

包含具有酰胺基团与羧基和/或其铵盐的重复单元的共聚物的粘合剂和用其制备的人造板

技术领域

本公开涉及一种粘合剂，所述粘合剂包含至少一种具有带有酰胺基团与羧基和/或其铵盐的重复单元和其他重复单元的共聚物。本公开还涉及由木素纤维素材料和所述粘合剂形成的人造板和制造人造板的方法。

背景技术

在目前的人造板生产中，以甲醛为原料制备的“三醛胶”（脲醛树脂、酚醛树脂和三聚氰胺甲醛树脂）占有较大的比重，超过 80%。“三醛胶”制备简单，价格低廉，但这类板材在使用过程中会长期释放游离甲醛，污染室内环境，严重威胁居民的身体健康。

一些文献中对减少“三醛胶”型人造板的甲醛释放量提出过解决方案，例如 CN 107033309 A 试图通过调控原料的配比和各个聚合阶段的 pH 值，加入甲醛捕捉剂等方法来减少甲醛释放。CN 203344147 U 公开了，在板材的生产中，混入活性炭，竹炭，硅藻土等，赋予板材一定的气体吸附能力。但是，上述的方法并没有从根本上解决问题，板材在使用过程中仍有甲醛释放。

以大豆蛋白、单宁、淀粉、明胶等生物质原料为基础制备的粘合剂不涉及甲醛的使用，但是生物质原料降解速度快，又带来了板材易老化的问题。虽然通过添加抗老化剂能在一定程度上延缓降解，但是生物质材类粘合剂仍然有成本较高和资源方面的问题。这也限制了其实际使用。

另外，也可以利用如聚氯乙烯，高分子量聚乙烯，氯丁橡胶等聚合物进行板材的生产，但是这些聚合物都不具有水溶性，不能形成水性粘合剂，只能通过热熔或者有机溶剂将聚合物与木材原料混合，仍然存在成本高、消耗能源和不环保的缺点。

因此，从安全环保、低生产成本、施加工艺简便性以及成品耐久性等方面

方面考虑，开发出一种新型无甲醛人造板粘合剂显得尤为重要。

发明内容

鉴于现有技术的上述状况，本发明的发明人对人造板领域的粘合剂进行了广泛而深入的研究，以期发现一种无甲醛释放、低成本、施加简便且性能优异的用于人造板的粘合剂。本发明人发现，包含至少一种特定共聚物 A 的粘合剂不仅无甲醛释放、成本低、施加简便且具有优异的性能，所述共聚物 A 具有至少一种带有酰胺基团与羧基和/或其铵盐的重复单元和其他重复单元。

本发明正是基于以上发现得以完成。

本发明的目的是提供一种包含至少一种共聚物 A 的粘合剂，所述共聚物 A 具有至少一种带有酰胺基团与羧基和/或其铵盐的重复单元和其他重复单元，所述粘合剂具有安全环保、低成本、施加简便和性能优异的优点。

本发明的另一目的是提供一种由木素纤维素材料和本发明粘合剂形成的人造板。

本发明的再一目的是提供使用本发明的粘合剂制备人造板的方法。

实现本发明目的的技术方案可以概括如下：

1. 一种粘合剂，所述粘合剂包含至少一种下述共聚物 A：

所述共聚物 A 具有至少一种带有酰胺基团与羧基和/或其铵盐的重复单元和至少一种不同于所述带有酰胺基团与羧基和/或其铵盐的其它重复单元，

其中所述其它重复单元选自得自如下单体的重复单元：单烯属不饱和 C₃-C₈ 单羧酸、单烯属不饱和 C₃-C₈ 单羧酸的 C₁-C₁₀ 烷基酯、单烯属不饱和 C₃-C₈ 单羧酸的酰胺、具有 C₁-C₈ 烷基的乙烯基烷基醚、C₄-C₂₂ 共轭二烯、被一个或多个选自 C₁-C₁₂ 烷基、C₁-C₁₂ 烷氧基和卤素的取代基取代的苯乙烯、C₁-C₂₀ 羧酸的乙烯基酯、乙烯基吡咯烷酮、(甲基)丙烯腈、包含羟基的烯属不饱和单体、N-乙烯基甲酰胺、乙烯基咪唑、烯丙苯、茚、甲茚和含呋喃环的化合物，

或者

所述其它重复单元得自源自汽油、C₈馏分、C₉馏分或煤焦油轻馏分的反应物料的至少一种含碳-碳不饱和双键的单体。

2. 根据第 1 项的粘合剂，其中在所述共聚物 A 中，带有酰胺与羧基和/或其铵盐的重复单元的量 10-80 重量%，或 30-70 重量%，基于共聚物 A 的重复单元的总量。

3. 根据第 1 或 2 项的粘合剂，其中共聚物 A 的所述其它重复单元选自得自如下单体的重复单元：单烯属不饱和 C₃-C₈ 单羧酸、具有 C₁-C₈ 烷基的乙烯基烷基醚、C₁-C₂₀ 羧酸的乙烯基酯和被一个或多个选自 C₁-C₁₂ 烷基、C₁-C₁₂ 烷氧基和卤素的取代基取代的苯乙烯，或者所述其它重复单元得自源自汽油、C₈ 馏分、C₉ 馏分或煤焦油轻馏分的反应物料的至少一种含碳-碳不饱和双键的单体。

4. 根据第 1-3 项中任一项的粘合剂，其中共聚物 A 的所述其它重复单元得自源自汽油、C₈ 馏分、C₉ 馏分或煤焦油轻馏分的反应物料的至少一种含碳-碳不饱和双键的单体。

5. 根据第 1-4 项中任一项的粘合剂，其中所述共聚物 A 进一步包含得自至少一种具有至少两个非共轭的碳-碳不饱和双键的单体的额外重复单元，优选所述具有至少两个非共轭的碳-碳不饱和双键的单体中的非共轭的碳-碳不饱和双键选自(甲基)丙烯酸酯基团、(甲基)丙烯酰胺基团、乙烯基、烯丙基以及链烯或环烯中的非共轭碳-碳双键。

6. 根据第 1-5 项中任一项粘合剂，其中所述共聚物 A 衍生自共聚物 B，该共聚物 B 具有至少一种带有酸酐基团的重复单元。

7. 根据第 1-6 项中任一项的粘合剂，其中所述共聚物 A 得自共聚物 B 与氨的反应。

8. 根据第 6 或 7 项的粘合剂，其中所述共聚物 B 上的酸酐基团通过至少一种具有碳-碳不饱和双键和酸酐基团的单体的聚合而引入所述共聚物 B 中。

9. 根据第 8 项的粘合剂，其中所述具有碳-碳不饱和双键和酸酐基团的单体选自具有 4-8 个碳原子的单烯属不饱和二羧酸酐，优选马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐和亚甲基丙二酸酐，更优选马来酸酐。

10. 根据第 6-9 项中任一项的粘合剂，其中所述共聚物 B 为由至少一种具有碳-碳不饱和双键和酸酐基团的单体和至少一种其他含碳-碳不饱和双键的单体形成的共聚物，

所述至少一种其他含碳-碳不饱和双键的单体选自单烯属不饱和 C₃-C₈ 单羧酸、单烯属不饱和 C₃-C₈ 单羧酸的 C₁-C₁₀ 烷基酯、单烯属不饱和 C₃-C₈ 单羧酸的酰胺、具有 C₁-C₈ 烷基的乙烯基烷基醚、C₄-C₂₂ 共轭二烯、被一个或多个选自 C₁-C₁₂ 烷基、C₁-C₁₂ 烷氧基和卤素的取代基取代的苯乙烯、C₁-C₂₀ 羧酸的乙烯基酯、乙烯基吡咯烷酮、(甲基)丙烯腈、包含羟基的烯属不饱和单体、N-乙烯基甲酰胺、乙烯基咪唑、烯丙苯、茚、甲茚和含呋喃环的化合物，

