



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107532060 B

(45)授权公告日 2020.06.05

(21)申请号 201680021588.6

M·帕雷奥洛果

(22)申请日 2016.04.15

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

(65)同一申请的已公布的文献号

利商标事务所 11038

申请公布号 CN 107532060 A

代理人 赵方鲜

(43)申请公布日 2018.01.02

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C09J 197/00(2006.01)

62/147,816 2015.04.15 US

B27N 1/02(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B27N 3/00(2006.01)

2017.10.13

C09J 161/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/CA2016/050436 2016.04.15

US 2012041146 A1, 2012.02.16, 实施例第 2.2、2.5.

(87)PCT国际申请的公布数据

US 4113542 A, 1978.09.12, 权利要求2, 实施例.

W02016/165023 EN 2016.10.20

W0 2015116617 A1, 2015.08.06, 说明书第 [0020]、[0024]段.

(73)专利权人 FP创新研究中心

审查员 杨芳

地址 加拿大魁北克

(72)发明人 M·W·冯 何光波 章耀林

权利要求书2页 说明书29页 附图5页

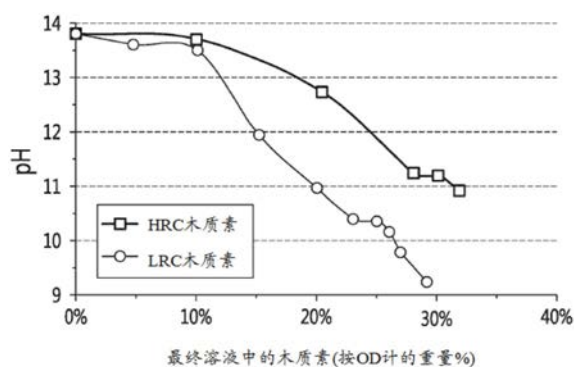
王向明 L·寇斯尼

(54)发明名称

作为木材粘合剂中的成分的高残留含量 (HRC)硫酸盐/碱木质素

(57)摘要

目前提出和/或用于由硫酸盐或碱性黑液生产木质素的大多数工艺都能够生产两大类型的木质素:高残留含量(HRC)木质素和低残留含量(LRC)木质素。令人惊讶的是,发现HRC木质素是碱性粘合剂,特别是酚醛型木材粘合剂(例如可熔酚醛树脂)中的合适成分。这种生物材料绿色环保且成本相当低,这使其成为可用于制造室外级胶合板、单板层积材、定向刨花板(OSB)和其它木制品的酚醛粘合剂中的新型主要成分的工业上可行的材料——这在许多实验室实验以及几项不同的工厂试验中得以成功证明。由此公开了此类木材粘合剂的组成、制备和应用。



1. 一种木材粘合剂,其包含:
 - i) 甲醛;
苯酚;和
碱性氢氧化物或
 - ii) 苯酚甲醛树脂;和HRC木质素,
其中所述HRC木质素的灰分含量为12.9至30重量%灰分且pH为8至11.2。
2. 根据权利要求1所述的木材粘合剂,其还包含碱性氢氧化物。
3. 根据权利要求1或2所述的木材粘合剂,其中所述HRC木质素源自氧化黑液。
4. 根据权利要求1或2所述的木材粘合剂,其中所述HRC木质素源自未氧化黑液。
5. 根据权利要求1或2所述的木材粘合剂,其中所述HRC木质素选自软木、硬木、一年生植物及其组合。
6. 根据权利要求1或2所述的木材粘合剂,其中所述HRC木质素源自硫酸盐制浆工艺、预水解硫酸盐或碱制浆工艺。
7. 根据权利要求1或2所述的木材粘合剂,其中所述HRC木质素为所述粘合剂固体的0.5至50重量%。
8. 根据权利要求7所述的木材粘合剂,其中所述HRC木质素为所述粘合剂固体的2.5至30重量%。
9. 一种生产木材粘合剂的方法,其包括:
 - i) 提供甲醛、苯酚和碱性氢氧化物;或
 - ii) 提供苯酚甲醛树脂;
提供HRC木质素;并且
将HRC木质素和以下任一种混合:i) 所述碱性氢氧化物、甲醛和苯酚或ii) 所述苯酚甲醛树脂,以生成所述粘合剂,
其中所述HRC木质素的灰分含量为12.9至30重量%灰分且pH为8至11.2。
10. 根据权利要求9所述的方法,其还包括提供碱性氢氧化物。
11. 根据权利要求9或10所述的方法,其中所述HRC木质素源自氧化黑液。
12. 根据权利要求9或10所述的方法,其中所述HRC木质素源自未氧化黑液。
13. 根据权利要求9或10所述的方法,其中所述HRC木质素选自软木、硬木、一年生植物及其组合。
14. 根据权利要求9或10所述的方法,其中所述HRC木质素源自硫酸盐制浆工艺、预水解硫酸盐或碱制浆工艺。
15. 根据权利要求9或10所述的方法,其中所述HRC木质素为所述粘合剂的0.5至50重量%。
16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述HRC木质素为所述粘合剂的2.5至30重量%。
17. 一种木制品,其包含根据权利要求1-8中任一项所述的木材粘合剂。
18. 根据权利要求17所述的木制品,其中所述木制品选自胶合板、单板层积材(LVL)、定向刨花板(OSB)和中密度纤维板(MDF)。
19. 根据权利要求18所述的木制品,其中所述胶合板为室外级胶合板。
20. 一种粘合剂,其包含:

HRC木质素和

选自以下的一种：

i) 甲醛、苯酚和碱性氢氧化物；

ii) 苯酚甲醛树脂；

iii) 三聚氰胺-尿素-苯酚-甲醛 (MUPF) 树脂；

iv) 苯酚间苯二酚甲醛 (PRF) 树脂；及其组合，

其中所述HRC木质素的灰分含量为12.9至30重量%灰分且pH为8至11.2。

21. 根据权利要求20所述的粘合剂，其还包含碱性氢氧化物。

作为木材粘合剂中的成分的高残留含量 (HRC) 硫酸盐/碱木质素

背景技术

i) 技术领域

[0001] 本说明书涉及含有由黑液生成的高残留含量 (HRC) 木质素的新型粘合剂组合物, 尤其是木材粘合剂。本说明书还涉及此类木质素在用于制造室外级胶合板、单板层积材 (LVL)、定向刨花板 (OSB)、颗粒板 (PB) 和中密度纤维板 (MDF) 的酚醛粘合剂制剂中的用途。

[0002] ii) 现有技术的描述

[0003] 在碱和硫酸盐制浆工艺中, 分别使用氢氧化钠和白液 (氢氧化钠和硫化钠) 作为制浆化学品, 连同热量和压力一起将木材的木质素和其它组分与木屑中的纤维素纤维部分分离。残留的制浆化学品连同制浆和后续洗浆工艺中从木屑中去除的残留有机化学品最后到了所谓的稀黑液 (WBL) 中, 使用多效蒸发器和浓缩器将稀黑液从约 15-20% 固体浓缩至约 70-80% 固体。然后将浓黑液进料至回收炉, 在那里黑液中的有机物被燃烧, 从而产生二氧化碳、水和热量。回收炉内产生的热量用于产生蒸汽、动力和制浆化学品供工厂内使用。黑液的有机组成部分包括: 木质素、塔罗油皂、多糖、寡糖、糖单体、糖精酸、几种低分子量有机酸如乙酸、乳酸和甲酸, 以及几种有机硫化合物如二甲基硫、二甲基二硫醚和硫醇 (在硫酸盐黑液的情况下)。黑液的无机组成部分包括: 钠、氢氧化钠和碳酸钠, 以及硫化钠、亚硫酸钠、硫代硫酸钠和硫酸钠 (在硫酸盐黑液的情况下)。另外, 黑液还含有少量氯化物、钾、钙和其它多价金属。

[0004] 由于就化学需氧量 (COD)、生物化学需氧量 (BOD)、总还原硫 (TRS) 和挥发性有机碳 (VOC) 而言黑液的含量高, 所以不再接受将其直接排放到受纳水体和/或工厂废水处理系统中。此外, 其作为土路上的抑尘剂的用途或其它应用不再实行或已经大大地削减。优选在工厂现场于回收锅炉内烧掉黑液或在用于任何指定应用之前呈相对纯净的形式提取其中一种组分。木质素是因其独特的化学和物理性质而具有商业利益的黑液组分的一个实例。木质素是黑液的主要组成部分之一, 占黑液固体的 30-40 重量%。

[0005] 目前, 通过酸化进行木质素沉淀是用于从硫酸盐黑液中回收木质素最常见的方法。先前已经提出和/或实现了许多此类工艺 (例如 Uloth, V.C. 和 Wearing, J.T., Kraft lignin recovery: acid precipitation versus ultrafiltration. 第 I 部分. Laboratory test results" Pulp & Paper Canada, 90 (9), 67-71 (1989); Uloth, V.C. 和 Wearing, J.T., Kraft lignin recovery: acid precipitation versus ultrafiltration. 第 II 部分. Technology and economics" Pulp & Paper Canada, 90 (10), 34-37 (1989); Loutfi, H., Blackwell, B. 和 Uloth, V., Lignin recovery from kraft black liquor: preliminary process design; Tappi Journal, 203-210, 1991 年 1 月; Ohmann, F., Theliander, H., Tomani, P. 和 Axegard, P., Method for separating lignin from black liquor, WO2006/031175A1; Kouisni, L. 和 Paleologou, M., 美国专利第 8,771,464B2 号, 2014 年 7 月 8 日)。

[0006] 在以上大多数工艺中, 黑液酸化主要通过使用二氧化碳或无机酸 (例如硫酸) 或两

者的组合将黑液的pH从约13-14降低到约10(酚羟基的pKa)来进行,在该pH下,木质素呈胶体形式从溶液中出来。然后将木质素胶体悬浮液保存在罐中,使木质素胶体微粒凝结成易于过滤和洗涤的尺寸。酸化和凝结之后,再过滤木质素以产生高残留含量的木质素滤饼(在此称为高残留含量(HRC)木质素),随后将其用酸(例如硫酸)和水洗涤产生纯化木质素(在此称为低残留含量(LRC)木质素),固体含量为40至70重量%。(其中固体含量理解为木质素的非挥发性部分)。

[0007] LRC木质素作为酚醛型木材粘合剂的成分的用途并不是新的。本领域技术人员将木质素用于木制品的酚醛粘合剂应用中的共同信念是,木质素的纯度很重要,用于此类粘合剂制剂中时,高纯度木质素是理想的。例如,Winterrowd等人,美国专利第8,501,841B2号,2013年8月6日,陈述:“…重要的是将降解的木质素与黑液中的其它化合物如硫酸盐和碳水化合物分离,所述化合物可对粘结剂的排放潜力、强度展开速率和/或极限粘结强度具有有害影响。整个黑液或整个用过的亚硫酸盐液中的一些化合物可对用于OSB应用的酚醛粘结剂树脂的性能具有有害影响(第3列,35-43行)。此外,为了解决木质素中各种黑液杂质所引起的问题,同一研究人员陈述:“如本文中所用的降解的木质素聚合物是已经通过添加一种或多种酸或二氧化碳将黑液的pH调整为7至12的pH,作为沉淀从硫酸盐法制浆液分离并且经洗涤去除了上述污染物的木质素”(第4列,24-29行)。因此,对硫酸盐木质素在木材粘合剂中的应用的报告主要是基于粉状LRC木质素的使用,通常通过从硫酸盐法制浆黑液中酸沉淀(例如用二氧化碳)木质素,接着用酸(例如硫酸)和水洗涤而获得LRC木质素。此类LRC木质素通常含有低水平的无机(灰分)和有机杂质。然而,在酚醛粘合剂制剂中使用粉状高纯度形式的木质素(LRC木质素)似乎会导致现有技术中在任何重要程度上都尚未解决的几个问题。例如,大多数树脂制造商都不具备处理粉状材料的能力。因此,理想的是呈液体形式提供木质素。在现有技术中已知可以使木质素溶于氢氧化钠溶液中。然而,如果木质素呈高纯度形式(例如LRC木质素),这通常导致关于以下方面的几个问题:a)可溶于反应混合物中的木质素的量有限,b)溶解动力学缓慢,c)所得溶液的粘度高(尤其是在高固体含量下)及d)木质素对甲醛和/或羟甲基化苯酚的反应性低(美国专利4,306,999)。另外,尤其期望的是木质素溶液在高固体含量下可用以避免向反应介质中引入过量的水-这是因为,除通过各种反应物进入反应的水以外,苯酚与甲醛的反应产生大量的水,从而对反应混合物的任何附加水分输入加以限制。

[0008] 为了制备适于制造基于木质素的PF树脂的木质素溶液,已使硫酸盐木质素分散于不同介质如碱性溶液(例如10%氢氧化钠或氨水)、苯酚-水或氢氧化钠-水-苯酚溶液中(美国专利第2,168,160号、第2,282,518号、第4,306,999号、4,303,562号)。例如,为制备基于木质素的苯酚甲醛树脂,Hollis Jr.和Schoenher(美国专利第4,303,562号)使用通过Adams和Schoenher(美国专利第4,306,999号)的方法制备的木质素溶液,树脂制备分两步进行:1)通过使甲醛和苯酚在碱性催化剂(氢氧化钠)的存在下反应制备预缩聚树脂和2)使预缩聚树脂与甲醛、氢氧化钠和具有至少40%固体的木质素浓缩物反应。

[0009] 类似地,Doering(美国专利第5,202,403号)分两步或三步制备基于木质素的PF树脂:a)使甲醛和苯酚按低于约1.0的甲醛:苯酚摩尔比在碱性催化剂的存在下反应;b)使前体树脂与木质素反应形成木质素改性的苯酚甲醛前体树脂,并且c)使木质素改性的苯酚甲醛前体与足以提供介于约2.0和3.0之间的累积甲醛:苯酚摩尔比的附加甲醛反应。在这种

