



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA (11) 95779 (13) C2
(51) МПК (2011.01)
C09J 103/00

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) КЛЕЙОВА КОМПОЗИЦІЯ, СПОСІБ ЇЇ ОДЕРЖАННЯ, КОМБІНОВАНИЙ СКЛАД НА ОСНОВІ КЛЕЙОВОЇ КОМПОЗИЦІЇ, СПОСІБ СКЛЕЮВАННЯ, ВИРІБ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ КЛЕЙОВОЇ КОМПОЗИЦІЇ

1

2

(21) а200801215

(22) 30.06.2006

(24) 12.09.2011

(86) PCT/SE2006/050231, 30.06.2006

(31) 050106006.9

(32) 01.07.2005

(33) EP

(46) 12.09.2011, Бюл.№ 17, 2011 р.

(72) ХАББАЗ ФАРІДЕХ, SE, ЕРІКССОН ПЕР АН-
ДЕРС, SE, ФАРЕ ЙОАННА, SE, ФУРБЕРГ АННА
КРИСТИНА, SE

(73) АКЦО НОБЕЛЬ КОАТІНГС ІНТЕРНЕСНЛ Б.В.,
NL

(56) US 6440204, B1, 27.08.2002

EP 0948959, A2, 13.10.1999

US 6207176, B1, 27.03.2001

US 3361585, A, 02.01.1968

GB 2084588, A, 15.04.1982

US 4687809, A, 18.08.1987

WO 0185441, A1, 15.11.2001

(57) 1. Клейова композиція, яка включає принаймні частково клейстеризований крохмаль і один або декілька полімерів (Р), що містять первинну амінну групу.

2. Клейова композиція за п. 1, де кількість крохмалю в клейовій композиції становить від приблизно 15 до приблизно 40 мас. %.

3. Клейова композиція за будь-яким з пп. 1, 2, де кількість одного або декількох полімерів (Р) в клейовій композиції становить від приблизно 2 до приблизно 25 мас. %.

4. Клейова композиція за будь-яким з пп. 1-3, де сумарна кількість крохмалю і одного або декількох полімерів (Р) в клейовій композиції становить від приблизно 35 до приблизно 55 мас. %.

5. Клейова композиція за будь-яким з пп. 1-4, де один або декілька полімерів (Р) належать до групи, що складається з полівініламіну, полі(вінілового спирту-співвініламіну) і поліетиленіміну.

6. Клейова композиція за будь-яким з пп. 1-5, де, якщо полімер (Р), що містить первинну амінну групу, являє собою полівініламін, то мольне відношення аміних груп до амідних груп становить від 5:95 до 100:0.

7. Клейова композиція за будь-яким з пп. 1-6, де полімер (Р) являє собою полівініламін.

8. Клейова композиція за будь-яким з пп. 1-7, яка додатково включає полімер або співполімер одного або декількох етиленненасичених мономерів, що відповідно не включає амінні або амідні групи.

9. Клейова композиція за п. 8, де полімер або співполімер являє собою вініловий складноефірний гомополімер або вініловий складноефірний співполімер.

10. Клейова композиція за будь-яким з пп. 1-9, яка включає полімер, який містить ацетоацетоксигрупи.

11. Комбінований склад, який включає клейову композицію за будь-яким з пп. 1-9 і додаткову клейову композицію на основі дисперсії полімеру одного або декількох етиленненасичених мономерів.

12. Комбінований склад за п. 11, де полімер одного або декількох етиленненасичених мономерів являє собою вініловий складноефірний гомополімер або вініловий складноефірний співполімер.

13. Комбінований склад за будь-яким з пп. 11, 12, де кількість клею на основі крохмалю становить від приблизно 25 до приблизно 75 мас. % з розрахунку на сукупну масу непросохлого клею.

14. Спосіб виготовлення клейової композиції, який включає змішування крохмалю і одного або декількох полімерів (Р), що містять первинну амінну групу, у водній фазі при підвищеній температурі, щоб принаймні частково клейстеризувати крохмаль.

15. Спосіб за п. 14, де підвищена температура становить від приблизно 50 до приблизно 99 °С.

16. Спосіб за будь-яким з пп. 14, 15, де підвищена температура становить від приблизно 55 до приблизно 65 °С.

17. Спосіб за будь-яким з пп. 14-16, де підвищену температуру підтримують протягом щонайменше 1 хвилини.

18. Спосіб за будь-яким з пп. 14-17, де кількість крохмалю в клейовій композиції становить від приблизно 15 до приблизно 40 мас. %.

19. Спосіб за будь-яким з пп. 14-18, де кількість одного або декількох полімерів (Р) в клейовій композиції становить від приблизно 2 до приблизно 25 мас. %.

20. Спосіб за будь-яким з пп. 14-19, де один або декілька полімерів (Р) належать до групи, що

(13) C2

(11) 95779

(19) UA

включає полівініламін, полі(вініловий спирт-співвініламін) і поліетиленімін.

21. Спосіб за будь-яким з пп. 14-20, де, якщо полімер (Р), що містить первинну амінну групу, являє собою полівініламін, то мольне відношення амініх груп до амідних груп становить від 5:95 до 100:0.

22. Клейова композиція, яку одержують способом за будь-яким з пп. 14-21.

23. Застосування клейової композиції за будь-яким з пп. 1-10 або 22 або комбінованого складу за будь-яким з пп. 11-13 для склеювання деталей з матеріалів на основі дерева, які придатні для утворення виробу на основі дерева.

