



УКРАЇНА

(19) UA (11) 95791 (13) C2

(51) МПК (2011.01)  
C08K 5/06 (2006.01)  
C08K 5/07 (2006.01)  
C08K 5/21 (2006.01)  
C08K 5/357 (2006.01)  
C09J 129/00  
B27N 3/06 (2006.01)  
C08L 97/00  
C09J 103/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) ОТВЕРДЖУВАНА ВОДНА КОМПОЗИЦІЯ ДЛЯ ЗВ'ЯЗУВАННЯ ЛІГНОЦЕЛЮЛОЗНОГО МАТЕРІАЛУ, КОМПОЗИЦІЙНИЙ ПРОДУКТ, ЯКИЙ ВКЛЮЧАЄ ЛІГНОЦЕЛЮЛОЗНИЙ МАТЕРІАЛ, ТА СПОСІБ УТВОРЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО ПРОДУКТУ

1

2

(21) а200810280  
(22) 11.01.2007  
(24) 12.09.2011  
(86) PCT/US2007/000655, 11.01.2007  
(31) 60/758,212  
(32) 12.01.2006  
(33) US  
(46) 12.09.2011, Бюл.№ 17, 2011 р.  
(72) ПІСАНОВА ЄЛЕНА, СА, МАНДАЛ ХУМАЮН, US  
(73) ДАЙНЕА ОЙ, FI  
(56) US, 6730718, B1, 04.05.2004  
EP, 0686682, A1, 13.12.1995  
US, 4455416, A, 19.06.1984  
DE, 19636510, A1, 12.03.1998  
FR, 2844802, A1, 26.03.2004  
FR, 2596404, A1, 02.10.1987  
(57) 1. Отверджувана водна композиція для зв'язування лігноцелюлозного матеріалу, яка включає:  
(а) полівініловий спирт та  
(б) поліфункціональний зшивальний агент, який є захищеним гліоксалем, де масове відношення (а):(б) становить від 95:5 до приблизно 10:90, причому захищений гліоксаль є гліоксалем, захищеним щонайменше однією групою, вибраною із групи, що включає сечовину та нециклічну сечовину, та полівініловий спирт є гідролізованим на від 70 мол. % до 98 мол. %, і присутнім в концентрації від 35 мас. % до 65 мас. %, де мас. % засновано на масі твердих речовин в отверджуваній водній композиції.  
2. Отверджувана водна композиція за п. 1, де полівініловий спирт має в'язкість до 10 сантипуаз в 4 % водному розчині при вимірюванні з використанням віскозиметра Брукфільда при 20 °С.

3. Отверджувана водна композиція за п. 1, де полівініловий спирт має середньочислову молекулярну масу в діапазоні від 7000 до 23000.  
4. Отверджувана водна композиція за п. 1, де поліфункціональний зшивальний агент є присутнім у концентрації від 15 % мас. до 75 % мас., ґрунтуючись на масі твердих речовин в отверджуваній водній композиції.  
5. Отверджувана водна композиція за п. 4, де рН має значення в діапазоні від приблизно 2,5 до приблизно 6,0.  
6. Отверджувана водна композиція за п. 1, яка додатково включає каталізатор, вибраний з групи, що включає хлорид амонію, сульфат амонію, фосфорну кислоту, п-толуолсульфонову кислоту та їх суміші.  
7. Композиційний продукт, який включає лігноцелюлозний матеріал і отверджуваний клей, де отверджуваний клей одержують в ході отвердіння водної композиції, яка включає:  
(а) полівініловий спирт,  
(б) поліфункціональний зшивальний агент, який є захищеним гліоксалем, де масове відношення (а):(б) становить від 95:5 до приблизно 10:90, і де лігноцелюлозний матеріал є фанерою, волокнистою деревостружковою плитою, деревоволокнистою плитою середньої густини або плитою з орієнтованими волокнами, причому захищеним гліоксалем є гліоксаль, захищений щонайменше однією групою, вибраною з групи, що включає сечовину і нециклічну сечовину, і полівініловий спирт є гідролізованим на від 70 мол. % до 98 мол. %, і присутнім в концентрації від 35 мас. % до 65 мас. %, де мас. % заснований на масі твердих речовин в отверджуваній водній композиції.

(19) UA (11) 95791 (13) C2

8. Композиційний продукт за п. 7, де лігноцелюлозний матеріал є фанерою.

9. Композиційний продукт за п. 7, де лігноцелюлозний матеріал є волокнистою деревостружковою плитою, деревоволокнистою плитою середньої густини або плитою з орієнтованими волокнами.

10. Композиційний продукт за п. 7, який додатково включає каталізатор, вибраний з групи, що включає хлорид амонію, сульфат амонію, фосфорну кислоту, п-толуолсульфонову кислоту та їх сумішей.

