

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09J129/04

B32B 7/12



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98124081.X

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1106437C

[22] 申请日 1998.12.22 [21] 申请号 98124081.X

[30] 优先权

[32] 1997.12.22 [33] JP [31] 352564/1997

[32] 1997.12.22 [33] JP [31] 352566/1997

[71] 专利权人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县

[72] 发明人 仲前昌人

[56] 参考文献

CN1032352A 1989.04.12

CN1041965A 1990.05.09

EP367120A1 1990.05.09

JP2-3488A 1990.01.09

JP50-76143A 1975.06.21

JP62-119285A 1987.05.30

JP8259921A 1996.10.08 C08J175/04

JP8269426A 1996.10.15 C08J175/04

US5092953A 1992.03.03

审查员 吴红秀

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王其灏

权利要求书 1 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 生产粘合剂的方法、粘合剂和层压制品

[57] 摘要

本发明公开了一种粘合剂及其一种生产方法，该粘合剂含有(A)水乳液、(B)聚乙烯醇和(C)聚异氰酸酯。其制备方法包括向(A)水乳液中加入(B)聚乙烯醇粉末，以制备主粘合剂组分，再向其中加入(C)多异氰酸酯化合物。主粘合剂组分是在较低的温度下生产的，其稳定性高。该粘合剂具有高粘合强度尤其是高初始粘合强度，而且即使是在反复蒸煮的条件下，其粘合强度也不降低。该粘合剂的适用期长。它适合粘结木材和胶合板，以便生产层压制品。

ISSN 1008-4274

- 1、一种生产粘合剂的方法，该方法包括向 (A) 水乳液中加入 (B) 聚乙烯醇粉末，该聚乙烯醇粉末在 40℃水中 1 小时的溶解度不低于 50%重量，其 1%重量水
5 溶液形式的表面张力不低于 45mN/m，制备主粘合剂组分，然后向其中加入 (C) 多异氰酸酯化合物。
- 2、根据权利要求 1 生产粘合剂的方法，其中，主粘合剂组分是在不高于 60℃的温度下，通过把 (B) 加入到 (A) 中而制备的。
- 3、根据权利要求 1 生产粘合剂的方法，其中，聚乙烯醇粉末 (B) 的粒度不
10 大于 500 μ m。
- 4、一种粘合剂，该粘合剂包括 (A) 水乳液、(B) 聚乙烯醇和 (C) 聚异氰酸酯，其中 (B) 聚乙烯醇的羧基数为 0.2-5%摩尔，其在 40℃水中 1 小时的溶解度不低于 50%重量，其 1%重量水溶液形式的表面张力不低于 45mN/m。
- 5、用权利要求 4 的粘合剂而得到的层压制品。
- 15 6、用权利要求 4 的粘合剂而得到的木层压制品。
- 7、用权利要求 4 的粘合剂而得到的胶合板层压制品。

生产粘合剂的方法、粘合剂和层压制品

5 本发明涉及生产水性粘合剂的方法，也涉及水性粘合剂和层压制品。具体地说，本发明涉及具有高粘合强度，尤其是高初始粘合强度的水性粘合剂，以及生产水性粘合剂的方法，在该方法中，所产生的主要粘合组分具有高稳定性，另外，可以在较低温度下生产该主要粘合组分。该方法耗能低，粘合剂产率高。

基本上由水溶性聚合物、水乳液和异氰酸酯化合物组成的粘合剂不释放甲
10 醛，它不同于常规的氨基塑料基粘合剂，即使在室温下把它压在基质上较短的一段时间，它也具有很高的粘合强度和防水性，因此它适合用作木、胶合板和各种塑料的粘合剂（例如，见已公开的日本专利申请（JP-A）昭-48-94739 和昭-50-69139）。

在这种情况下，近来日本工业标准（JIS）已经对包括水溶性聚合物和异氰酸
15 酯化合物的木粘合剂做了规定。

此类粘合剂基本上不释放甲醛。因此，近来它比氨基树脂基粘合剂对人体和环境更温和的粘合剂，尤其是作为生产胶合板中的粘合剂而闻名。

迄今人们已经通过下列方式制备出了包括水溶性聚合物、水乳液和异氰酸酯化合物的常规粘合剂并加以应用。首先通过加热把水溶性聚合物聚乙烯醇溶解在
20 水中，制备水溶液，然后把它加入到水乳液中，制备出主粘合剂组分，就在使用粘合剂之前，把交联剂异氰酸酯化合物加入到主粘合剂组分中。然而，随着近来生产线的开发和生产规模的扩大，更有效地生产主粘合剂组分越来越必要。在这种情况下，如果可以在相对较低的温度下生产主粘合剂组分，那么，把水溶性聚合物溶解在水中制备聚合物的水溶液的能耗将降低，另外，主粘合剂组分的产率
25 将提高。如果是这样，将可以更有效地生产主粘合剂组分。尤其是，如果可以在相对较低的温度下把水溶性聚合物加入到水乳液中，并在较短的时间内使其溶解而得到主粘合剂组分，那粘合剂的生产性能和用粘合剂的加工性能都将得到改善。另外，如果是这样，还将产生其它优点，即粘合剂应用的场所不受限制，或者是说，将可能现场配制粘合剂。

30 上述常规粘合剂不具备良好的初始粘合强度，因此需要提供具有良好的初始

粘合强度的粘合剂。

本发明解决了上述现有技术中常规粘合剂所存在的问题，提供了一种生产水性粘合剂的方法，其中所生产的主粘合剂组分具有高稳定性，另外，可以在相对较低温度下生产主粘合剂组分。该方法的能耗低，粘合剂的产率高。另外，本发
5 明还提供了一种具有良好粘合强度尤其是初始粘合强度的水性粘合剂，即使在反复蒸煮的条件下，该粘合剂也保持其良好的粘合强度。

