



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1867433 B

(45) 授权公告日 2010.05.05

(21) 申请号 200480030172.8
(22) 申请日 2004.08.13
(30) 优先权数据
20033639 2003.08.15 NO
(85) PCT申请进入国家阶段日
2006.04.14
(86) PCT申请的申请数据
PCT/N02004/000247 2004.08.13
(87) PCT申请的公布数据
W02005/016606 EN 2005.02.24
(73) 专利权人 凯邦尼股份有限公司
地址 挪威奥斯陆
(72) 发明人 M·H·施奈德
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
代理人 刘维升 段晓玲
(51) Int. Cl.
B27K 3/15(2006.01)
(56) 对比文件
US 4568088 A, 1986.02.04, 说明书第3栏第

26行—第4栏第30行。
WO 0230638 A, 2002.04.18, 权利要求2。
WO 0153050 A, 2001.07.26, 说明书第4页第
27行—28行, 权利要求1、3。
US 4568088 A, 1986.02.04, 说明书第3栏第
26行—第4栏第30行。

审查员 周述江

权利要求书 2 页 说明书 9 页

(54) 发明名称
木材处理配制物

(57) 摘要

提供一种木材处理配制物,其中该配制物式含有苯乙烯的第一溶液和含有糠醇的第二溶液的混合物。还提供一种制备木材处理配制物的方法,其中通过混合含有苯乙烯的第一溶液和含有糠醇的第二溶液来制备该配制物。

1. 木材处理配制物,特征在于该配制物是含有苯乙烯和引发剂的第一溶液和含有糠醇和引发剂的第二溶液的混合物,所述第一溶液中的引发剂存在的量基于苯乙烯是1%或更多,所述第二溶液中的引发剂存在的量基于糠醇是5%或更多,并且该配制物是通过制备含有苯乙烯和引发剂的第一溶液,制备含有糠醇和引发剂的第二溶液,所述第一溶液中的引发剂存在的量基于苯乙烯是1%或更多,所述第二溶液中的引发剂存在的量基于糠醇是5%或更多,然后混合这两种溶液制备。

2. 权利要求1的木材处理配制物,特征在于所述第一溶液还含有交联剂。

3. 权利要求2的木材处理配制物,特征在于所述第一溶液的所述引发剂是2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮二(环己腈)和过苯甲酸叔丁酯的组合。

4. 权利要求2的木材处理配制物,特征在于所述第一溶液的所述交联剂是二乙烯基苯。

5. 权利要求2的木材处理配制物,特征在于矿物油或蜡任选作为填充剂存在于所述第一溶液中。

6. 权利要求2的木材处理配制物,特征在于所述第二溶液的所述引发剂是马来酸酐。

7. 权利要求3的木材处理配制物,特征在于基于苯乙烯约0.3%的2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)存在于所述第一溶液中。

8. 权利要求3的木材处理配制物,特征在于基于苯乙烯约0.4%的1,1'-偶氮二(环己腈)存在于所述第一溶液中。

9. 权利要求3的木材处理配制物,特征在于基于苯乙烯约0.5%的过苯甲酸叔丁酯存在于所述第一溶液中。

10. 权利要求4的木材处理配制物,特征在于基于苯乙烯约3.5%的二乙烯基苯存在于所述第一溶液中。

11. 权利要求5的木材处理配制物,特征在于基于苯乙烯0-30%的矿物油或蜡存在于所述第一溶液中。

12. 权利要求1的木材处理配制物,特征在于基于所述第一溶液中的苯乙烯10-30%的糠醇存在于所述第二溶液中。

13. 权利要求6的木材处理配制物,特征在于基于糠醇5-10%的马来酸酐存在于所述第二溶液中。

14. 制备权利要求1所述的木材处理配制物的方法,特征在于该配制物是通过制备含有苯乙烯和引发剂的第一溶液,制备含有糠醇和引发剂的第二溶液,所述第一溶液中的引发剂存在的量基于苯乙烯是1%或更多,所述第二溶液中的引发剂存在的量基于糠醇是5%或更多,然后混合这两种溶液制备。