11. Спосіб утворення композиційного продукту, який включає нанесення на лігноцелюлозний матеріал отверджуваної водної композиції і її отвердіння з утворенням композиційного продукту, де отверджувана водна композиція включає:

(а) полівініловий спирт;

(б) поліфункціональний зшивальний агент, який є захищеним гліюксалем, де масове відношення (а):(б) становить від 95:5 до приблизно 10:90,

і де лігноцелюлозний матеріал є фанерою, волокнистою деревостружковою плитою, деревоволок-

нистою плитою середньої густини або плитою з орієнтованими волокнами, причому захищеним гліюксалем є гліюксаль, захищений щонайменше однією групою, вибраною з групи, що включає сечовину і нециклічну сечовину, і

полівініловий спирт є гідролізованим на від 70 мол. % до 98 мол. %, і присутнім в концентрації від 35 мас. % до 65 мас. %, де мас. % заснований на масі твердих речовин в отверджуваній водній композиції.

12. Спосіб за п. 11, де лігноцелюлозний матеріал є фанерою.

13. Спосіб за п. 11, де лігноцелюлозний матеріал є волокнистою деревостружковою плитою, деревоволокнистою плитою середньої густини або плитою з орієнтованими волокнами.

14. Спосіб за п. 11, який додатково включає каталізатор, вибраний з групи, що включає хлорид амонію, сульфат амонію, фосфорну кислоту, п-толуолсульфонову кислоту і їх суміш.

Дана заявка, що не є попередньою, претендує на пріоритет винаходу згідно 35 Зводу законів США (U.S.C.) § 119(e) відповідно до попередньої заявки на патент США № 60/758212, поданої 12 січня 2006 року, зміст якої включений в даний опис повністю шляхом посилання на неї.

Даний винахід стосується термореактивних (термоотверджуваних) самозшивних безформальдегідних (тобто таких, що не містять формальдегіду) смол, способу одержання зазначених смол та їхнього застосування як зв'язуючих речовин для виробів з деревини.

Сечовиноформальдегідні (СФ) смоли широко застосовуються як зв'язуюча речовина для лігноцелюлозного матеріалу. Ці основані на формальдегіді смоли є недорогими, безбарвними і здатні швидко стверджуватися із утворенням твердого полімеру, у такий спосіб надаючи кінцевому продукту чудових фізичних властивостей.

Серйозним недоліком зв'язаних СФ смолою виробів з деревини є те, що вони повільно виділяють формальдегід у навколишнє середовище. З міркувань екології, здоров'я та законодавчого регулювання, що стосуються виділення формальдегіду з деревних виробів, залишається існувати потреба в альтернативних зв'язуючих речовинах, що не містять формальдегіду.

Ряд композицій, що не містять формальдегіду, були розроблені для застосування як зв'язуюча речовина для створення виробів з деревини.

У патенті США № 4395504 описане застосування зв'язуючої системи, що не містить формальдегіду, одержаної в ході реакції циклосечовини із гліюксалем, для виготовлення деревностружкової плити. Однак подібна система демонструє досить повільне отвердіння та потребує низького рН для отвердіння.

У патенті США № 5059488 показана перевага глутарового альдегіду в порівнянні із гліюксалем при використанні в реакції із циклосечовиною. Па-

тент розкриває застосування глутаральдегід-етилкарбамідних смол для виготовлення панелей з деревини. Показано, що дана смола твердіє швидше, ніж гліюксаль-етилкарбамідна смола, і отвердіння можна проводити при відносно високому рН. Однак основані на глутаровому альдегіді смоли є досить дорогими.

У патенті США № 4692478 описана зв'язуюча речовина, що не містить формальдегіду, для деревностружкової плити та фанери, одержана з вуглеводного вихідного матеріалу. Спосіб включає гідроліз вуглеводу під дією неорганічної кислоти, а потім нейтралізацію смоли під дією аміаку. Хоча вихідні матеріали є дешевими та поновлюваними, реакцію слід проводити при дуже низькому рН (близько 0,5) і високому тиску.

У патенті США № 6822042 також розкриті застосування вуглеводного матеріалу (кукурудзяної патоки) для одержання недорогого клею для деревини. Переваги цієї зв'язуючої речовини включають сильне зчеплення, низьку вартість і поновлюваний вихідний матеріал. Однак недоліком є застосування ізоціанату як зшивального агента для цієї композиції. Токсичність ізоціанатів робить їх небажаними для виготовлення виробів з деревини.

У патенті США № 6599455 описана зв'язуюча речовина, що не містить формальдегіду, для виготовлення деревностружкової плити, що містить стверджені термопластичні співполімери та зшивальні агенти, вибрані з епоксидних смол, ізоціанату, N-метилолу та етиленкарбонатних сполук. Подібні композиції забезпечують гарну міцність і водостійкість при отвердінні, однак вони є досить дорогими.

У патенті США № 6348530 описана зв'язуюча речовина, що не містить формальдегіду, для виготовлення предметів з деревини певної форми, яка містить суміш гідроксіалкілованих поліамінів і полікарбонових кислот. Одержати дану зв'язуючу ре-

човину досить складно, і ця композиція є досить дорогою.