本发明的目的通过生产粘合剂的方法而达到，该方法包括向 (A) 水乳液中加入 (B) 聚乙烯醇粉末，该聚乙烯醇粉末在 40°C 水中 1 小时的溶解度不低于 50% 重量，其 1% 重量水溶液形式下的表面张力不低于 45mN/m，这样就制备了主粘合剂
10 组分，然后向其中加入聚异氰酸酯化合物 (C)。

在该方法中，优选的是在不高于 60°C 下把 (B) 加入到 (A) 中，制备主粘合剂组分。

在该方法中，也优选聚乙烯醇粉末 (B) 的粒度不大于 500 μm 。

除了上述目的以外，本发明的另一个目的是提供一种具有长适用期的粘
15 合剂。该目的通过这样一种粘合剂来实现，该粘合剂包括 (A) 水乳液、(B) 聚乙烯醇，和 (C) 聚异氰酸酯化合物，其中该聚乙烯醇的羧基数为 0.2-5% 摩尔，其在 40°C 水中 1 小时的溶解度不低于 50% 重量，在 1% 重量的水溶液形式下的表面张力不低于 45mN/m。

构成本发明水性粘合剂的水乳液 (A) 可以是乳液聚合型水乳液的任何一种，
20 该乳液是这样制备的，使可自由基聚合的烯类不饱和单体和二烯类单体在水溶液中乳液聚合，该水溶液含有一种或多种常规的阴离子、阳离子、两性或非离子分散剂，低分子表面活性剂和各种类型的聚乙烯醇、羟乙基纤维素等水溶性聚合物（保护胶体），或水乳液 (A) 是通过聚合物的后乳化而制备的水乳液，例如典型的聚氨酯乳液。这些类型的水乳液可以单独使用，或一起使用。

25 在构成本发明水性粘合剂的乳液聚合型水乳液中，用于分散相的烯类不饱和单体包括：例如烯烃如乙烯、丙烯、异丁烯等；卤代烯烃如氯乙烯、1, 1-二氯乙烯、氟乙烯、1, 1-二氟乙烯等；乙烯基酯如甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、烷烃羧酸乙烯酯 (Vinyl Versatate)、新戊酸乙烯酯等；丙烯酸及其酯，如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酯正丁酯、丙烯
30 酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸十二烷酯、丙烯酸十八

烷酯、丙烯酸羟乙基酯、丙烯酸羟丙基酯、丙烯酸羟丁基酯、丙烯酸羟丙基酯氯化三甲基铵等；甲基丙烯酸及其酯，如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯，甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己基酯、甲基丙烯酸十二烷酯、甲基丙烯酸十八烷酯、甲基丙烯酸羟乙基酯、甲基丙烯酸羟丙基酯、甲基丙烯酸羟丁基酯、甲基丙烯酸羟丙基酯氯化三甲基铵等；丙烯酰胺类，如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸及其钠盐、氯化三甲基-(3-丙烯酰氨基-3-二甲基丙基)铵、氯化 3-丙烯酰氨基丙基三甲基铵、氯化 3-甲基丙烯酰氨基丙基三甲基铵、N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺等；腈如丙烯腈、甲基丙烯腈等；烯丙基化合物，如乙酸烯丙酯、烯丙基氯等；苯乙烯类化合物，如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯磺酸及其钠盐和钾盐等；以及 N-乙烯基吡咯烷酮等。二烯类单体包括：例如，丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等。

这些水乳液优选的是：包括二烯类单体单元如丁二烯等的聚合物水乳液，例如，苯乙烯-丁二烯共聚物乳液；包括（甲基）丙烯酸酯单体单元的聚合物乳液，例如，（甲基）丙烯酸酯-丙烯酸酯共聚物的水乳液；包括乙烯基酯单体单元例如乙酸乙烯酯等的聚合物乳液，例如，乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的水乳液等。

对于制备构成本发明水性粘合剂的乳液聚合型水乳液的乳液聚合，可以使用常规的乳液聚合方法，其中，上面所提到的单体都同时或连续地加入到有水、如上面所提到的分散剂和聚合引发剂存在的反应器中，然后将其加热并搅拌；或者使用这样的方法，把通过使单体与分散剂的水溶液混合并乳化而预先制备出来的乳液连续地加入到反应器中。

聚合引发剂没有特别的限定。例如，可以使用的是下列物质中的任何一种：过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵、过氧化氢、2, 2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐、过硫酸盐、氢过氧化枯烯、过氧化苯甲酰、过氧化异丙基苯等，它们可以单独使用，或与下列还原剂一起使用：亚硫酸氢钠、酒石酸、L-抗坏血酸、甲醛化次硫酸钠、硫酸亚铁，或使用氧化还原体系形式的其他类似的物质。

对于乳液聚合型水乳液和后乳化型水乳液，构成本发明水性粘合剂的水乳液中，分散剂的量没有特殊限制。然而，通常乳液中每 100 重量份单体，分散剂的量为 0.2-50 重量份，优选为 0.5-20 重量份。如果分散剂的量少于 0.2 重量份，

乳液的稳定性和含水体系的聚合稳定性将降低。但是，如果大于 50 重量份，配制的粘合剂的粘度稳定性将降低。

用于生产本发明水性粘合剂的聚乙烯醇（PVA）粉末（B）必须是这样的：其在 40°C 水中 1 小时的溶解度不低于 50% 重量，在 1% 重量水溶液形式下的表面张力不低于 45mN/m。使用满足该要求的 PVA 粉末才可能在低温下制备主粘合剂组分，而不引起或很少引起凝聚，因此，可以降低制备主粘合剂组分所需的能量，正如下面实施例中所述的。以这种方法生产的主粘合剂组分的低温粘度稳定性是良好的。另外，通过把多异氰酸酯加入到该主粘合剂组分中而生产的粘合剂具有极好的初始粘合强度，即使在反复蒸煮的条件下，其粘合强度也不降低。而且，随着时间的变化粘合剂粘度的增加很小。优选的是，PVA 粉末的溶解度至少为 60% 重量，更优选的是至少 70% 重量。优选 PVA 粉末的表面张力至少为 50mN/m，更优选的是它在 50-70mN/m 之间。如果使用溶解度小于 50% 重量，或表面张力小于 45mN/m 的 PVA 在低温下制备主粘合剂组分，那么混合体系将凝聚，所生产的粘合剂的初始粘合强度及其在反复蒸煮条件下的粘合强度都将较低，从下面所描述的对比实施例的数据中可以很明显地看出这一点。

