



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102329582 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 19

(21) 申请号 201110112718. 6

(22) 申请日 2011. 04. 21

(30) 优先权数据

61/326, 777 2010. 04. 22 US

61/333, 025 2010. 05. 10 US

61/382, 978 2010. 09. 15 US

(73) 专利权人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

专利权人 陶氏环球技术有限公司

(72) 发明人 C · 兰德 D · E · 威廉姆斯

B · 温斯坦

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 王颖

(51) Int. Cl.

C09J 105/00(2006. 01)

C09J 179/02(2006. 01)

C09J 11/06(2006. 01)

(56) 对比文件

US 7494566 B2, 2009. 02. 24, 第10栏第65行

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

由5碳还原糖得到的耐用热固性粘合剂组合物及其作为木材粘合剂的用途

(57) 摘要

本发明提供热固性水性粘合剂组合物, 其包含 (i) 一种或多种二伯二胺例如赖氨酸, 或多 (伯胺) 例如聚乙烯亚胺和三 (2-氨基乙基) 胺, 以及 (ii) 一种或多种5碳还原糖, 例如木糖。粘合剂至少基本不含甲醛, 能在足够低的温度下迅速固化, 并且膨胀足够小, 能提供含木材或木质材料的制品, 例如碎料板、定向刨花板和竹板或制品。

1. 一种水性粘合剂组合物,其包含:
 - (i) 一种或多种二伯二胺 ;和
 - (ii) 一种或多种 5 碳还原糖,其选自还原单糖,所述还原单糖是木糖、阿拉伯糖、来苏糖或木酮糖,它们的光学异构体,羟基、卤素、烷基、烷氧基或羰基取代的还原单糖,以及脱水还原单糖。
2. 如权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其特征在于,(i) 二伯二胺的胺当量重量等于或小于 400。
3. 如权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其特征在于,伯胺的当量数与 5 碳还原糖中的羰基的当量数的比值为等于或高于 0.2 : 1。
4. 如权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其特征在于,所述组合物还包含一种或多种不同于 5 碳还原糖的还原糖。
5. 如权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其特征在于,所述组合物还包含还原剂。
6. 如权利要求 5 所述的粘合剂组合物,其特征在于,所述还原剂是邻二醇。
7. 如权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其特征在于,所述组合物还包含木质素或木质素磺酸盐。
8. 如权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其特征在于,所述组合物还包含增量剂。
9. 如权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其特征在于,所述组合物还包含含磷促进剂或酯化催化剂。
10. 一种方法,其包括:

将如权利要求 1 所述的水性粘合剂组合物与细碎木材或木质材料混合,压制和加热这样形成的混合物,形成产品。
11. 依据如权利要求 10 所述的方法制备的包含木材或木质材料的制品。

由 5 碳还原糖得到的耐用热固性粘合剂组合物及其作为木材粘合剂的用途

发明领域

[0001] 本发明涉及包含一种或多种 5 碳还原糖的水性粘合剂组合物,以及该组合物作为可固化粘合剂用于各种细碎基材尤其是木材和木质纤维材料的用途,以及由该组合物制备的产品。

背景技术

[0002] 过去,人们选择的热固性粘合剂树脂是苯酚/甲醛或脲/甲醛树脂,这是因为这些树脂具有极佳的成本/性能。甲醛树脂的应用非常广泛,包括矿物和玻璃纤维的粘合,以及细碎木材在压力下粘合形成木材复合品,例如纤维板和工程木材。现有的商业无甲醛粘合剂通常包含多羧酸聚合物和多元醇,它们在热固化的时候会酯化形成热固性聚合物。但是,已知这些粘合剂主要由石油原料得到,而石油原料的供应日渐紧缺,价格会发生很大的波动,并且增加大气中的二氧化碳。此外,甲醛被认为是高毒性的,已经被多个健康机构归入人致癌物质;基于环境、健康和安全(EHS)方面的主动考虑以及新的规定,要求在所有建筑材料,特别是可能向室内释放甲醛的室内应用的建筑材料中使用无甲醛粘合剂。

[0003] 可用于由细碎木材制备复合品的其它树脂包括亚甲基二异氰酸酯(MDI)。这些树脂能迅速固化,但是比含甲醛树脂贵得多;另外,它们非常粘,使用时可能弄脏压机或压盘,导致加工中断。

[0004] 近来,有人建议使用由非石油来源的可持续材料制备的无甲醛粘合剂制备木材复合品。Jackson 等的美国专利公开 2010/0087571 A1 揭示了一种无甲醛粘合剂组合物,该组合物利用蛋白质或氨基酸与还原糖的缩合反应形成类黑精作为热固性聚合物。还参见 <http://en.wikipedia.org/wiki/Melanoidin>。但是,这些组合物在用作粘合剂时,仅仅在一定条件下才能固化,而该条件对于用作木材粘合剂来讲太苛刻了。另外,这些组合物提供的固化产品的粘合强度和耐水性都不够。

[0005] 本发明人已经在探索找到一种无甲醛粘合剂来解决需要可再生资源热固性粘合剂的问题,该粘合剂符合更耐用、耐水无甲醛粘合剂的要求,该粘合剂在足够低的温度下具有强度,能制备含木材的复合品和板产品,例如含木材或木质材料的制品。

发明内容

[0006] 依据本发明,水性粘合剂组合物包含(i)一种或多种二伯二胺,例如赖氨酸,多(伯胺),例如重均分子量等于或小于 5,000、优选等于或小于 3,800、更优选等于或小于 2,500 的聚胺,例如聚乙烯亚胺,和(ii)一种或多种 5 碳还原糖,其选自 5 碳还原单糖和二糖,它们的天然或合成立体异构体或光学异构体,羟基、卤素、烷基、烷氧基或羰基取代的 5 碳还原单糖和二糖,以及 5 碳还原单糖和二糖的脱水形式。较佳地,水性粘合剂组合物基本不含强酸,并且基本不含多羧酸。