或者

其他含碳-碳不饱和双键的单体得自选自汽油、C₈ 馏分、C₉ 馏分或煤焦油轻馏分的反应物料。

11. 根据第 6-10 项中任一项的粘合剂，其中所述共聚物 B 进一步包含得自至少一种具有至少两个非共轭的碳-碳不饱和双键的单体的额外重复单元，优选所述具有至少两个非共轭的碳-碳不饱和双键的单体中的非共轭的碳-碳不饱和双键选自(甲基)丙烯酸酯基团、(甲基)丙烯酰胺基团、乙烯基、烯丙基以及链烯或环烯中的非共轭碳-碳双键。

12. 根据第 1-11 项中任一项的粘合剂，其中所述粘合剂呈固体，优选粉末形式；或者呈含水组合物，优选呈水溶液形式，优选所述共聚物 A 的含量为 2-40 重量%，尤其是 5-30 重量%，基于含水组合物的总重量。

13. 根据第 1-12 项中任一项的粘合剂，其中所述粘合剂不含能够与共聚物 A 的酰胺基团和/或羧基发生共价交联反应的有机交联剂。

14. 一种人造板，其由木素纤维素材料和如第 1-13 项中任一项的粘合剂形成。

15. 根据第 14 项的人造板，其中以固含量计的粘合剂用量基于人造板的总重量为 1-45 重量%，优选 2-35 重量%，更优选 3-30 重量%。

16. 根据第 14 或 15 项的人造板，其中如第 1-12 项中任一项所定义的共聚物 A 的用量基于人造板的总重量为 1-40 重量%，优选 2-30 重量%，更

优选 3-25 重量%。

17. 根据第 14-16 项中任一项的人造板, 其中所述粘合剂用作基体树脂, 优选所述粘合剂填充木素纤维素材料之间的缝隙。

18. 根据第 14-17 项中任一项的人造板, 其中所述人造板为刨花板、胶合板、密度板、纤维板、秸秆板或指接板。

19. 一种制备人造板的方法, 其包括使用如第 1-13 项中任一项所定义的粘合剂。

20. 根据第 19 项的方法, 其包括将木素纤维素材料和所述粘合剂的混合物在 105-300°C 温度下和在 0.4-10MPa 的压力下压制, 优选压制 2-60 分钟, 更优选压制 3-30 分钟。

21. 根据第 19 或 20 项的方法, 其中所述人造板为第 14-18 项中任一项的人造板。

22. 如第 1-13 项中任一项的粘合剂在制备木素纤维素基人造板中的用途。

附图说明

图 1. 实施例 1 中不同聚合物的红外光谱图: 1: C₈-马来酸酐共聚物; 2: C₈-马来酰胺酸共聚物; 3: 热压后人造板中的共聚物。

具体实施方式

本文对相关特征公开具体值(包括所公开范围的端点值)可以相互结合成新的范围。

粘合剂

本发明的一个方面涉及一种粘合剂, 所述粘合剂包含至少一种下述共聚物 A:

所述共聚物 A 具有至少一种带有酰胺基团与羧基和/或其铵盐的重复单元和至少一种不同于所述带有酰胺基团与羧基和/或其铵盐的重复单元的其它重复单元,

其中所述其它重复单元选自得自如下单体的重复单元：单烯属不饱和 C₃-C₈ 单羧酸、单烯属不饱和 C₃-C₈ 单羧酸的 C₁-C₁₀ 烷基酯、单烯属不饱和 C₃-C₈ 单羧酸的酰胺、具有 C₁-C₈ 烷基的乙烯基烷基醚、C₄-C₂₂ 共轭二烯、被一个或多个选自 C₁-C₁₂ 烷基、C₁-C₁₂ 烷氧基和卤素的取代基取代的苯乙烯、C₁-C₂₀ 羧酸的乙烯基酯、乙烯基吡咯烷酮、(甲基)丙烯腈、包含羟基的烯属不饱和单体、N-乙烯基甲酰胺、乙烯基咪唑、烯丙苯、茚、甲茚和含呋喃环的化合物，

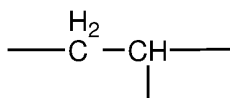
或者

所述其它重复单元得自源自汽油、C₈ 馏分、C₉ 馏分或煤焦油轻馏分的反应物料的至少一种含碳-碳不饱和双键的单体。

根据本发明，共聚物 A 上的羧基的一部分（例如 1-10 重量%）可以呈其铵盐的形式。

根据本发明的一个实施方案，其中共聚物 A 的所述其它重复单元选自得自如下单体的重复单元：单烯属不饱和 C₃-C₈ 单羧酸、具有 C₁-C₈ 烷基的乙烯基烷基醚、C₁-C₂₀ 羧酸的乙烯基酯和被一个或多个选自 C₁-C₁₂ 烷基、C₁-C₁₂ 烷氧基和卤素的取代基取代的苯乙烯。

本领域技术人员可以理解，表述“得自”还包括共聚物具有某种重复单元，但是该重复单元并非直接由该重复单元对应的单体形成的情形。例



如羧基亚乙基重复单元（ ---C(H)=CHCOOH ）可以得自丙烯酸的聚合，也可通过将丙烯酸酯聚合，然后水解而得到。

在本发明的一个优选实施方案中，共聚物 A 的所述其它重复单元源自例如汽油、C₈ 馏分、C₉ 馏分或煤焦油轻馏分的反应物料的至少一种含碳-碳不饱和双键的单体。如下文关于共聚物 B 所详细描述，汽油、C₈ 馏分、C₉ 馏分和煤焦油轻馏分中具有含碳-碳不饱和双键的单体，这些单体经聚合后可以形成共聚物 A 的重复单元。

根据本发明的一个实施方案，所述共聚物 A 进一步包含得自至少一种具有至少两个非共轭的碳-碳不饱和双键的单体的额外重复单元，优选所述具有至少两个（如 2-4 个）非共轭的碳-碳不饱和双键的单体中的非共轭的

碳-碳不饱和双键选自(甲基)丙烯酸酯基团、(甲基)丙烯酰胺基团、乙烯基、烯丙基以及链烯或环烯中的非共轭碳-碳双键。所述得自至少一种具有至少两个非共轭的碳-碳不饱和双键的单体的额外重复单元的量可以为 0.1-30 重量%，例如 0.5-20 重量%或 0.5-10 重量%，基于共聚物 A 的重复单元的总量。

共聚物 A 的分子量可以是适合粘合剂应用的任何分子量。根据本发明的一个实施方案，所述共聚物 A 的分子量可以为至少 2000，例如至少 5000 或至少 8000。共聚物 A 的分子量的上限并不关键，例如可以为 500000，或 300000。在共聚物 A 具有得自 C₄-C₂₂ 共轭二烯和/或具有至少两个非共轭的碳-碳不饱和双键的单体的重复单元的情况下，所述共聚物 A 还可以是交联的。

根据本发明，带有酰胺与羧基和/或其铵盐的重复单元的量可以为 10-80 重量%，例如 20-75 重量%、30-70 重量%或 35-65 重量%，基于共聚物 A 的重复单元的总量。

