

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023 年 10 月 5 日 (05.10.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/185048 A1

(51) 国际专利分类号:
C09J 151/02 (2006.01) *C08F 220/58* (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) *B27N 3/00* (2006.01)
C08F 251/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/135350

(22) 国际申请日: 2022 年 11 月 30 日 (30.11.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202210330560.8 2022年3月30日 (30.03.2022) CN

(71) 申请人: 江南大学(JIANGNAN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道
1800号, Jiangsu 214122 (CN)。

(72) 发明人: 金俊男(JIN, Junnan); 中国江苏省无锡市
滨湖区蠡湖大道1800号, Jiangsu 214122 (CN)。
吴栋栋(WU, Dongdong); 中国江苏省无锡市滨湖区
蠡湖大道1800号, Jiangsu 214122 (CN)。
张蒙威(ZHANG, Mengwei); 中国江苏省无锡市滨湖区
蠡湖大道1800号, Jiangsu 214122 (CN)。
尹健(YIN, Jian); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道
1800号, Jiangsu 214122 (CN)。
程力(CHENG,

Li); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号,
Jiangsu 214122 (CN)。
顾正彪(GU, Zhengbiao); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号,
Jiangsu 214122 (CN)。
洪雁(HONG, Yan); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号, Jiangsu
214122 (CN)。
李兆丰(LI, Zhaofeng); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号, Jiangsu 214122
(CN)。
李才明(LI, Caiming); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号, Jiangsu 214122 (CN)。
班宵逢(BAN, Xiaofeng); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号, Jiangsu 214122 (CN)。

(74) 代理人: 哈尔滨市阳光惠远知识产权代
理有限公司(HARBIN SHINEIP INTELLECTUAL
PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国黑龙江省
哈尔滨市松北区科技一街99号18栋E区501
张勇, Heilongjiang 150028 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,
IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN,

(54) Title: STARCH-BASED PARTICLE BOARD ADHESIVE CAPABLE OF BEING QUICKLY CURED AT HIGH TEMPERATURE, AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种高温快速固化的淀粉基刨花板胶黏剂及其制备方法

(57) Abstract: The present invention relates to the technical field of preparation of adhesives, and disclosed are a starch-based particle board adhesive capable of being quickly cured at a high temperature, and a preparation method therefor. In the present invention, a crosslinking monomer that does not self-crosslink in a reaction process is selected and used to ensure the low viscosity of a starch adhesive, and before use, a binary crosslinking agent matching the crosslinking monomer is added and crosslinks rapidly with the crosslinking monomer at a high temperature to ensure good thermosetting properties and water resistance, and a fast curing speed of the starch adhesive is ensured, such that the requirements of the particle board adhesive are met, the problem of long curing time of previous starch adhesives under a high temperature is solved, the curing time of the starch adhesive is further reduced and reduced to about 60s, and the production efficiency of particle boards is improved. All the properties of a prepared particle board meet the performance requirements of GB/T 4897-2015 particle board, and the particle board can be soaked in water at 20℃ for 2 hours without disintegration, has a thickness swelling rate of water absorption being 7% and good water resistance, and can be widely applied to thermocompression bonding of particle boards, plywood, fiberboards, and wooden blocks.

(57) 摘要: 本发明公开了一种高温快速固化的淀粉基刨花板胶黏剂及其制备方法, 属于胶粘剂制备技术领域。本发明选用了一种在反应过程不会发生自交联的交联单体来保证淀粉胶黏剂的低粘度, 而在使用前加入与交联单体配套的二元交联剂, 与交联单体在高温下发生快速交联来保证较好的热固性以及耐水性, 同时保证了淀粉胶黏剂较快的固化速度, 满足刨花板胶黏剂的需求, 解决了以往淀粉胶黏剂高温下固化时间长的问题, 进一步降低了淀粉胶黏剂的固化时间, 降低至60s左右, 提高了刨花板的生产效率。制备的刨花板各项性能均符合GB/T 4897-2015刨花板的性能要求, 可在20℃水中浸泡2h不崩解, 且吸水厚度膨胀率在7%, 耐水性较好, 能广泛应用于刨花板、胶合板、纤维板、木块的热压粘接。

MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

一种高温快速固化的淀粉基刨花板胶黏剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种高温快速固化的淀粉基刨花板胶黏剂及其制备方法，属于胶黏剂制备技术领域。

背景技术

近年来，随着中国经济的快速发展，城镇建筑和室内外装饰装修行业发展迅速，推动了我国人造板行业的快速增长和扩张，2018年我国人造板的产量已超过世界上其他国家人造板产量总和，随之而来的则是胶黏剂行业的迅猛发展。市面上绝大多数人造板使用的传统胶黏剂主要是酚醛胶、脲醛胶和三聚氰胺甲醛胶，价格便宜，但污染和安全隐患较为严重，制备过程和所制得的人造板都存在游离甲醛释放，导致环境污染并危害公众健康。因此，有必要开发一种环境友好、耐水性能好、粘接性能好的天然资源胶粘剂。

淀粉是一种天然可降解、环保可再生的物质，具有来源广泛、价格低廉、无毒无污染等特点。相较于市面上常见的胶黏剂而言，使用淀粉取代石油基单体，对环境友好的同时也能够大幅降低成本。因此，淀粉基木材胶黏剂在未来具有很大发展潜力。目前，市面上常见的人造板都是通过热压而成，而刨花板是人造板中不可或缺的一类。刨花板热压过程时间短、温度高，需要胶黏剂能耐高温同时能在高温下快速固化，同时需要胶黏剂粘度较低且具有一定的耐水性，而传统的淀粉胶黏剂粘度高、不耐高温、缺少热固性且耐水性差。针对上述刨花板胶黏剂的要求，本研究团队之前制备了具有热固性的低黏度淀粉基胶黏剂，且在耐水性、干强度等方面做到了较大的提升，但存在固化时间长，固化效率低等问题，还难以推动淀粉基胶黏剂的更广泛的应用。

发明内容

[技术问题]

以往制备的淀粉胶黏剂在热压过程中由于固化时间长，固化效率差等问题导致刨花板的热压时间长，生产效率低，不能满足现代刨花板制备需求。

[技术方案]

为解决上述问题，本发明提供了一种在高温能快速固化的淀粉基刨花板胶黏剂及其制备方法，本发明选用了一种在反应过程不会发生自交联的交联单体来保证淀粉胶黏剂的低粘度，而在使用前加入与交联单体配套的二元交联剂，与交联单体在高温下能发生快速交联来保证较好的热固性以及耐水性，同时保证了淀粉胶黏剂较快的固化速度，满足刨花板胶黏剂的需求。

求。本发明对酸解时间、引发剂添加量、交联单体添加量、反应温度三个关键步骤的控制进行了大量的研究，使得制备的胶黏剂在保持低黏度的同时，加入二元交联剂后在热压时能快速固化，大大缩短了热压时间，在保证耐水性以及热固性的前提下，提高了刨花板的生产效率。用本发明制备的胶黏剂压制的刨花板的各项性能均能达到国标 GB/T 4897-2015 刨花板中的 P2 型刨花板的性能要求，与之前的研究相比，将淀粉胶黏剂的固化时间降低至 70s 以内。

本发明在关键控制点方面，针对如下控制点进行精准控制：

①酸解时间，酸解时间不低于 2h。酸解时间过短，酸解效果较差导致淀粉胶黏剂粘度过高，不适用于刨花板；酸解时间过长，淀粉过度崩解导致单体接枝效率低，直接影响耐水性以及热固性。

