tais como madeira, incluindo, madeira sólida, partículas de madeira, fibras de madeira, cavacos de madeira, farinha de madeira, polpa de madeira, e flocos de madeira; papel e papelão.

Os agentes aglutinantes desta invenção podem ser preferivelmente usados para tratar emaranhados não-tecidos. “Emaranhado(s) não-tecido(s)” refere-se a qualquer artigo ou forma semelhante à folha feito(a) a partir de fibras naturais e/ou sintéticas sendo que as fibras são alinhadas em uma ordem aleatória ou semi-aleatória (i.e., não deliberadamente ordenadas) quer por meios mecânicos tais como, por exemplo, por emaranhamento causado por perfuração por agulhas, ligação por fiação direta, emaranhados de

hidroentrelaçamento de fibras, emaranhados fundidos-soprados, processo de deposição em ar (deposição seca), e por um processo de deposição úmida; e/ou por meios químicos tais como, por exemplo, tratamento com um aglutinante polimérico; quer por uma combinação dos mesmos.

5 Fibras minerais podem estar na forma de um emaranhado, i.e. sopradas para dentro de uma câmara de formação, pulverizadas com um aglutinante, e depositadas como um emaranhado sobre uma esteira transportadora. Ocorre algum ordenamento das fibras durante qualquer processo de formação de emaranhado (principalmente na direção da máquina).
10 Estão incluídos na definição de emaranhados não-tecidos adequados para uso com esta invenção os filmes porosos preparados pela ação de processamento químico ou mecânico (e.g., filmes perfurados).

O aglutinante úmido ou não-curado adicionado uniformemente em um substrato pode variar de 2% em massa ou mais, ou 6% em massa ou mais, ou até 40 por cento em massa do substrato acabado, preferivelmente, 10% em massa ou mais, ou, muito mais preferivelmente 4% a 25% em massa, baseado no peso total do substrato seco tratado, antes da cura. Agentes aglutinantes em pó poderiam ser usados em uma quantidade de 2% a 15% em massa, baseada na massa total do substrato seco tratado, antes da cura.

20 A presente invenção adicionalmente obtém artigos contendo material de madeira ou madeira formados de misturas de materiais de madeira ou madeira finamente divididos(a) e as composições aglutinantes aquosas da presente invenção em uma proporção em massa de 100:1 a 1:1, preferivelmente, 25:1 ou menos, ou, preferivelmente 3:1 ou mais.

25 Os métodos para formar artigos contendo material lignocelulósico ou de madeira, madeira de acordo com a presente invenção compreendem misturação de a composição aglutinante aquosa e os materiais lignocelulósicos ou de madeiras, madeira finamente divididos(a) seguido por prensagem em uma temperatura elevada. Para produtos de painel de partícula,

papelão, e placa de fibras, a temperatura de prensagem (prensa de platina) pode variar de 20°C a 250°C, muito mais preferivelmente de 70°C a 200°C. Para produtos laminados, tais como produtos de piso pavimentado ou de piso laminado, a temperatura de prensagem (prensa de platina) pode variar de 70°C a cerca de 175°C.

A temperatura de prensagem e o tempo de prensagem estão ligados de modo que temperaturas de prensagem mais baixas geralmente exigem tempos de prensagem mais longos. O produto baseado em madeira a ser produzido também determina as temperaturas de prensagem e os tempos de prensagem adequadas(os). Tempos de prensagem apropriados podem variar de 10 s a 60 minutos, ou, preferivelmente 30 s ou mais, ou até 30 minutos, ou, muito mais preferivelmente, 1 minuto ou mais, ou, até 5 minutos.

Em secagem de material de madeira ou madeira finamente dividido(a) antes da mistura com a composição aglutinante aquosa, o teor de umidade de material adequado pode variar de 0% a 20% em massa, preferivelmente, até 10% em massa, ou, mais preferivelmente, de 1% a 8% em massa, baseado na massa total do material de madeira ou de madeira.

Alguns usos adequados para o aglutinante da presente invenção incluem, por exemplo, preparação de laminados, placas e compósitos não-estruturais para moldagem, ornamento e móveis de recintos fechados, e.g. um material para pavimentação, um material de mobília folheada, pavimentação folheada, pavimentação laminada, um painel de parede, ou um produto compósito tal como uma painel de partícula, placa de fibras, papelão, ou painel estrutural orientado.