具体实施方式

[0007] 合适的二伯二胺或多（伯胺）的胺当量等于或小于 400，优选等于或小于 200。

[0008] 在本发明的另一方面，多（伯胺）包含伯胺基（例如乙胺）含量等于或大于 10 重量%、优选等于或大于 20 重量%的聚合物。

[0009] 在一个实施方式中，5 碳还原糖的化学式量等于或小于 500 原子质量单位。优选的 5 碳还原糖包括例如木糖、阿拉伯糖和核糖。其它 5 碳还原糖包括例如脱氧核糖。

[0010] 5 碳还原糖可以是一种混合物的一部分，该混合物包含化学式量较高的多糖，例如含 5 碳还原糖的植物原料，或者能产生 5 碳糖的其它阿拉伯糖基本聚糖原料。这些原料包括例如发酵的半纤维素（例如来自木材或竹子），酶消化的麦麸，酶消化的玉米芯，酶消化的玉米纤维，和任何这些植物原料的酸水解产物。

[0011] 伯胺的当量数与还原糖中羰基（作为醛基或酮基）的当量数之比可以为 0.2 : 1 或更高，最高达 4 : 1，或者最高达 2 : 1，或者等于或高于 0.4 : 1，或者最高达 0.6 : 1，或者优选为等于或高于 0.8 : 1，或者更优选等于或低于 1.6 : 1。如果伯胺与还原糖中羰基的当量比为 2 : 1，则相当于每摩尔具有一个羰基的还原糖（例如木糖）等摩尔的二伯二胺。在一些应用中，伯胺基与羰基的当量比在低至 0.05 : 1 到 0.2 : 1 的范围内。

[0012] 水性粘合剂组合物还可包含一种或多种封端剂（capping agent），例如钛酸盐、锆酸盐或铝酸盐，例如乳酸钛。以粘合剂的固体总量为基准计，这类封端剂的用量为 0.5-5 重量%。

[0013] 水性粘合剂组合物还可包含一种或多种还原剂来限制固化过程中的放热，例如（偏）亚硫酸氢盐或邻二醇（vicinyl diol），例如丙三醇、乙二醇和丙二醇。

[0014] 水性粘合剂组合物还可包含一种或多种增量剂，例如大豆蛋白或脱脂大豆粉。

[0015] 水性粘合剂组合物还可包含乙烯基乳液或分散体聚合物，以共聚的单体的总重量为基准计，该聚合物包含最高达 10 重量%的含共聚的羧基的单体。这类聚合物可以是（甲基）丙烯酸酯共聚物，其包含以共聚的单体的总重量为基准计大于 30 重量%的共聚的 C₂ 或更高级烷基的（甲基）丙烯酸酯，或者这类聚合物可以是（甲基）丙烯酸酯共聚物，其包含以共聚的单体的总重量为基准计最高达 5 重量%或者优选最高达 3 重量%的共聚的含羧基单体，例如甲基丙烯酸。

[0016] 以粘合剂的固体总量为基准计，水性粘合剂组合物还可包含 0.2 重量%或更多，或优选最高达 5 重量%的有机硅烷。

[0017] 水性粘合剂组合物还可包含一种或多种防水剂，其选自 C₅-C₃₀烷基（烯基）2-羟乙基烷（烯）酰胺，C₅-C₃₀烷基（烯基）二（2-羟乙基）酰胺，C₁₁-C₃₀烷基（烯基）2-羟乙基（烷（烯））胺，C₁₁-C₃₀烷基（烯基）二（2-羟乙基）胺，C₁₁-C₃₀烷基（烯基）三（2-羟乙基）胺，C₅-C₃₀烷基（烯基）单酸甘油酯，三元醇的 C₅-C₃₀烷基（烯基）单羧酸酯，（聚）烷氧基化的胺和（聚）烷氧基化的烷基（烯基）单羧酸酯。以粘合剂的固体总量为基准计，这类防水剂的用量最高为 10 重量%。

[0018] 水性粘合剂组合物还可包含含磷促进剂或酯化催化剂，例如碱金属次磷酸盐，碱金属磷酸氢盐，单和二碱金属磷酸盐，烷基膦酸和芳基膦酸或次膦酸，包括它们的碱金属盐。以粘合剂的固体总量为基准计，合适的催化剂的用量为 0.1 重量%或更多，或者最高达 30 重量%，优选为 4.0 重量%或更多，或者最高达 20 重量%。

[0019] 另外,本发明提供用水性粘合剂组合物处理基材(例如纤维和细碎材料),然后进行干燥和热固化的方法。

[0020] 在制备含木材或木质材料的制品时,本发明提供一种方法,该方法包括将水性粘合剂组合物与细碎木材或木质材料混合,然后压制并加热,形成产品。该方法包括在将细碎木材或木质材料与水性粘合剂组合物混合之前先在 20-185℃、优选 75-125℃ 的温度对它们进行干燥。可采用其它方法制备胶合板,其中将水性粘合剂组合物施加到一木层或木片上,再在其上施加一木层或木片,然后进行压制和加热,任选地重复进行,以获得所需的胶合板厚度。

[0021] 另外,本发明提供根据本发明方法制备的包含木材或木质材料的制品。这类制品包括例如粗纸板、碎料板或纤维板,定向刨花板,胶合板,竹材胶合板和复合品,以及其它工程木材,例如中密度纤维板(MDF)。

[0022] 在本文中,术语“烷基”表示包含一个或多个碳原子的任意脂族烷基,所述烷基包括正烷基、仲烷基、异烷基、叔烷基或脂环族烷基,所述脂环族烷基包含一个或多个五元、六元或七元的环结构。

