



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112004884 A

(43) 申请公布日 2020. 11. 27

(21) 申请号 201980012222.6 (74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100
(22) 申请日 2019.03.07 代理人 樊云飞 江磊
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 (51) Int.Cl.
2020.08.07 C08L 63/00 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 C08L 33/08 (2006.01)
PCT/CN2019/077265 2019.03.07 C09J 163/00 (2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据 C09J 133/08 (2006.01)
W02020/177110 EN 2020.09.10
(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州
申请人 美国陶氏有机硅公司
(72) 发明人 胡敏标 孙彤 江金贵 潘实
冯少光 翟雪梅

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称
无甲醛的粘合剂组合物

(57) 摘要
提供了一种无甲醛的粘合剂组合物和一种
通过所述粘合剂组合物获得的胶合板,并且所述
胶合板保持了如耐水性和可加工性的所需性能。

1. 一种无甲醛的粘合剂组合物,其包含:

(a) 丙烯酸聚合物的水性乳液;

(b) 一种或多种环氧化合物分散体或丙烯酸-环氧杂化分散体;

(c) 至少一种水溶性、水可乳化或水分散性环氧固化剂,其选自由以下组成的群组:聚胺、聚酰胺、酰胺基胺、羧基官能聚酯、羧基官能聚丙烯酸酯、酸酐、硫醇、聚硫醇、环脒和其组合;和

(d) 水性连续相;

其中所述丙烯酸聚合物具有至少一个结构单元,所述结构单元具有带有至少一个促进粘合的官能团的一种或多种烯系不饱和单体,并且所述丙烯酸聚合物的玻璃化转变温度为-40℃到15℃。

2. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中所述促进粘合的官能团选自由脲基、烷氧基硅烷、腈、羟基和磷基团组成的群组。

3. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中所述丙烯酸聚合物的玻璃化转变温度为-40℃到10℃。

4. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中所述一种或多种环氧化合物分散体独立地选自由环脂肪族环氧树脂分散体和芳香族环氧树脂分散体组成的群组。

5. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中所述丙烯酸-环氧杂化分散体通过将环氧化合物分散体与丙烯酸酯分散体混合以形成丙烯酸/环氧胶乳来制备,所述丙烯酸/环氧胶乳具有充分吸收有环氧基的丙烯酸颗粒。

6. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中所述粘合剂组合物还包含填充剂、消泡剂、流变改性剂和添加剂中的一种或多种。

7. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中所述粘合剂组合物包含以下组分:

1) 10%-70%的丙烯酸聚合物的水性乳液,

2) 3%-70%的一种或多种环氧化合物分散体或丙烯酸-环氧杂化分散体,

3) 0%-75%的填充剂,

4) 0.1%-2%的消泡剂,

5) 0.1%-2%的流变改性剂,

6) 0.5%-20%的至少一种水溶性、水可乳化或水分散性环氧固化剂,

7) 0%-5%的添加剂,

8) 水,

上述百分比是基于所述粘合剂组合物的总固体重量计算的。

8. 一种产生胶合板的方法,其包含以下步骤:

(a) 提供根据权利要求1到6中任一项所述的无甲醛的粘合剂组合物;

(b) 提供两层或更多层木材;

(c) 将所述无甲醛的粘合剂组合物施加到所述两层或更多层木材的一个或两个表面上;

(d) 堆叠两层或更多层木材并在室温下压制所述堆叠的两层或更多层木材;并且

(e) 在50℃-200℃的高温下压制所述堆叠的两层或更多层木材。

9. 一种胶合板,其通过根据权利要求1到7中任一项所述的无甲醛的粘合剂组合物来获得。

无甲醛的粘合剂组合物

技术领域

[0001] 本公开涉及一种水性粘合剂组合物，具体地说，是用于胶合板的无甲醛的粘合剂组合物。

背景技术

[0002] 胶合板是由与相邻层胶合在一起的木材单板的薄层或“板层”制成的薄板材料。其是来自包括纤维板和颗粒板(木屑板)的人造板系列的工程木材。

[0003] 粘合剂用于将木材层胶合在一起以制造胶合板。所使用的大部分粘合剂是基于甲醛的固化配制物，如脲醛(UF)树脂、三聚氰胺甲醛(MF)树脂和酚醛(PF)树脂。尽管存在几种无甲醛的固化配制物(如乳液聚合物-异氰酸酯粘合剂(EPI))，但其具有明显的缺点，如：