24. Спосіб склеювання деталей з матеріалів на основі дерева, який включає нанесення клейової композиції, що включає принаймні частково клейстеризований крохмаль і один або декілька полімерів (Р), що містять первинну амінну групу, на одну або декілька деталей з матеріалу на основі дерева і з'єднання однієї або декількох деталей з однією або декількома іншими деталями з матеріалу.

25. Спосіб за п. 24, який включає нанесення клейової композиції на деталь з матеріалу на основі дерева, приведення в контакт поверхні, що має нанесену клейову композицію, з поверхнею іншої деталі з матеріалу на основі дерева, тим самим з'єднання деталей внаслідок утворення клейового з'єднання між деталями.

26. Спосіб за будь-яким з пп. 24, 25, який включає з'єднання більше ніж двох деталей з матеріалів на основі дерева.

27. Спосіб за будь-яким з пп. 24-26, який включає склеювання деталей з матеріалів на основі дерева, де деталі з матеріалу на основі дерева являють собою деревну стружку.

28. Спосіб за будь-яким з пп. 24-27, де кількість крохмалю в клейовій композиції становить від приблизно 15 до приблизно 40 мас. %.

29. Спосіб за будь-яким з пп. 24-28, де кількість одного або декількох полімерів (Р) в клейовій композиції становить від приблизно 2 до приблизно 25 мас. %.

30. Спосіб за будь-яким з пп. 24-29, де кількість суми крохмалю і одного або декількох полімерів (Р) в клейовій композиції становить від приблизно 35 до приблизно 55 мас. %.

31. Спосіб за будь-яким з пп. 24-30, де один або декілька полімерів (Р) належать до групи, що включає полівініламін, полі(вініловий спирт-співвініламін), поліаліламін, поліетиленімін і полівінілформамід.

32. Спосіб за будь-яким з пп. 24-31, де полімер (Р) являє собою полівініламін.

33. Спосіб за будь-яким з пп. 24-32, де клейова композиція додатково включає полімер одного або декількох етиленненасичених мономерів, який відповідно зовсім не містить амініх або амідних груп.

34. Спосіб за будь-яким з пп. 24-33, де клейова композиція додатково включає полімер, що містить ацетоацетоксигрупи.

35. Виріб на основі дерева, який включає деталі з матеріалу на основі дерева, сполучені клеєм, що включає крохмаль і один або декілька полімерів (Р), які містять первинну амінну групу.

36. Виріб на основі дерева за п. 35, який включає один або декілька шарів, сполучених однією або декількома клейовими сполуками, що включають крохмаль і один або декілька полімерів (Р), що містять первинну амінну групу.

37. Виріб на основі дерева за п. 35, який включає деревні стружки, сполучені клеєм, що включає щонайменше частково клейстеризований крохмаль і один або декілька полімерів (Р), що містять первинну амінну групу.

38. Виріб на основі дерева, який одержують способом за будь-яким з пп. 24-34.

Даний винахід належить до клейової композиції, способу виготовлення клейової композиції, способу склеювання матеріалів на основі дерева і до виробу на основі дерева.

Смоли на основі формальдегіду широко використовуються в клейових композиціях, що застосовуються для склеювання матеріалів на основі дерева. Прикладами є багат шарові вироби, що включають декілька шпонів, склеєних разом з метою створення виробів, які використовуються у виробництві, наприклад, меблів, або з метою одержання клесної фанери. У меблевій промисловості також прийнято наклеювати шпон на деревно-стружкову або деревно-волокнисту плиту. Також, матеріали для підлоги звичайно включають декілька клейових прошарків, що з'єднують шари матеріалів на основі дерева. При отвердженні смоли на основі формальдегіду, формальдегід може вивільнятися як під час виготовлення виробу, так і після нього, в ході використання виробу. Формальдегід, присутній в повітрі приміщень, вже протя-

гом багатьох років викликає стурбованість через шкідливий вплив на здоров'я.

Існує зростаюча потреба в клесних výroбах на основі дерева, таких як меблеві матеріали, матеріали для підлоги і інші будівельні матеріали для обробки приміщень, які задовольняють більш суворим стандартам, що набувають чинності, по виділенню токсичних речовин.

Як альтернатива клейовим композиціям, що включають смоли на основі формальдегіду, доступні клеї на основі полімерних дисперсій, наприклад полівінілацетату. Однак, при виготовленні компресійно формованих виробів шляхом спільного склеювання шарів шпонів і пресування структури у визначену форму, важливо звести до мінімуму так званий "відскок" клеєної структури, коли вона витягнута з прес-форми. Клеї на основі полівінілацетату звичайно дають погані результати в термінах відскоку.

Також важливо, щоб компресійно формований виріб по суті зберігав свою форму при використан-

ні, тобто при впливі на нього навантаження. Дана властивість може бути виміряна так званим "випробуванням на втому", що використовується, наприклад, для меблевих виробів, коли компресійно формований виріб піддають впливу великої кількості циклів навантаження.