[0023] 在本文中,术语“水性”包括水以及主要由水和可与水混溶的溶剂组成的混合物。

[0024] 在本文中,术语“乳液聚合物”表示在与水或水性溶剂混合时能形成聚合物在水中的分散相的聚合物。

[0025] 在本文中,术语“基本无甲醛”表示不含加入的甲醛、而且不会由于干燥和/或固化而明显放出甲醛的组合物。较佳地,这种粘合剂或结合了该粘合剂的材料由于粘合剂干燥和/或固化的原因释放的甲醛量小于 100ppm,更优选小于 25ppm,最优选小于 5ppm。

[0026] 在本文中,术语“多(伯胺)”表示具有三个或更多个伯胺基的任意化合物,例如三(2-氨基乙基)胺和聚乙烯亚胺。

[0027] 在本发明中,术语“聚合物”包括术语“共聚物”,除非另外说明,否则,术语“共聚物”表示由任意两种或更多种不同单体制备的聚合物,包括例如三元共聚物,五元共聚物,以及在聚合之后官能化使得产物共聚物中存在两个或更多个不同官能团的均聚物,嵌段共聚物,多嵌段共聚物,接枝共聚物,以及它们的任意混合物或组合。(共聚)聚合物表示均聚物或共聚物。

[0028] 在本文中,术语“基本不含强酸”表示以粘合剂的固体总量为基准计,组合物所含的无机酸的量小于 0.1 重量%。

[0029] 在本文中,术语“基本不含多羧酸”表示以粘合剂的固体总量为基准计,组合物含有小于 1.0 重量%的多羧酸,包括多质子多羧酸,例如柠檬酸,聚合多羧酸,例如丙烯酸类或乙烯基溶液聚合物,其含有超过 10 重量%的共聚的含羧基单体。在本文中,术语“多羧酸”不包括含有 10 重量%或更少的共聚的含羧基单体的乳液聚合物。

[0030] 在本文中,术语“木材或木质材料”包括任何形式的细碎材料,包括切碎料,锯屑,碎片,刨花,薄片,或由任何木材原料制得的磨碎材料,木材的任何部分,以及任何木质植物材料,包括软木,硬木,浆液,树皮,竹子,种子外壳,坚果壳和其它硬质植物或木质纤维素材料。

[0031] 在本文中,除非另外说明,否则,术语“重均分子量”表示使用尺寸排阻凝胶色谱法(SEC)测得的物质的分子量。

[0032] 在本文中,“重量%”或“重量百分数”表示以固体为基准计的重量百分数。

[0033] 在本文中,术语“以粘合剂的固体总量为基准计”表示任意特定组分的重量与粘合剂中所有非挥发性组分(例如糖、伯胺、封端剂、硅烷、乳液共聚物、反应性防水剂等)的总重量相比较。

[0034] 除非上下文明确有其它的说明,否则单数形式“一个”、“一种”和“该”包括复数的指代物。除非另外说明,否则本文中使用的技术和科学术语的含义与本领域技术人员公知的含义相同。

[0035] 除非另外说明,否则,任何包括括号的术语表示不存在括号的完整术语情况,以及不包括括号内的内容的情况,以及这些情况的组合。因此,术语“(甲基)丙烯酸酯”包括甲基丙烯酸酯,或丙烯酸酯,或它们的混合物。

[0036] 表示相同组分或性质的所有范围的端点是包括端值且可以独立地组合。因此,例如,所揭示的比值范围为 0.2 : 1 或更高并且最高达 4 : 1、优选 0.6 : 1 或更高、或优选 1.0 : 1 或更高、或最高达 2.0 : 1 时,表示以下所列中的任意和所有范围: 0.2 : 1-1.0 : 1, 0.2 : 1-2.0 : 1, 0.2 : 1-0.6 : 1, 0.2 : 1-4 : 1, 0.6 : 1-2.0 : 1, 0.6 : 1-1.0 : 1, 0.6 : 1-4 : 1, 1.0 : 1-2.0 : 1, 以及 2.0 : 1-4 : 1。

[0037] 对于本发明所述的各种水性粘合剂组合物,在另外的实施方式中,所述水性组合物是粘合剂组合物,其中固化的组合物为材料或包含细碎材料的产品形式。在本文中,术语“细碎材料”表示选自下组的材料:纤维,细条,碎片,颗粒和它们的组合。

[0038] 除非另外的说明,否则,温度和压力条件是室温和标准压力,也称为“环境条件”。这些水性粘合剂组合物可以在不同于环境条件的条件下进行干燥。

[0039] 本发明的水性粘合剂组合物包含大量由天然资源得到的可再生材料,例如麦麸和玉米纤维和半纤维素流,作为木材或木质材料。通过使用本发明的水性粘合剂组合物可以提高热湿拉伸强度,由此提高用粘合剂处理的产品的耐久性。另外,如固化过程中物理性质快速发展所显示的,与由其它天然或可再生原料(例如玉米糖浆)得到的右旋糖粘合剂相比,该水性粘合剂组合物表现出较低的固化能量。

[0040] 5 碳糖和伯二胺或伯多胺提供非毒性的水性粘合剂组合物,用于代替毒性组合物,例如含糠醛的粘合剂。

[0041] 以水性粘合剂的总重量为基准计,本发明提供的水性粘合剂组合物具有的总固体含量为 5-100 重量%,或最高达 95 重量%,或优选为 40 重量%或更高,或优选为 50 重量%或更高,或更优选最高达 70 重量%。水性粘合剂还包括粉末状的粘合剂,它可通过对任何水性粘合剂溶液进行干燥得到。