满足上述溶解度要求的 PVA 可以通过适当地控制 PVA 的水解度、聚合度、粒度和羧基含量来获得。满足上述表面张力要求的 PVA 可以通过适当地控制 PVA 的水解度、聚合度和羧基含量来获得。因此，根据生产 PVA 的诸类因素，可以获得满足溶解度要求和表面张力要求的 PVA。具体地说，PVA 的水解度可以至少为 70% 摩尔，优选为 80-96% 摩尔；其聚合度可以为 100-8000，优选为 400-4000。

本发明所用的 PVA 最好是粉末状的，且其粒度不大于 500 μm 。用粉末状的 PVA 省去了把 PVA 加入到水中并将其加热而制备 PVA 水溶液的步骤，而且降低了生产本发明粘合剂的能耗。另外，从下面所提到的实施例中可以明显看到，所生产的粘合剂具有良好的初始粘合强度，即使在反复蒸煮的条件下，该粘合强度也不降低。

用于本发明的 PVA 的羧基含量优选为 0.2-5% 摩尔，更优选为 0.3-5% 摩尔。

作为满足上述条件的、聚合度为 1700 的 PVA 的优选例子，可以提到的是：水解度不低于 87% 摩尔，优选不低于 94% 摩尔，其粒度不大于 200 μm 的未改性 PVA；和水解度不低于 85% 摩尔、羧基含量为 0.2-5% 摩尔、和粒度不大于 500 μm 的 PVA。

这里所称的 PVA 溶解度是这样的：向 40°C 的水中加入 10% 重量的 PVA，搅拌 1

小时，然后通过 200 目的金属网状滤器过滤，测定残渣的量，由此得到 PVA 的过滤度。它示出了以重量百分数表示的 PVA 的溶解度。

这里所称的 PVA 的表面张力是这样的：用 Wilhelmy-型张力计测定 1%重量的 PVA 水溶液（20°C）的表面张力。它示出了以 mN(毫牛顿)/m(米)表示的 PVA 的表面张力。

用于本发明的所示类型的 PVA 能通过各种方法得到。例如，使乙烯基酯以本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合或其它类似方法中的任何一种常规聚合方法聚合，使所得到的聚合物在碱性或酸性条件下水解，得到不小于 70%摩尔的水解度。这样就得到了想要的 PVA。在该方法中，所用的水解方法没有特殊限制。例如，任何已知的带式 (belt-type) 或淤浆式水解都可以使用。乙烯基酯包括例如甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯等，但优选的是乙酸乙烯酯。

另外，也可以使乙烯基酯单体如乙酸乙烯酯或类似物在硫羟基化合物如硫羟乙酸、巯基丙酸或类似物的存在下聚合，然后把所得到的聚合物水解为端基改性的 PVA。它也可以用于本发明。

对于构成本发明粘合剂的 PVA (B)，最优选的是具有下列性质的 PVA：分子中羧基含量为 0.2-5%摩尔，它在 40°C水中 1 小时的溶解度不低于 50%重量，其 1%重量水溶液形式下的表面张力不低于 45mN/m，这样的 PVA 将导致更好的结果。具有所限定的羧基含量的 PVA 可以延长包括此类 PVA 的粘合剂的适用期，因此该粘合剂的操作性能良好。羧基改性的 PVA 可以以各种方法得到。然而，通常这里优选使用的是：通过使乙烯基酯单体如一般是乙酸乙烯酯在烯类不饱和羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、富马酸、马来酸(酐)、衣康酸(酐)或类似物的存在下共聚，然后将所得到的共聚物水解而制得的任何一种无规共聚物；通过使烯类不饱和羧酸(如上述所提到的)在硫羟基封端的 PVA 聚合物的存在下进行自由基聚合而制得的嵌段共聚物；以及与丙烯酸或类似物的 Michael 加合物，它是通过后处理反应把羧基引入到 PVA 聚合物中而制备的。

PVA 中的部分或全部羧基可以以其与钠、钾或类似物的碱金属盐的形式而存在。PVA 中的羧基含量优选为 0.3-5%摩尔，更优选为 0.5-5%摩尔。

构成本发明粘合剂的 PVA (B) 可以是与任何其它烯类不饱和共聚单体的共聚物形式的，只要它不超越下列要求：它在 40°C水中 1 小时的溶解度不低于 50%重

量, 其在 1%重量水溶液形式下的表面张力不低于 45mN/m。烯类不饱和共聚单体包括, 例如, 丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、氯化三甲基-(3-丙烯酰氨基-3-二甲基丙基) 铵、丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸及其钠盐、N-乙基吡咯烷酮、乙烯基磺酸钠、烯丙基磺酸钠等。

