

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2006.10.02	(73) Titular(es): BASF SE	
(30) Prioridade(s): 2005.10.04 DE 102005047363	67056 LUDWIGSHAFEN	DE
(43) Data de publicação do pedido: 2008.07.02	(72) Inventor(es): AREND JOUKE KINGMA	DE
(45) Data e BPI da concessão: 2010.05.12 105/2010	HOLGER MILITZ	DE
	FRANZ WEINGART	DE
	STEFAN SCHAFFERT	DE
	ANDREAS KRAUSE	DE
	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA	
	RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **MATERIAL LINHOCELULÓSICO COM BAIXO TEOR DE FORMALDEÍDO E PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO**

(57) Resumo:

RESUMO

"MATERIAL LINHOCELULÓSICO COM BAIXO TEOR DE FORMALDEÍDO E PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO"

A invenção refere-se a um material linhocelulósico que contém um composto reticulável de azoto, relativamente ao qual se trata formalmente de um condensado de formaldeído, numa forma reticulada, numa proporção quantitativa (N) de pelo menos 1% em peso, calculada como azoto e referida ao peso total do material linhocelulósico, em que o quociente (FA/N) de emissão de formaldeído (FA), determinado por meio do método da garrafa de acordo com a norma EN 717 parte 3, e a fracção quantitativa do composto de azoto (N) tem um valor, no máximo, de $5,0 \times 10^{-3}$, assim como a um processo para a sua preparação.

DESCRIÇÃO

"MATERIAL LINHOCELULÓSICO COM BAIXO TEOR DE FORMALDEÍDO E PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO"

A presente invenção refere-se a materiais linhocelulósicos com um fraco teor, ou isentos, de formaldeído, que contêm, na forma reticulada, um composto de azoto reticulável, e a um processo para a sua preparação.

Os materiais linhocelulósicos, em especial a madeira, mas também outros materiais linhocelulósicos, como o bambu, fibras naturais e semelhantes, têm interesse como materiais constituintes e materiais de construção para muitas aplicações. Constitui um inconveniente o facto de, tanto por acção da humidade, como também as variações do teor de humidade na atmosfera envolvente, terem uma influência negativa sobre a durabilidade natural destes materiais. A razão deste facto é a propriedade dos materiais linhocelulósicos de absorverem água, em contacto com a água ou em atmosferas húmidas, e libertarem-na de novo em atmosferas secas. A expansão ou a contracção daí resultantes, e a falta de estabilidade dimensional dos materiais, que lhes está associada, não só ser indesejável para muitas aplicações, mas também poder, num caso extremo, conduzir a uma destruição do material através da formação de fendas. Além disso, estes materiais são atacados, no estado húmido, por microrganismos que degradam a madeira ou que alteram a sua cor, o que em muitos casos torna necessária a protecção destes materiais com fungicidas ou biocidas. Abstraindo da questão dos custos, uma protecção deste tipo também tem inconvenientes sob os aspectos ambientais.

Para melhorar a sua durabilidade e a estabilidade dimensional, frequentemente a madeira e os materiais semelhantes, à base de substâncias linhocelulósicas, são modificados, por exemplo, por tratamento com agentes de impregnação que contêm ceras. Desta forma, é dificultada uma penetração da água nos poros do material, a estabilidade dimensional destes materiais melhora e o risco de um ataque com fungos ou bactéria é diminuído.

Foi proposto melhorar-se a estabilidade dimensional da madeira e de materiais de madeira, como aparas de madeira e fibras de madeira, e a sua resistência contra os microrganismos que destroem a madeira, através da acetilação das partículas da madeira com o auxílio de anidridos, como anidrido acético (ver a patente EP-A 213252 e a literatura ali citada, assim como Rowell et al., Wood and Fiber Science, 21(1), págs. 67-79). Um inconveniente são os elevados custos do tratamento e o desagradável cheiro próprio dos materiais assim tratados, de forma que estas medidas não se conseguiram impor no mercado.

Para se melhorarem as propriedades de contracção e expansão da madeira, assim como da sua resistência contra fungos e insectos, é conhecido, através da comunicação "Treatment of timber with water soluble dimethylol resins to improve the dimensional stability and durability", publicada em Wood Science and Technology 1993, páginas 347-355, o seu tratamento com um agente de impregnação, que consiste numa solução aquosa de dimetiloldihidroxi-etilenourea (DMDHEU ou 1,3-bis(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona) e num catalisador. Tem lugar, a uma temperatura elevada, uma reacção da DMDHEU consigo própria e com a madeira. Foram ensaiadas desta forma peças de madeira com as dimensões de 20 mm × 20 mm × 10 mm. O processo descrito só pode ser

aplicado com pequenas dimensões das peças de madeira, uma vez que estas têm tendência a abrir fendas para dimensões maiores.

É conhecido do Documento WO 2004/033170 um processo para a produção de um corpo de madeira com durabilidade, estabilidade dimensional e dureza superficial aumentadas, no qual é utilizado como agente de impregnação um composto reticulável de ureia, como 1,3-bis-(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona, uma bis-(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona modificada com alcanóis ou polióis, 1,3-dimetil-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona, dimetilolureia, 1,3-bis-(metoximetil)-ureia, tetra-(hidroximetil)-acetilenodiureia, 1,3-bis-(hidroximetil)-imidazolidino-2-ona, 1-hidroximetil-3-metilureia ou uma mistura dos mesmos, e o corpo de madeira impregnado é endurecido a temperatura elevada, mantendo-se as condições de humidade. A emissão de formaldeído do material de madeira assim obtido é pouco satisfatória e a fixação do composto de ureia na madeira é apenas moderada.

O Documento WO 2004/033171 descreve um processo para o tratamento da madeira, no qual se impregna um corpo de madeira não tratada com uma solução aquosa que contém um composto de azoto reticulável do grupo que consiste em 1,3-bis-(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona (mDMDHEU), eventualmente bis-(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidinona-2, 1,3-dimetil-4,5-dihidroxiimidazolidinona-2, dimetilolureia, bis-(metoximetil)-ureia, tetrametilol-acetilenodiureia, 1,3-bis-(hidroximetil)-imidazolidinona-2 ou metilolmetilureia, modificados com um álcool em C₁₋₅, com um poliol ou com as suas misturas, como outro agente de impregnação, e um catalisador que promova a reticulação destes compostos. Este processo deverá também, entre

outros, conduzir a uma redução da emissão de formaldeído do corpo de madeira acabado. Não são ali descritos materiais de madeira com baixo teor de emissões e simultaneamente com uma carga elevada de compostos de ureia.

O Documento PCT/EP2006/004020 (o anterior pedido de patente alemã DE 102005020387.6) descreve o tratamento de superfície de corpos de madeira feitos de madeira modificada ou de materiais de madeira modificada ou de outros materiais linhocelulósicos modificados, em que o material de madeira modificado, ou o material modificado feito de materiais linhocelulósicos são previamente impregnados e reticulados com compostos reticuláveis de azoto, como é descrito nos Documentos WO 2004/033170 e WO 2004/033171.

O Documento PCT/EP2006/004019 (o anterior pedido de patente alemã DE 102005020386.8) descreve materiais de madeira modificados, que são impregnados e reticulados com uma composição reactiva à base de compostos reticuláveis de azoto, que, além de pelo menos um composto reticulável de azoto, contém pelo menos uma substância eficaz na forma dissolvida ou dispersa.

Os Documentos PCT/EP2006/004016 e PCT/EP2006/004014 (os anteriores pedidos de patente alemã DE 102005020390.6 e DE 102005020389.2) descrevem materiais de madeira modificados, que são impregnados e reticulados com uma composição reactiva que, além de pelo menos um composto reticulável de azoto, contém um componente hidrófobo disperso.

O Documento PCT/EP2006/001979 (o anterior pedido de patente alemã DE 102005010042.2) descreve materiais de madeira modificados obtidos a partir de materiais de madeira em

partículas finas, em que o material de madeira em partículas finas é impregnado com uma composição reactiva à base de compostos de azoto reticuláveis e é submetido a um processo de conformação, no qual simultaneamente foi realizada uma reticulação. A reticulação também pode ser realizada antes do processo de conformação.

O Documento PCT/EP2006/001980 (o anterior pedido de patente alemã DE 102005010041.4) descreve materiais de madeira modificados, que possuem pelo menos uma camada de folheado delgada, colada plana a um suporte ou a outras bases folheadas, em que a camada de folheado é impregnada com uma composição reactiva à base de compostos de azoto reticuláveis, é dotada de cola e é colada a uma chapa folheada.

O Documento PCT/EP2006/004015 (o anterior pedido de patente alemã DE 102005020388.4) descreve materiais de madeira modificados, que são impregnados com uma composição reactiva e são reticulados, a qual

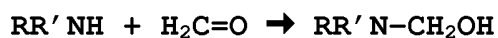
- a) possui pelo menos um composto de baixo peso molecular V, que possui pelo menos dois grupos de fórmula CH_2OH ligados a um átomo de N, e/ou um grupo 1,2-bis-hidroxietano-1,2-diilo que liga em ponte dois átomos de azoto, e
- b) pelo menos um oligo- ou poli-alquileno-éter-poliol P que tem em média pelo menos dois grupos OH, em especial 2 a 6 grupos OH, por cada molécula, que possui pelo menos um grupo alifático ou cicloalifático bivalente ou polivalente tendo pelo menos 3 átomos da carbono, em especial com 3 a 10 átomos da carbono, e/ou
- c) um produto de reacção de um composto de baixo peso molecular V com o poli-alquileno-éter-poliol.

Os processos de modificação mencionados anteriormente compreendem a utilização de compostos reticuláveis de azoto, que contêm grupos capazes de libertar formaldeído. Uma exigência actual que se coloca aos produtos linhocelulósicos modificados, como a madeira modificada, é uma redução, o mais ampla possível, das emissões de formaldeído, simultaneamente com uma carga elevada de compostos reticuláveis de azoto. Com agentes de impregnação de alternativa que, como resultado da sua composição química, não originam quaisquer emissões de formaldeído, ou originam apenas emissões fracas, não se consegue, no entanto, obter as desejadas propriedades do material. Apenas com limitações é possível uma redução da quantidade utilizada de compostos reticuláveis de azoto para a diminuição das emissões de formaldeído, visto que, abaixo de uma quantidade de utilização mínima, já não é possível obter as propriedades técnicas de utilização desejadas. Além disso, muitos agentes de impregnação de alternativa e os fungicidas e biocidas então eventualmente necessários, também não são inócuos do ponto de vista ambiental.

Descobriu-se, surpreendentemente, que se obtêm materiais linhocelulósicos com uma relação favorável de emissão de formaldeído para a quantidade do composto de azoto utilizável para a impregnação, realizando-se a impregnação de um material linhocelulósico com uma solução aquosa de um composto de azoto reticulável e realizando-se em seguida uma reticulação a temperatura elevada, se se submeter o material linhocelulósico impregnado primeiro a um tratamento com vapor de água sobreaquecido e em seguida a um tratamento a temperaturas superiores a 110°C e a baixa humidade do espaço gasoso envolvente. Este processo conduz ainda a uma boa fixação do composto de azoto. Além disso, não ocorre a formação de fendas.

Por conseguinte, um primeiro objectivo da invenção é um material linhocelulósico que contém um composto reticulável de azoto, repartido no material linhocelulósico, em que, no que diz respeito a este composto, se trata formalmente de um produto de adição de formaldeído, na forma reticulada, numa fracção quantitativa de pelo menos 1% em peso, calculado como azoto e referido ao peso total do material linhocelulósico, que possui um quociente (FA/N) da emissão de formaldeído (FA), determinado por meio do método da garrafa, de acordo com a norma EN 717, parte 3, e a fracção quantitativa do composto de azoto (N), possui um valor, no máximo, de $3,5 \times 10^{-3}$ e em especial um valor, no máximo, de $3,0 \times 10^{-3}$, e que possui um grau de fixação do composto de azoto, determinado de acordo com a norma DIN EN 84, de mais de 73%.

No âmbito do presente pedido de patente, entende-se pela expressão "composto de azoto, em que, no que diz respeito a este composto, se trata formalmente de um produto de adição de formaldeído" um composto que pode ser obtido formalmente por adição de formaldeído ao grupo ou grupos NH de um composto que possui grupos NH, como está representado na seguinte equação química bruta:



Neste caso, RR'NH representa o composto que possui um grupo NH. Quanto ao "composto de azoto, em que, no que diz respeito a este composto, se trata formalmente de um produto de adição de formaldeído", pode tratar-se tanto de compostos que, de facto, são obtidos por reacção de formaldeído com um correspondente composto que contém grupos NH, como também de compostos que são obtidos por outras vias de síntese, por exemplo, por reacção do

composto que contém grupos NH com equivalentes sintéticos de formaldeído, em que no entanto resulta também uma potencial fonte de emissões de formaldeído.

A emissão de formaldeído (FA), em mg por 100 g de material linhocelulósico, é determinada por meio do método da garrafa, de acordo com a norma EN 717 parte 3. Regra geral, o valor para a emissão de formaldeído do material linhocelulósico de acordo com a invenção situa-se, no máximo, em 15 mg/100 g, de preferência, no máximo, em 12 mg/100 g, especialmente de preferência, no máximo, em 10 mg/100 g e em especial, no máximo, em 8 mg/100 g.

