

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09J 129/04 (2006.01)
B27N 1/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610048173.6

[43] 公开日 2007年2月14日

[11] 公开号 CN 1912041A

[22] 申请日 2006.8.23

[21] 申请号 200610048173.6

[71] 申请人 河北北方绿野居住环境发展有限公司
地址 050000 河北省石家庄市建设北大街47
号富邦大厦655室

[72] 发明人 樊岁新

[74] 专利代理机构 石家庄国域专利商标事务所有限
公司
代理人 白海静

权利要求书1页 说明书8页

[54] 发明名称

一种环保型木材工业用胶粘剂

[57] 摘要

本发明公开了一种环保型木材工业用胶粘剂，它采用以下配方制备而成：聚乙烯醇(PVA)5-10%、硅溶胶10-20%、乙二醇0.2-0.35%、聚丙烯酰胺0.03-0.05%、防霉杀菌剂0-0.1%、填料10-12%、余量为水。(按重量百分比计)。本发明彻底摒弃以含醛、含酚、含有机挥发物作为原料进行组方，所选用的原料来源广泛且无毒物害，且各组分之间能够产生良好的协同作用，故所制成的胶粘剂既具有“三醛胶”的优良性能，同时又从根本上解决了胶粘剂甲醛及有机挥发物释放所引发的一系列问题。

1、一种环保型木材工业用胶粘剂，其特征在于它包括以下重量百分比的组分：

聚乙烯醇5—10%、硅溶胶10—20%、乙二醇0.2—0.35%、聚丙烯酰胺0.03—0.05%、防霉杀菌剂0—0.1%、重质碳酸钙5--10%、余量为水。

2、根据权利要求1所述的环保型木材工业用胶粘剂，其特征在于它包括有以下重量百分比的组分：

聚乙烯醇7—9%、硅溶胶14—18%、乙二醇0.2—0.35%、聚丙烯酰胺0.03—0.05%、防霉杀菌剂0.08—0.1%、重质碳酸钙8—10%、余量为水。

3、根据权利要求1所述的环保型木材工业用胶粘剂，其特征在于它还包括有以下重量百分比的组分：

氯化锌0.04—0.06%、氯化铬0.04—0.06%、酒石酸0.01—0.02%。

4、根据权利要求3所述的环保型木材工业用胶粘剂，其特征在于它还包括有以下重量百分比的组分：淀粉2—5%。

5、根据权利要求1或2所述的环保型木材工业用胶粘剂，其特征在于所说的聚乙烯醇为聚乙烯醇22系列或聚乙烯醇20系列或聚乙烯醇24系列之中的任意一种。

6、根据权利要求3所述的环保型木材工业用胶粘剂，其特征在于所说的聚乙烯醇为聚乙烯醇20-99。

7、根据权利要求3所述的环保型木材工业用胶粘剂，其特征在于所说的硅溶胶其二氧化硅含量为30—40%。

一种环保型木材工业用胶粘剂

技术领域

本发明涉及化学胶粘剂，具体地说是一种特别适于木材工业用的胶粘剂。

背景技术

目前，在木材工业用胶粘剂市场中，脲醛树脂胶、酚醛树脂胶和三聚氰胺一甲醛树脂胶（简称三醛胶）占据主导地位。这三种胶具有许多优异的特性，但也存在一些难以克服的缺点，特别是其所含有的游离甲醛，严重地影响其进一步的广泛应用。以脲醛树脂胶为例，该树脂胶曾以具有胶合强度高、固化快、固化胶层无色、制造简单、性能优良以及成本低廉、原料来源广泛的优点而备受市场青睐。但近年来，随着人们健康意识、环保意识的不断提升，脲醛树脂胶的甲醛释放量越来越受到人们的关注。从所周知，甲醛是一种反应活性很强的醛类化合物，它能与人体的蛋白质反应生成氮次甲基化合物，从而使蛋白质发生变性，引起眼睛、鼻子等部位的粘膜发炎而产生痛感。最新研究还表明，甲醛还可增加红细胞的溶血作用，抑制乙酰胆碱酯酶活力和引起可滴定巯基含量降低，同时使磷酸甘油醛氢酶、乳酸脱氢酶活力提高和促进细胞内 Ca^{2+} 的泄漏，故甲醛严重威胁着人体的健康和环保安全。而脲醛树脂胶无论在生产过程中、使用过程中还是在使用由脲醛树脂胶制备的产品过程中均会释放出甲醛。其来源大致有几个方面：①树脂合成过程中未参加反应的游离甲醛；②树脂固化过程中，在电解质的作用下，胶体粒子周围形成的吸附双离子层遭到破坏，释放出甲醛；③制品在使用过程中，受到温度、湿度、酸碱、光照等环境因素影响发生降解而释放甲醛；④在高温、高湿的环境下，木材中的半纤维素分解，木素中一些甲氧基键断裂，释放出甲醛。