15. 权利要求14的方法,特征在于所述第一溶液通过将引发剂和交联剂溶解在苯乙烯中制备,所述第二溶液通过将引发剂溶解在糠醇中制备。

16. 权利要求15的方法,特征在于所述第一溶液的所述引发剂选自2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮二(环己腈)和过苯甲酸叔丁酯的组合。

17. 权利要求15的方法,特征在于所述第一溶液的所述交联剂是二乙烯基苯。

18. 权利要求15的方法,特征在于矿物油或蜡任选作为填充剂存在于所述第一溶液中。

19. 权利要求15的方法,特征在于所述第二溶液的所述引发剂是马来酸酐。

20. 权利要求 16 的方法,特征在于基于苯乙烯约 0.3%的 2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)存在于所述第一溶液中。

21. 权利要求 16 的方法,特征在于基于苯乙烯约 0.4%的 1,1'-偶氮二(氰基环己腈)存在于所述第一溶液中。

22. 权利要求 16 的方法,特征在于基于苯乙烯约 0.5%的过苯甲酸叔丁酯存在于所述第一溶液中。

23. 权利要求 17 的方法,特征在于基于苯乙烯约 3.5%的二乙烯基苯存在于所述第一溶液中。

24. 权利要求 18 的方法,特征在于基于苯乙烯 0-30%的矿物油或蜡存在于所述第一溶液中。

25. 权利要求 14 的方法,特征在于基于所述第一溶液中的苯乙烯 10-30%的糠醇存在于所述第二溶液中。

26. 权利要求 19 的方法,特征在于基于糠醇 5-10%的马来酸酐存在于所述第二溶液中。

27. 权利要求 14 的方法,特征在于通过在该配制物中浸渗木材并施加真空和加压循环来强制该配制物进入木材来浸渍该木材处理溶液。

28. 权利要求 14 的方法,特征在于通过加热进行浸渍在木材中的该处理配制物的固化。

29. 权利要求 28 的方法,特征在于通过充分加热该浸渍的木材至其中心达到 80°C 来进行聚合。

30. 权利要求 28 的方法,特征在于其中气味必需控制到最小的产品整理聚合是通过充分加热该浸渍的木材至其中心达到 120°C 至少 1 小时来进行的。

木材处理配制物

[0001] 通过用可聚合流体浸渍木材然后使该流体在木材结构内固化可以改进木材的性质,例如硬度、刚性、强度、尺寸稳定性和耐劣化性。所得到的材料有时称为“木材聚合物复合材料”或“WPC”。

[0002] 用于制造 WPC 的聚合物主要有两种类型。一类通常利用来自碳碳双键(乙烯基)的自由基引发的链式反应进行聚合。这些自由基可以使用化学引发剂来产生。通常,用于制造 WPC 的含有乙烯基的单体不与木材细胞壁产生强烈相互作用也不进入木材细胞壁。它们保持在细胞腔中,在自由基方法中形成的聚合物也保持在那里。由于这个原因,这些类型的 WPC 有时被称为“细胞腔 WPC”。在细胞腔 WPC 中木材细胞壁保持不变。机械性能的改进是由来自细胞腔中的聚合物的增强作用导致的。细胞腔中的聚合物还极大的减少了材料中的水分移动,改进尺寸稳定性。生物腐蚀耐性被改进是因为昆虫和蛀虫不能很好地咀嚼该材料以及菌类难于侵害它。WO 01/53050 描述了从苯乙烯类单体制造细胞壁 WPC 的配制物(formulation)和方法。

[0003] 用于制造 WPC 的第二主要种类的聚合物通过通常由酸性条件引发的逐步反应进行聚合。所使用的乙烯单体与木材细胞壁的相互作用非常强烈。描述于 WO 02/30638 中的糠醇 WPC 具有这种机理。所述单体膨胀并进入细胞壁。聚合以后聚合物保持在细胞壁中,改变木材物质的基本本质。浸渍过的木材细胞壁具有与木材不同的化学组成。因此它们不被很多木材腐蚀生物识别从而对它们免疫。含有聚合物的新细胞壁在水中的膨胀非常小,得到异常好的尺寸稳定性。