У патенті США № 6730718 описаний водний дисперсійний клей, придатний для зв'язування пористих субстратів, таких як деревні панелі. Ця зв'язуюча речовина включає суміш двох полімерів: один є полівініловим ефіром, і другий є полімерним захисним колоїдом, таким як полівініловий спирт. Похідні поліфункціональних альдегідів, такі як гліоксаль і глутаровий альдегід, застосовуються як зшивальні агенти. Розчин зв'язуючої речовини краще містить щонайменше один каталізатор або прискорювач отвердіння, такий як хлорид алюмінію. Зв'язуюча речовина застосовується як стверджуваний у холодний спосіб клей для деревини, використовуваний з обох боків. Кінцевий продукт показує гарну міцність і водонепроникність.

Незважаючи на ці описи, існує зростаюча потреба в нових водних композиціях, що не містять формальдегіду, придатних для застосування як зв'язуюча речовина для виробів з деревини, таких як фанера або деревностружкова плита. Бажано, щоб подібні стверджені композиції містили відносно велику кількість нелетких речовин і в той же час були стійкими, швидко стверджуваними та не виділяли ніяких отруйних газів при отвердінні та згодом.

Згідно з даним винаходом запропонована стверджувана водна композиція, яка включає: (а) полімер, що містить гідроксильні групи; (б) поліфункціональний зшивальний агент, який є, щонайменше, одним агентом, вибраним із групи, що складається з поліфункціонального альдегіду та його похідного, і, необов'язково, (в) каталізатор; де масове відношення (а) : (б) складає від 95:5 до приблизно 10:90.

Також відповідно до винаходу запропоноване застосування вищезгаданої композиції як клею для зв'язування лігноцелюлозного матеріалу, наприклад, для виготовлення волокнистої деревностружкової плити, деревноволокнистої плити середньої густини, плити з орієнтованими волокнами і т.п.

Одна форма здійснення винаходу є стверджуваною водною композицією, яка включає: (а) полімер, що містить гідроксильні групи; (б) поліфункціональний зшивальний агент, який є, щонайменше, одним агентом, вибраним із групи, що складається з поліфункціонального альдегіду та його похідного, і, необов'язково, (в) каталізатор; де масове відношення (а) : (б) становить від 95:5 до приблизно 10:90. Краще масове відношення (а) : (б) становить від 90:10 до 25:75, і найкраще масове відношення (а) : (б) становить від 75:25 до 40:60.

Інша форма здійснення винаходу є стверджуваною водною композицією, яка складається по суті з: (а) полімеру, що містить гідроксильні групи; (б) поліфункціонального зшивального агента, який є, щонайменше, одним агентом, вибраним із групи, що складається з поліфункціонального альдегіду та його похідного, і, необов'язково, (в) каталізатора; де масове відношення (а) : (б) становить від 95:5 до приблизно 10:90. Тут перехідний вираз «складається по суті з» означає, що композиція може містити додаткові компоненти за умови, що

додаткові компоненти істотно не впливають (позитивно чи негативно) на властивості композиції як зв'язуючої речовини для виробів з деревини.

Ще одна форма здійснення винаходу є композиційним продуктом, який включає лігноцелюлозний матеріал і стверджену водну композицію, де стверджувана водна композиція включає: (а) полімер, що містить гідроксильні групи; (б) поліфункціональний зшивальний агент, який є, щонайменше, одним агентом, вибраним із групи, що складається з поліфункціонального альдегіду та його похідного, і, необов'язково, (в) каталізатор; де масове відношення (а) : (б) становить від 95:5 до приблизно 10:90. Лігноцелюлозний матеріал є фанерою, волокнистою деревностружковою плитою, деревноволокнистою плитою середньої густини або плитою з орієнтованими волокнами.

Інша форма здійснення винаходу є способом утворення композиційного продукту, відповідно до якого на лігноцелюлозний матеріал наносять стверджену водну композицію. Концентрація, при якій стверджену водну композицію наносять на лігноцелюлозний матеріал, залежить від типу нанесення.

Після того, як стверджену водну композицію нанесли на лігноцелюлозний матеріал, продукт краще нагрівають щонайменше до 90 °C для отвердіння. Ще краще, продукт нагрівають щонайменше до 105 °C. Звичайно продукт пресують у процесі отвердіння. Прикладений тиск залежить від типу виготовленого виробу. Потім продукт, підданий термообробці, охолоджують до кімнатної температури, при якій стверджувана композиція показує значну міцність зв'язування.

Концентрація полімеру, що містить гідроксильні групи, (а) в ствердженій водній композиції становить щонайменше 10 % мас. Краще, концентрація становить від 25 % мас. до 80 % мас. Найкраще діапазон концентрацій становить від 35 % мас. до 65 % мас, де % мас. ґрунтуються на масі твердих речовин в ствердженій водній композиції.