根据本发明，共聚物 A 可任选含有补充重复单元。所述补充重复单元例如可以选自得自如下单体的重复单元：苯乙烯和 C₂-C₂₂ 单烯烃。

在本发明的一个实施方案中，共聚物 A 包含带有酰胺基团与羧基和/或其铵盐的重复单元、所述其它重复单元和所述补充重复单元。

在本发明的一个实施方案中，共聚物 A 包含带有酰胺基团与羧基和/或其铵盐的重复单元、所述其它重复单元、所述额外重复单元和所述补充重复单元。

关于这些其它重复单元的单体、以及额外重复单元的单体、补充重复单元的单体以及反应物料的细节在下文中如对共聚物 B 详细描述。

根据本发明的一个优选实施方案，所述共聚物 A 衍生自共聚物 B，该共聚物 B 具有至少一种带有酸酐基团的重复单元。在一个优选实施方案中，所述共聚物 A 得自所述共聚物 B 与氨的反应。

根据本发明的一个优选实施方案，所述共聚物 B 上的酸酐基团通过至少一种具有碳-碳不饱和双键和酸酐基团的单体的聚合而引入所述共聚物 B 中。所述具有碳-碳不饱和双键和酸酐基团的单体可以选自具有 4-8 个碳原

子的单烯属不饱和二羧酸酐，优选马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、亚甲基丙二酸酐及其混合物，更优选马来酸酐。

根据本发明的一个优选实施方案，所述共聚物 B 为由至少一种具有碳-碳不饱和双键和酸酐基团的单体和至少一种其他含碳-碳不饱和双键的单体形成的共聚物，

所述至少一种其他含碳-碳不饱和双键的单体选自单烯属不饱和 C₃-C₈ 单羧酸、单烯属不饱和 C₃-C₈ 单羧酸的 C₁-C₁₀ 烷基酯、单烯属不饱和 C₃-C₈ 单羧酸的酰胺、具有 C₁-C₈ 烷基的乙烯基烷基醚、C₄-C₂₂ 共轭二烯、被一个或多个选自 C₁-C₁₂ 烷基、C₁-C₁₂ 烷氧基和卤素的取代基取代的苯乙烯、C₁-C₂₀ 羧酸的乙烯基酯、乙烯基吡咯烷酮、(甲基)丙烯腈、包含羟基的烯属不饱和单体、N-乙烯基甲酰胺、乙烯基咪唑、烯丙苯、茚、甲茚和含呋喃环的化合物，

或者

其他含碳-碳不饱和双键的单体得自选自汽油、C₈ 馏分、C₉ 馏分或煤焦油轻馏分的反应物料。

作为单烯属不饱和 C₃-C₈ 单羧酸的实例可以提及如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸和乙烯基乙酸，优选丙烯酸和甲基丙烯酸。

单烯属不饱和 C₃-C₈ 单羧酸的 C₁-C₁₀ 烷基酯的实例可以提及 C₁-C₁₀ 烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯，尤其是甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸 2-乙基己酯或其混合物。

作为单烯属不饱和 C₃-C₈ 单羧酸的酰胺的实例尤其可以提及(甲基)丙烯酰胺。

作为具有 C₁-C₈ 烷基的乙烯基烷基醚，优选可以提及具有 C₁-C₄ 烷基的乙烯基烷基醚，如甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、正戊基乙烯基醚、异戊基乙烯基醚、正己基乙烯基醚、正辛基乙烯基醚和 2-乙基己基乙烯基醚。

C₄-C₂₂ 共轭二烯例如可以是 C₄-C₁₆ 共轭二烯或 C₅-C₁₆ 共轭二烯，C₄-C₈ 共轭二烯或 C₅-C₈ 共轭二烯。这些共轭二烯的实例可以提及 1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、异戊二烯、1,3-己二烯、环戊二烯、甲基环戊二烯和 1,3-环己二烯

等。

对于被一个或多个选自 C₁-C₁₂ 烷基、C₁-C₁₂ 烷氧基和卤素的取代基取代的苯乙烯，其中的烷基或烷氧基优选具有 1-10 个碳原子，如 1-4 个碳原子；其中的卤素优选为氯和溴。具体实例可以提及乙烯基甲苯（如 α -甲基苯乙烯和对甲基苯乙烯）、 α -丁基苯乙烯、4-正丁基苯乙烯、4-正癸基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、氯苯乙烯和溴苯乙烯。

C₁-C₂₀ 羧酸的乙烯基酯的实例可以提及月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新癸酸乙烯基酯和乙酸乙烯酯。

包含羟基的烯属不饱和单体例如包括(甲基)丙烯酸 C₁-C₁₀ 羟烷基酯，例如丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸 2-羟丙酯、丙烯酸 3-羟丙酯、甲基丙烯酸 2-羟丙酯和甲基丙烯酸 3-羟丙酯。

含呋喃环的化合物的实例可以提及呋喃环被一个或多个（如 2-4 个）选自 C₁-C₁₂ 烷基和 C₁-C₁₂ 羟烷基的取代基取代的单体，如糠醇，所述呋喃环还可以进一步与苯环稠合，例如甲基苯并呋喃。

在本发明的一个优选实施方案中，可以不经过分离直接使用包含所述至少一种含碳-碳不饱和双键的单体以及饱和烃、不参与聚合的其他杂质的反应物料，例如汽油、C₈ 馏分、C₉ 馏分、煤焦油轻馏分。根据该优选实施方案，所述共聚物 B 可以为由至少一种具有碳-碳不饱和双键和酸酐基团的单体和源自例如汽油、C₈ 馏分、C₉ 馏分、煤焦油轻馏分的反应物料的至少一种含碳-碳不饱和双键的单体形成的共聚物。在使用这些反应物料形成共聚物 B 时（如经由自由基聚合），这些反应物料中的含碳-碳不饱和双键的单体之外的成分可以用作制备过程中的溶剂。当使用这些馏分作为反应物料时，可以进一步降低本发明粘合剂和人造板的成本。

C₈ 和 C₉ 馏分主要来源于蒸汽裂解制乙烯工艺和石脑油铂重整工艺，还有一部分来源于甲苯歧化或烷基转移产物及煤焦油等。

C₈ 馏分中通常包含 22-35% 的单烯烃，例如苯乙烯、烯丙苯、乙烯基甲苯、茚、甲茚。C₈ 馏分中的其他组分包括 45-55% 的芳烃以及约 20% 的其他未知组分。

C₈ 馏分可以具有如下具体组成：

表 1

类型	组分	含量
单烯烃	苯乙烯、烯丙苯、乙烯基甲苯、茚、甲茚	约 30%
芳烃	苯、甲苯、乙苯、间二甲苯、邻二甲苯、对二甲苯、四甲苯、异丙苯、正丙苯、甲乙苯、三甲苯、茚满、萘、四氢萘、 α -甲基萘、 β -甲基萘	约 50%
其他	其他未知组分	约 20%

C₉ 馏分中通常含有 20-30% 的单烯烃(如苯乙烯、烯丙苯、乙烯基甲苯、茚)、8-15% 的二烯。C₉ 馏分中的其他组分包括约 5% 的烷烃、40-50% 的芳烃以及 10% 左右的其他未知组分。C₉ 馏分可以具有如下具体组成:

表 2

类型	组分	含量
单烯烃	苯乙烯、烯丙苯、乙烯基甲苯、二氢双环戊二烯、二氢甲基双环戊二烯、二氢二甲基双环戊二烯、茚、	约 30%
二烯烃	环戊二烯、甲基环戊二烯、甲基双环戊二烯	约 10%
烷烃	四氢双环戊二烯、四氢甲基双环戊二烯	约 5%
芳烃	甲苯、乙苯、间二甲苯、邻二甲苯、对二甲苯、异丙苯、正丙苯、甲乙苯、三甲苯、茚满	约 45%
其他	其他未知组分	约 10%