[0004] 因此存在使用两种主要类型的聚合物制备的两种主要类型的 WPC。这两种主要类型的聚合物通过完全不同的反应机理并使用非常不同的引发剂制造。它们单体的反应机理是如此不同以至于对于本领域的技术人员来说在单一的配制物中混合这些单体然后用这种混合物制造聚合物是不可想象的。

[0005] 但是,存在其中单独的细胞腔 WPC 或细胞壁 WPC 不能给出所需性能的情况。填充的细胞腔和改性的细胞壁的组合将会好一些。对于极端应用条件,结合木材、细胞腔和细胞壁聚合物的材料将会比任一种类型都要优越。带有这种想法申请人决定尝试结合这两种非常不同类型的聚合物以制造“组合”WPC。

[0006] 申请人混合引发的苯乙烯和引发的糠醇并且用热聚合该混合物。另申请人吃惊的是,形成了固体聚合物。此外,用该混合物浸渍的木材发生膨胀,表明混合物的糠醇部分进入细胞壁。当加热时,形成具有良好机械性能和永久膨胀的状态的 WPC。申请人发现对于良好的聚合要求是:苯乙烯中的自由基引发剂数量比 WO 01/53050 中所需数量更高和在糠醇中需要比 WO 02/30638 中稍微更高数量的酸性引发剂。

[0007] 所用的混合物如下:

[0008] 表 1. 组合单体配制物(Combination monomer formulation)。

[0009]

化学品		功能
苯乙烯		主单体
	%基于苯乙烯	
2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)	0.3	较低温苯乙烯引发剂
1,1'-偶氮二(氰基环己腈)	0.4	较高温苯乙烯引发剂
过苯甲酸叔丁酯	0.5	最高温度苯乙烯引发剂
二乙烯基苯	3.5	苯乙烯交联剂
矿物油或蜡	0-30	任选的填充剂
糠醇	10-30	共聚单体
	%基于糠醇	
马来酸酐	5-10	糠醇引发剂

[0010] 成功混合该配制物所需的方法是首先在室温制备两种溶液。一种溶液通过在苯乙烯中溶解引发剂和交联剂制得。这产生清澈着色 (clear-coloured) 的溶液。第二溶液通过在糠醇中溶解固体马来酸酐引发剂来制备。这产生绿色溶液。然后将苯乙烯和其添加剂以及包含其添加剂的糠醇的溶液混合。这产生淡绿色的溶液,其是最终的处理混合物。以表 1 给出的配制物的方式说明混合方法,其中苯乙烯添加剂浓度基于苯乙烯和糠醇引发剂浓度基于糠醇。但是,加入到苯乙烯中的 10% -30%糠醇(基于苯乙烯)早已含有马来酸酐。

[0011] 混合苯乙烯和糠醇然后加入所有的引发剂和交联剂产生一种黄色溶液,该溶液在几个小时内就开始沉淀固体。经证明其不能用于处理木材。

[0012] 采用与 WO 01/53050 和 WO 02/30638 中使用的方法相同的真空-加压方法来将所述配制物浸渍进入木材。采用与 WO 01/53050 中所使用的进程相同的进程进行加热实现固化。

[0013] 通过在配制物中浸渗 (immersing) 木材并施加真空和加压循环以强制配制物进入木材来浸渍木材处理溶液。浸渍在木材中的处理配制物的聚合(固化)通过加热进行。通过充分加热该被浸渍的木材至其中心达到 80°C 来进行聚合。其中气味必需控制到最小的产品聚合的整理 (finishing),通过充分加热浸渍的木材至其中心达到 120°C 至少 1 小时来进行。