为了满足人们对健康与环保的要求，许多研究人员把研究的重点放在了如何降低脲醛树脂胶甲醛含量方面，但目前的研究成果尚不尽如人意。例如，有人致力于降低甲醛尿素比（F/U）的研究，以期降低产品的毒性，但随着F/U摩尔比的降低，树脂的水溶性会随之下降，产品的贮存期缩短、固化时间延长、物理力学性能、耐老化能力及耐水性均有所降低。因而，单方面降低F/U的摩尔比其效果并不理想。为了保持胶粘剂的综合性能，仍需从其他方面对其进行改性，如加入三聚氰胺、苯酚或多种合成乳液来增强其耐水、耐热性。但是该方法虽使游离醛降低了、性能提高了，而成本却大幅度提升，并且随之又出现了新的有害物质（酚及其他有机挥发物）；有人致力于改进合成工艺，采用工

艺流程多阶段缩聚、分多次投放尿素。该方法虽然也可降低游离甲醛量，但在实际生产中由于加脲次数太多而使工艺繁杂，且因树脂中残存游离脲较多还会使胶合产品耐水性下降；有人在配方中采用甲醛吸收剂（如尿素、亚硫酸盐、三聚氰胺、苯酸、间苯二酚），该方法可使树脂中的游离醛降低60%以上，但胶液的粘度和贮存稳定性也随之有所下降，尤其是胶液的初粘性其性能更差。详见化学工业出版社出版出版，黄世强等主编《环保胶粘剂》P35。

在上述方法中，无论是采用哪种方法都只是降低甲醛的含量，而不可能从根本上杜绝甲醛的存在，所以人们开始转向对无醛胶粘剂的研究。但目前开发出的无醛胶粘剂品种少，且综合性能远远低于“三醛胶”。例如，聚醋酸乙烯酯乳液，该产品虽克服甲醛所具有的弊病，但其耐水性、耐热性、耐湿性、抗蠕变性都不尽如人意。为提高无醛胶粘剂的综合性能，人们通常采用添加丙烯酸类单体、氯丙烯、偏氯乙烯、酚醛脲醛树脂、硅胶、EVA乳液等材料进行改性。这些方法虽然不同程度地改善了胶粘剂的综合性能，但随之又产生了其它的有害有机挥发物，同时其生产成本也明显增大。目前市场上还有一种异氰酸酯胶，该胶虽然不含酚、不含醛，但其自身毒性较大，且其在学习、运输、仓储过程中易燃、易爆。

发明内容

本发明的目的就是要提供一种具有“三醛胶”优良性能，同时又对人体、环境无毒无害，且成本低廉、易生产制造的木材工业用胶粘剂。

本发明是这样实现的：

本发明胶粘剂采用以下配方制备而成：

按重量百分比计，取聚乙烯醇（PVA）5—10%、硅溶胶10—20%、乙二醇0.2—0.35%、聚丙烯酰胺0.03—0.05%（分子量在1000--1500万单位）、防霉杀菌剂0—0.1%、填料10—12%、余量为水。

本发明的优选方案为：

按重量百分比计，聚乙烯醇7—9%、硅溶胶14—18%、乙二醇0.2—0.35%、聚丙烯酰胺0.03—0.05%、防霉杀菌剂0.08—0.1%、重质碳酸钙10—12%、余量为水。

本发明胶粘剂的配方中，最好再加入以下重量百分比的组分：氯化锌0.04-0.06%、氯化铬0.04-0.06%、酒石酸0.01--0.02%，以进一步增强胶的耐水性。还可以加入以下重量百分比的组分：2--5%淀粉，以进一步增强胶体的稠粘性并增加固含量。

本发明中的聚乙烯醇可选用聚乙烯醇22系列或聚乙烯醇20系列或聚乙烯醇

24系列之中的任意一种

最为优选的是聚乙烯醇20—99型，用其制作的胶粘剂其各项性能更好。

为进一步提高胶粘剂的综合性能，本发明最好选用二氧化硅含量为30—40%的硅溶胶。

本发明的创新点之一是原料配方的设计。

本发明彻底摒弃以含醛、含酚、含有机挥发物作为原料进行组方，所选用的原料来源广泛且无毒物害，且各组分之间能够产生良好的协同作用，故所制成的胶粘剂既具有“三醛胶”的优良性能，同时又从根本上解决了胶粘剂甲醛及有机挥发物释放所引发的一系列问题。

