



(51) МПК
C09J 175/00 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01)
B32B 21/13 (2006.01)
C09J 5/02 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09J 175/00 (2018.01); *C08G 18/10* (2018.01); *B32B 7/12* (2018.01); *B32B 21/13* (2018.01); *C09J 5/02* (2018.01)

(21)(22) Заявка: 2015126548, 03.12.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.12.2013

Дата регистрации:
06.03.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
04.12.2012 EP 12195541.3;
15.08.2013 US 61/866,103

(43) Дата публикации заявки: 13.01.2017 Бюл. № 2

(45) Опубликовано: 06.03.2018 Бюл. № 7

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 06.07.2015

(86) Заявка РСТ:
EP 2013/075424 (03.12.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2014/086797 (12.06.2014)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО
"Юридическая фирма Городисский и Партнеры"

(72) Автор(ы):

АМЕН-ЧЕН Карлос (СН),
ГАБРИЭЛЬ Йозеф (СН),
СВИЦКОВСКИЙ Франк (US),
ДОУЛЕН Питер (US)

(73) Патентообладатель(и):

ХЕНКЕЛЬ АГ УНД КО. КГАА (DE),
ХЕНКЕЛЬ АйПи ЭНД ХОЛДИНГ ГМБХ
(DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: WO 2007095670 A1, 30.08.2007. EP
2511346 A1, 17.10.2012. US 5543487 A1,
06.08.1996. WO 03093385 A2, 13.11.2003.
HSIEN CHIEN-TE et al. "Sliding behavior of
oil droplets on nanosphere stacking layers with
different surface textures", Applied Surface
Science, vol. 256, no. 23, 2010, p. 7254. RU
2459850 C2, 27.08.2012.

(54) КЛЕЕВАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ КОМПОЗИТОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к клеевой системе, подходящей для использования при получении лигноцеллюлозных композитов. Клеевая система содержит: а) водную грунтовочную композицию, характеризующуюся значением рН в диапазоне от 6 до 8; и б) полиуретановую клеевую композицию, где грунтовочная композиция содержит: от 0 до 25 мас.% при расчете на массу композиции полиола, выбираемого из группы, состоящей из растворимых в воде полиолов, диспергируемых в воде полиолов, эмульгируемых

в воде полиолов и их смесей, где упомянутые полиолы имеют молекулярную массу, меньшую чем 5000 дальтонов; и вплоть до 10 мас.% при расчете на массу композиции поверхностно-активного вещества (ПАВ), выбираемого из группы, состоящей из растворимых в воде ПАВ, эмульгируемых в воде ПАВ и их смесей. При этом грунтовочная композиция должна содержать по меньшей мере одного представителя, выбираемого из упомянутого полиола или ПАВ, характеризующегося наличием гидроксильной



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C09J 175/00 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01)
B32B 21/13 (2006.01)
C09J 5/02 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C09J 175/00 (2018.01); C08G 18/10 (2018.01); B32B 7/12 (2018.01); B32B 21/13 (2018.01); C09J 5/02 (2018.01)

(21)(22) Application: **2015126548, 03.12.2013**

(24) Effective date for property rights:
03.12.2013

Registration date:
06.03.2018

Priority:

(30) Convention priority:
04.12.2012 EP 12195541.3;
15.08.2013 US 61/866,103

(43) Application published: **13.01.2017 Bull. № 2**

(45) Date of publication: **06.03.2018 Bull. № 7**

(85) Commencement of national phase: **06.07.2015**

(86) PCT application:
EP 2013/075424 (03.12.2013)

(87) PCT publication:
WO 2014/086797 (12.06.2014)

Mail address:
129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO
"Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

AMEN-CHEN Karlos (CH),
GABRIEL Jozef (CH),
SVITSKOVSKIJ Frank (US),
DOULEN Piter (US)

(73) Proprietor(s):

KHENKEL AG UND KO. KGAA (DE),
KHENKEL AjPi END KHOLDING GMBKH
(DE)

RU 2 646 638 C2

C2 8 3 8 9 6 4 2 RU

(54) **ADHESIVE SYSTEM FOR PREPARING LIGNOCELLULOSIC COMPOSITES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an adhesive system suitable for use in production of lignocellulosic composites. Adhesive system comprises: a) an aqueous primer composition having pH ranging from 6 to 8; and b) a polyurethane adhesive composition, wherein the primer composition comprises: 0 to 25 wt%, by weight of the composition, of polyol selected from a group consisting of water-soluble polyols, water-dispersible polyols, water-emulsifiable polyols and mixtures thereof, wherein said polyols have a molecular weight

less than 5,000 daltons; and, up to 10 wt%, by weight of the composition, of surfactant selected from a group consisting of water-soluble surfactants, water-emulsifiable surfactants and mixtures thereof. Aqueous primer composition must comprise at least one of said polyol or a surfactant having hydroxyl functionality and a molecular weight of less than 5,000 daltons.

EFFECT: primer composition can be used to improve adhesion strength, in particular wet adhesion strength.

16 cl, 15 tbl, 7 ex

Область техники

Изобретение относится к клеевой системе, подходящей для использования при получении лигноцеллюлозных композитов. Говоря более конкретно, изобретение относится к клеевой системе, содержащей грунтовочную композицию, которую
5 используют для обработки поверхности лигноцеллюлозной подложки перед нанесением на нее полиуретановой клеевой композиции.

Уровень техники

Долговечность клеев, предназначенных для деревянных конструкций, тщательно регулируется, например компаниями American National Standards Institute (ANSI); American
10 Society for Testing Materials (ASTM) и Canadian Standards Association (CSA). Полиуретановые клеи должны соответствовать данным регулятивным стандартам в случае необходимости нахождения для них областей применения в качестве клеев в конструкционной деревянной продукции.

Как это продемонстрировано авторами С.В. Vick и Е.А. Okkonen в публикации Strength and Durability of One-Part Polyurethane Adhesive Bonds to Wood, Forest Products Journal, 48
15 (11-12), 1999, pages 71-76, несмотря на сопоставимость прочности адгезии в сухом состоянии для полиуретановых клеев по отношению к древесине с тем, что имеет место для других клеевых химических составов, уровень разрушения древесины после подвергания воздействию влаги зачастую является неудовлетворительным. С учетом
20 того, что такое разрушение древесины представляет собой важное требование, включенное, помимо прочего, в документ Canadian Standard Association Norm CSA 112.9, в отношении клеев для конструкционной древесины, предназначенных для размещения на участках, подверженных внешним воздействиям, недавнее исследование сфокусировалось на улучшении прочности адгезии во влажном состоянии для
25 полиуретановых клеев.

Авторами Custodio et al. в публикации «A Review of Adhesion Promotion Techniques for Solid Timber Substrates», The Journal of Adhesion 84, 2008, pages 502-529, предлагается несколько методик улучшения адгезии для деревянных элементов, в том числе, например,
30 обработки коронным разрядом и пламенем. Однако из практических соображений, по причинам техники безопасности и охраны окружающей среды несколько авторов сконцентрировались на использовании грунтовок, которые применяют для обработки поверхности древесины перед нанесением на нее клеевой композиции.

В публикации международной патентной заявки № WO03/093385 (Huntsman International LLC) описывается необязательное использование раствора для обработки поверхности
35 в целях улучшения адгезии для 1-компонентных (1К) полиуретановых клеев по отношению к сосне болотной и лжетсуге тиссолистной. Данные обработки поверхности могут включать водные растворы, содержащие от 0,05 до 10% (масс.) либо мочевины, либо поливинилового спирта, либо солей додецилбензолсульфоновой кислоты, либо сополимеров этилена с винилацетатом. Несмотря на обнаружение в данном документе
40 демонстрации растворами мочевины хороших результатов на сосне болотной - соответствие нормативам, установленным в документе ASTM D2559 в отношении расслаивания древесины - данные растворы не были эффективными на лжетсуге тиссолистной. Кроме того, как это излагают в данном документе, древесина, для которой проводят обработку поверхности, сначала должна быть обстругана и зашкурена; в
45 отсутствие стадии зашкуривания водные растворы не промотировали достижения прочности адгезии полиуретана в той степени, которая необходима для удовлетворения требованиям к воздействию влаги из документа ASTM D2559. И следует отметить то, что зашкуривание обычно не проводят в заводских масштабах, а также оно не

допускается официальными нормативами для конструкционной деревянной продукции.

В патенте Соединенных Штатов № 5543487 (Vick et al.) описывается аппрет на основе гидроксиметилированного резорцина, в том числе гидроксиметилированный резорцин на формальдегидной основе, в качестве активного ингредиента, что делает возможным развитие коммерческими термоотверждающимися смолами, такими как на основе бисфенола А-эпоксида, фенола-резорцина-формальдегида, эмульсионного полимера-изоцианата, фенола-формальдегида и резорцина-формальдегида, связывания по отношению к широкому спектру древесин, не подвергнутых обработке и подвергнутых обработке антисептиком. Для получения аппрета формальдегид и резорцин вводят в реакцию в мягких щелочных условиях «по месту» в течение от 4 до 6 часов при температуре в диапазоне от 65°F до 85°F (от 18,3°C до 29,4°C) перед нанесением на поверхности древесины при очень высокой степени нанесения в 150 г/м². В целом процесс связывания из данного документа занимает порядка нескольких дней и является чрезмерно медленным для экономичного нанесения на производственной установке. Кроме того, формальдегидный реагент представляет собой известный человеческий канцероген, и его использование делает необходимой конструкцию установки, применяющую меры предосторожности и имеющую высокую стоимость.

Публикация международной патентной заявки № WO2007/095670 (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation) относится к грунтовочной композиции на водной основе, содержащей полиамин - предпочтительно полиэтиленимин, имеющий молекулярную массу в диапазоне от 500 до 3 миллионов - и характеризующейся значением рН, составляющим по меньшей мере 11,5. Документ также относится к способу улучшения связывания древесины с покрытиями, такими как электростатические покрытия, и к клеям, использующим данную грунтовочную композицию. В допускаемых вариантах осуществления из данного документа древесные образцы требовали зашкуривания перед нанесением грунтовки: это проблематично по отмеченным выше причинам и, может быть, еще больше в данном случае, поскольку это двухстадийный способ зашкуривания, состоящий из зашкуривания крупнозернистой шкуркой при использовании сначала крупнозернистой шкурки с номером шкурки 80 и последующего зашкуривания мелкозернистой шкуркой при использовании шкурки с номером шкурки 150. Кроме того, в то время как предел прочности при растяжении в сухом состоянии для образцов, содержащих грунтовку, отчетливо улучшался, цитата не приводит каких-либо результатов в отношении прочности адгезии во влажном состоянии, расслаивания или теплостойкости в соответствии с требованиями стандартов для конструкционного использования.

Таким образом, сохраняется потребность в разработке грунтовочной композиции, которая может быть использована для улучшения прочности адгезии, в частности, прочности адгезии во влажном состоянии, для полиизоцианатной клеевой композиции в клеевой системе, которая не обнаруживает вышеупомянутых недостатков предшествующего уровня техники.

Изложение сущности изобретения

В первом аспекте настоящего изобретения предлагается клеевая система для получения лигноцеллюлозных композитов, содержащая:

- а) водную грунтовочную композицию; и
- б) полиуретановую клеевую композицию,

где упомянутая водная грунтовочная композиция содержит:

вплоть до 10% (масс.), при расчете на массу композиции, поверхностно-активного вещества, выбираемого из группы, состоящей из растворимых в воде поверхностно-

активных веществ, эмульгируемых в воде поверхностно-активных веществ и их смесей;
и

от 0 до 25% (масс.), при расчете на массу композиции, полиола, выбираемого из группы, состоящей из растворимых в воде полиолов, диспергируемых в воде полиолов, эмульгируемых в воде полиолов и их смесей, где упомянутые полиолы имеют молекулярную массу, меньшую чем 5000 дальтонов,

при том условии, что водная грунтовочная композиция должна содержать по меньшей мере одного представителя, выбираемого из упомянутого полиола или поверхностно-активного вещества, характеризующегося наличием гидроксильной функциональности и молекулярной массой, меньшей чем 5000 дальтонов.