[0014] 从这些混合物形成的琥珀色或棕色聚合物的硬度与没有糠醇的苯乙烯聚合物的硬度类似。粉碎该混合的聚合物并用糠醇溶剂浸提没有导致溶解。这些测试表明在苯乙烯

和糠醇单体中都发生聚合。

[0015] 申请人发现在苯乙烯中的 10% -30% 的糠醇可以得到有用的、可聚合的混合物。糠醇所需的马来酸酐引发剂数量范围是基于糠醇 5% -10%。对于苯乙烯中更高数量的糠醇,在混合物中就需要更高数量的马来酸酐。

[0016] 申请人然后使用在苯乙烯中含有 15% 和 30% 糠醇的混合物来浸渍松树和山毛榉木材以形成 WPC。使用混合物中没有糠醇的对照试验进行对比。在处理过程中和固化以后观测木材膨胀行为。结果示于表 2 中。

[0017] 表 2 中的结果表明含有糠醇的苯乙烯单体对木材的浸渍良好。结果表明当在混合物中包含糠醇时存在木材细胞壁的膨胀,并且所述膨胀需要多个小时的时间以达到最大膨胀。通常,在固化后存在残余膨胀。在所测试的硬木材(山毛榉和桦木)中的膨胀大于在松木中的膨胀。既然每单位体积硬木中存在更多的细胞壁物质,所以硬木材比松木具有更高的残余膨胀是有道理的。初始和残余膨胀表明混合物中的糠醇进入细胞壁并在固化反应后保留在那里。

[0018]

表2. 固化之前、期间和之后, 苯乙烯中蔗糖溶液导致的永久膨胀和收缩

%蔗糖	种类	UT-烘箱干燥		年轮 alignmt (宽度)	固化前扩散周期				固化 10h @100 C		聚合物 加入量 (%)	固化后+膨胀 或-收缩 (%)
		重量 (g)	宽度 (mm)		浸渍后 1小时	3h	16h	重量 (g)	宽度 (mm)			
1. 15	松木	17.16	29.00	T	29.06	29.09	29.07	44.30	28.70	158	-1.03	
		74.86	23.88	T/R	23.86	23.93	24.04	112.42	24.50	50	+2.60	
		20.70	19.20	T	19.28	19.28	19.42	36.82	19.54	78	+1.77	
2. 15	松木	17.92	29.82	T	29.81	29.84	29.82	45.80	28.94	156	-2.95	
		74.73	23.87	T/R	23.91	23.93	24.02	112.17	24.30	50	+1.80	
		21.33	19.36	T	19.38	19.43	19.53	37.05	19.71	74	+1.81	

[0019]

3.	松木	17.70	28.97	T	48.76	29.00	29.05	29.10	44.29	30.00	150	+3.56
30	山毛榉	74.23	23.75	T/R	115.72	23.79	23.85	24.07	111.01	25.20	50	+6.11
	榉木	20.53	19.32	T	38.84	19.40	19.51	19.80	35.97	20.45	75	+5.85
4.	松木	17.47	29.14	T	48.78	29.15	29.10	29.17	41.06	30.00	135	+2.95
30	山毛榉	73.37	23.75	T/R	115.02	23.73	23.77	24.00	110.50	25.06	51	+5.52
	榉木	20.87	19.36	T	39.41	19.36	19.40	19.68	37.18	19.98	78	+3.20
5.	松木	17.30	29.31	T	47.65	29.28	无变化		45.56	28.51	163	-2.73
0	山毛榉	74.91	23.84	T/R	113.84	23.84	无变化		112.32	23.71	50	-0.55
	榉木	21.14	19.20	T	38.12	19.19	无变化		37.44	18.80	71	-2.08
6.	松木	16.91	29.11	T	44.72	29.05	无变化		37.96	28.52	124	-2.03
0	山毛榉	75.48	23.74	T/R	114.24	23.73	无变化		111.74	23.45	48	-1.22
	榉木	20.93	19.30	T	38.79	19.27	无变化		37.24	18.63	78	-3.47