Os materiais linhocelulósicos impregnados por meio do processo de acordo com a invenção são caracterizados por uma fixação muito boa do meio de modificação e, em comparação com materiais modificados de forma convencional, apresentam uma elevada capacidade biológica de duração. Os materiais linhocelulósicos possuem, de acordo com a invenção, graus de fixação de mais de 73%, frequentemente de mais de 78%, em especial de mais de 80% e especialmente de preferência de mais de 85%. Entende-se por grau de fixação o valor em percentagem do composto de azoto que se encontra no material linhocelulósico modificado e que já não é susceptível de ser extraído com água. A determinação da fracção apta a ser extraída é realizada através do teor de azoto de um material linhocelulósico modificado, antes e depois de uma extracção com água fervente. Para o efeito, um material linhocelulósico modificado é moído na forma de pó absolutamente seco ("atro" [sic]: "atro" é a abreviatura de "absolutamente seco", base 0% de teor de humidade) e é determinado o teor de azoto no material linhocelulósico por meio de análise elementar. Em seguida, uma amostra do pó é extraída com água a 80°C durante 16 horas, é isolada por

filtração, é de novo seca a 0% de humidade e o teor de azoto da amostra assim obtida é determinado por meio de análise elementar. Como o material linhocelulósico não modificado, em si mesmo, não contém qualquer quantidade comprovável de azoto, deduz-se directamente a partir da diferença do teor de azoto, antes e depois da extracção, a proporção que pode ser extraída, em %, referida ao teor de azoto da amostra antes da extracção (método A). Em alternativa, e com uma exactidão ainda maior, o grau de fixação e, por conseguinte, o teor do azoto que já não pode ser extraído com água, também pode ser determinado de acordo com a norma DIN EN 84. Para o efeito, a amostra é primeiro submetida a vácuo num recipiente, em água desionizada, durante 20 minutos. Passadas 2 horas a água é mudada pela primeira vez. Decorridas 24 horas realiza-se a segunda mudança. Ao todo a água é mudada 9 vezes, a intervalos de 24 horas, (com excepção do fim-de-semana). Depois de lavada a amostra é seca, moída, é seca completamente e é então determinado o teor de azoto da amostra assim obtida, por meio de análise elementar. Os limites indicados acima para o grau de fixação são também válidos para os valores determinados de acordo com a norma DIN EN 84.

Repartido no material linhocelulósico significa que o composto de azoto reticulado está distribuído mais ou menos uniformemente por toda a secção do material linhocelulósico e não se encontra apenas à superfície ou em cavidades do material linhocelulósico.

A quantidade do composto reticulável de azoto no material linhocelulósico ascende, de acordo com a invenção, a pelo menos 1% em peso, frequentemente a pelo menos 1,5% em peso, em especial a pelo menos 1,8% em peso, especialmente de

preferência a pelo menos 2,0% em peso e muito especialmente a pelo menos 2,3% em peso ou superior, calculado em cada caso como azoto e referido ao peso total do material linhocelulósico. A quantidade do composto reticulável de azoto situa-se tipicamente num intervalo de 1 a 25% em peso, frequentemente no intervalo de 1,5 a 20% em peso, em especial no intervalo de 1,8 a 18% em peso, especialmente de preferência no intervalo de 2,0 a 15% em peso e muito especialmente no intervalo de 2,3 a 12% em peso, calculado em cada caso como azoto e referido ao peso total do material linhocelulósico. A proporção de azoto pode ser determinada por meio de análise elementar.

Em virtude das diferentes densidades das madeiras, nos tipos de madeiras de baixa densidade, como o pinho (*Pinus spp.*), o abeto ou o choupo, conseguem-se obter, regra geral, teores mais elevados do composto de azoto, de preferência teores de pelo menos 2,5% em peso, em especial de pelo menos 3% em peso, por exemplo, no intervalo entre 2,5 e 20% em peso ou entre 3 e 15% em peso. Em madeiras duras, de alta densidade, como a faia, o ácer ou o freixo, o teor do composto de azoto calculado como azoto e referido ao peso total do material linhocelulósico está situado de preferência no intervalo entre 1,8 e 15% em peso e em especial no intervalo entre 2 e 12% em peso.

O teor do composto de azoto, calculado como azoto e referido ao volume total do material linhocelulósico, é de preferência de pelo menos 11 kg/m³, em especial de pelo menos 12 kg/m³ e especialmente de pelo menos 13 kg/m³, por exemplo, de 11 a 120 kg/m³, de preferência de 12 a 100 kg/m³, especialmente de 13 a 80 kg/m³.

Todos os valores para o teor do composto reticulável de azoto são referidos ao peso total do material linhocelulósico modificado e devem ser entendidos como o valor médio de, regra geral, pelo menos 5 determinações individuais, que, em materiais celulósicos de grande formato, como corpos de madeira maciça, são determinados ao longo da secção transversal do material linhocelulósico.

Numa forma preferida de realização da invenção, o teor de cloretos do material celulósico de acordo com a invenção, referido ao peso total do material celulósico, está situado no máximo em 0,1% em peso, em especial no máximo em 0,05% em peso e especialmente de preferência no máximo em 0,01% em peso. Para a preparação destes materiais linhocelulósicos de preferência prescinde-se da utilização de cloretos metálicos como catalisadores para o endurecimento-/reticulação, como cloreto de magnésio, cloreto de zinco, cloreto de lítio e cloreto de alumínio.

Os materiais linhocelulósicos de acordo com a invenção possuem uma relação favorável de emissão de formaldeído para a quantidade do composto de azoto utilizado para a impregnação, mesmo quando não forem utilizados como composto de azoto para a impregnação quaisquer compostos de azoto modificados com álcoois, como mDMDHEU. Por conseguinte, uma forma de realização especial é um material linhocelulósico que não contém qualquer composto na forma reticulada derivado de produtos de adição de formaldeído, como 1,3-bis(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-onas, que estão modificadas com um alcanol em C₁-C₆, com um poliol em C₂-C₆ ou com um oligoalquilenoglicol (= DMDHEU modificado ou mDMDHEU).

São preferidos os materiais linhocelulósicos que contêm como composto de azoto exclusivamente a 1,3-bis-(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona (DMDHEU) na forma reticulada.

Uma outra forma de realização igualmente preferida refere-se, por sua vez, a um material linhocelulósico que contém um composto de azoto na forma reticulada, que é derivado de produtos de adição de formaldeído que estão modificados com um alcanol em C_1-C_6 , com um poliol em C_2-C_6 ou com um oligoalquilenoglicol. Além da 1,3-bis(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona modificada (= DMDHEU modificada ou mDMDHEU), referem-se também aqui como compostos reticuláveis em especial produtos de adição modificados de melamina-formaldeído, por exemplo, produtos de adição de melamina-formaldeído modificados que podem ser obtidos por reacção de melamina com 2 a 6 moles de formaldeído e em especial com 3 a 5 moles de formaldeído por mole de melamina, e com 2 a 6 moles e em especial com 3 a 5 moles de alcanóis em C_1-C_6 e/ou polióis em C_2-C_6 por mole de melamina, especialmente com alcanóis em C_1-C_2 , como metanol. Neste caso, a relação molar do formaldeído para o álcool situa-se de preferência no intervalo entre 0,5:1 e 1:2.

Os materiais linhocelulósicos com as propriedades descritas acima podem ser obtidos impregnando-se um material linhocelulósico com uma solução aquosa de um composto de azoto reticulável e submetendo-o em seguida a um tratamento tanto com vapor aquecido, como também com baixa humidade do espaço gasoso envolvente. Em conformidade, um outro objecto da invenção é um processo para a preparação de materiais linhocelulósicos, como foram descritos anteriormente, compreendendo:

- a) a impregnação do material linhocelulósico com uma composição aquosa que contém i) pelo menos um composto reticulável de azoto, e ii) pelo menos uma substância que catalisa a reticulação,
- b) o tratamento do material linhocelulósico impregnado, a uma temperatura elevada, para a eliminação da água e a reticulação do composto de azoto reticulável,

em que o passo b) do processo compreende pelo menos um tratamento do material linhocelulósico impregnado com vapor de água sobreaquecido e pelo menos um tratamento, subsequente àquele, a uma temperatura superior a 110°C e a uma humidade relativa do meio gasoso que envolve o material linhocelulósico de, no máximo, 20%.

Em princípio, prestam-se para a utilização no processo de acordo com a invenção todos os materiais linhocelulósicos, independentemente da sua composição de substâncias ou estrutural ou do seu formato. Entre estes contam-se também materiais linhocelulósicos já tratados anteriormente, desde que possam ser impregnados com uma composição aquosa que contém pelo menos um composto de azoto reticulável e pelo menos uma substância que catalisa a reticulação, e que o material linhocelulósico impregnado possa ser submetido em seguida a uma reticulação. Os materiais linhocelulósicos apropriados são, por exemplo, a madeira, em especial a madeira maciça, mas também folheados e materiais linhocelulósicos divididos, como aparas, fibras ou cabos, par a produção de materiais de madeira ou de materiais folheados.

Entre os materiais linhocelulósicos divididos contam-se as fibras, aparas, cordões, lâminas, lascas e semelhantes. Entendem-se por folheados materiais de madeira planos delgados com espessuras ≤ 5 mm, em especial ≤ 1 mm. No passo a) são impregnadas em especial peças de grandes formatos com dimensões mínimas superiores a 1 mm, em especial > 5 mm, especialmente ≥ 10 mm e especialmente peças de grandes dimensões de madeira maciça ou de madeira compacta.

Para a produção de materiais de madeira modificados são apropriados, basicamente, todos os tipos de madeiras, de preferência as que podem absorver pelo menos 30%, em especial pelo menos 50% do seu peso seco de água, e especialmente de preferência as que são classificadas nas classes de impregnabilidade 1 e 2 de acordo com a norma DIN EN 350-2. Entre estas contam-se, por exemplo, madeiras de coníferas, como o pinheiro bravo (*Pinus spp.*), o abeto, douglásia, larício, pinheiro manso, abeto, pinheiro de Vancouver, cedro e zimbro, assim como madeira de árvores de folha caduca, por exemplo, ácer, bordo, acácia, "ayons", bétula, pereira, faia, carvalho, amieiro, álamo, freixo, lódão terminal, aveleira, carpa, cerejeira, castanheiro, tília, noqueira preta, choupo, oliveira, acácia bastarda, olmeiro, noqueira, seringueira, "zebrano", salgueiro, carvalho cabeludo e semelhantes. Como, através da impregnação, também se conseguem obter propriedades, em madeiras de menor valor, que de outro modo só as madeiras tropicais possuem, por exemplo, um comportamento de expansão/contracção extraordinariamente reduzido, altas resistências e uma boa estabilidade face às intempéries, uma forma especial de realização da invenção refere-se à utilização de uma madeira ou material de madeira modificados, cujas madeiras constituintes são escolhidas

entre a faia, o abeto, o pinheiro bravo, a bétula, o choupo, o freixo e o ácer.

O processo de acordo com a invenção presta-se também para a impregnação de outros materiais linhocelulósicos diferentes da madeira, por exemplo, de fibras naturais, como o bambu, bagaços, hastes de algodoeiro, juta, sisal, palha, linho, fibras de coco, fibras de bananeira, canas, por exemplo, cana da China, ramie, cânhamo, cânhamo-de-manila, esparto, cascas de arroz e cortiça.

Os compostos de azoto reticuláveis apropriados para a utilização no passo a) do processo de acordo com a invenção são

- α) compostos V de baixo peso molecular, que possuem pelo menos um, mas em especial pelo menos dois grupos de fórmula CH_2OR , ligados pelo átomo de azoto, em que R representa C_1 - C_4 -alquilo ou em especial hidrogénio, e eventualmente um grupo 1,2-bis-hidroxietano-1,2-diilo, que liga em ponte dois átomos de azoto,
- β) pré-condensados do composto V e
- γ) os produtos da reacção ou as misturas do composto V com pelo menos um álcool, que é escolhido entre os alcanóis em C_1 - C_6 , os polióis em C_2 - C_6 e os oligoalquilenoglicóis.

Quanto aos compostos de azoto reticuláveis dos grupos α , β e γ , isto é, os compostos V, os seus pré-condensados e os produtos de reacção, utilizados para a impregnação do material linhocelulósico no passo a), trata-se de preferência de compostos de baixo peso molecular ou de oligómeros com baixo peso molecular, que, regra geral, se encontram completamente dissolvidos na composição aquosa

utilizada. O peso molecular do composto reticulável está situado habitualmente abaixo dos 400 Dalton. Pressupõem-se que os compostos reticuláveis de azoto, em virtude destas propriedades, podem penetrar nas paredes celulares da madeira e, por endurecimento, melhoram a estabilidade mecânica das paredes celulares e reduzem a sua expansão causada por água.

Os exemplos de compostos de azoto reticuláveis são, sem estarem limitados a estes:

- 1,3-bis-(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona (DMDHEU),
- 1,3-bis-(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona, que está modificada com um alcanol em C₁-C₆, com um poliol em C₂-C₆ ou com um oligoalquilenoglicol (DMDHEU modificada ou mDMDHEU),
- 1,3-bis(hidroximetil)ureia,
- 1,3-bis-(metoximetil)-ureia,
- 1-hidroximetil-3-metilureia,
- 1-hidroximetil-3-metil-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona,
- 1-hidroximetil-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona,
- 1,3-bis(hidroximetil)-imidazolidino-2-ona (dimetiloletilenoureia),
- 1,3-bis(hidroximetil)-1,3-hexahidropirimidino-2-ona (dimetilolpropilenoureia),
- 1,3-bis-(metoximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona (DMeDHEU),
- tetra-(hidroximetil)-acetilenodiureia,
- resinas de melamina-formaldeído de peso molecular baixo (resinas MF), como poli(hidroximetil)melamina com pelo menos 2, por exemplo, 2, 3, 4, 5 ou 6 grupos n-hidroximetilo, como a melamina triplamente metilolada (= 2,4,6-tris-(N-hidroximetilamino)-1,3,5-triazina) e

- resinas de melamina-formaldeído de peso molecular baixo (resinas MF), como poli(hidroximetil)melamina com pelo menos 2, por exemplo, 2, 3, 4, 5 ou 6 grupos n-hidroximetilo, que estão modificadas com um alcanol em C₁-C₆, com um poliol em C₂-C₆ ou com um oligoalquilenoglicol (resinas MF modificadas), e as suas misturas.

Entre os compostos de azoto reticuláveis são preferidos em especial os compostos V (grupo α) e os seus pré-condensados (grupo β). Entre estes são preferidos em especial os compostos do grupo α) e em especial aqueles em que R = H.

Entre os compostos V são preferidos em especial os compostos de baixo peso molecular V^x, que possuem, ligados ao átomo de N, pelo menos dois grupos de fórmula CH₂OR em que R representa C₁-C₄-alquilo ou em especial hidrogénio, e eventualmente um grupo 1,2-bis-hidroxietano-1,2-diilo, que liga em ponte dois átomos de azoto.

Entre os compostos V são preferidos a ureia e os derivados de ureia, que são portadores, em cada átomo de azoto da unidade ureia, de um grupo de fórmula CH₂OR (designados de ora em diante também por compostos V^{x1}), em que R tem o significado citado acima e representa em especial hidrogénio.