Outros usos e substratos adequados para a composição aglutinante aquosa podem incluir, por exemplo, formação final úmida e tratamento final seco ou revestimento de papel, papelão e cartão, tais como meios de filtro; e a preparação e o tratamento de tecidos-tecidos e tecidos-não-tecidos, tais como, por exemplo, manta isolante de lã de rocha ou fibra de

vidro, telhas de teto de poliéster ou ligadas por fiação direta, contrapiso e tecido forte de algodão ou linho usado para forro, e revestimentos de placa de gesso, e meios de filtro, tais como filtros de ar e de óleo.

EXEMPLOS

Os seguintes exemplos servem para melhor ilustrarem a invenção, que não é intencionada para ser limitada pelos exemplos.

Exemplos 1-12: Velocidade de cura de açúcares de 5 carbonos em composições aglutinantes aquosas

Análise mecânica dinâmica (DMA) foi usada para medir a velocidade de cura. Uma deformação oscilatória de ângulo pequeno foi aplicada em uma amostra reativa e a tensão resultante foi decomposta em um componente de “em fase” (G' , resposta semelhante a sólido) e “fora de fase” (G'' , resposta semelhante a líquido). O ângulo de fase pelo qual a resposta de tensão atrasa a deformação é conhecido como delta, δ , e $\tan(\delta)$ é a proporção de G'' : G' . Para deformações aplicadas pequenas, o sistema pode ser medido continuamente através da transição de líquido-sólido. O instrumento usado foi um TA Instruments DMA Q800, Model#2980 equipado com uma garra de cantílever (TA Instruments Inc., New Castle, DE), com análise mecânica conduzida usando TA Universal Analysis 2000 Software. Os seguintes parâmetros foram usados no teste:

Rampa de temperatura: 4°C/min de 30°C para 250°C.

Substrato: papel de filtro de 12,7 mm x 34,0 mm de Whatman® GF/B (2 tiras como sanduíche).

Carga de amostra: 0,500 g de uma solução a 30% em massa (aproximadamente 4 gotas/tira de uma solução aquosa a 30% em massa da mistura reagente).

Temperaturas de cura características foram analisadas pelo seguinte método em TA Universal Analysis 2000. Sobre uma plotagem de módulo de armazenagem (G') versus temperatura, pontos correspondendo ao

“máximo de sinal” de G' na região de início de cura e na região de final de cura foram anotados. Então a temperatura de cura inicial, T_{onset} foi determinada como o cruzamento da tangente de linha ao ponto de máximo de sinal e a tangente de linha ao ponto de inflexão usando "Glass/Step Transition". A temperatura de cura final, T_{final} foi determinada como o cruzamento da linha tangente horizontal ao ponto nos módulos de pico (G') e a tangente de linha no ponto de inflexão. Tempo de cura foi o tempo desde o início até o final da cura com uma velocidade de aquecimento de $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Tabela 1: Tempos e velocidades de cura

Exemplo	Formulação	Reagentes	$T_{\text{onset}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{final}} (^{\circ}\text{C})$	Tempo de cura
1	Xilose + Lisina	1,50 g xilose 0,82 g lisina	111	117	90 s
2 (comp)	Dextrose + Lisina	1,50 g dextrose 0,68 g lisina	112	150	570 s
3	Xilose + bis-(amcycl)	1,50 g xilose 0,78 g bis-(amcycl)	107	115	120 s
4 (comp)	Dextrose + bis-(amcycl)	1,50 g dextrose 0,65 g bis-(amcycl)	116	128	180 s
5	Xilose + PEI	1,50 g xilose 1,89 g PEI	111	122	165 s
6 (comp)	Dextrose + PEI	1,50 g dextrose 1,59 g PEI	111	132	315 s
7	Xilose + TRIS	1,50 g xilose 0,42 g TRIS	113	122	135
8 (comp)	Dextrose + TRIS	1,50 g Dextrose 0,35 g TRIS	119	137	270

Reagentes: D-(+)-Xilose 99% (ACROS, NJ, USA); L-Lisina 97% (SACF Supply St. Louis, MO); D-(+)-Dextrose anidra 99% (ACROS, NJ, USA); 1,3-bis(amino-metil)-ciclo-hexano = bis-(amcycl) 98% (ACROS, NJ, USA); Poli(etileno-imina), MM baixa (2.000) 50% em água = PEI (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI); TRIS = tris(2-amino-etil)-amina, 96% (Sigma-Aldrich).

Como mostrado em Tabela 1, acima, os agentes aglutinantes

em Exemplos 1, 3, 5 e 7 contendo xilose, um açúcar de 5 carbonos se curaram consideravelmente mais rapidamente do que os agentes aglutinantes em Exemplos 2, 4, 6 e 8 contendo dextrose, um açúcar de 6 carbonos; e todos os Exemplos 1, 3, 5 e 7 da invenção curaram em uma temperatura substancialmente menor do que a dos exemplos comparativos, em particular T_{final} . Os mesmos resultados comparativos foram obtidos independentemente da amina utilizada.