②引发剂添加量不得低于淀粉用量的 5%，溶于稀硝酸能提高引发效率，引发剂的添加量过少会导致接枝效果变差，延长热固时间，同时分批添加引发剂的效果更佳。

③交联单体添加量不低于淀粉用量的 10%。交联单体的添加量过少直接导致淀粉胶黏剂粘结强度以及耐水性的降低。

④反应温度不得低于 75℃。反应温度过高过低均会影响交联单体的反应效率，会使胶黏剂的耐水性以及热固性不足。

⑤二元交联剂添加量不少于淀粉用量的 10%。二元交联剂添加量过少会导致胶黏剂固化时间的延长。

本发明第一个目的提供了一种高温快速固化的淀粉基刨花板胶黏剂，所述的淀粉基刨花板胶黏剂的配方包括：（以质量份数计）

淀粉	150 份
水	250~500
浓盐酸	8~20 份
稀硝酸	8~13 份
氢氧化钠溶液	25~40 份
引发剂	6~10 份
交联单体	12~18 份
乳化剂	2~5 份
二元交联剂	12~18 份。

本发明第二个目的提供了一种高温快速固化的淀粉基刨花板胶黏剂的制备方法，所述制备方法如下：

以淀粉制成的淀粉乳为主要原料，对其进行酸解处理后，调节 pH 并进行预糊化；分别

配置乳化剂溶液和部分引发剂溶液；将乳化剂溶液和交联单体预乳化制成预乳液；将配置好的部分引发剂溶液加到上述预糊化后的淀粉乳中，待发生接枝反应后，加入剩余引发剂保温，反应完毕后降温调节 pH，制得淀粉胶黏剂；淀粉胶黏剂使用时，与二元交联剂混合均匀后使用。

在本发明的一种实施方式中，所述制备方法具体如下：

(1) 将淀粉与水配成以淀粉干基计质量比为 30%~50% 的浓度的淀粉乳，搅拌均匀，备用；

(2) 将步骤 (1) 中的淀粉乳升温至 60°C，加入稀释为 0.8~1.2mol/L 的盐酸酸解，然后加入氢氧化钠溶液调节 pH 至 3~5；酸解后调节淀粉乳的温度至 70~90°C，预糊化制成预糊化淀粉乳；

(3) 取占引发剂总质量 30%~60% 的引发剂加稀硝酸配置成引发剂溶液，取一定质量的乳化剂加水，配置成质量浓度为 2%~6% 的乳化剂溶液，将配置的乳化剂溶液与 10~20g 交联单体混合后用高速剪切机进行预乳化制成预乳液；

(4) 将步骤 (3) 中的引发剂溶液全部加入到步骤 (2) 中的预糊化淀粉乳中，同时将步骤 (3) 中的预乳液匀速滴加入步骤 (2) 中预糊化淀粉乳中，滴加完成后加入再次加入重新配置的引发剂溶液；所述重新配置的引发剂溶液为：将剩余的占引发剂总质量 40%~70% 的引发剂加稀硝酸配置成引发剂溶液，再次保温，得到交联改性后的混合乳液体系；

(5) 将步骤 (4) 中交联改性后的混合乳液体系降温至 30~50°C，调节乳液 pH 至 6~8，即可得到淀粉胶黏剂。

在本发明的一种实施方式中，所述制备方法具体如下：

(1) 将淀粉与水配成以淀粉干基计质量比为 30%~50% 的浓度的淀粉乳，搅拌均匀，备用；

(2) 将步骤 (1) 中的淀粉乳升温至 60°C，加入稀释为 0.8~1.2mol/L 的盐酸酸解 2~4h，然后加入氢氧化钠溶液调节 pH 至 3~5；酸解后调节淀粉乳的温度至 70~90°C，预糊化 30~60min，制成预糊化淀粉乳；

(3) 取占引发剂总质量 30%~60% 的引发剂加稀硝酸配置成引发剂溶液，取一定质量的乳化剂加水，配置成质量浓度为 2%~6% 的乳化剂溶液，将配置的乳化剂与 10~20g 交联单体混合后用高速剪切机进行预乳化制成预乳液；

(4) 将步骤 (3) 中的引发剂溶液全部加入到步骤 (2) 中的预糊化淀粉乳中，同时将步骤 (3) 中的预乳液匀速滴加入步骤 (2) 中预糊化淀粉乳中，滴加时间控制在 90~120min，滴加完成后加入再次加入重新配置的引发剂溶液，所述重新配置的引发剂溶液为：将剩余的

占引发剂总质量 40%~70%的引发剂加稀硝酸配置成引发剂溶液，再次保温 90~120min，得到交联改性后的混合乳液体系；

(5) 将步骤(4)中交联改性后的混合乳液体系降温至 30~50℃，调节乳液 pH 至 6~8，即可得到淀粉胶黏剂。

在本发明的一种实施方式中，所述淀粉为玉米淀粉、蜡质玉米淀粉、木薯淀粉、小麦淀粉、马铃薯淀粉中的任意一种或多种的组合。

在本发明的一种实施方式中，步骤(2)酸解时间为 2~4h。

在本发明的一种实施方式中，步骤(2)稀释的盐酸浓度为 1mol/L。

在本发明的一种实施方式中，步骤(2)反应温度为 80℃。

在本发明的一种实施方式中，步骤(2)预糊化时间 30~60min。

在本发明的一种实施方式中，步骤(4)滴加时间控制在 90~120min。

在本发明的一种实施方式中，步骤(4)保温时间 90~120min。

在本发明的一种实施方式，所述浓盐酸为 12mol/L 的浓盐酸。

在本发明的一种实施方式中，所述氢氧化钠溶液为浓度为 10mol/L 的氢氧化钠溶液。

在本发明的一种实施方式中，所述稀硝酸为 0.5mol/L 的硝酸溶液。

在本发明的一种实施方式中，所述引发剂为硝酸铈盐。

在本发明的一种实施方式中，所述乳化剂为磺基琥珀酸癸基聚氧乙烯(6)醚酯二钠。

在本发明的一种实施方式中，所述交联单体为双丙酮丙烯酰胺、甲基丙烯酸羟丁酯一种或两种的混合。

在本发明的一种实施方式中，所述二元交联剂为己二酸二酰肼、丁二酸二酰肼中的一种或两种混合。

本发明的第三个目的提供上述制得的高温快速固化的淀粉基刨花板胶黏剂应用于刨花板、胶合板、纤维板、木块的热压粘接。

在本发明的一种实施方式中，高温快速固化的淀粉基刨花板胶黏剂应用时将淀粉胶黏剂和二元交联剂复合使用

在本发明的一种实施方式中，所述刨花板的热压粘接的方法是将胶黏剂与刨花均匀混合铺装后，在 3-11MPa 的热压压力，130℃-180℃的热压温度下压制成形。

[有益效果]:

(1) 本发明通过酸解降低淀粉胶黏剂的粘度，保证应用时具有较低的粘度。通过滴加交联单体的方式提高反应效率，选取的交联单体在常温及反应温度下不会发生交联，而在加入二元交联剂后热压时能与二元交联剂发生快速交联，形成大分子网络结构，降低胶黏剂固化

时间的同时保证了较强的耐水性以及胶合强度。

(2) 本发明采用的交联单体配合二元交联剂的形式解决了以往淀粉胶黏剂在高温下固化时间长的问题，进一步降低了淀粉胶黏剂的固化时间，降低至 70s 以内，提高了刨花板的生产效率。