São especialmente preferidas as 1,3-bis-(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona, 1,3-bis(hidroximetil)ureia, 1,3-bis(hidroximetil)imidazolidino-2-ona, tetra-(hidroximetil)-acetilenodiureia e em especial a 1,3-bis-(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona (DMDHEU).

Entre os compostos de azoto reticuláveis são ainda preferidos compostos de melamina que são portadores, em média, de pelo menos 2 grupos de fórmula CH_2OR e de preferência de pelo menos um grupo de fórmula CH_2OR em cada grupo amino da melamina, em que R tem o significado acima indicado e representa em especial hidrogénio ou metilo. São preferidos em especial os compostos de melamina que possuem 2 a 6 grupos de fórmula CH_2OR e em especial 3 a 5 destes grupos, em que os R podem ser iguais ou diferentes e representam hidrogénio ou $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo e em especial hidrogénio ou metilo. Estes compostos podem ser obtidos por reacção de melamina com 2 a 6 e em especial com 3 a 5 moles de formaldeído por mole de melamina ($\text{R} = \text{H}$), e eventualmente com 2 a 6 e em especial com 3 a 5 moles de alcanóis em $\text{C}_1\text{-C}_4$ por mole de melamina ($\text{R} = \text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo), em especial com alcanóis em $\text{C}_1\text{-C}_2$, como metanol.

Os compostos de azoto reticuláveis apropriados para a utilização no passo a) do processo de acordo com a invenção são também, em especial

- α) os compostos V^y , de baixo peso molecular, que possuem um grupo de fórmula CH_2OR ligado ao átomo de azoto, em que R representa $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo ou em especial hidrogénio, e eventualmente um grupo 1,2-bis-hidroxietano-1,2-diilo, que liga em ponte dois átomos de azoto,
- γ) os produtos da reacção ou as misturas do composto V^y com pelo menos um álcool, que é escolhido entre os alcanóis em $\text{C}_1\text{-C}_6$, os polióis em $\text{C}_2\text{-C}_6$ e os oligoalquilenoglicóis.

Os compostos V^y preferidos são a ureia e os derivados de ureia, que são portadores, num átomo de azoto da unidade

ureia, de um grupo de fórmula CH_2OR (designados de ora em diante também por compostos V^{y1}), em que R tem o significado mencionado acima e representa em especial hidrogénio. Os exemplos dos compostos V^{y} preferidos são, em especial, a 1-hidroximetil-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona, 1-hidroximetilureia, 1-hidroximetilimidazolidino-2-ona e 1-hidroximetil-3-metil-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona, e em especial a 1-hidroximetil-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona. Os compostos V^{y} também podem ser utilizados como mistura com os compostos V^{x} , com os seus pré-condenados β e com os seus produtos de reacção γ .

São também apropriadas como compostos de azoto reticuláveis as misturas dos compostos dos grupos α), β) e γ) entre si. Entre estes contam-se, em especial, as misturas dos derivados de ureia V^{x1} e/ou V^{y1} que foram mencionados acima, que são portadores, num ou em ambos os átomos de azoto da unidade ureia, de um grupo de fórmula CH_2OR , com compostos de melamina que são portadores, em média, de pelo menos 2 grupos de fórmula CH_2OR e de preferência de pelo menos um grupo de fórmula CH_2OR em cada grupo amino da melamina. Entre estes contam-se também, em especial, misturas de derivados de ureia V^{x1} , com compostos V^{y} , em especial com derivados de ureia V^{y1} , que são portadores, num dos dois átomos de azoto da unidade ureia, de um grupo de fórmula CH_2OR . Nestas misturas, a relação quantitativa do composto V^{x1} , ou do pré-condensado de V^{x1} , ou do produto de reacção de V^{x1} , para o composto V^{y} , é escolhida, regra geral, de tal forma que essa relação ponderal esteja compreendida no intervalo entre 9:1 e 1:9, em especial no intervalo entre 4:1 e 1:4, e muito especialmente no intervalo entre 1:2 e 2:1.

Como compostos reticuláveis de azoto são também apropriadas misturas de pelo menos um composto, que é escolhido dos grupos α , β e/ou γ e em especial do grupo V e muito especialmente dos grupos V^x e V^y , com pelo menos um composto de azoto em si mesmo não reticulável. Pertencem a estes os compostos V' que possuem pelo menos um grupo NH livre, assim como os compostos V'' , que possuem pelo menos um grupo OH que não está presente na forma de um grupo CH_2OH . Nestas misturas é válido para as preferências nos grupos α , β e γ o que foi dito anteriormente.

Nos compostos V' , o grupo NH faz parte de um grupo amido e em especial de um grupo ureia. Em conformidade, são preferidos como compostos V' amidas e em especial derivados de ureia, que eventualmente podem ter ligados num dos dois átomos de azoto um grupo de fórmula CH_2OR ou um radical C_1 - C_4 -alquilo, em que R possui os significados anteriormente indicados.

Os exemplos de compostos V' preferidos são compostos de ureia, como a ureia, N-metilureia, etilenoureia (imidazolino-2-ona), propopilenoureia, 4,5-bis-hidroxiimidazolino-2-ona, N-metil-4,5-bis-hidroxiimidazolino-2-ona ou N-metilimidazolino-2-ona, assim como amidas, tais como acetamida, propionamida, butiramida, pirrolidona, piperidino-2-ona, caprolactame, e semelhantes.

Os exemplos das misturas preferidas deste tipo são as misturas de

- a) pelo menos um composto de azoto reticulável, que é escolhido entre a1) compostos de melamina, que são portadores, em média, de pelo menos dois grupos de fórmula CH_2OR e de preferência de pelo menos um destes

grupos em cada em cada grupo amina da melamina, em que R tem o significado anteriormente citado e representa em especial hidrogénio ou metilo, a2) derivados de ureia V^{x1} e a3) derivados de ureia V^{y1} ; com

- b) pelo menos um composto V' escolhido entre ureia, N-metilureia, etilenoureia (imidazolino-2-ona), propopilenoureia, 4,5-bis-hidroxiimidazolino-2-ona e N-metil-4,5-bis-hidroxiimidazolino-2-ona.

Nas misturas de pelo menos um composto reticulável de azoto (em especial um composto V) com o, pelo menos um, composto V' , a relação de quantidades do composto V ou do pré-condensado de V ou do produto de reacção de V, para o composto V' , é escolhida regra geral de tal forma que a relação molar dos grupos CH_2OR para os grupos NH livres seja pelo menos de 1,1:1 e em especial de pelo menos 2:1, isto é, os grupos CH_2OR estão presentes em excesso. A relação molar está situada de preferência no intervalo de 1000:1 até 2:1, em especial no intervalo entre 500:1 e 3:1, especialmente de preferência no intervalo entre 300:1 e 5:1 e em especial no intervalo entre 200:1 e 10:1. Através da utilização de misturas que contêm pelo menos um composto V'' , consegue-se uma redução posterior do valor para a emissão de formaldeído à custa de uma pior fixação, apenas mínima ou mesmo inexistente, do composto de azoto no material linhocelulósico.

Nos compostos V'' o grupo OH de preferência faz parte de um grupo semi-amínico, em que o átomo de azoto, por sua vez, faz parte em especial de um grupo amido ou de um grupo ureia. Em conformidade, são preferidos como compostos V'' as amidas e em especial os derivados de ureia que são portadores, em pelo menos um dos átomos de azoto dos grupos

amido ou ureia, de um átomo de carbono secundário ou terciário, que, por sua vez, tem ligado um grupo OH.

Os exemplos dos compostos V'' preferidos são a 4,5-bis-hidroxiimidazolino-2-ona, a N-metil-4,5-bis-hidroxiimidazolino-2-ona, a 1,3-dimetil-4,5-bis-hidroxiimidazolino-2-ona e semelhantes.

Os exemplos das misturas preferidas deste tipo são as misturas de

- a) pelo menos um composto de azoto reticulável, que é escolhido entre a1) compostos de melamina, que são portadores, em média, de pelo menos dois grupos de fórmula CH_2OR e de preferência de pelo menos um destes grupos em cada em cada grupo amino da melamina, em que R tem o significado anteriormente citado e representa em especial hidrogénio ou metilo, a2) derivados de ureia $\text{V}^{\text{x}1}$ e a3) derivados de ureia $\text{V}^{\text{y}1}$; com
- b) pelo menos um composto V'' escolhido entre 4,5-bis-hidroxiimidazolino-2-ona, a N-metil-4,5-bis-hidroxiimidazolino-2-ona e a 1,3-dimetil-4,5-bis-hidroxiimidazolino-2-ona.

Nas misturas de pelo menos um composto reticulável de azoto (em especial um composto V) com o, pelo menos um, composto V'', a relação de quantidades do composto V ou do pré-condensado de V ou do produto de reacção de V, para o composto V'', é escolhida regra geral de tal forma que a relação ponderal esteja situada no intervalo entre 9:1 e 1:9, em especial no intervalo entre 4:1 e 1:4, e especialmente no intervalo entre 1:2 e 2:1. Através da utilização de misturas que contêm pelo menos um composto V'', consegue-se uma redução posterior do valor para a

emissão de formaldeído à custa de uma pior fixação, apenas mínima ou mesmo inexistente, do composto de azoto no material linhocelulósico. Em particular, o comportamento de expansão/contracção não é influenciado de forma prejudicial.

São ainda vantajosas misturas que contêm, além do composto reticulável de azoto, tanto pelo menos um composto V', como também um composto V''. No que se refere às preferências dos compostos reticuláveis de azoto V, assim como dos compostos V' e V'', são válidas analogamente as indicações anteriores. Nestas misturas a relação quantitativa do composto V, ou do pré-condensado de V, ou do produto de reacção de V, para a quantidade total dos compostos V' e V'' é escolhida, regra geral, de tal forma que a relação ponderal está situada no intervalo entre 9:1 e 1:9, em especial no intervalo entre 4:1 e 1:4, e especialmente no intervalo entre 1:2 e 2:1.

As composições aquosas dos compostos V, dos seus pré-condensados e dos seus produtos de reacção são conhecidas por si, por exemplo, dos Documentos WO 2004/033171, WO 2004/033170, K. Fischer et al. "Textile Auxiliaries - Finishing Agents", Cap. 7.2.2 em Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed. em CD-ROM, Wiley-VCH, Weinheim 1997 e a literatura ali citada, US 2,721,364, US 2,930,715, H. Diem et al. "Amino-Resins", Cap. 7.2.1 e 7.2.2 em Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed. em CD-ROM, Wiley-VCH, Weinheim 1997 e a literatura ali citada, Houben-Weyl E20/3, págs. 1811-1890, e são habitualmente utilizados como agentes reticuladores para o acabamento de têxteis. Os produtos de reacção dos compostos de ureia V N-metilolados com álcoois, por exemplo, a 1,3-bis-(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona (mDMDHEU), são conhecidos, por exemplo, da patente US

4,396,391 e de WO 98/29393. De resto, podem ser obtidos no comércio compostos V, assim como os seus produtos de reacção e os pré-condensados, por exemplo, sob as designações comerciais Fixapret® CP e Fixapret® ECO da BASF Aktiengesellschaft, e as marcas Kuramin® (p. ex. Kuramin 650 Pulver) e as marcas Luwipal® da BASF. Podem ser preparadas misturas de pelo menos um composto, escolhido entre os compostos V, os seus pré-condensados ou os seus produtos de reacção, com pelo menos um composto V' e/ou V'', por exemplo, por incorporação de um composto V' ou V'' numa composição aquosa comercial do composto V, de um pré-condensado de V ou de um produto de reacção de V.

Numa forma de realização da invenção, o composto de azoto reticulável é escolhido entre uma 1,3-bis(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona (mDMDHEU) modificada com um alcanol em C₁-C₆, com um poliol em C₂-C₆ e/ou com um polialquilenoglicol. Os exemplos de polialquilenoglicóis são em especial são os oligo- e poli-C₂-C₄-alquilenoglicóis mencionados adiante. Quanto aos mDMDHEU, trata-se de produtos de reacção de 1,3-bis(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidinona-2 com um alcanol em C₁-C₆, com um poliol em C₂-C₆ ou com um oligoetilenoglicol ou com misturas destes álcoois. Os alcanóis em C₁-C₆ apropriados são, por exemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol e n-pentanol, sendo preferido o metanol. Os polióis apropriados são o etilenoglicol, dietilenoglicol, 1,2- e 1,3-propilenoglicol, 1,2-, 1,3-, e 1,4-butilenoglicol e a glicerina. Os exemplos de polialquilenoglicóis apropriados são, em especial, os oligo- e poli-C₂-C₄-alquilenoglicóis que são mencionados a seguir. Para a preparação de mDMDHEU, a DMDHEU é misturada com o álcool, com o poliol ou com o polialquilenoglicol. Neste caso, o álcool mono-valente, o poliol ou o oligo- ou polialquilenoglicol são utilizados

geralmente numa proporção de, em cada caso, 0,1 a 2,0 equivalentes molares, em especial 0,2 a 2 equivalentes, referidos à DMDHEU. A mistura de DMDHEU, do poliol ou do polialquilenoglicol é geralmente submetida a reacção em água, a temperaturas de preferência de 20 a 70°C e a um pH de preferência de 1 a 2,5, em que o pH é ajustado depois da reacção, regra geral, a um valor no intervalo de 4 a 8.