Як альтернатива смолам на основі формальдегіду в композиціях для склеювання деревини також пропонуються клеї на основі крохмалю. Imam зі співавторами в роботі "Wood Adhesive from Crosslinked Poly(vinyl alcohol) and Partially Gelatinized Starch: Preparation and Properties", Starch/Starke 51 (1999) Nr. 6, S. 225-229 розкриває клейову композицію, що включає крохмаль і полівініловий спирт, причому композиція далі включає меламінову смолу. Необхідна температура пресування є вельми високою. Патенти США 2051025, США 2102937, США 3487033, США 3355307 розкривають клеї на основі крохмалю, що використовуються для виготовлення гофрованого картону. WO 03/069061 A1 розкриває клей на основі крохмалю, що використовується при виготовленні виробу з картону.

Однак загальною проблемою, з якою доводиться стикатися у випадку відомих з рівня техніки клейових композицій на основі крохмалю, є збільшення в'язкості вже при помірному вмісті сухої маси. Дуже висока в'язкість ускладнює розподіл клейової композиції. Достатній вміст сухої маси звичайно необхідний для одержання хороших клеючих властивостей, таких як клейова міцність і відсутність відскоку при компресійному формуванні. Таким чином, основне питання полягає в тому, як збільшити вміст сухої маси і при цьому мати можливість маніпулювати клеєм і використовувати його найкращим чином.

Також, частково клейстеризований крохмаль містить частинки або гранули крохмалю, що частково або повністю не піддалися клейстеризації, які можуть осісти при зберіганні. Отже, термін зберігання часто є неналежним.

Таким чином, все ще необхідні технічні рішення того, як додатково поліпшити клейові композиції на основі крохмалю, щоб зробити їх більш придатними для склеювання матеріалів на основі дерева.

Відповідно, даний винахід надає клейову композицію, засновану на крохмалі, в якій вміст сухої маси може бути високим і при цьому, однак, вона має порівняно низьку в'язкість і дає чудову якість склеювання і має хороший термін зберігання. Також, надаються спосіб склеювання матеріалів на основі дерева і виріб на основі дерева. Вироби на основі дерева, виготовлені за винаходом, відповідно показують хороші результати у випробуваннях, наприклад, на міцність з'єднання, водостійкість, низький відскок і утримання форми під час впливу навантаження для компресійно формованих шпонів (випробування на втому).

Під "вмістом сухих речовин" клейової композиції тут розуміється неводна частина клейової композиції.

Клейова композиція за винаходом включає принаймні частково клейстеризований крохмаль і один або декілька полімерів (P), що містять аміну групу або амідну групу.

Винахід далі належить до способу виготовлення клейової композиції, який включає змішування крохмалю і одного або декількох полімерів (P), що містять аміну групу або амідну групу, у водній фазі при підвищеній температурі, щоб принаймні частково клейстеризувати крохмаль. Відповідно, крохмаль додають до водної композиції, що включає один або декілька полімерів (P). Температура водної композиції може бути підвищена до того, як доданий крохмаль. Альтернативно, температуру підвищують після додавання крохмалю.

Винахід далі належить до клейової композиції, яка одержується способом виготовлення клейової композиції.

Винахід далі належить до виробу на основі дерева, який включає деталі з матеріалу на основі дерева, сполучені клеєм, що включає крохмаль і один або декілька полімерів (P), що містять аміну групу або амідну групу.

Необхідна температура для принаймні часткової клейстеризації крохмалю залежить від типу використаного крохмалю, однак, звичайно становить принаймні 50°C. Принаймні частково клейстеризований крохмаль одержується шляхом впливу на водну суміш, що включає крохмаль, підвищеної температури відповідно від приблизно 50 до приблизно 99°C, переважно від приблизно 50 до приблизно 80°C, більш переважно від приблизно 55 до приблизно 75°C. Принаймні частково клейстеризований крохмаль одержується шляхом витримання водної суміші, що включає крохмаль, при підвищеній температурі протягом відповідно принаймні приблизно 0,1 хвилини, також відповідно від приблизно 0,1 до приблизно 180 хвилин, переважно принаймні 1 хвилини, також переважно від приблизно 1 хвилини до приблизно 60 хвилин, більш переважно принаймні 10 хвилин, також більш переважно від приблизно 10 до приблизно 40 хвилин.

У одному здійсненні винаходу, здійсненні А, крохмаль частково клейстеризований в меншій мірі і одержується шляхом впливу на водну суміш, що включає крохмаль, підвищеної температури переважно від приблизно 50 до приблизно 70°C, більш переважно від приблизно 55 до приблизно 65°C. У цьому випадку частково клейстеризований крохмаль одержується шляхом витримання водної суміші, що включає крохмаль, при підвищеній температурі протягом переважно принаймні 1 хвилини, також переважно від приблизно 1 до приблизно 40 хвилин, більш переважно принаймні 5 хвилин, також більш переважно від приблизно 5 до приблизно 30 хвилин.

У іншому здійсненні винаходу, здійсненні В, крохмаль частково клейстеризований у вищій мірі або повністю клейстеризований і одержується шляхом впливу на водну суміш, що включає крохмаль, підвищеної температури переважно від приблизно 70 до приблизно 99°C, більш переважно від приблизно 80 до приблизно 95°C. У цьому випадку частково клейстеризований крохмаль одержується шляхом витримання водної суміші, що включає крохмаль, при підвищеній температурі протягом переважно принаймні 1 хвилини, також

переважно від приблизно 1 до приблизно 240 хвилин, більш переважно принаймні 10 хвилин, також більш переважно від приблизно 10 до приблизно 100 хвилин.