(3) 本发明中淀粉胶黏剂制备的刨花板各项性能均符合 GB/T 4897-2015 中 P2 型刨花板的性能要求，可在 20℃水中浸泡 2h 不崩解，且吸水厚度膨胀率在 7%，耐水性较好，进一步完善了淀粉基胶黏剂的应用。

具体实施方式

下面结合实施方式对本发明进一步说明，应理解的是，这些实施例仅用于例证的目的，并不限制本发明的保护范围。

胶黏剂固化时间的测定：

取 30 g 胶黏剂和 0.5 g 二元交联剂分别添加到烧杯中并充分混合。将烧杯中 2.0 g 的混合物转移到试管中。将搅拌棒插入试管中。将试管和搅拌棒放入装有沸水的烧杯中，立即启动秒表，样品在搅拌下固化。当搅拌棒无法抬起时，秒表立即停止，测得的时间即代表其固化时间，每个样品做三次平行实验，取其平均值。

实施例 1

配方（质量/g）：

玉米淀粉	150
水	350
12mol/L 浓盐酸溶液	18
10mol/L 氢氧化钠溶液	33
0.5mol/L 稀硝酸溶液	10
硝酸铈铵（引发剂）	8
磺基琥珀酸癸基聚氧乙烯(6)醚酯	1.96
二钠（乳化剂）	
双丙酮丙烯酰胺（交联单体）	15
己二酸二酰肼（二元交联剂）	15

工艺流程：

- (1) 将淀粉与水配成以淀粉干基计质量比为 45%的浓度的淀粉乳，搅拌均匀，备用；
- (2) 将步骤（1）中的淀粉乳升温至 60℃，将 18g 12mol/L 浓盐酸溶液稀释为 1mol/L，加入淀粉乳中进行酸解，酸解 2.5 h，然后加入 10mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 至 4；调节酸

解后的淀粉乳的温度至 80℃，预糊化 40min 后，反应温度保持 80℃不变；

(3) 取 4g 引发剂溶于 5g 稀硝酸中配成引发剂溶液，取 1.96g 乳化剂溶于 24.8g 水配成 5%的乳化剂溶液，将 15g 交联单体全部加入到乳化剂中，并通过高速剪切机进行预乳化制成预乳液。

(4) 将步骤 (3) 中配置的引发剂溶液全部加入步骤 (2) 中预糊化后的淀粉乳中，同时将预乳液在 90min 内匀速滴加入步骤 (2) 中预糊化后的反应体系中，在滴加完成后再次加入 4g 引发剂溶于 5g 稀硝酸中配成的引发剂溶液，保温反应 90min，得到交联改性后的混合乳液体系。

(5) 将步骤 (4) 中交联改性后的混合乳液体系降温至 50℃，调节 pH 至 6，即可得到淀粉胶黏剂。

(6) 在使用时将得到的淀粉胶黏剂与二元交联剂预先混合均匀再进行刨花板热压。

本实施例所得到的产品外观是乳白色，有光泽，初粘度较低，符合刨花板使用需求。参考上文“胶黏剂固化时间的测定”的方法测定固化时间，得到的胶黏剂固化时间为 60s。

在 170℃，11MPa 的条件下热压 5min，得到的刨花板吸水厚度膨胀率为 6%，符合国标 P2 型刨花板的要求。

实施例 2

配方（质量/g）：

玉米淀粉	150
水	350
12mol/L 浓盐酸溶液	18
10mol/L 氢氧化钠溶液	33
0.5mol/L 稀硝酸溶液	10
硝酸铈铵（引发剂）	8
磺基琥珀酸癸基聚氧乙烯(6)醚酯	1.96
二钠（乳化剂）	
双丙酮丙烯酰胺（交联单体）	15
己二酸二酰肼（二元交联剂）	15

工艺流程：

- (1) 将淀粉与水配成以淀粉干基计质量比为 45%的浓度的淀粉乳，搅拌均匀，备用；
- (2) 将步骤 (1) 中的淀粉乳升温至 60℃，将 18g 12mol/L 浓盐酸溶液稀释为 1mol/L，加入淀粉乳中进行酸解，酸解 1 h，然后加入 10mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 至 4；调节酸解

后的淀粉乳的温度至 80℃，预糊化 40min 后，反应温度保持 80℃不变；

(3) 取 4g 引发剂溶于 5g 稀硝酸中配成引发剂溶液，取 1.96g 乳化剂溶于 24.8g 水配成 5%的乳化剂溶液将 15g 交联单体全部加入到乳化剂中，并通过高速剪切机进行预乳化制成预乳液。

(4) 将步骤 (3) 中配置的引发剂溶液全部加入步骤 (2) 中预糊化后的淀粉乳中，同时将预乳液在 90min 内匀速滴加入步骤 (2) 中预糊化后的反应体系中，在滴加完成后再次加入 4g 引发剂溶于 5g 稀硝酸中配成的引发剂溶液，保温反应 90min，得到交联改性后的混合乳液体系。

(5) 将步骤 (4) 中交联改性后的混合乳液体系降温至 50℃，调节 pH 至 6，即可得到淀粉胶黏剂。

(6) 在使用时将得到的淀粉胶黏剂与二元交联剂预先混合均匀再进行刨花板热压。

本实施例所得到的产品外观是乳白色，流动性差，粘度较高，不能满足刨花板使用需求，没有应用价值。

实施例 3

配方（质量/g）：

玉米淀粉	150
水	350
12mol/L 浓盐酸溶液	18
10mol/L 氢氧化钠溶液	33
0.5mol/L 稀硝酸溶液	10
硝酸铈铵（引发剂）	8
磺基琥珀酸癸基聚氧乙烯(6)醚酯	1.96
二钠（乳化剂）	
双丙酮丙烯酰胺（交联单体）	15
己二酸二酰肼（二元交联剂）	15

工艺流程：

(1) 将淀粉与水配成以淀粉干基计质量比为 45%的浓度的淀粉乳，搅拌均匀，备用；

(2) 将步骤 (1) 中的淀粉乳升温至 60℃，将 18g 12mol/L 浓盐酸溶液稀释为 1mol/L，加入淀粉乳中进行酸解，酸解 4 h，然后加入 10mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 至 4；调节酸解后的淀粉乳的温度至 80℃，预糊化 40min 后，反应温度保持 80℃不变；

(3) 取 4g 引发剂溶于 5g 稀硝酸中配成引发剂溶液，取 1.96g 乳化剂溶于 24.8g 水配成

5%的乳化剂溶液，将 15g 交联单体全部加入到乳化剂中，并通过高速剪切机进行预乳化制成预乳液。

(4) 将步骤(3)中配置的引发剂溶液全部加入步骤(2)中预糊化后的淀粉乳中，同时将预乳液在 90min 内匀速滴加入步骤(2)中预糊化后的反应体系中，在滴加完成后加入 4g 引发剂溶于 5g 稀硝酸中配成的引发剂溶液，保温反应 90min，得到交联改性后的混合乳液体系。

(5) 将步骤(4)中交联改性后的混合乳液体系降温至 50°C，调节 pH 至 6，即可得到淀粉胶黏剂。

(6) 在使用时将得到的淀粉胶黏剂与二元交联剂预先混合均匀再进行刨花板热压。

本实施例所得到的产品外观是乳白色，有光泽，初粘度很低，参考上文“胶黏剂固化时间的测定”的方法测定固化时间，得到的胶黏剂固化时间为 140s，放置一段时间以后出现分层现象，无应用价值。

通过实施例 1、2、3 来证明酸解时间对胶黏剂粘度的影响，由以上数据可知，酸解时间过短，酸解效果差，导致胶黏剂粘度过高，流动性差，不能满足刨花板使用需求，而酸解时间过长，淀粉过度崩解，反应效果差，固化时间变长，无法达到快速固化的效果。