В одном конкретном варианте осуществления данной клеевой системы водная грунтовочная композиция содержит: вплоть до 5% (масс.), предпочтительно вплоть до 1% (масс.), при расчете на массу композиции, поверхностно-активного вещества, выбираемого из группы, состоящей из растворимых в воде поверхностно-активных веществ, эмульгируемых в воде поверхностно-активных веществ и их смесей; и вплоть до 20% (масс.), предпочтительно вплоть до 5% (масс.), при расчете на массу композиции, полиола, выбираемого из группы, состоящей из растворимых в воде полиолов, диспергируемых в воде полиолов, эмульгируемых в воде полиолов и их смесей.

В одном дополнительном независимом варианте осуществления клеевой системы полиуретановая клеевая композиция является влагоотверждаемой однокомпонентной полиуретановой клеевой композицией. Данная однокомпонентная полиуретановая клеевая композиция предпочтительно должна содержать: по меньшей мере один форполимер, содержащий свободные группы NCO, при этом упомянутый форполимер может быть получен по меньшей мере из одного компонента А, содержащего соединение, реакционно-способное по отношению к изоцианатам, и по меньшей мере одного компонента В, содержащего изоцианат; от 0 до 40% (масс.), предпочтительно от 0,1 до 30% (масс.), наполнителя; от 0 до 20% (масс.) обычных добавок и вспомогательных веществ; и от 0 до 20% (масс.) активатора.

Следует отметить то, что хорошие результаты получали в клеевой системе, где однокомпонентная полиуретановая клеевая композиция, наносимая после водной грунтовочной композиции, содержит по меньшей мере один форполимер, содержащий свободные группы NCO, который характеризуется: i) уровнем содержания NCO в диапазоне от 5 до 30%, предпочтительно от 10 до 25%, при расчете на массу форполимера; ii) наличием функциональности в диапазоне от 2,0 до 3, предпочтительно от 2,2 до 2,9; и iii) вязкостью при 20°C в диапазоне от 300 до 35000 мПа·с, предпочтительно от 1000 до 10000 мПа·с.

Как это предусматривается, клеевая композиция может содержать более чем один форполимер. В то время как второй или дополнительные форполимеры необязательно должны соответствовать приведенным выше характеристическим признакам от i) до iii), предпочтается, чтобы усредненные свойства форполимеров в действительности соответствовали бы данным характеристикам. Оптимально каждый включенный форполимер должен соответствовать данным характеристикам.

В соответствии со вторым аспектом изобретения предлагается способ получения лигноцеллюлозного связанного изделия, включающий стадии:

- (a) получения по меньшей мере двух лигноцеллюлозных поверхностей;
- (b) получения клеевой системы в соответствии с приведенным выше определением;
- (c) нанесения упомянутой клеевой системы, по меньшей мере, на часть по меньшей мере одной из лигноцеллюлозных поверхностей; и

(d) при введении по меньшей мере одной лигноцеллюлозной поверхности в контакт с другой лигноцеллюлозной поверхностью в условиях, подходящих для использования при получении адгезионной связи между ними.

В одном конкретном варианте осуществления данного способа его стадия с) включает нанесение 5 грунтовочной композиции, по меньшей мере, на часть по меньшей мере одной из лигноцеллюлозных поверхностей; и по истечении периода времени, достигающего вплоть до 15 минут, предпочтительно находящегося в диапазоне от 1 до 5 минут, нанесение упомянутой полиуретановой клеевой композиции на упомянутую часть (части) лигноцеллюлозной поверхности (поверхностей).

10 Нанесение грунтовочной композиции на лигноцеллюлозную поверхность используется при улучшении прочности адгезии, а, говоря конкретно, прочности адгезии во влажном состоянии, для наносимой впоследствии полиуретановой клеевой композиции. Это делает возможным для лигноцеллюлозного изделия, полученного 15 способом, определенным выше, соответствие стандартам, установленным для конструкционной деревянной продукции. В частности, лигноцеллюлозные изделия могут соответствовать требованиям документов European Standard EN 391:2001, Canadian Standard Association (CSA) Standard 112.9 и/или American Society for Testing Materials (ASTM) D2259 или превосходить их.

В одном дополнительном аспекте изобретения предлагается использование в качестве 20 грунтовки в клеевой системе для лигноцеллюлозных материалов водной композиции, содержащей: i) от 0 до 25% (масс.), при расчете на массу композиции, полиола, выбираемого из группы, состоящей из растворимых в воде полиолов, диспергируемых в воде полиолов, эмульгируемых в воде полиолов и их смесей; и ii) вплоть до 10% (масс.), при расчете на массу композиции, поверхностно-активного вещества, выбираемого из 25 группы, состоящей из растворимых в воде поверхностно-активных веществ, эмульгируемых в воде поверхностно-активных веществ и их смесей, при том условии, что водная композиция должна содержать по меньшей мере одного представителя, выбираемого из упомянутого полиола или поверхностно-активного вещества, характеризующегося наличием гидроксильной функциональности и молекулярной 30 массой, меньшей чем 5000 дальтонов. Выбранные растворимые в воде, эмульгируемые в воде или диспергируемые в воде полиолы должны иметь молекулярную массу, меньшую чем 5000 дальтонов.

Определения

В соответствии с использованием в настоящем документе термин EN 391 обозначает 35 документ European Standard EN 391:2001 entitled «Glued laminated timber - Delamination test of glue lines».

В соответствии с использованием в настоящем документе термин CSA 112.9 обозначает документ Canadian Standard Association (CSA) Standard 112.9 entitled «Standard Specification for Evaluation of Adhesives for Structural Wood Products (Exterior Exposure)».

40 В соответствии с использованием в настоящем документе термин ASTM D2559 обозначает документ American Society for Testing Materials ASTM Standard D2559-04 entitled «Standard Specification for Adhesives for Structural Laminated Wood Products for Use Under Exterior (Wet Use) Exposure Conditions».

В соответствии с использованием в настоящем документе термин ASTM D5751 45 обозначает документ American Society for Testing Materials ASTM Standard D5751-99(2012) entitled «Standard Specification for Adhesives Used for Laminate Joints in Nonstructural Lumber Products».

В соответствии с использованием в настоящем документе термин ANSI 405-2008

обозначает документ American National Standards Institute ANSI Standard 405-2008 entitled «Standard for Adhesives for Use in Structural Glued Laminated Timber».

Упоминание термина ГЛБ в настоящем документе относится к рассчитанным значениям ГЛБ. Их рассчитывают в соответствии с методологией публикации W.C. Griffin «Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants», Journal of the Society of Cosmetic Chemists 5 (1954): 249. Для смешанных компонентов значение ГЛБ будет представлять собой средневзвешенную величину из значений ГЛБ для каждого компонента.

В соответствии с использованием в настоящем документе термин «фрагмент, содержащий активный атом водорода» относится к фрагменту, содержащему атом водорода, который вследствие своего местоположения в молекуле демонстрирует значительную активность в соответствии с испытанием Zerewitnoff Test, описанным автором Wohler в публикации Journal of the American Chemical Society, Vol. 49, p. 3181 (1927).

В соответствии с использованием в настоящем документе термин «поверхностно-активное вещество» обозначает соединение, которое при растворении в жидкости уменьшает поверхностное натяжение жидкости, которое уменьшает межфазное поверхностное натяжение между двумя жидкостями или которое уменьшает поверхностное натяжение между жидкостью и твердым веществом. Более часто термин «поверхностно-активное вещество» в соответствии с использованием настоящим документе относится к соединению, которое при растворении в воде уменьшает поверхностное натяжение воды.

Если только не будет утверждаться другого, то термин «молекулярная масса» в соответствии с использованием в настоящем документе для олигомерных, полимерных и сополимерных веществ относится к среднемассовой молекулярной массе (M_w) согласно определению при использовании гелепроникающей хроматографии в соответствии с протоколом, имеющимся в публикации Colloids and Surfaces A. Physico Chemical & Engineering Aspects, Vol. 162, 2000, pg. 107-121.

Термин «полиол» в соответствии с использованием в настоящем документе должен включать диолы и гидроксильные соединения, характеризующиеся наличием более высокой функциональности.

Гидроксильные (ОН) числа, приведенные в настоящем документе, измеряют в соответствии с документом Japan Industrial Standard (JIS) K-1557, 6.4.

Значения уровня содержания изоцианата, приведенные в настоящем документе, измеряют в соответствии с документом EN ISO 11909.

Вязкости клеевых композиций и форполимеров, описанных в настоящем документе, определяют в соответствии со следующей далее методикой: измерение при использовании прибора Brookfield Viscometer, Model RVT в стандартных условиях при 20°C и относительной влажности (ОВ) 50%. Вискозиметр калибруют при использовании силиконовых масел известных вязкостей, которые варьируются в диапазоне от 5000 сП до 50000 сП. Для калибрования используют набор шпинделей RV, которые присоединяют к вискозиметру. Измерения для форполимера проводят при использовании шпинделя № 6 при скорости 20 оборотов в минуту в течение 1 минуты вплоть до достижения равновесия для вискозиметра. После этого при использовании калибровки рассчитывают вязкость, соответствующую равновесному показанию измерительного прибора.

В соответствии с использованием в настоящем документе термин «лигноцеллюлозный материал» предполагает обозначение древесного материала, включающего нижеследующее, но не ограничивающегося только этим: деревянные доски; деревянные

доски, подвергнутые химической обработке, например, ацетилированные деревянные доски; деревянные шпоны; древесные волокна; деревянные планки; древесная стружка; древесные опилки; тонкоизмельченные сельскохозяйственные отходы, такие как рисовые отруби, багасса и солома; другие композиты на древесной основе; и их комбинации.

5 **Подробное описание изобретения**

Теперь изобретение будет описываться при обращении к нескольким более подробным вариантам осуществления.

Грунтовочная композиция

Водная грунтовочная композиция настоящего изобретения содержит:

10 вплоть до 10% (масс.), при расчете на массу композиции, поверхностно-активного вещества, выбираемого из группы, состоящей из растворимых в воде поверхностно-активных веществ, эмульгируемых в воде поверхностно-активных веществ и их смесей; и

15 от 0 до 25% (масс.), при расчете на массу композиции, полиола, выбираемого из группы, состоящей из растворимых в воде полиолов, диспергируемых в воде полиолов, эмульгируемых в воде полиолов и их смесей, где упомянутые полиолы имеют молекулярную массу, меньшую чем 5000 дальтонов,

20 при том условии, что композиция должна содержать по меньшей мере одного представителя, выбираемого из упомянутого полиола или поверхностно-активного вещества, характеризующегося наличием гидроксильной функциональности и молекулярной массой, меньшей чем 5000 дальтонов.

35 Само собой разумеется, что возможность наличия гидроксильной функциональности будет признана для определенных поверхностно-активных веществ. Поэтому грунтовочная композиция может состоять из водных раствора или эмульсии одного или нескольких поверхностно-активных веществ, характеризующихся наличием гидроксильной функциональности, и из числа данных поверхностно-активных веществ по меньшей мере одно должно иметь молекулярную массу, меньшую чем 5000 дальтонов.

40 В альтернативном варианте, грунтовочная композиция может содержать полиол в комбинации по меньшей мере с одним поверхностно-активным веществом, которое может характеризоваться, а может и не характеризоваться наличием гидроксильной функциональности, и которое может иметь, а может и не иметь молекулярную массу, меньшую чем 5000 дальтонов. В данном варианте осуществления водная грунтовочная композиция может содержать:

35 вплоть до 5% (масс.), предпочтительно вплоть до 1% (масс.), при расчете на массу композиции, поверхностно-активного вещества, выбираемого из группы, состоящей из растворимых в воде поверхностно-активных веществ, эмульгируемых в воде поверхностно-активных веществ и их смесей; и

40 вплоть до 20% (масс.), предпочтительно вплоть до 5% (масс.), при расчете на массу композиции, полиола, выбираемого из группы, состоящей из растворимых в воде полиолов, диспергируемых в воде полиолов, эмульгируемых в воде полиолов и их смесей.