注释：配制剂 1-4 含有带有 7% 马来酸酐引发剂（基于糠醇）的糠醇，配方 5 和 6 是不含糠醇的对照配制剂，配制剂 1、3 和 5 在配制剂中含有矿物油，其它配制剂不含。所有配制剂都含有苯乙烯、二乙烯基苯和表 1 中所列的 3 种引发剂。

[0020] 处理期间的膨胀是由液体糠醇渗透进入木材细胞壁引起的。固化后的残余膨胀表明一些糠醇保留在细胞壁中。但是它们的状态是未知的。为了称为有用的木材处理，糠醇

必须在细胞壁中固化（聚合）从而其不会被水浸提出来。下面浸泡 (soak) 在水中并观测膨胀和浸提行为。结果在表 3 中。

[0021] 表 3. 组合处理的水浸提和膨胀

组合木材和聚合物 (WPC) 的损失									
种类	板	%糠醇	PL	3. ASE	重量	重量损失	损失	损失	损失
			(见注释 8)		4. 再干燥	5. 沸腾 + 干燥	沸腾 + 干燥	6. 只干燥	7. 只沸腾
									(浸提)
			(%)	(%)	(g)	(g)	(%)	(%)	(%)
山毛榉 a	10	64.4	29.9	4.636	0.178	3.7	0.9	2.8	
	15	72.7	33.2	4.084	0.228	5.3	2.1	3.2	
	20	68.2	35.5	4.011	0.17	4.1	0.6	3.5	
	25	70.0	37.1	4.082	0.252	5.8	1.9	4.0	
	未处理		0.0	2.714	0.051	1.8	0.0	1.8	
山毛榉 b	10	63.1	26.1	4.354	0.121	2.7	0.3	2.4	
	15	64.6	31.7	4.256	0.18	4.1	0.6	3.4	
	20	65.1	35.8	3.414	0.169	4.7	0.6	4.1	
	25	63.5	37.1	4.147	0.26	5.9	1.7	4.2	
	未处理		0.0	3.201	0.063	1.9	0.0	1.9	
松木 a	10	119.4	55.2	3.262	0.265	7.5	5.5	2.0	

[0022]

		15	115.2	55.0	1.927	0.237	11.0	7.5	3.5
		20	111.5	55.3	3.031	0.317	9.5	7.2	2.2
		25	115.1	44.6	3.134	0.482	13.3	10.2	3.2
		未处理		0.0	1.636	0.049	2.9	0.0	2.9
松木	b	10	101.2	35.0	2.02	0.139	6.4	3.0	3.5
		15	100.7	33.8	2.171	0.207	8.7	6.3	2.4
		20	106.4	43.7	2.159	0.16	6.9	3.8	3.1
		25	110.9	40.9	1.894	0.157	7.7	4.4	3.2
		未处理		0.0	1.277	0.034	2.6	0.0	2.6
注释:	1. 100℃水蒸气固化3.5小时, 然后120℃热空气18小时。								
	2. 使用20分钟全真空然后2h的7巴压力进行水饱和								
	3. 抗膨胀效率, $ASE = 100 \times (Sc - St) / Sc$, 其中 Sc = 未处理对照的膨胀, St = 处理的材料膨胀								
	4. 在水饱和膨胀测试之后样条煮沸4小时然后在120℃再干燥14h.								
	5. 4h剧烈水煮沸接着在120℃热空气烘箱干燥14h造成的组合重量损失。								
	6. 只来自热空气烘箱干燥的重量损失(%), 从平行测试的匹配薄片对照样条测定。								
	7. 来自4h水煮沸的重量损失(以后续烘箱干燥损失进行校正)。								
	8. 基于未处理烘箱干燥重量的聚合物加入量(%) (如上述1中进行固化)								
	9. 估计值, 因为聚合反应中的木材提取物和单体混合物(和添加剂)的未知相互作用使得难于分离真正的聚合物浸提值, 在松木中低(或负)聚合物浸提值的情况下尤其明显。								

