



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104349878 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 11

(21) 申请号 201380028162. X

(22) 申请日 2013. 04. 24

(30) 优先权数据

61/639, 276 2012. 04. 27 US

13/796, 577 2013. 03. 12 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 11. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/037893 2013. 04. 24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/163245 EN 2013. 10. 31

(71) 申请人 佐治亚 - 太平洋化工品有限公司

地址 美国佐治亚

(72) 发明人 B · L · 威廉姆森 F · 靖

D · L · 埃特金森

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 任宗华

(51) Int. Cl.

B27N 3/00 (2006. 01)

C08H 7/00 (2006. 01)

C09J 161/34 (2006. 01)

C09J 199/00 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书32页

(54) 发明名称

采用含单宁和多官能醛的粘合剂组合物制造的复合产品

(57) 摘要

提供复合产品及其制造方法。该复合产品可包括多个基底和至少部分已固化的粘合剂组合物。该粘合剂组合物在固化之前可包括一种或更多种单宁和一种或更多种多官能醛化合物。一种或更多种多官能醛化合物可包括：(1) 三个或更多个碳原子和两个或更多个醛官能团，或 (2) 两个或更多个碳原子，至少一个醛官能团，和除了醛官能团以外的至少一个官能团。在已固化的粘合剂组合物内至少一个醛官能团中的碳原子可具有与第一单宁分子的第一化学键和与 (a) 第一单宁分子，(b) 第二单宁分子，或 (c) 至少一个醛官能团的氧原子的第二化学键。

1. 一种复合产品,它包含:多个基底和至少部分已固化的粘合剂组合物,其中该粘合剂组合物在固化之前包含:

一种或更多种单宁;和

一种或更多种多官能醛化合物,其中一种或更多种多官能醛化合物包括:

(1) 三个或更多个碳原子和两个或更多个醛官能团,或

(2) 两个或更多个碳原子,至少一个醛官能团,和除了醛官能团以外的至少一个官能团,

其中在已固化的粘合剂组合物内至少一个醛官能团中的碳原子具有与所述一种或更多种单宁中的第一单宁分子的第一化学键,和与(a)第一单宁分子,(b)所述一种或更多种单宁中的第二单宁分子,或(c)所述至少一个醛官能团的氧原子的第二化学键。

2. 权利要求1的复合产品,其中所述除了醛官能团以外的至少一个官能团选自:羧酸基,酯基,酰胺基,亚胺基,环氧基,吡啶基,吡丁啶鎓基和羟基。

3. 权利要求1的复合产品,其中所述一种或更多种单宁的存在量为约60wt% - 约99wt%,基于一种或更多种单宁和一种或更多种多官能醛化合物的总重量。

4. 权利要求1的复合产品,其中所述一种或更多种单宁的存在量为约80wt% - 约95wt%,基于所述一种或更多种单宁和一种或更多种多官能醛化合物的总固体重量。

5. 权利要求1的复合产品,其中在液体介质内彼此结合所述一种或更多种单宁和所述一种或更多种多官能醛化合物。

6. 权利要求5的复合产品,其中液体介质包含水,和其中该粘合剂组合物具有约1wt% - 约70wt%的水浓度,基于所述一种或更多种单宁,所述一种或更多种多官能醛化合物和所述液体介质的总重量。

7. 权利要求1的复合产品,其中该粘合剂组合物基本上不含甲醛。

8. 权利要求1的复合产品,其中由属于选自下述的种属中的一种或更多种树中提取该一种或更多种单宁:欧洲栗,榄仁树属,叶下珠属,卷果云实,刺云实,黑荆树,红坚木,铁杉属,漆树属,松属,山核桃属和胡桃属。

9. 权利要求1的复合产品,其中所述一种或更多种多官能醛化合物包括戊二醛,乙醛酸,丙二醛,己二醛,邻苯二甲醛,5-(羟甲基)糠醛,或其任何混合物。

10. 权利要求1的复合产品,其中所述多官能醛化合物用封端剂封闭。

11. 权利要求12的复合产品,其中所述封端剂包括脲,一种或更多种环脲,一种或更多种二醇,一种或更多种多元醇,或其任何混合物。

12. 权利要求1的复合产品,其中该粘合剂组合物进一步包括一种或更多种碱性化合物。

13. 权利要求14的复合产品,其中所述一种或更多种碱性化合物包括氢氧化钾,碳酸钾,氢氧化钠,碳酸钠,或其任何混合物。

14. 权利要求1的复合产品,其中所述多个基底包括木质纤维素基底,玻璃纤维,或其混合物。

15. 权利要求1的复合产品,其中该复合产品是刨花板,纤维板,层压板,定向刨花板,单板层积材,贴板,或非织造玻璃纤维垫。

16. 权利要求1的复合产品,其中该粘合剂组合物是粘合剂体系中的一种组分,和该粘

合剂体系包括第二粘合剂组合物。

17. 权利要求 18 的复合产品,其中所述第二粘合剂组合物包括醛基树脂;梅拉德反应物的混合物;梅拉德反应物的反应产物;一种或更多种乙烯基芳烃衍生的单元和马来酸酐和马来酸中至少一种的共聚物;聚酰胺基胺-表氯醇聚合物;聚酰胺基胺和氨-表氯醇加合物粘合剂的混合物;聚酰胺基胺-表氯醇聚合物和大豆蛋白质、小麦蛋白质、豌豆蛋白质、玉米蛋白质和瓜尔胶蛋白质中至少一种的混合物;苯乙烯,马来酸酐和马来酸中至少一种与丙烯酸和丙烯酸酯中至少一种的加合物或聚合物;聚丙烯酸基粘合剂;聚乙酸乙烯酯;聚合的亚甲基二异氰酸酯;淀粉;大豆蛋白质;木质素;或其任何组合。

18. 一种复合产品的制造方法,该方法包括:

接触多个基底与粘合剂组合物,其中该粘合剂组合物包括:

一种或更多种单宁;和

一种或更多种多官能醛化合物,其中一种或更多种多官能醛化合物包括:

(1) 三个或更多个碳原子和两个或更多个醛官能团,或

(2) 两个或更多个碳原子,至少一个醛官能团,和除了醛官能团以外的至少一个官能团;和

至少部分固化该粘合剂组合物以提供复合产品,其中在所述已固化的粘合剂组合物内至少一个醛官能团中的碳原子具有与所述一种或更多种单宁中的第一单宁分子的第一化学键和与 (a) 所述第一单宁分子, (b) 该一种或更多种单宁中的第二单宁分子,或 (c) 该至少一个醛官能团的氧原子的第二化学键。

19. 权利要求 18 的方法,其中在多个胶囊内包封所述一种或更多种单宁,所述一种或更多种多官能醛化合物,或二者,该方法进一步包括使至少一部分所述胶囊破裂,以引起所述一种或更多种单宁和所述一种或更多种多官能醛化合物之间直接接触。

20. 权利要求 18 的方法,进一步包括结合第二粘合剂组合物与该粘合剂组合物,以提供粘合剂体系,其中所述多个基底接触该粘合剂体系,和其中所述第二粘合剂组合物包括醛基树脂;梅拉德反应物的混合物;梅拉德反应物的反应产物;一种或更多种乙烯基芳烃衍生的单元和马来酸酐和马来酸中至少一种的共聚物;聚酰胺基胺-表氯醇聚合物;聚酰胺基胺和氨-表氯醇加合物粘合剂的混合物;聚酰胺基胺-表氯醇聚合物和大豆蛋白质、小麦蛋白质、豌豆蛋白质、玉米蛋白质和瓜尔胶蛋白质中至少一种的混合物;苯乙烯,马来酸酐和马来酸中至少一种与丙烯酸和丙烯酸酯中至少一种的加合物或聚合物;聚丙烯酸基粘合剂;聚乙酸乙烯酯;聚合的亚甲基二异氰酸酯;淀粉;大豆蛋白质;木质素;或其任何组合。

采用含单宁和多官能醛的粘合剂组合物制造的复合产品

技术领域

[0001] 本文描述的实施方案一般地涉及采用含一种或更多种单宁和一种或更多种多官能醛的粘合剂组合物制造的复合产品,及其制造与使用方法。

背景技术

[0002] 生产复合木材产品和复合纤维产品要求粘合剂来粘结离散的木材颗粒或纤维到彼此上。这种常规的粘合剂含有甲醛,甲醛可有害于人类和环境。这种甲醛基粘合剂包括脲-甲醛("UF"),三聚氰胺-甲醛("MF"),苯酚-甲醛("PF"),三聚氰胺-脲-甲醛("MUF"),和酚-脲-甲醛树脂("PUF")。尽管这些甲醛基粘合剂生产具有所需性能的复合木材产品和复合纤维产品,但在生产粘合剂的过程中,含该粘合剂的复合产品固化的过程中以及从使用该粘合剂制造的最终复合产品中释放甲醛。

[0003] 总之在生产复合产品中,尝试研究了各种替代的粘合剂,以降低甲醛基粘合剂的用量或者完全替代甲醛基粘合剂。已经研究过的一类粘合剂包括使用单宁。可结合单宁与甲醛基粘合剂,降低粘合剂内甲醛的总浓度,它可单独使用,或者与硬化剂或固化剂,例如,六亚甲基四胺,多聚甲醛,二氧化硅,硼酸,或类似物混合。然而,减少甲醛释放的这些尝试伴随着一种或更多种非所需的效果,例如继续释放比期望的更多甲醛的粘合剂,较长的固化时间,树脂降低的货架期,降低的产品强度,对加工变化降低的耐受度,和/或差的耐湿性。

[0004] 因此,需要用于制造具有降低或没有甲醛释放的复合产品的改进的粘合剂组合物。

发明内容

[0005] 提供用含一种或更多种单宁和一种或更多种多官能醛的粘合剂组合物制造的复合产品及其制造方法。制造复合产品的方法可包括接触多个基底与粘合剂组合物,和至少部分固化该粘合剂组合物,提供复合产品。该粘合剂组合物可包括一种或更多种单宁,和一种或更多种多官能醛化合物。一种或更多种多官能醛化合物可包括(1)三个或更多个碳原子和两个或更多个醛官能团,或(2)两个或更多个碳原子,至少一个醛官能团,和除了醛官能团以外的至少一个官能团。在已固化的粘合剂组合物内至少一个醛官能团的碳原子可具有与一种或更多种单宁的第一单宁分子的第一化学键和与(a)第一单宁分子,(b)一种或更多种单宁的第二单宁分子,或(c)至少一个醛官能团的氧原子的第二化学键。

[0006] 该复合产品可包括多个基底和至少部分已固化的粘合剂组合物。该粘合剂组合物在固化之前,可包括一种或更多种单宁,和一种或更多种多官能醛化合物。一种或更多种多官能醛化合物可包括(1)三个或更多个碳原子和两个或更多个醛官能团,或(2)两个或更多个碳原子,至少一个醛官能团,和除了醛官能团以外的至少一个官能团。在已固化的粘合剂组合物内至少一个醛官能团的碳原子可具有与一种或更多种单宁中的第一单宁分子的第一化学键和与(a)第一单宁分子,(b)一种或更多种单宁的第二单宁分子,或(c)至少一

个醛官能团的氧原子的第二化学键。

具体实施方案

[0007] 已令人惊奇地且预料不到地发现,可使用含有一种或更多种单宁,一种或更多种多官能醛化合物,和任选地一种或更多种碱性化合物的粘合剂组合物,生产具有可接受性能的木质纤维素基和/或纤维基复合产品,且不需要甲醛基粘合剂或者不需要与事先要求的一样多的醛基粘合剂。换句话说,可单独使用含有一种或更多种单宁,和一种或更多种多官能醛的粘合剂组合物,生产复合产品,或者可将其与一种或更多种醛基粘合剂结合,提供含有与以前的醛基粘合剂相比较少醛化合物的粘合剂体系。

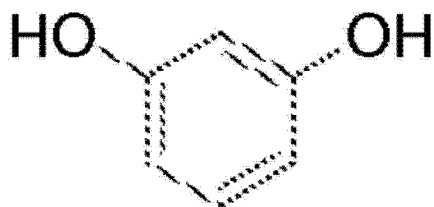
[0008] 本文中所使用的术语“单宁”是指可水解的单宁和缩合的单宁二者。正因为如此,该粘合剂组合物可包括可水解的单宁,缩合的单宁或者可水解的单宁和缩合的单宁的组合。合适的单宁可由其衍生的灌木和/或树木的示意性种属可包括,但不限于,合金欢属,栗属, *Vachellia*, *Senegalia*, 榄仁树属,叶下珠属,云石属,栎属,红坚木,铁杉属,漆树属,胡桃属,山核桃属,和松属,或其任何组合。在另一实例中,合适的单宁可由其衍生的种属可包括,但不限于,红坚木,合金欢属或其组合。在另一实例中,合适的单宁可由其衍生的种属可包括,但不限于,松属,山核桃属或其组合。

[0009] 可水解的单宁是简单的酚类,例如邻苯三酚和鞣花酸,以及糖,例如葡萄糖与没食子酸和二没食子酸的酯的混合物。示意性的可水解的单宁可包括,但不限于,从欧洲栗,(例如,栗子),榄仁树属和叶下珠属(例如,余甘子树种),卷果云实(例如,鞣料芸实荚),刺云实,(例如,秘鲁树荚),角豆树,橡碗,和栎属(例如,橡树)中回收的提取物。缩合的单宁是通过缩合黄烷类形成的聚合物。缩合的单宁可以是直链或支链的分子。示意性的缩合的单宁可包括,但不限于,黑荆树(例如,金合欢树或荆树的树皮提取物),红坚木(例如,白雀树木提取物),铁杉属(例如,铁杉树皮提取物),漆树属(例如,漆树提取物),胡桃属(例如,胡桃木), *Carya illinoensis*(例如,美洲山核桃),和松属(例如, *Radiata pine*, *Maritime pine*, 树皮提取物种)。

[0010] 缩合的单宁包括约 70wt% - 约 80wt% 的活性酚类成分(“单宁部分”),和其余成分(“非单宁部分”)可包括,但不限于,碳水化合物,水解胶体胶料(hydrocolloidgum),和氨基和/或亚氨基酸馏分。缩合的单宁可以按照回收时的状态使用或者从有机物中提取或者可纯化缩合的单宁到例如大于或等于约 95wt% 的活性酚类成分。可使用非常明确的工艺,由起始材料,例如树和/或灌木提取可水解的单宁和缩合的单宁。在 *Handbook of Adhesive Technology*, 第 2 版, CRC Press, 2003, 第 27 章, “Natural Phenolic Adhesives I: Tannin” 中和在 *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, 2008, 第 8 章, “Tannins: Major Sources, Properties and Applications” 中讨论并描述了单宁的更详细的讨论。

[0011] 缩合的单宁可分类或分组成两种主要的类别之一,亦即,含有间苯二酚单元的那些,和含有间苯三酚单元的那些。示意性的含间苯二酚单元的单宁包括,但不限于,黑荆树单宁和白雀树单宁。间苯二酚单元可用下式 I 表示。

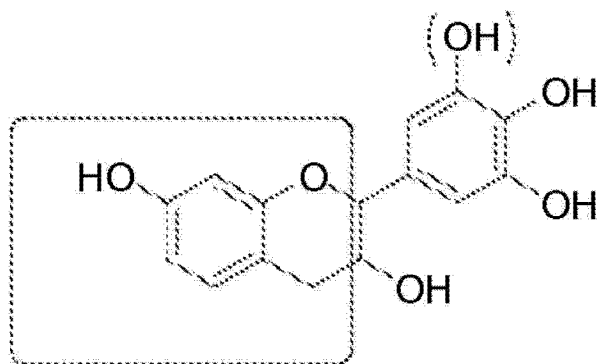
[0012]



式 I

[0013] 在下式 II 中,在覆盖黑荆树和白雀树单宁的单元结构的方框内示出了间苯二酚基。为了简单起见,黑荆树和白雀树单宁的结构用它们的类黄酮单元结构表示。

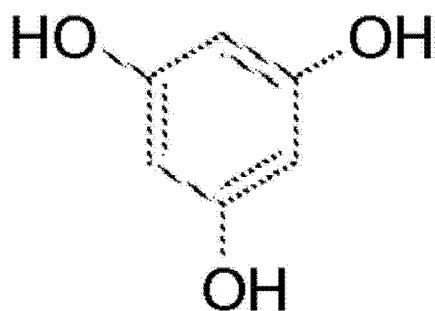
[0014]