45 Грунтовочная композиция обычно будет содержать по меньшей мере 80% (масс.), а более часто по меньшей мере 90% (масс.), при расчете на массу композиции, воды. Данной водой могут быть водопроводная вода, деионизированная вода, деминерализованная вода или их смесь.

Грунтовочная композиция настоящего изобретения необязательно может содержать вплоть до 10% (масс.) (при расчете на совокупную массу композиции) сорастворителя. Данный сорастворитель должен функционировать в целях уменьшения приподнятости

естественного волокна древесной подложки, на которую наносят композицию; в отсутствие сорастворителей очень высокий уровень содержания воды в нанесенной композиции может промотировать данную приподнятость волокна. Важно то, что выбранный сорастворитель не должен вступать в реакцию с поверхностно-активным 5 веществом, присутствующим в композиции. Подходящие для использования сорастворители включают тексанол и метоксипропоксипропанол (Solvenon DPM).

Несмотря на отсутствие категорического исключения использования кислотных или щелочных агентов грунтовочная композиция должна характеризоваться значением рН, которое не приводит к кислотному разрушению древесины, не вызывает изменения 10 окраски древесины, которое известно для сильнощелочных композиций, и не подвергает коррозии гвозди, болты или металлические крепежные устройства, использующиеся в промышленности строительства из древесины. На практике грунтовочная композиция обычно должна характеризоваться значением рН в диапазоне от 6 до 8, а предпочтительно от 6,5 до 7,5.

Рецептуры водных грунтовочных композиций составляют в результате простого перемешивания различных компонентов. Данное перемешивание может иметь место значительно раньше нанесения композиции на поверхность подложки: водную композицию, таким образом, будут наносить на поверхность подложки в виде полученного однокомпонентного раствора. В альтернативном варианте осуществления 20 водная композиция может быть получена в пределах потока прополаскивания непосредственно до или во время контактирования с поверхностью подложки. Например, для получения водных грунтовочных композиций определенное количество поверхностно-активных веществ и/или полиолов может быть инжектировано в непрерывный поток воды и необязательно совместного растворителя.

25 Поверхностно-активное вещество

Грунтовочная композиция содержит вплоть до 10% (масс.), обычно вплоть до 5% (масс.), а предпочтительно от 0,01 до 1% (масс.), поверхностно-активного вещества, выбираемого из группы, состоящей из растворимых в воде поверхностно-активных веществ, эмульгируемых в воде поверхностно-активных веществ и их смесей.

30 Выбор таких поверхностно-активных веществ не предполагает ограничения: например, поверхностно-активное вещество может содержать, а может и не содержать определенные функциональные группы, которые являются реакционно-способными по отношению к изоцианатным фрагментам. Они могут иметь среднечисленную молекулярную массу (Mn), доходящую вплоть до 100000 г/моль, хотя более часто 35 поверхностно-активные вещества будут иметь среднечисленную молекулярную массу (Mn) в диапазоне от 400 до 25000 или 5000 согласно определению при использовании гельпроникающей хроматографии по отношению к полистирольному стандарту. Поверхностно-активные вещества, удовлетворяющие критериям, таким как данные, могут быть найдены, например, в публикации Surfactants and Interfacial Phenomena, Second 40 Edition, M. J. Rosen, 1989, John Wiley and Sons, Inc., New York, pages 1-32, все описание которой посредством ссылки включается в настоящий документ.

Поверхностно-активные вещества настоящего изобретения в общем случае выбирают из группы, состоящей из: поверхностно-активных веществ на силоксановой основе; алкилполиглюкозидов, в том числе алкилполисахаридов; алкоксилированных жирных 45 кислот; алкоксилированных спиртов; алкилсульфосукцинатов; ацетиленовых диолов; и их смесей. Предпочтительно поверхностно-активные вещества выбирают из группы, состоящей из: алкилсульфосукцинатов; алкилполиглюкозидов; алкоксилированных спиртов; ацетиленовых диолов; и их смесей.

Подходящие для использования поверхностно-активные вещества на силоксановой основе включают кремнийсодержащие поверхностно-активные вещества, совместимые с водными системами. Такие поверхностно-активные вещества включают
нижеследующее, но не ограничиваются только этим: силиконовые полиоксиалкиленовые
5 сополимеры, поверхностно-активные вещества на основе сополимеров органосиликон-
простой полиэфир и тому подобное. В определенных вариантах осуществления
предпочтительные поверхностно-активные вещества на силоксановой основе включают
поверхностно-активные вещества ВУК®, доступные в компании ВУК Chemie GmbH, и
поверхностно-активные вещества Tego®, доступные в компании Evonik Industries, в
10 числе которых могут быть конкретно отмечены продукты ВУК® 347 и 348 и Tego®
Wet 280 и Wet 265. Другие кремнийсодержащие поверхностно-активные вещества могут
быть идентифицированы, например, в публикации Hill (1999) Silicon Surfactants, Marcel
Decker, New York.

Как это было отмечено, грунтовочная композиция может содержать одно или
15 несколько алкилполиглюкозидных поверхностно-активных веществ, которые
предпочтительно могут содержать естественным образом произведенный алкильный
заместитель, такой как в случае жирного спирта кокосового масла или перегнанного
погона природного жирного спирта. Подходящие для использования
алкилполиглюкозидные поверхностно-активные вещества, в том числе
20 алкилполисахариды, описываются, помимо прочего, в патентах США №№: 5776872
(Giret et al.); 5883059 (Furman et al.); 5883062 (Addison et al.); и 4565647 (Llenado). И примеры
коммерчески доступных алкилполиглюкозидных поверхностно-активных веществ
включают: продукт Triton® CG110, доступный в компании Dow Chemical Company;
продукт AG6202®, доступный в компании Akzo Nobel; и продукт Alkadet 15®, доступный
25 в компании Huntsman Corporation.

Алкилсульфосукцинатные поверхностно-активные соединения хорошо известны и
включают соли сложных моноэфиров сульфоянтарной кислоты, соли сложных диэфиров
сульфоянтарной кислоты - каждый из которых необязательно может быть
алкоксилированным - а также их смеси. Примеры сульфосукцинатных поверхностно-
30 активных соединений включают монооктилсульфосукцинат динатрия,
диоктилсульфосукцинат натрия, лаурилсульфосукцинат динатрия, лауретсульфосукцинат
динатрия, лауримид(МЭА)сульфосукцинат динатрия,
моноалкилфенилэфирсульфосукцинат на основе простого эфира динатрия и их смеси.

Алкоксилированные жирнокислотные поверхностно-активные вещества также
35 хорошо известны на современном уровне техники. В общем случае жирнокислотную
часть таких алкоксилированных жирнокислотных поверхностно-активных веществ
производят из насыщенных или ненасыщенных жирных моно- или дикислот, обычно
C₆-C₃₀ жирной кислоты, такой как лауриновая кислота, миристиновая кислота,
пальмитиновая кислота, стеариновая кислота, олеиновая кислота, линолевая кислота,
40 бегеновая кислота, эруковая кислота. Такие кислоты могут быть произведены из
растительных масел, таких как, например, талловое масло, рапсовое масло, каноловое
масло, соевое масло, кокосовое масло, касторовое масло, кукурузное масло, оливковое
масло, подсолнечное масло, хлопковое масло, пальмовое масло, арахисовое масло,
кунжутное масло, сафлоровое масло, льняная олифа, льняное масло, пальмоядровое
45 масло и их смеси. Данные жирные кислоты являются алкоксилированными при
использовании от 2 до 20 молей, более часто от 5 до 20 молей, C₂-C₄алкиленоксида,
более часто этиленоксида.

Надлежащие алкоксилированные спиртовые поверхностно-активные соединения,

предназначенные для использования в настоящем изобретении, включают нижеследующее, но не ограничиваются только этим: этоксилированный (15) тридециловый спирт, этоксилированный (7) лауриловый спирт, этоксилированный (20) олеиловый спирт, этоксилированный (15) стеариловый спирт и их смеси.

5 Поверхностно-активными веществами на основе ацетиленового диола являются поверхностно-активные вещества, которые могут представлять собой ацетиленовые диолы, содержащие гидрофобные группы на конце ацетиленовой спейсерной группы и группы гидрофильных и/или гидрофобных простых эфиров, свисающие с гидроксильных групп. Примеры поверхностно-активных веществ на основе
10 ацетиленового диола включают 2,4,7,9-тетраметил-5-децин-4,7-диол (ТМДД), 2,5,8,11-тетраметил-6-додecin-5,8-диол, их производные и их смеси. И ценные примеры коммерческих поверхностно-активных веществ на основе ацетиленового диола включают серию Dynol (например, Dynol 604) и серию Surfynol, доступные в компании Air Products & Chemicals.

15 В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения поверхностно-активное вещество грунтовочной композиции представляет собой смесь из алкилсульфосукцинатов и ацетиленовых диолов, такая как та, которая коммерчески доступна под торговым наименованием Surfynol PSA-336 от компании Air Products & Chemicals.

20 Полиол

Грунтовочная композиция содержит вплоть до 25% (масс.), обычно вплоть до 20% (масс.), а предпочтительно от 0,1 до 5% (масс.), полиола, выбираемого из группы, состоящей из растворимых в воде полиолов, диспергируемых в воде полиолов, эмульгируемых в воде полиолов и их смесей. Растворимые в воде, диспергируемые в
25 воде или эмульгируемые в воде полиолы представляют собой ди- или полифункциональные гидроксисоединения или полимерные соединения, имеющие молекулярную массу, меньшую чем 5000 дальтонов, а предпочтительно меньшую чем 2000 дальтонов. Обычно выбранные полиолы должны быть стабильными при температурах, доходящих вплоть до 120°C. Кроме того, в одном предпочтительном
30 варианте осуществления полиол характеризуется гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ), согласно приведенному ниже определению автора Griffin составляющим по меньшей мере 10, например 12 и более.

Неисключающие примеры подходящих для использования полиолов включают этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, пропиленгликоль,
35 дипропиленгликоль, 1,2-бутандиол, 1,3-бутандиол, 1,4-бутандиол или тетраметиленгликоль, 2,3-бутандиол, 1,4-гександиол, пентаметиленгликоль, гексаметиленгликоль, неопентилгликоль, гексиленгликоль, пентаэритрит, диспентаэритрит и триметилпропан.

Полиолы равным образом могут включать полиалкиленгликоли, описывающиеся
40 формулой $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ или $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, где n представляет собой положительное целое число в диапазоне от 2 до 30 или более часто от 2 до 25. И также может быть упомянуто использование гликолевых сложных эфиров жирных кислот, таких как лауриновая, пальмитиновая, стеариновая и миристиновая кислоты.

Также не исключается и использование аминполиолов. Данная группа включает
45 низкомолекулярные полиолы, такие как диэтанолламин, триэтанолламин и N-метил-N,N'-диэтанолламин, но также и аминполиолы, полученные в результате проведения реакции присоединения между аминсоединением, таким как этилендиамин, 1,3-пропандиамин и 1,6-гександиамин, и алкиленоксидом (например, пропиленоксидом (ПО) и

этиленоксидом (ЭО)).

В еще одном варианте осуществления изобретения полиолы включают моносахариды, которые представляют собой глицерины (трехатомные моносахариды, содержащие три гидроксильные группы), сахарные спирты (содержащие более чем три гидроксильные группы) и олигосахариды. И в еще одном дополнительном варианте осуществления полиолы могут представлять собой кислоты, кислые соли, жирные кислоты (алкилглюкозиды) и спиртовые, алкильные и аминовые производные (гликозиламины) моносахаридов и олигосахаридов.