Кількість крохмалю в клейовій композиції складає відповідно від приблизно 1 до приблизно 50 масових %, переважно від приблизно 15 до приблизно 40 масових %, більш переважно від приблизно 20 до приблизно 40 масових %, найбільш переважно від приблизно 30 до приблизно 40 масових %, альтернативно найбільш переважно від приблизно 20 до приблизно 35 масових %.

Кількість одного або декількох полімерів (Р) в клейовій композиції складає відповідно від приблизно 0,1 до приблизно 50 масових %, переважно від приблизно 1 до приблизно 40 масових %, більш переважно від приблизно 2 до приблизно 25 масових %, найбільш переважно від приблизно 2 до приблизно 15 масових %.

Кількість суми крохмалю і одного або декількох полімерів (Р) в клейовій композиції складає відповідно від приблизно 20 до приблизно 70 масових %, переважно від приблизно 35 до приблизно 60 масових %.

Вміст сухих речовин в клейовій композиції складає відповідно від приблизно 20 до приблизно 70 масових %, переважно від приблизно 35 до приблизно 60 масових %, більш переважно від приблизно 40 до приблизно 50 масових %, найбільш переважно від приблизно 42 до приблизно 50 масових %.

Прикладами придатних крохмалів є нативні крохмалі і модифіковані крохмалі, одержані, наприклад, з картоплі, кукурудзи, пшениці, рису, гороху і так далі, такі як ацетилований деградований крохмаль, модифікований алкілентарною кислотою крохмаль, окислений крохмаль, гідроксипропілований крохмаль, катіонний крохмаль, амілопектиновий крохмаль, ацетилований крохмаль з високим вмістом амілози, крохмаль з тапіоки, нативний картопляний крохмаль, нативний кукурудзяний крохмаль, нативний пшеничний крохмаль, нативний рисовий крохмаль і нативний гороховий крохмаль.

Один або декілька полімерів (Р) відповідно включають мономерні ланки, що містять амінну або амідну групу. Відповідно, від приблизно 5 до приблизно 100 % мономерних ланок в одному або декількох полімерах (Р) містять амінну або амідну групу, переважно від приблизно 25 до приблизно 100 %, більш переважно від приблизно 50 до приблизно 100 %, навіть більш переважно від приблизно 90 до приблизно 100 %. Найбільш переважно всі мономерні ланки в одному або декількох полімерах (Р) містять амінну або амідну групу. Один або декілька полімерів (Р) відповідно містять первинну амінну або амідну групу. Один або декілька полімерів (Р) переважно включають один або декілька з названих: полівініламін, полівініловий спирт-співвініламін), полі(вініловий спирт-співвінілформамід), поліаліламін, поліетиленімін, поліамідоамін і полівінілформамід. Більш переважно один або декілька полімерів (Р) включають один або декілька з названих: полівініламін, поліе-

тиленімін і полівініловий спирт-співвініламін). Найбільш переважним полімером (Р) є полівініламін.

Полівініламін звичайно одержують гідролізом полівінілформаміду до визначеної міри. Під "полівініламіном" тут розуміється полівініламін, в якому мольне відношення амінних груп до формамідних груп складає від 5:95 до 100:0. Якщо мольне відношення амінних груп до формамідних груп складає менше ніж 5:95, полімер визначають як полівінілформамід. Мольне відношення амінних груп до формамідних груп в полівініламіні складає переважно від приблизно 10:90 до приблизно 100:0, більш переважно від приблизно 50:50 до приблизно 100:0, найбільш переважно від приблизно 80:20 до приблизно 100:0.

Полі(вініловий спирт-співвініламін) звичайно одержують співполімеризацією вінілацетату і вінілформаміду з подальшим гідролізом, який дає співполімер, що містить ланки вінілового спирту і вініламіну. У співполімері також можуть бути присутніми формамідні групи, що залишилися, а також ацетатні групи, що залишилися. Мольне відношення амінних груп до формамідних груп в полі(вініловому спирті-співвініламіні) складає від 5:95 до 100:0. Якщо числове відношення амінних груп до формамідних груп менше ніж 5:95, полімер визначають як полі(вініловий спирт-співвінілформамід). Мольне відношення гідроксильних груп до ацетатних груп в полі(вініловому спирті-співвініламіні) або в полі(вініловому спирті-співвініламіді) складає відповідно від приблизно 25:75 до 100:0, переважно від приблизно 75:25 до 100:0. Мольне відношення амінних і формамідних груп до гідроксильних і ацетатних груп в полі(вініловому спирті-співвінілформаміні) або в полі(вініловому спирті-співвінілформаміді) складає відповідно від приблизно 3:97 до приблизно 100:0, переважно від приблизно 10:90 до приблизно 100:0, більш переважно від приблизно 25:75 до приблизно 100:0.

Один або декілька полімерів (Р) мають відповідно середньомасову молекулярну масу від приблизно 1000 до приблизно 1000000 г/моль, переважно від приблизно 10000 до приблизно 800000 г/моль, більш переважно від приблизно 20000 до приблизно 600000 г/моль, найбільш переважно від приблизно 50000 до приблизно 500000 г/моль.

У здійсненні А винаходу в'язкість (віскозиметр Брукфілда, 12 об./хв., шпіндель 4, при 20 °C) клейової композиції складає відповідно менше ніж 100000 мПа·с, переважно від приблизно 5000 до приблизно 50000 мПа·с, найбільш переважно від приблизно 10000 до приблизно 25000 мПа·с.