Numa outra forma de realização da invenção, o composto de azoto reticulável, utilizado no passo a), é escolhido entre melaminas metiloladas pelo menos 2 vezes, por exemplo, 2, 3, 4, 5 ou 6 vezes, em especial uma melamina metilolada 3 vezes (poli-(hidroximetil)-melamina), e uma poli-(hidroximetil)-melamina modificada com um alcanol em C₁-C₆, com um poliol em C₂-C₆ e/ou com um polialquilenoglicol. Os exemplos dos polialquilenoglicóis são, em especial, os oligo- e poli-C₂-C₄-alquilenoglicóis mencionados a seguir. As composições aquosas, utilizadas habitualmente para a modificação, podem conter também um ou mais dos álcoois citados anteriormente, por exemplo, alcanóis em C₁-C₆, polióis em C₂-C₆, oligo- e polialquilenoglicóis, ou misturas destes álcoois. Os alcanóis em C₁-C₆ apropriados são, por exemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol e n-pentanol, sendo preferido o metanol. Os polióis apropriados são o etilenoglicol, dietilenoglicol, 1,2- e 1,3-propilenoglicol, 1,2-, 1,3-, e 1,4-butilenoglicol e a glicerina. Os exemplos de oligo- e poli-alquilenoglicóis apropriados são, em especial, oligo- e poli-C₂-C₄-alquilenoglicóis, especialmente homooligómeros e cooligómeros do óxido de etileno e/ou do óxido de propileno, que podem ser obtidos eventualmente na presença de agentes iniciadores de baixo peso molecular, por exemplo, polióis alifáticos ou cicloalifáticos com pelo menos dois grupo OH, como 1,3-propanodiol, 1,3- e 1,4-

butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, eritrite e pentaeritrite, assim como pentites e hexites, como ribite, arabite, xilite, dulcete, manite e sorbite, assim como inosite, ou poliaminas alifáticas ou cicloalifáticas com pelo menos dois grupos NH_2 , como dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetra-etilenopentamina, propileno-diamina-1,3, dipropilenotriamina, 1,4,8-triazaoctano, 1,5,8,12-tetraazadodecano, hexametenodiamina, dihexametenotriamina, 1,6-bis-(3-aminopropilamino)hexano, N-metildipropilenotriamina ou polietilenoimina, entre os quais são preferidos o dietilenoglicol, trietilenoglicol, di-, tri- e tetra-propilenoglicol, assim como marcas Pluronic® de baixo peso molecular da BASF (p. ex. Pluronic® PEW 3100, PE 4300, PE 4400, RPE 1720, RPE 1740).

A concentração dos compostos reticuláveis de azoto na composição aquosa está habitualmente situada num intervalo entre 10 e 60% em peso, frequentemente no intervalo entre 15 e 60% em peso e em especial no intervalo entre 20 e 50% em peso, referido ao peso total da composição. Sempre que a composição aquosa contenha um dos álcoois anteriormente mencionados, esta concentração está situada de preferência no intervalo entre 1 e 50% em peso, em especial no intervalo entre 5 e 40% em peso. A quantidade total do composto reticulável e do álcool perfaz habitualmente 15 a 60% em peso e em especial 20 a 50% em peso do peso total da composição aquosa.

A composição aquosa utilizada no passo a) para a modificação contém pelo menos um catalisador K, que promove a reticulação do composto de azoto. Como regra, são apropriados como catalisadores K sais metálicos dos grupos dos halogenetos metálicos, sulfatos metálicos, nitratos

metálicos, fosfatos metálicos, tetrafluorboratos metálicos; trifluoreto de boro; sais de amónio do grupo dos halogenetos de amónio, sulfato de amónio, oxalato de amónio e fosfato de diamónio; ácidos carboxílicos orgânicos, ácidos sulfónicos orgânicos; ácidos de Brønsted inorgânicos, como ácido bórico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico e ácido clorídrico.

Os exemplos de sais metálicos apropriados como catalisadores K são, em especial, o cloreto de magnésio, sulfato de magnésio, cloreto de zinco, cloreto de lítio, brometo de lítio, cloreto de alumínio, sulfato de alumínio, nitrato de zinco e tetrafluorborato de sódio.

Os exemplos de sais de amónio apropriados como catalisadores K são, em especial o cloreto de amónio, sulfato de amónio, oxalato de amónio e o fosfato de diamónio.

São também apropriados como catalisadores K, em especial, ácidos carboxílicos orgânicos solúveis em água, como o ácido maleico, ácido fórmico, ácido cítrico, ácido tartárico e ácido oxálico, e ainda ácidos benzeno-sulfónicos, como o ácido p-toluenossulfónico, mas também ácidos inorgânicos, como o ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido bórico ou as suas misturas.

O catalisador K é escolhido de preferência entre o cloreto de magnésio, cloreto de zinco, sulfato de magnésio, sulfato de alumínio ou as suas misturas, sendo especialmente preferido o cloreto de magnésio.

Numa forma de realização especial para a preparação de materiais linhocelulósicos com baixo teor de cloretos é escolhido um catalisador que não contenha cloretos.

O catalisador K é habitualmente adicionado à composição aquosa apenas imediatamente antes do processo de modificação. É utilizado geralmente numa quantidade de 1 a 20% em peso, em especial de 2 a 10% em peso, referido ao peso total dos constituintes endurecíveis contidos na composição aquosa. A concentração do catalisador, referida ao peso total da dispersão aquosa, está habitualmente situada no intervalo entre 0,1 e 10% em peso e em especial no intervalo entre 0,5 e 5% em peso.

Além disso, a composição utilizada para a modificação da madeira pode conter ainda uma ou mais substâncias activas, em especial um agente de coloração, por exemplo, um corante ou um pigmento, um estabilizador UV, um meio antioxidante, um fungicida e/ou insecticida, e semelhantes, como é descrito no Documento PCT/EP2006/004019 (anterior pedido de patente alemã 102005020386.8), a cujo conteúdo é aqui feita referência deste modo. A concentração das substâncias activas está situada, consoante a substância activa concreta, num intervalo entre 0,01 e 60% em peso e em especial entre 0,1 e 25% em peso, referido ao peso da composição.

Além disso, a composição utilizada para a impregnação do material linhocelulósico no passo a) pode conter um ou mais componentes hidrófobos, por exemplo, pelo menos uma cera ou um óleo na forma emulsionada ou em suspensão, como é descrito nos Documentos PCT/EP2006/004014 e PCT/-EP2006/004016 (anteriores pedidos de patente alemã DE 102005020389.2 e DE 102005020390.6), a cujo conteúdo é aqui

feita referência deste modo. A concentração do constituinte hidrófobo está situada, tipicamente, num intervalo entre 0,01 e 60% em peso e em especial entre 0,1 e 25% em peso, referido ao peso da composição.

A impregnação pode ser realizada de forma conhecida por si, por exemplo, por imersão, por utilização de vácuo, eventualmente em combinação com pressão elevada, ou por processos convencionais de aplicação, como pintura, pulverização e semelhantes. O processo de impregnação utilizado em cada caso depende naturalmente das dimensões do material a impregnar. Os materiais linhocelulósicos de pequenas dimensões, como aparas ou lascas, assim como os folheados delgados, isto é, materiais com uma grande relação de superfície para volume, podem ser impregnados com baixos custos, por exemplo, por imersão ou pulverização, pelo contrário, os materiais linhocelulósicos com grandes dimensões, em especial materiais cuja menor dimensão é maior do que 5 mm, por exemplo, madeira maciça ou objectos de madeira maciça, são impregnados mediante a utilização de pressão ou de vácuo, em especial por utilização combinada de alta pressão e vácuo. A impregnação é realizada com vantagem uma temperatura inferior a 50°C, por exemplo, no intervalo entre 15 e 50°C.

As condições para a impregnação são escolhidas, regra geral, de forma que a quantidade absorvida de componentes endurecíveis da composição aquosa corresponda ao teor de azoto pretendido. Regra geral, a quantidade absorvida de componentes endurecíveis é pelo menos de 5% em peso, referida à massa seca do material não tratado. A quantidade de componentes endurecíveis absorvida pode ascender até 100% em peso, referida à massa seca do material não tratado e está situada geralmente num intervalo entre 5 e 60% em

peso, de preferência no intervalo entre 10 e 50% em peso, referido à massa seca do material não tratado. A humidade do material não tratado utilizado para a impregnação depende do dimensionamento do material linhocelulósico e, em materiais de pequenas dimensões, como folheados e materiais em fragmentos, pode ascender a 100% em peso. A humidade situa-se de preferência abaixo da saturação das fibras dos materiais linhocelulósicos. Frequentemente (em especial no caso de materiais de grandes formatos, como a madeira maciça), está compreendida num intervalo entre 1 e 50% e em especial entre 5 e 30%. Aqui, e de ora em diante, a expressão "humidade" é sinónimo da expressão "teor de humidade residual" de acordo com a norma DIM 52183.

Para a imersão, o material linhocelulósico, eventualmente depois de uma secagem prévia, é imerso num recipiente que contém a composição aquosa. A imersão é realizada, de preferência, durante um período de tempo de alguns segundos até 24 horas, em especial de 1 minuto até 6 horas. As temperaturas estão situadas, em geral, num intervalo entre 15°C e 50°C. Nestas condições, o material linhocelulósico absorve a composição aquosa, podendo a quantidade dos componentes não aquosos na composição aquosa, absorvida pela madeira (isto é, dos componentes endurecíveis), ser controlada através da concentração destes componentes e através da temperatura e da duração do tratamento. A quantidade dos componentes de facto absorvida pode ser facilmente determinada e controlada pelos peritos na técnica, por meio da absorção em peso do material impregnado e da concentração dos componentes na composição aquosa. Os folheados podem ser prensados previamente, por exemplo, por meio de rolos de compressão, as chamadas calandras, que se encontram na composição aquosa de impregnação. O vácuo que se produz na madeira, aquando da

descompressão, conduz então a uma absorção acelerada da composição aquosa de impregnação.

A impregnação é realizada vantajosamente por utilização combinada de pressão alta e baixa. Para o efeito o material linhocelulósico, que regra geral possui uma humidade no intervalo entre 1% e 100%, é primeiro posto em contacto com a composição aquosa, por exemplo, por imersão na composição aquosa, a pressão reduzida, que está frequentemente situada no intervalo entre 10 e 500 mbar e em especial no intervalo entre 40 e 100 mbar. A duração desta operação está situada habitualmente no intervalo entre 1 minuto e 5 horas. A esta segue-se uma fase a alta pressão, por exemplo, no intervalo entre 2 e 20 bar, em especial entre 4 e 15 bar e especialmente entre 5 e 12 bar. A duração desta fase está em geral situada no intervalo entre 1 minuto e 12 horas. As temperaturas estão compreendidas habitualmente no intervalo entre 15 e 50°C. Nestas condições, o material linhocelulósico absorve a composição aquosa, podendo a quantidade dos componentes não aquosos na composição aquosa, absorvida pela madeira (isto é, dos componentes endurecíveis), ser controlada através da concentração destes componentes e através da temperatura e da duração do tratamento. A quantidade de facto absorvida também neste caso pode ser calculada por meio do acréscimo de peso do material impregnado e da concentração dos componentes na composição aquosa.

Além disso, a impregnação pode ser realizada por processos convencionais para a aplicação de líquidos sobre superfícies, por exemplo, por pulverização ou por meio de rolos, ou a pincel. Para o efeito utiliza-se vantajosamente um material com uma humidade de não mais do que 50%, em especial não mais do que 30%, por exemplo, no intervalo

entre 12% e 30%. A aplicação é realizada habitualmente a temperaturas no intervalo entre 15 e 50°C. A pulverização pode ser realizada de forma corrente, em todos os dispositivos apropriados para a pulverização de superfícies planas ou de corpos divididos, por exemplo, por meio de dispositivos de bocais e semelhantes. No caso da aplicação a pincel ou com rolos a quantidade pretendida da composição aquosa é aplicada sobre o material plano com rolos ou pincéis.

Antes do tratamento do material linhocelulósico no passo b) o material linhocelulósico impregnado obtido no passo a) pode ser tornado livre do líquido aderente, por meios mecânicos.

De acordo com a invenção, o tratamento, no passo b) do processo, do material linhocelulósico impregnado obtido no passo a) do processo, compreende um tratamento com vapor de água sobreaquecido, também designado de ora em diante por vapor quente ou vapor seco. Entende-se por esta designação um vapor de água cuja temperatura é superior, de preferência pelo menos 5 K e em especial pelo menos 10 K, acima da temperatura de saturação do vapor de água à pressão reinante em cada caso.

O líquido aquoso utilizado para a produção do vapor de água sobreaquecido pode compreender também, além da água, líquidos orgânicos miscíveis com a água. A fracção dos líquidos orgânicos, como regra, não perfaz mais do que 10% em volume. Os líquidos miscíveis com água apropriados são álcoois, como alcanóis em C₁-C₈, por exemplo, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, etc. Para a produção do vapor de água sobreaquecido é preferida a utilização de água.

Para o tratamento com o vapor quente é utilizado, regra geral, um dispositivo que compreende as seguintes unidades:

- gerador de vapor,
- permutador de calor,
- câmara de tratamento,
- eventualmente uma unidade para o tratamento posterior do vapor que abandona a câmara de tratamento, para a redução de uma sobrecarga com substâncias orgânicas.

A produção do vapor quente pode ser realizada em geradores de vapor conhecidos para o efeito, com permutadores de calor. Também se pode introduzir vapor húmido, isto é, vapor saturado, na câmara de tratamento e, por meio do permutador de calor aplicado na câmara de tratamento, sobreaquecer o vapor húmido, isto é, transformá-lo em vapor quente. Em instalações químicas associadas à refinação do petróleo bruto existe sempre à disposição vapor de água sobreaquecido oriundo de outros processos, como o processo FCC, a produção de metanol, etc.

Em princípio, as câmaras de tratamento apropriadas são todos os receptáculos que promovem um contacto efectivo do material linhocelulósico com o vapor quente e impedem uma saída incontrolada do vapor e permitem uma derivação controlada do vapor. Trata-se, regra geral, neste caso, de recipientes fechados, que possuem uma conduta de entrada para o vapor e um dispositivo para o equilíbrio controlado da pressão. Entre estes contam-se todos os receptáculos conhecidos dos peritos na técnica para a secagem da madeira com vapor sobreaquecido. Para o tratamento de materiais linhocelulósicos divididos, como fibras, aparas, lascas, fragmentos, bocados grandes, e semelhantes, as câmaras de

tratamento podem possuir dispositivos que permitam uma mistura mecânica do material linhocelulósico. Entra estes contam-se, por exemplo, câmaras tubulares, que podem ser accionadas em rotação. As câmaras de tratamento para materiais linhocelulósicos planos e de grandes dimensões, como folheados e peças de madeira maciça e madeira compacta, podem ser equipadas com peças interiores que permitem uma disposição dos materiais na câmara com poucos contactos ou sem contactos. As câmaras também podem ter dispositivos que tornam possível uma fixação sem deformação dos objectos linhocelulósicos de grandes formatos. Além disso, a câmara ainda pode possuir dispositivos para a regulação da pressão, da temperatura na câmara e/ou da temperatura húmida do vapor, da humidade do material linhocelulósico.