Конкретные примеры полиолов, попадающих в пределы данных определений, включают нижеследующее, но не ограничиваются только этим: маннит, сорбит, ксилит, глицерин, глюкоза, фруктоза, мальтоза, лактоза, тагатоза, психоза, галактоза, ксилоза, аллоза, рибоза, арабиноза, рамноза, манноза, альтроза, рибопираноза, арабинопираноза, глюкopiраноза, гулопираноза, галатопираноза, психопираноза, аллофураноза, гулофураноза, галатофураноза, глюкозамин, хондрозамин, галактозамин, этилгексоглюкозид, метилгексоглюкозид, альдаровая кислота, альдарат натрия, глюкарная кислота, глюкарат натрия, глюконовая кислота, глюконат натрия, глюкогептоновая кислота, глюкогептонат натрия и их смеси. Необходимо понимать то, что в способах и композициях изобретения также находят себе применение и производные данных относительно простых полиолов. Подходящие для использования производные включают нижеследующее, но не обязательно ограничиваются только этим: образованные кислотой, кислой солью, спиртом, алкилом и амином производные данных сахаридов и смеси из полиолов и/или их производных. Конкретные примеры подходящих для использования производных включают нижеследующее, но не обязательно ограничиваются только этим: алкилглюкозиды, алкилполиглюкозиды, алкилглюкозамиды, алкилглюкозамины, алкилсорбитаны, алкилсорбиты, алкилглюкопиранозиды, алкилмальтозиды, алкилглицерины и их смеси.

Иллюстративные коммерческие полиолы, которые нашли себе область применения в настоящем изобретении, включают: продукты Tween™ 20, Tween™ 81 и Synperonic™ T-304 и T-701, доступные в компании Croda International; продукт Simulsol™ ADM 21, доступный в компании Seppic; продукт Quadrol™ L от компании BASF AG; и продукт Surfynol™ PSA-336, доступный в компании Air Products and Chemicals Incorporated.

Однокомпонентная полиуретановая композиция

В одном предпочтительном варианте осуществления клеевой системы настоящего изобретения используют однокомпонентную полиуретановую клеевую композицию, содержащую форполимер, содержащий свободные группы NCO. Говоря более конкретно, данная однокомпонентная полиуретановая клеевая композиция должна содержать:

форполимер, содержащий свободные группы NCO, при этом упомянутый форполимер может быть получен по меньшей мере из одного компонента А, содержащего соединение, реакционно-способное по отношению к изоцианатам, и по меньшей мере одного компонента В, содержащего изоцианат;

от 0 до 40% (масс.), предпочтительно от 0,1 до 30% (масс.), наполнителя;

от 0 до 20% (масс.) обычных добавок и вспомогательных веществ; и

от 0 до 20% (масс.) активатора.

Форполимеры должны характеризоваться наличием средней изоцианатной функциональности, которая является достаточной для обеспечения получения сшитого полиуретана при отверждении, но не настолько высокой для того, чтобы полимеры были бы нестабильными. Стабильность в данном контексте обозначает демонстрацию

либо форполимером, либо клеевой композицией, полученной из форполимера, срока годности при хранении, составляющего по меньшей мере 2 месяца при температурах окружающей среды, в том смысле, что они не обнаруживают увеличения вязкости в течение такого периода, которое предотвращает их нанесение или использование.

5 Предпочтительно форполимер или клеевая композиция, полученная из него, не претерпевают увеличения вязкости, большего чем приблизительно на 50 процентов, во время заявленного периода.

В общем случае средняя изоцианатная функциональность форполимера составляет по меньшей мере приблизительно 2,2, а предпочтительно по меньшей мере
10 приблизительно 2,4; при менее чем приблизительно 2,2 клеи, полученные при сшивании форполимера, имеют тенденцию к демонстрации чрезмерной мягкости или эластичности, а в некоторых случаях ухудшается прочность отвержденного клея. Кроме того, средняя изоцианатная функциональность форполимера в общем случае составляет 3,2 и менее, а более предпочтительно 2,9 и менее; при средней изоцианатной функциональности,
15 большей чем 3,2, форполимер и клеи, полученные из форполимера, могут демонстрировать неприемлемую стабильность.

Форполимер также может характеризоваться своим уровнем содержания NCO, который должен соответствовать уровню, который облегчает достижение приемлемых прочности клеев, полученных из форполимеров по истечении 60 минут, и стабильности
20 форполимера. Уровень содержания изоцианата NCO обычно должен находиться в диапазоне от 5 до 30% (масс.) от форполимера, предпочтительно от 10 до 25% (масс.), а более предпочтительно от 15 до 25% (масс.). При более чем 5% (масс.) клеевые композиции, полученные из форполимера, могут демонстрировать прочности соединения
25 внахлестку при сдвиге по истечении 60 минут, которые являются чрезмерно низкими для предполагаемого варианта использования, и может иметь место определенное пенообразование во время отверждения клеевой композиции, полученной из форполимера; при уровне содержания изоцианата, меньшем чем приблизительно 5% (масс.), форполимер может демонстрировать нестабильность, такую как в случае гелеобразования в течение от 1 до 3 дней.

30 Форполимер должен демонстрировать вязкость, которая облегчает составление рецептуры стабильной перекачиваемой негелеобразующей клеевой композиции, которая характеризуется хорошей прочностью в неотвержденном состоянии. В данном отношении вязкость форполимера в общем случае должна находиться в диапазоне от 300 до 35000 мПа·с, предпочтительно от 10000 до 30000 мПа·с, а более предпочтительно
35 от 1000 до 10000 мПа·с. Вязкость клеевой композиции, само собой разумеется, может быть отрегулирована при использовании наполнителей, но они не могут вносить свой вклад в прочность в неотвержденном состоянии для конечного клея.

В совокупности форполимер предпочтительно должен характеризоваться: i) уровнем содержания NCO в диапазоне от 5 до 30%, предпочтительно от 10 до 25%, при расчете
40 на массу форполимера; ii) наличием функциональности в диапазоне от 2,2 до 3,2, предпочтительно от 2,2 или 2,4 до 2,9; и iii) вязкостью при 20°C в диапазоне от 300 до 35000 мПа·с, предпочтительно от 10000 до 10000 мПа·с. Данные свойства могут быть обнаружены при использовании известных коммерчески доступных форполимеров. В альтернативном варианте, компоненты А и В могут быть введены в реакцию при
45 соотношении и в условиях, таких, чтобы были бы достигнуты данные свойства получающегося в результате форполимера.

Полиизоцианаты (В), использующиеся при получении форполимера, включают любой алифатический, циклоалифатический, арилалифатический, гетероциклический

или ароматический полиизоцианат или их смесь, характеризующиеся наличием средней изоцианатной функциональности, составляющей по меньшей мере приблизительно 2,0, и эквивалентной массой, составляющей по меньшей мере приблизительно 80.

Изоцианатная функциональность полиизоцианата в более общем случае будет находиться в диапазоне от приблизительно 2,2 до 4,0, например от 2,3 до 3,5. Несмотря на возможность использования функциональностей, больших чем 4,0, их использование может вызвать появление избыточного сшивания, что в результате приводит к получению клеевой композиции, которая является чрезмерно вязкой для достижения легкости при обращении с ней и ее нанесении; кроме того, отвержденный клей может быть чрезмерно хрупким и вызывать пенообразование вследствие выделения газообразного диоксида углерода. Эквивалентная масса полиизоцианата обычно находится в диапазоне от 100 до 300, предпочтительно от 110 до 250, а более предпочтительно от 120 до 200.

Полиизоцианаты по мере надобности могут быть подвергнуты биуретизации и/или изоциануратизации при использовании в общем случае известных способов, таких как те, которые описываются в патенте Соединенного королевства № 889050.

Примеры подходящих для использования полиизоцианатов включают нижеследующее, но не ограничиваются только этим: этилендиизоцианат; 1,4-тетраметилендиизоцианат; гексаметилендиизоцианат (ГДИ); биурет или тримеры соединения ГДИ; 1,12-додекандиизоцианат, циклобутан-1,3-диизоцианат, циклогексан-1,3- и -1,4-диизоцианат и смеси из данных изомеров; 1-изоцианато-3,3,5-триметил-5-изоцианатометилциклогексан; 2,4- и 2,6-гексагидротолуилдиизоцианат и смеси из данных изомеров; гексагидро-1,3- и/или -1,4-фенилендиизоцианат; пергидро-2,5'- и/или -4,4'-дифенилметандиизоцианат; 1,3- и 1,4-фенилендиизоцианат; 2,4- и 2,6-толуилдиизоцианат и смеси из данных изомеров; дифенилметан-2,4'- и/или -4,4'-диизоцианат (МДИ); нафтилен-1,5-диизоцианат; трифенилметан-4,4',4'-триизоцианат; и полифенилполиметилениполиизоцианаты, относящиеся к типу, полученному в результате конденсирования анилина с формальдегидом с последующим фосгенированием таким образом, как это описывается в патентах Соединенного королевства №№ 874430 и 848671.

В способе, соответствующем изобретению, также могут быть использованы и ди- и/или полиизоцианаты, содержащие сложноэфирные, мочевиновые, аллофанатные, карбодиимидные, уретдионовые и/или уретановые группы.

В одном варианте осуществления для получения форполимера используют дифенилметандиизоцианат (метилendifенилдиизоцианат, МДИ) в виде полимерного или мономерного соединения МДИ. Предпочтительно соединение МДИ находится в мономерной форме, при этом в особенности предпочитают либо соединение 4,4'-МДИ, либо смеси из соединений 2,4'-МДИ и 4,4'-МДИ.

Термин соединение, реакционно-способное по отношению к изоцианатам, (А) в соответствии с использованием в настоящем документе включает воду и любое органическое соединение, содержащее в среднем более чем один, а предпочтительно от 2 до 4, фрагмент, реакционно-способный по отношению к изоцианатам. Они в общем случае представляют собой иминофункциональные соединения или соединения, содержащие фрагмент, содержащий активный атом водорода. Подходящими для использования иминофункциональными соединениями являются те соединения, которые содержат по меньшей мере одну концевую иминогруппу при расчете на одну молекулу, такие как соединения, описанные в патенте США № 4910279, описание которого во всей своей полноте посредством ссылки включается в настоящий документ.

Иллюстративными фрагментами, содержащими активный атом водорода, являются -COOH, -OH, -NH₂, -NH-, -CONH₂-, -SH и -CONH, а типичные соединения, содержащие активный атом водорода, включают полиолы, полиамины, полимеркаптаны, поликислоты и соединения, содержащие по меньшей мере один оксазолидиновый фрагмент.

Предпочтительные реакционно-способные по отношению к изоцианатам соединения, предназначенные для использования в настоящем изобретении, представляют собой полиолы, в частности полиолы, содержащие от 2 до 4 гидроксильных фрагментов, реакционно-способных по отношению к изоцианатам. Полиол, например, может представлять собой смесь из одного или нескольких диолов и одного или нескольких триолов. И полиолы могут включать полиэфирполиолы на основе простых эфиров, полиэфирполиолы на основе сложных эфиров, поли(алкиленкарбонат)полиолы, гидроксилсодержащие простые политииоэфиры, полимерные полиолы и их смеси. Гидроксильное число полигидроксисоединений, как правило, находится в диапазоне от 20 до 850 мг КОН/г, а предпочтительно от 25 до 500 мг КОН/г.

Несмотря на возможность демонстрации реакционной способности по отношению к изоцианатам диолами и триолами, имеющими низкие молекулярные массы, например, в диапазоне от 60 до 400 или 300, данные полиолы более часто используют в качестве молекул стартера, удлинителей цепи и/или сшивателей в реакционной смеси, которая содержит один или несколько дополнительных соединений, содержащих активный атом водорода. В данном отношении могут быть упомянуты: алифатические, циклоалифатические и/или арилифатические диолы, содержащие от 2 до 14, а предпочтительно от 4 до 10, атомов углерода, такие как этиленгликоль, 1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол, 1,10-декандиол, о-, м- и п-дигидроксициклогексан; диэтиленгликоль; дипропиленгликоль; бис(2-гидроксиэтил)гидрохинон; и триолы, такие как 1,2,4- и 1,3,5-тригидроксициклогексан, глицерин и триметилпропан.

