

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09J 5/00

B05B 13/00

B27G 11/00 B27N 3/02

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98107065.5

[45]授权公告日 2002 年 9 月 4 日

[11]授权公告号 CN 1090218C

[22]申请日 1998.2.21

[21]申请号 98107065.5

[30]优先权

[32]1997.2.21 [33]JP [31]37848/97

[32]1997.2.21 [33]JP [31]37849/97

[73]专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 松板康弘 长谷山龙二 佐藤麻纪

名乡卓 铨之原久

[56]参考文献

CN1127003A 1996. 7. 17 _

CN1138613A 1996. 12. 24 _

GB2075038 1981. 11. 11 _

JP4 - 372685 1992. 12. 25 _

JP54 - 131696 1979. 1. 12 _

审查员 吴红秀

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

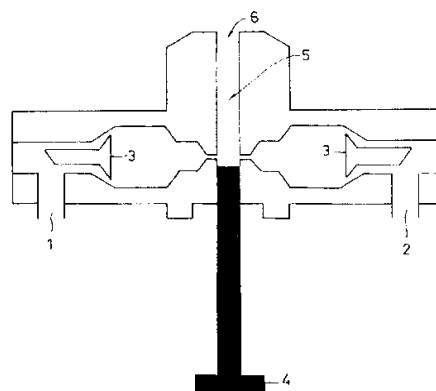
代理人 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 木质纤维素用粘合剂和木质纤维素压制板的制备方法

[57]摘要

本发明描述了一种木质纤维素压制板用粘合剂的制备方法,该方法包含将 由(A)有机异氰酸酯化合物组成的第一种液流和由(B)一种反应性乳化剂与(C)一种乳化介质以及选择性的脱模剂组成的第二种液流,在高压 40 - 300Kg/cm²下喷射到混合腔中,然后将它们混合。按照本发明,提供了一种适合工业连续生产的最佳方法。由于本发明的粘合剂在热压时具有优良脱离性,该粘合剂适合工业生产高质量且廉价的具有优良生产率的木质纤维素压制板。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种木质纤维素压制板用粘合剂的制备方法，所述粘合剂包括 100 重量份的 (A) 一种有机异氰酸酯化合物，0.01-70 重量份的 (B) 一种包含
5 至少一种聚醚和/或聚酯多元醇的反应性的乳化剂和 (C) 一种乳化介质，该方法包括将 100 重量份的由所述有机异氰酸酯化合物 (A) 组成的第一种液流和 10-2000 重量份的由所述反应性的乳化剂 (B) 与所述乳化介质 (C) 组成的第二种液流在高压 40-300Kg/cm² 下喷射到混合腔中，然后将所述液流混合。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其中还包括在所述第一种或第二种液流中
10 加入脱模剂 (D)。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述的混合腔配有机械清洗装置。
4. 如权利要求 3 所述的方法，其中所述的机械清洗装置通过一根机械驱动的完全和所述混合腔的内部吻合的在混合腔中插入和取出的杆来清洗所述混合腔的内壁。
- 15 5. 如权利要求 4 所述的方法，其中所述的乳化介质 (C) 为水或至少包含水。
6. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的反应性的乳化剂 (B) 至少包含一种聚醚和/或聚酯多元醇；所述的聚醚和/或聚酯多元醇具有 2-8 个官能团和重复单元 (CH₂-CH₂-O)，重复单元 (CH₂-CH₂-O) 的量占聚醚和/或聚酯多元醇重量的 5-70%；而且所述的聚醚和/或聚酯多元醇的比例为每 100 份重量有机
20 异氰酸酯化合物 (A) 为 0.01-70 重量份数。
7. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述的反应性的乳化剂 (B) 至少包含一种聚醚和/或聚酯多元醇；所述的聚醚和/或聚酯多元醇分子中包含一个氮原子；所述氮原子的比例为基于聚醚和/或聚酯多元醇的 0.1-12.0%。
- 25 8. 如权利要求 6 所述的方法，其中所述的聚醚多元醇通过向至少一种选自三乙醇胺、二乙醇胺、单乙醇胺、邻甲苯二胺、间甲苯二胺、二苯基甲烷二胺和多苯基多亚甲基多胺的化合物中加入烯化氧而制备；而且所述烯化氧中，环氧乙烷的数量为基于每 100 份所述聚醚多元醇重量为 5-70 重量份数。
9. 如权利要求 2 和 4-8 任一项所述的方法，其中所述的脱模剂 (D) 为
30 至少一种选自具有 8-28 个碳原子的饱和和/或不饱和脂肪族羧酸的金属盐中的