本发明配方中的聚乙烯醇与硅溶胶具有良好的相溶性，两者合用可互为取长补短，且可产生良好的协同作用。硅溶胶与聚乙烯醇在一定温度下反应聚合可生成乳白色的硅胶乳液，以此作为胶粘剂的粘料，基本保证了所制胶粘剂具有良好的综合性能，同时也从主料上保证所制胶粘剂廉价、无毒、无害、无污染。其设计原理主要是鉴于聚乙烯醇具有聚合度较高，粘接性较强、且耐光性、耐老化性、成膜性、机械强度、透明度、溶解性好的特性，同时又具备用量小、无毒、无味、价廉的特点，再利用硅溶胶具有耐水、耐高温，且一旦成膜不再溶熔、不可逆转，同时其又具有可常温固化、固化速度快、分子粒细小、活性较高、膜硬度大，抗酸碱、抗辐射、抗紫外线、不易长霉等优异特性，对聚乙烯醇所有存在的防水性、耐热性差等的弱点进行改性。

本发明配方中的增塑剂和润湿剂，选用乙二醇。由于聚乙烯醇膜在高温状态下为柔性，而一旦失水固化后即变得易脆易破。加入乙二醇即可有效解决这一问题。乙二醇与聚乙烯醇有良好的互溶性，两者分子之间的合力也很强，且随着时间的延伸可进一步增强。因此，加入乙二醇可有效提高胶粘剂的综合性能。由于乙二醇本身也是无毒、无害的材料，因而，该成分的加入不会对人体健康及环境保护带来任何负面影响。

本发明中的聚丙烯酰胺其自身具有多重特性，即既有良好的粘合性、分散性、润湿性、稳定性、流平性、水溶性。其无毒、无味、透明，成本低廉。在本配方中加入该成分可进一步改善本发明粘料的综合特性。

由于本发明胶粘剂为典型的水基型胶，其在存贮过程中易导致细菌繁殖、胶液变质，再加上聚乙烯醇成份为高分子化合物，其本身就非常适于微生物的生长繁衍，故在本发明配方中可适量加入防腐杀菌剂，以防止微生物侵蚀破坏胶膜，增加胶粘剂的储藏期。

本发明所选用的防腐杀菌剂因具有易溶于水，用量小，无毒或微毒，高效且耐酸碱耐热的特性，如苯并异噻唑啉酮类的防腐杀菌剂，以保证加入其后仍可保胶粘剂从整体上具有环保、无毒、成本低廉的特性。

为了降低胶粘剂的成本，最好选用重质碳酸钙作填料，也可选用云母粉或高陵土。重质碳酸钙色白、化学性稳定，不会与配方中的任一成份发生反应，且其又具有相溶性好、不溶于水、成本低廉、无毒、无味的特性。选用其作为填料，既能保证胶粘剂良好的强度，同时还可大大降低胶粘剂的制造成本。

填料的用量应适当，否则，用量过多，可影响胶粘剂的粘接性能，用量过少，无疑提高制造成本。

本发明的创新点之二在于确定了配方各组分的恰当用量配比。

本发明配方的用量配比是发明人经过大量摸索总结得出的。

本发明中聚乙烯醇的用量选择保证了原材料在整体配方中具有较佳的溶解度和良好的粘度，当其用量过多时，原材料难于溶解且粘度过大，同时也难于与其他组分相配伍，亦不能与被粘板件的临界面形成良好的粘附，流平性也相对较差。当其用量过少时，其胶液的粘接性达不到要求，其粘度也不理想。

本发明配方中硅溶胶的用量大小是保证胶膜适宜强度和柔韧性的关键所在。用量过大，胶膜的强度指标不够理想；用量过小，胶膜的柔韧性指标不够理想。硅溶胶的二氧化硅含量的高低，也决定着胶膜性能的优劣。