Концентрація поліфункціонального зшивального агента (б) в ствердженій водній композиції становить щонайменше 5 % мас. Краще, концентрація становить від 15 % мас. до 75 % мас. Найкраще, діапазон концентрацій становить від 25 % мас. до 65 % мас, де % мас. ґрунтуються на масі твердих речовин в ствердженій водній композиції. Полімери, що містять гідроксильні групи, придатні в даному винаході, включають полівініловий спирт (ЛВС) і співполімери вінілового спирту з вінілацетатом або іншими мономерами, такими як, наприклад, вінілові ефіри. Інша група полімерів, що містять гідроксильні групи, включає полісахариди, одержані з поновлюваних джерел, таких як рослинний крохмаль, кукурудзяний крохмаль або кукурудзяна патока.

В одній формі здійснення винаходу ПВС застосовується як полімер, що містить гідроксильні групи. Краще, ПВС має в'язкість до 10 сантипуаз в 4 % мас. водному розчині при 20 °C. Ще краще, ПВС має в'язкість від 3,5 до 7,0 сП, і найкраще, ПВС має в'язкість від 4,5 до 6,0 сП. В'язкість вимірюють, використовуючи віскозиметр Брукфільда

при 25 °С. Краще, ПВС має середньочислову молекулярну масу до 85000. Ще краще, ПВС має середньочислову молекулярну масу від 5000 до 55000, і найкраще, ПВС має середньочислову молекулярну масу від більше 7000 до 23000.

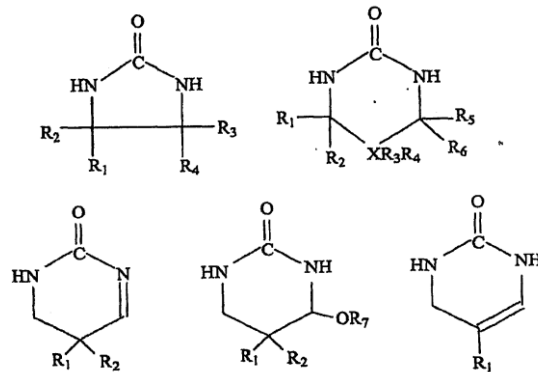
У ще одній формі здійснення винаходу ПВС є частково гідролізованим полівінілацетатом або є співполімером вінілового спирту та вінілацетату. Повністю гідролізовані сорти ПВС, тобто гідролізовані щонайменше на 98 % мол., надають кінцевому продукту високої міцності на розрив. Однак ці повністю гідролізовані сорти характеризуються високою в'язкістю водних розчинів. Краще, гідролізовано від 70 % мол. до 98 % мол. ПВС. Ще краще - гідролізовано від 80 % мол. до 90 % мол. ПВС.

Як зшивальні агенти полімерів, що містять гідроксильні групи, в даному винаході використовуються поліфункціональні альдегіди. Ці поліфункціональні альдегіди мають щонайменше дві альдегідні групи, здатні взаємодіяти зі спиртовими групами на полімерному ланцюзі, і краще є неполімерними. Краще, неполімерний поліфункціональний альдегід є щонайменше одним альдегідом, вибраним із групи, що складається із гліоксалу, малонового альдегіду, бурштинового альдегіду, глутарового альдегіду, 2-гідроксиглутарового альдегіду, β-метилглутарового альдегіду, пімелінового альдегіду, коркового альдегіду, малеїнового альдегіду, фумарового альдегіду, себацінового альдегіду, фталевого альдегіду, ізофталевого альдегіду, терефталевого альдегіду та заміщених по кільцю ароматичних альдегідів. Найкраще, щоб неполімерний поліфункціональний альдегід був щонайменше одним із гліоксалу, глутарового альдегіду або діальдегідного крохмалю. Поліфункціональні альдегіди можуть бути ефективними зшивальними агентами для сполук, що містять гідроксильні групи. Однак, недоліком такої високої активності може бути низька стабільність зв'язуючої речовини внаслідок реакцій поліфункціонального альдегіду з іншими компонентами композиції перед отвердінням. Щоб запобігти цим небажаним реакціям, можна використовувати похідне поліфункціонального альдегіду, тобто поліфункціональний альдегід можна захистити в ході реакції блокуючого агента з більшістю або з усіма альдегідними групами поліфункціонального альдегіду перед додаванням до композиції, як було описано в патентах US 4695606, 4625029 і 4656296, які усі включені в даний опис повністю шляхом посилання на них. Блокуючий агент перешкоджає взаємодії поліфункціонального альдегіду з іншими компонентами перед додаванням каталізатора та нанесенням на субстрат. В цьому відношенні краще, щоб поліфункціональний альдегід додавали до полімеру, що містить гідроксильні групи, у захищеній формі.