O vapor quente utilizado para o tratamento possui, por regra, uma temperatura acima dos 100°C, frequentemente pelo menos 105°C e em especial pelo menos 110°C. A temperatura, regra geral, não ultrapassa os 200°C, em especial 180°C e especialmente de preferência 150°C.

Como regra, durante o tratamento com o vapor quente a temperatura na câmara permanece dentro do intervalo indicado para a temperatura do vapor quente. Durante o tratamento mantém-se de preferência uma temperatura húmida que corresponde ao ponto de ebulição do líquido à pressão do ambiente, por conseguinte, cerca de 100°C.

Numa forma de realização preferida, a produção do vapor quente é realizada *in situ*, no interior da câmara de tratamento. Para o efeito a câmara é primeiro cheia com o material linhocelulósico e em seguida, durante uma fase de aquecimento, a câmara é cheia com vapor de água não sobre-

aquecido (vapor húmido). Para o efeito, durante o aquecimento da câmara a humidade relativa do ar é mantida constante a cerca de 100%. Se, depois de alcançada uma temperatura de cerca de 100°C, o vapor for ainda aquecido, por fornecimento adicional de energia térmica, forma-se então vapor quente. Nestas condições, a água que ainda se encontra no material linhocelulósico passa ao estado gasoso e, em virtude da diferença de pressão em relação à câmara, além do endurecimento/reticulação, realiza-se também, em simultâneo, o transporte da humidade do interior da madeira para a superfície da madeira. Por conseguinte, regra geral também pode ser encurtado o processo de secagem em relação a uma secagem convencional.

A velocidade do endurecimento/reticulação e a velocidade da secagem são determinadas pela energia fornecida ao material linhocelulósico. Este fornecimento de energia é determinado, entre outros, pela diferença entre a temperatura do material linhocelulósico em tratamento e a temperatura do vapor quente. Estabelece-se sempre uma diferença de temperaturas deste tipo enquanto o material linhocelulósico ainda contém água não vaporizada. Durante a fase de secagem, a velocidade óptima de secagem pode ser regulada, por conseguinte, através da temperatura do vapor quente.

O vapor quente utilizado para o tratamento possui, de preferência, uma pressão situada no intervalo entre 0,9 e 5 bar e em especial não é excedida uma pressão de 3 bar e especialmente de preferência de 2 bar.

A duração do tratamento com o vapor quente no passo b) (no caso de um tratamento repetido com vapor quente, a duração total) está situada de preferência no intervalo entre 1

minuto e 200 horas, especialmente de preferência entre 5 minutos e 48 horas. No caso de folheados e de materiais linhocelulósicos de pequenas dimensões podem ser empregues temperaturas ainda mais elevadas e tempos mais curtos.

O tratamento com o vapor quente é realizado de preferência durante um período de tempo tal que a humidade residual no material linhocelulósico não seja superior a 10%, em especial não superior a 8% e especialmente não superior a 7%, por exemplo, entre 2 e 10%, em especial entre 3 e 8% e especialmente de cerca de 4%. A humidade residual pode ser determinada correntemente por meio de medições de condutibilidade.

A utilização de vapor sobreaquecido possui as seguintes vantagens, em relação ao processo tradicional:

- os materiais linhocelulósicos obtidos são caracterizados por um elevado grau de fixação,
- o vapor quente possibilita a obtenção de elevados rendimentos energéticos na reticulação/secagem do material linhocelulósico, que ainda podem ser aumentados por utilização de uma associação de energias com outros passos do processo de acordo com a invenção, que consomem energia (por exemplo, o aquecimento de água fresca num permutador de calor, antes da própria produção de vapor quente ou de uma outra secagem) ou e outros processos,
- circuitos fechados de secagem permitem um tratamento eficaz dos gases de exaustão e uma redução da sobrecarga do ambiente.

O tratamento, efectuado no passo b) do processo, do material linhocelulósico obtido no passo a) do processo,

compreende ainda, pelo menos, um tratamento abaixa humidade do espaço gasoso envolvente (= tratamento de secagem), que se segue ao tratamento com o vapor quente.

Frequentemente, a temperatura no tratamento de secagem está situada acima de 120°C, de preferência acima de 130°C, por exemplo, no intervalo entre > 120°C e 200°C e em especial no intervalo entre 130°C e 160°C. É também apropriada a utilização de um gradiente de temperatura, através do estabelecimento de um perfil de temperaturas que se pode estender desde 120°C até 200°C, em especial de 130°C a 160°C. Este tratamento de secagem serve para auxiliar a secagem e/ou o endurecimento. Surpreendentemente, descobriu-se que, através da combinação de acordo com a invenção do tratamento com o vapor quente e do tratamento de secagem, os materiais linhocelulósicos com baixas emissões de formaldeído, de acordo com a invenção, são também obtidos com elevados graus de carga de azoto.

O tratamento de secagem é realizado, de preferência, pondo-se em contacto o material linhocelulósico com um meio gasoso, que possui uma humidade relativa, no máximo, de 15%, especialmente de preferência no máximo de 5%. De preferência, o material linhocelulósico é posto em contacto com um meio gasoso que é escolhido entre o ar, gases inertes, como o azoto, hélio, néon, árgon, etc., e misturas dos mesmos. É utilizado com especial preferência o ar.

A duração do período do tratamento de secagem é escolhida, regra geral, de forma que a humidade residual do material linhocelulósico, depois de terminado o tratamento de secagem, seja menor do que 8%, por exemplo, entre 1 e 8%, em especial não superior a 6%, por exemplo, entre 1 e 6%, e especialmente não superior a 5%, por exemplo, entre 1 e 5%.

Tipicamente, está situada num intervalo entre 1 minuto e 24 horas, especialmente de preferência entre 5 minutos e 12 horas.

De acordo com a invenção, o tratamento de secagem é realizado a seguir ao tratamento com o vapor quente. De acordo com uma primeira forma de realização, é realizado primeiro, para o efeito, um tratamento com vapor quente, da forma descrita acima, até ser alcançado o teor de humidade residual desejado, e em seguida é realizado um tratamento de secagem como foi descrito acima. Numa outra forma de realização, o tratamento de secagem é realizado de forma intermitente com o tratamento com o vapor quente. Para o efeito, o material linhocelulósico pode ser submetido alternadamente (por impulsos) a um tratamento com vapor quente e com um meio gasoso com baixa humidade relativa, como foi escrito anteriormente. Esta alternância entre o vapor quente e o meio gasoso diferente daquele pode ser realizada, por exemplo, por meio da utilização de um sistema convencional de admissão de ar fresco/exaustão de ar.

Além disso, no passo b) pode ser realizada uma secagem prévia, antes do tratamento com o vapor quente. Secagem prévia significa que o material linhocelulósico é seco abaixo do ponto de saturação das fibras, que, consoante a natureza do material, pode variar um pouco e se situa tipicamente em cerca de 30% em peso. Nestas circunstâncias, os materiais linhocelulósicos impregnados são tornados isentos, pelo menos em parte, de constituintes voláteis da composição aquosa utilizada no passo a), em especial de água e/ou do excesso de solventes orgânicos que não reagiram no endurecimento/reticulação. Além disso, a secagem prévia opõe-se ao risco de uma formação de fendas.

Em especial no caso de materiais e peças de pequenos formatos, por exemplo, folheados, pode omitir-se a secagem prévia. No entanto, no caso de corpos linhocelulósicos de grandes dimensões uma secagem prévia pode ser vantajosa. Sempre que seja realizada uma secagem prévia separada, esta é realizada vantajosamente a temperaturas no intervalo entre 20 e 80°C. No tratamento antes do tratamento com o vapor quente, e em função da temperatura escolhida, pode ser logo realizado um endurecimento/reticulação, parcial ou completo, dos componentes endurecíveis presentes na composição. É preferível que não seja realizado qualquer endurecimento/reticulação antes do tratamento com o vapor quente, ou que seja realizado apenas um endurecimento/reticulação parcial. O tratamento prévio é realizado de preferência de forma que o teor de humidade dos materiais linhocelulósicos, depois do tratamento prévio, não seja superior a 30%, em especial que não seja superior a 20%, referido à massa seca. O teor de humidade pode ser controlado de forma fácil através da temperatura, da duração e da pressão escolhida na secagem prévia, e pode ser determinado de forma corrente através de medições da condutibilidade.

A secagem prévia e o tratamento de secagem do material linhocelulósico são realizados de preferência no mesmo dispositivo que o tratamento com o vapor quente.

Os materiais linhocelulósicos podem ser submetidos a um processamento posterior a seguir à impregnação no passo a), durante ou depois do passo b). No caso dos materiais divididos, pode ser realizado um processamento, por exemplo, com a obtenção de corpos moldados, como placas OSB (*oriented structural board*), placas de aparas, placas tipo bolacha, placas OSL ou peças OSL (*Oriented Strand Lumber*),

placas PSL ou peças PSL (*Parallel Strand Lumber*), placas ou peças de "*constructed strand lumber*", placas ou peças SCL (*Structural Composite Lumber*), peças ou placas LSL (*Laminated Strand Lumber*), placas de isolamento e placas de fibras de média densidade (MDF) e de alta densidade (HDF), e semelhantes, no caso de folheados um processamento a materiais folheados, como placas de fibras folheadas, tampos de mesa folheados, placas de aparas folheadas, inclusive placas OSB, SCL, OSL e PSL folheadas, contraplacado, madeira laminada, madeira laminada colada, madeira de camadas folheadas (p. ex. madeira Kerto), placas multiplex, materiais laminados folheados (*Laminated Veneer Lumber* LVL), mas também componentes tridimensionais moldados não planos, como peças de madeira laminada colada, peças de contraplacado e quaisquer outras peças conformadas revestidas com pelo menos uma camada folheada. O processamento posterior pode ser realizado imediatamente a seguir à impregnação no passo a), durante ou a seguir ao passo b). No caso de folheados e de materiais de madeira, o processamento posterior compreende adicionalmente um passo de encolagem, além do endurecimento e colagem e grudadura ou da conformação. Para pormenores a este respeito faz-se referência ao conteúdo do Documento PCT/EP2006/001980 (anterior pedido de patente alemã 102005010041.4) (materiais folheados) e ao conteúdo do Documento PCT/EP2006/001979 (anterior pedido de patente alemã 102005010042.2) (materiais de madeira). No caso dos folheados impregnados é vantajoso realizar-se o processamento posterior antes do passo de endurecimento ou em conjunto com o passo de endurecimento. No caso de materiais de madeira obtidos de materiais divididos, o passo de conformação e o passo de endurecimento são frequentemente realizados simultaneamente.

A utilização de materiais linhocelulósicos modificados, obtidos de harmonia com o processo de acordo com a invenção, em especial dos materiais modificados desta forma, permite a produção de objectos com uma resistência mecânica melhorada e com resistência às intempéries melhorada, em especial com uma reduzida formação de fendas nas zonas que são fabricados a partir do material de madeira, e uma susceptibilidade reduzida destas zonas para um ataque com organismos prejudiciais para a madeira, como fungos que destroem a madeira.

Os materiais linhocelulósicos de acordo com a invenção e susceptíveis de obtenção de harmonia com o processo de acordo com a invenção, e os objectos produzidos a partir dos mesmos, podem possuir um revestimento comum, por exemplo, um verniz, um polimento ou uma infusão, como é descrito no Documento PCT/EP2006/004020 (anterior pedido de patente alemã 102005020387.6), a cujo conteúdo é feita referência desta forma.

Os materiais de madeira modificados prestam-se em especial para a fabricação de objectos que são construídos a partir de diversas partes ligadas entre si, em que pelo menos uma parte é fabricada a partir de um material de madeira modificado, uma vez que, em virtude do baixo comportamento de expansão/contractão da madeira modificada, as ligações entre as diversas partes são mais estáveis e estão expostas a baixas sobrecargas mecânicas por acção da intempérie, e as suas funções podem ser mantidas melhor. Isto é válido em especial quando as partes fabricadas a partir de material de madeira modificada estão ligadas solidariamente entre si ou com partes de outros materiais, pelo menos parcialmente. Em virtude da fraca tendência para expansão e contractão dos materiais de madeira de acordo com a invenção, podem

ainda ser produzidos materiais de madeira resistentes às intempéries nos quais se encontram ligados entre si vários tipos de madeiras com diferentes comportamentos de expansão e contracção, por meio de uma ligação contínua do material, por exemplo, uma colagem e grudadura, ou de uma ligação solidária, inclusive uma ligação sólida parcialmente solidária, por exemplo, por uma ligação pregada ou aparafusada, por cavilhas, por ligações de ensambladura, inclusive ligações em cauda de andorinha, por ligações com pinos, por ligações macho e fêmea, ou por outras ligações mecânicas, uma vez que, através do tratamento de acordo com a invenção, se pode conseguir um equilíbrio do comportamento de expansão e contracção.

Quanto ao material de madeira modificado, trata-se em especial de madeira maciça, isto é, de materiais de grandes formatos, com dimensões na gama dos centímetros ou dos metros, por exemplo, de tábuas, madeira para estacas, madeira redonda, traves ou semelhantes.

Como foi já elucidado acima, os materiais de madeira modificados de acordo com a invenção prestam-se em especial para a fabricação de objectos que compreendem várias partes ligadas entre si, em que pelo menos uma parte é feita de um material de madeira modificada. Prestam-se em especial para a fabricação de objectos em que pelo menos duas partes do objecto estão ligadas entre si solidárias em esforço, em que pelo menos uma das partes ligadas entre si solidárias em esforço é fabricada a partir de um material de madeira modificada.

Em virtude da sua insensibilidade em relação à influência da humidade, a invenção refere-se também, em especial, à utilização de materiais de madeira modificados para a

fabricação de objectos, que estejam expostos à humidade ou às condições do ambiente. A influência da humidade pode ser um contacto com uma elevada humidade do ar, por exemplo, quando os objectos se encontram em ambientes húmidos, como casas de banho, piscinas cobertas, saunas, lavandarias, no interior de navios, e semelhantes, ou então também quando estão expostos em zonas exteriores com uma elevada humidade do ar. O contacto com a humidade também pode ser um contacto com a água líquida ou com uma humidade constante, por exemplo, por acção de regas, por contacto com a água de rios ou do mar em construções de hidráulica ou em navios.

