

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09J161/24

B27N 1/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96105152.3

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1102168C

[22] 申请日 1996.5.9 [21] 申请号 96105152.3

[30] 优先权

[32] 1995. 6. 6 [33] US [31] 469824

[71] 专利权人 博登化学公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 威廉·K·莫特 尼克·K·黛西

威廉·D·德特勒夫森

[56] 参考文献

CN1084872A 1994.04.06 C09J16/24

EP0323311A1 1991.07.23 C08G

FR1084272A 1955.01.18

US3784494A 1974.01.08 C08G

审查员 吴红秀

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 林晓红

权利要求书 4 页 说明书 29 页

[54] 发明名称 催化组合物和固化脲甲醛树脂的方法

[57] 摘要

公开了一种用来粘结基底如刨花板制造用木料的一种粘合剂组合物。粘合剂包括包含缓冲盐催化剂和(优选)酸的第一种水溶液与包含脲和甲醛的第二种水溶液的混合物。还公开了缓冲盐作为催化剂用来固化脲甲醛树脂的方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种粘合剂组合物，它包括以下两组分的混合物：
包含至少一种缓冲盐催化剂的第一种水溶液，第一种水溶液的pH值为约3.5—约8.5；和

包含脲—甲醛树脂的第二种水溶液，该树脂的脲：甲醛摩尔比在约0.7—1.67：1的范围内；其中，第二种水溶液包含约10—约40%（重量）游离脲；

其中，在混合物中，第一种水溶液中的至少一种缓冲盐的量等于第二种水溶液的约0.05—约15%（重量），并且第二种水溶液的约0—约2%（重量）是游离甲醛。

2、如权利要求1的粘合剂组合物，所述的第一种溶液的pH值为约3.5—6。

3、如权利要求1的粘合剂组合物，所述的第一种溶液的pH值为约4—5。

4、如权利要求1的粘合剂组合物，其中，所述的缓冲盐催化剂包括由磷酸一钾、磷酸二钾、磷酸三钾、磷酸一钠、磷酸二钠、磷酸三钠、乙酸钠、柠檬酸钠、硼酸盐、邻苯二甲酸盐、碳酸氢盐及其混合物所组成的一组中的一个。

5、权利要求1的粘合剂组合物，其中，第二种水溶液含有约10—约30%（重量）的游离脲。

6、如权利要求1的粘合剂组合物，进一步包括由用

来制造刨花板的木料、用来制造中密度纤维板的纤维、用来制造胶合板的薄木片和用来制造玻璃纤维板坯的玻璃纤维所组成的一组中的一个。

7、如权利要求1的粘合剂组合物，其中，所述的脲甲醛树脂选自密胺改性的脲甲醛树脂、氨改性的脲甲醛树脂、酚改性的脲甲醛树脂和未改性的脲甲醛树脂。

8、如权利要求1的粘合剂组合物，其中，所述的缓冲盐以等于第二种水溶液的约0.5—5%（重量）的量存在。

9、如权利要求1的粘合剂组合物，进一步包括由氯化钠、硫酸钠、氯化镁、硫酸镁、硫酸铵、甲酸铵、磷酸铵、乙酸铵、氯化铵及其混合物所组成的一组中的一个。

10、如权利要求1的粘合剂组合物，其中，第一种水溶液进一步包括硫酸铵和硫酸钠中的至少一种。

11、如权利要求1的粘合剂组合物，其中，缓冲盐具有一缓冲范围，而第一种水溶液的pH值低于这一缓冲范围。

12、如权利要求1的粘合剂组合物，其中，所述的缓冲盐具有一缓冲范围，而所述的pH值处在这一缓冲范围的下半部分。

13、权利要求1的粘合剂组合物，其中，所述的缓冲盐具有至少一个缓冲范围，而第一种水溶液的pH值在缓冲盐的任何缓冲范围之外。

14、实现脲甲醛树脂快速固化的方法，包括以下步骤：

将包含至少一种缓冲盐的第一种水溶液与包含脲和甲醛摩尔比为约 0.33—约 1.67:1 的脲甲醛树脂的第二种水溶液混合形成粘合剂, 其中第一种水溶液的 pH 值为约 3.5—约 8.5; 第二种水溶液包含约 10—约 40% (重量) 的游离脲;

其中, 在第一种水溶液中的至少一种缓冲盐的量等于第二种水溶液的约 0.05—约 1.5% (重量), 并且第二种水溶液的约 0—约 2% (重量) 是游离甲醛。

15、如权利要求 14 的方法, 进一步包括向第一种水溶液添加酸以调节其 pH 值最多至缓冲盐的缓冲范围的下半部分。

16、如权利要求 14 的方法, 进一步包括将粘合剂与基底混合, 其中在粘合剂与基底混合之前第一种和第二种水溶液被混合形成粘合剂。

17、如权利要求 14 的方法, 进一步包括在混合第一种和第二种水溶液之前通过向第一种水溶液添加酸以至少部分地抵消缓冲盐的缓冲效果。

18、如权利要求 17 的方法, 其中, 缓冲效果被全部抵消。

19、如权利要求 14 的方法, 其中, 第一种水溶液的 pH 值为约 3.5—6。

20、如权利要求 14 的方法, 其中, 第一种水溶液包括用量等于第二种水溶液的约 0.5—5% (重量) 的缓冲盐。

2 1、如权利要求 1 4 的方法，其中，脲：甲醛的摩尔比为约 0.62—1.67：1，和第二种水溶液含有约 10—30%（重量）的游离脲。

2 2、如权利要求 1 4 的方法，其中，第一种水溶液的 pH 值为约 4—5。

2 3、如权利要求 1 4 的方法，进一步包括将粘合剂与选自用来制造刨花板的木料、用来制造中密度纤维板的纤维、用来制造胶合板的薄木片和用来制造玻璃纤维板坯的玻璃纤维的基底结合。