实施例 4

配方（质量/g）：

玉米淀粉	150
水	350
12mol/L 浓盐酸溶液	18
10mol/L 氢氧化钠溶液	33
0.5mol/L 稀硝酸溶液	10
硝酸铈铵（引发剂）	8
磺基琥珀酸癸基聚氧乙烯(6)醚酯	1.96
二钠（乳化剂）	
N-羟乙基丙烯酰胺（交联单体）	15
己二酸二酰肼（二元交联剂）	15

工艺流程：

(1) 将淀粉与水配成以淀粉干基计质量比为 45%的浓度的淀粉乳，搅拌均匀，备用；

(2) 将步骤(1)中的淀粉乳升温至 60°C，将 18g 12mol/L 浓盐酸溶液稀释为 1mol/L，加入淀粉乳中进行酸解，酸解 2.5 h，然后加入 10mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 至 4；调节酸

解后的淀粉乳的温度至 80℃，预糊化 40min 后，反应温度保持 80℃不变；

(3) 取 4g 引发剂溶于 5g 稀硝酸中配成引发剂溶液，取 1.96g 乳化剂溶于 24.8g 水配成 5%的乳化剂溶液，将 15g 交联单体全部加入到乳化剂中，并通过高速剪切机进行预乳化制成预乳液。

(4) 将步骤 (3) 中配置的引发剂溶液全部加入步骤 (2) 中预糊化后的淀粉乳中，同时将预乳液在 90min 内匀速滴加入步骤 (2) 中预糊化后的反应体系中，在滴加完成后再次加入 4g 引发剂溶于 5g 稀硝酸中配成的引发剂溶液，保温反应 90min，得到交联改性后的混合乳液体系。

(5) 将步骤 (4) 中交联改性后的混合乳液体系降温至 50℃，调节 pH 至 6，即可得到淀粉胶黏剂。

(6) 在使用时将得到的淀粉胶黏剂与二元交联剂预先混合均匀再进行刨花板热压。

本实施例所得到的产品外观是乳白色，有光泽，初粘度较低，符合刨花板使用需求。参考上文“胶黏剂固化时间的测定”的方法测定固化时间，得到的胶黏剂固化时间为 150s。

在 170℃，11MPa 的条件下进行热压 5min，，得到的刨花板吸水厚度膨胀率为 15%，不符合国标 P2 型刨花板的要求。

通过实施例 1、4 来证明交联单体对胶黏剂固化时间的影响，由以上数据经过显著性分析可知，使用双丙酮丙烯酰胺制备的胶黏剂与己二酸二酰肼配合使用的固化时间较短，能满足刨花板胶黏剂快速固化的要求，而使用 N-羟乙基丙烯酰胺制备的胶黏剂与己二酸二酰肼配合使用的固化时间较长，固化效率低，无法满足刨花板胶黏剂的需求。

实施例 5

配方（质量/g）：

玉米淀粉	150
水	350
12mol/L 浓盐酸溶液	18
10mol/L 氢氧化钠溶液	33
0.5mol/L 稀硝酸溶液	10
硝酸铈铵（引发剂）	8
磺基琥珀酸癸基聚氧乙烯(6)醚酯	1.96
二钠（乳化剂）	
双丙酮丙烯酰胺（交联单体）	15

工艺流程：

- (1) 将淀粉与水配成以淀粉干基计质量比为 45%的浓度的淀粉乳，搅拌均匀，备用；
- (2) 将步骤（1）中的淀粉乳升温至 60℃，将 18g 12mol/L 浓盐酸溶液稀释为 1mol/L，加入淀粉乳中进行酸解，酸解 2.5 h，然后加入 10mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 至 4；调节酸解后的淀粉乳的温度至 80℃，预糊化 40min 后，反应温度保持 80℃不变；
- (3) 取 4g 引发剂溶于 5g 稀硝酸配成引发剂溶液，取 1.96g 乳化剂溶于 24.8g 水配成 5% 的乳化剂溶液，将 15g 交联单体全部加入到乳化剂中，并通过高速剪切机进行预乳化制成预乳液。
- (4) 将步骤（3）中配置的引发剂溶液全部加入步骤（2）中预糊化后的淀粉乳中，同时将预乳液在 90min 内匀速滴加入步骤（2）中预糊化后的反应体系中，在滴加完成后再次加入 4g 引发剂溶于 5g 稀硝酸中配成的引发剂溶液，保温反应 90min，得到交联改性后的混合乳液体系。
- (5) 将步骤（4）中交联改性后的混合乳液体系降温至 50℃，调节 pH 至 6，即可得到淀粉胶黏剂。

本实施例所得到的产品外观是乳白色，有光泽，初粘度较低，符合刨花板使用需求。参考上文“胶黏剂固化时间的测定”的方法不添加二元交联剂测定固化时间，得到的胶黏剂无法固化，无法使用。

实施例 6

配方（质量/g）：

玉米淀粉	150
水	350
12mol/L 浓盐酸溶液	18
10mol/L 氢氧化钠溶液	33
0.5mol/L 稀硝酸溶液	10
硝酸铈铵（引发剂）	8
磺基琥珀酸癸基聚氧乙烯(6)醚酯	1.96
二钠（乳化剂）	
双丙酮丙烯酰胺（交联单体）	15
氯化铵（二元交联剂）	15

工艺流程：

- (1) 将淀粉与水配成以淀粉干基计质量比为 45%的浓度的淀粉乳，搅拌均匀，备用；
- (2) 将步骤（1）中的淀粉乳升温至 60℃，将 18g 12mol/L 浓盐酸溶液稀释为 1mol/L，

加入淀粉乳中进行酸解，酸解 2.5 h，然后加入 10mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 至 4；调节酸解后的淀粉乳的温度至 80°C，预糊化 40min 后，反应温度保持 80°C 不变；

(3) 取 4g 引发剂溶于 5g 稀硝酸配成引发剂溶液，取 1.96g 乳化剂溶于 24.8g 水配成 5% 的乳化剂溶液，将 15g 交联单体全部加入到乳化剂中，并通过高速剪切机进行预乳化制成预乳液。

(4) 将步骤 (3) 中配置的引发剂溶液全部加入步骤 (2) 中预糊化后的淀粉乳中，同时将预乳液在 90min 内匀速滴加入步骤 (2) 中预糊化后的反应体系中，在滴加完成后再次加入 4g 引发剂溶于 5g 稀硝酸中配成的引发剂溶液，保温反应 90min，得到交联改性后的混合乳液体系。

(5) 将步骤 (4) 中交联改性后的混合乳液体系降温至 50°C，调节 pH 至 6，即可得到淀粉胶黏剂。

(6) 在使用时将得到的淀粉胶黏剂与二元交联剂预先混合均匀再进行刨花板热压。

本实施例所得到的产品外观是乳白色，有光泽，初粘度较低，符合刨花板使用需求。参考上文“胶黏剂固化时间的测定”的方法测定固化时间，得到的胶黏剂无法固化。

通过实施例 1、5、6 来证明二元交联剂对胶黏剂固化时间的影响，由以上数据经过显著性分析可知，在添加了二元交联剂以后胶黏剂能快速固化，而不添加二元交联剂或添加其他的二元交联剂的胶黏剂完全无法固化，无法在刨花板中应用。