Придатні блокуючі агенти включають N, S і O-нуклеофіли, здатні утворювати продукти приєднання (аддукти) з альдегідною групою. Прикладами N-нуклеофілів є сечовина, заміщені нециклічні сечовини (такі як лінійні сечовини, подібні диметилсечовині, або розгалужені сечовини, такі як діізопропілсечовина), різні циклосечовини, карбамати (такі як ізопропіл- або метилкарбамат), а також

аліфатичні аміни та аміді. Придатними S-нуклеофілами є бісульфіт натрію або бісульфіт калію. Прикладами придатних O-нуклеофілів є аліфатичні моноспирти, гліколі та поліолі (тобто такі, що містять щонайменше три гідроксильні групи). Поліол може бути будь-яким з великої розмаїтості речовин, включаючи, без обмеження, етиленгліколь, діетиленгліколь, поліетиленгліколі, що мають формулу  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ , де n має значення від 1 до приблизно 50, та подібні, і їхні суміші. Коли блокуючий агент є O-нуклеофілом, O-нуклеофіл відрізняється від «полімеру, що містить гідроксильні групи», за даним винаходом. Краще, застосовувати один тип захищеного альдегіду. Тут термін «неполімерний» означає, що якщо поліфункціональний альдегід утворений в ході реакції полімеризації, то поліфункціональний альдегід має молекулярну масу не більше молекулярної маси, що стосується олігомерів. Краще, поліфункціональний альдегід має молекулярну масу менше 400 г/моль. Найкраще, поліфункціональний альдегід має молекулярну масу менше 250 г/моль.

Кращі циклосечовини є такими:



де  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  і  $R_6$  можуть бути однакови або різними, і кожний може позначати H, OH, COOH, R, OR або COOR, де R є алкілом або заміщеною алкільною групою, що має від 1 до 4 атомів вуглецю;  $R_7$  може позначати H або поліольну групу, таку як  $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CO})_b\text{H}$ , де b дорівнює 0-10,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_c\text{H}$ , де c дорівнює 0-10 і т.п.; і X може позначати C, O або N; коли X позначає O, то кожний з  $R_3$  і  $R_4$  дорівнює нулю; коли X позначає N, то  $R_3$  або  $R_4$  дорівнює нулю.

Характерні приклади подібних сполук включають, без обмеження, етиленсечовину, пропіленсечовину, сечовину, тетрагідро-5-(2-гідроксиетил)-1,3,5-триазин-2-он, 4,5-дигідрокси-2-імідазолідон, 4,5-диметокси-2-імідазолідон, 4-метилетилетилсечовину, 4-етилетилетилсечовину, 4,5-диметилетилетилсечовину, 4-гідрокси-5-метилпропіленсечовину, 4-метокси-5-метилпропіленсечовину, 4-гідрокси-5,5-диметилпропіленсечовину, 4-метокси-5,5-диметилпропіленсечовину, тетрагідро-5-(етил)-1,3,5-триазин-2-он, тетрагідро-5-(пропіл)-1,3,5-триазин-2-он, тетрагідро-5-(бутил)-1,3,5-триазин-2-он, дагідро-5-метил-2(1H,3H)піримідинон, дигідро-5,5-диметил-2(1H)піримідинон, тетрагідро-4,5-диметил-2(1H)піримідинон, тетрагідро-4-(2-

гідроксіетил)-5,5-диметил-2(1H)піримідинон і т.п., та їхні суміші.

Серед циклосечовин, придатних для застосування при одержанні, конденсати є тетрагідропіримідинонами, які одержують із сечовини, формальдегіду, альдегіду, що має щонайменше два вуглецевих атоми та щонайменше один а протон, каталітичної кількості кислоти та розчинника.

Як блокуючий агент можна застосовувати інші придатні поліолі (тобто такі, що містять щонайменше три гідроксильних групи), такі як гліцерин (для одержання

2,3-дигідрокси-5-гідроксиметилдіоксану), а також неалкіловані або частково алкіловані полімерні гліколі, одержані із гліюксалу, такі як полі(N-1',2'-дигідроксіетилетиленсечовина), декстрини, гліцерилмоностеарат, аскорбінова кислота, ериторбова кислота, сорбінова кислота, аскорбілпальмітат, аскорбат кальцію, сорбат кальцію, сорбат калію, аскорбат натрію, сорбат натрію, моногліцериди харчових жирів або масел, або харчових жиротвірних кислот, інозит, тартрат натрію, тартрат натрію-калію, моногліцеридовий складний ефір капрінової кислоти, моногліцерид сорбози та лимонної кислоти, полівініловий спирт,  $\alpha$ -D-метилглюкозид, сорбіт, декстроза та їхні суміші.

Як відзначено вище, краще, щоб поліфункціональний альдегід додавали до полімеру, що містить гідроксильні групи, у захищеній формі. Тому краще до клейової композиції відповідно до винаходу по суті не додають вільної аміносполуки.

Захищені поліфункціональні альдегіди краще мають необмежену здатність змішуватися з водою та є стійкими до гелеутворення протягом щонайменше одного місяця.

Краще, блокуючий агент є сечовиною або циклосечовиною, тому що утворювані захищені гліюксалеві смоли є дуже стійкими, що гарантує тривалий термін зберігання отверджуваної водної композиції, що не містить формальдегіду, відповідно до даного винаходу.