式 II

[0015] 示意性的含间苯三酚单元的单宁包括,但不限于,美洲山核桃单宁和松树单宁。间苯三酚单元可用下式 III 表示。

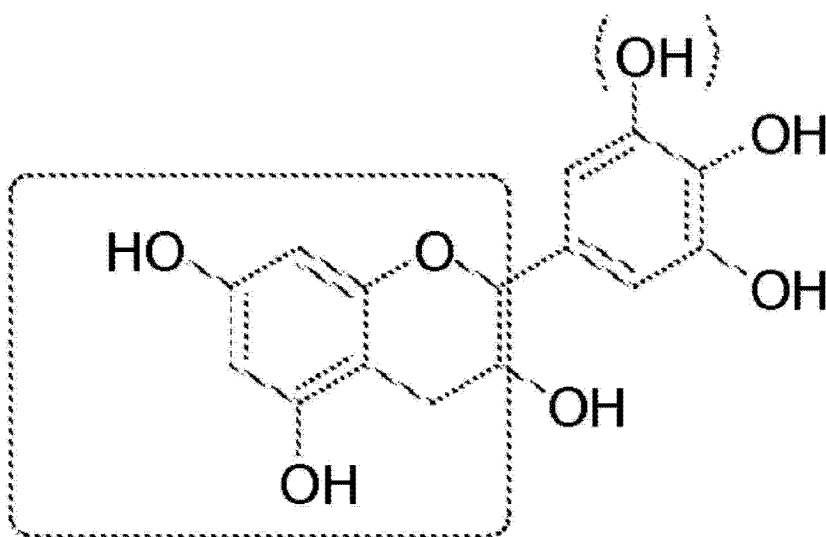
[0016]



式 III

[0017] 在下式 IV 中,在覆盖美洲山核桃和松树单宁的单元结构的方框内示出了间苯三酚单元。为了简单起见,美洲山核桃和松树单宁的结构用它们的类黄酮单元结构表示。

[0018]



式 IV

[0019] 已知间苯三酚的反应性高于间苯二酚。正因为如此,含间苯三酚单元的单宁的反应性高于含间苯二酚单元的单宁。

[0020] 若该粘合剂组合物包括可水解的单宁和缩合的单宁的混合物,则可相对于彼此,使用任何比例。例如,含可水解的单宁和缩合的单宁二者的粘合剂组合物可具有范围为约 1wt% - 约 99wt% 的缩合的单宁浓度,基于可水解的单宁和缩合的单宁的结合重量。在另一实例中,含可水解的单宁和缩合的单宁二者的粘合剂组合物可具有大于或等于约 50wt%, 大于或等于约 55wt%, 大于或等于约 60wt%, 大于或等于约 70wt%, 大于或等于约 75wt%, 大于或等于约 80wt%, 大于或等于约 85wt%, 大于或等于约 90wt%, 大于或等于约 95wt%, 或大于或等于约 97wt% 的缩合的单宁的浓度。

[0021] 单宁可具有酸性 pH。例如,单宁的 pH 范围可以从低至约 3, 约 3.5, 或约 4 到高至约 5, 约 5.5, 或约 6。单宁可具有在合适的条件下可与醛反应的间苯二酚或间苯三酚官能团。合适的可商购的单宁可包括,但不限于,黑荆树单宁和白雀树单宁。其他合适的单宁可包括松树单宁和美洲山核桃单宁。

[0022] 若该粘合剂组合物包括两种或更多种不同的单宁,则两种或更多种单宁可具有间苯二酚单元或间苯三酚单元。例如,该粘合剂组合物可包括各自含间苯二酚单元的两种不同的单宁,例如,白雀树单宁和黑荆树单宁。在另一实例中,该粘合剂组合物可包括两种不同的单宁,其中第一单宁包括间苯二酚单元,例如,黑荆树单宁,和第二单宁包括间苯三酚单元,例如,松树单宁。在另一实例中,该粘合剂组合物可包括各自含间苯三酚单元的两种不同的单宁,例如,松树单宁和美洲山核桃单宁。

[0023] 若该粘合剂组合物包括两种不同单宁的混合物,则这两种单宁可以相对于彼此,以任何比例存在。例如,含第一单宁和第二单宁的粘合剂组合物(其中第一和第二单宁彼此不同)可具有范围为约 1wt% - 约 99wt% 的第一单宁和相对地约 99wt% - 约 1wt% 第二单宁的浓度,基于第一和第二单宁的结合重量。在另一实例中,在含第一和第二单宁的粘合剂组合物内第一单宁的用量范围可以从低至约 5wt%, 约 10wt%, 约 15wt%, 约 20wt%, 约 25wt%, 约 30wt%, 约 35wt%, 约 40wt%, 或约 45wt% 到高至约 60wt%, 约 65wt%, 约 70wt%, 约 75wt%, 约 80wt%, 约 85wt%, 约 90wt%, 或约 95wt%, 基于第一和第二单宁的结合重量。该粘合剂组合物可包括具有以任何所需用量存在的不同单宁的任何数量的不同单

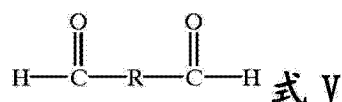
宁。

[0024] 本文中所使用的术语“多官能醛化合物”和“多官能醛”可互换使用且是指具有至少两个官能团的化合物,其中至少一个官能团是醛基。例如,多官能醛可包括两个或更多个醛官能团。在另一实例中,多官能醛可包括至少一个醛官能团和除了醛官能团以外的至少一个官能团。本文中所使用的术语“官能团”是指在多官能醛化合物内的反应性基团,且可包括,但不限于,醛基,羧酸基,酯基,酰胺基,亚胺基,环氧基,吡啶基,吡丁啶鎓基(azetidinium)和羟基。

[0025] 多官能醛化合物可包括三个或更多个碳原子且可具有两个或更多个醛官能团。例如,多官能醛化合物可包括 3,4,5,6 或更多个碳原子,且具有两个或更多个醛官能团。多官能醛可包括两个或更多个碳原子且具有至少一个醛官能团和除了醛官能团以外的至少一个官能团,例如羧酸基,酯基,酰胺基,亚胺基,环氧基,吡啶基,吡丁啶鎓基和 / 或羟基。例如,多官能醛可包括 2,3,4,5,6 或更多个碳原子,且具有至少一个醛官能团和除了醛官能团以外的至少一个官能团,例如羧酸基,酯基,酰胺基,亚胺基,环氧基,吡啶基,吡丁啶鎓基和 / 或羟基。

[0026] 具有两个醛官能团(-CHO)的合适的双官能或二官能醛可用下式 V 表示:

[0027]



[0028] 其中 R 是具有 1-12 个碳原子的二价脂族,脂环族,芳族或杂环基。示意性的多官能醛可包括,但不限于,丙二醛,丁二醛,戊二醛,2-羟基戊二醛,β-甲基戊二醛,己二醛,多聚乙醛,辛二醛,马来醛,富马醛,癸二醛,邻苯二甲醛,间苯二甲醛,对苯二甲醛,环取代的芳醛,或其任何结合物或混合物。

[0029] 含醛基和除了醛基以外的至少一个官能团的合适的多官能醛可包括,但不限于,乙醛酸,乙醛酸酯,乙醛酸酰胺,5-(羟甲基)糠醛或其任何结合物或其任何混合物。在乙醛酸内的醛基例如通常不以溶液或固体形式观察到。正因为如此,对于多官能醛,例如具有醛基和羧酸基的乙醛酸来说,醛基常常可以以水合物形式存在且可用化学式 $(\text{HO})_2\text{CHCO}_2\text{H}$ 表示。换句话说,可使用特定化合物的任何形式或衍生物,制备本文中讨论并描述的粘合剂组合物。例如,在乙醛酸的上下文中,可结合乙醛酸,一水合乙醛酸和 / 或乙醛酸酯与单宁,生产粘合剂组合物。

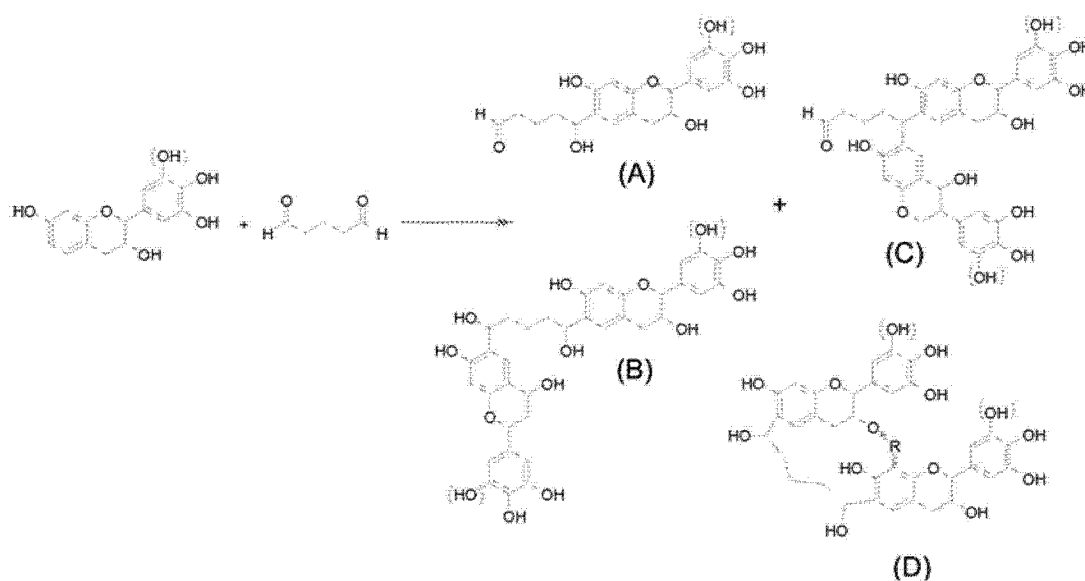
[0030] 通过至少部分固化该粘合剂组合物,在多官能醛化合物中至少一个醛官能团内的碳原子可与单宁键合。本文中所使用的术语“固化”,“已固化的”和类似术语拟指在该粘合剂组合物内出现的结构和 / 或形貌变化,当它固化,引起共价化学反应(交联),离子相互作用或簇聚(clustering),对基底改进的粘合,相转移或反转和 / 或氢键合时。本文中所使用的措辞“至少部分固化”,“至少部分固化的”和类似术语拟指已经经历了至少某些共价化学反应(交联),离子相互作用或簇聚,对基底改进的粘合,相转移或反转和 / 或氢键合,但也可以能够经历额外的共价化学反应(交联),离子相互作用或簇聚,对基底改进的粘合,相转移或反转和 / 或氢键合的粘合剂组合物。

[0031] 在已固化的粘合剂组合物内多官能醛化合物中至少一个醛官能团内的碳原子可具有与一种或更多种单宁内的第一单宁分子的第一化学键。在已固化的粘合剂组合物内多

官能醛化合物中至少一个醛官能团内的碳原子也可具有与 (1) 第一单宁分子, (2) 一种或更多种单宁内的第二单宁分子, 或 (3) 至少一个醛官能团的氧原子的第二化学键。例如, 多官能醛化合物中至少一个醛官能团内的碳原子与一种或更多种单宁内的第一单宁分子可形成第一和第二化学键, 当该粘合剂组合物至少部分固化时。在另一实例中, 多官能醛化合物中至少一个醛官能团内的碳原子可与一种或更多种单宁内的第一单宁分子形成第一化学键和与一种或更多种单宁内的第二单宁分子形成第二化学键, 当该粘合剂组合物至少部分固化时。在另一实例中, 多官能醛化合物中至少一个醛官能团内的碳原子可与一种或更多种单宁内的第一单宁分子形成第一化学键且可具有或者维持对至少一个醛官能团中氧原子的第二化学键。用另一方式表述, 在已固化的粘合剂组合物内, 多官能醛化合物中至少一个醛官能团内的碳原子可具有与一种或更多种单宁内的第一单宁分子的第一化学键和与第一单宁分子、一种或更多种单宁内的第二单宁分子或者至少一个醛官能团中的氧原子的第二化学键。

[0032] 以下在流程图 I 中示出了戊二醛和含间苯二酚单元的单宁, 例如, 黑荆树单宁或白雀树单宁的一些示意性反应产物 (A, B, C, D)。为了简单起见, 用其类黄酮单元结构表示单宁。在标记为 D 的产物中所示的 R 可以是一个或多个类黄酮单元或可将单宁中两个类黄酮单元连接在一起的其他官能团。

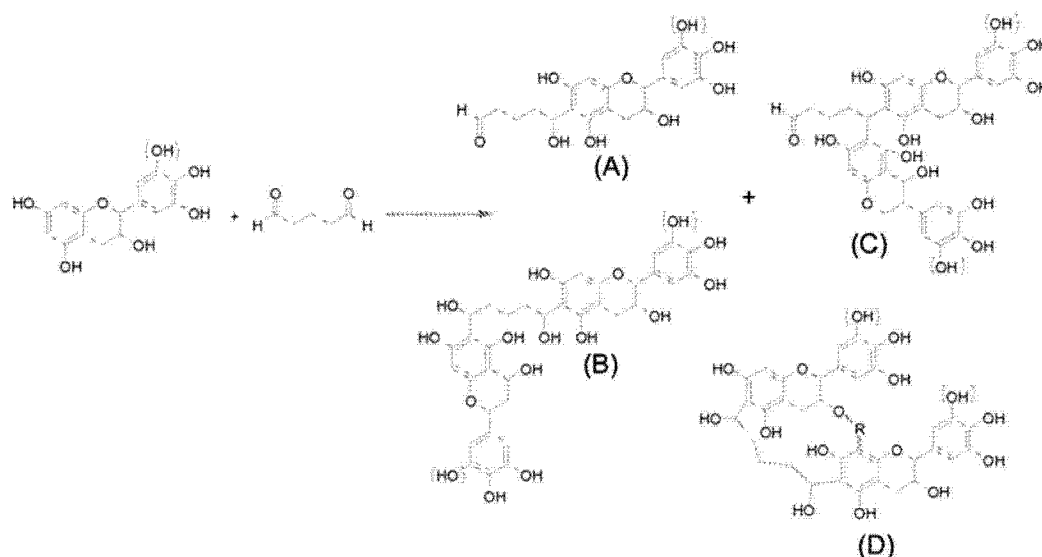
[0033]



流程图 I

[0034] 以下在流程图 II 中示出了戊二醛和含间苯三酚单元的单宁, 例如, 美洲山核桃单宁或松树单宁的一些示意性反应产物 (A, B, C, D)。为了简单起见, 用其类黄酮单元结构表示单宁。在标记为 D 的产物中所示的 R 可以是一个或多个类黄酮单元或可将单宁中两个类黄酮单元连接在一起的其他官能团。

[0035]



流程图 II

[0036] 正如流程图 I 和 II 二者所示的,对于产物 A 和 B 来说,至少一个醛基中的碳原子可与第一单宁形成第一化学键和与醛基中的氧原子形成第二化学键。还如流程图 I 和 II 所示,对于反应产物 C 来说,至少一个醛基中的碳原子可与第一单宁形成第一化学键和与第二单宁形成第二化学键。对于流程图 I 和 II 中所示的反应产物 D 来说,至少一个醛基中的碳原子可与第一单宁形成第一化学键和与该第一单宁形成第二化学键。在不希望束缚于理论的情况下,认为多官能醛中至少一个醛官能团内的碳原子与相同单宁分子形成第一化学键和第二化学键的可能性增加,当类黄酮单元的数量增加时。单宁可包括多个类黄酮单元,例如,2-11,和类黄酮单元的数量越大,则醛基中的碳原子可与相同单宁形成第一和第二化学键的可能性越大。

[0037] 碱性化合物可以是或者包括能增加含单宁和多官能醛的粘合剂组合物 pH 的任何化合物或化合物的结合物。合适的碱或碱性化合物可包括,但不限于,氢氧化物,碳酸盐,氧化物,叔胺,酰胺,或其任何结合物或其任何混合物。示意性的氢氧化物可包括,但不限于,氢氧化钠,氢氧化钾,氢氧化锂,氢氧化铯,氢氧化钡,氢氧化钙,氢氧化镁,氢氧化铝,或其任何结合物或其任何混合物。示意性碳酸盐可包括,但不限于,碳酸钠,碳酸氢钠,碳酸钾,碳酸铵,或其任何结合物或其任何混合物。示意性的胺可包括三甲胺,三乙胺,三乙醇胺,N,N-二异丙基乙胺(Hunig 碱),吡啶,4-二甲基氨基吡啶(DMAP),1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO),或其任何结合物或其任何混合物。