[0042] 本发明的水性粘合剂组合物包含至少一种 5 碳糖,它是单糖或二糖。文中所述的还原糖是在其为开链形式时具有醛基或酮基的任何糖。由此,该糖可以作为还原剂。当一种糖的异头碳原子(与两个氧原子相连的碳)为自由形式的时候,此种糖可以是还原糖。糖可以为链状结构以及环状结构,在这两种形式之间可能存在平衡。此外,一些酮糖也是还原糖,因为它们可能通过一系列互变异构迁移,使得羰基迁移到链端部,从而转化为醛。在热固化过程中,这种途径变得容易实现。还原糖包括所有单糖。因此,5 碳还原糖可以是其醛糖或酮糖形式的单糖。大部分二糖也是还原糖,可包括例如 5 碳单糖的二聚体。

[0043] 合适的 5 碳糖是通式为 $C_n(H_2O)_n$ 的醛糖和可异构酮糖,其中 n 是 5, 以及包含这些

5 碳糖的混合物。这些 5 碳还原糖的其它天然或合成的立体异构体或光学异构体也可以用作水性粘合剂组合物的还原糖；例如作为木糖的一种天然光学异构体的 D- 木糖。5- 碳还原糖可以任选地被取代基取代，例如取代基可以是羟基、卤素、烷基、烷氧基或其它取代基。另外，还原糖可包含还原单糖或二糖的脱水形式，例如由脱氢木糖产生的糠醛中间体。

[0044] 合适的 5 碳还原糖的例子包括戊醛糖，包括核糖、阿拉伯糖、木糖和来苏糖；以及戊酮糖，包括核酮糖、阿拉伯酮糖、木酮糖和木酮糖。含有任意这些糖的植物材料适用于本发明，包括酸水解或酶处理的半纤维素，例如用 β -1,4- 木聚糖内切酶和 β - 木糖苷酶消化能生成含木糖的组合物的麦麸。用于消化植物材料如玉米（芯和 / 或壳）和麦麸的一种合适的酶是可从吉尼科尔（Genencor）（丹尼斯科（Danisco）A/S，哥本哈根（Copenhagen），丹麦（DN））购得的 AcceleraseTM 酶。

[0045] 水性粘合剂组合物还可包括一种或多种其它还原糖，包括例如丙糖、丁糖、己糖或庚糖。还原糖包括葡萄糖、果糖、甘油醛、乳糖和麦芽糖。甘油醛和二羟基丙酮分别被看作是醛糖和酮糖。丁醛糖的例子包括赤藓糖和苏糖；丁酮糖包括赤藓酮糖。己醛糖的例子包括葡萄糖（例如右旋糖），甘露糖，半乳糖，阿洛糖，阿卓糖，塔罗糖，古洛糖和艾杜糖；己酮糖包括果糖，阿洛酮糖，山梨糖和塔格糖。庚酮糖包括景天庚酮糖。

[0046] 以还原糖的总重量为基准计，一种或多种 6 碳还原糖在水性粘合剂组合物中的含量最高为 75 重量%，优选最高为 60 重量%，或者更优选最高为 50 重量%。

[0047] 合适的伯二胺和多伯多胺可包括例如烷基二伯或更高伯二胺，例如脂族伯二胺，例如氨基胍及其盐，例如氨基胍盐酸盐，腐胺，n- 亚烷基二胺，例如乙二胺，1,6- 己二胺，以及其它亚烷基二胺；脂环族伯二胺，例如二氨基乙基哌嗪；伯胺官能氨基酸，例如赖氨酸和氨基甘氨酸；芳族二伯胺，例如二-（氨基甲基）环己烷（bisAMC），二氨基二苯基甲烷，二甲苯二胺，例如间二甲苯二胺（MXD）；二胺低聚物，例如二亚乙基三胺；三胺，例如三（2- 氨基乙基）胺（TRIS），包含伯胺官能多肽的植物和天然蛋白质，例如生物质明胶，以及含有 3 重量%或更多具有伯胺基的肽残基（例如赖氨酸）的植物和动物基蛋白质，例如由新泽西州卡瑞本的北方产品公司（Norland Products Inc.，Cranbury, NJ）出售的鱼明胶，以及白蛋白；所需分子量的多胺聚合物，例如聚乙烯亚胺，含聚乙烯亚胺的共聚物，含有 10 重量%或更多伯胺基的嵌段共聚物，n- 氨基烷基（甲基）丙烯酸酯的（共聚）聚合物，例如甲基丙烯酸氨乙酯，聚胍，和具有至少 10 重量%、优选 20 重量%伯胺基的任何其它（共聚）聚合物。一种这类聚胺可以是例如具有 10 重量%乙二胺基的支链聚乙烯亚胺。一种合适的脂环族伯二胺是陶氏高级材料（前罗门哈斯公司（宾夕法尼亚州费城））的 PRIMENETM MD。

[0048] 通常，伯胺的当量数与还原糖中羰基（作为醛基或酮基）的当量数之比应该为 0.2 : 1 或更高，并且最高为 4 : 1。在二胺的情况中，该比值优选为 0.8-1.6 : 1。在具有三个或更多个伯胺基的多伯胺的情况（例如聚乙烯亚胺或三（2- 氨基乙基胺））中，伯胺与羰基的当量数比值优选很低，例如 0.2 : 1-0.6 : 1。

[0049] 在由天然资源如明胶、白蛋白和大豆蛋白得到的聚胺的情况中，伯胺基的当量数与羰基的当量数比值优选较低，例如 0.05 : 1-0.15 : 1。

[0050] 可用于本发明的封端剂可选自例如钛酸盐、锆酸盐、铝酸盐、锌酸盐、有机锡盐、铝的单羧酸和二羧酸盐、镁的单羧酸和二羧酸盐、以及通式为 MX_n 的封端剂，其中 M 是金属，X 是有机酸、还原糖或烷氧基（烷基），n 是 1-5 的整数。合适的钛酸盐和锆酸盐可包括例如