[0004] -工作窗口时间短。较高的反应性和快速的固化速度导致较短的工作窗口，即工人必须在打开粘合剂的包装之后尽可能快地使用粘合剂。在某些情况下，将需要在新设备上进行额外投资并重新设计工作流程以适应如此短的工作窗口时间。

[0005] -成本高。基于二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)或六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的多异氰酸酯原材料比基于PF/ME/UF的粘合剂包装更昂贵。

[0006] 最近，报告了一些基于生物材料的粘合剂体系(如基于面粉或基于大豆的粘合剂)被用于胶合板，但其在可加工性和耐水性方面都显示出较差的性能。

[0007] 政府法规正在推进人造板行业的更低可允许甲醛排放量($E0 \leq 0.5\text{mg/L}$ 相较于 $E1 \leq 1.5\text{mg/L}$ ，其中E0和E1均指中国的甲醛排放标准，GB/T 18102-2007)，并且公众变得越来越能意识到甲醛所造成的健康危害，如刺激作用、过敏症甚至癌症和畸形。目前在美国，由加利福尼亚州空气资源委员会(CARB)对无添加甲醛(NAF)产品的制造商进行认证。在中国，最近已启动了基于生物材料的复合板和无添加甲醛的最终产品的行业协会标准。因此，在人造板行业中对用于具有所需性能(如耐水性和良好可加工性)的胶合板的替代性无甲醛的粘合剂组合物存在强烈的需求。

发明内容

[0008] 本公开提供一种用于胶合板的新型无甲醛的粘合剂组合物，其具有如耐水性和良好可加工性的所需性能。

[0009] 第一方面，本公开提供一种无甲醛的粘合剂组合物，其包含：

[0010] (a) 丙烯酸聚合物的水性乳液；

[0011] (b) 一种或多种环氧化合物分散体或丙烯酸-环氧杂化分散体；

[0012] (c) 至少一种水溶性、水可乳化或水分散性环氧固化剂，其选自由以下组成的群组：聚胺、聚酰胺、酰胺基胺、羧基官能聚酯、羧基官能聚丙烯酸酯、酸酐、硫醇、聚硫醇、环脒和其组合；和

[0013] (d) 水性连续相；

[0014] 其中所述丙烯酸聚合物具有至少一个结构单元，所述结构单元具有带有至少一个

促进粘合的官能团的一种或多种烯系不饱和单体,并且所述丙烯酸聚合物的玻璃化转变温度为-40℃到15℃。

[0015] 第二方面,本公开提供一种用于产生胶合板的方法,其包含:

[0016] (a) 提供根据本公开的无甲醛的粘合剂组合物;

[0017] (b) 提供两层或更多层木材;

[0018] (c) 将所述无甲醛的粘合剂组合物施加到所述两层或更多层木材的一个或两个表面上;

[0019] (d) 堆叠两层或更多层木材并在室温下压制所述堆叠的两层或更多层木材;并且

[0020] (e) 在50℃-200℃的高温下压制所述堆叠的两层或更多层木材。

[0021] 在第三方面,本公开提供一种通过根据本公开的无甲醛的粘合剂组合物所获得的胶合板。

具体实施方式

[0022] 如本文中所公开的,术语“组合物”、“配制物”或“混合物”是指不同组分的物理掺合物,其是通过用物理手段简单地混合不同组分来获得的。

[0023] 如本文中所公开的,术语“无甲醛”意指组合物不具有添加的甲醛和/或不具有添加的甲醛产生剂。

[0024] 如本文中所公开的,术语“玻璃化转变温度”或“T_g”通过差示扫描量热法(DSC)测定。

[0025] 如本文中所公开的,术语“烷基”或“烷氧基”是指具有1到20个碳原子、优选地1-10个碳原子、更优选地1-6个碳原子的烷基或烷氧基。

[0026] 本公开提供一种用于胶合板的新型无甲醛的粘合剂组合物,其同时保持如耐水性和良好可加工性的所需性能。粘合剂组合物可在不影响当前制造工艺的情况下用于产生节省成本的胶合板。根据本公开的无甲醛的粘合剂组合物也没有聚异丁烯化合物、基于乙酸乙烯酯的聚合物和包含80重量百分比或更多重量百分比的烯系不饱和酸共聚单体的聚合物。