2 4、如权利要求 1 4 的方法，其中，缓冲盐包括选自由磷酸一钾、磷酸二钾、磷酸三钾、磷酸一钠、磷酸二钠、磷酸三钠、乙酸钠、柠檬酸盐、硼酸盐、邻苯二甲酸盐、碳酸氢盐及其混合物所组成的一组中的一个。

2 5、如权利要求 1 4 的方法，进一步包括将选自氯化钠、硫酸钠、氯化镁、硫酸镁、硫酸铵、甲酸铵、磷酸铵、乙酸铵、氯化铵及其混合物的一个与第一种水溶液混合。

2 6、如权利要求 1 4 的方法，其中，第一种水溶液的 pH 值低于缓冲盐的缓冲范围。

2 7、如权利要求 1 4 的方法，其中，第一种水溶液的 pH 值处在缓冲盐的缓冲范围的下半部分。

2 8、如权利要求 1 4 的方法，其中，缓冲盐具有至少一个缓冲范围，而第一种水溶液的 pH 值不在缓冲盐的任何缓冲范围内。

催化组合物和固化脲甲醛树脂的方法

本发明涉及包含脲甲醛树脂的粘合剂，它具有高含量的缓冲盐，缓冲盐用来加速脲甲醛树脂的固化。

缓冲体系是一种添加少量酸或碱之后pH值变化很小或不变化的体系。当诱发缓冲物质（例如磷酸钾，乙酸钠）被加入到体系中时，它趋向于将体系缓冲在相当特定的pH值范围。体系被缓冲的pH值范围将根据所使用的缓冲物质的类型来变化。一些诱发缓冲物质不只在—个特定pH值范围内起作用，例如磷酸钾的缓冲pH值范围为1-3，6-8和11-13。因此，当磷酸二钾被加入到UF树脂中时，该树脂在pH值范围约1-3，6-8和11-13内对因添加酸或碱所引起的pH值变化显示出较强的抵抗能力。在这些缓冲作用范围以外，添加少量酸或碱即可改变pH值。其它盐被认为是“中性”的。这些类型的盐类添加到含水体系中时不诱发缓冲。这些盐的例子是氯化钠，硫酸钠，氯化钾和氯化镁。一般来说，中性盐是由强酸与强碱结合得到的，而缓冲盐是由弱酸与强碱或弱碱与强酸结合得到的。

脲甲醛（UF）粘合剂树脂用于大范围的木材粘结体系。其中包括热压刨花板，中密度纤维板和胶合板应用。脲甲醛树脂通常称作热固性树脂，它在合理的时间内受热获得足够的固化。大家都清楚，UF树脂通过游离酸催化可在室温下固化。在实际应用中，一般通过稍增加酸性和提高温度来进行固化。为制造刨花板，通常

依赖木料中本身的酸性为固化提供低pH值，该pH值一般在4 - 6.5 范围内变化，取决于木料种类。UF树脂只有在pH值为7 以上是贮存稳定的。因此，树脂一般含有少量，例如0 - 0.3 % (重量) 的缓冲剂，这样，当树脂被喷到木料上并与材料紧密混合时树脂能表现出对pH值下降的微弱抵抗作用。此外，可添加潜催化剂或游离酸，如果需要较快的固化速度的话，如在受热比表面缓慢的夹心层中；或者当使用高pH值木材时；或者尤其对于胶合板应用来说，其中没有达到树脂与木料的紧密混合，因而树脂会有最小的pH值下降。通常使用的潜催化剂包括氨-酸型盐如 NH_4Cl 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，它与固化过程中产生的游离甲醛反应，随后释放出游离的酸。其它非缓冲无机盐也可用来加快固化速度。这些盐的例子包括 MgCl_2 ， MgSO_4 ， NaCl 和 Na_2SO_4 。这些盐在UF粘合剂体系中加快固化速度的具体机理目前不大清楚并可能根据盐而变化。

正如上面所提到的，除了在某些情况下，一般制造的刨花板树脂应使其表现出对pH值下降的低抵抗作用，即它们一般是低度缓冲的，以便通过树脂与木料表面紧密混合，产生胶快速固化所需要的pH值的充分下降。常常只使用最少量的缓冲作用来延长UF树脂的贮存期。这一少量的缓冲作用在贮存过程中防止树脂的pH值下降到低于约7.5。还有一些情况，其中使用了缓冲盐，从而防止了树脂的固化，一直到树脂+木料的成形板坯进行热压时。这是常常需要的，因为，在树脂与木料掺混之后，在树脂处理过的配料混合物到达热压处之前仍有很长一段时间。由于木料因预干燥操作几乎总是处在

温热状态，且许多时间制造车间本身是非常温热的，树脂的酸性增加和在板坯放在热压机中固结之前开始固化，导致木板性能下降。所以，在如上所述发生预固化的情况下，实际操作中已使用缓冲剂，通过迟滞pH值下降来减慢树脂的固化。一般被相信和接受的是，包含在刨花板树脂中的缓冲型盐只减慢它们的固化。因而只使用防止预固化所需要的最低用量的缓冲盐。在胶合板应用中，缓冲剂通常再次保持在最低量，因为潜催化剂必须用来克服缓冲剂，为的是将粘合剂pH值降低至明显低于pH值7.0以促进固化。

一般来说，使UF树脂具有较快的固化速度是有利的。在压制阶段中所需要的时间常常是决定性因素，它限制了在绝大部分的木料复合板制造工艺中的总产量。所以，能加速固化的任何催化剂，即它在较短的压制时间赋予改善的性能，是需要的。将压制时间缩短至仅仅几秒钟会使木板制造商的利益显著增加。