煤焦油中的轻油组分主要含苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、烷基苯、乙烯基甲苯、双环戊二烯、苯并呋喃、茚、甲茚和甲基苯并呋喃等，目前主要作为深色-浅色的古马隆树脂原料。煤焦油轻馏分可以具有如下具体组成:

表 3

组分	含量
苯乙烯	2%
α -甲基苯乙烯	1%
烷基苯	30%
乙烯基甲苯	4%
双环戊二烯	5%

苯并呋喃	7%
茚	48%
甲茚和甲基苯并呋喃	3%

在本发明的一个实施方案中，所述共聚物 B 进一步包含得自至少一种具有至少两个（如 2-4 个）非共轭的碳-碳不饱和双键的单体的额外重复单元，优选所述具有至少两个非共轭的碳-碳不饱和双键的单体中的非共轭的碳-碳不饱和双键选自(甲基)丙烯酸酯基团、(甲基)丙烯酰胺基团、乙烯基、烯丙基以及链烯或环烯中的非共轭碳-碳双键。

所述具有至少两个非共轭的碳-碳不饱和双键的单体例如可以选自具有至少 2 个羟基的醇的(甲基)丙烯酸酯、具有至少 2 个羟基的醇的乙烯基醚、具有至少 2 个羟基的醇的烯丙基醚、氧化乙烯和/氧化丙烯低聚物的二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酯乙烯酯、(甲基)丙烯酸酯烯丙酯、亚甲基二(甲基)丙烯酰胺、具有至少两个乙烯基的芳族化合物和 C₅-C₂₂ 非共轭二烯。

所述具有至少两个羟基的醇例如可以具有 2-6 个，优选 2-4 个羟基。这些醇可以选自具有 2-6 个碳原子的二元醇如乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇和己二醇，甘油、三羟甲基丙烷和季戊四醇等。

因此，具有至少 2 个羟基的醇的(甲基)丙烯酸酯，可以为含有 2-6 个碳原子的二元醇的二(甲基)丙烯酸酯，其可选自乙二醇二丙烯酸酯，乙二醇二甲基丙烯酸酯，1,2-丙二醇二丙烯酸酯，1,2-丙二醇二甲基丙烯酸酯，丁二醇二(甲基)丙烯酸酯，如丁烷-1,4-二醇二丙烯酸酯，丁烷-1,4-二醇二甲基丙烯酸酯，己二醇二丙烯酸酯，己二醇二甲基丙烯酸酯，新戊二醇二丙烯酸酯，新戊二醇二甲基丙烯酸酯，3-甲基戊二醇二丙烯酸酯和 3-甲基戊二醇二甲基丙烯酸酯。

氧化乙烯和/或氧化丙烯低聚物的二(甲基)丙烯酸酯的实例为二甘醇二丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯和四甘醇二甲基丙烯酸酯。

具有至少两个乙烯基的芳族化合物的实例可以提及二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、三乙烯基苯和二乙烯基萘等。

C₅-C₂₂ 非共轭二烯(如 C₅-C₁₆ 非共轭二烯或 C₅-C₈ 非共轭二烯)可以是链二烯或环二烯,其具体实例可以提及 1,4-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,4-环己二烯、1,5-环辛二烯;以及具有 8-20 个碳原子,优选 8-16 或 8-12 个碳原子的双环烯,如双环戊二烯系单体,如双环戊二烯、甲基双环戊二烯(如 2-甲基双环戊二烯、5-甲基双环戊二烯)、乙基双环戊二烯(如 2-乙基双环戊二烯)和 5,5-二甲基双环戊二烯等。

具有至少两个(如 2-4 个)非共轭的碳-碳不饱和双键的单体其他具体实例可以提及三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二乙烯基醚、三羟甲基丙烷三乙烯基醚、季戊四醇三烯丙基醚、亚甲基二(甲基)丙烯酰胺、邻苯二甲酸二烯丙基酯等。

所述得自至少一种具有至少两个非共轭的碳-碳不饱和双键的单体的额外重复单元的量可以为 0.1-30 重量%,例如 0.5-20 重量%或 0.5-10 重量%,基于共聚物 B 的重复单元的总量。

根据本发明,共聚物 B 可任选含有补充重复单元。所述补充重复单元例如可以选自得自如下单体的重复单元:苯乙烯和 C₂-C₂₂ 单烯烃。

在本发明的一个实施方案中,共聚物 B 包含带有酸酐基团的重复单元、所述其它重复单元和所述补充重复单元。

在本发明的一个实施方案中,共聚物 B 包含带有酸酐基团的重复单元、所述其它重复单元、所述额外重复单元和所述补充重复单元。

C₂-C₂₂ 单烯烃可以是链烯和环烯,例如具有 2-20 或 5-20 个碳原子,如 2-12 或 5-12 个碳原子,2-8 或 5-8 个碳原子的链烯,如乙烯、丙烯、丁烯、1-戊烯、2-戊烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯;具有 5-20 个碳原子,优选 5-12 或 5-8 个碳原子的环烯,如环戊烯、环己烯、环庚烯等环烯;具有 5-20 个碳原子,优选 5-16 或 8-12 个碳原子的二氢双环烯,特别是二氢双环戊二烯(如 2,3-二氢双环戊二烯)、二氢甲基双环戊二烯和二氢二甲基双环戊二烯等。

制备共聚物 B 的具有碳-碳不饱和双键和酸酐基团的单体与其他含碳-碳不饱和双键的单体的聚合可以使用油溶性自由基引发剂进行。所述油溶性自由基引发剂例如包括偶氮类引发剂或者过氧化物引发剂。所述的偶氮

类引发剂包括：偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、偶氮二异丁酸二甲酯等；所述过氧化物引发剂包括：过氧化二苯甲酰、过氧化二异丙苯、过氧化二(2,4-二氯苯甲酰)、过氧化二叔丁基、过氧化十二酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化二碳酸二异丙基酯和过氧化二碳酸二环己酯等。所述引发剂的用量基于单体重量为 0.05-10 重量%，优选 0.5-6 重量%。

聚合反应可以在溶剂存在下进行。溶剂可以包括芳烃，烷烃与酮的混合物，羧酸酯，烷烃和芳烃等混合物，芳烃和羧酸酯的混合物，或者烷烃与羧酸酯的混合物，或者烷烃、芳烃和羧酸酯的混合物。

芳烃的实例可以提及甲苯、二甲苯和乙苯等。

羧酸酯可以包括 C₁-C₆ 羧酸的 C₁-C₈ 烷基酯、苯基酯或苄基酯以及具有 6-10 个碳原子的芳族羧酸的 C₁-C₈ 烷基酯，具体实例可以提及甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸异丁酯、甲酸戊酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸苄酯、乙酸苯酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸丁酯、丁酸异丁酯、丁酸异戊酯、异丁酸乙酯、异戊酸乙酯、异戊酸异戊酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸异戊酯、苯乙酸甲酯、苯乙酸乙酯、苯乙酸丙酯、苯乙酸丁酯、苯乙酸异戊酯等酯类溶剂。

烷烃与酮的混合物中的酮可以选自丙酮、丁酮、环己酮、甲基异丁基酮、甲基异丙基酮，所述的烷烃可以选自正戊烷、正己烷、环己烷、正庚烷、正辛烷和异辛烷等。在烷烃与酮的混合物中，酮通常占 5-65 体积%。