[0038] 在至少一个具体的实施方案中,碱性化合物可以不含任何含氨基的化合物。示意性的含氨基的化合物可包括,但不限于,氨,胺或酰胺。正因为如此,在至少一个实例中,该粘合剂组合物可以不含或基本上不含任何氨基化合物。本文中所使用的术语“基本上不含任何氨基化合物”是指该粘合剂组合物不包括或含有任何故意添加的氨,胺或酰胺。用另一种方式表述,术语“基本上不含氨基化合物”是指该粘合剂组合物不含氨基化合物,但可包括以杂质形式存在的氨基化合物。正因为如此,术语“基本上不含氨基化合物”可以是指存在小于 5wt%,小于 4wt%,小于 3wt%,小于 2wt%,小于 1wt%,小于 0.5wt%,小于 0.1wt%,或小于 0.05wt%的氨基化合物,基于该粘合剂组合物的总重量。另外,由于多官能醛化合物中至少一个醛官能团内的碳原子可键合到一种或更多种单宁或一种单宁和一个

氧原子上,因此,在该粘合剂组合物内多官能醛化合物中至少一个醛官能团内的碳原子可以不含与氮原子的任何化学键。换句话说,该粘合剂组合物可以不含键合到多官能化合物中至少一个醛官能团内碳原子上的氮原子。

[0039] 该粘合剂组合物可包括足量的碱性化合物,以提供 pH 范围为约 4- 约 14 的粘合剂组合物。例如,该粘合剂组合物的 pH 可以是从小于约 4,约 5,约 6,约 7,或约 8 到高至约 9,约 10,约 11,或约 12。在至少一个其他实施方案中,该粘合剂组合物的 pH 可以是大于或等于约 7。在另一实例中,该粘合剂组合物的 pH 可以是至少 4,至少 4.5,至少 5,至少 5.5,至少 6,至少 6.5,至少 7,至少 7.5,至少 8,至少 8.5,至少 9,至少 9.5,至少 10,至少 10.5,至少 11,至少 11.5,或至少 12。在另一实例中,该粘合剂组合物的 pH 可以是小于 12,小于 11.5,小于 11,小于 10.5,小于 10,小于 9.5,小于 9,小于 8.5,小于 8,小于 7.5,小于 7,小于 6.5,小于 6,小于 5.5,小于 5,或小于 4.5。在另一实例中,该粘合剂组合物的 pH 可以是约 2- 约 5,约 3- 约 6,约 4- 约 7,约 5- 约 8,约 6- 约 9,约 7- 约 10,约 8- 约 11,约 9- 约 12,约 8- 约 12,约 7- 约 11,或约 7- 约 12。该碱性化合物可以是水溶液。例如,该碱性化合物可以是 50wt% 的氢氧化钠水溶液。

[0040] 在一个或更多个实施方案中,该粘合剂组合物的 pH 可以是小于 2。例如,可结合一种或更多种碱性化合物与该粘合剂组合物,提供 pH 小于或等于约 2 的粘合剂组合物。在另一实例中,该粘合剂组合物的 pH 可以是小于 2,小于 1.9,小于 1.8,小于 1.7,小于 1.6,小于 1.5,小于 1.4,小于 1.3,小于 1.2,小于 1.1,小于 1,小于 0.9,小于 0.8,小于 0.7,小于 0.6,或小于 0.5。例如,该粘合剂组合物的 pH 可以是约 0.3- 约 2,约 0.4- 约 1.9,约 0.5- 约 1.8,约 0.6- 约 1.7,约 0.7- 约 1.6,约 0.8- 约 1.5,约 0.7- 约 1.4,约 0.6- 约 1.3,约 0.5- 约 1.2,或约 0.4- 约 1.1。可与粘合剂组合物结合,以降低其 pH 的合适的酸化合物可包括,但不限于,盐酸,硫酸,硝酸,氢溴酸,氢碘酸,高氯酸,磷酸,甲磺酸,对甲苯磺酸,氨基磺酸,与二元醇或多元醇螯合的硼酸,草酸,柠檬酸,其任何结合物或其任何混合物。

[0041] 可混合,共混或在其他情况下彼此结合一种或更多种单宁,一种或更多种多官能醛,和一种或更多种碱性化合物,生产粘合剂组合物。单宁和多官能醛当彼此结合生产粘合剂组合物时,可彼此交联,形成至少部分固化的粘合剂组合物。类似地,单宁和多官能醛当在碱性化合物存在下彼此结合时,可彼此交联,形成至少部分固化的粘合剂组合物。例如,当至少部分固化粘合剂组合物时,在多官能醛化合物内至少一个醛官能团中的碳原子可与单宁键合。

[0042] 正如以下更加详细地讨论的,可施加该粘合剂组合物到多个基底,例如颗粒粒状物,纤维和 / 或胶合板上,并至少部分固化,生产产品。可在室内温度和压力下或者在升高的温度和 / 或压力下发生粘合剂组合物内单宁和多官能醛之间的交联反应。施加热量和 / 或压力可加速该粘合剂组合物的交联或者固化。固化该粘合剂组合物的合适温度范围可以是从小于约 20°C,约 30°C,或约 40°C 到高至约 150°C,约 200°C,约 250°C,或约 300°C。可以压制与该粘合剂组合物结合的复合材料,例如木材颗粒和 / 或纤维,形成与在其他情况下在没有施加的压力下生产的产品相比,更加紧凑或致密的产品。固化施加到复合材料上的该粘合剂组合物的合适压力可以是从小于约 101kPa,约 1MPa,或约 2MPa 到高至约 5MPa,约 7MPa,约 10MPa,或约 14MPa。

[0043] 可相对于彼此,在宽泛变化的用量内彼此结合单宁和多官能醛,生产本文中讨论

并描述的粘合剂组合物。例如,该粘合剂组合物可包括用量从低至约 60wt%,约 70wt%,或约 80wt%到高至约 85wt%,约 90wt%,约 95wt%,或约 99wt%的单宁,基于单宁和多官能醛的结合重量。在另一实例中,该粘合剂组合物可包括用量约 75wt% - 约 98wt%,约 80wt% - 约 97wt%,约 82wt% - 约 95wt%,约 85wt% - 约 92wt%,或约 87wt% - 约 90wt%的单宁,基于单宁和多官能醛的结合重量。在另一实例中,该粘合剂组合物可包括用量从低至约 1wt%,约 3wt%,约 5wt%或约 10wt%到高至约 15wt%,约 25wt%,约 35wt%,或约 40wt%的多官能醛,基于单宁和多官能醛的结合重量。在又一实例中,该粘合剂组合物可包括用量约 2wt% - 约 22wt%,约 4wt% - 约 20wt%,约 6wt% - 约 18wt%,约 8wt% - 约 16wt%,或约 10wt% - 约 14wt%的多官能醛,基于单宁和多官能醛的结合重量。在另一实例中,该粘合剂组合物可包括约 80wt% - 约 95wt%的单宁和约 5wt% - 约 20wt%的多官能醛,基于单宁和多官能醛的结合重量。在再一实例中,该粘合剂组合物可包括约 85wt% - 约 90wt%的单宁和约 10wt% - 约 15wt%的多官能醛。在又一实例中,该粘合剂组合物可分别包括约 86wt%,约 87wt%,约 88wt%,约 89wt%,或约 90wt%的单宁和约 14wt%,约 13wt%,约 12wt%,约 11wt%,或约 10wt%多官能醛,基于单宁和多官能醛的结合重量。在另一实例中,单宁在粘合剂组合物内的存在量为约 60wt% - 约 99wt%,或约 80wt% - 约 95wt%,或约 85wt% - 约 91wt%,基于单宁和多官能醛的结合重量。在该粘合剂组合物内碱性化合物的用量可以足以调节结合的单宁和多官能醛的 pH,如上所述,所述 pH 可以是约 4- 约 14。在另一实例中,在粘合剂组合物内的酸化合物的用量可以足以调节结合的单宁和多官能醛的 pH,如上所述,所述 pH 可以是小于或等于约 2。

[0044] 可在液体介质内结合单宁,多官能醛,和 / 或碱性化合物。例如,可独立地结合单宁,多官能醛,和 / 或碱性化合物与液体介质,然后与彼此结合,生产粘合剂组合物。在另一实例中,可彼此结合单宁,多官能醛,和碱性化合物,生产粘合剂组合物,然后可添加液体介质到该粘合剂组合物中。示意性的液体介质可包括,但不限于,水,醇,二元醇,乙腈,二甲亚砜,N,N-二甲基甲酰胺,N-甲基吡咯烷酮,其任何结合物或其任何混合物。合适的醇可包括,但不限于,甲醇,乙醇,丙醇,异丙醇,丁醇,其任何结合物或其任何混合物。合适的二元醇可包括,但不限于,乙二醇,丙二醇或其组合。

[0045] 与液体介质结合的单宁,多官能醛,和 / 或碱性化合物可具有范围为约 1wt% - 约 99wt%的总固体浓度。例如,与液体介质结合的单宁可具有从低至约 5wt%,约 10wt%,约 15wt%,或约 20wt%到高至约 40wt%,约 50wt%,约 60wt%,约 70wt%,或约 80wt%的固体浓度,基于单宁和液体介质的结合重量。类似地,与液体介质结合的多官能醛化合物可具有从低至约 5wt%,约 10wt%,约 15wt%,或约 20wt%到高至约 40wt%,约 50wt%,约 60wt%,约 70wt%,或约 80wt%的固体浓度,基于多官能醛化合物和液体介质的结合重量。类似地,与液体介质结合的碱性化合物也可具有从低至约 5wt%,约 10wt%,约 15wt%,或约 20wt%到高至约 40wt%,约 50wt%,约 60wt%,约 70wt%,或约 80wt%的固体浓度,基于碱性化合物和液体介质的结合重量。在至少一个实例中,单宁,多官能醛,和碱性化合物各自可与水结合,形成含水混合物,然后可结合这些含水混合物,生产粘合剂组合物。例如,可彼此结合单宁,多官能醛,和碱性化合物的 50%水溶液,生产粘合剂组合物。在另一实例中,任何一种或更多种单宁,多官能醛化合物,和碱性化合物可以是含固量为约 1wt% - 约 99wt%,约 1wt% - 约 95wt%,约 1wt% - 约 90wt%,约 1wt% - 约 80wt%,约 1wt% - 约 70wt%,约

5wt% - 约 60wt%, 约 10wt% - 约 50wt%, 约 20wt% - 约 60wt%, 或约 30wt% - 约 50wt% 的水溶液。

[0046] 正如本领域技术人员所理解的, 当与液体介质结合时, 本文中所使用的单宁, 多官能醛, 和碱性化合物的含固量可通过测定加热小的样品, 例如 1-5g 单宁 / 液体介质, 多官能醛 / 液体介质, 或碱化合物 / 液体介质到合适的温度, 例如 125°C 和足以除去该液体的时间时的重量损失来测量。通过测量加热之前和之后样品的重量, 可直接计算或者在其他情况下估计样品内的固体百分比。

[0047] 除了单宁, 多官能醛, 和碱性化合物, 和任选的液体介质以外, 该粘合剂组合物也可包括一种或更多种添加剂。可结合该添加剂与单宁, 多官能醛, 碱性化合物, 已经含有结合的单宁和多官能醛与碱性化合物的粘合剂组合物, 其任何结合物或其任何混合物。示意性的添加剂可包括, 但不限于, 蜡或其他疏水添加剂, 水, 填料材料, 增量剂, 表面活性剂, 剥离剂, 染料, 阻燃剂, 甲醛清除剂, 杀生物剂, 其任何结合物或其任何混合物。对于复合木材产品, 例如层压板来说, 合适的填料材料可包括, 但不限于, 粉碎的美洲山核桃和 / 或胡桃壳, 和合适的增量剂可包括例如小麦粉。若该粘合剂组合物包括额外的添加剂, 则每一添加剂的用量可以是低至约 0.01wt%, 约 0.1wt%, 约 1wt%, 或约 5wt% 到高至 20wt%, 约 30wt%, 约 40wt%, 或约 50wt%, 基于单宁和多官能醛的结合重量。例如, 若粘合剂组合物包括额外的添加剂, 则每一添加剂的用量可以是约 0.01wt% - 约 5wt%, 约 1wt% - 约 10wt%, 约 5wt% - 约 40wt%, 约 0.01wt% - 约 50wt%, 约 2wt% - 约 20wt%, 约 15wt% - 约 45wt%, 或约 1wt% - 约 15wt%, 基于单宁和多官能醛的结合重量。

[0048] 正如以上讨论和描述的, 多官能醛化合物和单宁当接触时可以开始彼此交联。在碱或碱性条件下更加快速的发生交联反应。如上所述, 该粘合剂组合物的 pH 可以小于 2 或者为约 4- 约 14。交联引起单宁和多官能醛的混合物增稠或胶凝。交联反应发生时的速度可影响常常所称的粘合剂组合物的“适用期”或“货架期”。当单宁和多官能醛之间的交联反应进展时, 粘合剂组合物的粘度增加。取决于粘合剂组合物特定的用途或应用, 可增加粘合剂组合物的粘度到它可能不再有效或有力地施加到例如木材复合材料或纤维复合材料上的点。当粘合剂组合物的粘度增加引起粘合剂组合物对于使用来说太稠时, 已经超过了该粘合剂可用的适用期。该粘合剂组合物的粘度可以是低至约 100 厘泊 (“cP”), 约 500cP, 约 1,000cP, 或约 1,500cP 到高至约 3,000cP, 约 5,000cP, 约 8,500cP, 或约 10,000cP。优选地, 该粘合剂组合物的粘度小于约 10,000cP, 小于约 8,000cP, 小于约 6,500cP, 或小于约 5,000cP。可使用 Brookfield 粘度计, 在 25°C 的温度下测定粘合剂组合物的粘度。

[0049] 该粘合剂组合物长的适用期可以是有益的; 然而, 数量级为数秒或者仅仅数分钟的适用期可以超过可接受的程度。例如, 以上和在本文中别处讨论并描述的粘合剂组合物的适用期可以是约 30 秒, 约 45 秒, 约 1 分钟, 约 2 分钟, 约 3 分钟, 约 4 分钟, 约 5 分钟, 约 7 分钟, 约 10 分钟, 约 15 分钟, 约 20 分钟, 约 30 分钟, 或更大。可视需要延长粘合剂组合物的适用期。延长粘合剂组合物的适用期可允许在生产产品, 例如复合木材产品和 / 或复合纤维产品过程中, 可能潜在地遇到的工艺扰乱 (process upset)。在另一实例中, 延长粘合剂组合物的适用期可允许该粘合剂组合物的异地生产。换句话说, 若粘合剂组合物的适用期足够长, 则可在一个设施处生产粘合剂组合物并运输到使用该粘合剂组合物生产一种或更多种产品, 例如复合木材产品和 / 或复合纤维产品的另一设施处。

[0050] 减少或防止粘合剂组合体内单宁和多官能醛之间交联反应的一种方式可以是降低粘合剂组合体的温度。例如可降低粘合剂组合体的温度到小于或等于约 20℃, 小于或等于约 15℃, 小于或等于约 10℃, 小于或等于约 5℃, 或小于或等于约 0℃。

[0051] 减少或防止粘合剂组合体内单宁和多官能醛之间交联反应的另一方式可包括包封单宁, 多官能醛, 和若存在的话, 碱性化合物中的一种, 两种, 或所有这三种。例如, 多官能醛可容纳在胶囊或其他密闭的壳或容器内, 以抑制或防止当与单宁结合时直接接触。在另一实例中, 碱性化合物可容纳在多个胶囊或其他密闭的壳或容器内, 它可允许彼此接触的单宁和多官能醛的 pH 低于约 7 或低于约 6。如上所述, 当单宁和多官能醛的 pH 小于 7, 例如 pH 约 2- 约 6 时, 可减慢、防止、降低或在其他情况下抑制交联反应。

[0052] 胶囊可破裂、爆裂或断裂或在其他情况下允许在其内包含的化合物在所需的时间处或者所需的时间之后逸出。例如, 施加到木材复合材料和 / 或复合纤维 (粘合剂组合体施加到其上) 上的压力和 / 或热量可引起胶囊断裂, 从而释放在胶囊内包含的化合物, 并允许在多官能醛和单宁之间发生交联反应。