物质和蜡。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其中所述的具有 8-28 个碳原子的饱和和/或不饱和脂肪族羧酸的金属盐为选自包括辛酸、月桂酸、十四烷酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸和二十二烷酸的组中的一种物质和选自包括锌、铁、铝、钙、锆、5 镁、钡、镍、铜和钴的组中的另一种物质的至少一种组合。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其中所述的脱模剂 (D) 加入的量为每 100 重量份所述有机异氰酸酯化合物 (A) 为 1-150 重量份数。

12. 如权利要求 11 所述的方法，其中所述的有机异氰酸酯化合物 (A) 为多亚甲基多苯基聚异氰酸酯。

- 10 13. 一种生产木质纤维素压制板的方法，包括将木质纤维素基材料和权利要求 1-11 中任一项所述的木质纤维素压制板用粘合剂混合，用所得到的混合物制成垫，然后将垫热压。

14. 一种如权利要求 13 所述的方法制成的木质纤维素压制板。

木质纤维素用粘合剂和木质
纤维素压制板的制备方法

5

本发明涉及一种用于主要由木质纤维素制成的热压板的粘合剂的制备方法以及用所述粘合剂生产木质纤维素压制板的方法。

当木质纤维素为木屑态时，主要由木质纤维素制成的压制板称为“碎料板”。除了碎料板，还有使用了大尺寸木屑的薄片板和其中细屑（束）排成一排10 排的定向绞合板（OSB）。在木质化纤维的情况下，它们被制成诸如隔离板、中密度纤维板（MDF）或硬板之类的板材。这些板材用作地板材料、墙壁材料、门材料、隔音材料、绝热材料、榻榻米芯的材料、家具构件或汽车构件。

作为生产碎料板，薄片板，定向绞合板，纤维板如硬板、中密度纤维板或隔离板，由渣滓制成的渣滓板或由高粱杆制成的高粱板（以后将总称为“板”）15 用的粘合剂或粘接剂，热固型树脂如尿素树脂，三聚氰胺树脂，尿素三聚氰胺树脂，苯酚三聚氰胺树脂和酚醛树脂（以后将总称为“甲醛基树脂粘合剂”）到目前为止已得到广泛使用。

甲醛基树脂粘合剂的特点在于具有低成本下的优异的粘合性能而且能在相对短的时间内固化。用甲醛基树脂粘合剂粘接的热压产品中释放出的甲醛在20 环境的观点看来是一个问题。从降低甲醛释放量的目的出发，可以降低粘合剂中的游离甲醛含量（降低树脂粘合剂中甲醛与苯酚，三聚氰胺，或尿素的摩尔比）或者在混合甲醛基树脂粘合剂时使用甲醛捕集器或诸如此类。然而这些措施还没有带来令人满意的结果。

另一方面，日本专利公开№ 131538/1982 和 147567/1982，美国专利№ 25 35557263，3636199，3870665，3919017 和 3930110 以及诸如此类中提及使用非甲醛基的而且能给予板材以优异的物理性能的异氰酸酯基粘合剂。

当使用有机聚异氰酸酯作粘合剂热压木质纤维素基材料时，由于其优异的粘合力该粘合剂粘住台板，损害了压制产品，进而导致对产品商品价值的极大破坏而且还需要花费很多劳力去除台板上的沉积物。