- 5 为了得到最好的结果, 本发明粘合剂中的 PVA (B) 的粒度最好是不大于 500 μm , 并与水乳液 (A) 混合而制备主粘合剂组分。理想的是, PVA 的粒度最大为 300 μm , 更理想的是最大为 200 μm , 最理想的是最大为 100 μm 。PVA 粒度的下限优选至少为 40 μm , 更优选至少为 50 μm 。如上所述, 使用粒度在该限定范围内的 PVA 粉末可以在低能耗下生产主粘合剂组分, 并且可以生产出高质量的粘合剂。
- 10 制备此类 PVA 粉末的方法没有特别的限制。例如, 水解后把 PVA 在任何已知的湿式或干式磨机中强制研磨, 或者把常规生产 PVA 的方法中自然形成的细 PVA 粉末进行物理过筛。PVA 粉末的干燥条件没有特殊限制。然而, 鉴于其溶解速度, PVA 粉末优选在不高于 80°C 的温度下, 更优选在不高于 50°C 的温度下干燥。这里所称的 PVA 粒度指的是其平均粒度。简单地说, 把 PVA 粉末通过日本工业标准
- 15 (JIS) 筛过筛, 分成几份, 测定每一份的重量。把各份的重量数据积分, 由此可以得到积分值的 50% 时的粒度 (平均粒度)。

构成本发明水性粘合剂的 PVA (B) 的聚合度没有特殊限制。但是, 考虑到 PVA 的溶解速度和粘合剂的粘合强度, 理想的是, 用于本发明的 PVA 的聚合度为 100-8000, 优选为 200-4000。

- 20 本发明的水性粘合剂包括主粘合剂组分, 并且含有多异氰酸酯 (C), 其中主粘合剂组分包括水乳液 (A) 和 PVA (B)。多异氰酸酯 (C) 分子中应当含有至少 2 个异氰酸酯基, 这样的异氰酸酯包括例如, 甲苯二异氰酸 (TDI)、氢化 TDI、三羟甲基丙烷-TDI 加合物 (例如, Bayer's Desmodur L (商品名))、三异氰酸三苯基甲烷、亚甲基双 (异氰酸二苯基酯) (MDI)、氢化 MDI、MDI 聚合物、1,
- 25 6-己二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯、4, 4-二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、等。这里也可以使用通过使多羟基化合物与过量的多异氰酸酯聚合而制备的异氰酸酯封端的预聚物。多异氰酸酯化合物 (C) 可以直接加入到主粘合剂组分中, 或用溶剂稀释后加入其中, 该溶剂对异氰酸酯是惰性的, 如邻苯二甲酸二丁酯、甲苯或类似物。加入到主粘合剂组分中的多异氰酸酯化合物 (C)
- 30 使所得到的粘合剂具有极好的粘合强度和耐水性。

在本发明的水性粘合剂中，通常水乳液 (A) 与 PVA (B) 的固体重量比 (A) / (B) 优选为 99.5/0.5-50/50。关于粘合剂中多异氰酸酯化合物 (C) 的含量，理想的是，{ (A) + (B) } / (C) 的固体重量比为 100/0.5-100/100，更优选为 100/1-100/80。如果多异氰酸酯化合物的量小于该限定范围，粘合剂的粘合强度
5 和耐水性都将变差。然而，如果大于该限定范围，已加入多异氰酸酯化合物的粘合剂的适用期将变短，由此导致该粘合剂不适用。

如果需要，本发明水性粘合剂可以含有任何水溶性聚合物，例如淀粉、改性淀粉、氧化淀粉、藻酸钠、羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟甲基纤维素、马来酸酐-异丁烯共聚物、马来酸酐-苯乙烯共聚物、马来酸酐-甲基乙烯基醚共聚物等，以及
10 通常用于常规粘合剂中的热固性树脂，如脲甲醛树脂、脲-密胺-甲醛树脂、酚醛树脂等。

如果需要，本发明的水性粘合剂也可以含有任何填料，如粘土、高岭土、滑石、碳酸钙、木粉等；载体如麦粉等；颜料如二氧化钛等，和任何其它的防腐添加剂、防锈剂等。

15 本发明还提供一种生产水性粘合剂的方法，该方法包括：在不高于 60°C 和下述条件下，向水乳液 (A) 中加入 PVA 粉末 (B) (如上述提到的)，制备主粘合剂组分，然后向其中加入多异氰酸酯化合物 (C)。在本发明的方法中，所生产的主粘合剂组分的稳定性高，另外，可以在相对较低的温度下生产主粘合剂组分。因此，在该方法中，生产主粘合剂组分的能耗降低了，而且水性粘合剂的生产率
20 较高。在该方法中，优选在不高于 50°C，更优选不高于 45°C 的温度下，把 PVA 粉末加入到水乳液中制备主粘合剂组分。理想的最低温度至少为 5°C，更优选至少为 10°C。在把 PVA 粉末加入到水乳液的步骤中，如果膨胀的 PVA 颗粒聚集在一起形成聚集的 PVA 粗粒，将降低其溶解度，因此应当避免聚集。为此，例如，优选的是在 PVA 粉末加入到水乳液中之前，先向 PVA 粉末中加入无机物如碳酸钙或
25 类似物。

该水性粘合剂可以用于粘合各种基质，以便生产各种层压制品。可以施用该粘合剂的基质的优选例子包括：木、胶合板、纸、纤维、各种塑料等。优选的层压制品的例子包括：木质层压制品、胶合板层压制品。基质上所施用的粘合剂的量可以根据所想要的层压制品的条件而适当地确定。

30 为了把粘合剂涂敷到基质上，例如，可以使用刷涂、辊涂等方法中的任何一

种涂敷方法。用粘合剂涂敷后，基质可以以任何需要的方式干燥。例如，它们可以在室温下干燥，或在高达 200℃ 的温度下加热干燥。即使在室温下干燥，本发明的粘合剂也具有良好的粘合强度。

下面参照实施例和对比实施例更详细地说明本发明，但这些实施例不对本发明的范围构成限制。除非具体指明，在这些实施例和对比实施例中的所有“份数”和“%”都是重量份或重量百分数。

实施例 1:

向乙烯-乙酸乙烯酯的共聚物乳液（Kuraray Co. 制造的固体含量为 55%的 OM-4200）中加入 PVA 粉末（1）（其聚合度为 1700，水解度为 95mol%，粒度为 90 μm，溶解度为 88%重量，和表面张力为 55mN/m）5 份（相对固体含量为 100 份的乳液），在 40℃ 下搅拌 1 小时以制备主粘合剂组分。向该主粘合剂组分中加入多亚甲基多苯基异氰酸酯（Nippon Polyurethane Co. 制造的 Millionate MR-100（商品名））15 份（相对固体含量为 100 份的主粘合剂组份），制备粘合剂。在下列条件下对此进行实验。所得到的实验数据列于表 1-3。

15 实验条件:

1、主粘合剂组分的低温粘度稳定性:

把主粘合剂组分在 5℃ 下放置 7 天，然后观察其外观。

○：无变化。

×：凝胶化了。

20 2、主粘合剂组分的状态:

把主粘合剂组分涂敷到一个玻璃片上，使其在玻璃片上形成薄膜，用肉眼观察其状态。

○未发现凝聚。

△发现有一点凝聚。

25 ×发现凝聚很严重。

3、粘性实验

在下列条件下实验粘合剂的粘合强度。

被粘附的基质：水含量为 8%的桦木/桦木（直纹板）。

粘合剂的量：250g/m²（两面涂敷）。

30 层压时间：1 分钟。

施压条件：20℃下加压 24 小时，压力为 10kg/m²（只考虑常规条件下用于测定粘合强度的实验片，和反复蒸煮条件下用于测定粘合强度的实验片）。

按照 JIS K-6852 实验层压样品，以测定压缩剪切粘合强度。

常规条件下的粘合强度：

- 5 在 20℃下把样品固化 7 天，然后直接实验。

反复蒸煮条件下的粘合强度：

在 20℃下，把样品固化 7 天，然后浸在沸水中 4 小时，然后在 60℃空气下干燥 20 小时，再浸在沸水中 4 小时，最后浸在室温的水中至冷却。在它仍然湿的时候，把如此处理过的样品进行实验，测定粘合强度。

- 10 初始粘合强度：

层压完之后，在 20℃下，用 10kg/cm²的压力对样品施压，然后立即进行粘合强度实验。

4、粘度变化：

- 15 这表明，在 40℃下放置 2 小时的粘合剂的粘度增加了。粘度增加越小的粘合剂其适用期越长，操作性能越好。

实施例 2

- 20 把 5 份巯基终端的 PVA（其聚合度为 500，水解度为 88.2mol%，巯基含量为 4.5×10^5 mol/g-PVA）和 100 份离子交换水加入到用于聚合的装有搅拌器、氮导管和温度计的玻璃反应器中，加热使其溶解。冷却后，向其中加入硫酸把所得溶液的 PH 值调节到 3.0，然后，在鼓入氮气的情况下加热至 70℃。保持搅拌速度为 150 转/分钟，向其中加入 10 份甲基丙烯酸甲酯和 10 份丙烯酸正丁酯，向其中加入 10 份 1%的过硫酸钾溶液，引发单体聚合。聚合开始后 1 小时，把 40 份甲基丙烯酸甲酯、38 份丙烯酸正丁酯和 2 份甲基丙烯酸羟乙基酯在 2 小时内以恒定的速度滴加到反应混合物中。加入后把混合物加热至高达 80℃，并在该温度下保持 1
- 25 小时。结果得到固体浓度为 48.5%(AcrylEm)的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸正丁酯-甲基丙烯酸羟乙基酯共聚物乳液。向该乳液中加入 5 份（以乳液的 100 份固体含量为基准）PVA 粉末（1），在 40℃下搅拌 1 小时，制备主粘合剂组分。向该主粘合剂组分中加入多亚甲基多苯基异氰酸酯（Nippon Polyurethane Co. 制造的 Millionate MR-100（商品名））15 份（以主粘合剂组分的 100 份固体含量为基
- 30 准），制备粘合剂。按照与实施例 1 相同的方式进行实验和评价。所得到的实验数据列于表 1-3。

实施例 3

向苯乙烯-丁二烯共聚物乳液 (Asahi 化学工业公司制造的固体含量为 50%的 DL-612) 中加入 5 份 (以乳液的 100 份固体含量为基准) PVA 粉末 (1), 在 40 °C 下搅拌 1 小时, 制备主粘合剂组分。向该主粘合剂组分中加入多亚甲基多苯基异氰酸酯 (Nippon Polyurethane Co. 制造的 Millionate MR-100 (商品名)) 15 份 (以主粘合剂组分的 100 份固体含量为基准), 制备粘合剂。按照与实施例 1 相同的方式进行实验和评价。所得到的实验数据列于表 1-3。

实施例 4

按照与实施例 3 相同的方式制备主粘合剂组分, 不同的是用 PVA 粉末 (2) (其聚合度为 550, 水解度为 88mol%, 粒度为 200 μ m, 溶解度为 90%, 和表面张力为 50mN/m) 代替 PVA 粉末 (1)。向该主粘合剂组分中加入多亚甲基多苯基异氰酸酯 (Nippon Polyurethane Co. 制造的 Millionate MR-100 (商品名)) 15 份 (以主粘合剂组分的 100 份固体含量为基准), 制备粘合剂。按照与实施例 1 相同的方式进行实验和评价。所得到的实验数据列于表 1-3。

15 实施例 5

按照与实施例 3 相同的方式制备主粘合剂组分, 不同的是用 2.5 份 (以乳液的 100 份固体含量为基准) PVA 粉末 (1) 和 2.5 份 (以乳液的 100 份固体含量为基准) PVA 粉末 (3) (其聚合度为 1700, 水解度为 88mol%, 粒度为 100 μ m, 溶解度为 95%, 和表面张力为 52mN/m) 代替 5 份 PVA 粉末 (1)。向该主粘合剂组分 20 中加入多亚甲基多苯基异氰酸酯 (Nippon Polyurethane Co. 制造的 Millionate MR-100 (商品名)) 15 份 (以主粘合剂组分的 100 份固体含量为基准), 制备粘合剂。按照与实施例 1 相同的方式进行实验和评价。所得到的实验数据列于表 1-3。