杜邦公司以商品名 Tyzor 出售的有机钛酸盐和锆酸盐,例如水溶性 Tyzor,诸如 TyzorTM LA、TyzorTM 131、TyzorTM TEA、TyzorTM TE、TyzorTM 217 和 TyzorTM 218;二月桂酸二丁基锡,其它有机锡盐,例如锡(IV)烷氧基化物;铝或镁的单羧酸盐和二羧酸盐,以及通式为 MX_n 的封端剂,其中 M 是金属, X 是有机酸、酮酸(例如葡糖酸)、还原糖或烷氧基(烷基), n 是 1-5 的整数,例如铁(II)(葡糖酸盐)₂。封端剂可选自例如锌、铝、锆、铁、镁、锡、钛和硼的柠檬酸盐、乳酸盐和葡糖酸盐;以及它们的混合金属盐;有机锡化合物或盐;以及醇或羧酸的钛酸盐或锆酸盐。还可以使用封端剂的组合。较佳的是,封端剂是水溶性的,在水中的溶解性大于 1 克/升。

[0051] 水性粘合剂组合物可以没有加入的碱,使得水性粘合剂的 pH 为中性到碱性,例如等于或高于 7.0,或者等于或高于 7.4。这类组合物可以基本不含强酸(pKa 等于或小于 3.0),或多羧酸或它们的胺或氨盐。

[0052] 对于挠性粘合剂和制备挠性更佳的含木材产品,水性粘合剂组合物还可包含乳液聚合物。合适的乳液聚合物可包含:丙烯酸类乳液,其具有作为聚合单元的最高达 10%、优选最高达 3 重量%(以共聚的单体的总重量为基准计)的聚合的酸共聚单体;疏水性乳液聚合物,其包含大于 30 重量%(以乳液聚合物的固体重量为基准计)的含 C₂或更高级烷基的烯键式不饱和丙烯酸类单体;以及丙烯酸类或苯乙烯丙烯酸类乳液聚合物。

[0053] 用于制备乳液聚合物的合适的酸共聚单体可包括例如甲基丙烯酸、丙烯酸、富马酸、马来酸、衣康酸、2-甲基衣康酸、a, b-亚甲基戊二酸、马来酸单烷基酯、以及富马酸单烷基酯;烯键式不饱和酸酐,例如马来酸酐、衣康酸酐、丙烯酸酐和甲基丙烯酸酐;以及它们的盐。(甲基)丙烯酸是优选的羧酸共聚单体。

[0054] 以粘合剂的固体总量为基准计,乳液聚合物在组合物中的含量等于或大于 1 重量%,或者等于或大于 5 重量%,或者最高达 50 重量%,或者 30 重量%。

[0055] 水性粘合剂组合物可有利地还包含反应性防水剂。反应性防水剂的烷氧基化形式可包括例如(聚)烷氧基化三元醇的 C₅-C₃₀烷基(烯基)单羧酸酯, C₅-C₃₀烷基(烯基)胺(聚)烷氧基化物, C₅-C₃₀烷基(烯基)二胺(聚)烷氧基化物,在烷基(烯基)胺基团中含有醚基或硫醚基的 C₅-C₃₀烷基(烯基)胺(聚)烷氧基化物,以及它们的混合物。以粘合剂的固体总量为基准计,反应性防水剂的用量最高为 10 重量%。

[0056] 水性粘合剂组合物还可包含粘合剂,例如木质素和木质素磺酸盐,杀生物剂;阻燃剂,腐蚀抑制剂,例如三唑和磷酸盐化合物,草酸锡,硫脲,草酸盐,和铬酸盐,除尘剂,例如矿物油,消泡剂如二甲基硅油和聚(二甲基硅油),硅-聚合物(聚硅氧烷)油和乙氧基化的非离子物质。在一个实施方式中,可以将杀生物剂作为独立的溶液与水性粘合剂组合物一起应用,用作粘合剂用品的一部分。或者,或与将杀生物剂施加到粘合剂中联合使用,可以将杀生物剂在生产地点施加到“白水(white water)”中。这种白水可用于处理制造的产品,以及/或者制备应用的粘合剂溶液。

[0057] 适用于水性粘合剂组合物的木质素或木质素磺酸盐是水溶性或水分散性木质素或木质素磺酸盐,在其组成中具有大于 2 重量%的有机酸和/或酚官能团。

[0058] 在本发明的另一方面,水性粘合剂组合物还可包含增量剂,例如大豆粉、脱脂大豆粉、大豆蛋白分离物和它们的变性形式。变性改善了加工,可通过引入碱(碱性)亚硫酸氢盐和/或消泡剂来加强变性。

[0059] 在本发明的另一方面,水性粘合剂组合物还可包含偶联剂,例如硅烷,特别是 Silquest™ A-187(位于美国康涅狄格州威尔顿市的 GE 硅酮 -OSi 特殊公司 (GE Silicones-OSi Specialties, Wilton CT) 制造);其它氨基硅烷,例如 3-氨基丙基二烷氧基硅烷和 3-(2-氨基乙基)氨基丙基硅烷;环氧硅烷,例如缩水甘油氧基丙基硅烷、乙烯基硅烷和疏水性硅烷,例如含有可水解基团(例如烷氧基或环氧基)的辛基硅烷。

[0060] 为了使得水性组合物的甲醛含量最小化,优选在制备所述包含聚合物的无甲醛可固化组合物时,使用聚合助剂和添加剂,例如引发剂,还原剂,链转移剂,固化剂,杀生物剂,表面活性剂,乳化剂,偶联剂,消泡剂,抑尘剂,填料等,其本身不含甲醛,或者在粘合剂形成、施加或固化过程中不含或不产生甲醛。