Клейова композиція може далі включати добавки, такі як регулятори в'язкості і наповнювачі, такі як каолін, пшеничне борошно, соєве борошно, борошно зі шкаралупи волоського горіха або інші добавки, відомі як придатні для використання в рецептурах клеїв для дерева.

Клейова композиція може також включати неорганічні і органічні солі, які могли бути одержані з розчину одного або декількох полімерів (Р), використаних при одержанні клейової композиції на основі крохмалю. Частина одного або декількох полімерів (Р) може бути іонно зарядженою, пере-

важно катіонно зарядженою. Кількість негативних протиіонів солей в клейовій композиції може складати від 0 до приблизно 10 масових % або від приблизно 0,1 до приблизно 5 масових %, або від приблизно 0,2 до приблизно 1 масового %.

Клейова композиція на основі крохмалю також може бути об'єднана з додатковою композицією, відповідно клейовою композицією, на основі дисперсії полімеру або співполімеру одного або декількох етиленненасичених мономерів, який відповідно абсолютно не включає амінні або амідні групи. У цьому випадку кількість клею на основі крохмалю складає відповідно від приблизно 10 до приблизно 99 масових %, переважно від приблизно 25 до приблизно 85 масових %, також переважно від приблизно 25 до приблизно 75 масових %, найбільш переважно від приблизно 50 до приблизно 75 масових % з розрахунку на сукупну масу непросохлого клею. Дана додаткова клейова композиція крім змішування з клеєм на основі крохмалю може бути також використана як самостійний компонент в поєднанні з клейовою композицією на основі крохмалю.

У додатковому здійсненні клейова композиція на основі крохмалю може включати полімер або співполімер одного або декількох етиленненасичених мономерів, який відповідно абсолютно не включає амінні або амідні групи.

Прикладами придатних полімерів або співполімерів одного або декількох етиленненасичених мономерів є вінілові складноєфірні гомополімери, такі як полівінілацетат, співполімери вінілових складних ефірів, такі як співполімер етиленвінілацетат (EVA), або співполімери вінілацетату з акриловими мономерами, такими як метилметакрилат або бутилакрилат, стиролбутадієновий каучук (SBR) і поліакрилати.

Загалом, включення полімерів або співполімерів одного або декількох етиленненасичених мономерів перерахованих вище типів в клейову композицію на основі крохмалю або в поєднання з клейовою композицією на основі крохмалю може поліпшити зв'язуючі характеристики, такі як розрив волокон шпонового або шаруватого виробу.

Клейова композиція також може бути об'єднана зі зшивальним агентом незадовго до використання. Придатними зшивальними агентами є ті, які реакційноздатні до амінних і/або гідроксильних груп. Прикладами зшивальних агентів є ізоціанати, мономери або полімери, що містять ацетоацетоксигрупи, адипінова кислота, мелаїноформальдегідна смола, сечовиноформальдегідна смола, меламінові солі, альдегіди, такі як глутаровий альдегід, гліоксаль, і полімерні альдегіди, такі як діальдегідні крохмалі, і комплексоутворюючі агенти, такі як солі цирконію. Переважно, як зшивальні агенти використовують полімери, що містять ацетоацетоксигрупи, такі як ацетоацетильований полівініловий спирт. Якщо застосовують зшивальний агент, його кількість в клейовій композиції складає відповідно аж до приблизно 30 масових % або від приблизно 0,1 до приблизно 30 масових %, переважно від приблизно 0,1 до приблизно 10 масових %, найбільш переважно від приблизно 0,5 до приблизно 5 масових %.

Винахід далі належить до застосування клейової композиції за винаходом для склеювання деталей матеріалів на основі дерева, які утворюють виріб на основі дерева.

Винахід далі належить до способу склеювання деталей з матеріалів на основі дерева, який включає нанесення клейової композиції за даним винаходом на одну або декілька деталей з матеріалу на основі дерева і з'єднування однієї або декількох деталей з однією або декількома іншими деталями з матеріалу, переважно матеріалу на основі дерева.

У одному здійсненні спосіб відповідно включає нанесення клейової композиції за даним винаходом на деталь з матеріалу на основі дерева, приведення в контакт поверхні, що має нанесену клейову композицію, з поверхнею іншої деталі з матеріалу на основі дерева, тим самим з'єднання деталей внаслідок утворення клейового з'єднання між деталями.

У матеріали на основі дерева тут крім суцільної деревини також включені деревні матеріали, такі як деревно-волокнисті плиткові матеріали, плити з пресованої тирси і деревно-стружкові плиткові матеріали. Поверхні, що підлягають з'єднанню, можуть являти собою один і той же тип матеріалу на основі дерева або належати до різних типів матеріалу на основі дерева.

Матеріал на основі дерева може являти собою будь-який тип і форму матеріалу на основі дерева, такий як стружки, волокна, листи, тонкі пластини, шпони, шматки і так далі.

У одному здійсненні при виготовленні шаруватих виробів спосіб відповідно включає нанесення клейової композиції за винаходом на поверхню таким чином, щоб клейове з'єднання включало початково нанесену кількість, яка складає від приблизно 0,1 до приблизно 500 г/м². Нанесена кількість залежить від виробу, що виготовляється: для компресійно формованих шпонів вона переважно складає від приблизно 50 до приблизно 200 г/м², для шаруватого матеріалу для підлоги вона переважно складає від приблизно 100 до приблизно 160 г/м² і для шаруватих дерев'яних балок вона переважно складає від приблизно 180 до приблизно 500 г/м². Відповідна верхня межа також залежить від того типу матеріалу на основі дерева, який оброблений розчином. Клейова композиція може бути нанесена на одну або на обидві поверхні, що підлягають з'єднанню. Якщо вона нанесена на обидві поверхні, сума кількостей, нанесених на кожну поверхню, буде відповідати переважним кількостям для конкретно обумовленого сукупного клейового з'єднання.