情况下,木质素呈50重量%溶液的形式添加。

[0010] Forss和Fuhrmann(美国专利第4,105,606号)向添加和未添加醛(甲醛、多聚甲醛或糠醛)的PF树脂中添加了木质素磺酸盐或碱性木质素。然而,根据这种描述,为了具有良好的树脂性能需要特定分子量分布。在木质素磺酸盐和碱性木质素的情况下,按重量计分别最少65%和40%的木质素溶液必须具有超过5000Da的相对分子量。

[0011] 另外,现有技术中提到LRC木质素的溶解性与许多因素有关,包括木质素来源和从中回收木质素的黑液的历史(美国专利第4,306,999号)。例如,Adams和Schoenher(美国专利第4,306,999号)观察到,从老化和氧化黑液回收的木质素比从新鲜黑液获得的木质素更难溶于和保持在溶液中。为解决木质素溶解性问题,这些研究人员开发了使具有40%过量固体的木质素溶液溶解在苯酚-水或苯酚-水-氢氧化钠或氨水溶液中的方法。

发明内容

[0012] 根据一个方面,提供了一种木材粘合剂,其包含甲醛;苯酚;碱性氢氧化物;和HRC木质素。

[0013] 根据另一个方面,提供了一种木材粘合剂,其包含苯酚甲醛树脂;和HRC木质素。

[0014] 根据另一个方面,提供了一种木材粘合剂,其包含HRC木质素和以下的至少一种:
i) 甲醛;苯酚;和碱性氢氧化物;或ii) 苯酚甲醛树脂。

[0015] 根据另一个方面,提供了本文描述的木材粘合剂,其还包含碱性氢氧化物。

[0016] 根据另一个方面,提供了本文描述的木材粘合剂,其中所述HRC木质素的灰分含量为1.9至30重量%灰分且pH高于3.8至11.2。

[0017] 根据另一个方面,提供了本文描述的木材粘合剂,其中所述HRC木质素源自氧化黑液。

[0018] 根据另一个方面,提供了本文描述的木材粘合剂,其中所述HRC木质素源自未氧化黑液。

[0019] 根据另一个方面,提供了本文描述的木材粘合剂,其中所述HRC木质素选自软木、硬木、一年生植物及其组合。

[0020] 根据另一个方面,提供了本文描述的木材粘合剂,其中所述HRC木质素源自硫酸盐制浆工艺、预水解硫酸盐或碱制浆工艺。

[0021] 根据另一个方面,提供了本文描述的木材粘合剂,其中所述HRC木质素是灰分含量高于12.9至30重量%灰分且pH高于8至11.2的典型HRC木质素。

[0022] 根据另一个方面,提供了本文描述的木材粘合剂,其中所述HRC木质素是灰分含量高于6至12.9重量%灰分且pH高于7至8的水洗HRC木质素。

[0023] 根据另一个方面,提供了本文描述的木材粘合剂,其中所述HRC木质素是灰分含量高于1.9至6重量%灰分且pH高于3.8至7的MRC木质素。

[0024] 根据另一个方面,提供了本文描述的木材粘合剂,其中所述HRC木质素为所述粘合剂固体的0.5至50重量%。

[0025] 根据另一个方面,提供了本文描述的木材粘合剂,其中所述HRC木质素为所述粘合剂固体的2.5至30重量%。

[0026] 根据另一个方面,提供了本文描述的木材粘合剂,其中所述HRC木质素为所述粘合

剂固体的2.5至50重量%，优选2.5至30重量%。

[0027] 根据另一个方面，提供了一种生产木材粘合剂的方法，其包括提供HRC木质素；提供甲醛、苯酚和碱性氢氧化物；混合HRC木质素、碱性氢氧化物；并添加甲醛和苯酚以生成所述粘合剂。

[0028] 根据另一个方面，提供了一种生产木材粘合剂的方法，其包括提供苯酚甲醛树脂；提供HRC木质素；混合HRC木质素和苯酚甲醛树脂以生成所述粘合剂。

[0029] 根据另一个方面，提供了一种生产木材粘合剂的方法，其包括提供HRC木质素；和以下的至少一种i) 提供甲醛、苯酚和碱性氢氧化物；或ii) 提供苯酚甲醛树脂；将HRC木质素和以下任一种混合：i) 碱性氢氧化物、甲醛和苯酚或ii) 苯酚甲醛树脂，以生成所述粘合剂。

[0030] 根据另一个方面，提供了本文描述的方法，其中所述HRC木质素源自氧化黑液。

[0031] 根据另一个方面，提供了本文描述的方法，其中所述HRC木质素源自未氧化黑液。

[0032] 根据另一个方面，提供了本文描述的方法，其中所述HRC木质素选自软木、硬木、一年生植物及其组合。

[0033] 根据另一个方面，提供了本文描述的方法，其中所述HRC木质素源自硫酸盐制浆工艺、预水解硫酸盐或碱制浆工艺。

[0034] 根据另一个方面，提供了本文描述的方法，其中所述HRC木质素是灰分含量高于12.9至30重量%灰分且pH高于8至11.2的典型HRC木质素。

[0035] 根据另一个方面，提供了本文描述的方法，其中所述HRC木质素是灰分含量高于6至12.9重量%灰分且pH高于7至8的水洗HRC木质素。

[0036] 根据另一个方面，提供了本文描述的方法，其中所述HRC木质素是灰分含量高于1.9至6重量%灰分且pH高于3.8至7的MRC木质素。

[0037] 根据另一个方面，提供了本文描述的方法，其中所述HRC木质素为所述粘合剂的0.5至50重量%。

[0038] 根据另一个方面，提供了本文描述的方法，其中所述HRC木质素为所述粘合剂的2.5至30重量%。

[0039] 根据另一个方面，提供了一种木制品，其包含本文描述的木材粘合剂。

[0040] 根据另一个方面，提供了本文描述的木制品，其中所述木制品选自胶合板、单板层积材 (LVL)、定向刨花板 (OSB) 和中密度纤维板 (MDF)。

[0041] 根据另一个方面，提供了本文描述的木制品，其中所述胶合板为室外级胶合板。

[0042] 根据另一个方面，提供了一种粘合剂，其包含HRC木质素和选自以下的至少一种：i) 甲醛、苯酚和碱性氢氧化物；ii) 苯酚甲醛树脂；iii) 三聚氰胺-尿素-苯酚-甲醛 (MUPF) 树脂；iv) 苯酚间苯二酚甲醛 (PRF) 树脂；及其组合。

[0043] 根据另一个方面，提供了本文描述的粘合剂，其还包含碱性氢氧化物。

[0044] 根据另一个方面，提供了本文描述的粘合剂，其中所述HRC木质素源自氧化黑液。

[0045] 根据另一个方面，提供了本文描述的粘合剂，其中所述HRC木质素源自未氧化黑液。

[0046] 根据另一个方面，提供了本文描述的粘合剂，其中所述HRC木质素选自软木、硬木、一年生植物及其组合。

[0047] 根据另一个方面，提供了本文描述的粘合剂，其中所述HRC木质素源自硫酸盐制浆

工艺、预水解硫酸盐或碱制浆工艺。

[0048] 根据另一个方面,提供了本文描述的粘合剂,其中所述HRC木质素是灰分含量高于12.9至30重量%灰分且pH高于8至11.2的典型HRC木质素。

[0049] 根据另一个方面,提供了本文描述的粘合剂,其中所述HRC木质素是灰分含量高于6至12.9重量%灰分且pH高于7至8的水洗HRC木质素。

[0050] 根据另一个方面,提供了本文描述的粘合剂,其中所述HRC木质素是灰分含量高于1.9至6重量%灰分且pH高于3.8至7的MRC木质素。

[0051] 根据另一个方面,提供了本文描述的粘合剂,其中所述HRC木质素为所述粘合剂固体的0.5至50重量%。

[0052] 根据另一个方面,提供了本文描述的木材粘合剂,其中所述HRC木质素为所述粘合剂固体的2.5至30重量%。

[0053] 根据另一个方面,提供了一种生产粘合剂的方法,其包括i) 提供选自以下的一种: i) 甲醛、苯酚和碱性氢氧化物; ii) 苯酚甲醛树脂; iii) 三聚氰胺-尿素-苯酚-甲醛 (MUPF) 树脂; iv) 苯酚间苯二酚甲醛 (PRF) 树脂; 及其组合,提供HRC木质素; 并且将HRC木质素和选自以下的一种混合: i) 甲醛、苯酚、碱性氢氧化物; ii) 苯酚甲醛树脂; iii) 三聚氰胺-尿素-苯酚-甲醛 (MUPF) 树脂; iv) 苯酚间苯二酚甲醛 (PRF) 树脂; 及其组合,以生成所述粘合剂。

[0054] 根据另一个方面,提供了本文描述的方法,其还包括提供碱性氢氧化物。

[0055] 附图简述

[0056] 图1a说明3重量%NaOH溶液中的pH相对于木质素浓度的图表,其中按绝干 (OD) 基准重量%,木质素为LignoForce™HRC木质素和LRC木质素;

[0057] 图1b说明3重量%NaOH溶液中的粘度相对于木质素浓度的图表,其中按绝干 (OD) 基准重量%,木质素为LignoForce™HRC木质素和LRC木质素;

[0058] 图2a说明10重量%NaOH溶液中的pH相对于木质素浓度的图表,其中按绝干 (OD) 基准重量%,木质素为LignoForce™HRC木质素和LRC木质素;

[0059] 图2b说明10重量%NaOH溶液中的粘度相对于木质素浓度的图表,其中按绝干 (OD) 基准重量%,木质素为LignoForce™HRC木质素和LRC木质素;

[0060] 图3a说明在由氧化和未氧化黑液生成的HRC木质素的情况下,10重量%NaOH溶液中的pH相对于木质素浓度的图表;

[0061] 图3b说明在由氧化和未氧化黑液生成HRC木质素的情况下,10重量%NaOH溶液中的粘度相对于木质素浓度的图表;

[0062] 图4a说明在LignoForce™ HRC木质素溶于3%NaOH和10%NaOH氢氧化钠溶液中的情况下,pH相对于木质素浓度的图表;

[0063] 图4b说明在LignoForce™ HRC木质素溶于3%和10%氢氧化钠溶液中的情况下,粘度相对于木质素浓度的图表;

[0064] 图5说明水中的磨碎HRC和LRC木质素的粒度分布;

[0065] 图6说明对于四种木质素-PF树脂而言使用ABES在三个压制温度和90秒压制时间下,剪切强度 (MPa) 相对于压制温度 (°C) 的图表。

具体实施方式

[0066] 为了从硫酸盐、预水解硫酸盐(溶解性硫酸盐)和碱性黑液中回收木质素,在现有技术中已经考虑到了许多方法,其主要使用加酸来使木质素从黑液中沉淀。在这些工艺的大多数中,难以从酸化黑液中分离木质素。即使这些方法在一定程度上起作用,但过滤阻力仍相当高,导致过滤速率不合理地低并且,在某些情况下,木质素产品的干固体含量低。这又导致在木质素过滤所需的设备中需要大过滤面积,导致资本成本高以及木质素的干燥成本增加。与使用酸的大多数木质素沉淀法相关的第二个问题是需要大量的酸(例如二氧化碳和/或硫酸)来促使木质素从溶液中出来和/或由钠形式转化为氢形式(例如在木质素滤饼悬浮于酸溶液中或在过滤器上用酸洗涤木质素期间)。与大多数木质素酸沉淀工艺相关的第三个问题是该工艺大多数阶段期间总还原硫(TRS)化合物的排放。包括硫化氢、甲硫醇、二甲基硫和二甲基二硫醚在内的此类化合物是对人类健康和其它生命形式具有公知不利影响的有强烈气味的化合物。

[0067] 为消除或降低对人类健康的风险,减少化学药品消耗并且提高木质素过滤性,FPInnovations开发了一种称为LignoForce System™的新工艺(美国专利8,771,464),其说明书以引用的方式并入本文,该工艺使用黑液氧化步骤,该步骤转化硫酸盐黑液中存在的TRS如硫化氢、甲硫醇、二甲基硫和二甲基二硫醚的硫类物质,氧化为非挥发性物质如硫代硫酸盐和硫酸盐(在H₂S的情况下)、甲烷磺酸(在硫醇的情况下)、二甲基亚砷和二甲基砷(在二甲基硫的情况下)和甲烷磺酸(在二甲基二硫醚的情况下)。由于这些反应的放热特性,木质素带电基团(例如酚基)的解离度降低,导致木质素胶体凝聚和凝结增加而形成更大的木质素颗粒(且更大的颗粒导致过滤速度更高)。另外,这个步骤中生成的酸(主要来自于黑液中存在的TRS和碳水化合物)导致液体的pH降低,从而减少了购买酸的需求。

[0068] 本文描述的HRC木质素的另一惊人优点是VOC(挥发性有机化合物)排放量比常规木质素更低,并且与常规木质素相比,在各种产品(即PF和PF树脂粘合剂)的生产中产生更少的VOC(尤其是在加热时)。

[0069] 回收的木质素可用于许多应用中,包括作为酚醛-粘合剂制剂中的成分。

[0070] HRC(高残留含量)木质素被定义为非LRC木质素并且同样具有高残留的无机物和有机物含量。存在几类HRC木质素。典型HRC包括高于12.9至30重量%灰分的灰分含量,且pH高于8至11.2。

[0071] 水洗HRC(WWHRC)的灰分含量高于6至12.9重量%灰分且pH高于7至8。

[0072] 虽然第三类HRC是中等残留含量(MRC)木质素,其部分酸洗且灰分含量为1.9至6重量%灰分并且pH高于3.8至7,且优选高于2至6重量%灰分并且pH高于4至7。