实施例 6

25 按照与实施例 3 相同的方式制备主粘合剂组分, 不同的是使用 10 份 (以乳液的 100 份固体含量为基准) PVA 粉末 (1)。向该主粘合剂组分中加入多亚甲基多苯基异氰酸酯 (Nippon Polyurethane Co. 制造的 Millionate MR-100 (商品名)) 15 份 (以主粘合剂组分的 100 份固体含量为基准), 制备粘合剂。按照与实施例 1 相同的方式进行实验和评价。所得到的实验数据列于表 1-3。

30 实施例 7

按照与实施例 3 相同的方式制备主粘合剂组分，不同的是使用 1 份（以乳液的 100 份固体含量为基准）PVA 粉末（1）。向该主粘合剂组分中加入多亚甲基多苯基异氰酸酯（Nippon Polyurethane Co. 制造的 Millionate MR-100（商品名））15 份（以主粘合剂组分的 100 份固体含量为基准），制备粘合剂。按照与实施例 5 1 相同的方式进行实验和评价。所得到的实验数据列于表 1-3。

实施例 8

按照与实施例 3 相同的方式制备粘合剂，不同的是使用 3 份多亚甲基多苯基异氰酸酯（Nippon Polyurethane Co. 制造的 Millionate MR-100（商品名））。按照与实施例 1 相同的方式进行实验和评价。所得到的实验数据列于表 1-3。

10 实施例 9

按照与实施例 3 相同的方式制备粘合剂，不同的是事先向 PVA 粉末（1）中加入 5%重量的碳酸钙。按照与实施例 1 相同的方式进行实验和评价。所得到的实验数据列于表 1-3。

对比实施例 1

15 按照与实施例 3 相同的方式制备主粘合剂组分，不同的是用 5 份（以乳液的 100 份固体含量为基准）PVA 粉末（4）（其聚合度为 1700，水解度为 70mol%，粒度为 600 μ m，溶解度为 99%，和表面张力为 42mN/m）代替 PVA 粉末（1）。向该主粘合剂组分中加入多亚甲基多苯基异氰酸酯（Nippon Polyurethane Co. 制造的 Millionate MR-100（商品名））15 份（以主粘合剂组分的 100 份固体含量为基准），
20 制备粘合剂。按照与实施例 1 相同的方式进行实验和评价。所得到的实验数据列于表 1-3。

对比实施例 2

25 按照与实施例 3 相同的方式制备主粘合剂组分，不同的是用 5 份（以乳液的 100 份固体含量为基准）PVA 粉末（5）（其聚合度为 1700，水解度为 95mol%，粒度为 600 μ m，溶解度为 45%，和表面张力为 55mN/m）代替 PVA 粉末（1）。向该主粘合剂组分中加入多亚甲基多苯基异氰酸酯（Nippon Polyurethane Co. 制造的 Millionate MR-100（商品名））15 份（以主粘合剂组分的 100 份固体含量为基准），
制备粘合剂。按照与实施例 1 相同的方式进行实验和评价。所得到的实验数据列于表 1-3。

30 对比实施例 3

按照与实施例 3 相同的方式制备粘合剂,不同的是用固体 PVA 含量为 5 份(以乳液的 100 份固体含量为基准)的 PVA 水溶液(PVA 浓度为 10%)代替 5 份(相对乳液的固体含量)PVA 粉末(1),其中 PVA 水溶液是通过在 95°C 下把 PVA 粉末(1)倒入水中,然后搅拌 1 小时而制备的。

- 5 按照与实施例 1 相同的方式进行实验和评价。所得到的实验数据列于表 1-3。
对比实施例 4

按照与实施例 3 相同的方式制备粘合剂,不同的是用固体 PVA 含量为 5 份(以乳液的 100 份固体含量为基准)的 PVA 水溶液(PVA 浓度为 10%)代替 5 份(相对乳液的固体含量)PVA 粉末(1),其中 PVA 水溶液是通过在 95°C 下把 PVA 粉末(6)
10 (其聚合度为 1700,水解度为 98mol%,粒度为 600 μm ,溶解度为 21%,和表面张力为 60mN/m)倒入水中,然后搅拌 1 小时而制备的。按照与实施例 1 相同的方式进行实验和评价。所得到的实验数据列于表 1-3。

实施例 1-1

向乙烯-乙酸乙烯酯共聚物乳液(Kuraray Co. 制造的固体含量为 55%的 OM-
15 4200)中加入 5 份(以乳液的 100 份固体含量为基准)PVA 粉末(1-1)(其聚合度为 1700,水解度为 95mol%,马来酐的改性度为 2mol%,粒度为 300 μm ,溶解度为 90%,和表面张力为 60mN/m),在 40°C 下搅拌 1 小时,制备主粘合剂组分。向该主粘合剂组分中加入多亚甲基多苯基异氰酸酯(Nippon Polyurethane Co. 制造的 Millionate MR-100(商品名))15 份(以主粘合剂组分的 100 份固体含量为基
20 准),制备粘合剂。按照与实施例 1 相同的方式进行实验和评价。所得到的实验数据列于表 4-6。