在过去10-15年中，板条生产厂家所面临的在使用UF树脂非常突出的问题是，人们对低甲醛释放的板条产品的需求。为了满足对低气味产品的需要，树脂生产厂家已转移到使用具有低F/U摩尔比的树脂。一般来说，低气味树脂导致木板性能下降，因为固化度低。同时，该树脂比过去的高摩尔比、高气味、高活性的树脂固化速度慢。鉴于此，新的催化剂体系，它可改善木板性能（尤其在短压制时间）同时保持等同的甲醛释放潜力，将给木板生产厂家带来巨大的经济效益。同样，木板制造商的整个厂区甲醛和其它挥发性有机化合物（VOC）的排放（它们在压制过程、板冷却过程和在各种制造步骤中的其它地方会产生）最近已成为一个重要

因素，它可限制工厂的产量。关键是木板制造商能够通过使用低气味树脂减少烟道气 (stack) 排放，或者通过使用快固化树脂（它显示出相同的或较低的甲醛气味潜力）提高产量（在同样的总烟道排放水平下）。

B. Meyer 在“Urea-Formaldehyde Resins (脲甲醛树脂)” (Addison-Wesley Publishing Company, 1979) 一书中回顾了从本世纪初至约1979年的UF树脂化学专利和期刊文献。Meyer的书涉及了UF树脂在制造浇铸聚合物玻璃时的应用和作为木材粘合剂的用途。Meyer指出，传统上缓冲剂在UF树脂中的使用是为了控制pH值。在12页中他强调，在需要高酸含量进行固化的冷固化木材粘合剂应用中，缓冲剂可用来防止酸催化体系的pH值下降太多。过分低的pH值将导致胶合点减少。在169页中指出，所有的刨花板UF树脂被缓冲至一定的程度，但在必要时或有利时应控制其水平以防止pH值变化。授权给Dundon的US 3,335,115 (2栏, 45-55行) 指出，在UF树脂用于织物时必须要有同样的考虑。授权给Ripper的US 1,460,606指出，缓冲剂可迟滞固化和反应速率。

在UF树脂用来制造聚合物玻璃的非常早的应用中（直至约1940年），在制造树脂的过程中，缓冲剂通常用作pH值调节剂和pH值控制剂，正如USP 1,737,918；1,791,062；1,952,598；2,015,806；2,647,212；和2,729,616，和更近的在USP 3,637,562和4,139,507中所教导的那样。必须认

识到, 在本世纪初期, pH值的测量是困难的工作, 因而使用缓冲体系, 这样pH值监测是不必要的。这对于UF反应是特别重要的, 因为反应速度严格依赖于pH值。在任何情况下缓冲剂没有称作固化催化剂, 但是, 当在这些专利中使用时, 发现有必要的是, 游离酸或能产生酸的盐用来克服缓冲剂以获得充分的固化。没有情况表明, 此类被中和的缓冲剂的存在能加快任何类型(反应)的固化速度。例如, 授权给Luther的USP 1, 598公开了缓冲剂是惰性物质, 而且除了作为pH值控制剂以外不参与UF反应过程。

缓冲型盐的使用还已在UF树脂用于高氮肥料时采用过。这些情况下, 缓冲剂或者作为肥料的钾和磷的来源(3, 497, 175), 或者在制造低缩合树脂过程中, 用来控制pH值(4, 781, 749和4, 895, 983)。固化对于肥料树脂来说通常是不需要考虑的, 但在USP 4, 244, 727中, 在制造UF树脂肥料的过程中使用低含量的缓冲作用。这类似于在木材技术粘合剂应用中传统上实现固化对最低的缓冲作用的需要。

在尿素和甲醛树脂反应中存在两个反应: “加成”反应和“缩合”反应。这些反应将在本说明书的其他部分予以详细讨论。然而, 应注意, 根据DeJing和DeJonge, Recueil Trav. Chim., 71, P 643-660 (1952), 缓冲盐已知可加速尿素和甲醛形成羟甲脲的加成反应。缩合反应(它使聚合物生长、具有高分子量和固化)已被清楚报导不受缓冲剂的影响, 正如DeJong和DeJonge, Recueil Trav. Chi

m. , 7 2 , P 1 3 9 - 1 5 6 (1 9 5 3) 所教导的那样。

本发明的目的是提供包含高含量的缓冲固化催化剂的改进的脲甲醛粘合剂组合物, 它避免了现有技术中的不足和缺陷。

本发明另一目的是提供快速固化的脲甲醛树脂的方法。

本发明的其它各种目的, 优点和特征将会从下面的详细叙述和所附权利要求看出。

本发明提供了用来粘结纤维基材的UF树脂的新型催化剂体系。具体地说, 该催化剂体系包括pH值已调至约8.5 - 2.0的一种缓冲盐(优选磷酸盐)的水溶液。根据所用盐的缓冲范围和盐如何使用来选择pH值。优选地, pH值在约6 - 3.5之间。本发明还提供了一种方法, 其中在UF树脂如在与所要粘结的纤维基材(例如在刨花板制造中的木料)掺混之前让催化剂溶液与UF树脂混合。缓冲盐溶液最优选包括酸, 以获得在缓冲盐溶液的缓冲范围的下半部分的pH值或低于该范围的pH值。