实施例 7

配 213 方 (质量/g)：

玉米淀粉	150
水	350
12mol/L 浓盐酸溶液	18
10mol/L 氢氧化钠溶液	33
0.5mol/L 稀硝酸	10
硝酸铈铵 (引发剂)	8
磺基琥珀酸癸基聚氧乙烯(6)醚酯	1.96
二钠 (乳化剂)	
双丙酮丙烯酰胺 (交联单体)	15
己二酸二酰肼 (二元交联剂)	15

工艺流程：

(1) 将淀粉与水配成以淀粉干基计质量比为 45% 的浓度的淀粉乳，搅拌均匀，备用；

(2) 将步骤(1)中的淀粉乳升温至 60℃，将 18g 12mol/L 浓盐酸溶液稀释为 1mol/L，加入淀粉乳中进行酸解，酸解 2.5 h，然后加入 10mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 至 4；调节酸解后的淀粉乳的温度至 80℃，预糊化 40min 后，降温至 70℃进行反应；

(3) 取 4g 引发剂溶于 5g 稀硝酸配成引发剂溶液，取 1.96g 乳化剂溶于 24.8g 水配成 5% 的乳化剂溶液，将 15g 交联单体全部加入到乳化剂中，并通过高速剪切机进行预乳化制成预乳液。

(4) 将步骤(3)中配置的引发剂溶液全部加入步骤(2)中预糊化后的淀粉乳中，同时将预乳液在 90min 内匀速滴加入步骤(2)中预糊化后的反应体系中，在滴加完成后再次加入 4g 引发剂溶于 5g 稀硝酸中配成的引发剂溶液，保温反应 90min，得到交联改性后的混合乳液体系。

(5) 将步骤(4)中交联改性后的混合乳液体系降温至 50℃，调节 pH 至 6，即可得到淀粉胶黏剂。

(6) 在使用时将得到的淀粉胶黏剂与二元交联剂预先混合均匀再进行刨花板热压。

本实施例所得到的产品外观是乳白色，有光泽，初粘度较低，符合刨花板使用需求。参考上文“胶黏剂固化时间的测定”的方法测定固化时间，得到的胶黏剂固化时间为 90s。

在 170℃，11MPa 的条件下进行热压 5min，得到的刨花板吸水厚度膨胀率为 10%，超过了 8%，不符合国标 P2 型刨花板的要求。

实施例 8

配方(质量/g)：

玉米淀粉	150
水	350
12mol/L 浓盐酸溶液	24
10mol/L 氢氧化钠溶液	33
0.5mol/L 稀硝酸溶液	10
硝酸铈铵(引发剂)	8
磺基琥珀酸癸基聚氧乙烯(6)醚酯	1.96
二钠(乳化剂)	
双丙酮丙烯酰胺(交联单体)	15
己二酸二酰肼(二元交联剂)	15

工艺流程：

(1) 将淀粉与水配成以淀粉干基计质量比为 45%的浓度的淀粉乳，搅拌均匀，备用；

(2) 将步骤(1)中的淀粉乳升温至 60°C, 将 24g 12mol/L 浓盐酸溶液稀释为 1.5mol/L, 加入淀粉乳中进行酸解, 酸解 2.5 h, 然后加入 10mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 至 4; 调节酸解后的淀粉乳的温度至 80°C, 预糊化 40min 后, 反应温度保持 80°C 不变;

(3) 取 4g 引发剂溶于 5g 稀硝酸配成引发剂溶液, 取 1.96g 乳化剂溶于 24.8g 水配成 5% 的乳化剂溶液, 将 15g 交联单体全部加入到乳化剂中, 并通过高速剪切机进行预乳化制成预乳液。

(4) 将步骤(3)中配置的引发剂溶液全部加入步骤(2)中预糊化后的淀粉乳中, 同时将预乳液在 90min 内匀速滴加入步骤(2)中预糊化后的反应体系中, 在滴加完成后再次加入 4g 引发剂溶于 5g 稀硝酸中配成的引发剂溶液, 保温反应 90min, 得到交联改性后的混合乳液体系。

(5) 将步骤(4)中交联改性后的混合乳液体系降温至 50°C, 调节 pH 至 6, 即可得到淀粉胶黏剂。

(6) 在使用时将得到的淀粉胶黏剂与二元交联剂预先混合均匀再进行刨花板热压。

本实施例所得到的产品外观是乳白色, 有光泽, 初粘度较低, 符合刨花板使用需求。参考上文“胶黏剂固化时间的测定”的方法测定固化时间, 得到的胶黏剂固化时间为 100s, 且放置一段时间后出现分层现象, 无应用价值。

通过实施例 1、7、8 来证明反应条件对胶黏剂固化时间的影响, 由以上数据经过显著性分析可知, 反应温度过低会影响单体的接枝效率, 导致固化时间的延长, 而酸解浓度过高会导致过度崩解降低反应效率, 同时还会出现分层的现象。因此最优的反应条件是盐酸浓度为 1mol/L, 反应温度为 80°C。

实施例 9

配方(质量/g):

玉米淀粉	150
水	350
12mol/L 浓盐酸溶液	18
10mol/L 氢氧化钠溶液	33
0.5mol/L 稀硝酸溶液	10
硝酸铈铵(引发剂)	8
磺基琥珀酸癸基聚氧乙烯(6)醚酯	1.96
二钠(乳化剂)	
甲基丙烯酸羟丁酯(交联单体)	15

丁二酸二酰肼（二元交联剂）

15

工艺流程：

- （1）将淀粉与水配成以淀粉干基计质量比为 45%的浓度的淀粉乳，搅拌均匀，备用；
 - （2）将步骤（1）中的淀粉乳升温至 60℃，将 18g 12mol/L 浓盐酸溶液稀释为 1mol/L，加入淀粉乳中进行酸解，酸解 2.5 h，然后加入 10mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 至 4；调节酸解后的淀粉乳的温度至 80℃，预糊化 40min 后，反应温度保持 80℃不变；
 - （3）取 4g 引发剂溶于 5g 稀硝酸配成引发剂溶液，取 1.96g 乳化剂溶于 24.8g 水配成 5%的乳化剂溶液，将 15g 交联单体全部加入到乳化剂中，并通过高速剪切机进行预乳化制成预乳液。
 - （4）将步骤（3）中配置的引发剂溶液全部加入步骤（2）中预糊化后的淀粉乳中，同时将预乳液在 90min 内匀速滴加入步骤（2）中预糊化后的反应体系中，在滴加完成后再次加入 4g 引发剂溶于 5g 稀硝酸中配成的引发剂溶液，保温反应 90min，得到交联改性后的混合乳液体系。
 - （5）将步骤（4）中交联改性后的混合乳液体系降温至 50℃，调节 pH 至 6，即可得到淀粉胶黏剂。
 - （6）在使用时将得到的淀粉胶黏剂与二元交联剂预先混合均匀再进行刨花板热压。
- 本实施例所得到的产品外观是乳白色，有光泽，初粘度较低，符合刨花板使用需求。参考上文“胶黏剂固化时间的测定”的方法测定固化时间，得到的胶黏剂固化时间为 65s。

在 170℃，11MPa 的条件下热压 5min，得到的刨花板吸水厚度膨胀率为 7%，符合国标 P2 型刨花板的要求。

实施例 10

配方（质量/g）：

玉米淀粉	150
水	350
12mol/L 浓盐酸溶液	18
10mol/L 氢氧化钠溶液	33
过硫酸铵（引发剂）	1.21
磺基琥珀酸癸基聚氧乙烯(6)醚酯	1.96
二钠（乳化剂）	
双丙酮丙烯酰胺（交联单体）	15
己二酸二酰肼（二元交联剂）	15