[0053] 胶囊若用于包封单宁, 多官能醛, 和 / 或碱性化合物的话, 则它可以是微胶囊。微胶囊可具有范围为约 0.25 μm - 约 1,000 μm 的平均截面尺寸。例如, 微胶囊的平均截面尺寸范围可以从低至约 1 μm , 约 5 μm , 或约 10 μm 到高至约 100 μm , 约 200 μm , 约 400 μm , 或约 600 μm 。胶囊若用于包封单宁, 多官能醛, 和 / 或碱性化合物的话, 则它可以是大胶囊。大胶囊可以具有范围为约 1,000 μm - 约 10,000 μm 的平均截面尺寸。例如, 大胶囊的平均截面尺寸范围可以从低至约 1,000 μm , 约 1,500 μm , 或约 2,000 μm 到高至约 5,000 μm , 约 7,000 μm , 或约 9,000 μm 。在美国专利 Nos. : 4,536,524 ; 5,435,376 ; 5,532,293 ; 5,709,340 ; 5,911,923 ; 5,919,407 ; 5,919,557 ; 6,004,417 ; 6,084,010 ; 6,592,990 ; 6,703,127 ; 6,835,334 ; 7,286,279 ; 7,300,530 ; 7,309,500 ; 7,323,039 ; 7,344,705 ; 7,376,344 ; 7,550,200 中讨论并描述了包封各种化合物的技术。

[0054] 胶囊的制备可包括, 但不限于, 界面聚合, 相分离工艺, 或凝聚工艺。包封方法也可包括在含水介质内溶解的荷负电的羧基取代的直链脂族烃聚电解质材料存在下进行的在含水介质内的反应, 或者在阿拉伯胶存在下的反应, 或者在阴离子聚电解质和酸的铵盐存在下的反应。

[0055] 许多专利讨论并描述了使用各种包封材料, 包封各种化合物可使用的各种技术。例如, 美国专利 No. 7,323,039 公开了使用在水中干燥的方法, 制备核 / 壳微球的乳液方法, 之后从乳液中通过离心、过滤或筛选, 回收微球。美国专利 No. 7,286,279 公开了在含聚合物前体, 例如单体, 扩链剂或低聚物的溶液内制备的微胶囊化方法与组合物; 在氟化溶剂内乳化该前体, 和通过聚合 / 交联前体, 其中包括界面和 / 或原位聚合 / 交联, 硬化乳液, 从而形成微粒。美国专利 No. 7,376,344 公开了热敏包封。美国专利 No. 7,344,705 公开了使用热膨胀工艺, 制备低密度微球, 其中该微球包括生物相容的合成聚合物或共聚物。美国专利 Nos. 7,309,500 和 7,368,130 公开了形成微粒的方法, 其中壳聚糖, 明胶, 亲水聚合物, 例如聚乙烯醇, 蛋白质, 肽类, 或其他材料的液滴可引入到互不混溶的溶剂内, 在硬化之前, 防止它们凝聚, 任选地用交联剂处理凝胶化的微粒, 改性它们的机械性能。美国专利 No. 7,374,782 公开了在允许水可溶的聚合物从与疏水表面接触的蛋白质中除去水的条件下, 生产与水可溶的聚合物混合的大分子, 例如蛋白质的微球。美国专利 No. 7,297,404 公

开了凝聚微胶囊化,接着相分离和交联。美国专利 No. 7, 375, 070 公开了外壁含水可溶聚合物或聚合物混合物以及酶的微胶囊化颗粒。美国专利 No. 7, 294, 678 公开了在阻挡材料涂层内微胶囊化的聚氧化脲或聚氧化脲分散体,之后将其配混到橡胶混合物内,防止与橡胶颗粒过早反应。美国专利 No. 7, 368, 613 公开了使用由蜡状塑料材料,例如聚乙烯醇,聚氨酯状物质或软明胶制造的胶囊材料的微胶囊化。美国专利 Nos. :4, 889, 877 ;4, 936, 916 ;和 5, 741, 592 也涉及微胶囊化。

[0056] 合适的胶囊或壳材料可以是或者包括许多不同材料中的任何一种或更多种。例如,胶囊或壳材料可包括天然聚合物,合成聚合物,合成弹性体和类似物。示意性的天然聚合物可包括,但不限于,羧甲基纤维素,玉米蛋白,乙酸邻苯二甲酸纤维素,硝基纤维素,乙基纤维素,丙基羟基纤维素,明胶,虫漆,阿拉伯胶,琥珀酰化明胶,淀粉,石蜡,树皮,蛋白质,甲基纤维素,硫酸盐木素 (kraft lignin),阿拉伯半乳聚糖,天然橡胶,其任何结合物或其任何混合物。示意性的合成聚合物可包括,但不限于,聚乙烯醇,聚偏氯乙烯,聚乙烯,聚氯乙烯,聚丙烯,聚丙烯酸酯,聚苯乙烯,聚丙烯腈,聚丙烯酰胺,氯化聚乙烯,聚醚,乙缩醛共聚物,聚酯,聚氨酯,聚酰胺,聚乙烯吡咯烷酮,聚脲,聚(对二甲苯),环氧树脂,聚甲基丙烯酸甲酯,乙烯-乙烯基树脂,聚羟乙基,乙酸酯共聚物,甲基丙烯酸酯,聚乙酸乙烯酯,或其任何结合物或混合物。示意性合成弹性体可包括,但不限于,聚丁二烯,丙烯腈,聚异戊二烯,腈类,新戊二烯,丁基橡胶,氯丁胶,聚硅氧烷,苯乙烯-丁二烯橡胶,hydrex rubber,硅橡胶,乙烯-丙烯-二烯烃三元共聚物,其任何结合物或其任何混合物。

[0057] 延迟粘合剂组合物适用期的另一方式可以用一种或更多种封端组分或封端剂封闭(block)多官能醛。封闭多官能醛可减少或抑制单宁和多官能醛之间的交联反应。正因为如此,可利用多官能醛的封闭,形成在粘合剂组合物固化之前,没有在显著的程度上交联的稳定粘合剂组合物。换句话说,通过封闭多官能醛,可抑制或减慢单宁和多官能醛之间的反应性,从而提供当发生交联反应时的控制。例如,可延迟交联反应,直到施加粘合剂组合物到多个颗粒,例如木材颗粒和/或纤维上,和可使封闭组分失活,例如通过热和/或压力除去,然后可引起单宁和多官能醛反应。

[0058] 在一个或更多个实施方案中,可封闭多官能醛。例如,多官能醛可与封闭组分反应,生产封闭的多官能醛。合适的封闭组分可包括,但不限于,脲,一种或更多种取代的脲(例如,二甲基脲),一种或更多种环脲(例如,亚乙基脲,取代的亚乙基脲,例如 4, 5-二羟基亚乙基脲,亚丙基脲,和取代的亚丙基脲,例如 4-羟基-5-甲基亚丙基脲),一种或更多种氨基甲酸酯(例如氨基甲酸异丙酯或氨基甲酸甲酯),一种或更多种二元醇(例如,乙二醇和二丙二醇),一种或更多种多元醇(例如含有至少三个羟基的多元醇,例如甘油),其任何结合物或其任何混合物。

[0059] 多官能醛和封闭组分,例如脲或环脲的反应可在约 25°C - 约 100°C 或约 40°C - 约 80°C 的温度下发生。一般地,反应物和所得封闭的多官能醛的 pH 可以从低至约 2.5, 约 3, 约 3.5, 或约 4 到高至约 7, 约 8, 约 9, 或约 10。在美国专利 Nos. :4, 695, 606 ;4, 625, 029 ;4, 656, 296 ;和 7, 807, 749 中可讨论并描述了制备封闭的多官能醛的额外的工艺条件和合适的封闭组分。

[0060] 应当注意,包封,冷却和/或添加封闭组分不是生产本文讨论并描述的粘合剂组合物必须的。可视需要使用包封,冷却和/或封闭组分,以延长本文讨论并描述的粘合剂组

合物的适用期。

[0061] 可使用该粘合剂组合物,制造,生产或在其他情况下制备各种产品。可施加该粘合剂组合物到多个基底上,在施加粘合剂组合物之前或之后,所述多个基底可形成为所需的形状,然后该粘合剂组合物可至少部分固化,以生产产品。

[0062] 基底可包括,但不限于,有机基基底,无机基基底,或其组合。合适的有机基基底可包括,但不限于,木质纤维素材料(含纤维素和木质素二者的基底),稻草,大麻,剑麻,棉杆,小麦,竹子,印度草,稻杆,香蕉叶,枸树(即,韧皮纤维),麻蕉叶,菠萝叶,细茎针草叶,来自龙舌兰科黄麻家族中晚芦荟属的纤维,盐水芦苇,棕榈叶,亚麻,粉碎的坚果壳,硬木,软木,循环的纤维板,例如高密度纤维板,中密度纤维板,低密度纤维板,定向刨花板,刨花板,动物纤维(例如,羊毛,毛发),循环纸产品(例如,新闻纸,纸板,谷物盒,和杂志),其任何结合物或其任何混合物。例如,有机基基底可以是或者包括木材,例如硬木,软木或其组合。示意性的木材类型可包括,但不限于,桉木,水曲柳,白杨,椴木,山毛榉,桦树,雪松,樱桃树,三叶杨,柏科树,榆树,杉树,橡胶树,朴树,山胡桃树,枫树,橡树,美洲山核桃,松树,白杨木,红杉,檫木,云杉,小无花果树,胡桃木和柳树。无机基纤维可包括,但不限于,塑料纤维(例如,聚丙烯纤维,聚乙烯纤维,聚氯乙烯纤维,聚酯纤维,聚酰胺纤维,聚丙烯腈纤维),玻璃纤维,玻璃棉,矿物纤维,矿棉,合成无机纤维(例如,芳族聚酰胺纤维,碳纤维),陶瓷纤维及其任何组合。可结合有机和无机基纤维,以提供纤维。

[0063] 基底可由其衍生的起始材料可通过各种方法,例如扭曲(hogging),粉碎,锤磨,撕裂,粉碎和/或压片,减少到合适的尺寸。合适的基底形式可包括,但不限于,碎片,纤维,刨花,锯屑或粉尘或类似物。基底的长度可以是低至约0.05mm,约0.1mm,约0.2mm至高至约1mm,约5mm,约10mm,约20mm,约30mm,约40mm,约50mm,或约100mm。

[0064] 使用该粘合剂组合物生产的示意性的复合木材产品或制品可包括,但不限于,刨花板,纤维板,例如中密度纤维板("MDF")和/或高密度纤维板("HDF"),层压板,例如硬木层压板和/或软木层压板,定向刨花板("OSB"),单板层积材("LVL"),贴板("LVB"),和类似物。

[0065] 含木材和含其他基底的产品的生产可包括接触多个基底与该粘合剂组合物,形成或产生混合物。该混合物也可称为“配料”,“共混的配料”或“树脂化的混合物”或“树脂化的配料”。可通过喷涂,涂布,混合,刷涂,降膜式涂布或幕涂机,浸涂,浸泡或类似方法,使该基底与该粘合剂组合物接触。在使多个基底与该粘合剂组合物接触之后,可至少部分固化该粘合剂组合物。至少部分固化该粘合剂组合物可包括施加热量和/或压力到其上。该粘合剂组合物也可至少部分在室内温度和压力下固化。与该粘合剂组合物接触的基底可形成为所需的形状,例如板,织造垫或非织造垫。该混合物可在部分固化该粘合剂组合物之前,之中和/或之后,形成为所需的形状。取决于特定的产品,该混合物或树脂化的配料可在该粘合剂组合物至少部分固化之前,之中和/或之后压制。例如,该混合物可固结或在其他情况下形成为所需的形状,视需要压制成特定的密度和厚度,并加热到至少部分固化该粘合剂组合物。在另一实例中,可通过模头(挤出工艺),挤出该混合物,并加热到至少部分固化该粘合剂组合物。

[0066] 在一个或更多个实施方案中,可在空气中加热该混合物。在一个或更多个实施方案中,可在惰性氛围,或基本上惰性的氛围,例如氮气中加热该混合物。若在基本上惰性的

氛围内加热该混合物,则氧气量可以是小于约 5mol%,小于约 3mol%,小于约 1mol%,小于约 0.5mol%,或小于约 0.1mol%的氧气。合适的惰性气体可包括,但不限于,氮气,氩气或其混合物。

[0067] 在一个或更多个实施方案中,可在生产复合产品的过程中施加压力。所施加的压力至少部分取决于特定的产品。例如,施加到刨花板工艺上的压力量可以是约 1MPa-约 5MPa 或约 2MPa-约 4MPa。在另一实例中,施加到 MDF 产品上的压力量可以是约 2MPa-约 14MPa 或约 2MPa-约 7MPa 或约 3MPa-约 6MPa。可加热该混合物,生产至少部分固化的产品的温度可以是低至约 100℃,约 125℃,约 150℃,或约 170℃到高至约 180℃,约 200℃,约 220℃,约 250℃,或约 300℃。可施加压力的时间长度范围可以是低至约 30 秒,约 1 分钟,约 3 分钟,约 5 分钟,或约 7 分钟到高至约 10 分钟,约 15 分钟,约 20 分钟,或约 30 分钟,这至少部分可取决于特定的产品和 / 或产品的特定的尺寸,例如厚度。

[0068] 对于木材基或含木材的产品,例如刨花板,纤维板,层压板,和定向刨花板来说,施加到纤维素材料上的粘合剂组合物量可以是低至约 3wt%,约 4wt%,约 5wt%或约 6wt%到高至约 10wt%,约 12wt%,约 15wt%,或约 20wt%,基于木材基或含木材的材料干重。例如,木材复合材料产品可含有约 5wt%-约 15wt%,约 8wt%-约 14wt%,约 10wt%-约 12wt%,或约 7wt%-约 10wt%的粘合剂组合物,基于木材基或含木材的材料干重。

[0069] 木材基或含木材的产品,例如刨花板,纤维板,层压板,和定向刨花板的厚度可以是低至约 1.5mm,约 5mm,或约 10mm 到高至约 30mm,约 50mm,或约 100mm。木材基或含木材的产品可形成为片材或板。片材或板的长度可以是约 1.2m,约 1.8m,约 2.4m,约 3m,或约 3.6m。片材或板的宽度可以是约 0.6m,约 1.2m,约 1.8m,约 2.4m,或约 3m。

[0070] 可使用该粘合剂组合物生产或制造的另一组或另一类产品可包括纤维垫和其他含纤维的产品。可在湿法成网或干法成网工艺中制造纤维垫。在湿法成网工艺中,具有合适长度与直径的短切纤维束可引入到含水分散介质中,生产含水纤维浆液,在本领域中称为“白水”。该白水可含有约 0.5wt%的纤维。例如,该纤维的直径范围可以是约 0.5 μm -约 30 μm ,和长度范围可以是约 5mm-约 50mm。该纤维可以被施胶或未施胶和是湿或干燥的,只要该纤维可合适地分散在含水纤维浆液内即可。

[0071] 可将稀释或未稀释的纤维浆液引入到垫片形成机(mat-forming machine)内,所述垫片形成机可包括垫片形成网筛,例如金属丝网筛或织物片材,它们可形成纤维产品且可允许过量的水从中排放,从而形成湿或潮湿的纤维垫。可在筛网上以湿纤维垫形式收集纤维,并通过重力和 / 或通过真空辅助,除去过量水。借助真空辅助除去过量的水可包括一次或更多次的真空。

[0072] 可以以液体形式配制粘合剂组合物并施加到脱水的湿纤维垫上。可通过任何常规的方式,例如通过在过量粘合剂组合物溶液或悬浮液内浸泡该垫子,降膜或幕涂器,喷涂,浸涂或类似方式,实现粘合剂组合物的施加。可例如在真空下除去过量粘合剂组合物。

[0073] 该粘合剂组合物在施加到纤维上之后,可至少部分固化。例如,可加热纤维产品,进行最终的干燥和完全固化。加热的持续时间和温度可影响加工速率和可处理性,固化程度和处理过的基底的性能发展。固化温度范围可以是约 50℃-约 300℃,优选范围为约 90℃-约 230℃,和固化时间通常为 1 秒至约 15 分钟之间任何一个时间。当加热时,在粘合