[0073] 可以使用硫酸盐、预水解硫酸盐(溶解性硫酸盐)或碱工艺从软木、硬木(包括桉树)或一年生植物获得HRC木质素。此外,可以从氧化或未氧化黑液中回收HRC木质素。

[0074] HRC木质素可作为碱性水溶液、湿滤饼或干粉用于酚醛树脂中。

[0075] 用于制造室外级胶合板和单板层积材的酚醛型粘合剂制剂通常含有60-80重量%的液体苯酚甲醛(PF)树脂、10-15重量%的添加剂(通常为填料和膨胀剂如小麦粉、玉米面粉、苏打灰等),余量为水。胶混合物的最终固体含量在40-44重量%范围内。添加剂的添加旨在调整流变学性能,调整木材表面的胶渗透和分布,提高压前粘性和抗干燥性,及降低成本。在调胶机中通过按某一顺序按某一比率将机械混合酚醛树脂与各种添加剂机械混合预

定混合时间产生胶混合物。

[0076] 用于制板的粘合剂制剂或粘合剂固体含量重量%包括树脂且根据板材的最终应用或类型可能包括或可能不包括填料/膨胀剂。(即粘合剂固体在OSB板的情况下包括PF树脂,在胶合板和LVL的情况下包括MDF和PB,及PF+填料或添加剂)。粘合剂固体重量%是在指定烘箱条件下烘干之后的不挥发性部分。挥发性部分主要是粘合剂中的水和/或溶剂。

[0077] 发明人发现由黑液生产的HRC木质素是酚醛型木材粘合剂中的合适成分。这种生物材料绿色环保且成本相当低,这使其成为可用作酚醛粘合剂中的新型主要成分的工业上可行的材料,用于制造室外级胶合板、单板层积材(LVL)、定向刨花板(OSB)和其它木制品。具体而言,发明人发现HRC木质素不但可以代替酚醛树脂前体(例如苯酚)或酚醛树脂(例如PF树脂),而且可以代替填料和膨胀剂如小麦粉、玉米粉、黑液和苏打灰——在制造室外级胶合板和单板层积材中,这些通常添加在用作粘合剂的胶混合物中。

[0078] 令人惊讶的是,发明人已经发现除需要破坏95%的TRS化合物外,由氧化的黑液生产的HRC木质素(例如通过获得专利的LignoForce System™生产的,美国专利8,771,464,且在此称为LignoForce™木质素)可容易地溶于和/或分散于低浓度氢氧化钠溶液(例如3-10重量%)和/或PF树脂制剂介质中,用于直接制剂木胶混合物和制造要用作各种木制品中的粘合剂的木质素-PF树脂。与LRC木质素不同,发现HRC木质素,且尤其是来自LignoForce™工艺的HRC木质素,表现出:a)在粘合剂制剂中的溶解性和溶解速度更高,b)对于达到所需胶混合物pH或树脂pH的氢氧化钠(或碳酸钠)需求减少,c)就流变学性质而言与苯酚甲醛胶混合物的相容性更佳,这对于通过常见工业涂胶器如幕帘式涂布机等将树脂成功涂覆在木材表面非常重要,及d)反应性更佳-尽管事实上此类HRC木质素通常含有高得多水平的灰分和其它杂质。另外,发明人发现通过苯酚、甲醛、HRC LignoForce™木质素和氢氧化钠的反应或通过HRC LignoForce™硫酸盐木质素与商用PF树脂的后掺合原位制备的基于木质素的PF树脂的性能与商用PF树脂的性能同等或更佳。

[0079] 这里应当理解,为了本文描述的目的,典型HRC木质素是高残留含量且pH接近酚羟基的 pK_a ($pH=10$)的木质素。在该pH下,约50%的酚羟基呈钠形式,而其余50%呈氢(酸)形式。然而,还应当理解,HRC木质素可以在介于8-11之间的任何pH下获得,因为,在pH 11下,木质素开始从黑液中沉淀并继续沉淀直至pH 8-9。这里还应当理解,酚羟基的 pK_a 可根据木质素中存在的苯环上的取代基在某种程度上变化。例如,Ragnar等人,在“ pK_a -values of guaicacyl and syringyl phenols related to lignin”,*Journal of Wood Chemistry and Technology*, 20 (3), 277-305 (2000) 中报道木质素相关酚基的 pK_a 值介于6.2和11.3之间。根据沉淀pH,HRC木质素的酚羟基在高于酚羟基 pK_a 的pH水平(例如pH范围:10-11,假定对于酚基而言 pK_a 为10)将主要呈钠形式并且对于低于酚羟基 pK_a 的沉淀pH水平(例如pH范围:8-10)将主要呈氢形式。如果在以上提到的黑液酸化步骤之前,例如Kouisni和Paleologou,2014年7月8日提交的美国专利第8,771,464 B2号中所讨论的那样,包括增强的黑液氧化步骤,则可以产生更高纯度且就其在酚醛胶应用的用途而言具有附加有利性质的HRC木质素。这种称为LignoForce™的工艺目前正在被商业化。此外,这种工艺允许产生一系列具有不同残留有机和无机物含量并因此具有范围为2至10的不同pH值的木质素。

[0080] 本文的说明书介绍了其它HRC木质素中作为用于酚醛型碱性粘合剂中的新型成分的LignoForce™ HRC木质素,所述粘合剂用于制造室外胶合板、单板层积材、定向刨花板和

其它木制品。胶合板胶混合物制剂中此类木质素的含量,例如,可以为胶混合物固体的0-50重量%,优选2.5至30重量%。作为酚醛胶混合物中的新型成分的木质素用于取代酚醛树脂(例如PF树脂),取代水平为0至35重量%,但优选0至25重量%,和/或取代上面提到的添加剂(例如填料和膨胀剂如小麦粉、玉米粉、苏打灰等),取代水平为0-100重量%。根据本文的说明书,也可能部分或完全取代酚醛胶混合物中的一种或两种添加剂。在酚醛胶混合物生产期间可将LignoForce™ HRC木质素与其它成分直接混合,在胶混合物中未形成团块或聚集物。

[0081] 这里应理解,为了本文描述的目的,HRC型木质素不但可以由使用压力机浓缩由使用二氧化碳或其它酸对黑液进行酸化产生的木质素浆料的工艺产生(例如LignoForce™、LignoBoost™和Mead-Westvaco工艺)。使用其它木质素浓缩方法如倾倒入清液(例如,Liquid Lignin Process™,如Michael A.Lake和John C.Blackburn,Process for recovering lignin,2011年12月1日,美国专利申请第20110294991号所述)或黑液过滤(例如使用超滤膜)的其它木质素回收工艺可用于生成此类木质素。

[0082] 表1呈现来自LignoForce™工艺的HRC木质素与来自这种工艺的LRC木质素相比的组成。正如该表中所见,例如,HRC木质素的灰分含量高达182xLRC木质素的灰分含量,而HRC木质素的钠含量可高达169xLRC木质素的钠含量。

[0083] 表1-木质素组成

	HRC 软木硫酸盐 木质素	LRC 软木硫酸盐木 质素
灰分, 重量%	1.9-30	0.11-1.8
pH	3.8-10.5	2-3.7
有机物, 重量%	80-87.1	98.2-99.9
木质素, 重量%	56.4-72.2	90.9-99.9
酸不溶性木质 素, 重量%	49.9-73.6	89.3-97.8
[0084] 酸可溶性木质 素, 重量%	1.17-6.71	1.25-3.88
Na, 重量%	0.12-10	0.059-0.9
S, 重量%	1.41-2.93	1.46-2.38
糖, 重量%	0.7-2.92	1.23-2.4
HHV, BTU/lb	6378-9517	10797-11851
C, %	47.3-58.4	65.8-68.1
H, %	4.4-5.9	5.8-6.0
N, %	0.02-0.07	0.03-0.04

[0085] 为了鉴定HRC木质素作为木材粘合剂组合物中的成分表现相当良好的原因,用湿润形式的HRC和LRC木质素进行几项试验。首先,发明人比较由3重量%和10重量%NaOH组成的碱性溶液中的LignoForce™ HRC和LRC木质素浓度对溶液pH和粘度的影响。结果汇总于图1中。

[0086] 如图1所示,在任何给定的木质素浓度下,用LRC木质素制备的溶液的pH都低于用HRC木质素制备的溶液的pH。这种pH差异可归因于以下事实,在LRC木质素的情况下a)木质素本身不存在残留碱并且b)所有酚基和羧酸基团呈酸形式。由于这两个原因,需要更大量的苛性碱使树脂溶液的pH达到苯酚、木质素和甲醛反应所需的目标pH(其范围为9-12),特别是如果使用大量木质素时。另外,如图1所示,使用HRC木质素时,在粘度明显增加之前,可以制备更高木质素浓度的溶液。在10重量%苛性碱溶液中获得相同结果(图2)。

[0087] 其次,发明人比较在由氧化和未氧化黑液生成的HRC木质素的情况下,10重量% NaOH中的木质素浓度对溶液pH和粘度的影响。两种溶液由63重量%含水量的木质素样品制备。获得的结果示于图3中。如该图所示,在任何给定的木质素浓度下,在两种木质素溶液的pH或粘度上未观察到较大差异。在两种情况下,超过35重量%的木质素可溶解在10重量% NaOH中。

[0088] 因为在苯酚甲醛(PF)树脂的制造中(通常在低于11的pH值下制备),在10重量%苛性碱溶液中的木质素溶液的pH可能在引发苯酚与甲醛的反应所需的最佳范围内过高,所以估计较低苛性碱浓度(3重量%)的溶液用于溶解来自氧化黑液的HRC木质素。如图4所示,3重量%苛性碱溶液将足以制备含多达30重量%HRC木质素的木质素溶液,因为在这个苛性碱和木质素剂量水平下,木质素溶液的pH降到11左右并且在3重量%vs 10重量%苛性碱下制备的HRC木质素溶液的粘度上仅观察到较小差异。然而,如果对含有30重量%以上木质素的木质素溶液感兴趣,则将需要更高浓度的苛性碱溶液。

[0089] 为了理解HRC vs LRC木质素溶解性和分散速度上的差异,发明人分析了两种木质素在水溶液中的粒度分布。结果呈现于图5中。

[0090] 测量之前,用研棒和研钵在相同条件下研磨HRC和LRC木质素。图5中给出了经研磨的木质素的尺寸分布曲线。虽然研磨条件相同,但经研磨的HRC木质素的平均尺寸和尺寸分布范围均比LRC木质素小得多。经研磨的LRC木质素的尺寸范围为约1 μ m至约200 μ m,而体积加权平均尺寸,d(vol.),为16.7 μ m。相比之下,HRC木质素由范围0.2 μ m至1.7 μ m且d(vol.)仅0.7 μ m的颗粒组成。这可以基于以下原因进行解释:

[0091] a)与LRC木质素不同,HRC木质素掺入了大量呈与木质素中的酚基和羧酸基团缔合的钠盐或钠离子形式的灰分(请参见表1)。沉淀的木质素颗粒中存在的大量钠盐,在防止其相互凝聚形成更大颗粒方面,可起到屏障的作用。

[0092] b)与LRC木质素不同,HRC木质素pH高。在高pH值下,预计木质素中的分子内和分子间氢键会减少,从而防止木质素颗粒相互凝聚形成更大颗粒。

[0093] 如之前所讨论的,HRC木质素显示出与LRC木质素非常不同的化学组成和性质。另外,由氧化黑液(例如通过LignoForce™工艺)生成的HRC木质素显示出与由未氧化黑液生成的木质素不同的化学组成和性质。为了观察这些差异对这些木质素作为生产基于木质素的苯酚甲醛(木质素-PF)树脂的原材料的性能和这些可熔酚醛树脂作为木材粘合剂的应用的影响,使用相同的合成程序和制剂将这些木质素(即由LignoForce™工艺(由氧化黑液)获得的HRC和LRC木质素,以及由常规工艺(无黑液氧化)获得的HRC和LRC木质素)分别用于四种基于木质素的PF树脂的合成中,其中木质素与苯酚的重量比保持在1:2。为了对于每种基于木质素的PF树脂都获得相同的最终pH值,在每种树脂合成期间根据每种木质素类型的碱性调整氢氧化钠添加率。测试所得粘合性树脂的pH、粘度、固体含量和酸缓冲能力(参见表2)。

还在三个不同的压制温度和固定压制时间下使用自动粘合评价系统 (ABES) 测试了这些树脂发展与木材的粘合强度的能力,所述系统是木材粘合剂领域中公知的测试方法并且目前正在开发变成标准ASTM测试方法(参见表3和图6)。

[0094] 表2.四种基于木质素的PF树脂的性质

[0095]	木质素-PF	pH	粘度 (cps)	固体 重量 (重 量%)	达到 pH 10 的 酸缓冲能力 (meq/g 树脂固 体)	NaOH 重量(重 量%)
	OLRCL-PF	10.75	211	43.3	0.07+/-0.03	8.5
	OHRCL-PF	10.55	436	43.7	0.33+/-0.08	7.6
[0096]	ULRCL-PF	10.59	224	44.1	0.07+/-0.10	8.5
	UHRCL-PF	10.46	340	46.2	0.10+/-0.02	7.0

[0097] OLRCL-PF:用LignoForce LRC木质素(由氧化黑液获得的木质素)制备的基于木质素的PF树脂

[0098] OHRCL-PF:用LignoForce HRC木质素(由氧化黑液获得的木质素)制备的基于木质素的PF树脂

[0099] ULRCL-PF:用传统LRC木质素(由未氧化黑液获得的木质素)制备的基于木质素的PF树脂

[0100] UHRCL-PF:用传统HRC木质素(由未氧化黑液获得的木质素)制备的基于木质素的PF树脂

[0101] 表3.使用ABES在三个压制温度和90秒压制时间下四种基于木质素的PF树脂的粘合强度(包括括号内的标准偏差)