聚合反应可以在惰性气体如氮气存在下进行。聚合反应的温度通常为 55-120°C，优选 60-100°C；聚合反应的时间通常为 1-12 小时，优选 2-8 小时。在聚合反应之后，可以将所得共聚物 B 分离和干燥。

在一个优选实施方案中，所述聚合反应通过沉淀聚合进行。所述沉淀聚合可以通过选择能够溶解单体但是不能溶解所得共聚物 B 的溶剂而进行。通过沉淀聚合，可以直接得到粉末形式的共聚物 B。

根据本发明，如果使用汽油、C₈ 馏分、C₉ 馏分和煤焦油轻馏分作为反应物料的话，反应完成后未反应的烷烃或芳烃混合物只需简单蒸馏即可分离，进而得到各种高附加值的溶剂和工业原料。

根据本发明，所述共聚物 B 可以通过与氨反应而得到共聚物 A（在下文中进一步详细描述）。

共聚物 B 的分子量通常与共聚物 A 对应。如上所述，共聚物 A 可以具有适合粘合剂应用的任何分子量。根据本发明的一个实施方案，所述共聚物 B 的分子量可以为至少 2000，例如至少 5000 或至少 8000。共聚物 B 的分子量的上限并不关键，例如可以为 500000，或 300000。在共聚物 B 具有得自 C₄-C₂₂ 共轭二烯和/或具有至少两个非共轭的碳-碳不饱和双键的单元的重复单元的情况下，所述共聚物 B 可以是交联的。

在本发明的粘合剂中，除了共聚物 A 之外，需要的话，本发明的粘合剂还可以包含至少一种添加剂。所述添加剂可以是下面的一种或多种：除氧剂、乳化剂、染料、颜料、防迁移助剂、UV 吸收剂、生物杀伤剂、消泡剂、着色剂、抗静电剂和抗氧化剂。

根据本发明，本发明的粘合剂不含能够与共聚物 A 的酰胺基团和/或羧基发生共价交联反应的有机交联剂，如多元醇，多胺，多链烷醇胺或它们的混合物。

根据本发明，所述粘合剂可以呈固体，优选粉末形式；或者呈含水组合物，优选呈水溶液形式。

在本发明的粘合剂中，共聚物 A 的量基于粘合剂的总量（如果粘合剂呈液态，如含水组合物或水溶液，则基于固含量）可以为 30-100 重量%，如 50-100 重量%，60-100 重量%，70-100 重量%，80-100 重量%，或 50-98 重量%，或 60-90 重量%。

若所述粘合剂呈含水组合物，优选水溶液的形式，粘合剂的固含量可以为 2-40 重量%，或 5-30 重量%，或 8-25 重量%。

制备粘合剂的方法

本发明的一个方面涉及一种制备本发明的粘合剂的方法，其包括使共聚物 B 在反应介质(如水)存在或不存在下与氨反应。

共聚物 B 可以通过与氨反应，即氨解形成共聚物 A。所述反应通常包括使共聚物 B 在低于 100°C，优选 15-70°C 的温度下，例如在室温下在含水

介质中与氨在搅拌下反应。反应时间通常为 0.5-10 小时，优选 1-6 小时。

在反应之后，所得反应混合物通常为含水组合物，优选呈水溶液形式。所得含水组合物，优选水溶液可以直接用作粘合剂。也可将反应混合物与上述至少一种添加剂混合后用作粘合剂。

优选共聚物 B 与氨反应之前呈粉末的形式。优选所述粉末形式的共聚物 B 可以通过沉淀聚合制备。粉末形式的共聚物 B 也可通过将共聚物 B(例如块状)研磨成粉末形式而得到。所述粉末形式的共聚物 B 的平均粒径可以为 0.01-10 μ m，优选 0.05-8 μ m，更优选 0.1-5 μ m。所述粉末形式的共聚物 A 的平均粒径可以为 0.01-10 μ m，优选 0.05-8 μ m，更优选 0.1-5 μ m。

固体形式的共聚物 B 与氨反应时间通常为 2-300 分钟，如 5-120 分钟。

在具体应用时，可以将固体形式的共聚物 A 溶于水中，任选与上述至少一种添加剂混合后再施加。

共聚物 B 的酸酐基团的转化率通常超过 90%，优选超过 95%，更优选超过 98%，如 100%。

在共聚物 B 与氨的反应中，羧基还可以与氨形成铵盐。

人造板

本发明的另一方面涉及一种人造板，其由木素纤维素材料和本发明的粘合剂形成。本发明的人造板应在宽的含义上理解，即由任何木素纤维素材料和本发明的粘合剂形成的板材。本发明的人造板并不局限于仅仅由木材形成的那些，还可以包括由竹子和秸秆等如下所述材料形成的板材。本发明的人造板可以是各种类型的人造板。在一个实施方案中，所述人造板包括但不限于刨花板、胶合板、纤维板、密度板、秸秆板和指接板。

木素纤维素材料可以得自各种木素纤维素材料，例如木材、竹子、甘蔗渣、秸秆(如麦秆)、亚麻残渣、坚果壳、谷粒壳等，以及它们的混合物。其中木材包括各种软木和/或硬木。

木素纤维素材料可以呈锯末、碎料、木片、条料、薄片、纤维、片材、木屑、刨花、颗粒和类似材料形式以及这些材料的组合的形式如条料和锯末的组合。

木素纤维素材料可以通过各种常规技术进行加工。可以将大木料在圆木刨片机中加工为木片。也可将大块木料和边角料切成碎料。还可将大木料在环形刨片机中刨片。通常在刨片之前将大木料去皮。

木素纤维素材料的尺寸通常并不关键。针对不同类型的人造板可以使用不同的尺寸。例如木素纤维素材料的尺寸可以为 1-30 目，优选 2-15 目。对于片材类的木素纤维素材料，片材的厚度可以例如为 0.5mm-5cm，优选 1mm-3cm。

在本发明的人造板中，其中以固含量计的粘合剂用量基于人造板的总重量为 1-45 重量%，优选 2-40 重量%，更优选 3-35 重量%或 4-30 重量%，如 5-25 重量%，6-25 重量%，7-25 重量%，8-19 重量%。

在本发明的人造板中，共聚物 A 用量基于人造板的总重量为 1-40 重量%，优选 2-30 重量%，更优选 3-25 重量%或 4-20 重量%，如 5-20 重量%，6-20 重量%或 7-18 重量%。

在本发明的人造板中，所述粘合剂用作基体树脂，优选所述粘合剂填充木素纤维素材料之间的缝隙。

人造板的制备方法

本发明的另一方面涉及一种制备人造板的方法，所述方法包括使用本发明的粘合剂。

根据本发明的一个实施方案，所述方法包括将木素纤维素材料和本发明的粘合剂的混合物在 105-300°C 的温度下和在 0.4-10MPa 的压力下压制，优选压制 2-60 分钟，更优选压制 3-30 分钟，例如 5-30 分钟。

用于压制的木素纤维素材料和本发明的粘合剂的混合物可以通过将木素纤维素材料与本发明的粘合剂混合而制备。当粘合剂为固体时，可以首先将粘合剂溶于水中后再与木素纤维素材料混合。

在压制之前，优选除去木素纤维素材料和粘合剂的混合物中的一部分水分，例如将木素纤维素材料和粘合剂的混合物的水份含量降至低于 30 重量%，优选低于 25 重量%，例如低于 22 重量%，或低于 18 重量%。所述混合物的水份含量通常高于 5 重量%或高于 8 重量%。所述水份的除去可