При виготовленні компресійно формованих шпонів спосіб відповідно включає з'єднування більше ніж двох деталей матеріалів на основі дерева, переважно від 2 до 15.

У одному здійсненні спосіб включає склеювання деталей матеріалів на основі дерева, де деталі матеріалу на основі дерева являють собою деревні стружки, в якому термін "деревні стружки" тут включає стружки, обрізки, лусочки, деревну тирсу і будь-який інший подібний матеріал на основі дрібно роздробленого дерева. У цьому випадку виріб

на основі дерева являє собою композитний виріб, такий як плиту з пресованої тирси, деревно-стружкову або деревно-волокнисту плиту або орієнтовано-стружкову плиту.

Вологовміст деревних стружок, що підлягають використанню, складає відповідно від приблизно 0 до приблизно 20 масових %, переважно від приблизно 1 до приблизно 10 масових %, більш переважно від приблизно 1,5 до приблизно 5 масових %.

Масове відношення деревних стружок до клейової композиції, розраховане на суху масу, складає відповідно від приблизно 100:1 до приблизно 1:1, переважно від приблизно 50:1 до приблизно 2:1, більш переважно від приблизно 30:1 до приблизно 2,5:1, найбільш переважно від приблизно 15:1 до приблизно 3:1.

Вологовміст суміші деревних стружок і клейової композиції на початку пресування складає відповідно від приблизно 3 до приблизно 25 масових %, переважно від приблизно 5 до приблизно 20 масових %, найбільш переважно від приблизно 7 до приблизно 15 масових %.

За нанесенням клейової композиції переважно іде пресування. Пресування відповідно відбувається при підвищеній температурі. Температура пресування залежить від того, який виріб на основі дерева передбачається виготовити, але може відповідно складати від приблизно 0 до приблизно 250 °C і переважно від приблизно 70 до приблизно 200 °C.

Для шаруватих або шпонових виробів температура пресування, коли до клейової композиції не доданий зшивальний агент, складає відповідно від приблизно 0 °C до приблизно 200 °C, переважно від приблизно 20 до приблизно 150 °C, ще більш переважно від приблизно 50 до приблизно 130 °C, найбільш переважно від приблизно 70 до приблизно 130 °C. Коли до клейової композиції доданий зшивальний агент, температура пресування іноді може бути знижена залежно від ефективності зшивального агента.

Для виробів з деревно-стружкових плит, плит з пресованої тирси і деревно-волокнистих плит температура пресування складає переважно від приблизно 100 до приблизно 225 °C, найбільш переважно від приблизно 150 до приблизно 200 °C. Для шаруватих виробів, таких як вироби з клеєної фанери, з багатошарових підлогових дощок або з обшитих шпоном підлогових дощок, температура пресування складає переважно від приблизно 70 до приблизно 175 °C, найбільш переважно від приблизно 90 до приблизно 160 °C.

Час пресування і температура пресування взаємопов'язані, так що менші температури пресування звичайно вимагають більшого часу пресування. Вироблюваний виріб на основі дерева також визначає придатні температури пресування і час пресування. Час пресування складає відповідно принаймні приблизно 10 с, також відповідно від приблизно 10 с до приблизно 60 хвилин, переважно принаймні приблизно 30 с, також переважно від приблизно 30 с до приблизно 30 хвилин, найбільш переважно принаймні приблизно 1 хвилину, також

переважно від приблизно 1 до приблизно 15 хвилин.

У одному здійсненні способу клейову композицію висушують після нанесення і пізніше знову зволожують додаванням води або водного розчину перед приведенням в контакт поверхні, що має клейову композицію, з іншою поверхнею. Водний розчин може включати полімер, що включає амінні або амідні групи, такого типу, як вже було описано тут вище, або зшивальний агент, який є відповідно реакційноздатним до амінних і/або гідроксильних груп.

У одному здійсненні способу, переважно при виробництві, коли матеріал на основі дерева присутній у формі деревних стружок, деталей або деталей матеріалу на основі дерева спочатку приводять в контакт з водним розчином, що включає зшивальний агент. Придатними зшивальними агентами є ті, які реакційноздатні до амінних і/або гідроксильних груп.

Прикладами зшивальних агентів в двох вище-описаних здійсненнях є ізоціанати, мономері або полімери, що містять ацетоацетоксигрупи, адипінова кислота, меламіноформальдегідна смола, сечовиноформальдегідна смола, меламінові солі, альдегіди, такі як глутаровий альдегід, гліюксаль, і полімерні альдегіди, такі як діальдегідні крохмалі, і комплексоутворюючі агенти, такі як солі цирконію. Переважно, як зшивальні агенти використовують полімери, що містять ацетоацетоксигрупи, такі як ацетоацетильований полівініловий спирт.

Даний винахід також належить до виробу на основі дерева, що одержується способом склеювання деталей з матеріалів на основі дерева.

У одному здійсненні виріб на основі дерева за винаходом включає один або декілька шарів, сполучених одним або декількома клейовими з'єднаннями, які включають крохмаль і один або декілька полімерів (P), що містять амінну або амідну групу.