30 为了提高有机聚异氰酸酯脱离台板金属的能力，进而克服上述问题，已经

研究出在其中加入添加剂。例如，被提及作为有机聚异氰酸酯添加剂的有烷基磷酸酯或焦磷酸酯（日本专利公开№ 018068/1991），磺化物（日本专利公开№ 038309/1993），蜡和液态酯（日本专利公开№ 054390/1992），脂肪族羧酸（日本专利公开№ 36430/1983），聚硅氧烷化合物（日本专利公开№ 86225/1986），脂肪酸聚合物（美国专利№ 4772442 和 4933232）以及诸如此类。

另外，也有提出在热压前将脱离剂直接用于台板的方法，该方法通过使用金属脂肪酸盐（日本专利公开№ 34026/1996），使用高沸点多元醇（德国专利 DE-1653178），使用具有官能团的聚硅氧烷薄膜（英国专利№ 135992），包覆聚四氟乙烯（美国专利№ 4374791）或者诸如此类形成脱离层而起作用，但这些方法不能满足要求。

在一些板材厂，有机聚异氰酸酯基粘合剂仅用于不和台板接触的内层而将常用的甲醛基树脂用于和台板接触的表层。

作为克服上述问题的另一方法，本发明人已就使用有机聚异氰酸酯，多元醇，交联剂，催化剂和内脱模剂作原料制备模制的或成形的聚氨酯树脂产品的发明提出了专利申请（日本专利公开№ 245622/1985）。由于它包含加入基于 100 份多元醇重量的至多 5 份重量的硬脂酸锌，而且它是一个通过注入金属模得到多孔聚氨酯和弹性体的制备方法，该方法还不能满足本发明的目的。另外，本发明人已就使用溶于多元醇的含有脂肪族羧酸的锌盐的脱模组合物（日本专利公开№ 137953/1988），而且还就使用由高级脂肪酸的金属盐和 N, N, N'-三（2-羟丙基）乙二胺组成的脱模组合物（日本专利公开№ 72757/1988）申请了专利。由于脂肪族羧酸的锌盐或高级脂肪酸的金属盐相对于多元醇的量（重量份数）不同，多元醇有完全不同的组成，采用了非水体系以及将脱模组合物用作制备模制的或成形的聚氨酯产品，它们不能满足本发明的目的。

在一个包含向有机异氰酸酯化合物中加入稀释剂以增加量来制备粘合剂组合物，然后将该组合物用于木质纤维素基材料的方法中，有机异氰酸酯化合物和稀释剂通常采用间歇法在混合罐中混合和乳化或者在静态混合器中混合和乳化。

由于有机异氰酸酯化合物的高反应活性，有机异氰酸酯和稀释剂之间的聚合物产品以及诸如此类在混合罐或静态混合器中和粘合剂组合物物流过的导管中

形成，这样引起导管堵塞，在设备内壁的沉积，作业中断和/或管路中流速的变化，导致难以在作业中稳定操作。去除沉积物需要花费巨大的劳力和时间而且从经济观点看由于管路故障而造成的产量减少也是不受欢迎的。

为了克服上述问题，日本专利公开№ 279303/1990 披露了一种在静态混合器中乳化粘合剂组合物然后迅速将其和纤维素的纤维束混合来生产合成板的方法及其设备。在这种方法中，通过在静态混合器中有机异氰酸酯化合物和稀释剂的每个输入孔处安装隔板以及在清洗时用液体冲洗来清洗静态混合器。这种方法仍伴有静态混合器需要定期清洗而且用液体冲洗静态混合器需要花费时间的缺陷。进而，由于不能在清洗时制备粘合剂组合物导致必须停止供给纤维素的纤维束。因此上述方法不适合高效的连续生产。