本发明配方中乙二醇的用量是依据聚乙烯醇的用量大小而定的。其用量范围的选择以其能够对聚乙烯醇形成良好的包裹为原则。

本发明的具体制备方法如下：

1、预处理：

- ①将配方量的乙二醇与水（按1：2的重量份比）混匀备用；
- ②将配方量的聚丙烯酰胺与水搅混（按1：20的重量份比）至全溶为止，备用。

- ③将防腐杀菌剂与水（按1：2的重量份比）混匀备用。

- ④将填料与水搅混匀（按1：0.7的重量份比）备用。

2、热溶：

在装备控温、控速、搅拌的不锈钢夹套容器中，投余量水，升至70~80℃，在50~60r/min搅拌下，投放PVA（缓投），配方量完毕，升至90~95℃，待其全溶。溶液降至65℃±2℃，在100~130r/min搅拌下，缓慢投放硅溶胶；

保持在50℃左右15~20min，使其充分聚合。然后滴加上述①步骤中的备用料。降至室温，在80~100r/min搅拌下分别投放④、③、②步骤中的备用料，最后测其PH值为8.0~9.0。过滤，出料、用塑料桶灌装。

本发明的有益效果从以下实验数据对比中也可得到验证：(详见表1)

表1：本发明与现有胶粘剂的试验对比结果

名称	性能											成本价
	环保性				粘接性		耐水性	耐温性	热压温度	机压时间	固化时间	
	苯 %	酚 %	醛 %	VOC	干强度	湿强度	常温水泡(h)	60℃水泡(h)	℃	min	h	
本发明胶	无	无	无	无	≥10 Mpa	≥5 Mpa	>700h	>5 不开胶	50-70 可冷压	10-15	24	1.30元/kg 左右
脲醛树脂胶	无	无	▲ >2 <0.1	无	≥1.9 Mpa	≥1.1 Mpa	>200h	≥3 开胶	100-120	5-10	24	1.20-1.30元 (kg)
酚醛树脂胶	无	>21 <5	▲ >4 <2	有	≥3.8 Mpa	≥3.8 Mpa	>1000 h	>8 不开胶	135-150	3--10	24	5.00-7.00元 /kg
白乳胶	<0.01	无	▲ <0.02	有	≥9.0 Mpa	≥3.8 Mpa	≥72h	<1 开胶	-----	-----	72	3.00-4.00元 /kg
改性PVA木材胶	无	无	无	无	≥5 Mpa	≥0.7 Mpa	≥24h	<0.5 开胶	-----	-----	24	1.10-1.30元 /kg

表1 解注：

(1) 表1中▲代表游离状态的醛含量。

(2) 脲醛树脂胶（UF胶）配方为（按重量百分比计）：

36%甲醛475、97%尿素185.6、30%氢氧化钠适量、20%氯化铵适量。

详见化学工业出版社2002年10月再版的由唐星华主编的《木材用胶粘剂》第69页。

(3) 酚醛树脂胶（PF胶）配方为（按重量百分比计）：

苯酚100 37%甲醛150 40%氢氧化钠5 丙酮18。

详见化学工业出版社2002年10月再版的由唐星华主编的《木材用胶粘剂》第43页。

(4) 聚醋酸乙烯酯乳液(白乳胶)配方为(按重量百分比计):

醋酸乙烯10kg 水636kg 聚乙烯醇62.5kg 过硫酸胺1.43kg op-10
8kg 碳酸氢钠2.2kg 二丁脂80kg。

详见化学工业出版社2002年10月再版的由唐星华主编的《木材用胶粘剂》第127页。

(5) 改性PVA木材胶配方为(按重量百分比计):

PVA7.0kg 过硫酸钾0.14kg 次氯酸钠2.5kg 玉米粉4kg 亚硫酸钠0.2kg 硼砂
适量 水余量。

详见化学工业出版社2006年2月第一版,李和平主编《胶粘剂配方工艺手册》第369页。

(6) 试验中对环保性能的测试是采用GB18538--2001《室内装饰装修材料胶粘剂有害物质限定》规定的测定方法进行的。对其他性能的测试是采用HG/T2727-95《聚醋酸乙烯酯乳液木材胶粘剂》规定的测定方法进行的。

由表1可以看出,本发明胶粘剂具有胶合强度高、固化快、制造简单、性能优良以及成本低廉、原料来源广泛等诸多有益效果,且不含任何有毒有害物质。其各项性能指标完全可与“三醛胶”相媲美,并远远优于聚醋酸乙烯酯乳液和改性PVA木材胶。特别需要说明的是本发明不含任何醛类、酚类及有机挥发物,故其环保性是“三醛胶”类胶粘剂不可比拟的。