工艺流程:

- (1) 将淀粉与水配成以淀粉干基计质量比为 45%的浓度的淀粉乳，搅拌均匀，备用；
- (2) 将步骤（1）中的淀粉乳升温至 60℃，将 18g 12mol/L 浓盐酸溶液稀释为 1mol/L，加入淀粉乳中进行酸解，酸解 2 h，然后加入 10mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 至 4；调节酸解后的淀粉乳的温度至 80℃，预糊化 30min 后，反应温度保持 80℃不变；
- (3) 取 0.91g 引发剂溶于 35g 水配成引发剂溶液，取 1.96g 乳化剂溶于 24.8g 水配成 5%的乳化剂溶液。
- (4) 将步骤（3）中配置的溶液全部加入步骤（2）中预糊化后的淀粉乳中，同时将交联单体在 105min 内匀速滴加入步骤（2）中预糊化后的反应体系中，在滴加完成后加入 10g 质量浓度为 3%的引发剂溶液，保温反应 105min，得到交联改性后的混合乳液体系。
- (5) 将步骤（4）中交联改性后的混合乳液体系降温至 50℃，调节 pH 至 5，即可得到淀粉胶黏剂。
- (6) 在使用时将得到的淀粉胶黏剂与二元交联剂预先混合均匀再进行刨花板热压。

本实施例所得到的产品外观是乳白色，有光泽，初粘度较低，符合刨花板使用需求。参考上文“胶黏剂固化时间的测定”的方法测定固化时间，得到的胶黏剂固化时间为 120s。

在 170℃，11MPa 的条件下热压 5min，得到的刨花板吸水厚度膨胀率为 10%，不符合国标 P2 型刨花板的要求。

实施例 11

配方（质量/g）：

玉米淀粉	150
水	350
12mol/L 浓盐酸溶液	18
10mol/L 氢氧化钠溶液	33
过硫酸铵（引发剂）	1.21
十二烷基磺酸钠（乳化剂）	1.96
双丙酮丙烯酰胺（交联单体）	15
己二酸二酰肼（二元交联剂）	15

工艺流程:

- (1) 将淀粉与水配成以淀粉干基计质量比为 45%的浓度的淀粉乳，搅拌均匀，备用；
- (2) 将步骤（1）中的淀粉乳升温至 60℃，将 18g 12mol/L 浓盐酸溶液稀释为 1mol/L，加入淀粉乳中进行酸解，酸解 2 h，然后加入 10mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 至 4；调节酸解

后的淀粉乳的温度至 80℃，预糊化 30min 后，反应温度保持 80℃不变；

(3) 取 0.91g 引发剂溶于 35g 水配成引发剂溶液，取 1.96g 乳化剂溶于 24.8g 水配成 5% 的乳化剂溶液。

(4) 将步骤 (3) 中配置的溶液全部加入步骤 (2) 中预糊化后的淀粉乳中，同时将交联单体在 105min 内匀速滴加入步骤 (2) 中预糊化后的反应体系中，在滴加完成后加入 10g 质量浓度为 3% 的引发剂溶液，保温反应 105min，得到交联改性后的混合乳液体系。

(5) 将步骤 (4) 中交联改性后的混合乳液体系降温至 50℃，调节 pH 至 5，即可得到淀粉胶黏剂。

(6) 在使用时将得到的淀粉胶黏剂与二元交联剂预先混合均匀再进行刨花板热压。

本实施例所得到的产品外观是乳白色，有光泽，初粘度较低，符合刨花板使用需求。参考上文“胶黏剂固化时间的测定”的方法测定固化时间，得到的胶黏剂固化时间为 130s。

在 170℃，11MPa 的条件下热压 5min，得到的刨花板吸水厚度膨胀率为 12%，不符合国标 P2 型刨花板的要求。

实施例 12

配方（质量/g）：

玉米淀粉	150
水	350
12mol/L 浓盐酸溶液	18
10mol/L 氢氧化钠溶液	33
0.5mol/L 稀硝酸溶液	10
硝酸铈铵（引发剂）	8
十二烷基磺酸钠（乳化剂）	1.96
双丙酮丙烯酰胺（交联单体）	15
己二酸二酰肼（二元交联剂）	15

工艺流程：

(1) 将淀粉与水配成以淀粉干基计质量比为 45% 的浓度的淀粉乳，搅拌均匀，备用；

(2) 将步骤 (1) 中的淀粉乳升温至 60℃，将 18g 12mol/L 浓盐酸溶液稀释为 1mol/L，加入淀粉乳中进行酸解，酸解 2.5 h，然后加入 10mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 至 4；调节酸解后的淀粉乳的温度至 80℃，预糊化 40min 后，反应温度保持 80℃不变；

(3) 取 4g 引发剂溶于 5g 稀硝酸中配成引发剂溶液，取 1.96g 乳化剂溶于 24.8g 水配成 5% 的乳化剂溶液，将 15g 交联单体全部加入到乳化剂中，并通过高速剪切机进行预乳化制成

预乳液。

(4) 将步骤(3)中配置的引发剂溶液全部加入步骤(2)中预糊化后的淀粉乳中，同时将预乳液在 90min 内匀速滴加入步骤(2)中预糊化后的反应体系中，在滴加完成后再次加入 4g 引发剂溶于 5g 稀硝酸中配成的引发剂溶液，保温反应 90min，得到交联改性后的混合乳液体系。

(5) 将步骤(4)中交联改性后的混合乳液体系降温至 50°C，调节 pH 至 6，即可得到淀粉胶黏剂。

(6) 在使用时将得到的淀粉胶黏剂与二元交联剂预先混合均匀再进行刨花板热压。

本实施例所得到的产品外观是乳白色，有光泽，初粘度较低，符合刨花板使用需求。参考上文“胶黏剂固化时间的测定”的方法测定固化时间，得到的胶黏剂固化时间为 110s。

在 170°C，11MPa 的条件下热压 5min，得到的刨花板吸水厚度膨胀率为 9%，不符合国标 P2 型刨花板的要求。

虽然本发明已以较佳实施例公开如上，但其并非用以限定本发明，任何熟悉此技术的人，在不脱离本发明的精神和范围内，都可做各种的改动与修饰，因此本发明的保护范围应该以权利要求书所界定的为准。

18
权 利 要 求 书

1. 一种高温快速固化的淀粉基刨花板胶黏剂，所述的淀粉基刨花板胶黏剂的配方，以质量份数计包括：

淀粉	150 份
水	250~500 份
浓盐酸	8~20 份
稀硝酸	8~13 份
氢氧化钠溶液	25~40 份
引发剂	6~10 份
交联单体	12~18 份
乳化剂	2~5 份
二元交联剂	12~18 份；

所述配方中引发剂为硝酸铈盐。

2. 根据权利要求 1 所述淀粉基刨花板胶黏剂，其特征在于，所述配方中淀粉为玉米淀粉、蜡质玉米淀粉、木薯淀粉、小麦淀粉、马铃薯淀粉中的任意一种或多种的组合。

3. 根据权利要求 1 所述淀粉基刨花板胶黏剂，其特征在于，所述配方中乳化剂为磺基琥珀酸癸基聚氧乙烯(6)醚酯二钠。

4. 根据权利要求 1 所述淀粉基刨花板胶黏剂，其特征在于，所述配方中交联单体为双丙酮丙烯酰胺、甲基丙烯酸羟丁酯一种或两种的混合。

5. 根据权利要求 1 所述淀粉基刨花板胶黏剂，其特征在于，所述配方中二元交联剂为己二酸二酰肼、丁二酸二酰肼中的一种或两种混合。

6. 根据权利要求 1-5 所述淀粉基刨花板胶黏剂，其特征在于，具体制备方法如下：

(1) 将淀粉与水配成以淀粉干基计质量比为 30%~50%的浓度的淀粉乳，搅拌均匀，备用；

(2) 将步骤(1)中的淀粉乳升温至 60℃，加入稀释为 0.8~1.2mol/L 的盐酸酸解，然后加入氢氧化钠溶液调节 pH 至 3~5；酸解后调节淀粉乳的温度至 70~90℃，预糊化制成预糊化淀粉乳；