[0027] 本公开提供一种无甲醛的粘合剂组合物,其包含:

[0028] (a) 丙烯酸聚合物的水性乳液;

[0029] (b) 一种或多种环氧化合物分散体或丙烯酸-环氧杂化分散体;

[0030] (c) 至少一种水溶性、水可乳化或水分散性环氧固化剂,其选自由以下组成的群组:聚胺、聚酰胺、酰胺基胺、羧基官能聚酯、羧基官能聚丙烯酸酯、酸酐、硫醇、聚硫醇、环脲和其组合;和

[0031] (d) 水性连续相;

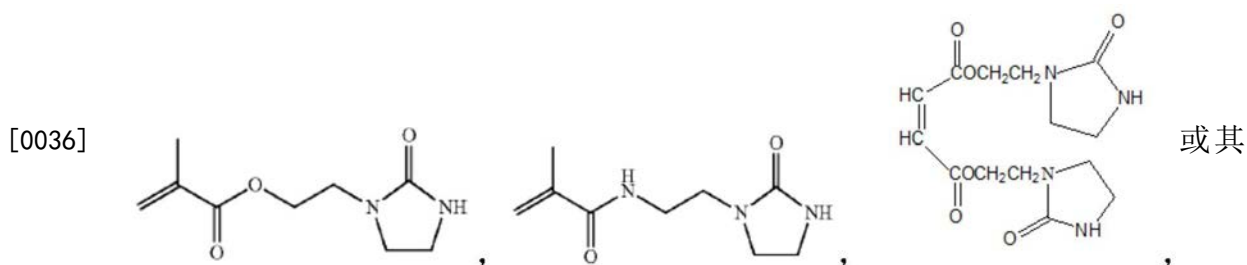
[0032] 其中所述丙烯酸聚合物具有至少一个结构单元,所述结构单元具有带有至少一个促进粘合的官能团的一种或多种烯系不饱和单体,并且所述丙烯酸聚合物的玻璃化转变温度为-40℃到15℃。

[0033] 丙烯酸聚合物的水性乳液可经由自由基乳液或悬浮液加成聚合或通过剪切下将预先形成的聚合物分散到水性介质中来制备。适合于制备丙烯酸聚合物的单体包括但不限于(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸烷基酯。(甲基)丙烯酸烷基酯的实

例是但不限于丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸2-乙基己酯和其组合。

[0034] 丙烯酸聚合物还可包含一种或多种苯乙烯单体的结构单元。苯乙烯单体可包括例如苯乙烯、经取代的苯乙烯或其混合物。经取代的苯乙烯可包括例如丙烯酸苄酯、丙烯酸2-苯氧基乙酯、丁基苯乙烯、甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯或其混合物。优选的苯乙烯单体是苯乙烯。按聚合物的重量计,聚合物可包含5重量%或更多、10重量%或更多、15重量%或更多、17重量%或更多、19重量%或更多或甚至21重量%或更多,以及同时40重量%或更少、35重量%或更少、30重量%或更少、28重量%或更少或甚至26重量%或更少的苯乙烯单体的结构单元。

[0035] 本公开中的丙烯酸聚合物可以包含带有至少一个促进粘合的官能团的一种或多种烯系不饱和单体的结构单元。促进粘合的官能团可以选自脲基、烷氧基硅烷(优选地可水解烷氧基硅烷)、腈、羟基或磷基组成的群组。适合的脲基官能单体包括例如含有(甲基)丙烯酸烷基酯的脲基基团。适合的脲基单体的实例如下说明:



混合物。适合的烷氧基硅烷官能单体包括例如乙烯基三烷氧基硅烷,如乙烯基三甲氧基硅烷;烷基乙烯基二烷氧基硅烷;(甲基)丙烯酸氧基烷基三烷氧基硅烷,如(甲基)丙烯酸氧基乙基三甲氧基硅烷和(甲基)丙烯酸氧基丙基三甲氧基硅烷;其衍生物和其组合。适合的腈官能单体包括例如(烷基)丙烯腈,如(甲基)丙烯腈。适合的羟基官能单体包括例如羟基官能(甲基)丙烯酸烷基酯,如甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯或其混合物。适合的磷官能单体包括例如含磷的(甲基)丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸磷酸乙酯、(甲基)丙烯酸磷酸丙酯、(甲基)丙烯酸磷酸丁酯,其盐和其混合物; $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{R}_1\text{O})_n-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$,其中 $\text{R}=\text{H}$ 或 CH_3 , $\text{R}_1=\text{烷基}$ 且 $n=2$ 到 6 ,如均可购自苏威公司(Solvay)的SIPOMER PAM-100、SIPOMER PAM-200和SIPOMER PAM-300;烷氧基(甲基)丙烯酸磷酸酯(phosphoalkoxy (meth)acrylates),如乙二醇(甲基)丙烯酸磷酸酯、二乙二醇(甲基)丙烯酸磷酸酯、三乙二醇(甲基)丙烯酸磷酸酯、丙二醇(甲基)丙烯酸磷酸酯、二丙二醇(甲基)丙烯酸磷酸酯、三丙二醇(甲基)丙烯酸磷酸酯、其盐和其混合物。按聚合物的重量计,丙烯酸聚合物可包含0.1重量%到20重量%、0.3重量%到10重量%、0.5重量%到5重量%或1重量%到3重量%的结构单元,所述结构单元具有带有至少一个官能团的一种或多种烯系不饱和单体的结构单元。

[0037] 本公开中的丙烯酸聚合物可包含一种或多种另外的单体的结构单元。另外的单体包括但不限于衣康酸或富马酸;或携有成酸基团的单体,其产出或随后可转化为此类酸基团(如氢化物、(甲基)丙烯酸酐或马来酸酐);对苯乙烯磺酸钠盐(SSS);丙烯酰胺;或其混合物。

[0038] 本公开中的丙烯酸聚合物可具有10,000到1,000,000、20,000到200,000或40,000

到150,000的重均分子量。重均分子量可以通过经聚苯乙烯标准物校准的凝胶渗透色谱法(GPC)来测量。

[0039] 本公开中的丙烯酸聚合物的玻璃化转变温度为-40℃到15℃,优选地为-40℃到10℃,更优选地为-40℃到7℃。

[0040] 在一个实施例中,丙烯酸聚合物的水性乳液是PRIMAL™ EC2848ER、ELASTENE™ 2468M、PRIAML™ AC261p、MAINCOTE™ PR-71K、PRIMAL™ SF-155、ROBOND™ PS-90、PRIMAL™ EC-2540、ELASTENE™ 2468、PRIMAL™ EC-2949、PRIMAL™ EC-4811、PRIMAL™ EC-4642ME、PRIMAL™ EC-1791、ROBOND™ L-168、TIANBA™ 2012、ELASTENE™ 2475,可购自陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)。

[0041] 在本公开的粘合剂组合物中,按组合物的固体计,组分(a)占组合物的5重量%-70重量%,优选地占10重量%-60重量%,更优选地占20重量%-50重量%。