В одній з форм здійснення винаходу стверджену водну композицію, що не містить формальдегіду, відповідно до даного винаходу можна нейтралізувати основою. А саме, добавки, що регулюють рН, такі як гідроксид амонію, гідроксид натрію, поліетиленімін (PEI) і гідроксид калію, додають до розчину, що містить зшивальний агент, щоб підвищити рН розчину зшивального агента, перед додаванням розчину зшивального агента, до полімеру, який містить гідроксильні групи. Кращий рН розчину зшивального агента, що додається до полімеру, який містить гідроксильні групи, становить від приблизно 1,5 до приблизно 7,5, ще краще, перебуває в діапазоні від приблизно 4,0 до приблизно 7,0, причому діапазон приблизно від 4,5 до 5,5 є найкращим.

В іншій формі здійснення винаходу отверджувана водна композиція, що не містить формальдегіду, відповідно до даного винаходу може включати прискорювачі отвердіння (каталізатори). Каталізатор згідно із даним винаходом вибраний із групи, що складається з кислот Льюїса, таких як хлорид амонію, сульфат амонію, сульфат алюмінію, хлорид алюмінію, нітрат алюмінію, і кислот

Бренстеда, таких як п-толуолсульфонова кислота, фосфорна кислота, та їхніх сумішей. Краще, каталізатор додають у концентрації щонайменше 0,25 % мас. Ще краще, каталізатор додають у концентрації від 0,5 % мас. до 5 % мас. % мас. ґрунтується на кількості полімеру, що містить гідроксильні групи, і поліфункціонального альдегіду.

У ще одній формі здійснення винаходу отверджувана водна композиція включає інші компоненти, наприклад, емульгатори, пластифікатори, піногасники, бактерициди, протимікотичні речовини, включаючи, наприклад фунгіциди (протигрибкові речовини) і засоби проти цвілі, агенти, що сприяють злипанню, барвники, воски, антиоксиданти, інгібітори корозії, наповнювачі та сухі розріджувачі (такі як наповнювачі, що складаються з протеїнокрахмальних компонентів), та їхні комбінації. Ці компоненти та їхні робочі концентрації відомі в даній області. Можна використовувати полідентатні ліганди / комплексоутворювачі, але краще, щоб клейова композиція не включала полідентатні ліганди / комплексоутворювачі.

Наповнювачі додають для регулювання (збільшення) в'язкості клею. Краще, як наповнювач використовувати крохмаль. Ще краще застосовувати пшеничне борошно, соєве борошно або комбінації різних видів борошна. Хоча можна використовувати неорганічні наповнювачі (такі як кремнезем або глина), краще, щоб отверджувана водна композиція не містила неорганічних наповнювачів.

Сухі розріджувачі краще є борошном з горіхової шкарлупи. Ще краще застосовувати борошно зі шкарлупи волоського горіха, борошно зі шкарлупи горіха пекан, борошно зі шкарлупи кокосового горіха, або можна використовувати суміші різних видів борошна з горіхової шкарлупи.

Вміст твердих речовин (також згадуваний тут як «відсоток нелетких речовин») клейової композиції згідно із даним винаходом краще становить від 30 % мас. до 55 % мас, особливо краще, від 35 % мас. до 50 % мас.

Стверджену водну композицію відповідно до винаходу можна застосовувати як клеї для лігноцелюлозних субстратів, таких як деревина. Однією конкретною областю застосування є склеювання фанери. Більш конкретні застосування є зв'язуючими речовинами для деревностружкових плит і деревноволокнистих плит середньої густини; клеями для підлог, стін та стелі; зв'язуючими речовинами для текстильних і нетканих виробів.

Слід підкреслити, що клеї згідно із даним винаходом краще є системами, які також не містять ізоціанату та в істотному ступеню не містять формальдегіду.

Опис прикладів здійснення винаходу

Середньочислову молекулярну масу полімерів вимірювали за допомогою ГПХ (гель-проникної хроматографії), використовуючи полістирольні стандарти.

Приклад 1

Контрольний

Розчин ПВС одержували, додаючи достатню кількість твердого ПВС (Celvol 502 від Celanese, гідролізованого на 88,5 %) до води з утворенням

35 % мас. розчину. Суміш перемішували при 80 °C до повного розчинення і потім охолоджували до кімнатної температури. 100 грам розчину ПВС змішували з 31 грамом 40 % мас. гліюксалью. Кінцева композиція була прозорою, гомогенною та мала необмежену змішуваність із водою. Однак вона перетворювалася на гель протягом 10 хвилин при кімнатній температурі. Даний приклад показує, що незахищений гліюксаль неможливо використовувати з | концентрованими розчинами ПВС.