以通过加热进行，例如加热温度可以为 50-90°C，优选 60-80°C。

在一个优选实施方案中，所述压制在 120-220°C 的温度下和/或在 1-6MPa 的压力下进行。

当共聚物 A 具有呈其铵盐形式的羧基时，羧基的铵盐在压制条件下又分解为羧基。

粘合剂的用途

最后，本发明还涉及本发明的粘合剂在制备木素纤维素基人造板中的用途。

本发明的粘合剂安全、环保，没有甲醛等有毒有害物质的释放，施加简单且成本低，同时本发明的粘合剂性能优异，特别适用于木素纤维素基人造板的制造，并且用本发明的粘合剂制造的人造板具有优异的机械性能和耐水性。此外，本发明的粘合剂还可以采用汽油、C₈和 C₉馏分以及煤焦油轻馏分制备，这为拓宽这些工业混合物的利用具有重要意义，并且采用由这些工业混合物得到的粘合剂制备的人造板具有更加优异的机械性能和耐水性。

实施例

以下结合本发明中的具体实施例，对本发明中的技术方案进一步描述，但不应将其理解为对本发明保护范围的限制。以下所描述的实施例仅是本发明一部分实施例，并非全部的实施例。基于本发明中所列举的实施例，本领域其他技术人员在没有采用创造性劳动的前提下所提出的其他实施例，均属于本发明保护的范围。除非另有说明，实施例中的百分数为重量百分数，实施例中的份数为质量份。

所用化学品来源：马来酸酐（纯度 98+%，阿法埃莎(天津)化学有限公司）；过氧化二苯甲酰（纯度 97%，阿法埃莎(天津)化学有限公司）；偶氮二异丁腈（纯度 98%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司）；氨水（浓度 20-25%，北京伊诺凯科技有限公司）；氨气（纯度 99.999%，北京海谱气体有限公司）；二乙烯基苯（纯度 80%，阿法埃莎(天津)化学有限公司）；

醋酸乙烯酯（纯度 99%，阿法埃莎(天津)化学有限公司）；丙烯酸（纯度 99.5%，阿法埃莎(天津)化学有限公司）； α -甲基苯乙烯（纯度 99%，阿法埃莎(天津)化学有限公司）；其他化学试剂均为分析纯，购自北京益利精细化工有限公司。C₈馏分组成如表 1 所示；C₉馏分组成如表 2 所示；煤焦油轻馏分组成如表 3 所示。

实施例 1

按照质量份数，将 100 份 C₈ 馏分，30 份马来酸酐，100 份二甲苯和 2 份过氧化二苯甲酰(BPO)混合溶解，体系通氮气 20 分钟后在 70 °C 反应 6 小时，得到乳白色分散体系。将产物离心，用石油醚洗涤三次，干燥获得白色粉末形式的 C₈-马来酸酐共聚物（重均分子量为 45000），收率为 91%，共聚物中马来酸酐单体单元的质量百分数为 46%。

将 10 份该 C₈-马来酸酐共聚物，4 份 37% 氨水，88 份水在室温下搅拌 4 小时，获得质量浓度 10% 的 C₈-马来酰胺酸共聚物（共聚物中已氨解的马来酸酐单体单元的摩尔百分数为 99%）粘稠液。将该粘稠液与杨木刨花（5 目-10 目，含水量 5%）混合，每 100 份刨花中共聚物用量 8 份，混合均匀，获得预混料。将预混料在 70 °C 下烘除水份至含水量 15 %。

将上述预混料置于 25 cm×25 cm×2.5 cm 的压模中，热压温度 180 °C，压力 0.4 MPa，热压时间 10 分钟，获得厚度为 3mm 刨花板。

图 1 中曲线 1 为 C₈-马来酸酐共聚物的红外谱图，1860 cm⁻¹，1780 cm⁻¹ 处为酸酐上两个羰基 C=O 伸缩振动峰，940 cm⁻¹ 处为五元环酸酐特有的强吸收；

曲线 2 为 C₈-马来酰胺酸共聚物的红外光谱图，3200 cm⁻¹ 处为 -NH₂ 的不对称和对称伸缩振动峰，1650 cm⁻¹ 处为酰胺 C=O 的伸缩振动峰。原来的 C₈-马来酸酐共聚物对应的酸酐基团特征峰基本消失；

曲线 3 为经热压后的共聚物的红外光谱图，在 1770 cm⁻¹ 和 1710 cm⁻¹ 处出现了环状酰亚胺的特征吸收，1350 cm⁻¹ 处为 C-N-C 结构的特征吸收。

实施例 2

按照质量份数，将 120 份 C₉ 馏分，40 份马来酸酐，100 份二甲苯和 4 份偶氮二异丁腈(AIBN)混合溶解，体系通氮气 20 分钟后在 70 °C 反应 6 小时，得到乳白色分散体系。将产物离心，用石油醚洗涤三次，干燥获得白色粉末形式的 C₉-马来酸酐共聚物，收率为 93%，共聚物中马来酸酐单体单元的质量百分数为 46%。

将 15 份该 C₉-马来酸酐共聚物，3 份 37% 氨水，82 份水在室温下搅拌 4 小时，获得质量浓度 15% 的 C₉-马来酰胺酸共聚物（共聚物中已氨解的马来酸酐单体单元的摩尔百分数为 98%）粘稠液。将该粘稠液与杨木刨花（5 目-10 目，含水量 5%）混合，每 100 份刨花中共聚物用量 12 份，混合均匀，获得预混料。将预混料在 70 °C 下烘除水份至含水量 10 %。

将上述预混料置于 25 cm×25 cm×2.5 cm 的压模中，热压温度 160 °C，压力 0.5 MPa，热压时间 10 分钟，获得厚度为 3mm 刨花板。

实施例 3

按照质量份数，将 10 份醋酸乙烯酯，11.5 份马来酸酐，300 份乙酸异戊酯和 0.2 份 AIBN 混合溶解，体系通氮气 20 分钟后在 70 °C 反应 6 小时。将产物离心，洗涤，干燥获得白色粉末形式的醋酸乙烯酯-马来酸酐共聚物（重均分子量为 19000），收率为 90%，共聚物中马来酸酐单体单元的质量百分数为 52%。

将 15 份该醋酸乙烯酯-马来酸酐共聚物，5 份 37% 氨水，80 份水在室温下搅拌 4 小时，获得质量浓度 15% 的醋酸乙烯酯-马来酰胺酸共聚物（共聚物中已氨解的马来酸酐单体单元的摩尔百分数为 99%）粘稠液。将该粘稠液与杨木刨花（含水量 5%，5-10 目）混合，每 100 份刨花中该共聚物用量 10 份，混合均匀，获得预混料。将预混料在 70 °C 下烘除水份至含水量 15 %。

将上述预混料置于 25 cm×25 cm×2.5 cm 的压模中，热压温度 180 °C，压力 0.4 MPa，热压时间 10 分钟，获得厚度为 3mm 刨花板。

实施例 4

将 10 份甲基乙烯基醚-马来酸酐共聚物（重均分子量为 216000，购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司，共聚物中马来酸酐单体单元的质量百分数为 61%）置于圆底烧瓶中，通入 10 份氨气 70℃ 反应 2 小时，得到甲基乙烯基醚-马来酰胺酸共聚物粉末。将甲基乙烯基醚-马来酰胺酸共聚物溶于水中，获得质量浓度 10% 的粘稠液。将该粘稠液与杨木刨花（含水量 5%，5-10 目）混合，每 100 份刨花中该共聚物用量 20 份，混合均匀，获得预混料。将预混料在 70 °C 下烘除水份至含水量 10 %。