[0061] 本发明提供使用粘合剂的方法,该方法包括将粘合剂施涂到基材上,然后干燥和/或固化。在对可固化组合物进行干燥(如果以水性形式施用)和固化的时候,加热的时间和温度会对所处理的基材的干燥速率、加工或处理的方便程度、以及所产生的性质造成影响。合适的热处理温度等于或高于 100℃,并且最高达 400℃。优选的处理取决于基材。热敏基材如纤维素纤维可在 100-175℃的基材温度下进行处理,而热敏性较小的复合材料可在 1540-200℃的基材温度下进行处理,而耐热性基材如矿物纤维可在 200-300℃的基材温度下进行处理,处理所需的时间必需能实现固化。较佳地,对于木材和木质基材,热处理温度(压盘温度(platen temperatures))等于或高于 150℃;该优选的热处理温度可以最高达 200℃,或者最高达 175℃。在一些使用方法中,在将粘合剂施涂到基材上之前,无需将组合物的所有组分都预先混合。例如可以将一种或多种组分施涂到无纺布物基材,然后以水性或干态形式施涂本发明的其它粘合剂组分。施涂之后,可通过将涂覆后的无纺布物加热到足以使得粘合剂在基材上固化的温度,使得粘合剂固化。

[0062] 所述粘合剂可以通过任意合适的方式施涂于基材(例如纤维网),例如空气喷涂或无空气喷涂、浸轧(padding)、饱和、辊涂、幕涂、打浆沉积、凝结或浸渍和挤压施涂,所得的位于支承金属丝网或筛网上的饱和的湿网移动通过一个或多个真空箱,以除去足够的粘合剂,实现产物或经处理的基材中所需的粘合剂含量。

[0063] 如果需要,所述干燥和固化可以在两个或更多个独立的步骤中进行。例如,所述可固化组合物可以首先在一定的温度下加热一定的时间,所述温度和时间足以使得组合物至少部分干燥,但是未使得所述组合物完全固化,然后在较高的温度加热第二时间和/或加热较长的时间,以进行固化。该过程被称为“分段法(B-staging)”,可用来提供例如卷形式的粘合剂处理的无纺布物,其可以随后固化,在进行固化过程的同时通过成形或模塑而形成特定的构型,或者不进行所述成形或模塑。

[0064] 适用于粘合剂施涂的基材可包括例如织物,包括棉花,亚麻,毛织物,以及由聚酯、人造丝或尼龙制备的合成织物,以及超吸收性纤维;植物纤维或纤维素纤维,例如黄麻、剑麻、亚麻、棉花和动物纤维;以及耐热性基材,例如金属;塑料;合成纤维,例如聚酯、人造丝、聚(丙烯腈)(PAN)、聚(乳酸)(PLA)、聚(己内酯)(PCL)、芳族聚酰胺纤维、聚酰亚胺纤维、聚烯烃和双组分纤维,其包含两种或更多种形成纤维的聚合物,例如聚对苯二甲酸丙二酯和聚对苯二甲酸乙二酯;矿物纤维,例如玻璃和矿物纤维,矿渣或石棉,陶瓷纤维,金属纤维,碳纤维,以及由它们制备的织造和无纺布物;热敏基材,例如木材,包括实体木材,木材颗粒,纤维,碎片,木粉,浆液和薄片;纸和纸板。

[0065] 本发明的粘合剂可优选用于处理无纺织物网。“无纺织物网”表示由天然和/或合成纤维制备的任何制品或片状形式,其中纤维以无规或半无规的顺序排列(例如,不是特意有序的),这种排列通过机械方法和/或化学方法或它们的组合实现,机械方法例如是由针刺法、纺粘法、射流喷网法、熔喷网法、气流成网(干法成网)法以及湿法成网法引起的缠绕,所述化学方法例如是用聚合物粘合剂进行处理。矿物纤维的形式可以为网,例如吹入到成形室内,用粘合剂喷涂,作为网沉积在传送装置上。在任何成网处理过程中形成一定程度的纤维有序性(主要在机器方向上)。适用于本发明的无纺织物网的定义包括通过化学或机械加工作用制备的多孔膜(例如穿孔膜)。

[0066] 在固化之前,以经过处理的干态基材的总重量为基准计,施加到基材上的湿的或未固化的粘合剂的量可以为最终基材的2重量%或更多,或者6重量%或更多,或者最高达40重量%,优选为10重量%或更多,或者最优选为4-25重量%。在固化之前,以经过处理的干态基材的总重量为基准计,粉末粘合剂的用量为2-15重量%。

[0067] 本发明还提供由重量比为100:1至1:1,较好地,小于或等于25:1,或者较好地,大于或等于3:1的细碎木材或木质材料和本发明的水性粘合剂组合物的混合物形成的含木材或木质材料的制品。

[0068] 依据本发明的形成含木材、木质材料或木质纤维材料的制品的方法包括将水性粘合剂组合物与细碎木材、木质材料或木质纤维材料混合,然后在较高的温度下压制。对碎料板、粗纸板和纤维板产品,压制(压盘)温度范围为20-250℃,最优选为70-200℃。对层叠产品,例如层压地板或饰面地板产品,优选的压制(压盘)温度为70℃-约175℃。

[0069] 压制时间和压制温度是有关联的,因此较低压制温度一般需要较长的压制时间。要制造的木材基产品还决定了适当的压制温度和压制时间。合适的压制时间范围为10秒至60分钟,优选大于或等于30秒,或最多30分钟,或者最优选大于或等于1分钟,或最多5分钟。