A fabricação dos objectos pode ser realizada de forma conhecida por si, por analogia com a fabricação de objectos a partir de materiais de madeira. Compreende operações típicas do trabalho da madeira, como serrar, cortar, aplainar, fresar, lixar, perfurar, aparafusar, pregar, colar, laminar e semelhantes. Como regra, na fabricação dos objectos parte-se já do material de madeira modificado. Mas também se pode fazer primeiro o objecto com um material de madeira não modificada e submeter em seguida os componentes de madeira a uma modificação como foi descrita acima.

Numa primeira forma de realização da invenção, utiliza-se o material de madeira modificado para a fabricação de soalhos. Frequentemente, utilizam-se para o efeito materiais folheados, nos quais a superfície decorativa, exposta à intempérie, é revestida por uma camada de folheado modificada de acordo com a invenção. Um exemplo disto é o parquet, inclusive o parquet de barras, o parquet maciço, o parquet em mosaico, o parquet de lâminas em cutelo, o parquet acabado, por exemplo, parquet acabado de 2 ou 3 camadas, soalhos folheados e pavimentos para desporto, por exemplo, pavimentos para

desporto de superfície elástica e pavimentos para desporto pontualmente elásticos, assim como soalhos de parquet oscilantes. Os materiais de madeira modificados, de acordo com a invenção, são também apropriados para a fabricação de parquet de pranchas, pavimentos de terraços e semelhantes. Os materiais de madeira de acordo com a invenção também são apropriados para a fabricação de laminados, em que o material e madeira modificado de acordo com a invenção forma neste caso, regra geral, a camada de madeira comprimida do laminado.

Uma outra forma preferida de realização da invenção refere-se a um objecto de madeira, em especial um material para pavimentos, que consiste em pelo menos duas madeiras ligadas entre si, em especial coladas, podendo as madeiras ser iguais ou diferentes. Uma forma especial de realização da invenção refere-se a um material para pavimentos para as zonas exteriores e húmidas. Tipicamente, os materiais convencionais para pavimentos para as zonas exteriores e húmidas são pranchas, tábuas largas e finas fabricadas com madeiras duras, que são ainda dotadas, frequentemente, com uma estruturação da superfície. Em virtude do elevado preço das madeiras duras, estes pavimentos regra geral são muito caros. A resistência às intempéries ou à humidade nem sempre é satisfatória. Os materiais de madeira de acordo com a invenção permitem também, de ora em diante, a fabricação de pavimentos com uma alta durabilidade a partir de madeiras baratas, como o pinho, o abeto, a faia, o choupo e semelhantes. Os materiais de madeira de acordo com a invenção permitem, em especial, a fabricação de materiais para pavimentos, que possuem uma camada de suporte feita de um primeiro material de madeira de acordo com a invenção, e uma camada de cobertura ou camada de utilização, ligada ao material de suporte, em especial colada, feita de um

segundo material de madeira. Quanto ao material da camada de suporte, trata-se de preferência de um material de madeira de acordo com a invenção, feita de um tipo de madeira económica, em especial de uma madeira compacta de baixo custo, por exemplo, de uma madeira de pinho tratada de acordo com a invenção. Quanto ao material de madeira da camada de utilização, trata-se também, de preferência, de um material de madeira de acordo com a invenção, de preferência de um material de madeira de acordo com a invenção com um aspecto decorativo, por exemplo, de faia tratada de acordo com a invenção. No entanto, a camada de utilização também pode consistir numa madeira dura não tratada ou numa madeira dura tratada de acordo com a invenção, por exemplo, de madeiras duras das classes de durabilidade 1 ou 1, como angelim, bangkirai, bongossi, bilinga, cumaru, douglásia, eucalipto, fava, garapa, ipé, iroko, itaúba, jatoba, karri, limbali, massaranduba, mukulungo, okan, piquia, acácia bastarda, tali, tatajuba, torrado ou teca. A camada de utilização possui tipicamente uma grossura (espessura) de pelo menos 1 mm, por exemplo, 1 a 10 mm, em especial 1 a 8 mm. A camada de utilização pode possuir um perfilado, por exemplo, um perfil nervurado. A espessura da camada de utilização depende, naturalmente, da utilização pretendida e da espessura necessária para o efeito. Tipicamente está situada num intervalo entre 5 e 100 mm, em especial no intervalo entre 10 e 50 mm. Os pavimentos podem possuir as formas de placas, tábuas largas ou estreitas, pranchas ou grades. Os pavimentos podem possuir meios para a ligação dos elementos individuais do pavimento, por exemplo, ligações macho e fêmea, ligações de encaixe à pressão e semelhantes. A fabricação dos referidos pavimentos é realizada tipicamente por colagem ou grudadura da camada de suporte à camada de utilização, por analogia com processos conhecidos para a grudadura de camadas de

madeira, por exemplo, por analogia com processos para a fabricação de madeira laminada ou para a fabricação de pavimentos para interiores, que têm uma camada de suporte e uma camada de utilização disposta sobre aquela. Em particular, a fabricação pode ser realizada por analogia com o processo descrito no Documento PCT/EP2006/001980, em que, diferindo do processo ali descrito, os materiais de madeira tratados de acordo com a invenção, são colados ou grudados entre si.

Numa outra forma de realização da invenção, utiliza-se o material de madeira modificada para a fabricação de portas e caixilhos de portas, por exemplo, para portas interiores, mas também para as portas de casa. O material de madeira modificada pode ser utilizado tanto para a própria folha da porta, para partes da folha da porta, por exemplo, na forma de placas de madeira maciça ou de materiais de madeira para a estrutura interna da folha da porta, ou na forma de um folheado para a camada decorativa sobre a folha da porta.

Numa outra forma de realização da invenção, o material de madeira modificada é utilizado para a fabricação de janelas, por exemplo, de caixilhos de janelas ou de batentes de janelas. Os caixilhos de janelas e os batentes de janelas podem ser feitos da mesma madeira, mas também de qualidades de madeira diferentes. É possível, do mesmo modo, que os caixilhos sejam feitos de um material diferente da madeira e que apenas o batente da janela seja feito de um material de madeira modificada de acordo com a invenção. Os materiais de madeira modificada de acordo com a invenção também podem ser utilizados para a fabricação de peitoris.

Numa outra forma de realização da invenção, o material de madeira modificada é utilizado para a fabricação de móveis, em especial de móveis e partes de móveis que são feitos, tipicamente, de madeira ou de materiais de madeira. Entre estes contam-se armários ou partes de armários, como o corpo, as portas ou as bases, prateleiras, armações de camas, grelhas de ripas, armações de sofás, cadeiras, mesas, ou partes destes móveis, como as armações inferiores de mesas, tampos de mesas, placas de trabalho, em especial bancadas de cozinha, móveis de casa de banho, e semelhantes. Os materiais de madeira modificados de acordo com a invenção são apropriados em especial para móveis que estejam expostos de forma intensa à intempérie ou à humidade, por exemplo, para a fabricação de móveis de cozinha, móveis para casa de banho ou para a fabricação de móveis para jardim, bancos de parques, assentos de estádios e semelhantes.

Numa outra forma de realização da invenção, o material de madeira modificada é utilizado para a fabricação de objectos para construções hidráulicas, por exemplo, para a fixação de margens, para trabalhos de hidráulica, como eclusas, em especial comportas de eclusas, rodas hidráulicas, plataformas, pontões, pontes e outras construções imersas ou à beira da água.

Numa outra forma de realização da invenção, o material de madeira modificada é utilizado para a fabricação de edifícios ou de partes de edifícios. Além da construção de janelas, já referida, enumeram-se entre estes, em especial, a utilização de materiais de madeira modificados na forma de madeiras de construção, para a fabricação de casas de madeira, para a construção de treliças, para a construção de elementos para telhados, para a construção de edifícios

ao estilo de postes de madeira, para a construção de pontes ou de plataformas de observação, portões de carros, assim como para partes de edifícios, como terraços, varandas, parapeitos de varandas, clarabóias e semelhantes. Contam-se ainda entre estes a utilização de materiais de madeira modificados para a construção de escadas, inclusive de degraus de escadas, para degraus de madeira em construções de escadas metálicas, mas também para escadas e corrimãos de escadas totalmente fabricados com materiais de madeira.

Numa outra forma de realização da invenção, o material de madeira modificada é utilizado para a construção de fachadas. Neste caso, o material de madeira modificada pode ser tanto um componente da construção interior da fachada, como pode também formar a parte visível da fachada, por exemplo, na forma de placas de fachada feitas de material de madeira modificado, pranchas de fachada de madeira modificada, ripas de madeira modificada, e semelhantes.

Numa outra forma de realização da invenção, o material de madeira modificada é utilizado para a fabricação de elementos de paredes e elementos de tectos, por exemplo, painéis, tábuas macho e fêmea, tampas de caixas, mas também alçapões, paredes móveis ou elementos de paredes na construção ao estilo de postes de madeira, e revestimentos de tectos e paredes. Para este efeito interessam em especial materiais de madeira a base de materiais de pequenas dimensões na forma de placas, por exemplo, de placas OSB, de placas de aparas, de placas OSL, de placas PSL, de placas isolantes e de placas de fibras de média densidade (MDF) e alta densidade (HDF), de semelhantes, assim como materiais folheados, como placas de fibras folheadas, placas de carpintaria folheadas, placas de aparas folheadas, inclusive placas OSL e PSL folheadas,

contraplacado, madeira laminada, madeira laminada colada, madeira de camadas folheadas (p. ex. madeira em camadas Kerto).

Numa outra forma de realização da invenção, o material de madeira modificada é utilizado para a horticultura, por exemplo, para a fabricação de cercas, paliçadas, elementos para o resguardo de observadores, pavilhões de jardins, pérgolas, gaiolas de pássaros, e semelhantes.

Numa outra forma de realização da invenção, o material de madeira modificada é utilizado para a fabricação de equipamento de jogos e desporto para o exterior, por exemplo, para armações para escalar, baloiços, em especial armações para baloiços e assentos e pranchas para baloiços, recintos de recreio com dispositivos para escalar, baloiços e/ou escorregas, para estruturas de funiculares, e semelhantes.

Numa outra forma de realização da invenção, o material de madeira modificada é utilizado para a fabricação de artigos de uso doméstico, por exemplo, para blocos de facas, caixas de pão, pratos de madeira, acessórios de banho, como tinas de banho, escovas e semelhantes, e ainda para tábuas de cortar, talheres de cozinha, como colheres, isolantes de frigideiras, bases para massas, talheres de saladas, garfos para massas e semelhantes.

Numa outra forma de realização da invenção, o material de madeira modificada é utilizado para a construção de barcos, tanto para a construção de cascos, por exemplo, para o revestimento do casco, para o cavername e para a quilha, para suportes de motores, para acessórios verticais, como mastros, botalós, mas também para a construção de convés, o

revestimento de convés, e outros dispositivos que se encontram no exterior, como grades, a roda do leme, painéis de instrumentos, e semelhantes, assim como para a construção interior de barcos, por exemplo, para a construção de armários, a construção de beliches, paredes e portas de cabines, revestimentos de motores, passagens, escadas de mão e semelhantes.

Numa outra forma de realização da invenção, o material de madeira modificada é utilizado para a construção de saunas, por exemplo, de paredes, portas, bancos, tampas de fornos e semelhantes.

Numa outra forma de realização da invenção, o material de madeira modificada é utilizado para a construção de veículos, por exemplo, para o revestimento interno do compartimento dos passageiros, do porta-bagagens e para o revestimento do compartimento do motor, e ainda para o isolamentos, por exemplo, do compartimento do motor e do porta-bagagens, e ainda para painéis de instrumentos, madeiras decorativas e semelhantes.

Numa outra forma de realização da invenção, o material de madeira modificada é utilizado para a fabricação de brinquedos, como cubos de madeira, calhas de bolas, caixas de jogos e conjuntos de brincar, como casinhas de bonecas, cozinhas de bonecas e semelhantes, carros, aviões e barcos de brinquedo, brinquedos de modelismo, como carros, aviões e barcos para modelismo, brinquedos, como raquetes, tacos e semelhantes.

Numa outra forma de realização da invenção, o material de madeira modificada é utilizado para a construção de instrumentos musicais, como guitarras, alaúdes, harpas,

violinos, violas, violoncelos, contrabaixos, ou partes dos mesmos, como cavaletes, caixas de ressonância, volutas, cravelhas, e ainda para a construção de instrumentos de sopro de madeira, como clarinetes, oboés, fagotes, flautas de bisel, etc., ou para a construção de órgãos, em especial de tubos de órgão de madeira, assim como para a construção de pianos e pianos de cauda.

Numa outra forma de realização da invenção, o material de madeira modificada é utilizado para a construção de equipamento desportivo, em especial dos equipamentos desportivos que tipicamente são feitos de madeira ou de materiais de madeira, mas também para equipamentos desportivos nos quais a madeira, por razões da sua falta de resistência e de dureza, não tinha sido empregue até ao presente. São de mencionar, por exemplo, tacos, tais como tacos de hóquei e de hóquei no gelo, equipamento para lançamento, como dardos e discos, remos e "skulls", para a construção de barcos a remos de desporto, como barcos de "skulls", caiaques, barcos monolugar, canadianos, canoas e semelhantes.

Numa outra forma de realização da invenção, o material de madeira modificada é utilizado para a construção de invólucros, inclusive de partes de caixas para máquinas, aparelhos eléctricos e semelhantes.

Através da elevada resistência dos materiais de madeira modificada de acordo com a invenção, consegue-se obter em muitos casos uma economia de peso através do emprego mais reduzido de material. Além disso, os objectos são muito menos susceptíveis em relação às influências das intempéries e à influência da humidade. Em virtude da elevada estabilidade dimensional, como resultado da fraca

expansão e contracção, e das tolerâncias de fabrico que se podem obter desta forma, o material de madeira modificado também pode ser utilizado para a fabricação de objectos, nos quais, até agora, a madeira não podia ser utilizada.