[0042] 适合的环氧化合物的实例包括但不限于脂肪族环氧树脂、环脂肪族环氧树脂和芳香族环氧树脂。更具体的实例包括但不限于1,2-丙二醇二缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、聚(丙二醇)二缩水甘油醚、1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚、1,3-环己烷二甲醇二缩水甘油醚、3',4'-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、3,4-环氧环己基环氧乙烷、2-(3',4'-环氧环己基)-5,1"-螺-3",4"-环氧环己烷-1,3-二噁烷、乙烯基环己烯一氧化物、双(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯、邻苯二甲酸的二缩水甘油酯、六氢邻苯二甲酸的二缩水甘油酯、双酚A的二缩水甘油醚(DGEBA)、基于DGEBA的固体环氧树脂、苯氧基树脂、双酚F的二缩水甘油醚、环氧酚醛清漆树脂、甲酚环氧基酚醛清漆和其混合物。优选地,制备环氧化合物分散体的方法是将环氧化合物与水混合以形成环氧分散体,其中环氧化合物分散体包含大小在50纳米到10微米范围内的环氧颗粒。在各种实施例中,混合是在10℃到90℃、优选地20℃到60℃范围内的温度下且使用高速混合器或均质机进行的。在各种实施例中,表面活性剂可用于制备环氧化合物分散体。适合的表面活性剂包括但不限于非离子表面活性剂,如无APEO的非离子表面活性剂;非离子润湿剂,如聚氧化烯嵌段共聚物、聚氧化乙烯二醇烷基醚、葡糖苷烷基醚、脂肪酸酯、甘油烷基酯、脱水山梨糖醇烷基酯和聚氧化乙烯二醇烷基酚醚。优选的非离子润湿剂包括可商购的润湿剂,如可购自陶氏化学公司的TRITON™ X-405辛基酚乙氧基化物。如果使用表面活性剂,那么其通常以0.5重量百分比到5重量百分比范围内的浓度来使用。优选的环氧化合物分散体是可购自陶氏化学公司的XCM-38。

[0043] 适合的丙烯酸-环氧杂化体的实例包括但不限于W02017112018A1中所公开的那些。在一个实施例中,丙烯酸-环氧杂化体通过将上述环氧化合物分散体与丙烯酸酯分散体混合以形成丙烯酸/环氧胶乳来制备,所述丙烯酸/环氧胶乳具有充分吸收有环氧基的丙烯酸颗粒。此混合通常在20℃到80℃、优选地40℃到60℃范围内的温度下进行。丙烯酸酯分散体可经由自由基乳液或悬浮液加成聚合或通过剪切下将预先形成的聚合物分散到水性介质中来制备。适合于制备丙烯酸酯分散体的单体包括但不限于丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸2-乙基己酯和其组合。优选的丙烯酸-环氧杂化体是可购自陶氏化学公司的Ecoground™ AEH-2014。

[0044] 在本公开的粘合剂组合物中,按组合物的固体计,组分(b)占组合物重量的3%-

50%，优选地占5%–40%，更优选地占10%–20%。

[0045] 根据本公开的粘合剂组合物还可包含流变改性剂。流变改性剂可包括但不限于非离子氨基甲酸酯聚合物、纤维素、聚乙二醇、淀粉醚、聚乙烯醇、聚酰亚胺、胶状物、面粉和其混合物。按粘合剂组合物的总固体重量计，流变改性剂可以一般为0.1重量%到5.0重量%、0.2重量%到3重量%或0.5重量%到2.0重量%的量存在。

[0046] 根据本公开的粘合剂组合物还可包含一种或多种消泡剂。本文中的“消泡剂”是指减少并阻止泡沫形成的化学添加剂。消泡剂可以是基于硅酮的消泡剂、基于矿物油的消泡剂、基于环氧乙烷/环氧丙烷的消泡剂或其混合物。适合的市售消泡剂包括例如均可购自迪高 (TEGO) 的 TEGO Airex 902W 和 TEGO Foamex1488 聚醚硅氧烷共聚物乳液、可购自毕克 (BYK) 的 BYK-024 硅酮消泡剂、可购自诺普科 (NOPCO) 的 **NOPCO®** NXZ 消泡剂或其混合物。按粘合剂组合物的总固体重量计，消泡剂可以一般为0.1%到2%、0.2%到1.5%或0.5%到1.0%的量存在。

[0047] 根据本公开的粘合剂组合物还可包含一种或多种填充剂。填充剂可包括但不限于碳酸钙、二氧化硅、硅酸盐、石膏、纸浆、木粉、面粉和其混合物。按粘合剂组合物的总固体重量计，填充剂可以一般为1%到75%、10%到70%、或20%到60%或30%到60%的量存在。