在日本专利公开№ 276501/1988 中披露了一种使用由交叉排列在管路延伸处的两个喷管组成的双液喷射混合器完成乳化而得到的粘合剂生产碎料板的方法。由于喷射压力低，混合和乳化不容易完全，混合装置需要为一种特殊形状以避免两种喷射液中的一种进入对方的输入孔而导致在装置中的固化，同时由于该混合器没有配备清洗装置，在长期连续使用混合器后，有机异氰酸酯化合物的聚合产品不可避免地粘住和沉积在混合腔，这是造成流速变化和管路故障如堵塞的原因，这种方法仍伴有缺陷。

因此，上述的每种方法包含不同的问题而且经不住在实际生产场所中的使用。目前，从各种工序、经济和物理性能的观点看没有一种令人满意的方法。

本发明人已就由有机异氰酸酯、聚醚和水组成的粘合剂申请了专利（专利申请号 38396/97 (AU)，973309/97 (ID)，39777/97 (TH)，328826/97 (NZ)，97.116939/97 (CN)，/97 (MY)）。该粘合剂具有优异的性能，但由于有机异氰酸酯易于和其他的粘合剂组份反应，而且有机异氰酸酯和其他的粘合剂组份的反应产物作为结垢沉积在混合器或管路的内壁上，该粘合剂需要改进以适应长期稳定的使用。

本发明的目的就是克服上述常规方法不能完全克服的工序和物理性能中的问题，并且提供一种不会由于有机异氰酸酯化合物的聚合产品沉积在混合器或管路的内壁而导致管路故障的有机聚异氰酸酯粘合剂的制备方法；以及一种高效低成本的使用不会在热压板材时沉积在台板上因而具有优异脱离性能的粘合剂生产高质量板材的生产方法。

作为基于克服上述问题而深入研究的结果，本发明人已发现一种用于主要由木质纤维素制成的热压板的粘合剂以及生产该板的方法，更具体地说，一种通过将有机异氰酸酯化合物和一种乳化介质混合，并将所得的混合物乳化制备一种粘合剂组合物，即将由有机异氰酸酯化合物组成的第一种液流和由反应性的乳化剂与乳化介质组成的第二种液流在高压下喷射到混合腔中，然后将其混合和乳化而得到粘合剂；以及一种使用所述粘合剂生产热压板的方法并完成了本发明。

本发明更深入的目的和优点可以从以下结合附图的详细描述中得到充分理解，其中：

10 图 1 和 2 为说明实际用于本发明的粘合剂的制备装置的示意图；图 3 为说明本发明的粘合剂的制备工序的示意图；图 4 为说明本发明中生产中密度纤维板（MDF）用装置的一个例子的示意图。

本发明包含以下发明和实施方案。

15 (1) 一种制备木质纤维素压制板用粘合剂的方法，所述粘合剂由 (A) 一种有机异氰酸酯化合物，(B) 一种反应性的乳化剂，(C) 一种乳化介质组成，该方法包含将由所述有机异氰酸酯化合物 (A) 组成的第一种液流和由所述反应性的乳化剂 (B) 与所述乳化介质 (C) 组成的第二种液流在高压 40-300Kg/cm² 下喷射到混合腔中，然后将所述液流混合。

20 (2) 如 (1) 所述的方法，其中还包含在所述第一种或第二种液流中加入脱模剂 (D)。

(3) 如 (1) 或 (2) 所述的方法，其中所述的混合腔配有机械清洗装置。

25 (4) 如 (3) 所述的方法，其中所述的机械清洗装置通过一根机械驱动的完全和所述混合腔的内部吻合的在混合腔中插入和取出的杆来清洗所述混合腔的内壁。

(5) 任一选自如 (1) 至 (3) 所述的方法，其中所述的乳化介质 (C) 为水或至少包含水。

30 (6) 任一选自如 (1) 至 (5) 所述的方法，其中所述的反应性的乳化剂 (B) 为一种聚醚和/或聚酯多元醇或者至少包含一种聚醚和/或聚酯多元醇。

(7) 如(6)所述的方法, 其中所述的反应性的乳化剂(B)至少包含一种聚醚和/或聚酯多元醇; 所述的聚醚和/或聚酯多元醇具有 2-8 个官能团, 和重复结构单元($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$)的量占聚醚和/或聚酯多元醇重量的 5-70%; 而且每 100 份有机异氰酸酯化合物(A)重量, 所述的聚醚和/或聚酯多元醇的比例为 0.01-70 重量份数。