Exemplos 9-12: Outros açúcares de 5 carbonos em composições aglutinantes aquosas

A análise por DMA foi repetida como em Exemplos 1-8, acima, exceto que foi usada uma mistura aquosa de reagentes a 50% em massa. Todos os reagentes foram iguais aos dos Exemplos 1-6, salvo indicação em contrário.

Tabela 2: Tempos e velocidades de cura

Exemplo	Formulação	Reagentes	T_{onset} (°C)	T_{final} (°C)	Tempo de cura
9 (comp)	Dextrose + bis-(amcycl)	0,70 g Dextrose 0,30 g bis-(amcycl)	119	133	210
10	Xilose + bis-(amcycl)	0,70 g Xilose 0,30 g bis-(amcycl)	109	120	165
11	Arabinose + bis-(amcycl)	0,70 g Arabinose 0,30 g bis-(amcycl)	110	120	150
12	Ribose + bis-(amcycl)	0,70 g Ribose 0,30 g bis-(amcycl)	107	117	150

Reagentes: D-Ribose 99%, ACROS; D-Arabinose 99%, Fisher Bioreagents (Fair Lawn, NJ).

Como mostrado em Tabela 2, acima, todos os agentes aglutinantes contendo açúcares de 5 carbonos xilose, arabinose e ribose, respectivamente, em Exemplos 10, 11 e 12 se curaram consideravelmente mais rapidamente do que os agentes aglutinantes contendo dextrose, um açúcar de 6 carbonos, em Exemplo 9. Todos os aglutinante de açúcar de 5 carbonos se curaram em uma temperatura substancialmente menor, em

particular T_{final} .

Exemplos 13-15: Inchamento de painel de partícula

Preparação do aglutinante para aplicação em madeira:

Exemplo 13: Dextrose / bis-(amcycl)

5 140 gramas de uma solução aquosa de 50% de dextrose foram
misturados com 60 gramas de uma solução aquosa de 50% de 1,3-bis(amino-
metil)-ciclo-hexano. 132 gramas desta mistura de resina foram então
adicionados em 14 gramas de água deionizada. A solução resultante foi então
10 pulverizada com um pulverizador de pó Wagner Control Spray™ HVLP
(Wagner Spray Tech, Minneapolis, MN) com uma extensão "de alcance
extra" para dentro de um misturador de cimento miniatura rotativo que
continha 835 gramas de madeira de tamanho de partícula fina, seca em forno
(seca a 105°C por aproximadamente 2 horas para teor de umidade aproximado
de 1-2% ou 98-99% de sólidos de madeira).

15 Exemplo 14: (½ Xilose / ½ Dextrose) com bis-(amcycl)

70 gramas de uma solução aquosa de xilose a 50% e 70
gramas de uma solução aquosa de dextrose a 50% foram misturados com 60
gramas de uma solução aquosa a 50% de 1,3-bis(amino-metil)-ciclo-hexano.
132 gramas desta mistura de resina foram então adicionados em 14 gramas de
20 água deionizada. A solução resultante foi então pulverizada com um
pulverizador de pó Wagner Control Spray™ HVLP com uma extensão "de
alcance extra" para dentro de um misturador de cimento miniatura rotativo
que continha 835 gramas de madeira de tamanho de partícula fina, seca em
forno (seca a 105°C por aproximadamente 2 horas para teor de umidade
25 aproximado de 1-2% ou 98-99% de sólidos de madeira).

Exemplo 15: Xilose / bis-(amcycl)

140 gramas de uma solução aquosa de xilose a 50% foram
misturados com 60 gramas de uma solução aquosa a 50% de 1,3-bis(amino-
metil)-ciclo-hexano. 132 gramas desta mistura de resina foram adicionados

em 14 gramas de água deionizada. A solução resultante foi então pulverizada com um pulverizador de pó Wagner Control Spray™ HVLP com uma extensão "de alcance extra" para dentro de um misturador de cimento miniatura rotativo que continha 835 gramas de madeira de tamanho de partícula fina, seca em forno (seca a 105°C por aproximadamente 2 horas para teor de umidade aproximado de 1-2% ou 98-99% de sólidos de madeira).

Formação de painel de partícula:

Amostras de painel de partícula pré-prensadas em três camadas foram formadas usando uma caixa de molde de 279,4 mm x 279,4 mm x 76,2 mm de profundidade posicionada sobre uma folha de alumínio contendo travas de 12,7mm sobre 2 lados e revestida com uma folha de plástico fina de Mylar.