Полиэфирполиолы на основе простых эфиров хорошо известны на современном уровне техники и включают полиоксиэтилен, полиоксипропилен, полиоксибутилен и политетраметилэфирдиолы и -триолы на основе простых эфиров. Полиэфирполиолы на основе простых эфиров в общем случае могут иметь молекулярные массы в диапазоне от 400 до 10000, например от 1000 до 7000, и могут быть получены в результате полимеризации алкиленоксидов в присутствии инициаторного соединения, содержащего активный атом водорода, в соответствии с описанием, например, в патентах США №№ 42699945, 4218543 и 4374210. Алкиленоксидные мономеры обычно выбирают из группы, состоящей из: этиленоксида; пропиленоксида; бутиленоксида; стиролоксида; эпихлоргидрина; эпибромгидрина; и их смесей. Инициаторы, содержащие активный атом водорода, в свою очередь, обычно выбирают из группы, состоящей из: воды; этиленгликоля; пропиленгликоля; бутандиола; гександиола; глицерина; триметилпропана; пентаэритрита; гексантиола; сорбита; сахарозы; гидрохинона; резорцина; катехола; бисфенолов; новолачных смол; фосфорной кислоты; аминов; и их смесей. Хорошими примерами полиэфирполиолов на основе простых эфиров, которые являются подходящими для использования при получении полиуретанового форполимера настоящего изобретения, являются содержащие концевые этиленоксидные звенья полиолы, полученные в результате проведения реакции между глицерином и пропиленоксидом с последующим проведением реакции между продуктом и этиленоксидом.

Как это известно на современном уровне техники, полиэфирполиолы на основе сложных эфиров могут быть получены в результате проведения реакции между

поликарбонической кислотой или ее ангидридом и многоатомным спиртом. Примеры подходящих для использования поликарбонических кислот включают янтарную кислоту, адипиновую кислоту, пробковую кислоту, азелаиновую кислоту, себаиновую кислоту, фталевую кислоту, изофталевую кислоту, малеиновую кислоту, тримеллитовую кислоту, ангидрид фталевой кислоты, ангидрид тетрагидрофталевой кислоты, ангидрид гексагидрофталевой кислоты, ангидрид тетрахлорфталевой кислоты, ангидрид эндометилтетрагидрофталевой кислоты, ангидрид малеиновой кислоты, ангидрид глутаровой кислоты, фумаровую кислоту и их смеси. Примеры многоатомных спиртов, которые являются подходящими для использования при получении полиэфирполиолов на основе сложных эфиров, включают этиленгликоли, пропандиолы, бутандиолы, 1,6-гександиол, 1,8-октандиол, неопентилгликоль, глицерин, триметилпропан, пентаэритрит, хинит, маннит, сорбит, метилгликозид, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль, полиэтиленгликоли, полипропиленгликоли и их смеси. Что касается настоящего изобретения, то подходящие для использования полиэфирполиолы на основе сложных эфиров обычно будут иметь молекулярные массы в диапазоне от 1200 до 3000.

В качестве фрагмента, содержащего активный атом водорода, не исключается и использование аминполиолов. Данная группа включает низкомолекулярные полиолы, такие как диэтанолламин, триэтанолламин и N-метил-N,N'-диэтанолламин, но также и аминполиолы, полученные в результате проведения реакции присоединения между аминсоединением, таким как этилендиамин, 1,3-пропандиамин и 1,6-гександиамин, и алкиленоксидом (например, пропиленоксидом (ПО) и этиленоксидом (ЭО)). В качестве примеров подходящих для использования аминполиолов или, говоря конкретно, полиолов, инициированных при использовании этилендиамина, могут быть упомянуты соединения в виде полиолов марки Synperonic™ Т и полиола Synerponic™ V304 (доступных в компании Croda International).

Полимерные полиолы, которые находят для себя область применения в качестве фрагмента, содержащего активный атом водорода, (А) включают дисперсии (со) полимеров винильных мономеров в непрерывной полиольной фазе в соответствии с описанием, помимо прочего, в патентах США №№ 4390645, 4463107, 4148840 и 4574137. Также подходящими для использования являются и полиолы на основе сополимеров стирола/акрилонитрила (САН), полиолы полиизоцианатного полиприсоединения (PIPA) (дисперсии полимочевино-полиуретановых частиц в полиоле) и полимочевинные дисперсии в полиолах (полиолы PHD).

В одном варианте осуществления настоящего изобретения полиольный реагент (реагенты) характеризуется средней функциональностью, составляющей по меньшей мере 1,5, предпочтительно по меньшей мере 1,8, а более предпочтительно по меньшей мере 2,0, но не более чем 4,0, предпочтительно не более чем приблизительно 3,5, а более предпочтительно не более чем 3,0. В независимом или дополнительном варианте, эквивалентная масса полиольного реагента (реагентов) составляет по меньшей мере 200, предпочтительно по меньшей мере 500, а более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 1000, но не более чем 3500, предпочтительно не более чем 3000, а более предпочтительно не более чем 2500.

Полиолы присутствуют в количестве, достаточном для введения в реакцию с основным количеством изоцианатных групп изоцианатов при сохранении достаточного количества изоцианатных групп в соответствии с желательным уровнем содержания свободного изоцианата у форполимера. И в том варианте осуществления, в котором полиолы включают смесь из диолов и триолов, соотношение между диолом и триолом

должно быть выбрано обеспечивающим достижение желательной изоцианатной функциональности форполимера.

Исходя из определенных выше компонентов А и В полиуретановый форполимер может быть получен при помощи любого подходящего для использования способа, такого как полимеризация в массе и растворная полимеризация. Реакцию получения форполимера проводят в безводных условиях, например в атмосфере азота, для предотвращения сшивания изоцианатных групп под действием атмосферной влаги.

В одном стандартном синтезе форполимера соединения или полимеры, содержащие группы, реакционно-способные по отношению к изоцианатам, сначала нагревают в отсутствие катализатора до температуры в диапазоне от 45 до 55°C. Затем добавляют полиизоцианат при перемешивании для обеспечения его равномерного диспергирования в реакционной смеси. После этого может быть добавлен полиуретановый катализатор. После добавления катализатора в общем случае в результате получают тепловыделение; в данном случае для температуры реакционной смеси может потребоваться уменьшение в целях обеспечения отсутствия в ней гелеобразования. После подавления тепловыделения может быть добавлен пластификатор для разбавления реагентов и гашения реакции. Реакция должна быть проведена таким образом, чтобы все фрагменты, реакционно-способные по отношению к свободным изоцианатам, вступали бы в реакцию с изоцианатными фрагментами.

Стандартные полиуретановые катализаторы включают: содержащие двухвалентное олово соли карбоновых кислот, такие как октаноат двухвалентного олова, олеинат двухвалентного олова, ацетат двухвалентного олова и лауринат двухвалентного олова; дикарбоксилаты диалкилолова, такие как дилауринат дибутилолова и диацетат дибутилолова; третичные амины; алканоламиновые соединения; 2,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидропиримидин; гидроксиды тетраалкиламмония; гидроксиды щелочных металлов; алкоголяты щелочных металлов; и меркаптиды олова. В зависимости от природы изоцианата количество используемого катализатора в общем случае находится в диапазоне от 0,005 до 10% при расчете на массу катализируемой смеси.

Соотношение между изоцианатными группами и группами, реакционно-способными по отношению к изоцианатам, использующееся в реакции, должно быть таким, чтобы получающийся в результате форполимер не содержал бы групп, реакционно-способных по отношению к свободным изоцианатам, но также и чтобы было бы получено разумное улучшение. Обычно эквивалентное соотношение между изоцианатными группами и группами, реакционно-способными по отношению к изоцианатам, будет находиться в диапазоне от 1,2:1 до 2:1, например от 1,4:1 до 1,6:1.

Как это было отмечено выше, однокомпонентная клеевая композиция настоящего изобретения может, кроме того, содержать активатор или катализатор - в количестве, достигающем вплоть до 20% (масс.) или находящемся в диапазоне от 0,1 до 5% (масс.) от клеевой композиции - что, как известно, промотирует отверждение полиуретанов в присутствии влаги. Подходящие для использования катализаторы включают соли металлов, такие как карбоксилаты олова, кремнийорганические титанаты, алкилтитанаты, карбоксилаты висмута и простой диморфолинодиэтиловый эфир или алкилзамещенные простые диморфолинодиэтиловые эфиры. Предпочтительные катализаторы включают октаноат висмута, простой диморфолинодиэтиловый эфир и простой (ди(2-(3,5-диметилморфолино)этиловый)) эфир.

Как это известно на современном уровне техники, рецептура клеевой композиции может быть составлена совместно с наполнителями и добавками для модифицирования физических свойств композиций, таких как вязкость, скорости течения и тому подобное.

Для предотвращения возникновения преждевременного отверждения полиуретанового форполимера наполнители и добавки должны быть тщательно высушены перед проведением их примешивания.

К клеевой композиции могут быть добавлены армирующие наполнители, обычно в количестве в диапазоне от 0,1 до 40% или от 0,1 до 30% при расчете на массу клеевой композиции, для модифицирования ее тиксотропных свойств и для увеличения прочности получающегося в результате клея. Такие наполнители хорошо известны для специалистов в соответствующей области техники и включают технический углерод, диоксид титана, карбонат кальция, диоксиды кремния, подвергнутые обработке поверхности, оксид титана, коллоидальный диоксид кремния, тальк и тому подобное.

Дополнительные добавки или дополнительные материалы, которые могут быть включены в настоящее изобретение, включают: глины, такие как дисперсный каолин, каолин, подвергнутый обработке поверхности, прокаленный каолин, силикаты алюминия и безводные силикаты алюминия, подвергнутые обработке поверхности; пластификаторы, такие как алкилфталаты, неполностью гидрированный терпен, триоктилфосфат, эпоксидные пластификаторы, толуолсульфамид, хлорпарафины, сложные эфиры адипиновой кислоты, касторовое масло, толуол и алкилнафталины; стабилизаторы, такие как диэтилмалонат и алкилфенолалкилаты; тиксотропы; стабилизаторы ультрафиолетового излучения; дисперсные каучуковые материалы; микробициды; огнестойкие агенты; и антиоксиданты. Подходящие для использования или желательные количества данных добавок будут хорошо известны для специалистов в соответствующей области техники в данной сфере, но для любого класса заданных добавок будет необычным их присутствие в количестве, большем чем 10% при расчете на массу клеевой композиции.

Рецептура клеевой композиции данного изобретения может быть составлена в результате перемешивания компонентов друг с другом при помощи подходящих для использования средств, а предпочтительно в инертной атмосфере, лишенной кислорода и влаги. Сразу после составления рецептуры клеевой композиции ее упаковывают в подходящем для использования контейнере таким образом, чтобы она также была бы защищена от воздействия атмосферной влаги и кислорода.

Подложка

Несмотря на возможность приклеивания в настоящем изобретении при получении лигноцеллюлозных композитов лигноцеллюлозных подложек, имеющих плохо определенную геометрию, - таких как древесностружечные плиты, древесноволокнистые плиты и древесноопилочные плиты, - предпочтительные лигноцеллюлозные подложки включают целиковые доски, полуобрезные доски, четырехкантные бруссы, деревянные планки и/или деревянные шпоны, которые разрезали или профилировали в целях согласования их друг с другом при определенном и предварительно заданном относительном геометрическом соотношении в конечной композитной конструкции. Одновременно предпочтительные лигноцеллюлозные композиты представляют собой ламинаты, включающие по меньшей мере две деревянные доски, полуобрезные доски, четырехкантные бруссы, деревянные шпоны или деревянные планки, которые ламинировали друг с другом.

Совместно с водной грунтовочной композицией, описанной в настоящем документе, может быть использована любая порода дерева, которая способна связываться при использовании клеевых композиций на полиизоцианатной основе. В качестве примеров подходящих для использования пород дерева могут быть упомянуты южные сосны, сосны австралийские ладанные, сосны желтые, сосны горные веймутовы, лиственница,

эвкалипт, ясень, бук, береза, прибрежная лжетсуга тиссолистная и
внутриконтинентальная лжетсуга тиссолистная. В особенности предпочтительные
породы дерева включают сосну болотную (СБ) и лжетсугу тиссолистную (ЛТ). При
5 быть использованы комбинации из данных пород, но в общем случае предпочитается
использовать одну только породу индивидуально.