(3) 取占引发剂总质量 30%~60%的引发剂加稀硝酸配置成引发剂溶液，取一定质量的乳化剂加水，配置成质量浓度为 2%~6%的乳化剂溶液，将配置的乳化剂溶液与 10~20g 交联单体混合后用高速剪切机进行预乳化制成预乳液；

(4) 将步骤(3)中的引发剂溶液全部加入到步骤(2)中的预糊化淀粉乳中，同时将步骤(3)中的预乳液匀速滴加入步骤(2)中预糊化淀粉乳中，滴加完成后加入再次加入重新

配置的引发剂溶液；所述重新配置的引发剂溶液为：将剩余的占引发剂总质量 40%~70%的引发剂加稀硝酸配置成引发剂溶液，再次保温，得到交联改性后的混合乳液体系；

(5) 将步骤(4)中交联改性后的混合乳液体系降温至 30~50℃，调节乳液 pH 至 6~8，与二元交联剂混合均匀即可得到淀粉胶黏剂。

7. 根据权利要求 6 所述淀粉基刨花板胶黏剂，其特征在于，步骤(2)酸解时间为 2~4h。

8. 根据权利要求 6 所述淀粉基刨花板胶黏剂，其特征在于，步骤(2)预糊化时间 30~60min。

9. 根据权利要求 6 所述淀粉基刨花板胶黏剂，其特征在于，步骤(4)滴加时间控制在 90~120min。

10. 权利要求 1-9 任一所述的高温快速固化的淀粉基刨花板胶黏剂在刨花板、胶合板、纤维板、木块的热压粘接中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/135350

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J151/02(2006.01)i;C09J11/06(2006.01)i;C08F251/00(2006.01)i;C08F220/58(2006.01)i;B27N3/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J,C08F,B27N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CJFD, CNTXT, DWPI, ENTXT: 申请人, 发明人, 板材, 木块, 丙烯酸羟丁酯, 丙烯酸胺, 淀粉, 丁二酸二酐, 二丙酮丙烯酰胺, 二丙酮丙烯酰胺基酰胺, 二丙酮丙烯酰胺, 二丙酮甲基丙烯酰胺, 固化速度, 固化效率, 己二酸二酐, 己二酐, 胶粘速度, 胶黏速度, 交联, 秸秆板, 聚氧乙烯, 快固, 快速固化, 醚, 密度板, 面粉, 木板, 木材, 欧松板, 刨花板, 乳化剂, 薯粉, 双胺, 双丙酮丙烯酰胺, 碎料板, 酮丁基, 纤维板, 硝酸, 硝酸钾, 硝酸钾盐, 硝酸钾铵, 硝酸钾盐, 硝酸钾铵, 小麦粉, 盐酸, 氧代丁基, 乙酰丙酮丙烯酰胺, 玉米粉, 琥珀酸, acrylamide, Acrylamido, Adipodihydrazide, DAA, DAAM, dihydrazide, DIMETHYL, Emulsifier, Ether, flour, HCl, HNO₃, methyl, OXOBUTYL, pentanone, Polyoxyethylene, PROPYLENAMIDE, Starch, hydroxybutyl acrylate, Hexanedioic acid, +acrylamide, acetylacetonato acrylamide, diacetone acryloylamide, +ketobutyl +, Hydrochloric acid, cur+ speed, nitric acid, Adipoyl Hydrazide, ammonium nitrate, Nitric acid, Succinic acid, succinic acid dihydrazide, glu+ speed, adipic acid dihydrazide, Fast cur+, Cerium nitrate, diacetone methacrylamide, ammonia nitrate, fast-cure, diacetone acrylamide, Crosslink+, amine nitrate, cross-link+, cur+ efficiency, +oxobutyl+, +propenamide, glu+ rate, bis-amine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 114591707 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 07 June 2022 (2022-06-07) see description, paragraphs 4-50	1-10
A	CN 114106749 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 01 March 2022 (2022-03-01) see description, paragraphs 5-41	1-10
A	CN 104152085 A (GOLD EAST PAPER (JIANGSU) CO., LTD.) 19 November 2014 (2014-11-19) see description, paragraphs 6-38	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 February 2023

Date of mailing of the international search report

24 February 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/135350

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101892024 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 24 November 2010 (2010-11-24) see entire document	1-10
A	CN 102653667 A (BEIJING FORESTRY UNIVERSITY) 05 September 2012 (2012-09-05) see entire document	1-10
A	CN 102863933 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY OF FORESTRY AND TECHNOLOGY) 09 January 2013 (2013-01-09) see entire document	1-10
A	CN 104109220 A (GANSU GLDARK NEW MATERIAL CO., LTD.) 22 October 2014 (2014-10-22) see entire document	1-10
A	CN 106221609 A (NORTHEAST FORESTRY UNIVERSITY) 14 December 2016 (2016-12-14) see entire document	1-10
A	CN 106398605 A (DONGGUAN CITY GUANLI GLUE INDUSTRY CO., LTD.) 15 February 2017 (2017-02-15) see entire document	1-10
A	CN 108485559 A (QINGDAO JINYI OF PAPER PRODUCTS CO., LTD.) 04 September 2018 (2018-09-04) see entire document	1-10
A	CN 111647112 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 11 September 2020 (2020-09-11) see entire document	1-10
A	JP 2005330384 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS CO., LTD.) 02 December 2005 (2005-12-02) see entire document	1-10
A	US 5116890 A (SEQUA CHEMICALS INC.) 26 May 1992 (1992-05-26) see entire document	1-10
A	WO 2019132805 A1 (AK-KIM KIMYA SANAYI VE TICARET ANONIM SIRKETI) 04 July 2019 (2019-07-04) see entire document	1-10
A	汪振炯; 林茂君; 秦佳玮; 闻家明; 冯松; 杨乐园 (WANG, Zhenjiong; LIN, Maojun; QIN, Jiawei; WEN, jiaming; FENG, Song; YANG, Leyuan). "几种乳化剂对淀粉基木材胶黏剂特性影响研究 (Study on the Influence of Different Emulsifier on Properties of Starch Based Wood Adhesive)" <i>南京晓庄学院学报 (Journal of Nanjing Xiaozhuang University)</i> , No. 06, 20 November 2019 (2019-11-20), see entire document	1-10
A	王古月; 朱锦; 刘小青 (WANG, Guyue; ZHU, Jin; LIU, Xiaoqing). "化学改性淀粉基木材胶黏剂的研究概况 (Progress in Chemical Modification of Starch-based Wood Adhesives)" <i>林产工业 (China Forest Products Industry)</i> , No. 06, 18 November 2011 (2011-11-18), see entire document	1-10
A	王潘军; 程力; 顾正彪; 李兆丰; 洪雁 (WANG, Panjun; CHENG, Li; GU, Zhengbiao; LI, Zhaofeng; HONG, Yan). "木材用淀粉胶粘剂的制备及工艺优化 (Processing Technology of High Solid Content Starch-Based Wood Adhesive)" <i>食品与生物技术学报 (Journal of Food Science and Biotechnology)</i> , No. 07, 15 July 2015 (2015-07-15), see entire document	1-10
A	WANG, Zhenjiong et al. "Preparation, Characterization and properties of starch-based wood adhesive" <i>Carbohydrate Polymers</i> , Vol. 88, No. 2, 02 April 2012 (2012-04-02), see entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/135350