[0048] 根据本公开的粘合剂组合物还可包含至少一种水溶性、水可乳化或水分散性环氧固化剂。适合的固化剂的实例包括但不限于聚胺、聚酰胺、酰胺基胺、羧基官能聚酯、羧基官能聚丙烯酸酯、酸酐、硫醇、聚硫醇、环脒和其组合。更具体的实例包括但不限于二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、2,2,4-三甲基六亚甲基二胺、2,4,4-三甲基六亚甲基二胺、1,6-己二胺、1-乙基-1,3-丙二胺、双(3-氨基丙基)哌嗪、N-氨基乙基哌嗪、N,N-双(3-氨基丙基)乙二胺、2,4-甲苯二胺、2,6-甲苯二胺、1,2-二氨基环己烷、1,4-二氨基-3,6-二乙基环己烷、1,2-二氨基-4-乙基环己烷、1,4-二氨基-3,6-二乙基环己烷、1-环己基-3,4-二氨基环己烷、异佛尔酮-二胺、降冰片烷二胺 (norboranedi-amine)、4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,4'-二氨基二环己基丙烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、3-氨基-1-环己烷-氨基丙烷、1,3-及1,4-双(氨基)环己烷、间二甲苯二胺、对二甲苯二胺、聚氧丙烯二胺、聚酰胺基胺和由脲与具有醛的三聚氰胺反应所形成的氨基塑料树脂。在本公开的粘合剂组合物中，固化剂的量取决于环氧基的剂量。固化剂的活性氢与环氧基的化学计量比为0.25到2，优选地为0.5–1.5，更优选地为0.8–1.2。一般来说，按粘合剂组合物的总固体重量计，固化剂可以0.5%到20%、1%到15%、或1%到10%或1%到8%的量存在。

[0049] 除上述组分以外，本发明的粘合剂组合物还可包含以下添加剂中的任一种或组合：分散剂、缓冲剂、中和剂、保湿剂、防霉剂、杀生物剂、着色剂、流动剂、交联剂、抗氧化剂、塑化剂、调平剂、触变剂、粘合促进剂和研磨媒剂。在一个实施例中，添加剂选自硅烷和异氰酸酯预聚物组成的群组。如果存在，那么按粘合剂组合物的总固体重量计，这些添加剂可以0重量%到5重量%、或0.1重量%到3重量%或0.5重量%到1.5重量%的组合量存在。

[0050] 第二方面，本公开提供一种用于产生胶合板的方法，其包含：

[0051] (a) 提供根据本公开的无甲醛的粘合剂组合物；

[0052] (b) 提供两层或更多层木材；

[0053] (c) 将所述无甲醛的粘合剂组合物施加到所述两层或更多层木材的一个或两个表

面上;

[0054] (d) 堆叠两层或更多层木材并在室温下压制所述堆叠的两层或更多层木材;并且

[0055] (e) 在50℃-200℃的高温下压制所述堆叠的两层或更多层木材。

[0056] 通过以上方法获得的胶合板一般包含但不限于3-11层木材,优选地5-9层木材,更优选地5-7层木材。

[0057] 在以上步骤(d)中,压制优选地在0.5MPa-20MPa,更优选地1MPa-10MPa,最优选地1MPa-5MPa的压力下进行。

[0058] 在以上步骤(d)中,压制进行了1分钟-120分钟,优选地10分钟-80分钟,并且更优选地20分钟-40分钟。

[0059] 在以上步骤(e)中,压制优选地在0.5MPa-20MPa,更优选地1MPa-10MPa,最优选地1MPa-5MPa的压力下进行。

[0060] 在以上步骤(e)中,压制优选地在60℃-180℃,更优选地80℃-150℃,最优选地100℃-120℃的温度下进行。

[0061] 在以上步骤(e)中,压制进行了1分钟-80分钟,优选地5分钟-40分钟,并且更优选地10分钟-20分钟。

[0062] 第三方面,本公开提供一种通过根据本公开的无甲醛的粘合剂组合物所获得的胶合板。

[0063] 实例

[0064] 现在在以下实例中描述本发明的一些实施例,除非另外说明,否则其中所有份数和百分比均按重量计。

[0065] 表1.原材料

[0066]