缓冲盐如磷酸氢二钾用作刨花板树脂的催化剂是令人吃惊的, 因为这类盐被认为只减慢固化。重要的是, 将缓冲剂-催化剂水溶液的pH值预先调节到其缓冲范围内或低于这一范围, 同时活化催化效果和最大程度减少盐的缓冲作用或消除这一作用。当按照在本发明中那样缓冲盐被部分地或全部地中和时, 缓冲盐例外地用作有效的固化催化剂。没有必要完全抵消盐的缓冲作用, 因为通过使用高酸性木料或额外的酸催化剂能够使pH值降低一些。

而且，缓冲盐优选被后加入到UF树脂中，这样在树脂制造或贮存过程中不存在缓冲盐。理想的是，在制造刨花板或其它粘结材料过程中，本发明提供了缓冲盐（优选磷酸盐）作为UF树脂催化剂获得快的固化速率而不增加甲醛排放量的用途。

本发明提供十分有效的粘合剂组合物和粘结方法，该方法使脲甲醛（UF）树脂快速强烈地固化，其中有最少量的残余的游离甲醛。

粘合剂组合物是包含UF树脂的第一种水溶液和包含至少一种酸化缓冲盐的第二种水溶液的混合物。该第一种水溶液是UF树脂的普通水溶液。第二种水溶液含有用来催化树脂固化的酸性缓冲盐。缓冲盐被酸化，使第二种溶液的pH值为约2.0 - 8.5。优选使pH值为约3.5 - 6，更优选为约4 - 6和最优选为约4 - 5。这些优选的范围尤其适合于磷酸盐。如果需要，也可存在助催化剂，下文将对此进行讨论。

典型地，该酸化的第二种水溶液已被酸类如甲酸、硫酸、乙酸、盐酸、柠檬酸或硝酸充分酸化，这样，酸化水溶液的pH值低于至少一种缓冲盐催化剂的至少一个缓冲范围或在该范围的下半部分。在优选的实施方案中，酸化催化剂水溶液的pH值处在该范围的偏下的四分之一部分内，或更优选低于缓冲盐在溶液中的pH值，这样缓冲盐不再缓冲该溶液。

优选的是，在将树脂涂在基底（例如木材表面）之前让缓冲盐催化剂的酸化水溶液与UF树脂掺混。缓冲盐的用量和催化体系的最终pH值将取决于被粘结材料（例如木材）的类型和所使用的树脂。对于制造刨花料板来说，pH值优选低于盐的缓冲范围，以便不致于在

所期望的固化pH值范围内诱发对树脂的缓冲作用。

缓冲盐

磷酸氢二钾仅仅是用作UF固化催化剂的许多缓冲盐中的一种。一般来说，任何盐或盐混合物，在被添加时将正常地对树脂诱发缓冲作用，都行。例如，有可能使用磷酸一钾、二钾或三钾制备催化剂溶液，或者是，分别投入合适量的氢氧化钾和磷酸就地形成磷酸盐缓冲剂来制备催化溶液。可行的其它类型的缓冲盐包括，但不限于，碱金属氢氧化物和较弱的无机和有机酸的盐类如乙酸钠，甲酸钠，柠檬酸钠，磷酸一、二或三钠，磷酸一、二或三钾，硼酸盐类，例如硼砂，邻苯二甲酸盐类，碳酸氢盐类以及它们的混合物。不同的缓冲盐催化剂有不同的缓冲范围。例如，磷酸氢二钾有三个缓冲范围：约1¹ - 3¹，约6¹ - 8¹和约11¹ - 13¹。乙酸钠的缓冲范围为约4¹ - 6¹。甲酸钠的缓冲范围为约3¹ - 5¹。

脲甲醛树脂

使用本发明的缓冲盐的脲甲醛（UF）树脂包括大范围的脲甲醛粘合剂体系，如在刨花板、中密度纤维板（MDF），胶合板和玻璃纤维板，或任何其它工业UF粘合剂树脂应用中使用的。它也适用于改性UF树脂包括密胺改性的、氨改性和酚改性的UF树脂，或其它改性的UF或MUF（密胺脲甲醛）树脂，只要体系的固化主要或部分地依赖树脂体系的UF或MUF部分的固化速度。缓冲盐在上面所列举的冷压应用以及热

压或热固化应用中催化树脂的固化。

正常情况下，UF 树脂以含水、脲、甲醛和常规试剂的水溶液形式销售给用户。常规试剂包括在树脂制造过程中使用的pH值调节剂，如甲酸，硫酸，氢氧化钠和/或胺类。而且，氨和密胺是普通的与脲和甲醛（反应）的共反应物。

脲甲醛（UF）树脂，它的固化是由缓冲盐的预酸化水溶液催化，是现有技术已知的普通UF树脂。这些树脂具脲/甲醛摩尔比为约0.33 - 1.67。这些树脂的U:F摩尔比优选为约0.62 - 1.67:1。

一般，在开始制造树脂时U:F摩尔比在约0.4 - 0.6:1范围内。脲和甲醛的混合物首先通过添加氢氧化钠或胺如三乙醇胺，或氨调节至稍偏碱性的pH值，并在pH值约7.0 - 8.5下进行反应。一般，脲和甲醛的这一混合物在约140 - 约212°F之间的温度下反应。在这段时间，开始形成脲和甲醛的“加成产物”。加成产物包括一羟甲基、二羟甲基和三羟甲基脲。在一段较短的时间之后，一般将溶液的pH值降至7.0以下以引发“缩合”反应。缩合反应将前面形成的羟甲基脲转变成亚甲基连接的齐聚物，最终得到高分子量的聚合物。

在聚合完成之后，将UF树脂状物质中和。然后加入脲，并与UF树脂状物质完全混合以减少树脂的游离甲醛和气味（散发）潜力。通常最终U:F摩尔比是约0.62 - 1.67:1。对于刨花板的制造，优选的最终U:F摩尔比是约0.7 - 1.1:1和非常典型的最终U:F摩尔比是约0.9:1。这一制造方法使UF树脂具有游离脲含量为约0 - 40%（重量），优