(8) 如(6)所述的方法, 其中所述的反应性的乳化剂(B)至少包含一种聚醚和/或聚酯多元醇; 所述的聚醚和/或聚酯多元醇分子中包含一个氮原子; 所述氮原子的比例为基于聚醚和/或聚酯多元醇的 0.1-12.0wt%。

(9) 如(6)所述的方法, 其中所述的聚醚多元醇通过向至少一种选自三乙醇胺、二乙醇胺、单乙醇胺、邻甲苯二胺、间甲苯二胺、二苯基甲烷二胺和多酚聚亚甲基聚胺的化合物中加入烯化氧; 而且在所述烯化氧中, 环氧乙烷的数量为基于每 100 份重量所述聚醚多元醇为 5-70 重量份数。

(10) 任一选自如(2)至(9)所述的方法, 其中所述的脱模剂(D)为至少一种选自具有 8-28 个碳原子的饱和和/或不饱和脂肪族羧酸的金属盐中的物质。

(11) 如(10)所述的方法, 其中所述的具有 8-28 个碳原子的饱和和/或不饱和脂肪族羧酸的金属盐为选自包括辛酸、月桂酸、十四烷酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸和二十二烷酸的组中的一种物质和选自包括锌、铁、铝、钙、锆、镁、钡、镍、铜和钴的组中的另一种物质的至少一种组合。

(12) 任一选自如(2)至(11)所述的方法, 其中所述的脱模剂(D)加入的量为每 100 份重量所述有机异氰酸酯化合物(A)为 1-150 重量份数。

(13) 任一选自如(1)至(12)所述的方法, 其中所述的有机异氰酸酯化合物(A)为多亚甲基多苯基聚异氰酸酯。

(14) 一种生产木质纤维素压制板的方法, 包括将木质纤维素基材料和任一选自如权利要求(1)至(12)所述的木质纤维素压制板用粘合剂混合, 用所得到的混合物制成垫, 然后将垫热压。

(15) 一种如(14)所述的方法制成的木质纤维素压制板。

本发明在下文将得到更详尽的描述。

在本发明中, 木质纤维素压制板作为一种产品的生产是在高压下将一种有机异氰酸酯化合物、一种反应性的乳化剂和一种乳化介质喷射到装配有机械清

洗装置的混合腔中，以及将所得到的混合物混合和乳化，于是得到一种粘合剂；然后将所述粘合剂用于木质纤维素基材料，随后成垫，热压和表面研磨。

木质纤维素基材料的例子包括生产碎料板，薄片板和定向绞合板用的串状屑、粉状屑和片状屑；生产硬板、中密度纤维板或隔离板用的纤维；和诸如高梁杆、甘蔗渣和谷壳之类的农产品。以上列举的材料可以单独或者组合使用。

作为有机异氰酸酯化合物 (A)，任何具有一个异氰酸酯基团的物质都可以用于本发明。具体例子包括甲苯二异氰酸酯，4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，六甲撑二异氰酸酯，二甲苯二异氰酸酯，异佛尔酮二异氰酸酯，降冰片烯二异氰酸酯，和多亚甲基多苯基聚异氰酸酯 (聚合 MDI)，以及用至少含有一个活
10 泼氢的化合物改性的异氰酸酯化合物。从经济观点看，其中聚合 MDI 是优选的。