剂组合物内存在的水蒸发,和该组合物经历固化。

[0074] 可共混该粘合剂组合物与在制备纤维产品的组合物中常用的其他添加剂或成分,并用额外的水稀释到例如通过幕涂机在纤维上容易施加的所需的浓度。示意性的添加剂可包括,但不限于,分散剂,杀生物剂,粘度改性剂,pH 调节剂,偶联剂,表面活性剂,润滑剂,消泡剂和类似物。例如,可添加该粘合剂组合物或粘合剂到聚丙烯酰胺(“PAA”),胺氧化物(“AO”),或羟乙基纤维素(“HEC”)的水溶液(“白水”)中。在另一实例中,偶联剂(例如,硅烷偶联剂,例如有机基硅油)也可加入到该溶液中。在另一实例中,可在纤维上的涂层内引入偶联剂。

[0075] 可将纤维产品形成厚度约 0.1mm-约 6mm 的相对薄的产品。在另一实例中,可形成厚度为约 10cm-约 50cm,或约 15cm-约 30cm,或约 20cm-约 30cm 的相对厚的纤维产品。在另一实例中,纤维产品的厚度可以是低至约 0.1mm,约 1mm,约 1.5mm,或约 2mm 到高至约 5mm,约 1cm,约 5cm,约 10cm,约 20cm,约 30cm,约 40cm,或约 50cm。取决于形成条件,该产品的密度也可从相对蓬松的低密度产品变化到约 6-约 10 磅/英尺³或更高的较高密度。纤维垫产品可具有从低至约 0.1 磅,约 0.5 磅,或约 0.8 磅到高至约 3 磅,约 4 磅,或约 5 磅/100 英尺²的基重(basis weight)。例如,纤维垫产品的基重可以是约 0.6 磅/100 英尺²-约 2.8 磅/100 英尺²,约 1 磅/100 英尺²-约 2.5 磅/100 英尺²,或约 1.5 磅/100 英尺²-约 2.2 磅/100 英尺²。在至少一个具体的实施方案中,纤维垫产品的基重可以是约 1.2 磅/100 英尺²,约 1.8 磅/100 英尺²,或约 2.4 磅/100 英尺²。

[0076] 该纤维可代表非织造纤维产品,例如纤维垫产品的主要材料。例如,基于粘合剂组合物和纤维的结合量,60wt%-约 95wt%的纤维产品可由纤维组成。可施加粘合剂组合物,其用量使得已固化的粘合剂组合物占成品玻璃纤维产品的约 1wt%-约 40wt%。可施加粘合剂组合物,其用量使得已固化的树脂占低至约 1wt%,约 5wt%,或约 10wt%到高至约 15wt%,约 20wt%,或约 25wt%,基于树脂和纤维的结合重量。

[0077] 本文中所使用的术语“纤维”,“纤维的”,“纤维玻璃(fiberglass)”,“纤维玻璃(fiber glass)”,“玻璃纤维”和类似术语是指显示出长径比(长度比厚度)大于 100,一般地大于 500,和通常大于 1,000 的具有伸长的形貌的材料或基底。确实,超过 10,000 的长径比是可能的。合适的纤维可以是玻璃纤维,天然纤维,合成纤维,矿物纤维,陶瓷纤维,金属纤维,碳纤维,其任何结合物或其任何混合物。示意性玻璃纤维可包括,但不限于,A-型玻璃纤维,C-型玻璃纤维,E-型玻璃纤维,S-型玻璃纤维,ECR-型玻璃纤维,玻璃纤维棉(wool glass fiber)及其任何组合。本文中所使用的术语“天然纤维”是指从植物的任何部分中提取的植物纤维,其中包括,但不限于,茎,种子,叶子,根或韧皮部。示意性天然纤维可包括,但不限于,棉花,黄麻,竹子,苧麻,甘蔗渣,大麻,椰子壳纤维,亚麻(linen),洋麻,剑麻,胡麻(flax),灰叶剑麻,及其任何组合。示意性的合成纤维可包括,但不限于,合成聚合物,例如聚酯,聚酰胺,芳族聚酰胺,及其任何组合。在至少一个具体的实施方案中,纤维可以是玻璃纤维,所述玻璃纤维是湿法使用的短切玻璃纤维丝束(“WUCS”)。可通过本领域已知的常规方法,形成湿法使用的短切玻璃纤维丝束。WUCS 玻璃纤维丝束的含湿量范围可以是低至约 5%,约 8%,或约 10%到高至约 20%,约 25%,或约 30%。

[0078] 在使用纤维制造纤维产品之前,可允许该纤维老化一段时间。例如,在用于制造纤维产品之前,可老化纤维数小时到数周。对于某些纤维垫产品,例如玻璃纤维产品来说,纤

维可老化约 3- 约 30 天。老化纤维包括在制造纤维产品中使用之前,在室温下简单地储存纤维所需量的时间。

[0079] 可使用以上或本文中别处讨论并描述的粘合剂组合物生产各种纤维产品。可使用纤维产品本身或者将其引入到各种其他产品内。例如,纤维产品可如生产时的状态使用或者引入到绝缘棉絮或卷,复合地板,沥青屋顶面板,侧壁,石膏壁板,粗纱,用于印刷电路板的微玻璃-基基底,电池隔板,滤过机油 (filterstock), tape stock,地毯衬背内,和在砖石用水泥与非水泥涂层中用作增强网布。

[0080] 以上讨论并描述的任何一种或更多种粘合剂组合物可与一种或更多种额外的或第二粘合剂或粘合剂组合物结合,生产粘合剂或粘合剂体系(多粘合剂体系)。一种或更多种第二粘合剂组合物或粘合剂可不同于以上讨论并描述的一种或更多种粘合剂组合物。

[0081] 示意性的额外或第二粘合剂或粘合剂组合物可包括,但不限于,含醛或醛基树脂;梅拉德反应产物的混合物;梅拉德反应物的反应产物;一种或更多种乙烯基芳烃衍生的单元和马来酸酐和马来酸中至少一种的共聚物;聚酰胺基胺-表氯醇聚合物;聚酰胺基胺和氨-表氯醇加合物粘合剂的混合物和/或反应产物;聚酰胺基胺-表氯醇聚合物和至少一种大豆蛋白质,小麦蛋白质,豌豆蛋白质,玉米蛋白质和瓜尔胶蛋白质的混合物和/或反应产物;苯乙烯,马来酸酐和马来酸中至少一种与丙烯酸和丙烯酸酯中至少一种的加合物或聚合物;聚丙烯酸基粘合剂;聚乙酸乙烯酯;聚合的亚甲基二异氰酸酯("pMDI");淀粉;蛋白质;木质素;或其任何组合。示意性的含醛或醛基树脂可包括,但不限于,脲-醛聚合物,三聚氰胺-醛聚合物,苯酚-醛聚合物,间苯二酚-醛树脂,其任何结合物或其任何混合物。醛基树脂的组合可包括例如三聚氰胺-脲-醛,苯酚-脲-醛,和苯酚-三聚氰胺-醛。

[0082] 示意性醛基树脂可包括,但不限于,一种或更多种氨基-醛树脂,苯酚-醛树脂,二羟基苯或"间苯二酚"-醛树脂,其任何结合物或其任何混合物。氨基-醛树脂中的氨基组分可以是或者包括,但不限于,脲,三聚氰胺或其组合。醛基树脂可包括,但不限于,脲-甲醛("UF")树脂,苯酚-甲醛("PF")树脂,三聚氰胺-甲醛("MF")树脂,间苯二酚-甲醛("RF")树脂,苯乙烯-丙烯酸;丙烯酸马来酸共聚物,其任何结合物或其任何混合物。氨基-醛树脂的组合可包括,例如,三聚氰胺-脲-甲醛("MUF"),苯酚-脲-甲醛("PUF")树脂,苯酚-三聚氰胺-甲醛("PMF")树脂,苯酚-间苯二酚-甲醛("PRF")树脂,和类似物。

[0083] 制造氨基-醛树脂,苯酚-醛树脂,和/或二羟基苯或"间苯二酚"-醛树脂的合适醛化合物可包括,但不限于,未取代的醛化合物和/或取代的醛化合物。例如,合适的醛化合物可用化学式 $RCHO$ 表示,其中 R 是氢或烃基。示意性的烃基可包括 1- 约 8 个碳原子。在另一实例中,合适的醛化合物也可包括所谓的掩蔽醛或醛的等价物,例如乙缩醛或半缩醛。示意性的醛化合物可包括,但不限于,甲醛,多聚甲醛,乙醛,丙醛,丁醛,糠醛,苯甲醛,其任何结合物或其任何混合物。可使用一种或更多种其他醛,例如乙二醛替代甲醛和/或其他醛,或与甲醛和/或其他醛结合。在至少一个实例中,醛化合物可包括,甲醛,UF 或其组合。

[0084] 示意性的醛化合物也可包括所谓的掩蔽醛或醛等价物,例如乙缩醛或半缩醛。合适的醛可用通式 $R'CHO$ 表示,其中 R' 是氢或通常具有 1-8 个碳原子的烃基。合适的醛化合物的具体实例可包括,但不限于甲醛,乙醛,丙醛,丁醛,糠醛,苯甲醛,其任何结合物或其任何混合物。本文中所使用的术语"甲醛"可以是指甲醛,甲醛衍生物,其他醛或其组合。优

选地,醛组分是甲醛。也可使用一种或更多种双官能醛,生产可溶可熔酚醛树脂 (novolac resin),且它可有利地最终引入交联到至少部分已固化的粘合剂组合物内。

[0085] 可使用许多形式的醛,例如固体,液体和 / 或气体。尤其考虑甲醛,甲醛可以是或者包括多聚甲醛 (固体,聚合的甲醛),福尔马林溶液 (甲醛的水溶液,有时具有甲醇,其中甲醛浓度为 37%,44%,或 50%),也可使用脲-甲醛浓缩物 ("UFC"),和 / 或甲醛气体替代其他形式的甲醛,或者除了其他形式的甲醛以外,可使用脲-甲醛浓缩物 ("UFC"),和 / 或甲醛气体。在另一实例中,醛可以是或者包括脲与甲醛的重量比为约 1:2- 约 1:3 的预反应的脲-甲醛混合物。

[0086] 可由脲和甲醛单体或者由脲-甲醛预缩合物以本领域技术人员众所周知的方式制备合适的脲-甲醛树脂。类似地,可分别由三聚氰胺,苯酚,和间苯二酚单体与甲醛单体,或者由三聚氰胺-甲醛,苯酚-甲醛,和间苯二酚-甲醛预缩合物来制备三聚氰胺-甲醛,苯酚-甲醛,和间苯二酚-甲醛聚合物。脲,苯酚,三聚氰胺,间苯二酚,和甲醛反应物可以许多形式商购,且可在制备第二共聚物中使用可与其他反应物反应且不引入对所需反应和反应产物有害的外来部分的任何形式。一组合适的脲-甲醛聚合物可以如美国专利 No. 5,362,842 中讨论并描述的。

[0087] 脲 (若在第二粘合剂内存在的话) 可以以各种形式提供。例如,脲可以是固体脲,例如颗粒,和 / 或脲溶液,例如水溶液,它们通常是可获得的。进一步地,脲可与另一部分,例如甲醛和脲-甲醛的加合物 (常常在水溶液中) 结合。可使用任何形式的脲或与甲醛结合的脲,以制造脲-甲醛聚合物。优选尿素颗粒和组合的脲-甲醛产品二者,例如 UFC。这些类型的产品可例如是在美国专利 Nos. 5,362,842 和 5,389,716 中讨论并描述的。

[0088] 许多合适的脲-甲醛聚合物是可商购的。可使用脲-甲醛聚合物,例如由 Georgia-Pacific Chemicals LLC 销售的用于玻璃纤维垫应用的类型 (例如 **GP®**-2928 和 **GP®**-2980),由 Hexion Specialty Chemicals 和由 Arclin Company 销售的那些。合适的苯酚-甲醛树脂和三聚氰胺-甲醛树脂可包括由 Georgia Pacific Resins, Inc. 销售的那些 (分别例如, **GP®**-2894 和 **GP®**-4878)。根据众所周知的方法制备这些聚合物,且这些聚合物含有反应性羟甲基,通过固化,所述反应性羟甲基形成亚甲基或醚键。这种含羟甲基的加合物可包括 N, N'-二羟甲基,二羟基羟甲基亚乙基;N, N'-双 (甲氧基甲基),N, N'-二羟甲基亚丙基,5,5-二甲基-N, N'-二羟甲基亚乙基;N, N'-二羟甲基亚乙基;和类似物。

[0089] 脲-甲醛树脂可包括约 45%-约 70%,和优选约 55%-约 65%固体,其粘度通常为约 50cP-约 600cP,优选约 150cP-约 400cP,通常显示出约 7-约 9,优选约 7.5-约 8.5 的 pH,和常常具有不大于约 3.0%的游离甲醛水平,和约 1:1-约 100:1,优选约 5:1 和以上的水可稀释度。

[0090] 酚可包括苯酚和 / 或各种取代的酚类化合物,未取代的酚类化合物,或取代和 / 或未取代的酚类化合物的任何组合。例如,苯酚组分可以是苯酚本身 (即,单羟基苯)。取代酚类的实例可包括,但不限于,烷基取代的酚类,例如甲酚和二甲苯酚;环烷基取代的酚类,例如环己基苯酚;链烯基取代的酚类;芳基取代的酚类,例如对苯基苯酚;烷氧基取代的酚类,例如 3,5-二甲氧基苯酚;芳氧基酚类,例如对苯氧基苯酚;和卤素取代的酚类,例如对氯苯酚。也可使用二元酚类,例如儿茶酚,间苯二酚,氢醌,双酚 A 和双酚 F。用于替代在制备可溶可熔酚醛树脂中所使用的一部分或全部苯酚的合适的酚类化合物 (苯酚组分) 的具

体实例可包括,但不限于,双酚 A,双酚 F,邻甲酚,间甲酚,对甲酚,3,5-二甲苯酚,3,4-二甲苯酚,3,4,5-三甲基苯酚,3-乙基苯酚,3,5-二乙基苯酚,对丁基苯酚,3,5-二丁基苯酚,对戊基苯酚,对环己基苯酚,对辛基苯酚,3,5-二环己基苯酚,对苯基苯酚,对苯酚,3,5-二甲氧基苯酚,3,4,5-三甲氧基苯酚,对乙氧基苯酚,对丁氧基苯酚,3-甲基-4-甲氧基苯酚,对苯氧基苯酚,萘酚,蒽酚及其取代衍生物。优选地,大于或等于约 80wt%,大于或等于约 90wt%,或者大于或等于约 95wt%的苯酚组分包括苯酚(单羟基苯)。合适的苯酚-甲醛树脂可包括可溶酚醛树脂(resole resins)和/或可溶可熔酚醛树脂。

[0091] 三聚氰胺若存在于第二粘合剂内的话,则可以以各种形式提供。可使用例如,固体三聚氰胺,例如颗粒,和/或三聚氰胺溶液。尽管具体地提及了三聚氰胺,但三聚氰胺可完全或部分被其他氨基三嗪类化合物替代。其他合适的氨基三嗪化合物可包括,但不限于,取代的三聚氰胺,脂环族胍胺类,或其组合。取代的三聚氰胺包括烷基三聚氰胺和芳基三聚氰胺,它们可以是单-,二-或三取代的。在烷基取代的三聚氰胺中,每一烷基可含有 1-6 个碳原子,和优选 1-4 个碳原子。烷基取代的三聚氰胺的示意性实例可包括,但不限于单甲基三聚氰胺,二甲基三聚氰胺,三甲基三聚氰胺,单乙基三聚氰胺,和 1-甲基-3-丙基-5-丁基三聚氰胺。在芳基取代的三聚氰胺中,每一芳基可含有 1-2 个苯基,和优选 1 个苯基。芳基取代的三聚氰胺的示意性实例可包括,但不限于,单苯基三聚氰胺和二苯基三聚氰胺。也可使用任何脂环族胍胺类。合适的脂环族胍胺类可包括具有小于或等于 15 个碳原子的那些。示意性的脂环族胍胺类可包括,但不限于,四氢苯并胍胺,六氢苯并胍胺,3-甲基-四氢苯并胍胺,3-甲基-六氢苯并胍胺,3,4-二甲基-1,2,5,6-四氢苯并胍胺,和 3,4-二甲基六氢苯并胍胺,及其混合物。氨基三嗪化合物的混合物可包括,例如,三聚氰胺和烷基取代的三聚氰胺,例如二甲基三聚氰胺,或三聚氰胺和脂环族胍胺,例如四氢苯并胍胺。