Os exemplos que se seguem servem para a elucidação da invenção. Os graus de fixação indicados foram determinados de acordo com o método A acima indicado, desde que não seja indicado nada em contrário.

Exemplo de comparação 1:

Uma composição aquosa, comercial, de 1,3-bis(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona (DMDHEU) foi diluída com água até uma concentração de 30% em peso e foi misturada com 15 g/kg de $MgCl_2 \times 6 H_2O$. A solução assim obtida foi utilizada no ensaio seguinte como meio de impregnação.

Cubos de madeira de alburno de pinheiro, com as dimensões 2,5 cm × 2,50 cm × 2,50 cm, que estavam perfeitamente secos, foram colocados numa instalação de impregnação. A instalação de impregnação foi submetida durante 30 minutos a um vácuo de 40 mbar absolutos. Em seguida a instalação de impregnação foi inundada com o meio de impregnação, com a manutenção de um vácuo de 50 mbar absolutos. Em seguida foi aplicada uma pressão de 10 bar durante 2 horas. A fase de pressão foi terminada e o líquido residual foi eliminado.

Os cubos de pinho foram depois conservados numa câmara de secagem, controlável quanto à temperatura e à humidade do ar. A câmara foi ajustada a uma temperatura de 95°C e a uma humidade relativa do ar e cerca de 100%. Estas condições húmidas foram mantidas durante 48 horas.

Em seguida, os cubos de pinho foram secos a 40°C durante 72 horas. Os cubos de pinho assim obtidos possuíam um teor de azoto N de 4,00 g/100 g de madeira de pinho. A emissão de formaldeído FA, determinada por meio do método da garrafa de acordo com a norma EN 717, parte 3, situava-se em 62,2 mg/100 g de madeira de pinho. Em conformidade, a relação FA/N era de $15,5 \times 10^{-3}$. O grau de fixação era de 24%.

Exemplo de comparação 2 (tratamento com vapor quente):

Tábuas de pinho com as dimensões 250 cm × 10 cm × 3,5 cm, que foram secas até cerca de 12% de humidade da madeira, foram introduzidas numa instalação de impregnação. A instalação de impregnação foi submetida durante 30 minutos a um vácuo de 40 mbar absolutos. Em seguida a instalação de impregnação foi inundada com o meio de impregnação do exemplo de comparação 1, com a manutenção de um vácuo de 50 mbar absolutos. Em seguida foi aplicada uma pressão de 12 bar durante 2 horas. A fase de pressão foi terminada e o líquido residual foi eliminado.

As tábuas de pinho foram depois conservadas numa câmara de secagem, controlável quanto à temperatura e à humidade do ar, e foram fixadas de tal forma que era impossível uma rejeição. A câmara foi ajustada a 100°C, com a manutenção de uma humidade relativa do ar de 100%. Em seguida a câmara foi fechada e foi aquecida a uma temperatura de secagem de 120°C, com manutenção de uma temperatura húmida de 100°C. Estas condições foram mantidas até se alcançar uma humidade uniforme da madeira de cerca de 8%, ao longo de toda a secção transversal da madeira. Em seguida, o vapor de água sobreaquecido foi aspirado e foi substituído por ar fresco, tendo desta forma a temperatura da câmara sido reduzida para 80°C. Em seguida a temperatura da câmara foi reduzida para 50°C por aspersão de água e ajustou-se a humidade

relativa do ar para 50%. Estas condições foram mantidas durante 6 a 10 horas para a climatização da madeira.

As tábuas de pinho assim obtidas possuíam um teor de azoto N de 3,17 g/100 g de madeira de pinho. A emissão de formaldeído FA, determinada por meio do método da garrafa de acordo com a norma EN 717, parte 3, situava-se em 26,4 mg/100 g de madeira de pinho, Em conformidade, a relação FA/N era de $8,33 \times 10^{-3}$. O grau de fixação era de 73%.

Exemplo 1 (exemplo de referência, tratamento com vapor quente + aquecimento seco, madeira de pinho):

Tábuas de pinho com as dimensões 250 cm × 10 cm × 3,5 cm, que tinham sido secas até cerca de 12% de humidade da madeira, foram impregnadas analogamente ao exemplo de comparação 2, com o meio de impregnação do exemplo de comparação 1.

As tábuas de pinho foram então conservadas numa câmara de secagem, controlável quanto à temperatura e à humidade do ar, e foram fixadas de tal forma que era impossível uma rejeição. A câmara foi ajustada a 100°C, com a manutenção de uma humidade relativa do ar de 100%. Em seguida a câmara foi fechada e foi aquecida a uma temperatura de secagem de 120°C, com manutenção de uma temperatura húmida de 100°C. Estas condições foram mantidas até se alcançar uma humidade uniforme da madeira de cerca de 8%, ao longo de toda a secção transversal da madeira. Em seguida, a câmara foi aquecida a uma temperatura de secagem de 130°C, com uma taxa de aquecimento de 5 K/h, com manutenção de uma temperatura húmida do vapor de 100°C. Estas condições foram mantidas até se alcançar uma humidade uniforme da madeira de cerca de 6%, ao longo de toda a secção transversal da madeira. Em seguida, o vapor de água sobreaquecido foi

aspirado e foi substituído por ar fresco, mantendo-se a temperatura de 130°C, tendo desta forma a humidade relativa do ar sido reduzida para menos de 10%. Estas condições foram mantidas até se alcançar uma humidade uniforme da madeira de cerca de 4%, ao longo de toda a secção transversal da madeira. Em seguida, a temperatura da câmara foi reduzida para 80°C por insuflação de ar fresco. Em seguida a temperatura da câmara foi reduzida para 50°C por aspersão de água e ajustou-se a humidade relativa do ar para 50%. Estas condições foram mantidas durante 8 a 10 horas para a climatização da madeira.

As tábuas de pinho assim obtidas possuíam um teor de azoto N de 3,17 g/100 g de madeira de pinho. A emissão de formaldeído FA, determinada por meio do método da garrafa de acordo com a norma EN 717, parte 3, situava-se em 12,8 mg/100 g de madeira de pinho. Em conformidade, a relação FA/N era de $4,04 \times 10^{-3}$. O grau de fixação situava-se em 84% (ou a cerca de 96% de acordo com a norma DIN EN 84).

Exemplo 2 (exemplo de referência, tratamento com vapor quente + aquecimento seco, madeira de faia):

Tábuas de madeira de faia com as dimensões 50 cm × 10 cm × 3,5 cm, que tinham sido secas até cerca de 12% de humidade da madeira, foram impregnadas, analogamente ao exemplo de comparação 2, com o meio de impregnação do exemplo de comparação 1, e foram tratadas em seguida, sucessivamente com vapor quente e secas, de acordo com o processo do exemplo 1.

As tábuas de madeira de faia assim obtidas possuíam um teor de azoto N de 2,20 g/100 g de madeira de faia. A emissão de formaldeído FA, determinada por meio do método da garrafa de acordo com a norma EN 717, parte 3, situava-se em 8,9

mg/100 g de madeira de faia. Em conformidade, a relação FA/N era de $4,05 \times 10^{-3}$. O grau de fixação situava-se em 81% (ou a 95% de acordo com a norma DIN EN 84).

Exemplo 3 (exemplo de referência, tratamento com vapor quente + aquecimento seco, madeira de faia):

Uma composição aquosa, comercial, de 1,3-bis(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona (DMDHEU) foi diluída com água até uma concentração de 50% em peso e foi misturada com 25 g/kg de $MgCl_2 \times 6 H_2O$. A solução assim obtida foi utilizada no ensaio seguinte como meio de impregnação.

Tábuas de madeira de faia com as dimensões 50 cm × 10 cm × 3,5 cm, que tinham sido secas até cerca de 12% de humidade da madeira, foram impregnadas, analogamente ao exemplo de comparação 2, com o meio de impregnação e foram tratadas em seguida, sucessivamente com vapor quente e secas, de acordo com o processo do exemplo 1.

As tábuas de madeira de faia assim obtidas possuíam um teor de azoto N de 3,75 g/100 g de madeira de faia. A emissão de formaldeído FA, determinada por meio do método da garrafa de acordo com a norma EN 717, parte 3, era de 6,1 mg/100 g da madeira de faia. Em conformidade, a relação FA/N era de $1,63 \times 10^{-3}$. O grau de fixação situava-se em 86% (ou em 97% de acordo com a norma DIN EN 84).

Exemplo 4 (exemplo de referência):

Uma composição aquosa, comercial, de 1,3-bis(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona (DMDHEU) foi misturada com ureia e foi diluída com água, de forma que a concentração de DMDHEU fosse de 15 % em peso e a concentração de ureia fosse de 7,5% em peso. A solução foi misturada com 15 g/kg de $MgCl_2 \times 6 H_2O$.

Tábuas de madeira de pinheiro com as dimensões 250 cm × 10 cm × 3,5 cm, que tinham sido secas até cerca de 12% de humidade da madeira, foram impregnadas, analogamente ao exemplo de comparação 2, com o meio de impregnação e em seguida foram tratadas sucessivamente com vapor quente, de acordo com o processo do exemplo 1, e secas.

As tábuas de madeira de pinheiro assim obtidas possuíam um teor de azoto N de 5,4 g/100 g de madeira de pinho. A emissão de formaldeído FA, determinada por meio do método da garrafa de acordo com a norma EN 717, parte 3, era de 1,6 mg/100 g da madeira de pinho. Em conformidade, a relação FA/N era de $0,25 \times 10^{-3}$. O grau de fixação situava-se em 30% (ou em 40% de acordo com a norma DIN EN 84).

Exemplo 5:

Uma composição aquosa, comercial, de 1,3-bis(hidroximetil)-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona (DMDHEU) foi misturada com etilenourea e foi diluída com água, de forma que a concentração de DMDHEU fosse de 15 % em peso e a concentração de etilenourea fosse de 7,5% em peso. A solução foi misturada com 15 g/kg de $MgCl_2 \times 6 H_2O$. A solução assim obtida foi utilizada no ensaio seguinte como meio de impregnação.

Tábuas de madeira de pinheiro com as dimensões 250 cm × 10 cm × 3,5 cm, que tinham sido secas até cerca de 12% de humidade da madeira, foram impregnadas, analogamente ao exemplo de comparação 2, com o meio de impregnação e em seguida foram tratadas sucessivamente com vapor quente, de acordo com o processo do exemplo 1, e secas.

As tábuas de madeira de pinheiro assim obtidas possuíam um teor de azoto N de 4,5 g/100 g de madeira de pinho. A emissão de formaldeído FA, determinada por meio do método da garrafa de acordo com a norma EN 717, parte 3, era de 3,8 mg/100 g da madeira de pinho. Em conformidade, a relação FA/N era de $0,84 \times 10^{-3}$. O grau de fixação situava-se em 51% (ou em 75% de acordo com a norma DIN EN 84).

Exemplo 6:

4 kg de uma composição aquosa comercial de 1,3-dimetil-4,5-dihidroxi-imidazolidino-2-ona (a 40% em peso) foram misturados com 2 kg de uma solução aquosa comercial, a 70% em peso, de um produto de reacção de melamina com formaldeído e metanol (relação molar 1:4:4) e com 200 g de $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, e diluiu-se com 3,7 kg de água. A solução assim obtida foi utilizada no ensaio seguinte como meio de impregnação.

Cubos de madeira de alburno de pinheiro, com as dimensões 2,5 cm × 2,50 cm × 2,50 cm, que estavam perfeitamente secos, foram colocados numa instalação de impregnação. A instalação de impregnação foi submetida durante 30 minutos a um vácuo de 40 mbar absolutos. Em seguida a instalação de impregnação foi inundada com o meio de impregnação, com a manutenção de um vácuo de 50 mbar absolutos. Em seguida foi aplicada uma pressão de 10 bar durante 2 horas. A fase de pressão foi terminada e o líquido residual foi eliminado.

As amostras de madeira foram depois conservadas numa câmara de secagem, controlável quanto à temperatura e à humidade do ar. A câmara foi ajustada a 100°C, com a manutenção de uma humidade relativa do ar de 100%. Em seguida a câmara foi fechada e foi aquecida a uma temperatura de secagem de 120°C, com manutenção de uma temperatura húmida de 100°C.

Estas condições foram mantidas até se alcançar uma humidade uniforme da madeira de cerca de 8%. Em seguida, a câmara foi aquecida a uma temperatura de secagem de 130°C, com uma taxa de aquecimento de 5 K/h, com manutenção de uma temperatura húmida do vapor de 100°C. Estas condições foram mantidas até se alcançar uma humidade uniforme da madeira de cerca de 6%. Em seguida, o vapor de água sobreaquecido foi aspirado e foi substituído por ar fresco, mantendo-se a temperatura de 130°C, tendo desta forma a humidade relativa do ar sido reduzida para menos de 10%. Estas condições foram mantidas até se alcançar uma humidade uniforme da madeira de cerca de 4%. Em seguida, a temperatura da câmara foi reduzida para 80°C por insuflação de ar fresco. Em seguida a temperatura da câmara foi reduzida para 50°C por aspersão de água e ajustou-se a humidade relativa do ar para 50%. Estas condições foram mantidas durante 6 a 10 horas para a climatização da madeira.

As amostras de madeira assim obtidas possuíam um teor de azoto N de 8,30 g/100 g de madeira de pinho. A emissão de formaldeído FA, determinada por meio do método da garrafa de acordo com a norma EN 717, parte 3, era de 2,2 mg/100 g da madeira de pinho. Em conformidade, a relação FA/N era de $0,26 \times 10^{-3}$. O grau de fixação era de 73%.

Exemplo 7:

A marcha do ensaio foi realizada analogamente ao exemplo 6, tendo sido utilizados cubos de madeira de faia em vez de cubos de madeira de alburno de pinheiro. As amostras de madeira assim obtidas possuíam um teor de azoto N de 7,33 g/100 g de madeira de faia. A emissão de formaldeído FA, determinada por meio do método da garrafa de acordo com a norma EN 717, parte 3, era de 2,1 mg/100 g da madeira de

faia. Em conformidade, a relação FA/N era de $0,28 \times 10^{-3}$. O grau de fixação era de 70%.