作为用于本发明的反应性的乳化剂 (B)，只要可以和所述有机异氰酸酯化合物反应且起乳化剂作用的都可不受限制地用于本发明。由于乳化剂具有如此功能，从经济、和有机异氰酸酯化合物的相容性、发泡性能和板的物理性能考虑聚醚和/或聚酯多元醇是优选的。

作为聚醚和/或聚酯多元醇 (在下文总称为多元醇)，可以单独使用聚醚多元醇或聚酯多元醇或者使用聚醚多元醇和聚酯多元醇的混合物。另一方面，也可以使用聚醚-聚酯共聚多元醇。

作为使用在本发明中的多元醇，只要包含 2-8 个官能团，具有 24-800mgKOH/g 羟基数，而且具有相对于多元醇重量的 5-70wt%，更优选为 10-60wt%
20 比例的重复单元 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$) 都是优选的。

不少于 5% 的重复单元带来优良的乳化性能，而不多于 70% 的重复单元使制成具有优良物理性能的板材成为可能。

可用于本发明的聚醚多元醇通过一种熟知为制备多元醇的常规方法的手段来制备，该方法在有或没有催化剂如碱金属的氢氧化物或叔胺存在的情况
25 下，向作为引发剂的至少具有二个活泼氢的低分子量化合物中加入分子中含有一个环氧基的烯化氧如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或氧化苯乙烯。

引发剂的例子包括胺类引发剂和非胺类引发剂。列举的胺类引发剂包括乙醇胺如单乙醇胺，二乙醇胺，和三乙醇胺，以及诸如 1,2-乙二胺，二亚乙基三胺，邻甲苯二胺，间甲苯二胺，4,4'-二苯基甲烷二胺，2,4'-二苯基甲烷二胺
30 和多甲基多苯基聚胺之类的胺。它们可以单独或者组合使用。

列举的非胺类引发剂包括蔗糖，醇例如丙三醇、季戊四醇、山梨醇、三甲醇丙烷、二丙三醇、丙二醇、二丙二醇、二乙二醇、乙二醇、1,4-丁二醇和1,2-丁二醇，以及酚例如对苯二酚、双酚A和线性酚醛树脂。

在本发明中，以上列举的胺类引发剂是优选的。也可以将胺类引发剂和任一以上列举的非胺类引发剂结合起来使用。

多元醇中氮原子的比例优选为0.1-12.0wt%，更加优选为1.0-10wt%。不少于0.1wt%的比例可形成有效乳化。而另一方面，当比例不多于12.0wt%时，反应合适而且粘合剂容易制备。

聚酯多元醇可通过酸酐和醇之间的加成反应，多元羧酸和醇之间的缩聚反应或者向酸中加入烯化氧而得到。

酸酐的例子包括马来酸酐、琥珀酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、衣康酸酐、邻苯二酸酐、戊二酸酐、戊烯二酸酐、二甘醇酸酐、柠康酸酐、联苯酸酐、苯乙酸酐。多元羧酸的例子包括马来酸、对苯二酸、二甲基对苯二酸、异苯二酸、延胡索酸、乙二酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、柠檬酸和偏苯三酸。用于本发明的醇的举例包括醇，酚和作为引发剂的烯化氧加成物，以上都已分别列举。

作为本发明中反应性的乳化剂的一个功能，将有机异氰酸酯化合物(A)在乳化介质(C)中溶解或乳化是重要的，而且需要能够达到这种功能的反应性的乳化剂。反应性的乳化剂(B)采用了能够满足上述目的的反应性的乳化剂，除了上述功能还能表现出表面活化能力的反应性的乳化剂更适合使用。具体地说，“表面活性剂”可以作为一个例子举出，并且阴离子表面活性剂，阳离子表面活性剂，非离子表面活性剂以及诸如此类都可以采用。