[0070] 在与水性粘合剂组合物混合之前对细碎木材或木质材料进行干燥的处理中,以木材或木质材料的总重量为基准计,合适材料的湿含量为0-20重量%,优选最高为10重量%,或者更优选为1-8重量%。

[0071] 本发明粘合剂的一些合适用途包括例如制备非结构复合品、板和层叠物,它们用于室内家具、装饰和模塑,例如地板材料、饰面家具材料,饰面地板材料,层叠地板材料,壁板,或复合产品,例如碎料板、纤维板、粗纸板或定向刨花板。

[0072] 适于水性粘合剂组合物的其它用途和基材可包括例如湿法最终成形和干法最终处理或涂布纸、纸板和硬纸板,例如过滤器介质;制备和处理织造和无纺织物,例如玻璃纤维和石棉绝热絮,聚酯和纺粘屋顶瓦,衬垫物和麻棉布,石膏板贴面装饰,过滤器介质,例如空气和油过滤器。

[0073] 实施例

[0074] 以下实施例用于更好地阐述本发明,本发明不旨在受以下实施例所限。

[0075] 实施例 1-12:水性粘合剂组合物中5碳糖的固化速率

[0076] 使用动态机械分析(DMA)来测量固化速率。向反应样品施加小角振动应变,所得应力分解为“相内”(G',固体类响应)和“相外”部分(G'',液体类响应)。造成应力响应落后于应变的相角称为 Δ , $\tan(\delta)$ 是G'':G'的比值。如果施加的应变较小,则

可通过液固转变连续地测量体系。使用的仪器是配备了双悬臂夹具的型号为 #2980 的 TA Instruments DMA Q800 (美国特拉华州纽卡斯尔的 TA 仪器公司 (TA Instruments Inc., New Castle, DE)), 使用 TA Universal Analysis 2000 软件进行数学分析。在测试中使用以下参数:

[0077] 升温速率: 4°C / 分钟, 从 30°C 到 250°C。

[0078] 基材: 12.7 毫米 x 34.0 毫米的 Whatman® GF/B 滤纸 (三明治结构的 2 条)。

[0079] 样品装载量: 0.500 克 30 重量% 溶液 (约 4 滴 / 条的 30 重量% 的试剂混合物水溶液)。

[0080] 利用 TA Universal Analysis 2000, 通过以下方法分析特征固化温度。在储能模量 (G') 与温度的关系图中, 标注固化开始区域和固化结束区域中对应于 G' 的“信号最大处”的点。然后, 由信号最大点的切线与使用“玻璃 / 步阶转变 (Glass/Step Transition)”的拐点的切线的交点确定开始固化温度, 即 $T_{\text{开始}}$ 。由峰值模量 (G') 点的水平切线与拐点切线的交点确定最终固化温度, 即 $T_{\text{结束}}$ 。固化时间是在 4°C / 分钟的加热速率下从开始固化到结束固化的时间。

[0081] 表 1: 固化速率和时间

[0082]

实施例	配方	试剂	$T_{\text{开始}}$ (°C)	$T_{\text{结束}}$ (°C)	固化时间
1	木糖+赖氨酸	1.50 克木糖 0.82 克赖氨酸	111	117	90 秒
2 (比较)	右旋糖+ 赖氨酸	1.50 克右旋糖 0.68 克赖氨酸	112	150	570 秒
3	木糖+ bis-(amcycl)	1.50 克木糖 0.78 克 bis-(amcycl)	107	115	120 秒
4 (比较)	右旋糖+bis-(amcycl)	1.50 克右旋糖 0.65 克 bis-(amcycl)	116	128	180 秒
5	木糖 + PEI	1.50 克木糖 1.89 克 PEI	111	122	165 秒
6 (比较)	右旋糖+ PEI	1.50 克右旋糖 1.59 克 PEI	111	132	315 秒
7	木糖 + TRIS	1.50 克木糖 0.42 克 TRIS	113	122	135
8 (比较)	右旋糖 + TRIS	1.50 克右旋糖 0.35 克 TRIS	119	137	270

[0083] 试剂: 99 % D-(+)- 木糖 (ACROS, NJ, USA); 97 % L- 赖氨酸 (SACF 供应 Louis, MO); 99 % 无水 D-(+)- 右旋糖 (ACROS, NJ, USA); 98 % 1,3- 二 (氨基甲基) 环己烷 = bis-(amcycl) (ACROS, NJ, USA); 聚乙烯亚胺, 低 Mw (2000) 50 % (在水中) = PEI (美国威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)); TRIS = 三 (2- 氨基乙基) - 胺, 96 % (西格玛奥德里奇公司)。

[0084] 如上表 1 所示, 实施例 1, 3, 5 和 7 中含木糖 (一种 5 碳糖) 的粘合剂明显比实施

例 2,4,6 和 8 中含右旋糖（一种 6 碳糖）的粘合剂更快地固化；与比较例相比，所有本发明的实施例 1,3,5 和 7 都在明显更低的温度下固化，尤其是 T 结束。无论使用何种胺，都得到相同的比较结果。

[0085] 实施例 9-12：水性粘合剂组合中其它 5 碳糖

[0086] 按照实施例 1-8 所述重复 DMA 分析，不同之处在于使用 50 重量%的试剂混合物水溶液。除非另有说明，否则，所有试剂与实施例 1-6 中相同。

[0087] 表 2：固化速率和时间

[0088]

实施例	配方	试剂	T _{开始} (°C)	T _{结束} (°C)	固化时间
9 (比较)	右旋糖 +bis-(amcycl)	0.70 克右旋糖 0.30 克 bis-(amcycl)	119	133	210
10	木糖+ bis-(amcycl)	0.70 克木糖 0.30 克 bis-(amcycl)	109	120	165
11	阿拉伯糖 +bis-(amcycl)	0.70 克阿拉伯糖 0.30 克 bis-(amcycl)	110	120	150
12	核糖 +bis-(amcycl)	0.70 克核糖 0.30 克 bis-(amcycl)	107	117	150