选为约10 - 30 % (重量), 和游离甲醛含量为0 - 2 % (重量)。为了完成这类UF树脂的固化, 通过将pH值降至7.0以下以诱发进一步的缩合反应。

附加的成分

缓冲盐水溶液还可含有非缓冲盐。此类盐包括但不限于助催化剂, 如早已知道的用作UF树脂的固化催化剂的盐类, 包括中性盐类, 例如氯化钠, 硫酸钠, 氯化镁, 或硫酸镁, 以及各种能产生酸的盐类, 即潜催化剂, 如硫酸铵, 甲酸铵, 磷酸铵, 乙酸铵和/或氯化铵。

这类附加盐的效率主要取决于所用缓冲盐催化剂的量和类型。

含缓冲盐催化剂的树脂的制造方法和使用方法

通过将足够用量的一种或多种缓冲盐与水混合获得一种包含约0.5 - 约50 % (重量) 缓冲盐和约50 - 95.5 % (重量) 水的水溶液而制得了缓冲盐的水溶液。然后, 向水溶液添加足够的酸, 获得pH值为约2.0 - 约8.5, 优选为约3.5 - 约6, 更优选为约4 - 6 和最优选为约4 - 5 的水溶液。该pH值低于溶液中至少一种缓冲盐的至少一个缓冲范围或在该范围的下半部分。优选的是, 该pH值低于溶液中至少一种缓冲盐的至少一个缓冲范围或在该范围的偏下四分之一部分内。

优选的是, 为抵消由缓冲盐诱发的缓冲作用所需要的酸的大部分是在缓冲盐加入到树脂之前添加到缓冲盐

的水溶液中。直接向树脂添加强酸引起不必要的早熟或局部凝胶化。以树脂（包括水）的总重量为基础计，粘合剂含有约0.05 - 1.5%（重量）的缓冲盐催化剂，优选含有约0.5 - 1.0%（重量）缓冲盐催化剂，更优选含有约0.5 - 5%（重量）缓冲盐催化剂，或最优选含有约0.5 - 3.0%（重量）缓冲盐催化剂。

缓冲盐催化剂的含量水平根据用途、所用树脂类型和所用缓冲盐的类型在大范围内变化。也可以全部取决于所用的盐诱发缓冲作用的pH值范围。一些盐的浓度上限可受到它们的溶解性的限制。该上限还可以在高含量的缓冲盐可能增加的板条产品的甲醛释放量的情况下加以限制。如果没有发现有负面影响，可以使用普通的甲醛清除剂。

在UF树脂与基底（例如刨花板制造用的木料）混合之前将酸化水溶液与UF树脂混合。该混合过程根据板制造车间内的条件在约60°F至约100°F范围内的温度下进行。UF树脂和酸化缓冲盐水溶液经瞬时或长达约120分钟的时间混合得到粘合剂，这取决于板生产车间内的设备和条件。然后，粘合剂与基底例如木料混合。典型地，在所得到的粘合剂与基底混合之前让催化剂水溶液与UF树脂混合，因为树脂粘合剂的特性变化比较迅速。在粘合剂和基底混合之后，基底被加工成它的最终形式，例如刨花料板。

较理想的是催化剂溶液的pH值应足够的低，以使盐的缓冲效果被有效地抵消。这将确保树脂很少或不再保留缓冲作用（它阻碍pH值进一步下降），除非另有需要。这样，借助木料表面的自然酸化作用或使用少量其它潜在的能产生酸的催化剂，树脂的pH值在压制机

(它制造木板) 中容易地降至UF 没有调节到低于p H 值缓冲范围, 还得添加附加的游离酸或能产生酸的盐以获得快的固化速度。

催化剂体系还可以含有缓冲盐, 以使它在UF 树脂固化所需要的固化范围内缓冲树脂体系。催化剂还可通过酸化缓冲盐的混合物组成, 如果不被酸化, 它一般将在相同的或不同的p H 值区域内缓冲树脂。

除了刚好在粘合剂涂在木料上之前混合缓冲盐催化剂和UF 树脂, 也可使UF 树脂在早期与催化剂混合。在一些情况下, 为了获得足够的固化, 这类体系还需要随后通过向粘合剂添加潜催化剂、游离酸或能产生酸的盐加以酸化。

树脂和缓冲盐催化剂混合物一般喷在基底上, 例如胶合片或木碎料, 这一混合物然后经压制分别形成胶合板或刨花板。刨花板组合物一般含有约5 - 12 % (重量) 树脂固体和约95 - 88 % (重量) 碎料。

实施例

下面的实施例用来说明本发明的效果。在实施例中, 按照固体为60 % 的标准制造均匀的碎料板, 刨花板树脂的U : F 摩尔为约0.9 : 1。在所有的实施例 (除了对照那些树脂以外) 中, 树脂在与木料掺混之前与催化剂水溶液混合。还通过使用不含催化剂的对照树脂制备板条。在每一种情况下, 按刨花板制造的正常方式将树脂或树脂 + 催化剂喷到木料上。刨花板制造参数一般如下:

目标: 46 磅/英尺³ 板条密度, 厚度5 / 8 ,
均匀卧置

6.5 % 树脂固体处理

9.5 % 板坯水分含量

350 °C 压制台板温度

压制时间, 包括60 秒封闭压制和20 秒解压

由以下方式制得树脂:

使脲: 甲醛摩尔比为0.48 : 1 的混合物反应形成树脂混合物, 然后添加更多的脲使树脂的脲: 甲醛摩尔比为约0.9 : 1。

木料: 黄杉/ 松混合物

实施例1 - 4

按照上面的制造参数, 用没有调节pH值的催化剂溶液或树脂混合物和使用下表1 中所列出的原料, 制造实施例1 - 4 的刨花板。

表 I					
- 树脂59.83wt% N.V. (非挥发物)					
- K_2HPO_4 (DPP), 以全部树脂的0.91wt%添加					
- 硫酸铵 (ASS), 以全部树脂的0.73wt%添加					
实施例	粘合剂 混合物	树脂 (g)	50%DPP/50% 水 溶液 (g)	40% AS/ 60% 水 溶液 (g)	水 (g)
1	对照	395.4	0	0	53.9
2	0.91wt% DPP	395.4	7.2	0	46.7
3	0.91% DPP+ 0.73% AS	395.4	7.2	7.2	39.5
4	0.73% AS	395.4	0	7.2	46.7

树脂和DPP和/或AS在室温下混合。然后添加表1最后一栏列出的水来调节“板坯”（即板前身）的水分含量至约9.5%，然后让混合物保持1-2分钟并喷在木料上。

板的结果在下表 II 中给出。干燥剪切结果表明只有那些含有硫酸铵 (AS) 的树脂促进了固化。经过 4.5 分钟压制时间, 所有含盐的树脂开始降低强度, 而对照物仍在增高强度。磷酸氢二钠 (DPP) 和 AS 的混合物显示出最快的固化速度, 许多在最早的 3 分钟压制时间就早已降低强度。DPP 本身不加速固化。这可能是由于 DPP 溶液的添加从约 6 - 8 的 pH 值范围诱发了相当强烈的缓冲作用。在实施例 1 - 4 中, 制得了没有调节 pH 值的 DPP 催化剂溶液。在下面的实施例中, 溶液预先调节至 pH 值 4.0, 去掉缓冲作用。当 AS 存在时, 加压加热固化的剪切强度下降。DPP 催化剂看起来没有影响加压加热固化的剪切强度。DPP 的存在引起少量增加或没有增加甲醛释放量。但最快的固化体系 (DPP + AS) 比对照物显示较低的释放量。

表 II						
实施例	树脂	压制时间 (分钟) ¹	干剪切IB (psi) ²	加压加热 剪切 (psi) ²	干燥器 释放量 (ug/ml) ³	板密度 (磅/英尺 ³)
1	对照	3	346	224	0.62	46.6
		3.75	424	234	-	46.9
		4.5	429	258	0.61	46.5
2	0.91% DPP	3	347	209	0.79	46.9
		3.75	423	263	-	46.7
		4.5	386	245	0.65	46.8
3	0.91% DPP+ 0.73% AS	3	416	192	0.55	46.9
		3.75	402	201	-	46.6
		4.5	379	214	0.37	47.2
4	0.73% AS	3	388	199	0.34	47.3
		3.75	430	180	-	47.2
		4.5	379	197	0.31	47.3

表 II 之注脚:

- 1、压制时间是加热和加压固化树脂的时间长度。
- 2、干剪切和加压加热剪切是碎料板内部结合的量度。干剪切和加压加热剪切试验由 W. F. Lehmann, Outline of a Fast Durability Test for UF and PF Adhesives in Composi

t e M a t e r i a l s , P r o c e e d i n g s ,
2 - t h I n t e r n a t i o n a l P a r t i
c l e b o a r d / C o m p o s i t e M a t e r
i a l s S y m p o s i u m , W a s h i n g t o
S t a t e U n i v e r s i t y (1 9 8 6) 进
行了描述。

3、干燥器值是从刨花板释放甲醛的量度。干燥器
值是根据ASTM标准试验方法D5582-94, A
S T M标准年鉴(1994)测量的, 其中的小(m
i n o r)变化。是将样品的调理时间缩短至仅仅2-3
天。

实施例5-7

按照上面的制造参数, 制造实施例5-7的碎料板。
在树脂初期制备过程中其U:F比率是约0.48:1
和其最终U:F比率是0.9:1。但是, 刚好在与木
料混合之前, 含水树脂(除了对照树脂以外)与足够量
的pH值预调至4.0的催化剂水溶液混合。使用表Ⅲ
中所列出的材料。

表 III

表 III					
- 树脂59.75wt% N.V. (非挥发物) -DPP催化剂溶液,在稀释至最终浓度之前,调节至PH4.0 (H_3PO_4), -在掺混机操作之前没有调节对照树脂或粘结剂混合物的PH. -DPP以全部树脂的1.0wt%添加. -硫酸铵 (AS) 以全部树脂的0.5wt%添加.					
实施例	粘合剂 混合物	树脂 (g)	1%DPP/90% 水 溶液 (g)	20% AS/ 80% 水 溶液 (g)	水 (g)
5	对照	396	0	0	56.8
6	0.91DPP	396	40	0	16.8
7	1.0 % DPP+ 0.5% AS	396	40	10	6.8

树脂和DPP和/或AS在室温下混合。然后添加表III最后一栏所列出的水来调节板坯的水分含量至约9.5%。混合物然后保持约1-2分钟并喷到木料上。

在将DPP·催化剂溶液加入到树脂混合物之前将其预先调节至pH值4.0。这去掉了在实施例1-4中催化剂溶液所赋予的任何缓冲影响。尽管没有记录混合物的pH值，含DPP的树脂可能在约pH值6.0，而对照物接近pH值7.5。由于对照树脂被慢缓冲，初始pH值的这一差值应对pH值下降到由木料诱以的所期望固化范围pH值4-6中没有太多的影响。在表IV中给出了木板数据。混合的催化剂混合物(DPP + AS)经2.25分钟接近完全固化，具有最短的压制时间。对照木板在任何压制时间下既没有DPP本身的干燥强度也没有DPP / AS混合物的干燥强度。加压加热剪切结果表明单独的DPP不发挥作用。DPP + AS的混合物在大于2.5分钟的压制时间引起的较低的剪切值。DPP对于对照物诱发干燥器释放量增加很少或没有增加。混合的催化剂混合物，与前面一样，在所有的压制时间下显著减少释放量。