В одном варианте осуществления деревянные доски, которые были подвергнуты
химической обработке, например ацелированная древесина (то есть древесина,
подвергнутая обработке при использовании уксусного ангидрида), могут быть склеены
10 при использовании описанных клея и грунтовки. В особенности подходящими для
использования являются ламинирование или зубчатое клеевое соединение для множества
ацелированных деревянных досок для получения конструкции, такой как деревянная
балка.

В одном варианте осуществления плотность связываемой воздушно-сухой древесины
15 является большей чем $0,55 \text{ г/см}^3$, а предпочтительно большей чем $0,6 \text{ г/см}^3$.

Древесина, которую подвергали старению в течение продолжительного периода
времени, которую высушивали при высоких температурах, или которую пересушивали,
может характеризоваться уменьшенной гигроскопичностью и может демонстрировать
уменьшенную смачиваемость: поверхность подложки может быть инактивирована при
20 использовании данных обработок, которые также могут перевести экстрагируемые
вещества из древесины на поверхность, что может оказать неблагоприятное воздействие
на последующую адгезию подложки. Поэтому лигноцеллюлозные подложки
предпочитается подвергать воздействию методик низкотемпературного высушивания,
таких как высушивание при менее чем 150°C или сублимационное высушивание. В
25 альтернативном или дополнительном варианте, лигноцеллюлозная подложка перед
нанесением на нее грунтовочной композиции может быть подвергнута предварительной
обработке для удаления любых инактивированных поверхностных слоев и/или для
удаления экстрагируемых веществ. Эффективность данной предварительной обработки
при улучшении смачиваемости поверхности подложки зависит от породы дерева, но
30 может включать: браширование и/или строгание поверхности; обработку поверхности
при использовании полярных и неполярных растворителей; и химическую обработку
при использовании гидроксида натрия, гидроксида кальция, азотной кислоты и перекиси
водорода.

Способы

35 Грунтовочная композиция может быть нанесена при использовании обычных
способов нанесения, таких как нанесение обливанием, нанесение окунанием, нанесение
кистью, нанесение покрытия валиком, нанесение ножевым устройством, способы
печатания, пневматическое распыление, воздушное распыление, безвоздушное
40 распыление, высокообъемное распыление низкого давления, комбинированное
распыление и нанесение при использовании чаши высокоскоростного вращения.

Вязкость грунтовочной композиции может находиться в диапазоне от 0,005 до 1
Па·с (от 50 сП до 1000 сП) согласно измерению при использовании вискозиметра
Брукфильда при 25°C . Как это будет признано специалистами в соответствующей
45 области техники, вязкости, которые являются надлежащими для различных способов
нанесения, в значительной степени варьируются. В любом случае грунтовочная
композиция в общем случае должна быть нанесена на связываемую поверхность
(поверхности) в количестве в диапазоне от 1 до 50 г/м^2 , предпочтительно от 5 до 30

г/м², более предпочтительно от 10 до 25 г/м².

Грунтовочной композиции должно быть обеспечено проникновение через поверхность перед нанесением на нее клея. Надлежащее время проникновения будет зависеть от количества нанесенной грунтовочной композиции и плотности, уровня
5 влагосодержания и морфологии лигноцеллюлозного материала. В общем случае в стандартных условиях (20°C, 65%-ная относительная влажность) должно быть обеспечено время проникновения, достигающее вплоть до 15 минут, например находящееся в диапазоне от 1 до 10 или от 1 до 5 минут. Однако следует отметить то, что хорошие
10 результаты по адгезии были получены при нанесении клея по истечении 6 часов и даже вплоть до 48 часов после нанесения грунтовки.

Клеевая композиция, соответствующая настоящему изобретению, подобным образом может быть нанесена при использовании любых обычных способов, известных на современном уровне техники. Например, клеевая композиция может быть нанесена на подложки при использовании машинного нанесения покрытия валиком, нанесения
15 покрытия валиком вручную или нанесения покрытия кистью вручную. В любом случае клеевая композиция в общем случае должна быть нанесена на связываемую поверхность (поверхности) в количестве в диапазоне от 50 до 500 г/м², предпочтительно от 75 до 300 г/м², более предпочтительно от 100 до 250 г/м².

После нанесения на связываемые подложки клеевой композиции и грунтовочной композиции поверхности данных подложек располагают в адгезионном контакте, предпочтительно в условиях, которые доводят до максимума перекрывание полиизоцианатного клея с площадями, которые были подвергнуты обработке при
20 использовании грунтовочной композиции. Образование адгезионной связи может быть облегчено в результате приложения к подложкам давления, например давления зажима, для введения их в более тесный контакт. Независимо от давления или совместно с ним может быть проведено нагревание в целях ускорения отверждения полиуретанового
25 клея. В тех же самых целях также предусматривается и возможность добавления влаги на одну или несколько связываемых поверхностей.

Достижение оптимальной адгезионной связи будет зависеть, помимо прочего, от рецептуры полиуретанового клея, природы связываемых подложек, типа получаемого композита и уровня нанесения и распределения как клеевой, так и водной грунтовочной композиций. Для оптимизирования адгезионной связи специалисты в соответствующей области техники могут выбрать надлежащие условия отверждения - которые
30 представляют собой комбинацию из тепла, влаги и давления.

Как это известно на современном уровне техники, подложки могут быть нагреты в печи или в прессе с обогревом, при использовании облучения или при использовании потоков горячего воздуха или водяного пара; также могут быть использованы и комбинации из данных методик. Однако адгезионную связь предпочитается получать
40 при температуре окружающей среды в отсутствие внешнего нагревания, то есть в результате «холодного отверждения».

Следующие далее примеры представляют собой иллюстрацию настоящего изобретения и никоим образом не предполагают ограничения объема изобретения.

Примеры

В примерах используют следующие далее материалы:

Продукт Tween® 20 представляет собой этоксилированный (20) сорбитановый сложный эфир на основе природной жирной кислоты (лауриновой кислоты), характеризующийся средним гидроксильным числом 100 мг КОН/г и значением ГЛБ

16,7 и доступный в компании Croda International.

Продукт Tween® 81 представляет собой этоксилированный (5) сорбитановый сложный эфир на основе природной жирной кислоты (олеиновой кислоты), характеризующийся средним гидроксильным числом 140 мг КОН/г и значением ГЛБ 10 и доступный в компании Croda International.

Продукт Surfynol PSA-336 представляет собой 7-(2-гидроксиэтокси)-2,4,7,9-тетраметилдец-5-ин-4-ол, доступный в компании Air Products and Chemicals.

Грунтовка А состоит из: 1% (масс.) продукта Surfynol PSA-336; и 99% (масс.) водопроводной воды.

Грунтовка В состоит из: 5% (масс.) продукта Tween® 20; 1% (масс.) продукта Surfynol PSA-336; и 94% (масс.) водопроводной воды.

Грунтовка С состоит из: 5% (масс.) продукта Tween® 20; и 95% (масс.) водопроводной воды.

Грунтовка D состоит из: 0,5% (масс.) продукта Surfynol PSA-336; и 99,5% (масс.) водопроводной воды.

Грунтовка Е состоит из: 3,5% (масс.) продукта Tween® 81; и 96,5% (масс.) водопроводной воды.

Клей К1 содержит форполимер на основе метилendiизоцианата (МДИ), при этом упомянутая клеевая композиция характеризуется: уровнем содержания NCO 20% (масс.); вязкостью по Брукфильду 25000 мПа·с согласно измерению при 20°C при использовании шпинделя 6 по завершении вращения в течение 1 минуты; наличием средней изоцианатной функциональности 2,8 и временем открытого выдерживания заготовок с нанесенным клеем 60 минут.

Клей К2 содержит форполимер на основе метилendiизоцианата (МДИ), при этом упомянутая клеевая композиция характеризуется: уровнем содержания NCO 16% (масс.); вязкостью по Брукфильду 24000 мПа·с при 20°C согласно измерению при 20°C при использовании шпинделя 6 по завершении вращения в течение 1 минуты; и временем открытого выдерживания заготовок с нанесенным клеем 30 минут.

Пример 1

Получали шесть пар образцов лжетсуги тиссолистной (относительная плотность 0,59; угол годичных колец 0-10%), имеющих размеры 19×60×400 мм и удовлетворяющих требованиям, установленным в документе Canadian Standard CSA 112.9 для конструкционного использования. Данные образцы обычно строгают в лаборатории.

Грунтовку С наносили при степени нанесения 20 г/м² на склеивающиеся лицевые стороны трех пар сопрягающихся поверхностей. На склеивающиеся лицевые стороны остальных трех пар сопрягающихся поверхностей какой-либо грунтовки не наносили. После обеспечения достижения времен проникновения грунтовки 5 минут там, где это уместно, затем наносили клей К1 в количествах 200 г/м², 160 г/м² и 120 г/м², соответственно, на сопрягаемые 3 загрунтованные стороны и 3 незагрунтованные стороны. Сопрягающиеся поверхности сводили друг с другом и детали, собранные таким образом, спрессовывали при 0,8 МПа в течение 4 часов при комнатной температуре.

Сопряженные поверхности хранили в течение 7 часов при 20°C и 65%-ной относительной влажности для обеспечения полного отверждения клея. После этого древесные образцы для каждой переменной разрезали на маленькие куски и подвергали воздействию испытания на пропитывание при вакуумметрическом давлении на основании нормативов документа CSA 112.9. Для каждой переменной испытаниям подвергали семь кусков, а результаты усредняли. Данные усредненные результаты

испытаний представлены в приведенной ниже таблице 1.

Образец	1	2	3	4	5	6
Степень нанесения грунтовки (г/м ²)	20	20	20	0	0	0
Степень нанесения клея (г/м ²)	200	160	120	200	160	120
Прочность при сдвиге (МПа)	9,40	9,27	9,35	8,93	8,93	8,78
Разрушение древесины (%)	96	92	97	57	58	55

Результаты ясно свидетельствуют о преимуществах использования грунтовочной композиции.

Пример 2

Получали 4 пары древесных поверхностей, каждая из которых образована из сосны болотной. На первую сопрягающуюся пару какой-либо грунтовки не наносили. На остальные три пары наносили грунтовку С при степени нанесения в диапазоне от 20 до 30 г/м² на обеих сторонах древесины, которые должны были сопрягаться. После обеспечения достижения времен проникновения грунтовки 5 минут, 1 час и 8 часов, соответственно, затем наносили клей в количестве 200 г/м² на все 8 сопрягаемых сторон. Сопряженные или собранные детали спрессовывали при 0,8-1 МПа в течение от 3 до 4 часов при комнатной температуре.

После этого в соответствии с методикой В из документа EN 391 исследовали сопротивление расслаиванию (%). Результаты, полученные для первых сопрягающихся поверхностей (при отсутствии грунтовки) и вторых сопрягающихся поверхностей, проиллюстрированы, соответственно, в приведенных ниже таблицах 2 и 3:

Клей К1 в отсутствие грунтовки					
Расслаивание (%) на основании документа EN 391 Procedure B					
Клеевой слой	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4	Среднее значение
Клеевой слой 1	3	4	5	12	6
Клеевой слой 2	4	11	8	2	6
Клеевой слой 3	3	6	0	5	3
Клеевой слой 4	6	17	13	3	10
Совокупное среднее значение					6

Клей К1 при наличии грунтовки С, время проникновения 5 минут					
Расслаивание (%) на основании документа EN 391 Procedure B					
Клеевой слой	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4	Среднее значение
Клеевой слой 1	0	0	0	0	0
Клеевой слой 2	6	0	2	0	2
Клеевой слой 3	0	0	2	0	0
Клеевой слой 4	0	0	0	4	1
Совокупное среднее значение					1

Таблицы 2 и 3 ясно свидетельствуют о преимуществах использования грунтовки в отношении сопротивления расслаиванию для 1-компонентного материала PUR на сосне болотной.