[0089] 试剂：99% D-核糖，ACROS；99% D-阿拉伯糖，费歇尔生物制剂公司 (Fisher Bioreagents) (新泽西费尔劳恩 (Fair Lawn, NJ))。

[0090] 如上表 2 所示，实施例 10、11 和 12 中分别含 5 碳糖木糖、阿拉伯糖和核糖的粘合剂都明显比实施例 9 中含右旋糖（一种 6 碳糖）的粘合剂更快地固化。所有 5 碳糖粘合剂在明显更低的温度下固化，尤其是 T 结束。

[0091] 实施例 13-15：碎料板膨胀

[0092] 制备用于木材的粘合剂：

[0093] 实施例 13：右旋糖 /bis-(amcycl)

[0094] 将 140 克 50% 的右旋糖水溶液与 60 克 50% 的 1,3-二（氨基甲基）环己烷水溶液混合。然后，将 132 克该树脂混合物加入 14 克去离子水。然后用 Wagner Control Spray™ HVLP 动力喷雾器（美国明尼苏达州明尼阿波利斯的威格尼喷雾技术公司 (Wagner Spray Tech, Minneapolis, MN)）喷射所得溶液，该喷雾器具有一“额外的延伸段 (extra reach)”延伸到滚筒式小型水泥搅拌器中，该搅拌器中包含 835 克烘箱干燥的细粒度的木材（在 105℃ 干燥约 2 小时，达到约 1-2% 的湿含量或 98-99% 的木材固体含量）。

[0095] 实施例 14：(1/2 木糖 /1/2 右旋糖) 与 bis-(amcycl)

[0096] 将 70 克 50% 的木糖水溶液和 70 克 50% 的右旋糖水溶液与 60 克 50% 的 1,3-二（氨基甲基）环己烷水溶液混合。然后，将 132 克该树脂混合物加入 14 克去离子水。然后用 Wagner Control Spray™ HVLP 动力喷雾器喷射所得溶液，该喷雾器具有一“额外的延伸段 (extra reach)”延伸到滚筒式小型水泥搅拌器中，该搅拌器中包含 835 克烘箱干燥的细粒度的木材（在 105℃ 干燥约 2 小时，达到约 1-2% 的湿含量或 98-99% 的木材固体含量）。

[0097] 实施例 15 :木糖 /bis-(amcycl)

[0098] 将 140 克 50% 的木糖水溶液与 60 克 50% 的 1,3- 二 (氨基甲基) 环己烷水溶液混合。然后,将 132 克该树脂混合物加入 14 克去离子水。然后用 Wagner Control Spray™ HVLP 动力喷雾器喷射所得溶液,该喷雾器具有一“额外的延伸段 (extra reach)”延伸到滚筒式小型水泥搅拌器中,该搅拌器中包含 835 克烘箱干燥的细粒度的木材 (在 105℃ 干燥约 2 小时,达到约 1-2% 的湿含量或 98-99% 的木材固体含量)。

[0099] 碎料板形成:使用放置在铝片上的 279.4 毫米 x279.4 毫米 x76.2 毫米深框箱 (deep deckle box) 形成三层预压制的碎料板样品,所述铝片在两侧包含 12.7 毫米挡板 (stops),并用薄聚酯 (Mylar) 塑料片覆盖。

[0100] 实施例 13A :右旋糖 /bis-(amcycl)

[0101] 将约 817 克上述实施例的木材均匀地铺展在箱子中。然后,用平柱塞挤压该“预压制板”,除去该框箱。将另一聚酯塑料片和铝片放在该板上。然后,将板放在卡弗 (Carver) (型号 4533,381 毫米 x381 毫米压盘, Wabash, IN) 热压机中,在 165℃ 以 50,000 磅的压力压制 300 秒。然后,将板从热压机中移出,使其冷却至室温。然后,用带锯将板切割为 16 个 50.8 毫米 x50.8 毫米的片,并在常温 (77° F, 25℃) 下在湿度室 (50%) 中储存过夜。

[0102] 实施例 14A :1/2 木糖 /1/2 右旋糖与 bis-(amcycl)

[0103] 用上述实施例 14 的 50/50 右旋糖 / 木糖粘合剂的混合物重复上述实施例 13A 的碎料板形成步骤。

[0104] 实施例 15A :木糖 /bis-(amcycl)

[0105] 用上述实施例 15 的木糖粘合剂重复上述实施例 13A 的碎料板形成步骤。

[0106] 按照 ASTM D1037-06a 第 23 节 (2006) 对调理过夜的样品进行膨胀测量。对于各板测试 8 个测试样 (从板的不同区域取样),报导 8 个测试样的平均值和标准偏差。结果表示为膨胀厚度 (最终厚度 - 初始厚度) 除以初始厚度得到的百分数。

[0107] 表 3 :碎料板膨胀结果

实施例	配方	平均膨胀率	标准差
[0108] <u>13 (比较)</u>	<u>右旋糖</u> <u>/bis-(amcycl)</u>	148%	5%
<u>14</u>	<u>右旋糖 / 木糖</u> <u>/bis-(amcycl)</u>	71%	5%
<u>15</u>	<u>木糖 / bis-(amcycl)</u>	53%	3%

[0109] 如上表 3 中所示,分别用实施例 14 和 15 中的 5 碳还原糖粘合剂和 5 碳与 6 碳糖混合物制备的板的碎料板膨胀明显低于用实施例 13 中的右旋糖 (一种 6 碳糖) 制备的板的膨胀。