[0102]	压制温度 (°C)	ULRCL-PF (MPa)	OLRCL-PF (MPa)	UHRCL-P (MPa)	OHRCL-PF (MPa)
	120	3.17 (0.29)	3.22 (0.17)	3.73 (0.19)	4.10 (0.23)
	135	4.70 (0.18)	5.03 (0.31)	5.55 (0.56)	5.77 (0.42)
	150	6.98 (0.61)	6.90 (0.47)	6.77 (0.70)	7.20 (0.57)

[0103] 如表2中可见,用HRC木质素(由氧化和未氧化黑液生成)制备的两种基于木质素的PF树脂与由LRC木质素(由氧化和未氧化黑液生成)制成的另两种基于木质素的PF树脂相比,似乎具有更高的酸缓冲能力。对于由氧化黑液(例如通过LignoForce™工艺)生成的HRC木质素制成的树脂而言情况尤其如此,到目前为止其在四种树脂中显示出最高的酸缓冲能力,即使所有这些树脂具有相似的pH值。如A.Pizzi名为“Advanced Wood Adhesives Technology”的著作第112页,第4章中所述,PF树脂全球总产量的很大一部分在极高碱性下使用,通常在pH 10-13下,这赋予粘合树脂更高的反应性和更短的固化时间。可以设想,高的酸缓冲能力使得酚醛树脂能够耐受由于木材酸引起的pH变化,从而在固化工艺中将pH和

反应性维持在最佳范围内。因此，HRC木质素（并且尤其是由氧化黑液生成的HRC木质素）在用作木质素-PF树脂制造的原料时，在树脂反应性方面具有优于LRC木质素的某些优点。如表3和图6所示，这通过对四种基于木质素的PF树脂的剪切强度vs. 压制温度的ABES测试结果得到进一步证实。如此处所示，用HRC木质素（由氧化和未氧化黑液生成）制成的两种树脂在较低温度下比用LRC木质素（由氧化和未氧化黑液生成）制成的两种树脂表现出更高的粘合强度发展。具体而言，由源自氧化黑液的HRC木质素制成的基于木质素的PF树脂展示出最高的粘合强度发展。这些结果提供了明确的证据表明，使用HRC木质素，并且尤其是，由氧化黑液生成的HRC木质素，在木质素-PF粘合树脂的生产中在树脂粘结性、反应性和成本方面，展示出优于LRC木质素的巨大优势。

[0104] 基于可熔木质素的苯酚甲醛 (LPF) 树脂的制备在碱性pH值下进行。因此，如果木质素呈酸性形式，与LRC木质素一样，则需要使用大量氢氧化钠或碳酸钠将反应介质的pH升高到碱性范围（例如pH=8-11）。由于LignoForce™系统的独特构造和灵活性，发明人已经能够生产不同残留含量和pH值的木质素。

[0105] 表4. 不同残留含量和pH值的木质素的生产

实验编号	1	2	3	4	5	6	7	8
基于编号 1 号实验的 H ₂ SO ₄ 的%*	100%	65%	61%	49%	38%	21%	0% (滤饼 仅用水 洗涤)	0% (未经任 何水洗)
灰分，重 量%OD	0.60	0.90	1.6	2.2	2.9	3.7	7.0	30
Na，重 量%OD	0.050	0.090	0.16	0.21	0.38	0.95	2.7	6.7
S，重量%	1.75	1.80	1.79	1.77	1.91	1.78	1.43	2.01
10 重量%混 合物在蒸馏 水中的 pH (在室温下)	3.23	3.83	4.54	4.96	5.74	7.02	9.28	9.66-11.2

[0108] *标准化为用于生产LRC木质素的量

[0109] 如表4 (2-6列) 所示，仅通过改变洗涤步骤所用的酸负荷 (对LignoForce System™操作无任何重大变化)，就生产出具有不同残留含量 (此处以灰分含量的形式表示) 和pH值的不同木质素。除两种常见木质素 (灰分含量为0.6重量%和pH为3.23的LRC木质素及灰分含量为19.53重量%和pH为9.66的HRC木质素) 外，发明人已经能够生产灰分含量范围为0.9-3.7重量%且pH范围为3.83至7.02的木质素。发明人称这种新的木质素为中等残留含量 (MRC) 木质素。此外，发明人惊奇地发现，LignoForce™ HRC木质素可仅用水洗涤，对过滤速率无任何重大的不利影响，提供了灰分含量为7.02重量%且pH为9.28的木质素。这些结果表明通过调整添加的洗涤水的量，发明人可以生产灰分含量范围为7至接近30重量%且

pH为8至接近11.2的木质素。发明人称这种新类别的木质素为水洗高残留含量(WWHRC)木质素。基于先前呈现的关于HRC和LRC木质素的结果,发明人预计在基于木质素的PF树脂的制造中,就树脂粘结性、反应性和成本而言MRC和WWHRC木质素表现水平介于HRC和LRC木质素的中间。更重要的是,发明人预计此类木质素会提供在对于任何指定应用的最佳残留含量和/或pH下,将木质素用于几种其它应用所需的灵活性。

[0110] 将HRC LignoForce™和/或其它硫酸盐木质素掺入胶混合物中的一种方式是首先制备木质素溶液(或悬浮液),然后直接将此类木质素溶液或悬浮液混入胶混合物中。此类木质素溶液或悬浮液可以通过使上面提到的木质素溶解(或分散)在碱性水溶液或水中产生。所述溶液或悬浮液中的HRC木质素含量应在5-50重量%范围内,优选15至40重量%,进一步优选20至30重量%。

[0111] 如下面的实施例1中所见,使用来自常规工艺(其中黑液未充分氧化的工艺)的LRC木质素作为胶合板用胶中PF树脂的代替物导致生成具有较差剪切强度和木破率的胶合板板材。当使用此类木质素代替胶合板用胶中的填料时,胶合板板材的剪切强度与对照相当,但木破率明显低于对照且低于加拿大标准CSA 0151-04“加拿大软木胶合板”所要求的木破率。相反,当使用HRC LignoForce™木质素代替胶合板用胶中的PF树脂和/或填料时,试验板材的剪切强度和木破率均与对照一样好或更佳(请参见实施例2-5)并且完全在加拿大标准CSA 0151-04“加拿大软木胶合板”的限值范围内。

[0112] 实施例1.对作为软木胶合板用胶混合物中的PF树脂的代替物的传统LRC木质素的评价

[0113] 制备10%NaOH的水溶液。混合该溶液,直至其变得完全均匀。用于该实验的木质素是使用其中黑液未经氧化的常规工艺生产的。通过以下步骤由这种30%固体的液体生产木质素:

[0114] a) 用二氧化碳将黑液酸化至约10的pH以促使木质素呈胶体颗粒的形式从溶液中出来

[0115] b) 留出时间使木质素颗粒凝结成更大的颗粒

[0116] c) 过滤木质素悬浮液以去除残留黑液

[0117] d) 用硫酸和水洗涤木质素滤饼以产生呈酸性形式的纯化木质素(LRC木质素)。

[0118] 然后制备LRC木质素于10重量%NaOH中的四种不同混合物。木质素浓度为10、15、20和25重量%。混合溶液,直至实现木质素的完全分散。

[0119] 几小时后,10重量%、15重量%和20重量%木质素溶液中的木质素完全分散,并且溶液看起来稳定。25重量%溶液中的木质素更难分散并且始终存在沉积物。一天后,对于20重量%溶液而言在容器底部出现少量沉淀,而10重量%和15重量%木质素溶液仍然稳定。在环境条件下静置一周后,通过14-目筛网过滤混合物以确定硫酸盐木质素的溶解性。我们的观测结果汇总于表5中。具有10重量%木质素和15重量%木质素的溶液仍然稳定且无任何沉积物。

[0120] 表5.一周后LRC木质素在10重量%氢氧化钠水溶液中的溶解性

[0121]

10% NaOH 溶液中的木质素	观测结果
10%	可溶
15%	可溶
20%	部分可溶
25%	部分可溶

[0122] 用LRC木质素制备0重量%、20重量%、25重量%和30重量%PF代替水平的四种胶混合物。这些混合物的组成示于表6中。这些混合物的粘度示于表4中。如该表所示,所有这些胶混合物都具有适于通过辊涂机(涂胶器)使胶合板胶合的粘度。

[0123] 表6. 其中一部分PF树脂用LRC木质素代替的胶合板用胶混合物的组成

[0124]

用 LRC 木质素取代 PF 树脂的水平*	0 重量%	20 重量%	25 重量%	30 重量%
PF 树脂(44%固体)	114.41	83.54	73.77	65.07
一次水	44.49	0.00	0.00	0.00
小麦粉	13.98	12.76	12.02	11.36
木质素**	0.00	16.85	19.84	22.50
10% NaOH 溶液	0.00	95.47	112.40	127.48

[0125]

PDC 填料(玉米穗轴)	17.48	15.95	15.03	14.20
苏打灰(碳酸钠)	6.36	5.80	5.46	5.16
混合 30 分钟				
PF 树脂(44%固体)	95.34	69.62	61.48	54.23
二次水	7.94	0.00	0.00	0.00
混合 5 分钟				
总量	300.00	300.00	300.00	300.00
固体(%)	43.37	42.77	41.03	39.49
* 木质素 PF 树脂的木质素取代按“固体-固体”计。配方中的成分按重量计。				
** 木质素和 10 重量% NaOH 溶液在添加到胶混合物中之前预先混合。NaOH 溶液中的木质素浓度为 15 重量%(即, 木质素:10%NaOH=15:85 重量/重量)				

[0126] 表7. 胶混合物的粘度

[0127]

用 LRC 木质素取代 PF 树脂的水平	0 重量%	20 重量%	25 重量%	30 重量%
胶混合物的温度(°C)	31	28	27	25
紧接着混合物后(冷却至 25°C 之前)的粘度(cps)	7280	5220	3330	2510
25°C 下粘度(cps)	8150	5780	3600	2510

[0128] 选择典型软木胶合板用胶混合物配方作为对照混合物和用LRC木质素代PF组分的基本模型。测试三个不同的PF取代水平(20重量%、25重量%和30重量%代替)。将每种胶混合物配制为具有相同水平的总固体和树脂/木质素固体。木质素和10重量%NaOH水溶液按20:80重量/重量比的预混物用于制备这些胶混合物。另外,还评价了用LRC木质素(呈粉末形式)代替填料组分。混合物的粘度随木质素含量增加,但所有混合物都不稳定。使用1/8"厚的花旗松层板生产总计50张胶合板板材(3-层,12"x12"),其中10张板材各自分别用其中0%(对照)、20%、25%和30%的PF树脂用木质素代替的胶混合物粘合。另外,制备了胶混合物,其中100%的玉米穗轴填料用LRC木质素代替。根据以下参数制造胶合板板材:

板尺寸: 2" x 12"

胶混合物负载速率: 30lb/1000ft²(单胶线)

胶合板层板: 1/8"厚的干燥花旗松层板

[0129]

压板温度: 150°C(302°F)

压制压力: 200psi(1.38MPa)

压制时间: 240 秒

[0130] 在根据CSA标准切割样品之前,允许所得板材热堆积24小时。十个试样在使其经受真空/压力和煮沸-干燥-煮沸处理之后进行测试。切割试样使得每组十个将具有五个具有打开拉力(open pull)的样品和五个具有闭合拉力(closed pull)的样品,以便可以比较剪切强度。

[0131] 在21°C的水和-25inHg的真空中处理0.5小时,接着用5个大气(75psi)压力处理0.5小时后,进行真空/压力测试。测试所得样品的剪切强度和木破率%。在水中煮沸木板样品4小时,然后在65°C下干燥20小时,接着再在水中煮沸4小时后,进行煮沸-干燥-煮沸测试。在冷水中冷却后,再测试所得样品的剪切强度和木破率%。

[0132] 剪切强度和木破率%的平均测试结果汇总于表8中。基于表8中的数据,似乎用LRC木质素代替胶混合物中的PF树脂导致粘结强度降低。用LRC木质素粉代替玉米穗轴填料维持或稍微增强了剪切强度,但木破率仍然较低。还注意到所得胶混合物比对照混合物更稀。

[0133] 表8.剪切强度和木破率(WF) %的平均测试结果

		真空/压力		煮沸-干燥-煮沸	
胶类型		剪切	WF	剪切	WF
		(psi)	(%)	(psi)	(%)
0% LRC 木质素		183.9	69.7	169.2	78.7
		(±44.9)	(±32.9)	(±48.6)	(±28.5)
20 % LRC 木质素		165.8	34.1	135.1	30.8
		(±49.7)	(±32.4)	(±45.3)	(±31.0)
25% LRC 木质素		156.6	18.1	119.3	13.6
		(±41.1)	(±24.7)	(±34.7)	(±19.1)
30 % LRC 木质素		146.1	24.2	116.3	33.2
		(±42.1)	(±28.4)	(±39.3)	(±34.9)
100% 的玉米穗轴填料被 LRC 木质素代替		211.1	55.8	164.9	38.4
		(±51.1)	(±37.5)	(±35.0)	(±34.3)

[0136] 基于获得的实验数据,可得到以下观测结果:

[0137] 1.LRC木质素样品可以在10重量%和15重量%浓度水平下溶于10重量%氢氧化钠水溶液中,但在20重量%和25重量%浓度水平下仅部分可溶

[0138] 2.在25℃下在LRC木质素20重量%、25重量%和30重量%PF树脂取代水平下胶混合物的粘度分别为5780、3600和2510cps

[0139] 3.用LRC木质素代替胶混合物中的PF树脂导致胶合板粘结强度降低

[0140] 4.用LRC木质素粉代替玉米穗轴填料维持或稍微增强了胶合板剪切强度,但木破率低于对照。

[0141] 实施例2.在粘结高密度木材(黄桦)中用HRC软木LignoForce™木质素取代30重量%的商用苯酚甲醛(PF)树脂

[0142] 由30重量%固体软木黑液使用如下的LignoForce™工艺(Kouisni和Paleologou, 美国专利第8,771,464B2号,2014年7月8日)生成用于该实验的木质素:

[0143] a) 用氧气氧化黑液,超过至少95%的TRS化合物被氧化的点

[0144] b) 用二氧化碳将步骤a)的氧化黑液酸化至pH为约10以促使木质素呈胶体颗粒的

形式从溶液中出来

[0145] c) 使步骤b)的木质素浆料静置约60分钟,使木质素颗粒凝结成更大的颗粒

[0146] d) 使用压滤机过滤步骤c)的木质素浆料以去除残留黑液以产生50-60重量%固体的HRC木质素

[0147] e) 根据需要使用步骤d)的HRC木质素。

[0148] 在这项研究中,使用用于胶合板应用的商用酚醛树脂(编码为商用PF (ComPF))。树脂固体含量为45重量%,粘度为460cps,且pH12.3。正如通过上述LignoForce™工艺制备的,呈粉末形式的HRC木质素,应用于这种酚醛树脂以形成30:70混合物(编码为HRC30-PF)。如表9所示制备粘合剂。

[0149] 表9. 基于HRC木质素的PF树脂的组成

编码	固体含量(%)	PF 树脂 (固体, %)	木质素 (固体, %)	pH	备注
[0150] 商用 PF	45	100	-	12.3	
HRC30-PF	45	70	30	12.12	添加水和 NaOH 将 pH 调整至对照的 pH

[0151] 使用黄桦木层板(厚度为1.5mm)制造3-层胶合板板材。涂布率为180-190g/m² (36.8-38.8lb/MSF),压力为305psi,压制时间为4分钟,且温度为150℃。对于每种制剂而言,制造4张板材(尺寸为300mm×110mm)。使板材在65%RH和21℃下调整两周后,每种制剂切割32个样本,其中对于闭合拉动切割16个样本并且对于打开拉动模式切割16个样本。

[0152] 在水中浸泡48小时后测试样本。剪切强度呈现在表10中。

[0153] 表10. 用PF和木质素PF树脂制造的3层胶合板板材的剪切强度

编码	制剂中的 HRC 木质素(固体/固体)	剪切强度	
	(%)	KPa	STD
[0154] HRC30-PF	30	2281	491
商用 PF	0	2400	551

[0155] 考虑到与表10所示的剪切强度值相关的标准偏差(STD)后,由30重量%HRC木质素和70重量%商用液体PF树脂组成的粘合剂混合物的粘结强度,似乎与100重量%商用液体PF树脂相比显得好。

[0156] 实施例3. 用HRC软木LignoForce™木质素取代软木胶合板用胶混合物中50重量%的填料(玉米穗轴和超级粘结剂)-工厂试验1

[0157] 在这项工厂试验中,用软木LignoForce™ HRC木质素取代50重量%的填料(玉米穗轴和超级粘结剂)。如实施例2中所讨论的那样制备这种木质素。在这种情况下,酚醛胶混合物中两种填料的含量按固体计为6.5重量%-因此,酚醛胶混合物中木质素的含量为3.25重量%。

[0158] 首先按17重量%的浓度将HRC木质素溶于水中,并且在胶混合物生产工艺的后期将木质素溶液混入胶混合物中。1/8”厚度的花旗松层板用于胶合板生产。总共生产70张4ftx8ft的三层胶合板板材。将板材热堆积,之后切割并运输到实验室进行试验。表11中汇总了工厂试验中胶合板生产的参数。

[0159] 表11.首次工厂试验中胶合板生产的参数

[0160]	调胶机	
	HRC 木质素代替填料的水平	50%
	总混合重量	800 lbs(363kg)
	混合胶粘度	90°F 下 750cps(32.2°C 下 750mPa s)
	混合胶温度	82°F (27.8°C)
	停止线	
	环境温度	70°F (21.1°C)
	平均层板温度	75-100°F (23.9-37.8°C)
	涂胶率	60 lbs/MDGL(293.2g/m ²)
	开放陈化时间(预压第一胶层)	9 分钟 40 秒
	闭合陈化时间(热压闭合第一胶层)	13 分钟
	总陈化时间(热压开放第一胶层)	16 分钟 45 秒
	压制	
	预压时间	3 分钟
	热压时间	4 分钟(2 张板材/开孔)
	热压温度	315°F (157.2°C)
	内胶层温度	213°F (100.6°C)
	热压压力	约 190psi(1.31MPa)

[0161] 根据加拿大标准CSA 0151-04“加拿大软木胶合板”评价胶合板板材的粘结性能。从70张试验板材中随机选择20张板材用于这项评价。从20张选定的试验板材和20张对照板材中的每一张切割样本。标有奇数的5个样本在使其经受真空-压力(VP)循环处理之后进行测试而另5个标有偶数的样本在使其经受煮沸-干燥-煮沸(BDB)循环处理之后进行测试。

[0162] 用50重量%木质素取代填料生产胶混合物似乎十分均匀并且能自由流动,无任何团块或聚集物。将实验胶混合物转移到储罐中,无任何异常残留物留在混合器中。胶混合物的粘度在90°C下为750cps,低于通常用于工厂生产的对照的粘度(目标粘度:1250-1400cps)。然而,仍然适于涂胶机应用和其它涂胶器,如喷胶线。使用涂胶机将胶混合物涂覆到层板上并且生产工艺顺利进行,关于胶在层板上的加工性和分布无任何问题。

[0163] 实验胶混合物的样品在室温下长期储存。实验胶混合物储存5天后未观察到分离、

沉淀或胶起皮。储存5天后在25℃ (77℃) 下粘度为1020cps,表明胶混合物稳定。

[0164] 表12. 来自首次工厂试验的胶合板板材的剪切试验结果

填料	剪切强度 (psi)	木破率 (%)	超过 60% WF 率的板 材%	超过 30% WF 率的 板材%
真空-压力循环				
对照	200(±17)	87(±6)	100	100
[0165] 用 HRC 木质 素取代 50% 填料	207(±16)	86(±4)	100	100
煮沸-干燥-煮沸循环				
对照	196(±21)	89(±4)	100	100
用 HRC 木质 素取代 50% 填料	197(±19)	86(±7)	100	100

[0166] 评价实验和对照板材的粘结性能并将试验结果汇总于表12中正如该表中所见,胶合板用胶中50重量%的填料用LignoForce™ HRC木质素代替的试验板材的剪切强度在真空-压力循环或煮沸-干燥-煮沸循环处理之后与对照板材相比显得很好。另外,对照和试验板材的平均木破率在真空-压力循环或煮沸-干燥-煮沸循环处理之后均超过60%水平。事实上,所有对照和试验板材在真空-压力循环或煮沸-干燥-煮沸循环处理之后都超过80%木破率。因此,对照和试验板材均满足根据加拿大标准的粘结要求。

[0167] 实施例4. 用软木LignoForce™ HRC木质素取代胶合板用胶混合物中10重量%的苯酚甲醛 (PF) 树脂-工厂试验2

[0168] 该实施例显示软木胶合板酚醛胶混合制剂中10重量%的酚醛树脂可以用LignoForce™ HRC木质素取代。对照酚醛胶混合物中的酚醛树脂含量(按固体计)为30.2重量%,这意味着木质素的含量为3.0重量%。

[0169] 首先按28重量%的总固体含量将木质素溶于碱性水溶液中,并且在胶混合物生产工艺的后期将木质素溶液掺合到胶混合物中。1/8"厚度的云杉层板用于胶合板生产。生产约5000lbs的酚醛胶混合物并用于制造3层胶合板板材。从制造的胶合板产品中随机选择四十张板材用于粘结质量测试。为了比较的目的,测试了在相同条件下制造的四十张对照板材。表13中汇总了在工厂试验中胶合板生产的主要参数。如实施例2所述,根据加拿大标准 CSA 0151-04“加拿大软木胶合板”来评价胶合板的粘结性能。

[0170] 表13. 第二次工厂试验中胶合板生产的主要参数

[0171] 层板	1/8"厚的云杉
板材尺寸和类型	48"×96", 3-层
涂胶率	271bs/MSGL (131.9g/m ²)
总陈化时间	范围从10分钟到24分钟
压制压力	约190psi (1.31MPa)

压制温度	138°C (280°C)
压制时间	5分钟 (2张板材/开孔)
胶混合物总量	约5000lbs

[0172] 生成的酚醛胶混合物经目检并且看起来很光滑,没有任何不可接受的团块和聚集物。粘度在胶合板厂对胶应用的需求范围内。胶混合物似乎在层板上分布均匀且光滑并且制成的所有胶混合物都成功地用于胶合板生产中。

[0173] 相应地评价用试验酚醛胶混合物和对照粘结的胶合板板材的粘结性能。剪切结果列于表14中。正如该表中所见,在真空-压力循环处理或煮沸-干燥-煮沸循环处理后,胶合板用胶中10重量%的PF树脂用LignoForce™ HRC木质素代替的试验板材的剪切强度与对照板材相比显得很好。另外,对于对照和试验板材两者而言在使样品经受真空-压力循环处理或煮沸-干燥-煮沸循环处理后,平均木破率超过80% (行业标准要求)。这些结果明确地证明了在用于室外级软木胶合板制造中的酚醛胶混合物中,用软木LignoForce™ HRC木质素代替10重量%的酚醛树脂的技术可行性。

[0174] 表14. 来自第二次工厂试验的胶合板板材的剪切试验结果

[0175]	胶混合物	剪切强度 (psi)	木破率 (%)
	真空-压力循环		
	对照	175(±26)	90(±17)
	10 重量% PF 用 HRC 木质素取代	170(±28)	83(±25)
	煮沸-干燥-煮沸循环		
	对照	170(±34)	88(±21)
	10 重量% PF 用 HRC 木质素取代	166(±28)	80(±26)

[0176] 实施例5. 使用软木LignoForce™ HRC木质素取代胶合板用胶混合物中20重量%的苯酚甲醛树脂和所有添加剂的20重量%-工厂试验3

[0177] 该实施例显示酚醛胶混合制剂中20重量%的酚醛树脂和所有添加剂的20重量%可以用软木LignoForce™ HRC木质素取代。对照酚醛胶混合物中的酚醛树脂含量(按固体计)为30.2重量%,且添加剂含量为12.2重量%。因此,胶混合物中的木质素含量为约8.4重量%。

[0178] 表15. 第三次工厂试验中胶合板生产的主要参数

[0179]	层板	1/8"厚的云杉
	板材尺寸和类型	48"×96", 3-层

[0180]

涂胶率	25 lbs/MSGL(122.2 g/m ²)
总陈化时间	范围从 10 分钟到 24 分钟
压制压力	约 190psi(1.31MPa)
压制温度	138°C(280°F)
压制时间	5 分钟(2 张板材/开孔)
胶混合物总量	约 5000 lbs

[0181] 首先按28重量%的总固体含量将木质素溶于碱性水溶液中,并且在胶混合物生产期间的后期将木质素溶液掺合到胶混合物中。1/8”厚度的云杉层板用于胶合板生产。生产约5000lbs的酚醛胶混合物并用于制造3层胶合板板材。从制造的胶合板产品中随机选择二十张板材用于粘结质量测试。为了比较的目的,测试了在相同条件下制造的二十张对照板材。表15中汇总了在工厂试验中胶合板生产的主要参数。根据加拿大标准CSA 0151-04“加拿大软木胶合板”来评价胶合板的粘结性能。

[0182] 生成的木质素胶混合物看起来非常均匀,没有可能导致在层板上不均匀涂胶的任何不可接受的团块。木质素胶混合物的粘度低于对照胶混合物的粘度,但适于在工厂用涂胶器涂覆。生成的所有胶混合物成功地用于制造三层软木胶合板板材。

[0183] 表16. 来自第三次工厂试验的胶合板板材的剪切试验结果

[0184]

胶混合物	剪切强度 (psi)	木破率 (%)
真空-压力循环		
对照	163(±26)	81(±28)
用 HRC 木质素取代 20 重量%PF 和所有 添加剂的 20 重量%	154(±45)	83(±26)
煮沸-干燥-煮沸循环		
对照	148(±39)	80(±31)
用 HRC 木质素取代 20 重量%PF 和所有 添加剂的 20 重量%	146(±35)	84(±25)

[0185] 评价用基于木质素的胶混合物和对照粘结的胶合板板材的粘结性能并且结果显示于表16中。如该表中所示,对于试验板材而言在使样品经受真空-压力循环或煮沸-干燥-煮沸循环处理后,平均木破率超过80%(行业标准要求)。试验板材的剪切强度和木破率均与对照同等。这些结果明确地证明了在用于室外级软木胶合板制造中的酚醛胶混合物中,用软木LignoForce™ HRC木质素代替20重量%的酚醛树脂和20重量%的填料的技术可行性。

[0186] 实施例6. 用软木LignoForce™ HRC木质素取代胶合板用胶混合物中10重量%的PF树脂和100重量%的添加剂

[0187] 该实施例显示酚醛胶混合制剂中10重量%的PF树脂和100重量%的所有添加剂可以用软木LignoForce™ HRC木质素取代。对照酚醛胶混合物中的PF树脂含量(按固体计)为30.2重量%,且添加剂含量为12.2重量%。因此,胶混合物中的木质素含量为约15.2重