Результаты, полученные для третьих сопрягающихся поверхностей (время проникновения 60 минут) и четвертых сопрягающихся поверхностей (время проникновения 8 часов), проиллюстрированы, соответственно, в приведенных ниже таблицах 4 и 5:

5

Таблица 4					
Клей К1 при наличии грунтовки С, время проникновения 60 минут					
Расслаивание (%) на основании документа EN 391 Procedure B					
Клеевой слой	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4	Среднее значение
Клеевой слой 1	0	0	0	0	0
Клеевой слой 2	0	0	4	8	3
Клеевой слой 3	0	0	5	0	1
Клеевой слой 4	2	0	0	3	1
Совокупное среднее значение					1

10

15

Таблица 5					
Клей К1 при наличии грунтовки С, время проникновения 8 часов					
Расслаивание (%) на основании документа EN 391 Procedure B					
Клеевой слой	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4	Среднее значение
Клеевой слой 1	0	0	0	0	0
Клеевой слой 2	47	0	0	0	12
Клеевой слой 3	0	2	2	0	1
Клеевой слой 4	0	0	4	0	1
Совокупное среднее значение					3

Как это продемонстрировано в таблицах 4 и 5, преимущества в отношении сопротивления расслаиванию могут быть сохранены даже в случае нанесения грунтовки за 8 часов до полиуретанового клея.

Пример 3

Получали планки из сосны болотной (относительная плотность 0,55-0,65), имеющие размеры 20 мм в толщину на 135 мм в ширину. Данные планки строгали в лаборатории.

На первую пару наносили грунтовку С (5% (масс.) продукта Tween™ 20) при степени нанесения 20 г/м² на обе стороны древесины, которые должны были сопрягаться. На вторую пару наносили грунтовку С (5% (масс.) продукта Tween™ 20) при степени

нанесения 10 г/м² на обе стороны древесины, которые должны были сопрягаться. Тем же самым образом после этого получали две дополнительные пары при степени

нанесения грунтовки 10 г/м², но при использовании разбавленных вариантов грунтовки. После обеспечения достижения времен проникновения грунтовки 5 минут в каждом

случае затем наносили клей на одну сторону в количестве 180-200 г/м² и сопрягающиеся поверхности сводили друг с другом. Таким образом собранные детали спрессовывали при 0,8 МПа при использовании гидравлического пресса в течение 4 часов при комнатной температуре для обеспечения полного отверждения клея.

Древесные образцы разрезали на куски с размерами 100×125×75 мм и подвергали испытанию на сопротивление расслаиванию в соответствии с документом European Standard EN 391 Process B. Усредненные результаты для 4 кусков каждого древесного образца продемонстрированы в приведенной ниже таблице 6.

40

Таблица 6				
Образец	1	2	3	4
Концентрация продукта Tween 20 в грунтовке С (% (масс.))	5	5	3	1
Степень нанесения грунтовки (г/м ²)	20	10	10	10
Совокупное расслаивание (%)	3,1	5,3	3,6	5,9

Пример 4

45 Данный пример демонстрирует эффективность широкого спектра грунтовок (А, В и С) в отношении улучшения долговечности клея на образцах сосны болотной (относительная плотность 0,62).

Соответствующие грунтовки наносили при использовании кисти при степени нанесения 20 г/м² на обе склеиваемые стороны древесины. После этого обеспечивали достижение времени проникновения 10 минут, по истечении которого клей наносили на одну сторону в количестве 190-200 г/м² и сопрягающиеся поверхности сводили друг с другом.

Таким образом собранные изделия хранили при 20°C и 65%-ной относительной влажности для достижения целевой влажности древесины 11-12% (масс.). Склеивание проводили при давлении 0,8 МПа в течение 4 часов. Древесные образцы разрезали на куски с размерами 100×125×75 мм и подвергали испытанию на сопротивление расслаиванию в соответствии с документом European Standard EN 391 Process B. Усредненные результаты для 4 кусков каждого изделия продемонстрированы в приведенной ниже таблице 7.

Грунтовка	А	В	С
Совокупное расслаивание (%)	4,3	1,8	4,6

Пример 5

Данный пример демонстрирует улучшение долговечности клея, используемого на множестве пород дерева с плотной древесиной, чего добиваются при использовании широкого спектра грунтовок (В, С и D) в соответствии с настоящим изобретением.

Соответствующие грунтовки наносили при использовании кисти при степени нанесения 20 г/м² на обе склеиваемые стороны древесины. После этого обеспечивали достижение времени проникновения 15 минут.

Клеи К1 и К2 наносили на одну сторону в количестве 150-160 г/м² и 180-200 г/м², соответственно, и сопрягающиеся поверхности сводили друг с другом. Все древесные образцы хранили при 20°C и 65%-ной относительной влажности для достижения целевой влажности древесины 11-12% (масс.). Склеивание проводили при давлении 0,8 МПа в течение 2-3 часов при использовании гидравлического пресса.

Древесные образцы разрезали на куски с размерами 100×125×75 мм и подвергали испытанию на сопротивление расслаиванию в соответствии с документом European Standard EN 391 Process B. Усредненные результаты для 4 кусков каждого древесного образца продемонстрированы в приведенной ниже таблице 8.

Тип древесины	Относительная плотность древесины	Нанесенный клей	Совокупное расслаивание (%)			
			Отсутствие грунтовок	В	С	D
Лжетсуга тиссолистная	0,52	К1	43	1	—	16
Лжетсуга тиссолистная	0,52	К2	47	4	—	—
Сосна болотная	0,64	К1	32		1	
Сосна болотная	0,66	К1	56	3	—	11
Эвкалипт	0,87	К2	13,8	5	6,7	
Ясень	0,66	К2	30	4	—	14
Бук	0,70	К2	69	8	—	5
Береза	0,65	К2	48	0	—	0

Пример 6

Данный пример иллюстрирует возможность эффективности также и поверхностно-активных веществ, характеризующихся различными значениями ГЛБ и числами ОН, при использовании в качестве грунтовок, в данном случае на породе в виде сосны болотной (относительная плотность 0,60-0,71).

Грунтовки С и Е получали при использовании различных поверхностно-активных веществ, но при концентрациях, таких, чтобы уровень содержания ОН для обеих водных композиций был бы эквивалентным. Необходимо отметить то, что продукт Tween® 81 приводил к получению молочно-белой, но стабильной дисперсии при перемешивании с водой.

Соответствующие грунтовки наносили при использовании кисти при степени нанесения 20 г/м^2 на обе склеиваемые стороны древесины. После этого обеспечивали достижение времени проникновения 10 минут, по истечении которого клей К1 наносили на одну сторону в количестве $160\text{-}180 \text{ г/м}^2$ и сопрягающиеся поверхности сводили друг с другом.

Таким образом собранные изделия хранили при 20°C и 65%-ной относительной влажности для достижения целевой влажности древесины 11-12% (масс.). Склеивание проводили при давлении 0,8 МПа в течение 4 часов. Древесные образцы разрезали на куски с размерами $100 \times 125 \times 75$ мм и подвергали испытанию на сопротивление расслаиванию в соответствии с документом European Standard EN 391 Process B. Усредненные результаты для 4 кусков каждого изделия продемонстрированы в приведенной ниже таблице 9.

Таблица 9			
Грунтовка	Отсутствие	С	Е
Совокупное расслаивание (%)	31,8	2,0	2,5

Пример 7

Адгезионные связи получали при использовании описанных клея и грунтовки и ацетилированной древесины. Адгезионные связи подвергали испытанию при использовании сдвигов для блоков, относящихся к типу I и типу II, согласно определению в соответствии с документом ASTM D 5751, а также на часть расслаивания в соответствии с документом ASTM D 2559. Клей изобретения, использующийся в данных испытаниях, является клеем К1. Грунтовка изобретения, использующаяся во всех испытаниях, является грунтовкой С.

Использующиеся ацетилированные доски южной сосны представляли собой коммерчески доступные продукты. Доски подвергали предварительному и последующему кондиционированию для получения приблизительно 5% влаги. Доски строгали и на строганную лицевую сторону каждой доски добавляли грунтовку при $25 \text{ грамм/квдратный метр}$ (для 5%-ного раствора) в течение 1 часа от строгания доски. На загрунтованные лицевые стороны обеих досок наносили клеевое покрытие при степенях нанесения $40 \text{ фунт/1000 квадратных футов}$ ($4,88 \text{ г/м}^2$) по истечении 20 минут после нанесения грунтовки. Время открытого выдерживания заготовок с нанесенным клеем составляло 1-2 минуты, а время выдерживания склеиваемых заготовок при сборке в общем случае составляло 3-5 минут. Образцы спрессовывали в течение 4 часов при 150 фунт/дюйм^2 (1034 кПа), а после этого обеспечивали их последующее отверждение в течение 1 недели перед испытанием при сдвиге для блока и на расслаивание.

Обобщенное представление результатов при сдвиге для блоков продемонстрировано ниже совместно со значениями, полученными для сравнительных испытаний (сравнительные примеры 1-4) при использовании образцов коммерческих клеев.

Таблица 10	
Результаты испытания при сдвигах для внешних блоков, относящихся к типу I, - ацетилированная древесина	

Клей	Связи в сухом состоянии		Пропитывание под давлением		Кипячение		Повышенная температура	
	Сдвиг (фунт/дюйм ² (кПа))	Раздирающие древесины (%)	Сдвиг (фунт/дюйм ² (кПа))	Раздирающие древесины (%)	Сдвиг (фунт/дюйм ² (кПа))	Раздирающие древесины (%)	Сдвиг (фунт/дюйм ² (кПа))	Раздирающие древесины (%)
Грунтовка + клей изобретения	1708 (11780)	93	1591 (10970)	91	1010 (6964)	80	1091 (7522)	83
Сравнительный пример 1	945 (6516)	43	789 (5440)	8	436 (3006)	7	675 (4654)	16
Сравнительный пример 2	1282 (8839)	64	792 (5461)	1	445 (3068)	7	713 (4916)	23
Сравнительный пример 3	1311 (9039)	89	955 (6584)	42	629 (4337)	38	941 (6488)	79
Сравнительный пример 4	1345 (9273)	83	991 (6833)	27	728 (5019)	40	1008 (6950)	77
Технические требования	943 (6502)	60	803 (5536)	50	803 (5536)	50	642 (4426)	40

1 Клей Purweld 1302, доступный в компании Henkel Corporation.
 2 Клей Purbond HB 712, доступный в компании Henkel Corporation.
 3 Клей Purbond HB E452, доступный в компании Henkel Corporation.
 4 Клей Purbond GT, доступный в компании Henkel Corporation.

Уровни предела прочности при растяжении (фунт/дюйм² (кПа)) и раздирающей древесины (%) при типе I для клея/грунтовки изобретения значительно превышают технические требования для всех четырех условий внешнего воздействия. Наоборот, ни один из проанализированных коммерческих клеев не удовлетворял требованиям к раздирающей древесины (%) в условиях либо кипячения, либо пропитывания под давлением или уровням прочности при сдвиге (фунт/дюйм² (кПа)) после воздействия условий кипячения. Обратите внимание на то, что технические требования для раздирающей древесины представляют собой минимальное среднее значение.

Таблица 11

Результаты испытания при сдвигах для внутренних блоков, относящихся к типу II, - ацетилованная древесина

Клей	Связи в сухом состоянии		3-циклое пропитывание		Повышенная температура	
	Сдвиг (фунт/дюйм ² (кПа))	Раздирающие древесины (%)	Сдвиг (фунт/дюйм ² (кПа))	Раздирающие древесины (%)	Сдвиг (фунт/дюйм ² (кПа))	Раздирающие древесины (%)
Грунтовка + клей изобретения	1708 (11780)	93	1100 (7584)	86	1091 (7522)	83
Сравнительный пример 1	945 (6516)	43	690 (4757)	32	675 (4654)	16
Сравнительный пример 2	1282 (8839)	64	513 (3537)	11	713 (4916)	23
Сравнительный пример 3	1311 (9039)	89	1055 (7274)	55	941 (6488)	79
Сравнительный пример 4	1345 (9273)	83	1033 (7122)	80	1008 (6950)	77
Технические требования	943 (6502)	60	482 (3323)	30	642 (4426)	40

Примечание: используемые технические требования относились к стандартной южной сосне в соответствии с представлением в документе ASTM D 2559 и доведением до уровня влагосодержания 5%.