表 IV						
实施例	树脂	压制时间 (分钟)	干剪切IB (psi) ²	加压加热 剪切 (psi) ²	干燥器 释放量 (ug/ml) ³	板密度 (磅/英尺 ³)
5	对照	2.25	258	206	-	43.8
		2.5	300	212	0.69	45.2
		2.75	319	250	-	45.0
		3	330	226	0.73	45.7
		3.5	343	235	-	45.9
		4	397	277	0.58	45.8
6	1% DPP	2.25	336	224	-	44.1
		2.5	375	233	0.85	45.2
		2.75	382	213	-	45.8
		3	420	254	0.69	45.5
		3.5	433	272	-	46.2
		4	421	230	0.68	46.6
7	1% DPP+ 0.5% AS	2.25	450	229	-	45.5
		2.5	454	225	0.57	46.1
		2.75	466	200	-	46.8
		3	472	179	0.55	45.9
		3.5	431	198	-	46.4
		4	445	210	0.47	46.5
注脚-参见表 II						

按照上面的制造参数，制造实施例8 - 1 2 的刨花板。在与木料掺混之前，树脂（除了对照树脂以外）与足够量的p H 值预调节至4 . 0 的催化剂水溶液混合。使用表V 中所列出的原料。

表 V						
-树脂59.69 wt% 非挥发物。 -Dpp溶液，在稀释至最终浓度之前调节至PH4.0 (H ₃ PO ₄)。 -在掺混机操作之前没有调节对照树脂和树脂混合物的pH -DPP以全部树脂的1.0 wt% 添加。 -AS以全部树脂的0.5% 添加。 -硫酸钠(SS)以全部树脂的0.5 wt% 添加。						
实施例	粘合剂混合物	树脂 (g)	12% Dpp/88% 水溶液 (PH4.0) (g)	20% AS/80% 水溶液 (g)	20% SS/80% 水溶液 (g)	水 (g)
8	对照	396.3	0	0	0	43.7
9	1.0% DPP	396.3	33.3	0	0	10.4
10	1.0% DPP+ 0.5% AS	396.3	33.3	10	0	0.4
11	0.5 AS	396.3	0	10	0	33.7
12	1.0% DPP+ 0.5% SS	396.3	33.3	0	10	0.4

树脂与DPP和/或AS和/或SS在室温下混合成水溶液形式。然后添加表V最后一栏的水来调节板坯的水分含量为约9.5%。然后混合物在被喷到木料上之前保持约1-2分钟。

在加入到树脂混合物之前DPP溶液被调节至pH值4.0。在表VI中给出木板数据。干剪切数据表明DPP+AS的催化剂混合物在除具有最长的压制时间以外的所有方面都胜过其它的。这也是唯一在1.83分钟制成板的混合物。DPP和AS催化的树脂的性能大约相同，两者都快于对照物，但不如DPP+AS催化剂混合物快。DPP+SS催化剂混合物从来没有改进多少超过在短压制时间所显示出的低值。DPP+AS催化剂混合物的加压加热剪切性能不好。硫酸铵和DPP单独在短压制时间下比对照物好，但在较长压制时间下低于对照物。干燥器释放量所显示的趋势类似于实施例1-7中的那些。那就是AS强烈地减少释放量，而DPP很少或没有增加释放量。

实施例	粘合剂混合物	压制时间(分钟)	干剪切 (psi) ²	加压烘焙剪切 (psi) ²	干燥器释放量 (ug/m) ³	板密度 (磅/英尺 ³)
8	Control	2	开裂 (blow)
		2.25	309	208	0.61	43.8
		3	428	278	0.66	45.0
		4	483	290	0.61	45.9
9	1% DPP	2	309	195	0.78	43.6
		2.25	410	246	0.68	45.5
		3	434	255	0.68	46.0
		4	442	239	0.51	46.0
10	1% DPP+ 0.5% AS	1.75	开裂 (blow)	-	-	-
		1.83	343	146	0.60	43.9
		2	395	183	0.62	44.8
		2.25	437	198	0.52	45.2
		3	467	197	0.56	46.2
		4	437	206	0.43	46.4
11	0.5% AS	2	372	216	0.48	44.7
		2.25	398	240	0.43	45.5
		3	426	256	0.47	45.9
		4	433	262	0.36	46.2
12	1% DPP+ 0.5% SS	2	230	142	0.83	43.1
		2.25	370	225	0.69	45.0
		3	388	222	0.76	45.6
		4	402	247	0.55	46.3

注脚-参见表 II

实施例1 3 - 1 6

按照上面的制造参数，制造实施例1 3 - 1 6 的刨花板。在与木料掺混之前，树脂（除了对照树脂以外）与足够量的p H值预调节至5.75的催化剂水溶液混合。使用表Ⅶ中所列出的原料。

表Ⅶ					
-树脂59.20 wt% 非挥发物。 -Dpp溶液，在稀释至最终浓度之前调节至PH4.0 (H ₃ PO ₄)。 -对照树脂A，在掺混前没有调节pH。 -对照树脂B，DPP和NaCl混合物，掺混前调至pH5.75。 -DPP和NaCl以全部树脂的1.0%添加。					
实施例	粘合剂混合物	树脂 (g)	12% DPP/88% 水溶液 (pH4.0) (g)	12% NaCl/88% 水溶液 (g)	水 (g)
13	对照	399.7	0	0	86.5
14	1.0% DPP (pH5.75)	399.7	33	0	53.5
15	对照 B (pH5.75)	499.6	0	0	108.1
16	1.0%NaCl (pH5.75)	499.6	0	41.3	66.9