将上述预混料置于 25 cm×25 cm×2.5 cm 的压模中，热压温度 170 °C，压力 0.4 MPa，热压时间 12 分钟，获得厚度为 3mm 刨花板。

实施例 5

按照质量份数，将 100 份煤焦油轻馏分，25 份马来酸酐，100 份乙酸异戊酯和 2 份 AIBN 混合溶解，体系通氮气 20 分钟后在 70 °C 反应 8 小时。将产物离心，洗涤，干燥获得白色粉末形式的煤焦油-马来酸酐共聚物（重均分子量为 11000），收率为 90%，共聚物中马来酸酐单体单元的质量百分数为 42%。

将 10 份该煤焦油-马来酸酐共聚物，8 份 37% 氨水，82 份水在 80℃ 下搅拌 10 分钟，获得质量浓度 10% 的煤焦油-马来酰胺酸共聚物（共聚物中已氨解的马来酸酐单体单元的摩尔百分数为 99%）粘稠液。将该粘稠液与杨木刨花（含水量 5%，5-10 目）混合，每 100 份刨花中该共聚物用量 10 份，混合均匀，获得预混料。将预混料在 70 °C 下烘除水份至含水量 10 %。

将上述预混料置于 25 cm×25 cm×2.5 cm 的压模中，热压温度 160 °C，压力 0.4 MPa，热压时间 10 分钟，获得厚度为 3mm 刨花板。

实施例 6

按照质量份数，将 100 份苯乙烯，53 份马来酸酐，24 份丙烯酸，2000 份二丙二醇二甲醚和 2 份过氧化二苯甲酰(BPO)混合溶解，体系通氮气 20 分钟后在 80 °C 反应 4 小时，得到分散体系。将产物离心，用石油醚洗涤三次，干燥获得白色粉末形式的苯乙烯-丙烯酸-马来酸酐共聚物（比浓粘度 25 mL/g），收率为 82%，共聚物中马来酸酐单体单元的质量百分数为 29%。

将 10 份该苯乙烯-丙烯酸-马来酸酐共聚物，5 份 37% 氨水，85 份水在室温下搅拌 4 小时，获得质量浓度 10% 的苯乙烯-丙烯酸-马来酰胺酸共聚物（共聚物中已氨解的马来酸酐单体单元的摩尔百分数为 99%）粘稠液。将该粘稠液与杨木刨花（含水量 5%，5 目）混合，每 100 份刨花中共聚物用量 10 份，混合均匀，获得预混料。将预混料在 70 °C 下烘除水份至含水量 15 %。

将上述预混料置于 25 cm×25 cm×2.5 cm 的压模中，热压温度 180 °C，压力 1 MPa，热压时间 10 分钟，获得厚度为 3mm 刨花板。

实施例 7

按照质量份数，将 10 份 α -甲基苯乙烯，9 份马来酸酐，100 份乙酸异戊酯和 0.3 份 AIBN 混合溶解，体系通氮气 20 分钟后在 70 °C 反应 6 小时，得到乳白色分散体系。将产物离心，用乙酸异戊酯洗涤三次，干燥获得白色粉末形式的 α -甲基苯乙烯-马来酸酐共聚物（重均分子量为 27000），收率为 42%，共聚物中马来酸酐单体单元的质量百分数为 45%。

将 10 份该 α -甲基苯乙烯-马来酸酐共聚物，5 份 37% 氨水，85 份水在室温下搅拌 4 小时，获得质量浓度 10% 的 α -甲基苯乙烯-马来酰胺酸共聚物（共聚物中已氨解的马来酸酐单体单元的摩尔百分数为 99%）粘稠液。将该粘稠液与杨木刨花（含水量 5%，5-10 目）混合，每 100 份刨花中该共聚物用量 10 份，混合均匀，获得预混料。将预混料在 70 °C 下烘除水份至含水量 15 %。

将上述预混料置于 25 cm×25 cm×2.5 cm 的压模中，热压温度 180 °C，压力 0.4 MPa，热压时间 10 分钟，获得厚度为 3mm 刨花板。

实施例 8

按照质量份数，将 8.5 份醋酸乙烯酯，10 份马来酸酐，0.3 份二乙烯基苯，100 份乙酸异戊酯和 0.3 份 AIBN 混合溶解，体系通氮气 20 分钟后在 70 °C 反应 6 小时，得到乳白色分散体系。将产物离心，用乙酸异戊酯洗涤三次，干燥获得白色粉末形式的醋酸乙烯酯-马来酸酐-二乙烯基苯共聚物，

收率为 92%，共聚物中马来酸酐单体单元的质量百分数为 52%。

将 10 份该醋酸乙烯酯-马来酸酐-二乙烯基苯共聚物、4 份 37%氨水，86 份水在室温下搅拌 4 小时，获得质量浓度 10%的醋酸乙烯酯-马来酰胺酸-二乙烯基苯共聚物（共聚物中已氨解的马来酸酐单体单元的摩尔百分数为 100%）粘稠液。将该粘稠液与杨木刨花（含水量 5%，5-10 目）混合，每 100 份刨花中该共聚物用量 9 份，混合均匀，获得预混料。将预混料在 70 °C下烘除水份至含水量 15 %。

将上述预混料置于 25 cm×25 cm×2.5 cm 的压模中，热压温度 170 °C，压力 0.4 MPa，热压时间 10 分钟，获得厚度为 3mm 刨花板。

实施例 9

将实施例 1 中得到的 C₈-马来酰胺酸共聚物溶于水中，获得质量浓度 10%的粘稠液。将该粘稠液均匀涂覆在含水量为 12%，尺寸为 160 mm×160 mm×1.5 mm 的椴木单板上，平均涂覆量为 60 g/m²，按照横纹-竖纹-横纹方向进行组胚，置于热压机下进行压制，热压温度 180 °C，压力 1 MPa，热压时间 10 分钟，获得三层胶合板。根据 GB/T 9846-2015 测得胶合板的内结合强度为 1.16MPa。

性能测试

根据 GB/T 4897-2015 对实施例 1-8 得到的刨花板进行内结合强度、24h 吸水厚度膨胀率以及防潮性能（沸水煮后内结合强度）进行测试，结果列于下表 4 中。

表 4：实施例 1-8 中的刨花板的性能数据

编号	24h 吸水厚度膨胀率（%）	内结合强度（MPa）	沸水实验后的内结合强度（MPa）
实施例 1	15	0.86	0.45
实施例 2	16	0.83	0.38
实施例 3	18	0.51	0.15
实施例 4	19	0.49	0.11

实施例 5	16	0.78	0.54
实施例 6	19	0.44	0.12
实施例 7	15	0.68	0.41
实施例 8	15	0.79	0.36

*表中的每个数据为 6 次测量的平均值。

实施例 1-8 中的刨花板的各项性能都优于国标中对于在潮湿状态下使用的家具型刨花板的性能要求。总体而言，使用 C₈ 馏分的实施例 1 和使用 C₉ 馏分的实施例 2 以及使用煤焦油轻馏分的实施例 5 中获得的人造板的性能要优于其他实施例获得的人造板的性能。

不希望受到任何理论的束缚，据信本发明粘合剂中的聚合物上的酰胺基团与羧基在压制条件下可以脱水生成酰亚胺基团，而羧基还可以脱水生成酸酐基团，所得酸酐基团可以与木素纤维素材料上的羟基发生反应形成酯，这有助于提高所得人造板的机械性能和耐水性。