本发明可用于制备各种类型的人造板,如胶合板、细木工板、定向刨花板、刨花板、中密度纤维板、高密度纤维板、饰面人造板、硬质纤维板等。

本发明胶粘剂还可用于各种木材、竹材的粘接,也可用于家具的粘接。

具体实施方式

实施例1 细木板胶的制备

1、预处理:

①乙二醇0.2kg与水0.4kg混匀备用;

②将聚丙烯酰胺0.03kg与水0.6kg搅混至全溶为止,备用。

③将苯并异噻唑啉酮0.1kg与水0.2kg混匀备用。

④将重质碳酸钙(300目细粉)10kg与7kg搅混匀(按1:0.7的重量份比)备用。

2、热溶:

在装备控温、控速、搅拌的不锈钢夹套容器中,加入60.47kg水,升至70

℃，在60r/min搅拌下，投放PVA20-99型 7kg（缓投），投入完毕，升温至90~95℃，待其全溶。溶液降至65℃±2℃，在100~130r/min搅拌下，缓慢投放硅溶胶14kg；保持在50℃左右15~20min，使其充分聚合。然后滴加上述①步骤中的备用料。降至室温，在100r/min搅拌下分别投放④、③、②步骤中的备用料，最后测其PH值为8.0~9.0。过滤，出料、用塑料桶灌装。

实施例2 胶合板胶的制备

1、预处理：

- ①乙二醇0.35kg与水0.7kg混匀备用；
- ②将聚丙烯酰胺0.05kg与水1kg搅混至全溶为止，备用。
- ③将云母粉（400目细粉）10kg与7kg水搅混匀备用。

2、热溶：

在装备控温、控速、搅拌的不锈钢夹套容器中，加入50.9kg水，升至70℃，在60r/min搅拌下，投放PVA(22-95型)10kg（缓投），投入完毕，升温至90~95℃，待其全溶。溶液降至65℃±2℃，在100~130r/min搅拌下，缓慢投放硅溶胶（二氧化硅含量为30%）20kg；保持在50℃左右15~20min，使其充分聚合。然后滴加上述①步骤中的备用料。降至室温，在100r/min搅拌下分别投放③、②步骤中的备用料，最后测其PH值为8.0~9.0。过滤，出料、用塑料桶灌装。

实施例3 刨花板胶的制备

1、预处理：

- ①乙二醇0.3kg与水0.6kg混匀备用；
- ②将聚丙烯酰胺0.03kg与0.6kg水搅混至全溶为止，备用。
- ③将重质碳酸钙8kg与5.6kg水搅混匀备用。

2、热溶：

在装备控温、控速、搅拌的不锈钢夹套容器中，加入61.78kg水，升至70℃，在60r/min搅拌下，投放PVA(24-88型)9kg（缓投），投入完毕，升温至90~95℃，待其全溶。溶液降至65℃±2℃，在100~130r/min搅拌下，缓慢投放硅溶胶(二氧化硅含量为30-40%)14kg；保持在50℃左右15~20min，使其充分聚合。然后滴加上述①步骤中的备用料。降至室温，在100r/min搅拌下分别投放③、②步骤中的备用料以及氯化锌0.04kg、氯化铬0.04kg、酒石酸0.01kg，

最后测其PH值为8.0~9.0。过滤，出料、用塑料桶灌装。

实施例4 高密度纤维板胶的制备

1、预处理：

- ①乙二醇0.2kg与水0.4kg混匀备用；
- ②将聚丙烯酰胺0.05kg与1水kg搅混至全溶为止，备用。
- ③将苯并异噻唑啉酮0.08kg与水0.16kg混匀备用。
- ④将重质碳酸钙（400目细粉）9kg与6.3kg搅混匀备用。

2、热溶：

在装备控温、控速、搅拌的不锈钢夹套容器中，加入64.67kg水，升至70℃，在60r/min搅拌下，投放PVA(20-88型)5 kg（缓投），投入完毕，升温至90~95℃，待其全溶。溶液降至65℃±2℃，在100~130r/min搅拌下，缓慢投放硅溶胶10kg；保持在50℃左右15~20min，使其充分聚合。然后滴加上述①步骤中的备用料。降至室温，在100r/min搅拌下分别投放④、③、②步骤中的备用料以及氯化锌0.06kg、氯化铬0.06kg、酒石酸0.02kg、淀粉3kg，最后测其PH值为8.0~9.0。过滤，出料、用塑料桶灌装。

以上实施例均可实现本发明所述效果，其是对本发明的进一步说明，但不能对本发明构成任何限定。