量%。首先将HRC木质素混入碱性水溶液中,并在生产胶合板板材之前将所得木质素溶液与商用PF树脂掺合。1/8”厚度的云杉层板用于胶合板生产。对照板材也在相同条件下制造。表17中汇总了在试验工厂中胶合板生产的主要参数。

[0188] 表17. 试验工厂中胶合板生产的主要参数

[0189]	层板	1/8”厚的云杉
	板材尺寸和类型	15”×15”, 3-层
	涂胶率	301bs/MSGL (146.6g/m ²)
	总陈化时间	20分钟
	压制压力	约200psi (1.38MPa)
	压制温度	150℃
	压制时间	4分钟
	板材复制品	3

[0190] 根据加拿大标准CSA 0151-04“加拿大软木胶合板”评价胶合板的粘结性能。由每种试验板材和对照板材切割三十二个样本。在真空-压力循环处理后测试十六个样本并在煮沸-干燥-煮沸循环处理后测试另十六个样本。木质素胶混合物看起来均匀并且粘度与对照同等。评价板材的粘结性能并将剪切试验结果列于表18中。正如该表中可见,试验板材的木破率明显超过80%。试验板材的剪切强度和木破率均与对照板材同等或甚至更佳。这些结果明确地证明了在用于室外级胶合板制造中的酚醛胶混合物中,用软木LignoForce™ HRC木质素代替10重量%的酚醛树脂和100重量%的所有填料的技术可行性。

[0191] 表18. 试验工厂中制造的软木胶合板板材的剪切试验结果

	胶混合物	剪切强度 (psi)	木破率 (%)
[0192]	真空-压力循环		
	对照	123(±42)	85(±15)
	用 HRC 木质素取代 10 重量%的 PF 和 100 重量%的添加剂	130(±52)	91(±9)
	煮沸-干燥-煮沸循环		
	对照	116(±45)	91(±10)
	用 HRC 木质素取代 10 重量%的 PF 和 100%的添加剂	111(±47)	92(±7)

[0193] 实施例7.通过原位聚合软木LignoForce™ HRC木质素与苯酚、甲醛和氢氧化钠或向PF树脂或基于木质素的PF树脂后添加LignoForce™ HRC木质素制备用于OSB制造的基于木质素的PF树脂

[0194] 在实验室使用软木LignoForce™ HRC木质素作为PF树脂制作工艺中苯酚的部分代替物,合成两种基于木质素的苯酚甲醛树脂(HRC木质素-PF I和HRC木质素-PF II)。HRC木质素与苯酚的比率为0.55:1和1:1(固体与固体的重量比)。将甲醛与苯酚的摩尔比调整至2.1和2.4之间,树脂的固体含量为约45重量%,粘度目标为150-200cps,并且最终pH为10.5

左右。表19中示出了PF树脂对照和基于木质素的PF树脂的树脂组成和负载量。表19还示出了通过向实验室制备的PF树脂(5号)后添加HRC木质素以及向基于木质素的PF树脂2号和3号后添加HRC木质素制备的另外三种树脂制剂的组成。表20中示出了OSB板材制造参数。

[0195] 表19. 树脂组成和负载量

[0196]

编号	面层树脂	形式	负载量(% 重量)	树脂中的木 质素(S/S)(% 重量)	芯层树脂	负载量 (%)
1	实验室 PF	液体	3.0	0	商用粉状 PF	3
2	HRC 木质素 -PF I	液体	3.0	20.6	商用粉状 PF	3
3	HRC 木质素 -PF II	液体	3.0	32.1	商用粉状 PF	3
4	商用液体 PF	液体	3.0	0	商用粉状 PF	3
5	实 验 室 PF+HRC 木 质素	液体	2.5/0.5	16.7	商用粉状 PF	3
6	木 质 素 PF I+HRL 木 质素	液体	2.5/0.5	33.8	商用粉状 PF	3
7	木 质 素 PF II+HRC 木 质素	液体	2.5/0.5	43.4	商用粉状 PF	3

[0197] • 后添加的HRC木质素以15重量%固体水平溶于水并且以上表(5-7项)所指示的“树脂固体中的木质素”水平添加到PF树脂中

[0198] 表20.OSB板材制造参数

[0199]

项目	内容
板材尺寸	11.1mm(7/16 英寸)x610mm(24 英寸)x610mm(24 英寸)
板材构造	随机定向/三层
质量分布	25/50/25
木材种类	100%白杨
支撑物	底部为蜡纸
	顶部为蜡纸

[0200]

	厚度受台板位置控制
目标垫 MC	面层: 6.5-7.5%; 芯层: 3.5-4.0%
疏松石蜡含量	0.5 重量%
涂蜡的空气压力	30psi
面层的树脂	3 重量%或 4 重量% PF 或木质素 PF(内部制制备的酚醛树脂)(有/无木质素(按固体计))
芯层的树脂	3 重量%商用 PF 粉状树脂
掺合器	空气喷射系统
掺合器旋转速度	11rpm
液体树脂进料速率	标准
停留时间	液体和粉末的标准
目标密度(按 OD 计)	39±0.5 lb/ft ³ (624±24kg/m ³)
压制温度	220℃(428°F)(台板表面)
总压制时间	150 秒(白天到白天)
封闭时间	30 秒
除气	30 秒
复制品	2

[0201] 在压制后和试验前,使所有板材在65%RH/20℃的腔室内调整两周以达到平衡含水量。根据ASTM D 1037-12测试板材的内部粘结 (IB) 强度、裂断模量 (MOR)、弹性模量 (MOE)、24小时厚度膨胀率 (TS) 和24小时吸水率 (WA)。

[0202] 表21中列出了由面层有/无木质素的酚醛树脂制成的OSB板材的IB的平均值。

[0203] 表21. 有/无HRC木质素掺入酚醛树脂内制成的OSB板材的IB

[0204]

编号	IB		密度	
	MPa	STD	kg/m ³	STD
1	0.27	0.04	608	18
2	0.31	0.06	616	18
3	0.31	0.04	616	16
4	0.30	0.04	607	25
5	0.32	0.04	608	14
6	0.32	0.04	608	14
7	0.32	0.04	614	18

[0205] STD:标准偏差

[0206] 在表21中列出的所有样本的情况下,在试验期间,在芯层发生破坏。这表明,在所有情况下,面层树脂在试验期间完全固化并且具有足够强度支撑样本。正如表21中所见,所有板材具有与商用PF (4号) 和实验室PF (1号) 树脂制成的两种OSB板材同等的IB。用向其添加了HRC木质素以使树脂木质素总含量达43.4重量%水平(按总树脂干燥固体计)的基于木质素的PF树脂制成的OSB板 (7号),也具有与两个对照同等的IB (0.32MPa)。

[0207] 表22中呈现了所有OSB板材的平均TS和WA。

[0208] 表22. 有/无木质素掺入酚醛树脂内制成的OSB板材的TS和WA

[0209]

编号	密度		TS		WA	
	kg/m ³		%	STD	%	STD
1	606.6	17.9	24.1	1.3	45.6	1.4
2	598.0	19.3	26.9	0.6	48.6	1.4
3	614.6	8.1	26.4	1.7	49.2	2.2
4	624.9	28.4	27.1	1.2	45.8	1.4
5	637.0	24.4	26.8	1.5	44.2	1.7
5'	628.6	20.3	27.2	1.6	44.9	0.6
6	631.3	26.4	27.8	2.0	47.9	4.3
7	618.6	8.4	28.9	2.9	48.1	1.8

[0210] 除了PF树脂是在实验室制备的对照OSB板材(1号)外,其它板材的厚度膨胀率与商用PF树脂对照制成的OSB板材同等。对于吸水率而言,所有OSB板材具有相对相似的值,范围为44.2%至49.2%。

[0211] 在65%RH和21℃下经过3周在含水量上达到平衡之后,在干燥条件下测试OSB板材样本。表23中示出了不同制剂的平均值。

[0212] 表23.有/无木质素掺入酚醛树脂制成的OSB板材的干燥弯曲性能

[0213]

编号	密度		MOR		MOE	
	kg/m ³	STD	MPa	STD	MPa	STD
1	626.8	33.2	25.01	5.61	3540	484

[0214]

2	629.1	17.3	29.33	4.70	3914	452
3	619.8	22.2	26.76	3.03	3709	475
4	622.1	27.0	25.90	2.69	3745	507
5	637.1	43.9	30.41	6.43	3857	528
6	638.7	27.1	29.73	8.04	4024	842
7	624.7	24.7	27.07	6.56	3511	496

[0215] 正如表23中可见,向实验室蒸煮的PF或实验室蒸煮的基于木质素的PF树脂中添加HRC木质素对弯曲强度和模量没有不利影响。这些结果明确地证明了在OSB制造中用作粘合剂的酚醛树脂制剂中,用软木LignoForce™ HRC代替16.7-43.4重量%的酚醛树脂的技术可行性。

[0216] 实施例8.向用于OSB应用的苯酚甲醛树脂中后添加软木LignoForce™ HRC木质素

[0217] 使用介于1.8和2.1之间的甲醛:苯酚摩尔比,在实验室合成苯酚甲醛(PF)树脂。树脂的固体含量为约48重量%,粘度目标为1500-2500cps且最终pH为10左右。这种PF树脂分为6部分。对于每个部分而言,添加尿素和/或木质素以制备表24中列出的制剂。对于木质素和尿素而言,为了这项研究的目的制备50重量%混合物。

[0218] 表24.有/无HRC木质素和尿素的酚醛树脂制剂

编号	初始值(%重量)		
	PF	木质素 ¹	尿素 ²
无木质素的 PF 树脂			
1	100	0	30
2	100	0	50
添加了 20 重量% HRC 木质素的 PF 树脂			
3	80	20	30
4	80	20	50
添加了 30 重量% HRC 木质素的 PF 树脂			
5	70	30	30
6	70	30	50

[0220] ¹:按PF树脂固体计;²:按PF树脂固体加上木质素固体计

[0221] 使用来自Brookfield Engineering Laboratories, Inc.的Brookfield粘度计(Middleboro, Massachusetts, USA, 02346)和同样来自Brookfield的小量样品适配器监测25℃下的粘度。在不同时间间隔,取出10-15mL样品并冷却,然后置于25℃的水浴中一定时间,之后转移到Brookfield粘度计的小量适配器中用于粘度测量。

[0222] 表25-不同树脂制剂的粘度

编号	初始值(%重量)			粘度 (cps)
	PF	木质素 ¹	尿素 ²	
无木质素的 PF 树脂				
1	100	0	30	174
2	100	0	50	64
添加了 20 重量% HRC 木质素的 PF 树脂				
3	80	20	30	450
4	80	20	50	124
添加了 30 重量% HRC 木质素的 PF 树脂				
5	70	30	30	1040
6	70	30	50	188
7(商用 PF)	100	0	0	-

[0224] ¹:按PF树脂固体计;²:按PF树脂固体加上木质素固体计

[0225] 如表25中所见,尿素添加和尿素与木质素的比率对粘度有显著影响。在树脂中添加30重量%木质素,PF加上木质素的混合物的粘度相当高。按50重量%水平添加尿素后,粘度显著降低。

[0226] 用表26所示的不同树脂制剂制成一系列OSB板材。表27中示出了OSB制造参数。

[0227] 表26. 用于制成OSB板材的树脂制剂的组成和负载量

编号	面层			芯层	
	面层树脂*	形式	负载量(重)	芯层树脂	负载量(重)

[0229]

			量%)		量%)
1	1 号	液体	3	商用粉状 PF	3
2	2 号	液体	3	商用粉状 PF	3
3	3 号	液体	3	商用粉状 PF	3
4	4 号	液体	3	商用粉状 PF	3
5	5 号	液体	3	商用粉状 PF	3
6	6 号	液体	3	商用粉状 PF	3
7	商用 PF	液体	3	商用粉状 PF	3

[0230] *上一表格中示出了树脂编码

[0231] 表27. 用木质素制造OSB板材的参数

[0232]

板材尺寸	11.1mm(7/16 英寸)x610mm(24 英寸)x610mm(24 英寸)
板材构造	随机定向/三层
质量分布	25/50/25
木材种类	100%白杨
支撑物	底部有蜡纸, 无隔板 顶部无框架 厚度受台板位置控制
目标垫 MC	面层: 6.5-7.5%; 芯层: 3.5-4.0%
疏松石蜡含量	0.5%
涂蜡的空气压力	30psi(206.8kPa)
面层的树脂	3 重量%PF(内部制制备的酚醛树脂)(有/无木质素加上尿素(按固体计))
芯层的树脂	3 重量%商用 PF 粉状树脂
掺合器	空气喷射系统
掺合器旋转速度	11rpm
液体树脂进料速率	标准
停留时间	液体和粉末的标准
目标密度(按 OD 计)	39±0.5 lb/ft ³ (624±24kg/m ³)
压制温度	220°C(428°F)(台板表面)
总压制时间	150 秒(白天到白天)
封闭时间	30 秒
除气	30 秒
复制品	2

[0233] 在压制后和试验前,使所有板材在65%RH/20°C的腔室内调整几天。根据ASTM D 1037-12测试板材的内部粘结 (IB) 强度、裂断模量 (MOR)、弹性横量 (MOE)、24小时厚度膨胀

率(TS)和24小时吸水率(WA)。通过X射线(QDP-01X密度分布)系统从50-mmx50-mm样本测量每种板材在调整后的断面密度分布(VDP),之后所述样本也用于测量IB强度。如之前所提到的,为研究后添加(通过后掺合)HRC木质素和尿素对酚醛树脂性能的影响,制备了几种制剂,其中向含有20重量%或30重量%HRC木质素的酚醛树脂中添加了30重量%或50重量%尿素。表28中说明了各种制剂的固体含量。