Exemplo 13A: Dextrose / bis-(amcycl)

Aproximadamente 817 gramas de madeira do exemplo acima foram espalhados uniformemente na caixa. Esta "pré-placa" foi então comprimida com um pistão plano e a caixa de molde foi removida. Um adicional de folha plástica de Mylar e de folha de alumínio foi posicionado sobre o topo da placa. A placa foi então posicionada dentro de uma prensa quente Carver (Model 4533, prensas de platina de 381 mm x 381 mm, Wabash, IN) e prensada por 300 segundos a 165°C em pressão de 50.000 *pounds*. A placa foi então removida da prensa e permitida esfriar para a temperatura ambiente. A placa foi então cortada em 16 pedaços de 50,8 mm x 50,8 mm com uma serra-fita e armazenada durante a noite em uma temperatura constante (77°F, 25°C) e sala úmida (50%).

Exemplo 14A: ½ Xilose / ½ Dextrose com bis-(amcycl)

A formação da painel de partícula em Exemplo 13A, acima, foi repetida com a mistura de 50/50 de aglutinante dextrose/xilose de Exemplo 14, acima.

Exemplo 15A: Xilose / bis-(amcycl)

A formação da painel de partícula em Exemplo 13A, acima, foi repetida com o aglutinante de xilose de Exemplo 15, acima.

Medições de inchamento foram conduzidas de acordo com ASTM D1037-06a seção 23 (2006) em amostras condicionadas durante a noite. Oito espécimes de cada placa foram testados (obtidos de várias áreas da placa) com a média e o desvio padrão sendo relatados de 8 espécimes. Resultados são relatados em inchamento de espessura percentual: $100 \times [(espessura\ final - espessura\ inicial) \div espessura\ inicial]$.

Tabela 3: Resultados de inchamento de painel de partícula

Exemplo	Formulação	Inchamento médio	Desvio padrão
13 (comp)	Dextrose / bis-(amcycl)	148%	5%
14	Dextrose / Xilose / bis-(amcycl)	71%	5%
15	Xilose / bis-(amcycl)	53%	3%

Como mostrado em Tabela 3, acima, o inchamento da painel de partícula em placas preparadas com agentes aglutinantes de açúcar redutor com 5 carbonos e misturas de açúcares redutores com 5 carbonos e de 6 carbonos, respectivamente, em Exemplos 14 e 15 foi substancialmente menor do que o inchamento em placas preparadas com dextrose, um açúcar de 6 carbonos, em Exemplo 13.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição aglutinante aquosa, caracterizada pelo fato de compreender (i) uma ou mais diaminas diprimárias ou poli(amina primária), e (ii) um açúcar redutor com 5 carbonos que é uma aldopentose, em que o número de equivalentes de amina primária em relação ao número de equivalentes de grupos carbonila no açúcar redutor de 5 carbonos varia de 0,2:1 a 2:1, que em que quando (i) for uma poli(amina primária), ela será uma poliamina tendo uma massa molecular ponderal média como determinada por cromatografia em gel de exclusão de tamanho (SEC), de 5.000 ou menos e 10% em peso ou mais de grupos amina primária, baseado no peso total da poliamina.

2. Composição aglutinante de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a (i) diamina diprimária ou poli(amina primária) tem um peso equivalente de amina de 400 ou menos.

3. Composição aglutinante de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender o número de equivalentes de grupos de amina primária em relação ao número de equivalentes de grupos carbonila no açúcar redutor com 5 carbonos varia de 0,2:1 a 1,6:1.

4. Composição aglutinante de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de adicionalmente compreender um ou mais açúcares redutores diferentes de um açúcar redutor com 5 carbonos.

5. Composição aglutinante de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de adicionalmente compreender um agente redutor ou vicinil-diol.

6. Composição aglutinante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de adicionalmente compreender uma lignina ou um lignossulfonato.

7. Composição aglutinante de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de adicionalmente compreender extensor.

8. Composição aglutinante de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de adicionalmente compreender um acelerador contendo fósforo ou um catalisador de esterificação.

9. Método, caracterizado pelo fato de compreender:

misturar a composição aglutinante aquosa como definida na reivindicação 1 com materiais de madeira ou madeira finamente divididos(a), prensar e aquecer a mistura assim formada para formar o produto.

10. Artigo contendo madeira ou material de madeira, caracterizado pelo fato de ser preparado de acordo com o método como definido na reivindicação 9.

11. Composição aglutinante de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o açúcar redutor com 5 carbonos ser selecionado de xilose, arabinose e ribose.