[0092] 间苯二酚组分,若存在于第二粘合剂内的话,则可以以各种形式提供。例如间苯二酚组分可以以白色/米色固体或薄片形式提供,和/或可加热间苯二酚组分并以液体形式提供。可使用任何形式的间苯二酚与任何形式的醛组分,制造间苯二酚-醛共聚物。间苯二酚组分可以是间苯二酚本身(即,苯-1,3-二醇)。合适的间苯二酚化合物也可被描述为取代酚类。液体间苯二酚-甲醛共聚物中的固体组分范围可以是约 45wt%-约 75wt%。液体间苯二酚-甲醛共聚物在 25°C 下的 Brookfield 粘度可以宽泛地变化,例如从约 200cP 到约 20,000cP。液体间苯二酚共聚物可具有暗琥珀色。

[0093] 梅拉德反应物的混合物可包括,但不限于,碳水化合物源(碳水化合物反应物)和胺反应物,所述胺反应物能参与与碳水化合物反应物的梅拉德反应。在另一实例中,梅拉德反应物的混合物可包括碳水化合物反应物和胺反应物的部分预反应的混合物。任何预反应的程度可保护梅拉德反应物的混合物与所需地加入到组合物内的任何其他组分,例如一种或更多种添加剂共混的能力。合适的梅拉德反应物和梅拉德反应产物可以如美国专利申请公布 No. 2007/0027283;2007/0123679;2007/0123680;2007/0142596;和 2011/0060095 讨论并描述的。

[0094] 可通过与一种或更多种改性剂结合,来改性醛基树脂和/或梅拉德反应物基粘合剂。该改性剂可以是或者包括一种或更多种乙烯基芳烃衍生的单元和马来酸酐和马来酸中至少一种的共聚物,它任选地通过与一种或更多种碱化合物反应而改性。在另一实例中,该改性剂可以是或者包括苯乙烯,马来酸酐和马来酸中至少一种和丙烯酸和丙烯酸酯

中至少一种的加合物。在另一实例中,该改性剂可以是或者包括一种或更多种胶乳。在另一实例中,该改性剂可以包括下述中的两种或更多种:(1) 含一种或更多种乙烯基芳烃衍生的单元和马来酸酐和马来酸中至少一种的共聚物;(2) 苯乙烯,马来酸酐和马来酸中至少一种和丙烯酸和丙烯酸酯中至少一种的加合物;和(3) 一种或更多种胶乳。添加一种或更多种改性剂到醛基粘合剂和/或梅拉德反应物基粘合剂中可以如美国专利申请公布 No.:2011/0060095 中讨论并描述的。

[0095] 可使用任何合适的反应物,生产一种或更多种乙烯基芳烃衍生的单元和至少一种马来酸酐和马来酸的共聚物。类似地,可使用任何合适的反应物,生产包括一种或更多种不饱和羧酸,一种或更多种不饱和羧酸酐或其组合,一种或更多种乙烯基芳烃衍生的单元,和一种或更多种碱化化合物的共聚物。类似地,可使用任何合适的反应物,生产通过与一种或更多种碱性化合物反应而改性的共聚物,其中该共聚物包括一种或更多种不饱和羧酸,一种或更多种不饱和羧酸酐,或其组合,一种或更多种乙烯基芳烃衍生的单元。示意性的乙烯基芳烃衍生的单元可包括,但不限于,苯乙烯, α -甲基苯乙烯,乙烯基甲苯及其组合。优选地,乙烯基芳烃衍生的单元衍生于苯乙烯和/或其衍生物。更优选,乙烯基芳烃衍生的单元衍生于苯乙烯,以生产苯乙烯马来酸酐(酸)或“SMA”共聚物。合适的 SMA 共聚物包括含有以无规,交替和/或嵌段形式排列的交替的苯乙烯类和马来酸酐(酸)单体单元的树脂。含一种或更多种不饱和羧酸,一种或更多种不饱和羧酸酐,或其组合,一种或更多种乙烯基芳烃衍生的单元,和一种或更多种胺的共聚物可以是如美国专利申请公布 No.:2011/0165398 和序列号为 No.:13/228,917 的美国专利申请中讨论并描述的。

[0096] 可在碱性条件下(即 pH 约 7-约 11),通过使表氯醇与聚酰胺反应,制造聚酰胺-表氯醇聚合物。所得聚合物然后可与酸接触,以稳定该产物。参见,例如美国专利 Nos. 3,311,594 和 3,442,754。可通过酸,水解产物内的未反应的表氯醇成为 1,3-二氯-2-丙醇(1,3-DCP),3-氯-1,2-丙二醇(CPD),和 2,3-二氯-1-丙醇(2,3-DCP)。1,3-DCP 产物是主要的水解产物,且 CPD 以约 10% 1,3-DCP 的水平形成,和 2,3-DCP 以 1,3-DCP 的约 1% 的水平形成。尽管最终产物可包括数种其他类型的有机氯(这通过无机氯化物和总氯浓度之差来测量),但可通过本领域已知的 C^{13} NMR 和 GC-MS 测量技术,精确地测定 1,3-DCP 和 CPD 的浓度。然而,2,3-DCP 的浓度通常低于 C^{13} NMR 的检测极限,因此 1,3-DCP 和 CPD 通常用作聚合物内存在的表氯醇水解产物的量度。尤其有功效的是聚酰胺-表氯醇聚合物,它的一个实例以商品名 Kymene557LX 和 Kymene557H 由 Hercules, Inc 销售和获自 Georgia-Pacific Resins, Inc 的 **AMRES®**。这些聚合物和制造该聚合物的方法讨论并描述于美国专利 Nos. 3,700,623 和 3,772,076 中。在第 2 章:Alkaline-Curing Polymeric Amine-Epichlorohydrin by Espy in Wet Strength Resins and Their Application(L. Chan, Editor, 1994) 中给出了聚合的表氯醇树脂的深入描述。

[0097] 示意性的聚酰胺基胺-表氯醇聚合物;聚酰胺基胺和胺-表氯醇加合物粘合剂的混合物和/或反应产物;和/或聚酰胺基胺-表氯醇聚合物和至少一种大豆蛋白质,小麦蛋白质,豌豆蛋白质,玉米蛋白质和瓜尔胶蛋白质的混合物和/或反应产物可包括在美国专利 Nos. 7,736,559 和 7781501;和美国专利申请公布 Nos.:2006/0142433;2007/0054144;和 2008/0027159 中讨论并描述的那些。

[0098] 可使用任何合适的反应物,生产苯乙烯,马来酸酐和马来酸中至少一种,和丙烯酸

和丙烯酸酯中至少一种的加合物或聚合物。可使用任何合适的丙烯酸或丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸甲酯,丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸酯,其任何结合物或其任何混合物。优选地,丙烯酸酯是甲基丙烯酸甲酯(MMA)。可结合该加合物与醛基聚合物,梅拉德反应物或其组合。在另一实例中,加合物中的组分可与醛基聚合物,梅拉德反应物的混合物,或其结合物混合。

[0099] 可通过在合适的溶液内溶解加合物中的组分,制备加合物。示意性的溶液可包括,但不限于,氢氧化钠,氢氧化铵,氢氧化钾的水溶液,及其组合。可加热该溶液到约 70℃-约 90℃ 的温度。可在该升高的温度下保持该溶液,直到组分全部至少部分在溶液内。然后将该溶液加入到苯酚-醛树脂,梅拉德反应物的混合物,或者苯酚-醛树脂和梅拉德反应物的混合物的结合物中。

[0100] 可通过结合苯乙烯,马来酸酐和马来酸中至少一种,和丙烯酸和丙烯酸酯中至少一种,形成三元共聚物,从而制备加合物。在该加合物内的苯乙烯用量可以是低至约 50wt%,约 55wt%,或约 60wt% 到高至约 75wt%,约 80wt%,或约 85wt%,基于该加合物的总重量。在该加合物内马来酸酐和 / 或马来酸的用量可以是低至约 15wt%,约 20wt%,或约 25wt% 到高至约 40wt%,约 45wt%,或约 50wt%,基于该加合物的总重量。在该加合物内丙烯酸和 / 或丙烯酸酯的用量可以是低至约 1wt%,约 3wt% 或约 5wt% 到高至约 10wt%,约 15wt%,或约 20wt%,基于该加合物的总重量。

[0101] 在另一实例中,可结合丙烯酸或丙烯酸酯与一种或更多种乙烯基芳烃衍生的单元和马来酸酐和马来酸中至少一种的共聚物,提供改性剂。例如,结合丙烯酸或丙烯酸酯与 SMA 可形成苯乙烯马来酸酐甲基丙烯酸甲酯三元共聚物。在另一实例中,该改性剂也可包括苯乙烯丙烯酸和 / 或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物和 SMA 共聚物的物理混合物。可根据美国专利 No. 6,642,299 中讨论并描述的方法,制备苯乙烯,马来酸酐和马来酸中至少一种,和丙烯酸和丙烯酸酯中至少一种的加合物或聚合物,以及苯乙烯丙烯酸和 / 或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物和 SMA 共聚物的物理混合物。

[0102] 聚丙烯酸基粘合剂可包括多羧基聚合物,单体三元醇,催化剂和 pH 调节剂的水溶液。多羧基聚合物可包括含有大于一个侧挂羧基的有机聚合物或低聚物。多羧基聚合物可以由不饱和羧酸制备的均聚物或共聚物,所述不饱和羧酸包括,但不限于,丙烯酸,甲基丙烯酸,巴豆酸,异巴豆酸,马来酸,肉桂酸,2-甲基马来酸,衣康酸,2-甲基衣康酸, α , β -亚甲基戊二酸和类似物。可由不饱和酸酐,其中包括,但不限于,马来酸酐,衣康酸酐,丙烯酸酐,甲基丙烯酸酐和类似物,及其混合物,制造其他合适的多羧基聚合物。

[0103] 示意性的三元醇可包括,但不限于,甘油,三羟甲基丙烷,三羟甲基乙烷,三乙醇胺,1,2,4-丁三醇和类似物。可混合一种或更多种三元醇与其他多元醇。其他多元醇可包括,但不限于,乙二醇,1,3-丙二醇,1,4-丁二醇,1,6-己二醇,2-丁烯-1,赤藻糖醇,季戊四醇,山梨醇和类似物。催化剂可包括含磷有机酸的碱金属盐;尤其磷酸、次磷酸和多聚磷酸的碱金属盐。示意性的催化剂可包括,但不限于,钠,亚磷酸钠,亚磷酸钾,焦磷酸二钠,焦磷酸四钠,三聚磷酸钠,六偏磷酸钠,磷酸钾,多聚偏磷酸钾,多聚磷酸钾,三聚磷酸钾,三偏磷酸钠,和四偏磷酸钠,其任何结合物或其任何混合物。示意性的聚丙烯酸基聚合物可以是如美国专利 No. 7,026,390 中讨论并描述的。

[0104] 合适的蛋白质可以是或者在其他情况下包括,但不限于,玉米粉,大豆粉,小麦粉,喷雾干燥的血液,其任何结合物或其任何混合物。大豆粉可以是未加工的大豆蛋白质和 /

或如美国专利 No. 6, 497, 760 中讨论并描述改性的大豆蛋白质。未加工的大豆蛋白质可以是粉碎的全豆形式（其中包括外壳, 油, 蛋白质, 矿物等）, 粗粉 (meal)（提取或部分提取的）, 面粉（即通常含有小于约 1.5% 油和约 30-35% 碳水化合物）, 或分离物（即, 含有小于约 0.5% 油和小于约 5% 碳水化合物的基本上纯的蛋白质粉）。合适的大豆蛋白质可以衍生于任何来源的大豆蛋白质, 例如大豆浓缩物或豆粕。可使用含有约 20-95% 蛋白质的富含蛋白质的大豆衍生粉, 例如大豆蛋白质分离物, 蛋白质浓缩物和普通的脱脂大豆粉。在这些当中, 普通的大豆粉是最丰富和合算的。大豆蛋白质源（大豆粉）可以基本上不含官能脲酶。可在例如 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第 4 版, 第 22 卷, 第 591-619 页 (1997) 中发现关于大豆蛋白质的信息。可用或者两组改性剂对改性的大豆蛋白质进行改性。第一组改性剂可包括饱和和不饱和的碱金属 C_8-C_{22} 硫酸盐和磺酸盐。在这一组中两种优选的改性剂是十二烷基硫酸钠和十二烷基苯磺酸钠。第二组改性剂包括化学式为 $R_2NC(=X)NR_2$ 的化合物, 其中每一 R 独立地选自 H 和 C_1-C_4 饱和与不饱和基团, 和 X 选自 O, NH, 和 S。 C_1-C_4 饱和基团是指烷基（直链和支链二者）和不饱和基团是指链烯基和炔基（直链和支链二者）。第二组内的示意性改性剂可包括, 但不限于, 脲和盐酸脲。其他合适的大豆蛋白质及其制备可包括, 但不限于, 在美国专利 Nos. 2, 507, 465 ; 2, 492, 510 ; 2, 781, 286 ; 3, 285, 805 ; 3, 957, 703 ; 4, 070, 314 ; 4, 244, 846 ; 和 4, 778, 530 中讨论并描述的那些。

[0105] 示意性的多糖淀粉可包括, 但不限于玉米 (maize) 或玉米 (corn), 糯玉米, 高直链淀粉玉米, 土豆, 木薯, 小麦淀粉, 其任何结合物或其任何混合物。其他淀粉, 例如基因工程淀粉可包括高直链淀粉土豆和土豆直链淀粉。

[0106] 木质素是一种聚物质, 它可包括在与纤维素和其他植物成分有关的植物和蔬菜物质内发现的取代芳烃。示意性的植物和蔬菜物质可包括, 但不限于, 稻草, 大麻, 剑麻, 棉杆, 小麦, 竹子, 印度草, 稻杆, 香蕉叶, 枸树（即, 韧皮纤维）, 麻蕉叶, 菠萝叶, 细茎针草叶, 来自龙舌兰科黄麻家族中晚芦荟属的纤维, 盐水芦苇, 棕榈叶, 亚麻, 粉碎的坚果壳, 硬木, 软木, 循环的纤维板, 例如高密度纤维板, 中密度纤维板, 低密度纤维板, 定向刨花板, 刨花板, 或其任何结合物或混合物。例如植物物质可以是或者包括木材, 例如硬木, 软木或其组合。示意性的木材类型可包括, 但不限于, 桉木, 水曲柳, 白杨, 椴木, 山毛榉, 桦树, 雪松, 樱桃树, 三叶杨, 柏科树, 榆树, 杉树, 橡胶树, 朴树, 山胡桃树, 枫树, 橡树, 美洲山核桃, 松树, 白杨木, 红杉, 檫木, 云杉, 小无花果树, 胡桃木和柳树。

[0107] 可使用任何合适的方法或方法的组合, 从植物和 / 或蔬菜物质中提取或者在其他情况下回收木质素。例如, 在纸浆和造纸工业中, 加工含木质素的材料, 例如木材, 稻草, 玉米杆, 甘蔗渣和其他蔬菜和植物组织, 回收纤维素或纸浆。正因为如此, 含木质素作为副产物的残留的造纸黑液可以是木质素的来源。木质素的化学结构可存在变化。木质素的化学结构的变化可至少部分取决于木质素从中回收的特定的植物, 植物的生长位置, 和 / 或在从植物和 / 或蔬菜物质中回收或分离木质素所使用的特定方法。木质素可包括活性基团, 例如可经其进行交联或桥连的活性氢和 / 或酚羟基。

[0108] 由于从植物中分离的木质素可以在化学上稍微改变不同于该植物中发现的木质素, 因此术语“木质素”也可以是指当从纤维素中分离或者从植物物质中回收时获得的木质素产品。例如, 在亚硫酸盐法制浆工艺中, 木质纤维素材料可用亚硫酸氢盐或亚硫酸盐消

化,从而导致木质素至少部分磺化。正因为如此,木质素可任选地进行进一步的解离或改性,例如碱金属处理或者与其他成分反应,以降低磺酸盐硫含量或者增加活性基团。例如,可加工木质素,使得它的酚羟基含量范围为约 1.5wt% - 约 5wt% 且具有小于约 3wt% 的磺酸盐硫。在从植物组织中回收或分离木质素的其他方法中,可以没有磺化木质素,但可以以某种其他方式稍微化学改变。例如,在硫酸盐或其他碱性制浆工艺中获得的残留的造纸黑液中,木质素可以在含水碱液内溶解的碱金属盐形式存在且一般地可包括充足的酚羟基含量,不要求进一步改性。然而,碱性或硫酸盐木质素可与其他成分进一步反应,进一步增加活性基团。可在制造糖中从木质纤维素材料水解中回收的“水解木质素”也可稍微改变不同于在该植物内发现的木质素。正因为如此,可进一步改性水解木质素,以增溶木质素以及增加酚羟基含量。也可对木质素产品,例如残留的造纸黑液进行各种处理,例如酸,碱或热处理,或者与其他化学品反应,所述其他化学品可进一步稍微改变木质素的成分。示意性的磺化木质素可包括,但不限于,木质素磺酸钠和木质素磺酸铵。