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	114591707	A	07 June 2022	CN	114591707	B	13 December 2022
CN	114106749	A	01 March 2022	CN	114106749	B	02 August 2022
CN	104152085	A	19 November 2014	None			
CN	101892024	A	24 November 2010	CN	101892024	B	15 February 2012
CN	102653667	A	05 September 2012	CN	102653667	B	02 October 2013
CN	102863933	A	09 January 2013	CN	102863933	B	28 May 2014
CN	104109220	A	22 October 2014	CN	104109220	B	06 July 2016
CN	106221609	A	14 December 2016	None			
CN	106398605	A	15 February 2017	None			
CN	108485559	A	04 September 2018	CN	108485559	B	22 December 2020
CN	111647112	A	11 September 2020	None			
JP	2005330384	A	02 December 2005	None			
US	5116890	A	26 May 1992	None			
WO	2019132805	A1	04 July 2019	TR	201722921	A2	22 July 2019

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/135350

A. 主题的分类

C09J151/02 (2006.01) i; C09J11/06 (2006.01) i; C08F251/00 (2006.01) i; C08F220/58 (2006.01) i; B27N3/00 (2006.01) i

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

C09J, C08F, B27N

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

CJFD, CNTXT, DWPI, ENTXT: 申请人, 发明人, 板材, 木块, 丙烯酸羟丁酯, 丙烯酸胺, 淀粉, 丁二酸二酞肼, 二丙酮丙烯酰胺, 二丙酮丙烯酰基酰胺, 二丙酮丙烯酯胺, 二丙酮甲基丙烯酸胺, 固化速度, 固化效率, 己二酸二酞肼, 己二酞肼, 胶粘速度, 胶黏速度, 交联, 秸秆板, 聚氧乙烯, 快固, 快速固化, 醚, 密度板, 面粉, 木板, 木材, 欧松板, 刨花板, 乳化剂, 薯粉, 双胺, 双丙酮丙烯酰胺, 碎料板, 酮丁基, 纤维板, 硝酸, 硝酸铈氨, 硝酸铈胺, 硝酸铈盐, 硝酸铈铵, 小麦粉, 盐酸, 氧代丁基, 乙酰丙酮丙烯酰胺, 玉米粉, 琥珀酸, acrylamide, Acrylamido, Adipodihydrazide, DAA, DAAM, dihydrazide, DIMETHYL, Emulsifier, Ether, flour, HCl, HNO₃, methyl, OXOBUTYL, pentanone, Polyoxyethylene, PROPYLENAMIDE, Starch, hydroxybutyl acrylate, Hexanedioic acid, +acrylamide, acetylacetonato acrylamide, diacetone acryloylamide, +ketobutyl+, Hydrochloric acid, cur+ speed, nitric acid, Adipoyl Hydrazide, ammonium nitrate, Nitric acid, Succinic acid, succinic acid dihydrazide, glu+ speed, adipic acid dihydrazide, Fast cur+, Cerium nitrate, diacetone methacrylamide, ammonia nitrate, fast-cure, diacetone acrylamide, Crosslink+, amine nitrate, cross-link+, cur+ efficiency, +oxobutyl+, +propenamide, glu+ rate, bis-amine

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 114591707 A (江南大学) 2022年6月7日 (2022 - 06 - 07) 参见说明书第4-50段	1-10
A	CN 114106749 A (江南大学) 2022年3月1日 (2022 - 03 - 01) 参见说明书第5-41段	1-10
A	CN 104152085 A (金东纸业 (江苏) 股份有限公司) 2014年11月19日 (2014 - 11 - 19) 参见说明书第6-38段	1-10
A	CN 101892024 A (浙江大学) 2010年11月24日 (2010 - 11 - 24) 参见全文	1-10

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2023年2月20日

国际检索报告邮寄日期

2023年2月24日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

袁媛

电话号码 (+86) 010-62084535

C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 102653667 A (北京林业大学) 2012年9月5日 (2012 - 09 - 05) 参见全文	1-10
A	CN 102863933 A (中南林业科技大学) 2013年1月9日 (2013 - 01 - 09) 参见全文	1-10
A	CN 104109220 A (甘肃圣邦布兰卡新材料有限公司) 2014年10月22日 (2014 - 10 - 22) 参见全文	1-10
A	CN 106221609 A (东北林业大学) 2016年12月14日 (2016 - 12 - 14) 参见全文	1-10
A	CN 106398605 A (东莞市冠力胶业有限公司) 2017年2月15日 (2017 - 02 - 15) 参见全文	1-10
A	CN 108485559 A (青岛金益达纸制品有限公司) 2018年9月4日 (2018 - 09 - 04) 参见全文	1-10
A	CN 111647112 A (江南大学) 2020年9月11日 (2020 - 09 - 11) 参见全文	1-10
A	JP 2005330384 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 2005年12月2日 (2005 - 12 - 02) 参见全文	1-10
A	US 5116890 A (SEQUA CHEMICALS INC) 1992年5月26日 (1992 - 05 - 26) 参见全文	1-10
A	WO 2019132805 A1 (AK KIM KIMYA SANAYI VE TICARET ANONIM SIRKETI) 2019年7月4日 (2019 - 07 - 04) 参见全文	1-10
A	汪振炯;林茂君;秦佳玮;闻家明;冯松;杨乐园;. “几种乳化剂对淀粉基木材胶黏剂特性影响研究” 南京晓庄学院学报, 第06期, 2019年11月20日 (2019 - 11 - 20), 参见全文	1-10
A	王古月;朱锦;刘小青;. “化学改性淀粉基木材胶黏剂的研究概况” 林产工业, 第06期, 2011年11月18日 (2011 - 11 - 18), 参见全文	1-10
A	王潘军;程力;顾正彪;李兆丰;洪雁;. “木材用淀粉胶粘剂的制备及工艺优化” 食品与生物技术学报, 第07期, 2015年7月15日 (2015 - 07 - 15), 参见全文	1-10
A	Zhenjiong Wang 等. “Praparation, Characterization and properties of star-ch-based wood adhesive” Carbohydrate Polymers, 第88卷, 第2期, 2012年4月2日 (2012 - 04 - 02), 参见全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/135350

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	114591707	A	2022年6月7日	CN 114591707 B	2022年12月13日
CN	114106749	A	2022年3月1日	CN 114106749 B	2022年8月2日
CN	104152085	A	2014年11月19日	无	
CN	101892024	A	2010年11月24日	CN 101892024 B	2012年2月15日
CN	102653667	A	2012年9月5日	CN 102653667 B	2013年10月2日
CN	102863933	A	2013年1月9日	CN 102863933 B	2014年5月28日
CN	104109220	A	2014年10月22日	CN 104109220 B	2016年7月6日
CN	106221609	A	2016年12月14日	无	
CN	106398605	A	2017年2月15日	无	
CN	108485559	A	2018年9月4日	CN 108485559 B	2020年12月22日
CN	111647112	A	2020年9月11日	无	
JP	2005330384	A	2005年12月2日	无	
US	5116890	A	1992年5月26日	无	
WO	2019132805	A1	2019年7月4日	TR 201722921 A2	2019年7月22日