#### Приклад 2

Одержання захищеного гліюксалью (1)

Конденсат сечовина - гліюксаль (СГ-1; молярне відношення 1:3)

В однілітрову тригорлу колбу, обладнану механічною мішалкою, зворотним холодильником і термометром, поміщали 225 грам гліюксалью (40 % мас.) і 30,0 грам сечовини. Слабо нагрівали при постійному перемішуванні і температуру поступово збільшували до 45 °C. Через 15 хвилин одержували гомогенний розчин. Конденсовану суміш залишали при постійній температурі 45 °C, безупинно перемішуючи, протягом ще 4,5 годин. Наприкінці цього періоду рН розчину становив 2,1. Конденсовану суміш охолоджували до 25 °C і рН доводили до 6,9 за допомогою 50 % гідроксиду натрію. Одержаний в результаті продукт (СГ-1), безбарвна прозора рідина, містив 47 % мас. твердих речовин і мав в'язкість 270 сП. Композиція була стійкою протягом щонайменше 3 місяців.

#### Приклад 3

Одержання захищеного гліюксалью (2)

Конденсат сечовина - гліюксаль (СГ-2; молярне відношення 1:2)

Процедуру Прикладу 2 повторювали за винятком того, що використовували 150 грам гліюксалью (40 % мас.) і 30,0 г сечовини. Наприкінці одержання смоли нейтралізували за допомогою 50 % гідроксиду натрію і потім концентрували, видаляючи воду під вакуумом при 50 °C. Одержаний в результаті продукт (СГ-2) був прозорою безбарвною рідиною з 63 % мас. твердих речовин, рН = 6,3, і в'язкістю 960 сП. Композиція була стійкою щонайменше протягом 3 місяців.

#### Приклад 4

Одержання захищеного гліюксалью (3)

Конденсат сечовина - гліюксаль (СГ-3; молярне відношення 1:2)

Процедуру Прикладу 3 повторювали за винятком того, що наприкінці одержання смоли нейтралізували, повільно додаючи 50 % поліетиленімін (PEI від Aldrich, M<sub>n</sub>=423). Одержаний в результаті продукт (СГ-3) був прозорою темно-жовтою рідиною з 56 % мас. твердих речовин, рН = 6,2, і в'язкістю 460 сП. Композиція була стійкою щонайменше протягом 3 місяців.

#### Приклад 5

400 грам 35 % мас. водного розчину ПВС (Celvol 502 від Celanese, гідролізованого на 88,5 %) змішували при кімнатній температурі з 60 грамами конденсату СГ-1 (Приклад 2) у відношенні 5:1 (по масі твердих речовин). Композиція смоли мала рН = 6,5, 36 % твердих речовин і в'язкість 2170 сП.

#### Приклад 6

100 грам 35 % мас. водного розчину ПВС (Celvol 502 від Celanese, гідролізованого на 88,5 %) змішували при кімнатній температурі з 372 грамами конденсату СГ-1 (Приклад 2) у відношенні 1:5 (по масі твердих речовин). Композиція смоли мала рН = 6,3, 44 % твердих речовин і в'язкість 370 сП.

#### Приклад 7

38 грам твердого ПВС (Celvol 502 від Celanese, гідролізованого на 88,5 %) додавали до 212 грамів води, перемішували при 80 °C до повного розчинення і потім охолоджували до 50 °C. 104 грама кукурудзяного крохмалю повільно додавали при постійному перемішуванні. Потім температуру збільшували до 65 °C, завись перемішували протягом 10 минут і потім охолоджували до 25 °C 225 грам СГ-2 (Приклад 3) додавали до суспензії та композицію перемішували при 25 °C протягом 10 хвилин. Кінцева композиція мала рН = 5,7, 49 % твердих речовин і в'язкість 1450 сП.

#### Приклад 8

До 276 грамів композиції Прикладу 7 додавали 24 грама полі(вінілацетату) (VINAC DPN 217 від Air Products and Chemicals Inc). Суміш перемішували при 25 °C протягом 10 хвилин. Кінцева композиція мала рН = 5,7, 49 % твердих речовин і в'язкість 1460 сП.

#### Приклад 9

Процедуру 7 повторювали за винятком того, що використовували СГ-3 (Приклад 4) замість СГ-2. Кінцева композиція мала рН = 5,6, 47 % твердих речовин і в'язкість 1150 сП.

#### Приклад 10

До 279 грамів композиції Прикладу 9 додавали 21 грам полі(вінілацетату). Суміш перемішували при 25 °C протягом 10 хвилин. Кінцева композиція мала рН = 5,6, 47 % твердих речовин і в'язкість 1160 сП.

#### Приклад 11

Одержання та тестування 3-шарових 3/8" панелей з дугласової ялиці

Звичайні клеючі суміші для фанери із твердої деревини містять каталізатор і агент для регулювання в'язкості. Композиції смоли змішували із пшеничним борошном Dugam, поки в'язкість не досягала приблизно 4000 сП при 22 °C. В кожену композицію додавали 2 % мас. каталізатора (нітрату алюмінію або нітрату амонію). Одержану в результаті суміш добре перемішували. При звичайному циклі час між змішуванням клею і його нанесенням на субстрат становив 30 хвилин.