Виріб на основі дерева за винаходом може являти собою матеріал для підлоги, обшитий шпоном меблевий матеріал, клеєну фанеру, стінову панель, покрівельну панель, шарувату балку або композитний виріб, такий як деревно-стружкова плита, деревно-волокниста плита, плита з пресованої тирси, орієнтовано-стружкова плита. Виріб на основі дерева за винаходом являє собою переважно клеєну фанеру, обшитий шпоном меблевий матеріал, обшите шпоном покриття для підлоги, шарувате покриття для підлоги або деревно-стружкову плиту.

У одному здійсненні виріб на основі дерева за винаходом включає композитний виріб, що включає стружку на основі дерева, сполучену разом клеєм, який включає крохмаль і один або декілька полімерів (P), що містять амінну групу або амідну групу. Композитний виріб відповідно включає від приблизно 70 до приблизно 98 масових %, переважно від приблизно 80 до приблизно 90 масових %, матеріалу на основі дерева, від приблизно 2 до приблизно 25 масових %, переважно від приблизно 5 до приблизно 15 масових %, крохмалю і від приблизно 0,5 до приблизно 10 масових %, переважно від приблизно 2 до приблизно 6 масових %,

одного або декілька полімерів (Р), де всі кількості розраховані на суху масу композитного виробу.

Композитний виріб являє собою переважно плиту з пресованої тирси, деревно-стружкову або деревно-волокнисту плиту або орієнтовано-стружкову плиту.

Кількість крохмалю в одному або декількох сухих клейових з'єднаннях у виготовленому виробі на основі дерева складає відповідно від приблизно 10 до приблизно 75 масових %, переважно від приблизно 25 до приблизно 65 масових %, найбільш переважно від приблизно 40 до приблизно 60 масових %.

Кількість одного або декількох полімерів (Р) в одному або декількох сухих клейових з'єднаннях у виготовленому виробі на основі дерева складає відповідно від приблизно 25 до приблизно 90 масових %, переважно від приблизно 35 до приблизно 75 масових %, найбільш переважно від приблизно 40 до приблизно 60 масових %.

Винахід далі ілюстрований за допомогою нижченаведених необмежувальних прикладів. Частини і процентні відношення належать до частин по масі і, відповідно, процентів по масі, якщо не обумовлене зворотне.

Приклад 1: Клей на основі крохмалю одержували змішуванням 66 г водного розчину, що містить приблизно 7,5 масових % полівініламіну (Lupamin® 9095 від BASF), 5 г води і 37,5 г кукурудзяного крохмалю (C*Gum NC 03432 від Cerestar, вологовміст 10 %). Крохмаль частково клейстеризували шляхом перемішування суміші при 63 °С протягом 20 хвилин. Числове відношення аміних груп до формамідних груп в полівініламіні складало більше ніж 90:10. Середньомасова молекулярна маса полівініламіну становила 340000 г/моль. Вміст сухої маси в клеї був виміряний рівним 45 масовим %. В'язкість композиції була виміряна рівною 15000 мПа·с при 20 °С (віскозиметр Брукфілда, 12 об./хв., шпindel 4).

Приклад 2: Клей на основі крохмалю одержували змішуванням 66 г водного розчину, що містить 17 масових % полівінілформаміду (Lupamin® 9000 від BASF), 5 г води і 37,5 г кукурудзяного крохмалю (C*Gum NC 03432 від Cerestar, вологовміст 10 %). Крохмаль частково клейстеризували шляхом перемішування суміші при 63 °С протягом 20 хвилин. Числове відношення аміних груп до формамідних груп в полівінілформаміді становило 0:100. Середньомасова молекулярна маса полівінілформаміду становила 340000 г/моль. Вміст сухої маси в клеї був виміряний рівним 41 масовому %. В'язкість композиції була виміряна рівною 65000 мПа·с при 20 °С (віскозиметр Брукфілда, 12 об./хв., шпindel 4).

Приклад 3: Клей на основі крохмалю одержували змішуванням 66 г водного розчину, що містить 17 масових % полівінілового спирту-співвініламіну (виготовлений на замовлення Erkol), 5 г води і 37,5 г кукурудзяного крохмалю (C*Gum NC 03432 від Cerestar, вологовміст 10 %). Крохмаль частково клейстеризували шляхом перемішування суміші при 63 °С протягом 20 хвилин. Полівініловий спирт-співвініламін мав міру гідролізу ацетатних груп, що дорівнює 99 %. Мольне

відношення аміних і формамідних груп до гідроксильних і ацетатних груп в полівініловому спирті-співвініламіні) або в полівініловому спирті-співвініламіді) складало близько 10:90. Середньомасова молекулярна маса полімеру становила приблизно 30000 і 50000 г/моль. Вміст сухої маси в клеї був виміряний рівним 42 масовим %. В'язкість композиції була виміряна рівною 42500 мПа·с при 20 °С (віскозиметр Брукфілда, 12 об./хв., шпindel 4).