功能	成分	供应商
丙烯酸乳液	PRIMAL™ EC2848ER	陶氏化学公司
	ELASTENE™ 2468M	
	PRIMAL™ AC261p	
	MAINCOTE™ PR-71K	
	PRIMAL™ SF-155	
	ROBOND™ PS-90	
	PRIMAL™ EC-2540	
	ELASTENE™ 2468	
	PRIMAL™ EC-2949	
	PRIMAL™ EC-4811	
	PRIMAL™ EC-4642 ME	
	PRIMAL™ EC-1791	
	ROBOND™ L-168	
	TIANBA™ 2012	
	ELASTENE™ 2475	
环氧分散体	XCM-38	Ecoground™ AEH-2014
丙烯酸-环氧分散体	Ecoground™ AEH-2014	
填充剂	碳酸钙	长兴青盛钙业有限公司 (Changxing Qingsheng Calcium Industry Co., LTD)
	工业面粉	吴江市俊发化工有限公司 (Wujiang Junfa Chemical Co., LTD)
流变改性剂	Acrysol™ RM-8W	陶氏化学公司
消泡剂	NOPCO® NXZ	诺普科
添加剂	3-氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550)	SCRC
	γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷 (KH560)	
硬化剂	Aradur® 36 BD	亨斯迈 (Huntsman)
	五乙烯六胺	TCI

[0067] 玻璃化转变温度的测量

[0068] 将10克乳液置于塑料皿中并且使其在室温下干燥24小时。然后使所得薄膜经受50℃持续48小时以进一步干燥所述薄膜。切下一小块薄膜并将其置于TA仪器 (TA Instruments) 的标准铝制密封盘中, 将所述盘密封。以10℃/分钟的加热升温速率使样品经受两次-60℃到100℃的循环。使用半高法 (half-height method) 在拐弯处的中点测量聚合物的玻璃化转变温度。

[0069] 沸水测试

[0070] 胶合板的最重要要求中的一个耐水性。根据中国规范GB/T18259-2009, 对于I类的胶合板, 其需要通过沸水测试。根据中国规范GB/T17657-2013, 详细的测试方法描述如下:

[0071] 1) 从胶合板样品 (300mm×300mm) 中切出六个测试样品 (75mm×75mm)。

[0072] 2) 将测试样品浸入到沸水中持续4小时。

[0073] 3) 然后从沸水中取出测试样品并将其放入烘箱 (63℃) 中干燥20小时。

[0074] 4) 接着将干燥过的测试样品再次浸入到沸水中4小时。

[0075] 5) 取出测试样品并将其放入烘箱 (63℃) 中干燥3小时。

[0076] 6) 然后仔细地观察不同层之间的界面。每个样品的每一层的剥离长度应小于25mm。

[0077] 由于木材在吸收水分时体积膨胀,因此其会引起不同木材层之间的内应力。因此,沸水测试不仅评估粘合剂的耐水性性能,还评估在湿润条件下的粘合性能。在实验室测试中,使用沸水测试来评估粘合剂的性能。

[0078] 实例1:对照实例和本发明实例

[0079] 根据配方将丙烯酸乳液、环氧或丙烯酸-环氧杂化分散体和水混合在一起,并且还添加消泡剂。添加填充剂并通过搅拌分散。添加流变改性剂以将粘度调节到约20000cp(布氏(Brookfield),5#,30rpm)。添加固化剂并通过搅拌分散。可以添加添加剂(如果有)。粘合剂组合物是备用的。以上组分和其含量在下表2中列出。

[0080] 为了模拟工厂中的条件,粘合剂组合物在施加到木材层表面上之前等待4小时。4小时后,将粘合剂施加到木材层(30cm×30cm)上。载荷量是200g/m²。此处的木材是市场中广泛使用的桉木。将带有粘合剂的木材层再次放置4小时,随后将其逐层堆叠以供在室温下压制。将堆叠的木材层(7层)在室温下压制40分钟。压力为约2MPa。然后,在110℃下压制堆叠的木材层。压制时间为1分钟/mm并且压力为约2MPa。胶合板在热压之后准备就绪,并使其在室温下再次放置24小时,随后在沸水中测试4小时。胶合板的沸水测试的结果在下表2中列出。