树脂和D P P 或N a C l 在室温下混合。然后添加表Ⅶ最后一栏的水来调节“板坯”的水分含量至约9 . 5 %。然后, 混合物在被喷在木料上之前保持约1 - 2 分钟。

除了一系列用对照A 的板以外, 树脂在掺混前全部调节至p H 值5 . 7 5 。这是树脂 + D P P 混合物的最终p H 值。实施例1 6 使用了已调节至5 . 7 5 的含有1 % 氯化钠的树脂。氯化钠对于制造刨花板的树脂来说是常用的催化剂。在表Ⅷ中给出木板数据。没有进行干燥器释放量试验。D P P 催化的树脂显示出较快的固化速度。在2 . 2 5 分钟压制时间之后任何树脂之间存在很少的差别。两对照树脂的固化速度相等的事实表明混合物的初始p H 值对于剪切强度发展没有产生作用。加压加热剪切表明含D P P 和N a C l 的木板比对照板条受损程度轻一些。

表 VIII					
实施例	树脂	压制时间 (分钟)	干剪切IB (psi) ²	加压加 热剪切 (psi) ²	板密度 (磅/英尺 ³)
13	对照 A	2	145	100	42.3
		2.25	276	200	44.8
		2.75	311	192	46.0
		3.25	328	215	46.8
14	1% DPP (pH5.75)	2	195	107	43.6
		2.25	285	171	45.5
		2.75	306	188	46.1
		3.25	314	190	47.1
15	对照1 B (pH5.75)	2	127	93	42.6
		2.25	275	190	5.0
		2.75	265	211	46.1
		3.25	317	212	46.6
16	1% NaCl (pH5.75)	2	147	93	43.1
		2.25	270	163	44.8
		2.75	289	185	6.0
		3.25	314	109	46.9
注脚-参见表 II					

在实施例6 - 7 和9 - 1 2 中, 在树脂加入到木料中之前缓冲盐催化剂树脂的p H 值比对照物的低。这是因为盐催化剂水溶液的p H 值为4 . 0 , 这样, 当被加入到树脂中时, 其p H 值为约5 . 7 。在实施例1 , 5 和8 中对照树脂的p H 值没有调节到这一较低的p H 值。这是因为一般假设木料的p H 值控制固化p H 值。相反, 实施例1 4 和1 6 的树脂以及实施例1 5 的对照树脂的p H 值在施用于木料之前降至5 . 7 5 。

表Ⅷ中的数据表明, 并不是在树脂施用于木料之前初始树脂p H 值通过缓冲盐催化剂引起固化加速。另外, 缓冲盐催化剂胜过含氯化钠的调节p H 值的体系。在实施例1 4 中使用的磷酸盐缓冲剂在板制造过程中没有在刨花板树脂的假定固化范围内缓冲 (p H 值为4 . 0 - 6 . 0 是大部分木/水混合物的自然p H 值)。在当前这些实施例中, p H 值控制显然不是加速 (固化) 的机理, 因为所用缓冲盐没有在固化的p H 值范围内缓冲。

实施例1 7

进行这一实验是为了说明除磷酸二钾以外的缓冲盐如何也催化UF 树脂的固化。1 0 0 °C沸水凝胶试验是木材粘合剂工业中常用的帮助预测树脂固化速度的方法。这一试验是记录当粘合剂放入铝杯中然后经1 0 0 °C沸水处理时粘合剂凝胶化所需要的时间。对于这一实施例, 通过向1 2 0 克树脂添加1 0 毫升的1 2 % 盐水溶液 (对于对照物则添加1 0 毫升水) 进行本试验。这导致得到含树脂和约1 % 盐 (以树脂总重为基础) 的粘合剂, 与上述实施例的刨花板中相同。然后, 对于样品1 - 1 3 所试验的每一种缓冲盐, 使用合适的酸将树脂 + 盐调节至p H 值为4 . 0 。例如, 乙酸用来调节含乙酸钠的树脂的p H 值。磷酸用来调甲酸钠的样品的p H 值。磷

酸用来调节对照物和样品1 - 6 所试验的所有中性的或非缓冲的盐的p H 值。所用树脂是U: F 摩尔比为1 : 1 的刨花板型树脂。报道的所有凝胶时间是两单独凝胶时间的平均值 (对照物除外) , 它是8 次试验的平均值。结果总结在表 X 中。

表 X		
样品	盐	分钟
1	对照 (10ml水)	16.8
中 性 盐		
2	氯化钾	15.1
3	硫酸钠	12.3
4	氯化钠	17.5
5	氯化镁	15.1
6	硫酸镁	13.2
缓 冲 盐		
7	磷酸二钾	4.6
8	磷酸三钾	4.2
9	磷酸二钠	4.2
10	磷酸一钠	5.3
11	乙酸钠	3.5
12	甲酸钠	3.9
13	柠檬酸三钠	3.3

这些结果表明所有的缓冲盐在以这种方式使用时的

催化作用。尽管几个所试验的中性盐常用作UF树脂催化剂，但并不象缓冲盐那样加速固化。

至此，已经给出和描述了本发明的方法和装置方面的特定实施方案，应该明白，在不脱离本发明的精神和范围的前提下对它们可作许多改进。所以，本发明不限于前面的叙述，但只能限于所附权利要求的范围。