Клейову суміш наносили на 12" x 12" x 1/8" фанеру з тополі з витратою 20 г на квадратний фут. Це відповідає витраті 90 фунтів на 1000 фут<sup>2</sup> подвійного клейового шару (MDGL), що є характерним для виробництва фанери з листяних порід деревини.

Зібрані фанери поміщали під прес при 235 °F і спресовували під тиском приблизно 150 psi (фунтів на квадратний дюйм) протягом 5 хвилин. Відзначимо, що панелі, одержані із цим видом клею, показують погані результати склеювання відразу після преса внаслідок термопластичної природи клею. Поліпшення склеювання спостерігаються,

якщо панель остудити та залишити при температурі навколишнього середовища на всю ніч.

Як контрольну смолу використовували характерну сечовиноформальдегідну (СФ) смолу від Dupon. Міцність на зсув в сухому стані та % дефе-

ктів у деревині вимірювали за допомогою способу ANSI/HPVA HP-1-2004 (Національний американський стандарт для твердої деревини та декоративної багат шарової фанери, 2004). Результати наведені в Таблиці 1.

Таблиця 1

Властивості 3-шарових панелей із твердої деревини / шаруватої деревини

Приклад	Каталізатор	Дефекти в деревині, %	Міцність на зсув в сухому стані, фунтів/дюйм <sup>2</sup>
Контрольний (СФ смола)	NH <sub>4</sub> Cl	83	233
5	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	67	246
6	" "	75	250
7	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	37	257
8	" "	63	342
10	" "	73	380

Ці результати показують, що композиції відповідно до винаходу можна використовувати як клеї для фанери. Приклади 5 і 6 показують, що співвідношення ПВС:СГ можна варіювати в широких межах. Порівняння результатів прикладів 7, 8 та 10 показує, що додавання полі(вінілацетату) приводить до додаткового збільшення міцності зв'язування.

#### Приклад 12

Одержання та тестування композитів із МДФ (деревноволокнистих плит середньої густини)

Деревні волокна (волокно сосни жовтої) змішували зі зв'язуючою композицією, використовуючи лабораторний змішувач із обертовим барабаном. Смоли розпорошували на тирсу, використо-

використовуючи струминний розпилювач при 8,0 % завантаження смоли. Перед розпиленням композиції смоли розбавляли до в'язкості 250-300 сП. Як каталізатор використовували нітрат амонію. Гаряче пресування та отвердіння для дощок МДФ здійснювали у такий саме спосіб, як і для деревностружкових плит. Міцність внутрішніх зв'язків для дощок МДФ вимірювали відповідно до способу тестування ASTM D-1037 (стандарт Американського спілки випробування матеріалів).

Як контрольну смолу використовували характерну меламіносечовиноформальдегідну (МСФ) смолу від Dupon. Результати випробування дощок МДФ наведені нижче в Таблиці 2.

Таблиця 2

Властивості композитів із МДФ

Приклад	Каталізатор, %	Густина, фунт/фут <sup>3</sup>	ВЗ, фунт/дюйм
Контрольний (МСФ смола)	Сульфат амонію, 2 %	43,3	46
9	Нітрат амонію, 2 %	39,3	42

Дані результати показують, що композицію відповідно до винаходу, що не містить формальдегіду, можна застосовувати як клей для застосування в МДФ, забезпечуючи міцність склеювання, порівнянну зі стандартними основаними на формальдегіді клеями.

#### Приклад 13

Одержання та тестування зразків деревностружкових плит Для тестування властивостей клею на деревностружковій плиті деревні стружки змішують зі зв'язуючою композицією, використовуючи лабораторний змішувач із обертовим барабаном. Смоли розпорошують на деревні стружки, використовуючи струминний розпилювач при 6,0 % завантаження смоли. Вміст води в деревній масі підтримують близько 4,2 %. Перед розпиленням композиції смоли розбавляють до в'язкості 250-300 сП. Як каталізатор використовують нітрат амонію.

Гаряче пресування проводять протягом 230 секунд при 340 °F під тиском 500 фунт/дюйм<sup>2</sup>. Час циклу гарячого пресування звичайно є коротким на початку та поступово збільшується, поки не буде досягнуто «повне отвердіння». Повне отвердіння визначається як точка, коли міцність внутрішніх зв'язків (ВЗ) більше не збільшується зі збільшенням часу циклу гарячого пресування. У наступному процесі гарячого пресування дану точку можна встановити, виходячи із щільності тріщин на кінцевих дошках, коли їх виймають з-під преса.

По закінченні кожного циклу гарячого пресування кінцеві дошки охолоджують при температурі та вологості лабораторії. Дощки охолоджують і витримують при цих умовах протягом мінімум 12 годин до тестування. Після витримання дошки обтисують і розрізають на зразки для ВЗ тесту, і зразки перевіряють відповідно до способу тестування ASTM D-1037.