Приклад 4: Клей на основі крохмалю одержували змішуванням 66 г водного розчину, що містить 17 масових % полівінілового спирту (Kuraray Roval® від Kuraray), 5 г води і 37,5 г кукурудзяного крохмалю (C*Gum NC 03432 від Cerestar, вологовміст 10 %). Крохмаль частково клейстеризували шляхом перемішування суміші при 63 °С протягом 20 хвилин. Полівініловий спирт мав міру гідролізу, яка дорівнює 87-89 %. Вміст сухої маси в клеї був виміряний рівним 42 масовим %. В'язкість композиції була виміряна рівною 141000 мПа·с при 20 °С (віскозиметр Брукфілда, 12 об./хв., шпindel 4).

З Прикладів 1-4 можна зробити висновок, що в'язкість клею на основі крохмалю є значно більш низькою, коли замість полівінілового спирту використаний полімер за винаходом (Приклади 1-3).

Приклад 5: Клейову композицію, таку як в Прикладі 1, змішували з полівінілацетатним клеєм (Mowilith® DHSS3 від Celanese) у співвідношенні 50:50. Полівінілацетатний клей мав вміст сухої маси, що дорівнює 50 масовим %. Змішаний клей тестували склеюванням разом 13 буквих шпонів при кількості нанесеного клею, що дорівнює 150 г/м², і компресійним формуванням компонування протягом часу пресування, що дорівнює 10 хвилинам, і при температурі пресування, яка дорівнює 90 °С. Результатом було: відсутність відскоку, хороша міцність і 60-70 % (хороший) розрив волокон.

Приклад 6: Полівінілацетатний клей, такий же, як використаний в Прикладі 5, тестували сам по собі шляхом склеювання 13 буквих шпонів таким же чином, як в Прикладі 5. Результатом було: хороша міцність і 60 % (хороший) розрив волокон, але значний відскок.

Приклад 7: Клейову композицію, як в Прикладі 1, одержували з тією різницею, що клейстеризацію проводили при 90 °С протягом 60 хвилин. У результаті одержували м'яку, пастоподібну композицію, що легко намазується. При виготовленні компресійно формованого виробу, як в Прикладі 5, результатом було: відсутність відскоку, хороша міцність і 60-80 % (хороший) розрив волокон.

Приклад 8: Клей на основі крохмалю за Прикладом 1 наносили на деревно-стружкову плиту 15×15 см в кількості 130 г/м². Потім на плиту пресували буквий шпон (0,6 мм). Компонування пресували протягом 1 хвилини при 130 °С. Міцність склеювання, виміряну як розрив волокон (відрубання зубилом), вимірювали на теплому компонуванні (безпосередньо після пресування) і на холодному компонуванні, відповідно після пресування.

Розрив волокон (теплый) становив 100 % і розрив волокон (холодний) також становив 100 %.

Приклад 9: Клей на основі крохмалю за Прикладом 1 наносили на деревно-стружкову плиту

15×15 см в кількості 130 г/м². Потім на плиту пресували буковий шпон (0,6 мм). Компонування пресували протягом 10 хвилин при 90 °С. Міцність склеювання, виміряну як розрив волокон (відрубання зубилом), вимірювали на теплому компонуванні (безпосередньо після пресування) і на холодному компонуванні, відповідно після пресування. Була повторена така ж методика, але з використанням клею за Прикладом 1, до якого додали водний розчин, що включає 17 масових % ацетоацетильованого полівінілового спирту (AAPVA), в кількості 10 частин на 100 частин клейової композиції за Прикладом 1. Результати наведені в Таблиці 1.

Таблиця 1

	Розрив волокон, теплий (%)	Розрив волокон, холодний (%)
крохмаль+полівініламін	0	10-20
крохмаль+полівініламін+AAPVA	60-70	100

Можна зробити висновок, що додавання зшивального агента (AAPVA) збільшує міцність з'єднання.

Приклад 10: Деревно-стружкову плиту виготовляли змішуванням 864 г деревної стружки, що має вологовміст 2 масових %, з 285 г клейової композиції, одержаної за Прикладом 1. Стружкову

суміш формували в лист 30×30 см і пресували при 185 °С протягом трьох хвилин в плиту товщиною 16 мм. Послідовність прикладання тиску являла собою: 160 кг/см² протягом 30 с, 40 кг/см² протягом 2,5 хв. і відсутність тиску протягом останніх 30 с. Межа міцності на розрив (внутрішній зв'язок, ІВ) була виміряна наклеюванням шматків 5 × 5 см на два металевих блоки і їх відривом. Також вимірювали товщину набухання (TSW) і абсорбцію води (ABS). Товщину набухання вимірювали визначенням міри набухання після занурення шматка 5 × 5 см у воду (20 °С, 24 год.). Абсорбцію води вимірювали визначенням приросту маси після занурення шматка 5 × 5 см у воду (20 °С, 24 год.).

Значення ІВ становило 750 кПа, TSW 33,2 % і ABS (24 год.) становило 97,1 %.

Приклад 11: Деревно-стружкову плиту виготовляли спочатку змішуванням 864 г деревної стружки, що має вологовміст 2 масових %, з 28 г водного розчину, що включає 11 масових % ацетоацетильованого полівінілового спирту (AAPVA), і потім підмішуванням в 285 г клейової композиції, одержаної за Прикладом 1. Стружкову суміш формували в лист 30×30 см і пресували при 185 °С протягом трьох хвилин в плиту товщиною 16 мм. Послідовність прикладання тиску являла собою: 160 кг/см² протягом 30 с, 40 кг/см² протягом 2,5 хв. і відсутність тиску протягом останніх 30 с.

Значення ІВ становило 970 кПа, TSW 29,1 % і ABS (24 год.) становило 98,2 %.