1 Клей Purweld 1302, доступный в компании Henkel Corporation.
 2 Клей Purbond HB 712, доступный в компании Henkel Corporation.
 3 Клей Purbond HB E452, доступный в компании Henkel Corporation.
 4 Клей Purbond GT, доступный в компании Henkel Corporation.

В качестве части данного набора испытаниям подвергали два ацетилованных блока в соответствии с документом ASTM D2559. Обобщенное представление результатов по расслаиванию для данных блоков представлены совместно со значениями, полученными для сравнительных испытаний при использовании образцов коммерческих клеев.

Таблица 12

Результаты испытания на расслаивания в соответствии с документом ASTM D 2559 (40 фунт/1000 квадратных футов (4,88 г/м²))

- ацетилованная древесина		
Клей	Блок для испытания № 1	Блок для испытания № 2
Грунтовка + клей изобретения	0,6	1,0
Сравнительный пример 1	20,8	21,3
Сравнительный пример 2	33,8	31,2
Сравнительный пример 3	13,4	12,5
Сравнительный пример 4	14,2	12,3
1 Клей Purweld 1302, доступный в компании Henkel Corporation. 2 Клей Purbond HB 712, доступный в компании Henkel Corporation. 3 Клей Purbond HB E452, доступный в компании Henkel Corporation. 4 Клей Purbond GT, доступный в компании Henkel Corporation.		

Подобно результатам при сдвиге для блока, система грунтовка/клей изобретения обеспечивает достижение выдающихся эксплуатационных характеристик по расслаиванию.

Индивидуальные результаты для ацетилованной древесины, связанной при использовании системы клей/грунтовка изобретения, продемонстрированы в следующих далее таблицах.

Таблица 13								
Индивидуальные результаты при сдвигах для блоков, относящихся к типу I								
Индивидуальные результаты при сдвигах для блоков, относящихся к типу I, в соответствии с документом ASTM D5751 - ацетилованная древесина								
Испытание	Комнатная температура		Пропитывания под давлением		Кипячение		Повышенная температура	
	Сдвиг (фунт/дюйм ² (кПа))	Раздирание древесины (%)	Сдвиг (фунт/дюйм ² (кПа))	Раздирание древесины (%)	Сдвиг (фунт/дюйм ² (кПа))	Раздирание древесины (%)	Сдвиг (фунт/дюйм ² (кПа))	Раздирание древесины (%)
1	1652 (11390)	100	1370 (9446)	100	965 (6653)	90	1031 (7108)	90
2	1945 (13410)	80	1645 (11340)	90	775 (5343)	75	1092 (7529)	75
3	1673 (11530)	95	1460 (10070)	95	1105 (7619)	90	1490 (10270)	95
4	1562 (10770)	95	1483 (10220)	95	936 (6453)	75	1021 (7040)	90
5	---	---	1314 (9060)	95	1209 (8336)	80	1198 (8260)	80
6	---	---	1612 (11110)	95	655 (4516)	85	1104 (7612)	70
7	---	---	1930 (13310)	90	904 (6233)	60	992 (6840)	85
8	---	---	1782 (12290)	70	1147 (7908)	95	829 (5716)	85
9	---	---	1722 (11870)	85	1392 (9598)	70	1065 (7343)	80
Средн. знач.	1708 (11780)	93	1591 (10970)	91	1010 (6964)	80	1091 (7522)	83
Средн. откл.	165 (1138)	9	202 (1393)	9	227 (1565)	11	180 (1241)	8
Технические требования	943 (6502)	60	803 (5536)	50	803 (5536)	50	642 (4426)	40
Средн. знач.: среднее значение для полученных величин. Средн. откл.: среднеквадратическое отклонение.								

Таблица 14						
Индивидуальные результаты при сдвигах для блоков, относящихся к типу II						
Индивидуальные результаты при сдвигах для блоков, относящихся к типу II, в соответствии с документом ASTM D5751 - ацетилованная древесина						
Испытание	Комнатная температура		3-цикловые пропитывания		Повышенная температура	
	Сдвиг (фунт/дюйм ² (кПа))	Раздирание древесины (%)	Сдвиг (фунт/дюйм ² (кПа))	Раздирание древесины (%)	Сдвиг (фунт/дюйм ² (кПа))	Раздирание древесины (%)
1	1652 (11390)	100	1336 (9211)	70	1031 (7108)	90
2	1945 (13410)	80	1240 (8550)	80	1092 (7529)	75
3	1673 (11530)	95	1389 (9577)	95	1490 (10270)	95
4	1562 (10770)	95	1011 (6971)	85	1021 (7040)	90
5			1458 (10050)	95	1198 (8260)	80
6			745 (5137)	90	1104 (7612)	70
7			760 (5240)	85	992 (6840)	85
8			960 (6619)	90	829 (5716)	85

9			1003 (6915)	80	1065 (7343)	80
Средн. знач.	1708 (11780)	93	1100 (7584)	86	1091 (7522)	83
Средн. откл.	165 (1138)	9	266 (1834)	8	180 (1241)	8
Технические требования	943 (6502)	60	482 (3323)	30	642 (4426)	40
Средн. знач.: среднее значение для полученных величин. Средн. откл.: среднеквадратическое отклонение.						

Таблица 15					
Ухудшение эксплуатационных характеристик клеевого слоя блока для расслаивания в соответствии с документом ASTM D2559					
Результаты по расслаиванию ацетилированной древесины для грунтовки С/клея К1					
10	Степень нанесения (40 фунт/1000 квадратных футов (4,88 г/м ²))	Блок № 1		Блок № 2	
		Левая сторона	Правая сторона	Левая сторона	Правая сторона
	1-ый клеевой слой	0,0	0,0	0,0	0,0
	2-ой клеевой слой	0,2	0,2	0,6	0,0
	3-ий клеевой слой	0,0	0,0	0,0	0,2
	4-ый клеевой слой	0,0	0,0	0,0	0,2
15	5-ый клеевой слой	0,0	0,2	0,0	0,0
	Всего	0,6		1,0	

1-компонентный клей изобретения в комбинации с описанной грунтовкой обеспечивал получение уровней прочности (фунт/дюйм² (кПа)) и раздирания древесины (%) при типе I в соответствии с документом ASTM D5751, превосходящих соответствующие характеристики других коммерческих 1-компонентных и 2-компонентных клеев. Подобным образом система клей/грунтовка изобретения продемонстрировала исключительные эксплуатационные характеристики расслаивания в условиях документа ASTM D2559.

(57) Формула изобретения

1. Клеевая система для получения лигноцеллюлозных композитов, содержащая:

а) водную грунтовочную композицию, характеризующуюся значением рН в диапазоне от 6 до 8; и

б) полиуретановую клеевую композицию,

где упомянутая водная грунтовочная композиция содержит:

вплоть до 10 мас.% при расчете на массу композиции поверхностно-активного вещества, выбираемого из группы, состоящей из растворимых в воде поверхностно-активных веществ, эмульгируемых в воде поверхностно-активных веществ и их смесей; и

от 0 до 25 мас.% при расчете на массу композиции полиола, выбираемого из группы, состоящей из растворимых в воде полиолов, диспергируемых в воде полиолов, эмульгируемых в воде полиолов и их смесей, где упомянутые полиолы имеют молекулярную массу, меньшую чем 5000 дальтонов,

при том условии, что водная грунтовочная композиция должна содержать по меньшей мере одного представителя, выбираемого из упомянутого полиола или поверхностно-активного вещества, характеризующегося наличием гидроксильной функциональности и молекулярной массой, меньшей чем 5000 дальтонов.

2. Клеевая система по п.1, где упомянутая водная грунтовочная композиция содержит:

вплоть до 5 мас.%, предпочтительно вплоть до 1 мас.%, при расчете на массу композиции поверхностно-активного вещества, выбираемого из группы, состоящей из растворимых в воде поверхностно-активных веществ, эмульгируемых в воде поверхностно-активных веществ и их смесей; и

вплоть до 20 мас.%, предпочтительно вплоть до 5 мас.%, при расчете на массу

композиции полиола, выбираемого из группы, состоящей из растворимых в воде полиолов, диспергируемых в воде полиолов, эмульгируемых в воде полиолов и их смесей.

3. Клеевая система по п.1 или 2, где упомянутая грунтовочная композиция содержит по меньшей мере 80 мас.% при расчете на массу композиции воды.

4. Клеевая система по п.1 или 2, где упомянутая грунтовочная композиция, кроме того, содержит вплоть до 10 мас.% при расчете на массу композиции сорастворителя.

5. Клеевая система по п.1 или 2, где упомянутое поверхностно-активное вещество грунтовочной композиции выбирают из группы, состоящей из: поверхностно-активных веществ на силоксановой основе; алкилполиглюкозидов, в том числе алкилполисахаридов; алкоксилированных жирных кислот; алкоксилированных спиртов; алкилсульфосукцинатов; ацетиленовых диолов; и их смесей.

6. Клеевая система по п.1 или 2, где упомянутое поверхностно-активное вещество грунтовочной композиции выбирают из поверхностно-активных веществ, имеющих среднечисленную молекулярную массу (M_n) в диапазоне от 400 до 25000 согласно определению при использовании гелепроникающей хроматографии по отношению к полистирольному стандарту.

7. Клеевая система по п.1 или 2, где упомянутый полиол грунтовочной композиции включает по меньшей мере одно ди- или полифункциональное гидроксисоединение или полимерное соединение, которое является стабильным при 120°C и имеет молекулярную массу, меньшую чем 2000 дальтонов.

8. Клеевая система по п.1 или 2, где упомянутый полиол грунтовочной композиции характеризуется гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ), составляющим по меньшей мере 10, например 12 или более.

9. Клеевая система по п.1 или 2, где упомянутая грунтовочная композиция характеризуется значением pH в диапазоне от 6,5 до 7,5.

10. Клеевая система по п.1 или 2, где упомянутая полиуретановая клеевая композиция является влагоотверждаемой однокомпонентной полиуретановой клеевой композицией.

11. Клеевая система по п.10, где однокомпонентная полиуретановая клеевая композиция содержит:

форполимер, содержащий свободные группы NCO, при этом упомянутый форполимер может быть получен по меньшей мере из одного компонента А, содержащего соединение, реакционно-способное по отношению к изоцианатам, и по меньшей мере одного компонента В, содержащего изоцианат;

от 0 до 40 мас.%, предпочтительно от 0,1 до 30 мас.%, наполнителя;

от 0 до 20 мас.% обычных добавок и вспомогательных веществ; и

от 0 до 20 мас.% активатора.

12. Клеевая система по п.11, где упомянутый форполимер, содержащий свободные группы NCO, характеризуется:

i) уровнем содержания NCO в диапазоне от 5 до 30%, предпочтительно от 10 до 25%, при расчете на массу форполимера;

ii) наличием функциональности в диапазоне от 2,2 до 3, предпочтительно от 2,4 до 2,9; и

iii) вязкостью при 20°C в диапазоне от 300 до 35000 мПа·с, предпочтительно от 1000 до 10000 мПа·с.

13. Способ получения лигноцеллюлозного связанного изделия, включающий стадии:

(a) получения по меньшей мере двух лигноцеллюлозных поверхностей;

(b) получения клеевой системы по любому одному из пп.1-12;

(с) нанесения упомянутой клеевой системы по меньшей мере на часть по меньшей мере одной из лигноцеллюлозных поверхностей; и

(d) приведения по меньшей мере одной лигноцеллюлозной поверхности в контакт с другой лигноцеллюлозной поверхностью в условиях, подходящих для использования при получении адгезионной связи между ними.

14. Способ по п.13, где упомянутая стадия с) нанесения упомянутой клеевой системы включает:

нанесение грунтовочной композиции по меньшей мере на часть по меньшей мере одной из лигноцеллюлозных поверхностей; и

по истечении периода времени в диапазоне от 1 до 15 мин, предпочтительно от 1 до 5 мин, нанесение упомянутой полиуретановой клеевой композиции на упомянутую часть (части) лигноцеллюлозной поверхности (поверхностей).

15. Клеевое связанное лигноцеллюлозное изделие, полученное способом по п.13 или 14.

16. Лигноцеллюлозное изделие по п.15, содержащее ацетилированную древесину.

20

25

30

35

40

45