[0109] 残留的造纸黑液,或者在从植物物质中分离或回收木质素中产生的木质素产品可包括从约 300 到超过 100,000 的各种分子量的木质素。木质素可从中回收的黑液除了包括木质素以外,也可包括一种或更多种其他成分。例如,在亚硫酸盐制浆工艺中,废的亚硫酸盐黑液可包括木质素磺酸盐,它可以以阳离子的盐,例如镁,钙,铵,钠和 / 或其他阳离子的盐形式存在。废的亚硫酸盐黑液固体可包括约 40wt% - 约 65wt% 的木质素磺酸盐,和其余部分是在该黑液内溶解的碳水化合物和其他有机与无机成分。通过其他制浆工艺生产的木质素产品也可包括其他材料,例如碳水化合物,碳水化合物的降解产物,和从具有木质素的纤维素材料中分离的树脂材料。应当注意,不需要将木质素与可能存在的其他成分相分离。

[0110] 可结合该粘合剂组合物与相对于彼此,任何所需量的一种或更多种第二粘合剂或粘着剂,生产粘合剂体系。例如,在该粘合剂体系内,或者第一粘合剂组合物或者第二粘合剂组合物的用量可以是约 0.1wt% - 约 99wt%,基于第一和第二粘合剂组合物的结合固体重量。在另一实例中,粘合剂体系可具有用量为从低至约 0.5wt%,约 1wt%,约 2wt%,约 3wt%,或约 4wt% 到高至约 10wt%,约 20wt%,约 30wt%,约 40wt%,约 50wt%,约 60wt%,约 70wt%,约 80wt%,或约 90wt% 的第一粘合剂组合物浓度,基于第一和第二粘合剂组合物的结合固体重量。在另一实例中,粘合剂体系可具有用量为约 10wt% - 约 90wt% 的第一粘合剂组合物浓度,和约 90wt% - 约 10wt% 的第二粘合剂体系浓度,基于第一粘合剂组合物和第二粘合剂组合物的结合固体重量。

[0111] 该粘合剂组合物可以不含或基本上不含甲醛。本文中所使用的术语“基本上不含甲醛”是指该粘合剂组合物不包括或含有故意添加的甲醛或可分解,反应或在其他情况下形成甲醛的化合物。用另一种方式表述,术语“基本上不含甲醛”是指粘合剂组合物不含甲醛或可形成甲醛的化合物,但可包括以杂质形式存在的甲醛。因此,取决于生产本文中讨论并描述的粘合剂组合物所使用的特定的多官能醛化合物,该粘合剂组合物可被称为“没有外加的甲醛”或“NAF”粘合剂组合物。该粘合剂组合物可满足或超过 California Air Resources Board (“CARB”) Phase 1 (对于刨花板来说,小于 0.18 份 / 百万份 “ppm” 甲醛),和 Phase 2 (对于刨花板来说,小于 0.09ppm 甲醛) 要求的甲醛释放标准。该粘合剂组合物也可满足或超过日本 JIS/JAS F*** (对于刨花板来说,不超过 0.5mg/L 甲醛),日本 JIS/JAS F**** (对于刨花板来说,不超过 0.3mg/L 甲醛),欧洲 E1,和欧洲 E2 标准要求的甲醛释放标

准。

[0112] 正因为如此,采用该粘合剂组合物和 / 或粘合剂体系生产的复合木材产品和 / 或复合纤维产品可显示出低水平的甲醛释放。测定从含至少部分固化的粘合剂组合物和 / 或粘合剂体系的木材复合产品中甲醛释放的合适试验可包括 ASTM D6007-02 和 ASTM E1333-10。测定从含至少部分固化的粘合剂组合物和 / 或粘合剂体系的纤维产品中甲醛释放的合适试验工序可包括 ASTM D5116-10 和 ASTM D6670-01。根据这些试验方法,含至少部分固化的粘合剂组合物和 / 或粘合剂体系的复合木材产品和 / 或纤维产品可具有 0 的甲醛释放。含至少部分固化的粘合剂组合物和 / 或粘合剂体系的复合木材产品和 / 或纤维产品也可具有小于约 1 份 / 百万份 ("ppm"), 小于约 0.9ppm, 小于约 0.08ppm, 小于约 0.07ppm, 小于约 0.06ppm, 小于约 0.05ppm, 小于约 0.04ppm, 小于约 0.03ppm, 小于约 0.02ppm, 小于约 0.01ppm, 或小于约 0.005ppm 的甲醛释放。

[0113] 实施例

[0114] 为了提供对前述讨论的更好理解,提供下述非限制性实施例。尽管实施例可涉及具体实施方案,但它们不要被视为在任何具体的方面上限制本发明。所有份,比例和百分比以重量计,除非另有说明。

[0115] 实施例 I

[0116] 使用黑荆树单宁和戊二醛,生产粘合剂组合物。黑荆树单宁购自 Bondtite Adhesives Ltd. 且产品编号为 345。戊二醛是 50wt% 的水溶液且购自 Sigma Aldrich 和产品编号为 W512303。

[0117] 通过在变化的重量比下,结合黑荆树单宁 (50wt% 水溶液) 与戊二醛 (50wt% 水溶液),制备一系列的粘合剂组合物 (实施例 1-6),然后在三种不同的 pH 水平 (pH8, 9, 和 10) 下,测定每一实施例的胶凝时间。因此,实施例 1-6 的粘合剂组合物为约 50wt% 的水溶液。还制备在三种 pH 水平 (pH8, 9, 和 10) 下的对比例 (C1)。通过结合黑荆树单宁 (50wt% 水溶液) 与乙二醛 (50wt% 水溶液),制备对比例 C1,提供含有约 91.8wt% 黑荆树单宁和约 8.2wt% 乙二醛的混合物。乙二醛购自 ACROS 且产品编号为 156220025。

[0118] 对于每一实施例 1-6 来说,在 150mL 容器内,通过向其中添加适量黑荆树单宁和戊二醛,制备约 15g 混合物,形成粘合剂组合物。对于对比例来说,在 150mL 容器内,通过向其中添加适量黑荆树单宁和乙二醛,制备约 15g 混合物,形成粘合剂组合物。通过 Orion 2Star pH 计,监控每一实施例。在室温下,通过向其中添加 50wt% 氢氧化钠溶液,调节每一混合物 (C1 和实施例 1-6) 到合适的 pH(8, 9 或 10)。在下表 1 中示出了为提供每一实施例 (C1 和实施例 1-6) 而结合的每一组分的特定量。

[0119]

表 1: 粘合剂组合物的制备量

实施例	50wt%黑荆树单宁的水溶液 (g)	40wt%乙二醛的水溶液 (g)	50wt%戊二醛的水溶液 (g)
C1	13.5	1.5	0
1	14.25	0	0.75
2	13.8	0	1.2
3	13.5	0	1.5
4	13.2	0	1.8
5	12.75	0	2.25
6	12.0	0	3

[0120] 将 10g 每一实施例 (C1 和实施例 1-6) 的样品加入到 18x150mm 派热克斯玻璃试管中。将木制施涂器棒 (Fisher, 01-340) 插入到该试管内。胶凝计是 Techne Incorporated 的 GT-4 胶凝计。将“保持-操作 (hold-operate)”开关放置在“操作”位置并打开胶凝计上的活塞, 引发红光, 结果该胶凝计处于停止位置。然后将“保持-操作”开关放置在“保持”位置并按压“0”按钮, 清除时间显示。然后将该试管置于 100°C 下的沸水浴内, 使用校正用制动器并按压“开始”按钮。通过将棒的顶部插入到连接器内, 将木制棒连接到活塞上。通过或者调节千斤顶支架或者移动胶凝计的高度, 调节样品的高度, 以便棒在其最低点处离试管底部 0.25 英寸, 和在试管中部, 没有触碰侧面。将“保持-操作”开关置于“操作”上, 活化凝胶点传感器。当达到凝胶点时, 计时器和电动机自动终止, 并记录时间。在表 2 中示出了胶凝时间的试验结果。重量百分比 (“wt%”) 值以单宁, 即黑荆树单宁, 和多官能醛, 即乙二醛或戊二醛的结合重量为基础。

[0121]

表 2: 胶凝试验结果

实施例	黑荆树单宁 (wt%)	乙二醛 (wt%)	戊二醛 (wt%)	pH8 下的胶凝时间 (min)	pH9 下的胶凝时间 (min)	pH10 下的胶凝时间 (min)
C1	91.8	8.2	0.0	30 分钟内没有胶凝	30 分钟内没有胶凝	30 分钟内没有胶凝
1	95.0	0.0	5.0	16.5	7.7	13
2	92.0	0.0	8.0	7.9	3.3	4.4
3	90.0	0.0	10.0	6.4	3	2.9
4	88.0	0.0	12.0	5.6	2.6	2.6
5	85.0	0.0	15.0	5.5	2.5	2.7
6	80.0	0.0	20.0	6.8	2.9	3.1

[0122] 如表 1 所示, 对比例 C1 (它是黑荆树单宁和乙二醛混合物) 在 30 分钟的时间段内根本没有胶凝。令人惊奇地且预料不到地, 实施例 1-6 所有的粘合剂组合物确实胶凝。对于所有三个 pH 值 8, 9 和 10 来说, 除了实施例 1 以外, 所有其他实施例 (实施例 2-6) 具有

小于 10 分钟的胶凝时间。另外,实施例 4 和 5 的粘合剂组合物类似地发挥作用,且具有针对 8-10 的 pH 范围测试的样品的最短胶凝时间。也如表 1 所示,与当粘合剂组合物的 pH 为 8 时相比,当在 pH9 和 10 下时,粘合剂组合物的胶凝时间下降。

[0123] 实施例 II

[0124] 为了生产在实施例 7-16 中使用的粘合剂组合物,单宁和多官能醛与实施例 I 中的相同。再次通过结合适量黑荆树单宁 (50wt% 水溶液) 与戊二醛 (50wt% 水溶液),制备粘合剂组合物,提供全部含有约 88wt% 黑荆树单宁和约 12wt% 戊二醛的实施例 7-16 的粘合剂组合物,基于黑荆树单宁和戊二醛的结合重量。pH 从低至 1.1 变化到高至 11.0,以测定 pH 对胶凝时间的影响。取决于所需的 pH,将或者 50wt% 的 NaOH 溶液或者浓盐酸溶液 (浓度为 36.5-38%) 添加到每一种黑荆树单宁和戊二醛的混合物中。下表 3 中示出了为了提供每一实施例 7-16 而结合的每一组分的特定量。如实施例 I 使用相同工序进行胶凝试验。表 3 还示出了在不同 pH 水平下的胶凝时间试验结果。

[0125]

表 3				
实施例	50wt%黑荆树单宁的水溶液 (g)	50wt% 戊二醛的水溶液 (g)	pH	胶凝时间 (min)
7	13.2	1.8	1.1	5.6
8	13.2	1.8	2.2	30 分钟内没有胶凝
9	13.2	1.8	3.1	30 分钟内没有胶凝
10	13.2	1.8	4.1	30 分钟内没有胶凝
11	13.2	1.8	5.4	30 分钟内没有胶凝
12	13.2	1.8	7.1	27.3
13	13.2	1.8	8.2	5.6
14	13.2	1.8	9.1	2.6
15	13.2	1.8	10.2	2.6
16	13.2	1.8	11	30 分钟内没有胶凝

[0126] 如表 3 所示,对于含有 88wt% 黑荆树单宁和 12wt% 戊二醛的粘合剂组合物来说,pH 在约 9.1 和 10.2 之间得到最快速的胶凝时间。当该粘合剂组合物的 pH 为约 2 和介于约 6 至 7 之间的某一数值时,该粘合剂组合物在 30 分钟内没有胶凝。因此,粘合剂组合物的 pH 可以增加到大或等于约 7,以生产在 30 分钟以内胶凝的粘合剂组合物。

[0127] 实施例 III

[0128] 进行自动化的粘结和评价体系 (ABES) 试验,以评价根据实施例 I 和 II 制备的含有 88wt% 单宁和 12wt% 戊二醛的粘合剂组合物的机械应答,即粘结强度。制备 pH 为 9, 10, 11 和 12 的四种粘合剂组合物。如以上实施例 1 讨论的,使用 50wt% 氢氧化钠溶液,调节 pH。下表 4 示出了为生产实施例 17-20 的粘合剂组合物而彼此结合的每一组分的用量。

[0129]

表 4: 粘合剂组合物的制备量			
实施例	50wt%黑荆树单宁的水溶液 (g)	50wt%戊二醛的水溶液 (g)	pH
17	13.2	1.8	9
18	13.2	1.8	10
19	13.2	1.8	11
20	13.2	1.8	12

[0130] 将实施例 17-20 的粘合剂组合物施加到在 ABES 上安装的一对枫木胶合条 (maple veneer strip) 的末端上, 且在 100 °C 和 1.2N/mm² 的压力下压制变化的时间 (20, 45, 60, 90, 或 120 秒), 然后将彼此牵引开, 以测量剪切强度。根据在 Proc. 6th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium, Portland/USA, Oregon State University 2002 中 C. Heinemann 等人的 "Kinetic Response of Thermosetting Adhesive Systems to Heat: Physico-Chemical Versus Mechanical Responses," Vol. 1, S. 34-44 中讨论并描述的试验工序, 进行 ABES 试验。下表 5 中示出了结果, 其每一数据点为 3 次试验的平均。

[0131]

表 5: ABES 试验						
实施 例	pH	最大应力 (MPa), 20 秒	最大应力 (MPa), 45 秒	最大应力 (MPa), 60 秒	最大应力 (MPa), 90 秒	最大应力 (MPa), 120 秒
17	9	2.01	2.42	2.4	2.82	2.83
18	10	3.21	3.94	3.92	3.94	3.94
19	11	2.35	3.28	4.06	4.14	4.12
20	12	1.62	3.1	3.48	3.57	3.75

[0132] 如表 4 所示, pH 为 11 的实施例 19 的粘合剂组合物在大于或等于 60 秒的固化时间处提供最大粘结强度。然而, 所有实施例 17-20 在所有加压时间下显示出充足的粘结强度。

[0133] 实施例 IV

[0134] 进行动态机械分析 (DMA) 试验, 评价根据实施例 I 和 II 制备的含有 88wt% 单宁和 12wt% 戊二醛的粘合剂组合物的机械应答, 即粘结强度。制备 pH 为 8, 9, 10, 11 和 12 的五种粘合剂组合物。如以上实施例 I 中讨论的, 使用 50wt% 氢氧化钠溶液, 调节 pH。下表 6 示出了为了生产实施例 21-25 的粘合剂组合物而彼此结合的每一组分的用量。

[0135]

表 6: 粘合剂组合物的制备量			
实施例	40wt%黑荆树单宁的水溶液(g)	50wt%戊二醛的水溶液(g)	pH
21	16.5	1.8	8
22	16.5	1.8	9
23	16.5	1.8	10
24	16.5	1.8	11
25	16.5	1.8	12

[0136] 将实施例 21-25 的粘合剂组合物施加到在具有 20mm 振幅 (amplitude) 和 20 赫兹设定值的 DMA 上安装的 4 层玻璃纤维编织物上。加热的升温速度为 10℃ / 分钟。下表 7 中示出了结果。

[0137]

表 7: DMA 试验				
实施例	pH	固化开始 (℃)	固化结束 (℃)	损耗模量最大值 (℃)
21	8	148	158	156
22	9	113	158	148
23	10	95	156	127
24	11	92	159	123
25	12	86	161	135