[0234] 表28. 树脂制剂中各种组分的固体含量

树脂 制剂	基于干固体%表示的组分 比率			基于液体(重量%)计的干固体含量			
	PF	木质素	尿素	PF	木质素	尿素	总量
1	76.9	0.0	23.1	37.3	0.0	11.2	48.4
2	66.7	0.0	33.3	32.4	0.0	16.2	48.6
3	61.5	15.4	23.1	30.0	7.5	11.3	48.8
4	53.3	13.3	33.3	26.1	6.5	16.3	48.9
5	53.8	23.1	23.1	26.3	11.3	11.3	48.9
6	46.7	20.0	33.3	22.9	9.8	16.3	49.0
7	100	0	0	48.0	0	0	48.0

[0236] 如表28中可见,向PF树脂制剂中添加木质素和尿素可明显降低制剂中的PF树脂含量,鉴于HRC木质素和尿素不如PF树脂昂贵,从而引起显著的成本节约。例如,在6号树脂制剂中,在该制剂中树脂含有少于50重量%的PF树脂(46.7重量%)。

[0237] 表29中列出了用不同制剂制成的OSB样品的内部粘结强度(IB)。

[0238] 表29. 用不同制剂制成的OSB的内部粘结性(IB)

编码	密度	IB	adj IB*
	kg/m ³	MPa	MPa
1	662±14	0.565±0.058	0.546±0.052
2	661±29	0.488±0.065	0.474±0.073
3	657±11	0.552±0.057	0.537±0.049
4	674±23	0.531±0.068	0.507±0.064
5	661±19	0.532±0.058	0.515±0.053
6	656±16	0.484±0.075	0.472±0.076
商用 PF	637±22	0.517±0.076	0.512±0.059

[0241] *Adj. IB: 按IBx (640/密度) 将IB调整至640kg/m³

[0242] 考虑测试样品的标准偏差后,即使在任何给定制剂(例如2、4和6)中添加50重量%尿素与制剂(例如1、3和5)中更少的尿素相比,似乎会产生更低的IB,在不同制剂间也不存在显著差异。

[0243] 表30中呈现了用该实施例的不同制剂制成的OSB板材的厚度膨胀率(TS)和吸水率(WA)。

[0244] 表30. 用不同树脂制剂制成的OSB的TS和WA

编码	密度	TS	WA
----	----	----	----

	kg/m ³	%	%
1	636±26	22.4±2.1	42.9±3.6
2	641±30	22.3±1.8	43.7±3.6
3	650±34	25.5±2.7	44.1±3.7
4	648±24	25.6±2.3	45.9±2.1
5	635±39	24.3±3.0	46.3±5.2
6	645±20	24.1±2.6	41.6±1.9
商用PF	638±30	25.3±1.6	47.5±3.6

[0246] 如表30所示,在掺入了HFC木质素的树脂制剂的情况下,厚度膨胀率的平均值具有与对照相同的数量级。

[0247] 表31中示出了用不同制剂制成并且在干燥条件下测试的OSB板材的弯曲强度(MOR)和弯曲模量(MOE)。

[0248] 表31.用不同树脂制剂制成的OSB的MOE和MOR(干燥条件)

[0249]

编码	密度	MOE	MOR	经调整的 MOE*	经调整的 MOR*
	Kg/m ³	MPa	MPa	MPa	MPa
1	632	5223±382	39.11±5.03	5288±264	39.48±3.19

[0250]

2	642	5073±059	35.48±7.09	5067±1115	35.43±7.44
3	632	4830±756	32.42±9.59	4886±725	32.77±9.43
4	621	4928±423	34.33±5.08	5076±432	35.37±5.28
5	629	4970±315	36.98±5.36	5060±279	37.62±5.01
6	624	4633±419	29.57±3.23	4744±311	30.34±3.49
商用 PF	659	4706±180	32.29±4.37	4580±321	31.45±4.82

[0251] (640/密度);经调整的MOR=MORx(640/密度)

[0252] 如表31中所见,在30重量%的尿素添加水平下,向PF树脂中后添加木质素不会显著降低强度(MOR)和模量(MOE)。然而,在50重量%的尿素添加水平下,强度有一定下降。表32中列出了用不同制剂制成且在湿润条件下测试的OSB板材的弯曲强度(MOR)和弯曲模量(MOE)。

[0253] 表32.用不同制剂制成的OSB的MOE和MOR(湿润条件)

[0254]

编码	密度	MOE	MOR	adj MOE*	adj MOR*
	Kg/m ³	MPa	MPa	MPa	MPa
1	650	2807±489	18.07±4.42	2754±384	17.73±4.08
2	636	2310±361	16.03±3.24	2332±398	16.21±3.63
3	627	2428±526	15.81±3.07	2468±465	16.10±2.82
4	642	2344±298	16.20±2.72	2331±225	16.13±2.57
5	640	2186±226	15.01±4.84	2183±181	14.93±4.56
6	644	2454±273	15.48±2.55	2437±256	15.38±2.55
商用PF	654	2676±269	19.31±1.98	2618±236	18.89±1.71

[0255] (640/密度);经调整的MOR=MORx (640/密度)

[0256] 如表32中所见,在50重量%的尿素添加水平下(制剂2和4),MOE和MOR稍低于用商用树脂对照和/或其中按30重量%的尿素添加水平使用尿素的制剂获得的MOE和MOR。

[0257] 以上结果证明向酚醛树脂后添加软木LignoForce™ HRC木质素增加了树脂体系的粘度-木质素含量越高,粘度越高。然而,向树脂体系内掺入尿素降低了粘度-尿素负荷越高,粘度越低。以上结果还显示,通过向PF树脂制剂添加尿素,变得可能按22-30重量%的代替水平(按树脂固体计)用软木LignoForce™ HRC木质素部分代替PF树脂,在3-层夹心OSB板材的机械和物理性质如IB、TS和WA及MOE和MOR上无任何显著降低。这些结果显示向用于OSB制造中作为粘合剂的PF树脂中后添加LignoForce™ HRC木质素是技术上可行且具有成本效益的选择。