[0023]

[0024] 表3中的结果表明由苯乙烯和糠醇聚合物组合形成的WPC的水-浸提重量损失比混合物中的糠醇原始数量少的多。这证实大部分糠醇都聚合了。当在水中浸泡和煮沸并且然后再干燥时, 材料保持了抗膨胀效率。这表明糠醇在木材细胞壁中聚合了。其不溶于水并且使细胞壁永久处于部分膨胀的状态。

[0025] 上述已经给出木材中混合物中的糠醇性质如何。苯乙烯聚合的证据是没有气味并且物理和机械性能增加。由于苯乙烯聚合物是混合物的主要部分,所以它占表 3 中高聚合物加入量的大部分。如果苯乙烯已经从木材中的混合物蒸发,那么聚合物加入量就应该在混合物中糠醇浓度(5% -30%)的范围,而不是那些所测量的范围(64% -120%)。所处理的样品几乎没有苯乙烯气味,表明聚合良好。硬度是聚合的良好机械性能指标。用混合物制造的 WPC 的硬度在表 4 中给出。

[0026] 表 4. 用聚苯乙烯 - 聚糠醇混合物处理的木材的布氏硬度

种类	%糠醇	球压痕直径, 在新切割的径向表面上					平均	BHN
		D1	d2	d3	D4	D5		
山毛榉	10	3.8	3.6	3.6	3.5	3.5	3.6	7.7
	0 (对照)	6.8	6.8	6.9	6.8	6.7	6.8	2.0
松木	10	4.7	4.2	4.2	4.5	4.4	4.4	5.1
	0 (对照)	6.8	6.2	6.5	6.7	6.9	6.6	2.1

[0028] 注释:球直径 = 11.1mm 载荷 = 0.7878kN

[0029] 表 4 中的硬度结果表明用苯乙烯 - 糠醇混合物处理的木材比未处理的木材显著要硬。这表明发生聚合并且聚合物增强了木材。

[0030] 这些结果的范围总结于表 5 中。

[0031] 表 5. 从表 2 和 3 总结的浸提损失和 ASE

种类	糠醇百分数	水煮沸浸提损失		ASE百分数 范围 中间值	布氏硬度
		范围	中间值		
山毛榉	10	2.4-2.8	2.6	26-30 28	7.7
	15	3.2-3.4	3.3	32-33 32	
	20	3.5-4.1	3.8	35-36 35	
	25	4.0-4.2	4.1	37 37	
	未处理的对照	1.8-1.9	1.8	0	2.0
松木	10	2.0-3.5	2.8	35-55 45	5.1
	15	2.4-3.5	3.0	34-55 45	
	20	2.2-3.1	2.7	44-55 50	
	25	3.2	3.2	41-45 43	
	未处理的对照	2.9-2.6	2.8	0	2.1

[0032]

[0033] 表5允许作出如下结论。催化的苯乙烯中的催化的糠醇进入木材细胞壁并在那里固化,导致木材细胞壁中的永久改变。聚苯乙烯聚合物用聚合物填充细胞腔,增强木材。因此,存在用聚苯乙烯填充的细胞腔和含有聚糠醇的细胞壁的真正组合。

[0034] 只用苯乙烯处理的木材其细胞壁的木材物质(纤维素、木素和半纤维素类)是未改变的。这使得处理后的木材易受水分和生物腐蚀影响,虽然速率比未处理木材低很多。使用上述苯乙烯-糠醇组合以及细胞壁被改性的暗示是,与只用苯乙烯处理的木材相比,该WPC更不易受水分和生物腐蚀影响但是却具有用经聚苯乙烯填充的细胞腔制备的WPC的优越机械性能。该WPC的水分和生物腐蚀耐性可望与描述于W002/060660中的WPC类似,其中W002/060660中的WPC在细胞壁中具有相同浓度的糠醇聚合物但不存在聚苯乙烯。因此,通过苯乙烯和糠醇的组合形成改进的木材聚合物复合材料。