[0081] 表2. 粘合剂的基本配方和耐水性性能

	丙烯酸乳液/g	环氧或丙烯酸-环氧杂化分散体/g		填充剂/g	固化剂/g		添加剂/g		水/g	沸水测试
	Elastene™ 2468M	XCM38	Ecoground™ AEH-2014	CaCO ₃ (700目)/g	五乙烯 六胺	Aradur® 36BD	KH550	KH560		
[0082]	CE-1	120 (35.5%)		110 (64.5%)					20	未通过
	IE-1	80 (20.3%)	40 (12.9%)	120 (60.4%)		16 (6.4%)			35	通过
	IE-2	80 (21.2%)	40 (13.4%)	120 (62.8%)	5 (2.6%)				35	通过
	IE-3	80 (22.0%)		120 (65.3%)		4 (1.7%)			35	通过
	IE-4	100 (29.8%)	20 (7.5%)	100 (58.9%)		8 (3.8%)			35	通过
	IE-5	100 (29.7%)	20 (7.5%)	100 (58.9%)		7 (3.3%)	1 (0.6%)		35	通过
	IE-6	100 (29.6%)	20 (7.5%)	100 (58.6%)		8 (3.7%)		1 (0.6%)	35	通过

[0083] CE:对照实例

[0084] IE:本发明实例

[0085] 注意:2468M的固体含量为50.5%,XCM38的固体含量为64%,AEH-2014的固体含量为50.5%,Aradur® 36BD的固体含量为80%。圆括号中的数字是配制物中材料的固体含量。

[0086] 如果粘合剂组合物包含丙烯酸乳液,那么其耐水性性能不足以通过沸水测试(CE-1)。虽然在配制物中添加了环氧分散体或丙烯酸-环氧杂化分散体,但粘合剂组合物(IE-1到IE-4)显示出良好的粘附性和耐水性性能。可采用不同的胺固化剂,如五乙烯六胺和Aradur® 36BD(水可乳化胺固化剂)。还可以添加一些添加剂,如硅烷,其可产生更好的性

能 (IE-5和IE-6)。

[0087] 实例2

[0088] IE-4样品被送往国家林业局木制品质量检验检测中心(the Wood Products Quality Test&Inspection Center of State Forestry Administration) (中国南京)以评估甲醛值。未检测到甲醛值,其证明了无甲醛的概念。

[0089] 实例3

[0090] 为了进一步研究将有益于粘合剂性能的丙烯酸胶乳的因素,已进行了一系列比较工作。IE-4的配制物已用于进行比较工作。首先,探究丙烯酸胶乳的T_g(玻璃化转变温度)。如果胶乳具有高T_g,那么配制物在室温下失去其粘性。其会引起冷压的问题:木材层最初不能粘结在一起。如果胶乳具有极低的T_g,那么配制物将缺乏内聚性能,这将引起最终的粘合问题。

[0091] 表3. 丙烯酸胶乳的T_g评估

[0092]

丙烯酸胶乳	T _g /°C	冷压性能	沸水测试
PRIMAL™ AC261p	25	不好(可剥离)	未通过
MAINCOTE™ PR-71K	20.6	不好(可剥离)	未通过
PRIMAL™ SF-155	7.2	良好	通过
ELASTENE™ 2468M	-19.6	良好	通过
PRIMAL™ 2848ER	-31.1	良好	通过
ROBOND™ PS-90	-43	良好	未通过

[0093] 实例4

[0094] 在此实例中,还对丙烯酸胶乳中的官能单体进行了仔细地评估。结果概述于下表4中。IE-4的配制物已用于进行比较工作。基于以下数据,官能单体显示出对最终性能的显著影响。在相似的T_g下,当胶乳具有(一种或多种)官能单体时,其显示出良好的机械性能。

[0095] 表4. 官能单体评估

[0096]

丙烯酸胶乳	官能单体	T _g /°C	沸水测试
PRIMAL™ EC-2540	无	-7.4	未通过
ELASTENE™ 2468	有	-17.8	通过
ELASTENE™ 2468M	有	-19.6	
PRIMAL™ EC-2949	有	-30.8	
PRIMAL™ EC-4811	有	-18.8	
PRIMAL™ EC-4642 ME	有	-14.4	
PRIMAL™ EC-1791	有	-30.4	未通过
ROBOND™ L-168	无	4.7	
PRIMAL™ SF-155	有	7.2	通过
TIANBA™ 2012	无	-10.5	未通过
ELASTENE™ 2475	有	-12.1	通过