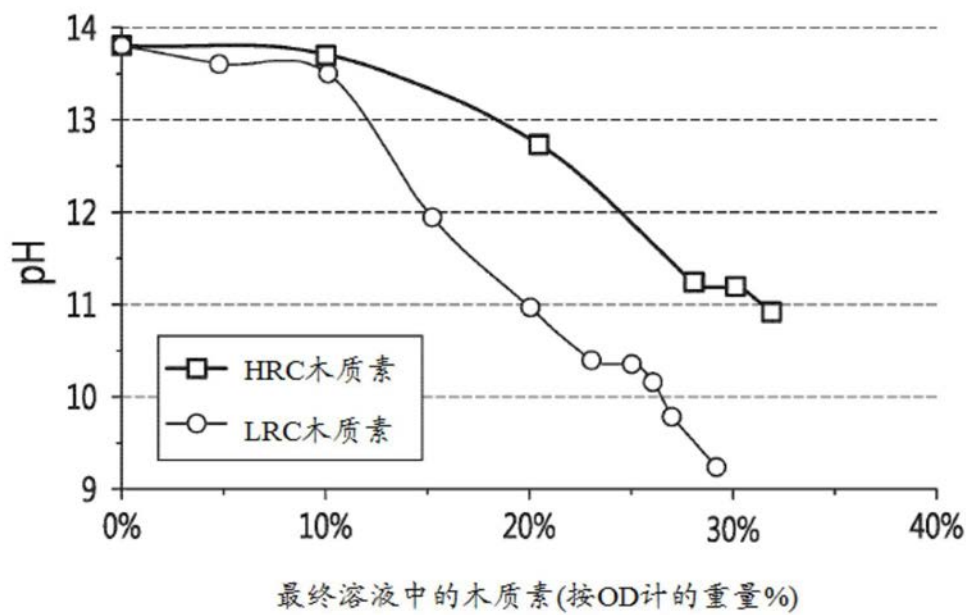


图1a

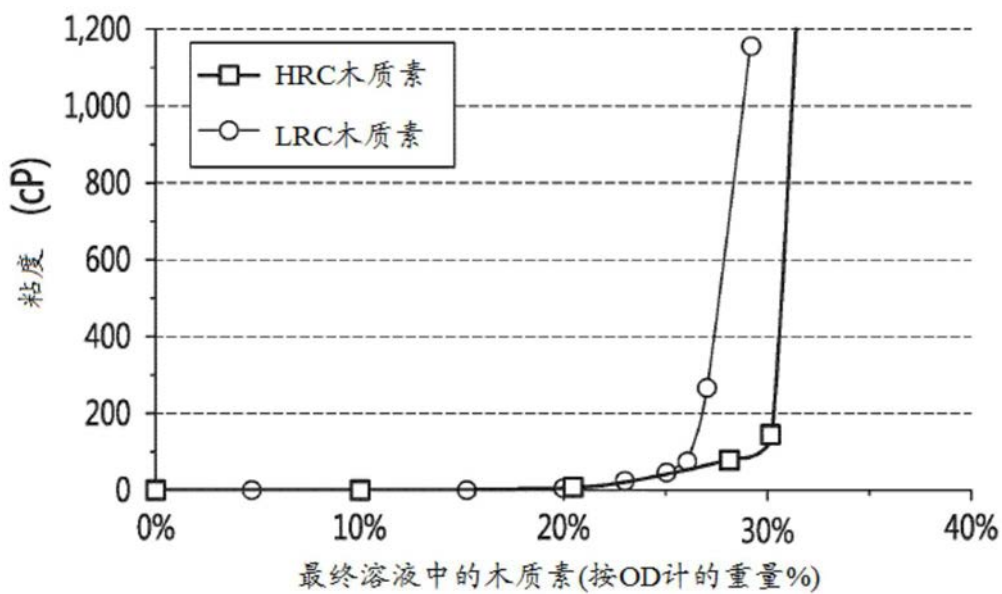


图1b

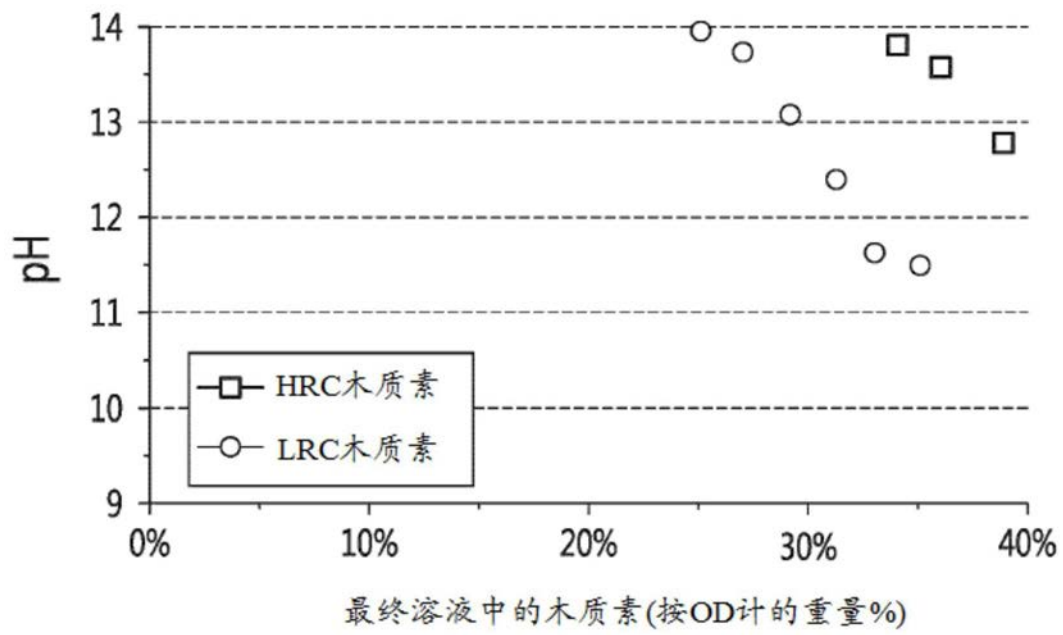


图2a

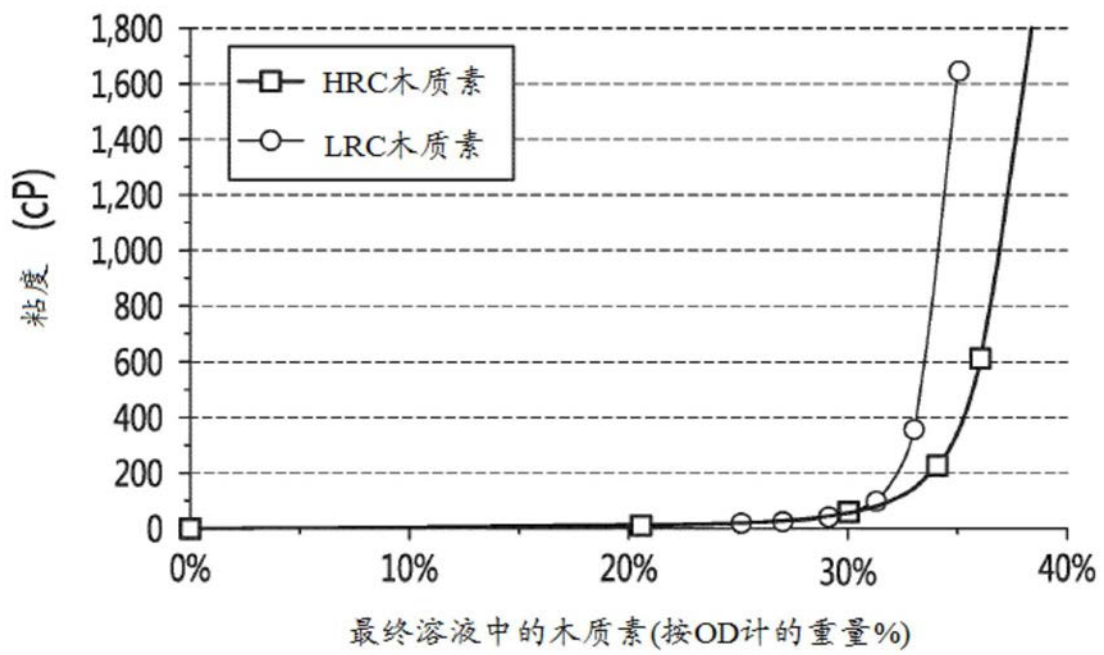


图2b

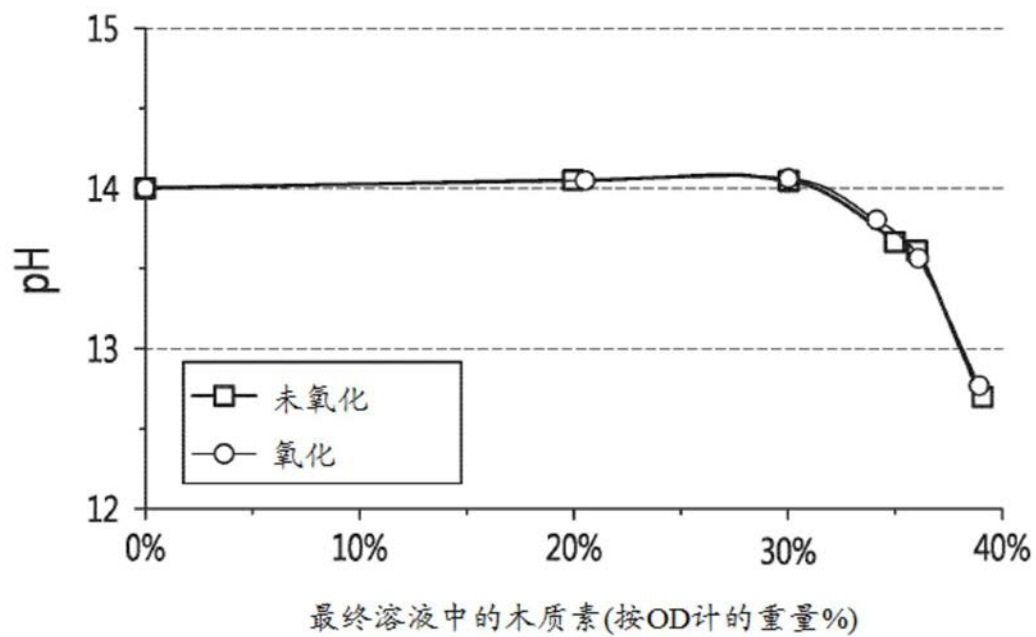


图3a

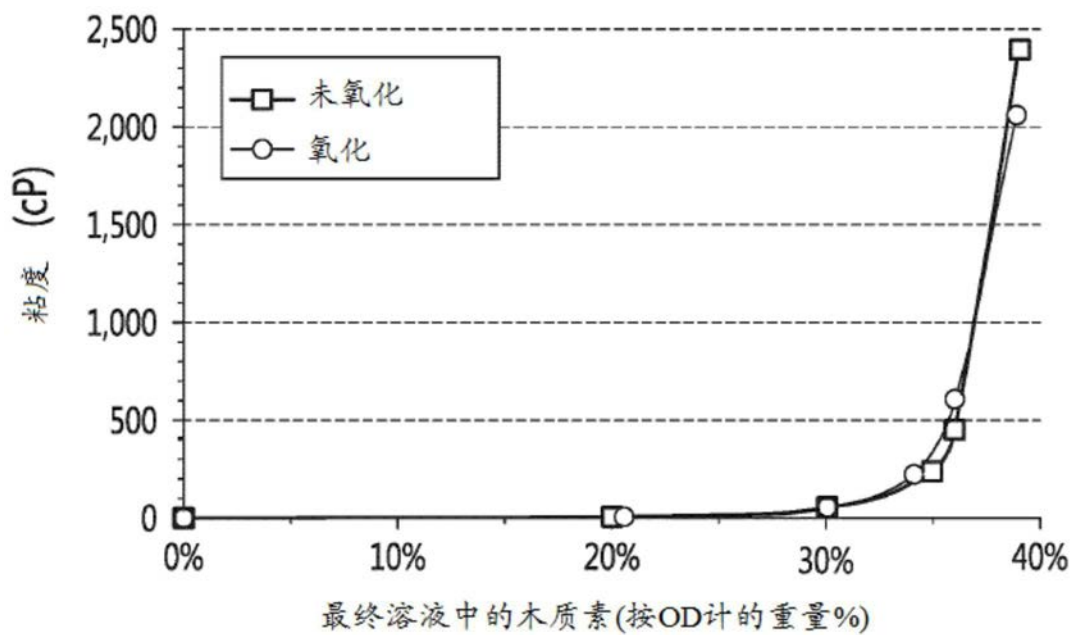


图3b

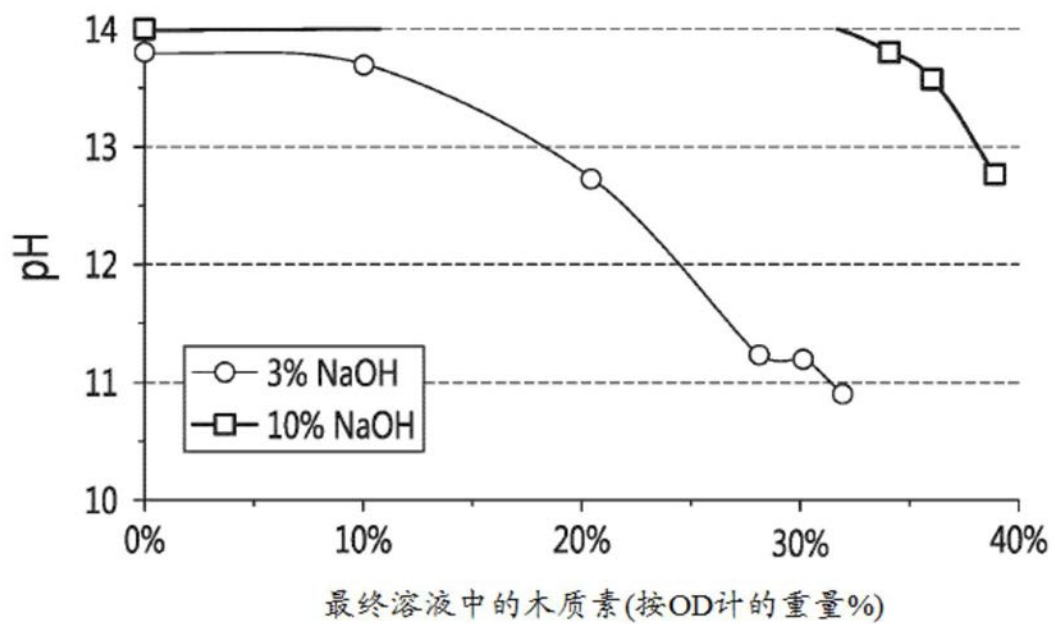


图4a

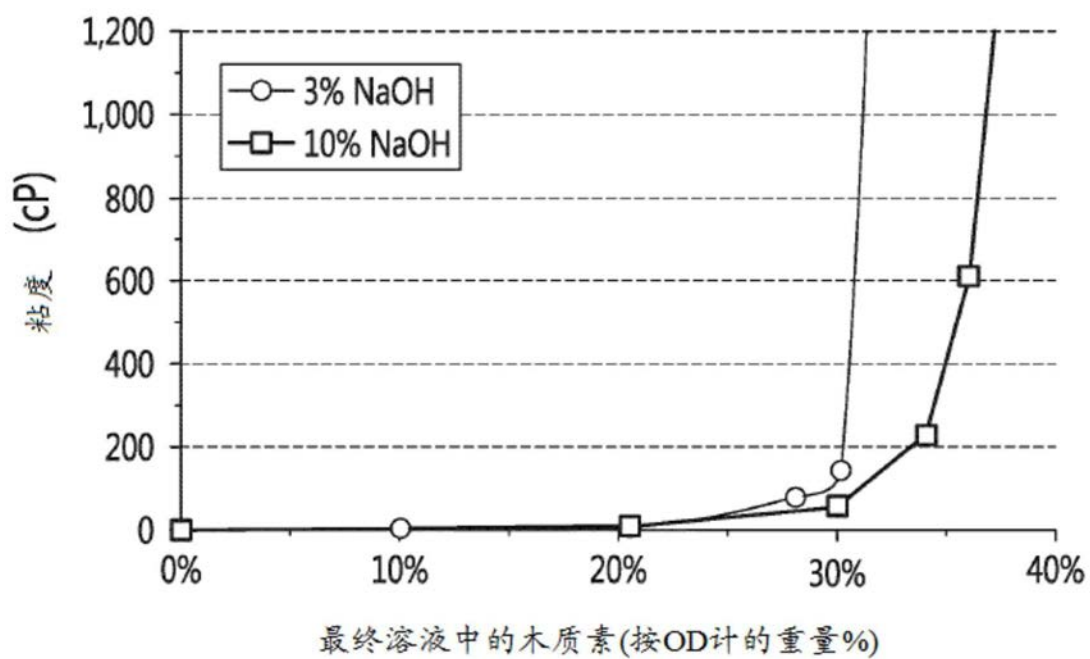


图4b

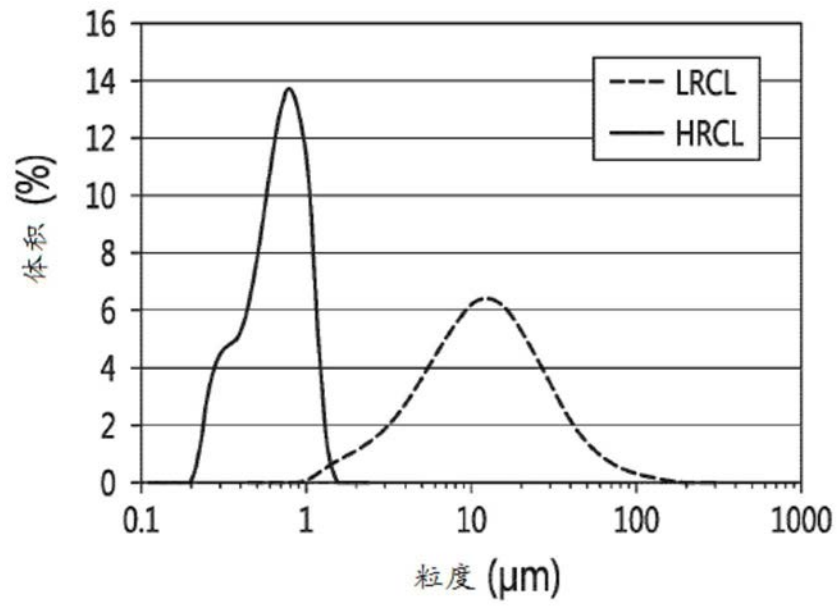


图5

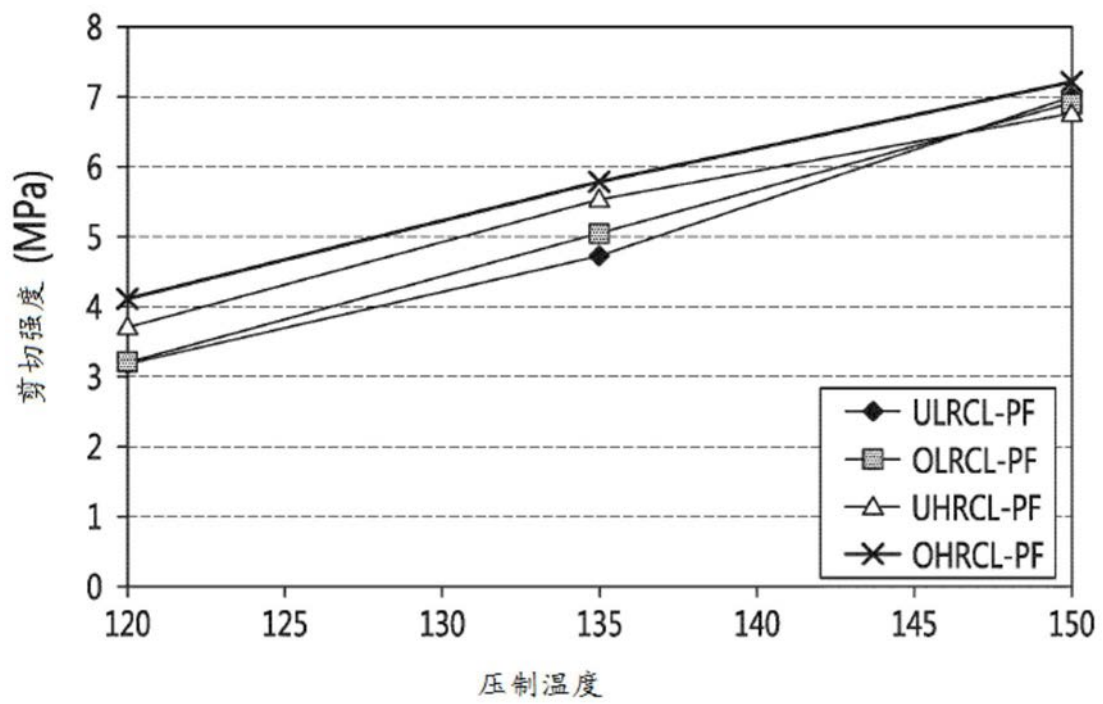


图6