以上所述仅仅为本发明的优选实施方式，需要指出的是，对于本技术领域的技术人员来说，在本发明原理的范围内，所作出的若干改进和修饰，这些改进和修饰也应被同样视为本发明的保护范围。

权利要求

1. 一种粘合剂，所述粘合剂包含至少一种下述共聚物 A：

所述共聚物 A 具有至少一种带有酰胺基团与羧基和/或其铵盐的重复单元和至少一种不同于所述带有酰胺基团与羧基和/或其铵盐的其它重复单元，

其中所述其它重复单元选自得自如下单体的重复单元：单烯属不饱和 C₃-C₈ 单羧酸、单烯属不饱和 C₃-C₈ 单羧酸的 C₁-C₁₀ 烷基酯、单烯属不饱和 C₃-C₈ 单羧酸的酰胺、具有 C₁-C₈ 烷基的乙烯基烷基醚、C₄-C₂₂ 共轭二烯、被一个或多个选自 C₁-C₁₂ 烷基、C₁-C₁₂ 烷氧基和卤素的取代基取代的苯乙烯、C₁-C₂₀ 羧酸的乙烯基酯、乙烯基吡咯烷酮、(甲基)丙烯腈、包含羟基的烯属不饱和单体、N-乙烯基甲酰胺、乙烯基咪唑、烯丙苯、茚、甲茚和含呋喃环的化合物，

或者

所述其它重复单元得自源自汽油、C₈ 馏分、C₉ 馏分或煤焦油轻馏分的反应物料的至少一种含碳-碳不饱和双键的单体。

2. 根据权利要求 1 的粘合剂，其中在所述共聚物 A 中，带有酰胺与羧基和/或其铵盐的重复单元的量 10-80 重量%，或 30-70 重量%，基于共聚物 A 的重复单元的总量。

3. 根据权利要求 1 或 2 的粘合剂，其中共聚物 A 的所述其它重复单元选自得自如下单体的重复单元：单烯属不饱和 C₃-C₈ 单羧酸、具有 C₁-C₈ 烷基的乙烯基烷基醚、C₁-C₂₀ 羧酸的乙烯基酯和被一个或多个选自 C₁-C₁₂ 烷基、C₁-C₁₂ 烷氧基和卤素的取代基取代的苯乙烯，或者所述其它重复单元得自源自汽油、C₈ 馏分、C₉ 馏分或煤焦油轻馏分的反应物料的至少一种含碳-碳不饱和双键的单体。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的粘合剂，其中共聚物 A 的所述其它重复单元得自源自汽油、C₈ 馏分、C₉ 馏分或煤焦油轻馏分的反应物料的至少一种含碳-碳不饱和双键的单体。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的粘合剂，其中所述共聚物 A 进一步包

含得自至少一种具有至少两个非共轭的碳-碳不饱和双键的单体的额外重复单元, 优选所述具有至少两个非共轭的碳-碳不饱和双键的单体中的非共轭的碳-碳不饱和双键选自(甲基)丙烯酸酯基团、(甲基)丙烯酰胺基团、乙烯基、烯丙基以及链烯或环烯中的非共轭碳-碳双键。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项粘合剂, 其中所述共聚物 A 衍生自共聚物 B, 该共聚物 B 具有至少一种带有酸酐基团的重复单元。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的粘合剂, 其中所述共聚物 A 得自共聚物 B 与氨的反应。

8. 根据权利要求 6 或 7 的粘合剂, 其中所述共聚物 B 上的酸酐基团通过至少一种具有碳-碳不饱和双键和酸酐基团的单体的聚合而引入所述共聚物 B 中。

9. 根据权利要求 8 的粘合剂, 其中所述具有碳-碳不饱和双键和酸酐基团的单体选自具有 4-8 个碳原子的单烯属不饱和二羧酸酐, 优选马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐和亚甲基丙二酸酐, 更优选马来酸酐。

10. 根据权利要求 6-9 中任一项的粘合剂, 其中所述共聚物 B 为由至少一种具有碳-碳不饱和双键和酸酐基团的单体和至少一种其他含碳-碳不饱和双键的单体形成的共聚物,

所述至少一种其他含碳-碳不饱和双键的单体选自单烯属不饱和 C_3 - C_8 单羧酸、单烯属不饱和 C_3 - C_8 单羧酸的 C_1 - C_{10} 烷基酯、单烯属不饱和 C_3 - C_8 单羧酸的酰胺、具有 C_1 - C_8 烷基的乙烯基烷基醚、 C_4 - C_{22} 共轭二烯、被一个或多个选自 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基和卤素的取代基取代的苯乙烯、 C_1 - C_{20} 羧酸的乙烯基酯、乙烯基吡咯烷酮、(甲基)丙烯腈、包含羟基的烯属不饱和单体、N-乙烯基甲酰胺、乙烯基咪唑、烯丙苯、茚、甲茚和含呋喃环的化合物,

或者

其他含碳-碳不饱和双键的单体得自选自汽油、 C_8 馏分、 C_9 馏分或煤焦油轻馏分的反应物料。

11. 根据权利要求 6-10 中任一项的粘合剂, 其中所述共聚物 B 进一步包含得自至少一种具有至少两个非共轭的碳-碳不饱和双键的单体的额外

重复单元, 优选所述具有至少两个非共轭的碳-碳不饱和双键的单体中的非共轭的碳-碳不饱和双键选自(甲基)丙烯酸酯基团、(甲基)丙烯酰胺基团、乙烯基、烯丙基以及链烯或环烯中的非共轭碳-碳双键。

12. 根据权利要求 1-11 中任一项的粘合剂, 其中所述粘合剂呈固体, 优选粉末形式; 或者呈含水组合物, 优选呈水溶液形式, 优选所述共聚物 A 的含量为 2-40 重量%, 尤其是 5-30 重量%, 基于含水组合物的总重量。

13. 根据权利要求 1-12 中任一项的粘合剂, 其中所述粘合剂不含能够与共聚物 A 的酰胺基团和/或羧基发生共价交联反应的有机交联剂。

14. 一种人造板, 其由木素纤维素材料和如权利要求 1-13 中任一项的粘合剂形成。

15. 根据权利要求 14 的人造板, 其中以固含量计的粘合剂用量基于人造板的总重量为 1-45 重量%, 优选 2-35 重量%, 更优选 3-30 重量%。

16. 根据权利要求 14 或 15 的人造板, 其中如权利要求 1-12 中任一项所定义的共聚物 A 的用量基于人造板的总重量为 1-40 重量%, 优选 2-30 重量%, 更优选 3-25 重量%。

17. 根据权利要求 14-16 中任一项的人造板, 其中所述粘合剂用作基体树脂, 优选所述粘合剂填充木素纤维素材料之间的缝隙。

18. 根据权利要求 14-17 中任一项的人造板, 其中所述人造板为刨花板、胶合板、密度板、纤维板、秸秆板或指接板。

19. 一种制备人造板的方法, 其包括使用如权利要求 1-13 中任一项所定义的粘合剂。

20. 根据权利要求 19 的方法, 其包括将木素纤维素材料和所述粘合剂的混合物在 105-300°C 温度下和在 0.4-10MPa 的压力下压制, 优选压制 2-60 分钟, 更优选压制 3-30 分钟。

21. 根据权利要求 19 或 20 的方法, 其中所述人造板为权利要求 14-18 中任一项的人造板。

22. 如权利要求 1-13 中任一项的粘合剂在制备木素纤维素基人造板中的用途。