实施例 2-1

把 5 份巯基封端的 PVA(其聚合度为 500,水解度为 88.2mol%,巯基含量为
25 $4.5 \times 10^{-5} \text{mol/g-PVA}$)和 100 份离子交换水加入到用于聚合的装有搅拌器、氮导管和温度计的玻璃反应器中,加热使其溶解。冷却后,向其中加入硫酸把所得溶液的 PH 值调节到 3.0,然后,在鼓入氮气的情况下加热至 70°C。保持搅拌速度为 150 转/分钟,向其中加入 10 份甲基丙烯酸甲酯和 10 份丙烯酸正丁酯,向其中加入 10 份 1%的过硫酸水钾溶液,引发单体聚合。聚合开始后 1 小时,把 40 份甲基
30 丙烯酸甲酯、38 份丙烯酸正丁酯和 2 份甲基丙烯酸羟乙基酯在 2 小时内以恒定的速度滴加到反应混合物中。加入后把混合物加热至高达 80°C,并在该温度下保持

1 小时。结果得到固体浓度为 48.5%(Acryl Em)的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸正丁酯-甲基丙烯酸羟乙基酯共聚物乳液。向该乳液中加入 5 份(以乳液的 100 份固体含量为基准) PVA 粉末 (1-1), 在 40℃下搅拌 1 小时, 制备主粘合剂组分。向该主粘合剂组分中加入多亚甲基多苯基异氰酸酯 (Nippon Polyurethane Co. 制造的 Millionate MR-100(商品名)) 15 份(以主粘合剂组分的 100 份固体含量为基准), 制备粘合剂。按照与实施例 1 相同的方式进行实验和评价。所得到的实验数据列于表 4-6。

实施例 3-1

向苯乙烯-丁二烯共聚物乳液 (Asahi 化学工业公司制造的固体含量为 50%的 DL-612) 中加入 5 份(以乳液的 100 份固体含量为基准) PVA 粉末 (1-1), 在 40℃下搅拌 1 小时, 制备主粘合剂组分。向该主粘合剂组分中加入多亚甲基多苯基异氰酸酯 (Nippon Polyurethane Co. 制造的 Millionate MR-100(商品名)) 15 份(以主粘合剂组分的 100 份固体含量为基准), 制备粘合剂。按照与实施例 1 相同的方式进行实验和评价。所得到的实验数据列于表 4-6。

15 实施例 4-1

按照与实施例 3-1 相同的方式制备主粘合剂组分, 不同的是用 PVA 粉末 (2-1), (其聚合度为 550, 水解度为 62mol%, 衣康酸改性度为 3mol%, 粒度为 350 μm, 溶解度为 95%, 和表面张力为 51mN/m) 代替 PVA 粉末 (1-1)。向该主粘合剂组分中加入多亚甲基多苯基异氰酸酯 (Nippon Polyurethane Co. 制造的 Millionate MR-100(商品名)) 15 份(以主粘合剂组分的 100 份固体含量为基准), 制备粘合剂。按照与实施例 1 相同的方式进行实验和评价。所得到的实验数据列于表 4-6。

实施例 5-1

按照与实施例 3-1 相同的方式制备主粘合剂组分, 不同的是用 2.5 份(以乳液的 100 份固体含量为基准) PVA 粉末 (1-1) 和 2.5 份(以乳液的 100 份固体含量为基准) PVA 粉末 (3-1) (其聚合度为 1800, 水解度为 88mol%, 衣康酸改性度为 1mol%, 粒度为 300 μm, 溶解度为 95%, 和表面张力为 55mN/m) 代替 5 份 PVA 粉末 (1-1)。向该主粘合剂组分中加入多亚甲基多苯基异氰酸酯 (Nippon Polyurethane Co. 制造的 Millionate MR-100(商品名)) 15 份(以主粘合剂组分的 100 份固体含量为基准), 制备粘合剂。按照与实施例 1 相同的方式进行实验

和评价。所得到的实验数据列于表 4-6。

实施例 6-1

按照与实施例 3-1 相同的方式制备主粘合剂组分，不同的是使用 10 份（以乳液的 100 份固体含量为基准）PVA 粉末（1-1）。向该主粘合剂组分中加入多亚甲基多苯基异氰酸酯（Nippon Polyurethane Co. 制造的 Millionate MR-100（商品名））15 份（以主粘合剂组分的 100 份固体含量为基准），制备粘合剂。按照与实施例 1 相同的方式进行实验和评价。所得到的实验数据列于表 4-6。

实施例 7-1

按照与实施例 3-1 相同的方式制备主粘合剂组分，不同的是使用 1 份（以乳液的 100 份固体含量为基准）PVA 粉末（1）。向该主粘合剂组分中加入多亚甲基多苯基异氰酸酯（Nippon Polyurethane Co. 制造的 Millionate MR-100（商品名））15 份（以主粘合剂组分的 100 份固体含量为基准），制备粘合剂。按照与实施例 1 相同的方式进行实验和评价。所得到的实验数据列于表 4-6。

实施例 8-1

按照与实施例 3-1 相同的方式制备粘合剂，不同的是使用 3 份多亚甲基多苯基异氰酸酯（Nippon Polyurethane Co. 制造的 Millionate MR-100（商品名））。按照与实施例 1 相同的方式进行实验和评价。所得到的实验数据列于表 4-6。

实施例 9-1

按照与实施例 3-1 相同的方式制备粘合剂，不同的是事先向 PVA 粉末（1-1）中加入 5%重量的碳酸钙。按照与实施例 1 相同的方式进行实验和评价。所得到的实验数据列于表 4-6。

如上述所详细描述的那样，本发明提供了具有高粘合强度尤其是高初始粘合强度的粘合剂，而且即使在反复蒸煮的条件下，其粘合度也不降低。本发明还提供了生产粘合剂的方法，该方法所生产的主粘合剂组分的稳定性高，而且，该主粘合剂组分可以在相对较低的温度下生产。该方法的能耗低，粘合剂的产率高。当把含有羧基的 PVA 用于该方法时，延长了所生产的粘合剂的适用期，因此改善了粘合剂的加工性能。