[0138] 实施例 V

[0139] 测定在 pH 约 9 (Ex. 26) 和 pH 约 10 (实施例 27) 下, 含有 88wt% 黑荆树单宁和 12wt% 戊二醛的粘合剂组合物 (如实施例 I 中制备) 的适用期 (粘度随时间变化)。另外, 还测定在 pH 约 10 下和作为 50wt% 水溶液, 含有仅仅黑荆树单宁 (与实施例 I 中的相同) 的对比例 2 (C2) 的适用期。将 Ex. 21 和 22 的粘合剂组合物和 C2 的黑荆树单宁转移到 Brookfield (型号 DV-II+) 粘度计的样品保持器中, 并在 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20 和 30 分钟时间处记录粘度。使用 15mL 的样品容器, 并使用 No. 31 转子, 进行粘度试验。在 25℃ 下测量粘度试验。在下表 8 中示出了在 30 分钟内的粘度试验结果。

[0140]

表 8: 粘度随时间变化									
实施例	1 分钟处的粘度 (cP)	2 分钟处的粘度 (cP)	3 分钟处的粘度 (cP)	5 分钟处的粘度 (cP)	7 分钟处的粘度 (cP)	10 分钟处的粘度 (cP)	15 分钟处的粘度 (cP)	20 分钟处的粘度 (cP)	30 分钟处的粘度 (cP)
26	1,320	1,500	1,656	1,986	2,328	2,910	4,140	5,502	10,930
27	没有测定	1,644	1,890	2,346	2,718	3,324	4,356	5,748	11,410
C2	252	270	306	384	390	378	384	384	432

[0141] 如表 8 所示, 实施例 26 和 27 的粘合剂组合物的粘度直到在 20 至 30 分钟的某一时间处才增加到约 10,000cP。

[0142] 实施例 VI

[0143] 测定在 pH 约 9 下, 冷却对含有 88wt% 黑荆树单宁和 12wt% 戊二醛的粘合剂组合物 (实施例 28) (根据实施例 I 制备) 的适用期的影响。冷却结果与具有与实施例 28 相同组成但没有进行过冷却的对比例 (C3) 相比较。冷却实施例 28 并在 pH 调节期间和在粘度试验之前, 维持在约 0°C 的温度下。如以上实施例 IV 中所讨论的, 测定粘度。下表 9 中示出了结果。

[0144]

表 9: 冷却对粘度的影响		
时间, 分钟	C3	实施例 28
1	1,320	756
2	1,500	756
3	1,656	762
5	1,986	858
7	2,328	1,014
10	2,910	1,314
15	4,140	1,944
20	5,502	2,802
30	10,930	5,478

[0145] 如表 9 所示, 随着时间流逝, 冷却粘合剂组合物会减少粘度增加约 50%。

[0146] 实施例 VII

[0147] 进行两个刨花板研究, 以测定内部粘结强度 ("IB"), 单位磅 / 英寸² ("psi") 和平均密度, 单位磅 / 英尺³ ("pcf")。制备四种粘合剂组合物 (实施例 29-32), 各自含有约 88wt% 黑荆树单宁和约 12wt% 戊二醛。实施例 29-32 的 pH 分别为 12.1, 11, 10 和 9。如以上实施例 I 中讨论的, 使用 50wt% 氢氧化钠溶液, 调节 pH。下表 10 示出了为生产实施例 29-32 的粘合剂组合物而彼此结合的每一组分的用量。

[0148]

表 10: 粘合剂组合物的制备量				
实施例	50wt% 黑荆树单宁的水溶液 (g)	50wt% 戊二醛的水溶液 (g)	50wt% NaOH 的水溶液 (g)	pH
29	585.5	79.8	154.4	12.1
30	585.5	79.8	118.4	11
31	585.5	79.8	88.7	10
32	585.5	79.8	44.2	9

[0149] 对于第一刨花板研究来说, 将南方黄松木配料 (furnish) (3,571g, 含湿量 6.86wt%) 加入到带式掺合器内。在机械共混下, 使用适量 50% 氢氧化钠溶液调节的具有所需 pH 的粘合剂组合物, 即黑荆树单宁 (585.5g 50wt% 浓度) 和戊二醛 (79.8g, 50wt% 浓

度)的混合物通过雾化器喷洒到带式掺合器上。为生产每一刨花板样品而加入到木材配料上的粘合剂组合物量为 10wt%，基于木材配料的干重。然后将蜡溶液 (17.2g) 喷洒在该木材配料上。在测量木材配料 / 粘合剂组合物的含湿量 (14.18%) 之后，将 2,349g 配料 - 粘合剂混合物均匀地铺开在 16 英寸 × 16 英寸的垫子形成框架内，然后人工预压制。取出垫子形成框架，提供预压制或固结的垫子。在约 330° F 的温度下，将该固结的垫子置于热压机内，并经历约 8 分钟的压力。对于刨花板生产来说，使用三步压制程序。在第一步中，在约 7 秒之后，压力达到约 640psi，同时压制面板到约 0.620 英寸的最终面板厚度。在第二步中，在压制循环的其余期间，逐渐降低压力到约 260psi。在第三步中，在该工艺的最后使用在约 0.635 英寸的设定厚度处 30 秒的减压 (decompression) 时间。

[0150] 然后将刨花板切割成具有变化厚度的 2 英寸 × 2 英寸的块料，这取决于在压机内每一板被压缩的程度。测量重量，以确定平均密度。测量每一实施例的内部粘结强度，并根据在 ASTM D1037-06a 中所提供的试验工序测定。因此，对于第一刨花板研究来说，分别在 pH12.1, 11, 10 和 9 下制造四个刨花板 (实施例 24, 25, 26, 和 27)。下表 11 中示出了结果。

[0151]

表 11: 第一刨花板试验			
实施例	pH	平均 IB (psi)	平均密度 (pcf)
29	12.1	116 ± 16	54.3 ± 1.5
30	11	85 ± 21	53.7 ± 1.8
31	10	125 ± 27	54.2 ± 1.2
32	9	97 ± 28	53.8 ± 1.2

[0152] 对于第二刨花板试验来说，使用与第一刨花板试验相同的工序，制造七个额外的刨花板样品 (实施例 33-39)，所不同的是压机温度增加到 400° F 和压制时间在 2.5 分钟和 6 分钟之间变化，且压制时间如下表 13 所示。实施例 33-39 的粘合剂组合物的 pH 维持在约 10.2-约 10.3 下。下表 12 示出了为了生产实施例 33-39 的粘合剂组合物而彼此结合的每一组分的用量。

[0153]

表 12: 粘合剂组合物的制备量			
实施例	50wt%黑荆树单宁的水溶液 (g)	50wt%戊二醛的水溶液 (g)	50wt%NaOH 的水溶液 (ml)
33	1170.8	159.7	176.8
34	1170.8	159.7	176.8
35	1170.8	159.7	176.8
36	1170.8	159.7	176.8
37	1170.8	159.7	169.0
38	1170.8	159.7	169.0
39	1170.8	159.7	169.0

[0154] 与第一刨花板试验一样测定第二刨花板试验的结果并如下表 13 所示。

[0155]

表 13: 第二刨花板试验

实施例	pH	压制时间(分钟)	平均 IB(psi)	平均密度(pcf)
33	10.3	3.5	108 ± 19	49.0 ± 1.1
34	10.3	3	101 ± 27	49.9 ± 1.5
35	10.3	2.5	77 ± 13	49.9 ± 1.1
36	10.3	6	99 ± 22	49.5 ± 2.6
37	10.2	6	75 ± 18	44.2 ± 1.1
38	10.2	5	101 ± 24	49.6 ± 1.7
39	10.2	4	65 ± 24	48.2 ± 1.7

[0156] 如表 10 和 11 所示,该粘合剂组合物生产显示出内部粘结强度大于或等于 65psi 的刨花板。

[0157] 本发明公开内容的实施方案进一步涉及任何一段或更多段下述段落:

[0158] 1. 一种复合产品,它包括:多个基底和至少部分已固化的粘合剂组合物,其中该粘合剂组合物在固化之前包括:一种或更多种单宁;和一种或更多种多官能醛化合物,其中一种或更多种多官能醛化合物包括:(1) 三个或更多个碳原子和两个或更多个醛官能团,或(2) 两个或更多个碳原子,至少一个醛官能团,和除了醛官能团以外的至少一个官能团,其中在已固化的粘合剂组合物内至少一个醛官能团中的碳原子具有与一种或更多种单宁中的第一单宁分子的第一化学键,和与(a) 第一单宁分子,(b) 一种或更多种单宁的第二单宁分子,或(c) 至少一个醛官能团的氧原子的第二化学键。

[0159] 2. 制造复合产品的方法,该方法包括接触多个基底与粘合剂组合物,其中该粘合剂组合物包括:一种或更多种单宁;和一种或更多种多官能醛化合物,其中一种或更多种多官能醛化合物包括:(1) 三个或更多个碳原子和两个或更多个醛官能团,或(2) 两个或更多个碳原子,至少一个醛官能团,和除了醛官能团以外的至少一个官能团;和至少部分固化该粘合剂组合物,提供复合产品,其中在已固化的粘合剂组合物内至少一个醛官能团中的碳原子具有与一种或更多种单宁中的第一单宁分子的第一化学键,和与(a) 第一单宁分子,(b) 一种或更多种单宁的第二单宁分子,或(c) 至少一个醛官能团的氧原子的第二化学键。

[0160] 3. 一种粘合剂组合物,它包括一种或更多种单宁;和一种或更多种多官能醛化合物,其中一种或更多种多官能醛化合物包括:(1) 三个或更多个碳原子和两个或更多个醛官能团,或(2) 两个或更多个碳原子,至少一个醛官能团,和除了醛官能团以外的至少一个官能团。

[0161] 4. 一种已固化的粘合剂组合物,它包括一种或更多种单宁和一种或更多种多官能醛化合物,其中一种或更多种多官能醛化合物包括:(1) 三个或更多个碳原子和两个或更多个醛官能团,或(2) 两个或更多个碳原子,至少一个醛官能团,和除了醛官能团以外的至少一个官能团,和其中在已固化的粘合剂组合物内至少一个醛官能团中的碳原子具有与一种或更多种单宁中的第一单宁分子的第一化学键,和与(a) 第一单宁分子,(b) 一种或更多种单宁的第二单宁分子,或(c) 至少一个醛官能团的氧原子的第二化学键。

[0162] 5. 根据段落 1-4 任何一段的复合产品,方法,粘合剂组合物,或已固化的粘合剂

组合物,其中除了醛官能团以外的至少一个官能团选自羧酸基,酯基,酰胺基,亚胺基,环氧基,吡啶基,吡丁啶鎓基(azetidinium)和羟基。

[0163] 6. 根据段落 1-5 任何一段的复合产品或方法,其中存在用量为约 60wt% - 约 99wt%的一种或更多种单宁,基于一种或更多种单宁和一种或更多种多官能醛化合物的总重量。

[0164] 7. 根据段落 1-6 任何一段的复合产品或方法,其中存在用量为约 80wt% - 约 95wt%的一种或更多种单宁,基于一种或更多种单宁和一种或更多种多官能醛化合物的总固体重量。

[0165] 8. 根据段落 1-7 任何一段的复合产品或方法,其中在液体介质内彼此结合一种或更多种单宁和一种或更多种多官能醛化合物。

[0166] 9. 根据段落 8 的复合产品或方法,其中液体介质包括水,和其中该粘合剂组合物具有浓度范围为约 1wt% - 约 70wt%的水,基于一种或更多种单宁,一种或更多种多官能醛化合物,和液体介质的总重量。

[0167] 10. 根据段落 1-9 任何一段的复合产品或方法,其中该粘合剂组合物基本上不含甲醛。

[0168] 11. 根据段落 1-10 任何一段的复合产品或方法,其中由属于选自下述的种属中的一种或更多种树中提取一种或更多种单宁:栗属 *sativa*, 榄仁树属, *Phyllanthus*, *Caesalpinia coriaria*, 刺云石, 黑荆树, 红坚木, 铁杉属, 漆树属, 松属, 山核桃属和胡桃属。

[0169] 12. 根据段落 1-11 任何一段的复合产品或方法,其中一种或更多种多官能醛化合物包括戊二醛,乙醛酸,丙二醛,己二醛,邻苯二甲醛,5-(羟甲基)糠醛,或其任何混合物。

[0170] 13. 根据段落 1-12 任何一段的复合产品或方法,其中多官能醛化合物用封端剂封闭。

[0171] 14. 根据段落 13 的复合产品或方法,其中封端剂包括脲,一种或更多种环脲,一种或更多种二醇,一种或更多种多元醇或其任何混合物。

[0172] 15. 根据段落 1-14 任何一段的复合产品或方法,其中该粘合剂组合物进一步包括一种或更多种碱性化合物。

[0173] 16. 根据段落 15 的复合产品或方法,其中一种或更多种碱性化合物包括氢氧化钾,碳酸钾,氢氧化钠,碳酸钠,或其任何混合物。

[0174] 17. 根据段落 1-16 任何一段的复合产品或方法,其中多个基底包括木质纤维素基底,玻璃纤维或其任何混合物。

[0175] 18. 根据段落 1-17 任何一段的复合产品或方法,其中该复合产品是刨花板,纤维板,层压板,定向刨花板,单板层积材,贴板,或非织造玻璃纤维垫。

[0176] 19. 根据段落 1-18 任何一段的复合产品或方法,其中该粘合剂组合物是粘合剂体系中的一种组分,和该粘合剂体系包括第二粘合剂组合物。

[0177] 20. 根据段落 19 的复合产品或方法,其中第二粘合剂组合物包括醛基树脂;梅拉德反应物的混合物;梅拉德反应物的反应产物;一种或更多种乙烯基芳烃衍生的单元和马来酸酐和马来酸中至少一种的共聚物;聚酰胺基胺-表氯醇聚合物;聚酰胺基胺和氨-表氯醇加合物粘合剂的混合物;聚酰胺基胺-表氯醇聚合物和大豆蛋白质,小麦蛋白质,豌豆

蛋白质,玉米蛋白质和瓜尔胶蛋白质中至少一种的混合物;苯乙烯,马来酸酐和马来酸中至少一种与丙烯酸和丙烯酸酯中至少一种的加合物或聚合物;聚丙烯酸基粘合剂;聚乙酸乙烯酯;聚合的亚甲基二异氰酸酯;淀粉;大豆蛋白质;木质素或其任何组合。

[0178] 21. 根据段落 2,或 5-18 任何一段的方法,其中一种或更多种单宁,一种或更多种多官能醛化合物或二者被包封在多个胶囊内。

[0179] 22. 根据段落 21 的方法,进一步包括使至少一部分胶囊破裂,引起一种或更多种单宁和一种或更多种多官能醛化合物之间直接接触。

[0180] 23. 根据段落 2,或 5-22 任何一段的方法,进一步包括结合第二粘合剂组合物与该粘合剂组合物,提供粘合剂体系,其中多个基底与该粘合剂体系接触。

[0181] 24. 根据段落 23 的方法,其中第二粘合剂组合物包括醛基树脂;梅拉德反应物的混合物;梅拉德反应物的反应产物;一种或更多种乙烯基芳烃衍生的单元和马来酸酐和马来酸中至少一种的共聚物;聚酰胺基胺-表氯醇聚合物;聚酰胺基胺和氨-表氯醇加合物粘合剂的混合物;聚酰胺基胺-表氯醇聚合物和大豆蛋白质,小麦蛋白质,豌豆蛋白质,玉米蛋白质和瓜尔胶蛋白质中至少一种的混合物;苯乙烯,马来酸酐和马来酸中至少一种与丙烯酸和丙烯酸酯中至少一种的加合物或聚合物;聚丙烯酸基粘合剂;聚乙酸乙烯酯;聚合的亚甲基二异氰酸酯;淀粉;大豆蛋白质;木质素或其任何组合。

[0182] 使用一组数值上限和一组数值下限,描述了一些实施方案和特征。应当理解,除非另有说明,涵盖了包括任何两个数值的组合在内的范围,例如任何下限值与任何上限值的组合,任何两个下限值的组合和/或任何两个上限值的组合。一些下限,上限和范围出现在以下的一个或更多个权利要求中。所有数值是所述值的“大约”或“近似”,并考虑了本领域普通技术人员将预期的实验误差和变化。

[0183] 以上定义了各种术语。在权利要求中所使用的术语在以上没有定义的情况下,应当给出最宽的定义,该定义是本领域技术人员给出的在至少一个印刷的出版物或者授权专利中反映该术语的定义。此外,在本申请中引证的所有专利,试验工序,和其他文献全部通过参考引入,其程度使得这种公开内容没有与本申请冲突且在这种引入允许的所有权限下。

[0184] 尽管前述内容涉及本发明的实施方案,但可在没有脱离本发明的基本范围的情况下修正本发明的其他和进一步的实施方案,和本发明的范围通过随后的权利要求确定。