Exemplo 8:

3 kg de uma composição aquosa comercial de 1,3-dimetil-4,5-dihidroxi-imidazolidino-2-ona (a 40% em peso) foram misturados com 2,7 kg de uma solução aquosa comercial, a 70% em peso, de um produto de reacção de melamina com formaldeído e metanol (relação molar 1:4:4) e com 200 g de $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, e diluiu-se com 4 kg de água. A solução assim obtida foi utilizada no ensaio seguinte como meio de impregnação.

A marcha do ensaio foi realizada analogamente ao exemplo 6. As amostras de madeira assim obtidas possuíam um teor de azoto N de 9,27 g/100 g de madeira de faia. A emissão de formaldeído FA, determinada por meio do método da garrafa de acordo com a norma EN 717, parte 3, era de 7,8 mg/100 g da madeira de pinho. Em conformidade, a relação FA/N era de $0,85 \times 10^{-3}$. O grau de fixação era de 76%.

Exemplo 9:

A marcha do ensaio foi realizada analogamente ao exemplo 8, tendo sido utilizados cubos de madeira de faia em vez de cubos de madeira de alburno de pinheiro. As amostras de madeira assim obtidas possuíam um teor de azoto N de 7,87 g/100 g de madeira de faia. A emissão de formaldeído FA, determinada por meio do método da garrafa de acordo com a norma EN 717, parte 3, era de 4,6 mg/100 g da madeira de faia. Em conformidade, a relação FA/N era de $0,59 \times 10^{-3}$. O grau de fixação era de 77%.

Exemplo 10:

2,5 kg de uma composição aquosa comercial de 1,3-bis-(hidroximetil)-4,5-dihidroxi-imidazolidino-2-ona (a 75% em peso) foram misturados com 2 kg de uma solução aquosa comercial, a 70% em peso, de um produto de reacção de melamina com formaldeído e metanol (relação molar 1:4:4) e com 200 g de $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, e diluiu-se com 5,2 kg de água. A solução assim obtida foi utilizada no ensaio seguinte como meio de impregnação.

A marcha do ensaio foi realizada analogamente ao exemplo 6. As amostras de madeira assim obtidas possuíam um teor de azoto N de 8,93 g/100 g de madeira de pinho. A emissão de formaldeído FA, determinada por meio do método da garrafa de acordo com a norma EN 717, parte 3, era de 14,1 mg/100 g da madeira de pinho. Em conformidade, a relação FA/N era de $1,58 \times 10^{-3}$. O grau de fixação era de 82%.

Exemplo 11:

A realização do processo decorreu analogamente ao exemplo 10, mas em vez de cubos de madeira de alburno de pinheiro foram utilizados cubos de madeira de faia. As amostras de madeira assim obtidas possuíam um teor de azoto N de 7,63 g/100 g de madeira de faia. A emissão de formaldeído FA, determinada por meio do método da garrafa de acordo com a norma EN 717, parte 3, era de 12,5 mg/100 g da madeira de faia. Em conformidade, a relação FA/N era de $1,66 \times 10^{-3}$. O grau de fixação era de 86%.

Exemplo 12:

2,1 kg de uma composição aquosa comercial de 1,3-bis-(hidroximetil)-4,5-dihidroxi-imidazolidino-2-ona (a 75% em peso) foram misturados com 0,9 kg de uma solução aquosa comercial de 1-hidroximetil-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona (a 75% em peso) e com 150 g de $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, e diluiu-

se com 7 kg de água. A solução assim obtida foi utilizada no ensaio seguinte como meio de impregnação.

A marcha do ensaio foi realizada analogamente ao exemplo 6. As amostras de madeira assim obtidas possuíam um teor de azoto N de 3,84 g/100 g de madeira de pinho. A emissão de formaldeído FA, determinada por meio do método da garrafa de acordo com a norma EN 717, parte 3, era de 4,4 mg/100 g da madeira de pinho. Em conformidade, a relação FA/N era de $1,14 \times 10^{-3}$. O grau de fixação era de 92%.

Exemplo 13:

A realização do processo decorreu analogamente ao exemplo 12, mas em vez de cubos de madeira de alburno de pinheiro foram utilizados cubos de madeira de faia. As amostras de madeira assim obtidas possuíam um teor de azoto N de 2,74 g/100 g de madeira de faia. A emissão de formaldeído FA, determinada por meio do método da garrafa de acordo com a norma EN 717, parte 3, era de 2,8 mg/100 g da madeira de faia. Em conformidade, a relação FA/N era de $1,02 \times 10^{-3}$. O grau de fixação era de 81%.

Exemplo 14:

0,9 kg de uma composição aquosa comercial de 1,3-bis-(hidroximetil)-4,5-dihidroxi-imidazolidino-2-ona (a 75% em peso) foram misturados com 2,1 kg de uma solução aquosa comercial de 1-hidroximetil-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona (a 75% em peso) e com 150 g de $MgCl_2 \times 6 H_2O$, e diluiu-se com 7 kg de água. A solução assim obtida foi utilizada no ensaio seguinte como meio de impregnação.

A marcha do ensaio foi realizada analogamente ao exemplo 6. As amostras de madeira assim obtidas possuíam um teor de azoto N de 4,26 g/100 g de madeira de pinho. A emissão de

formaldeído FA, determinada por meio do método da garrafa de acordo com a norma EN 717, parte 3, era de 3,0 mg/100 g da madeira de pinho. Em conformidade, a relação FA/N era de $0,70 \times 10^{-3}$. O grau de fixação era de 95%.

Exemplo 15:

A realização do processo decorreu analogamente ao exemplo 14, mas em vez de cubos de madeira de alburno de pinheiro foram utilizados cubos de madeira de faia. As amostras de madeira assim obtidas possuíam um teor de azoto N de 2,72 g/100 g de madeira de faia. A emissão de formaldeído FA, determinada por meio do método da garrafa de acordo com a norma EN 717, parte 3, era de 1,8 mg/100 g da madeira de faia. Em conformidade, a relação FA/N era de $0,65 \times 10^{-3}$. O grau de fixação era de 82%.

Exemplo 16:

3,0 kg de uma composição aquosa comercial de 1-hidroximetil-4,5-dihidroxiimidazolidino-2-ona (a 75% em peso) foram misturados 150 g de $MgCl_2 \times 6 H_2O$ e diluiu-se com 7 kg de água. A solução assim obtida foi utilizada no ensaio seguinte como meio de impregnação.

A marcha do ensaio foi realizada analogamente ao exemplo 6. As amostras de madeira assim obtidas possuíam um teor de azoto N de 4,40 g/100 g de madeira de pinho. A emissão de formaldeído FA, determinada por meio do método da garrafa de acordo com a norma EN 717, parte 3, era de 1,2 mg/100 g da madeira de pinho. Em conformidade, a relação FA/N era de $0,27 \times 10^{-3}$. O grau de fixação era de 88%.

Exemplo 17:

A realização do processo decorreu analogamente ao exemplo 14, mas em vez de cubos de madeira de alburno de pinheiro

foram utilizados cubos de madeira de faia. As amostras de madeira assim obtidas possuíam um teor de azoto N de 3,07 g/100 g de madeira de faia. A emissão de formaldeído FA, determinada por meio do método da garrafa de acordo com a norma EN 717, parte 3, era de 1,1 mg/100 g da madeira de faia. Em conformidade, a relação FA/N era de $0,36 \times 10^{-3}$. O grau de fixação era de 86%.

Lisboa, 25 de Maio de 2010

REIVINDICAÇÕES

1. Material linhocelulósico, que contém um composto reticulável de azoto distribuído no material linhocelulósico, composto esse que é formalmente um produto de adição de formaldeído, numa forma reticulada, numa proporção quantitativa (N) de pelo menos 1% em peso, calculada como azoto e referida ao peso total do material linhocelulósico, em que o quociente (FA/N) da emissão de formaldeído (FA), determinada por meio do método da garrafa de acordo com a norma EN 717 parte 3, e a fracção quantitativa do composto de azoto (N), tem um valor, no máximo, de $3,5 \times 10^{-3}$, e que possui um grau de fixação do composto de azoto, determinado de acordo com a norma DIN EN 84, de mais do que 73%.
2. Material linhocelulósico de acordo com a reivindicação 1, em que o valor para a emissão de formaldeído não ascende a mais do que 10 mg por 100 g do material linhocelulósico.
3. Material linhocelulósico de acordo com a reivindicação 1, que possui um grau de fixação do composto de azoto de mais do que 85%.
4. Material linhocelulósico de acordo com uma das reivindicações anteriores, em que a fracção quantitativa do composto de azoto, calculada como azoto e referida ao peso do material linhocelulósico, está situada num intervalo entre 1,5 e 20% em peso, referido ao peso total do material linhocelulósico.

5. Material linhocelulósico de acordo com a reivindicação 4, em que a fracção quantitativa do composto de azoto, calculada como azoto e referida ao peso do material linhocelulósico, está situada num intervalo entre 2,3 e 12% em peso, referido ao peso total do material linhocelulósico.
6. Material linhocelulósico de acordo com uma das reivindicações anteriores, em que o teor de cloretos, referido ao peso do material linhocelulósico utilizado, se situa, no máximo, em 0,1% em peso.
7. Processo para a preparação de um material linhocelulósico, tal como é definido numa das reivindicações 1 a 6, compreendendo:
 - a) a impregnação do material linhocelulósico com uma composição aquosa que contém i) pelo menos um composto reticulável de azoto, e ii) pelo menos uma substância que catalisa a reticulação,
 - b) o tratamento do material linhocelulósico impregnado, a uma temperatura elevada, para a eliminação da água e a reticulação do composto de azoto reticulável,

em que o passo b) do processo compreende pelo menos um tratamento do material linhocelulósico impregnado com vapor de água sobreaquecido e pelo menos um tratamento, subsequente àquele, a uma temperatura superior a 110°C e a uma humidade relativa do meio gasoso que envolve o material linhocelulósico de, no máximo, 20%.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, em que a concentração do composto reticulável de azoto na composição aquosa está compreendida no intervalo entre 10 e 60% em peso, referido ao peso total da composição.
9. Processo de acordo com uma das reivindicações 7 ou 8, em que o composto de azoto é escolhido entre:
- α) compostos V com um peso molecular de menos do que 400 Dalton, que possuem pelo menos um grupo de fórmula CH_2OR ligado a um átomo de azoto, em que R representa hidrogénio ou C_1 - C_4 -alquilo, e/ou um grupo 1,2-bis-hidroxietano-1,2-diilo, que liga em ponte dois átomos de azoto,
 - β) pré-condensados do composto V e
 - γ) os produtos da reacção ou as misturas do composto V com pelo menos um álcool, que é escolhido entre os alcanóis em C_1 - C_6 , os polióis em C_2 - C_6 e os oligoalquilenoglicóis; e
- as suas misturas entre si, as suas misturas com pelo menos um composto V' que possui pelo menos um grupo NH livre, e as suas misturas com pelo menos um composto V'' que possui pelo menos um grupo OH que não se encontra na forma de um grupo CH_2OH .
10. Processo de acordo com a reivindicação 9, em que, no que se refere ao composto de azoto, se trata de 1,3-bis(hidroximetil)-4,5-dihidroxi-imidazolidino-2-ona ou de uma mistura do mesmo com um composto V'.

11. Processo de acordo com uma das reivindicações 9 ou 10, em que o composto de azoto é escolhido entre

- i) uma mistura, que compreende:
 - a) pelo menos um composto de ureia, que é portador, num ou em ambos os átomos de azoto da unidade ureia, de um grupo de fórmula CH_2OR , em que em que R representa hidrogénio ou $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo, e
 - b) pelo menos um composto de melamina, que é portador, em média, em pelo menos dois dos grupos amino da melamina, de pelo menos um grupo de fórmula CH_2OR , em que em que R representa hidrogénio ou $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo;
- ii) uma mistura, que compreende:
 - a) pelo menos um composto de ureia, que é portador, num ou em ambos os átomos de azoto da unidade ureia, de um grupo de fórmula CH_2OR , em que em que R representa hidrogénio ou $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo, e
 - b) pelo menos um composto de ureia, que é portador nos dois átomos de azoto da unidade ureia, de um grupo de fórmula CH_2OR , em que em que R representa hidrogénio ou $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo;
- iii) uma mistura, que compreende:
 - a) pelo menos um composto reticulável de azoto, que é escolhido entre compostos de melamina que são portadores, em média, em pelo menos dois dos grupos amino da melamina, de pelo menos um grupo de fórmula CH_2OR , e compostos de ureia que são portadores, num ou em ambos os átomos de azoto da unidade ureia, de um grupo de fórmula CH_2OR , em que em que R representa hidrogénio ou $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo, e

- b) pelo menos um composto V', escolhido entre ureia, N-metilureia, etilenoureia (imidazolino-2-ona), propopilenoureia, 4,5-bis-hidroxi-imidazolino-2-ona e N-metil-4,5-bis-hidroxi-imidazolino-2-ona, e
- iv) uma mistura, que compreende:
- a) pelo menos um composto reticulável de azoto, que é escolhido entre compostos de melamina que são portadores, em média, em pelo menos dois dos grupos amino da melamina, de pelo menos um grupo de fórmula CH_2OR , e compostos de ureia que são portadores, num ou em ambos os átomos de azoto da unidade ureia, de um grupo de fórmula CH_2OR , em que R representa hidrogénio ou C_1 - C_4 -alquilo, e
 - b) pelo menos um composto V'', escolhido entre 4,5-bishidroxi-imidazolino-2-ona, N-metil-4,5-bis-hidroxi-imidazolino-2-ona e 1,3-dimetil-4,5-bis-hidroxi-imidazolino-2-ona.

12. Processo de acordo com uma das reivindicações 7 a 11, em que o catalisador é escolhido entre sais metálicos do grupo dos halogenetos metálicos, sulfatos metálicos, nitratos metálicos, fosfatos metálicos, tetrafluorboratos metálicos; trifluoreto de boro; sais de amónio do grupo dos halogenetos de amónio, sulfato de amónio, oxalato de amónio e fosfato de diamónio; ácidos carboxílicos orgânicos, ácidos sulfónicos orgânicos, ácido bórico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico e ácido clorídrico.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, em que o catalisador não contém cloretos.

14. Processo de acordo com uma das reivindicações 7 a 13, em que o material linhocelulósico é a madeira.

Lisboa, 25 de Maio de 2010