因此，本发明的粘合剂适用于粘合各种基质，尤其适合木材和胶合板。除了可以把它用于木材与木材的粘合以外，本发明的粘合剂也可以用于木材与纸、纤维产品、无机板、各种塑料等的粘合。

表 1

	主粘合剂组分		多异氰酸酯化合物
	乳液	PVA 粉末 (乳液的每 100 份固体含量)	多亚甲基多苯基异氰酸酯 (MR-100) (/每 100 份主要的活性组分)
实施例 1	OM-4200	PVA (1) 5 份	15
实施例 2	Acryl Em	PVA (1) 5 份	15
实施例 3	DL-612	PVA (1) 5 份	15
实施例 4	DL-612	PVA (2) 5 份	15
实施例 5	DL-612	PVA (1) 2.5 份 PVA (3) 2.5 份	15
实施例 6	DL-612	PVA (1) 10 份	15
实施例 7	DL-612	PVA (1) 1 份	15
实施例 8	DL-612	PVA (1) 5 份	3
实施例 9	DL-612	PVA (1) 5 份 (*)	15
对比实施例 1	DL-612	PVA (4) 5 份	15
对比实施例 2	DL-612	PVA (5) 5 份	15
对比实施例 3	DL-612	PVA(1)的 水溶液 (就固体含量而论) 5 份	15
对比实施例 4	DL-612	PVA (6) 的水溶液 (就固体含量而论) 5 份	15

(*) 预先加入 5%重量碳酸钙

OM-4200: 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物乳液 (固体含量: 55%)

DL-612: 苯乙烯-丁二烯共聚物乳液 (固体含量: 50%)

5 Acryl Em: 甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸正丁酯/丙烯酸羟乙基酯
共聚物乳液 (固体含量: 48.5%)

表 2

	水解度 (mol%)	聚合度	粒度 (μ m)	溶解度 (%)	表面张力 (mN/m)
PVA 粉末 (1)	95	1700	90	88	55
PVA 粉末 (2)	88	550	200	90	50
PVA 粉末 (3)	88	1700	100	95	52
PVA 粉末 (4)	70	1700	600	99	42
PVA 粉末 (5)	95	1700	600	45	55
PVA 粉末 (6)	98	1700	600	21	60

表 3

	主粘合剂组分		粘合剂			
	主粘合剂组分的低温粘度稳定性(在5°C下放置7天后)	主粘合剂组分的状态(按照在玻璃片上形成的薄膜)	初始粘合强度 (kg/cm ²)	普通条件下的粘合强度 (kg/cm ²)	反复蒸煮条件下的粘合强度 (kg/cm ²)	粘合剂的粘度变化(倍)
实施例1	○	○	30	190	100	2.2
实施例2	○	○	28	195	110	2.1
实施例3	○	○	32	180	105	2.1
实施例4	○	○	28	180	85	2.2
实施例5	○	○	29	200	110	2.1
实施例6	○	○	30	190	85	2.1
实施例7	○	○	31	180	90	2.2
实施例8	○	○	30	190	80	2.2
实施例9	○	○	28	190	100	2.1
对比实施例1	○	×	14	180	85	6.0
对比实施例2	○	×	15	160	60	2.1
对比实施例3	○	○	18	170	90	2.1
对比实施例4	×	○	13	170	95	2.1

表 4

	主粘合剂组分		多异氰酸酯化合物
	乳液	PVA 粉末 (/乳液的每 100 份 固体含量)	多亚甲基多苯基异氰酸酯 (MR-100) (/每 100 份主 要的活性组分中)
实施例 1-1	OM-4200	PVA (1-1) 5 份	15
实施例 2-1	Acryl Em	PVA (1-1) 5 份	15
实施例 3-1	DL-612	PVA (1-1) 5 份	15
实施例 4-1	DL-612	PVA (2-1) 5 份	15
实施例 5-1	DL-612	PVA (1-1) 2.5 份 PVA (3-1) 2.5 份	15
实施例 6-1	DL-612	PVA (1-1) 10 份	15
实施例 7-1	DL-612	PVA (1-1) 1 份	15
实施例 8-1	DL-612	PVA (1-1) 5 份	3
实施例 9-1	DL-612	PVA (1-1) 5 份(*)	15

(*) 预先加入 5%重量的碳酸钙。

OM-4200: 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物乳液 (固体含量: 55%)

DL-612: 苯乙烯-丁二烯共聚物乳液 (固体含量: 50%)

- 5 Acryl Em: 甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸正丁酯/丙烯酸羟乙基酯
共聚物乳液 (固体含量: 48.5%)

表 5

	羧基含量 (摩尔%)	水解度 (mol%)	聚合度	粒度 (μm)	溶解度 (%)	表面张力 (mN/m)
PVA (1-1)	马来酸酐(2)	95	1700	300	90	60
PVA (2-1)	衣康酸(3)	62	550	350	95	51
PVA (3-1)	衣康酸(1)	88	1800	300	95	55

表 6

	主粘合剂组分		粘合剂			
	主粘合剂组分的低温粘度稳定性(在5℃下放置7天后)	主粘合剂组分的状态(按照在玻璃片上形成的薄膜)	初始粘合强度(kg/cm ²)	普通条件下的粘合强度(kg/cm ²)	反复蒸煮条件下的粘合强度(kg/cm ²)	粘合剂的粘度变化(倍)
实施例 1-1	○	○	28	200	110	1.8
实施例 2-1	○	○	28	195	110	1.9
实施例 3-1	○	○	30	200	110	1.8
实施例 4-1	○	○	32	190	100	1.8
实施例 5-1	○	○	30	205	95	1.9
实施例 6-1	○	○	29	200	100	1.8
实施例 7-1	○	○	28	195	100	1.8
实施例 8-1	○	○	30	180	85	1.9
实施例 9-1	○	○	31	200	105	1.9