表面活性剂的具体例子包括阴离子表面活性剂如脂肪酸皂、松香皂、烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、二烷基芳基磺酸盐、烷基硫代丁二酸、聚氧化乙烯烷基磺酸盐和聚氧化乙烯烷基芳基磺酸盐；和表面活性剂如聚氧化乙烯烷基醚、聚氧化乙烯烷基芳基醚、聚氧化乙烯山梨醇脂肪酸酯和氧化乙烯氧化丙烯的嵌段共聚物。本发明不局限于这些表面活性剂。这些表面活性剂可以单独或组合使用。

用于本发明的乳化介质(C)的举例除了水，还包括醇如乙醇、甲醇和丙醇；烃类溶剂如苯、甲苯和己烷；和极性溶剂如N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、碳酸乙烯、碳酸丙烯和糠醛。另一方面，可以使用多于一种以上列

举的介质的混合物，当使用含水混合物时，最好使用不少于含量 50wt%的水。从经济和安全的观点看，水是这些介质中优选使用的。在使用水时，pH 值（氢离子的浓度）的范围可以落在 1-13 的范围中。

按照本发明的方法，木质纤维素用粘合剂可以通过使用有机异氰酸酯（A），反应性的乳化剂（B），和乳化介质（C）来制备。进而，可以加入脱模剂（D）。

当组份（D）不用作粘合剂的一个组份时，可以建议在脱模剂用于台板之后再完成压制，这样粘合剂组合物以及诸如此类在板材热压时不会沉积在台板上。作为脱模剂可以使用熟知的。例如，所有可用作本发明组份（D）的都可以列举。当脱模剂加入到粘合剂中时，没有必要将其用于台板。

在本发明的方法中，任何能够解决上述问题的脱模剂都适合使用。本发明中优选的脱模剂（D）的例子包括具有 8-28 个碳原子的饱和和/或不饱和脂肪族羧酸的金属盐和蜡。

关于具有 8-28 个碳原子的饱和和/或不饱和脂肪族羧酸的金属盐，具有任一单、双和叁个官能团的脂肪族羧酸都可以使用。其中，具有 12-22 个碳原子的线性脂肪族单羧酸是优选的。具体例子包括辛酸、月桂酸、十四烷酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、花生酸、二十四烷酸和二十二烷酸。金属组份的例子包括锌、铁、铝、钙、锆、镁、钡、镍、铜和钴。分别选自以上列举的组中的至少一种酸的组份和至少一种金属的组份可以结合起来使用。换句话说，可以单独或组合使用羧酸的金属盐，该盐由一种选自以上优选的羧酸组中的酸组份和一种选自以上优选的金属组中的金属组份组成。

作为组份（D）的具有 8-28 个碳原子的饱和和/或不饱和脂肪族羧酸的金属盐可存在于如本发明的粘合剂中。它可以以金属盐的形式加入或者以独立的脂肪族羧酸和金属化合物的形式加入。

用作组份（D）的蜡的例子包括小烛树蜡、巴西蜡、米蜡、日本蜡、棕榈蜡、蜂蜡、羊毛蜡、鲸蜡、蒙旦蜡、地蜡、纯地蜡、石蜡、凡士林、弗-托蜡、聚乙烯蜡、改性蜡和氢化蜡，以及它们之间的混合物。

作为脱模剂（D）的具有 8-28 个碳原子的饱和和/或不饱和脂肪族羧酸的金属盐可加入到反应性的乳化剂，反应性的乳化剂（B）中的聚醚和/或聚酯多元醇，乳化介质（C），乳化介质（C）中的水和反应性的乳化剂（B）与乳

化介质 (C) 的混合物中的任何一种。具有 8-28 个碳原子的饱和和/或不饱和脂肪族羧酸的金属盐可以按需要以被乳化剂乳化的形式使用。在这里, 任何一种常用的乳化剂都可以使用。具体例子包括阴离子表面活性剂如脂肪酸皂、松香皂、烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、二烷基苯磺酸盐、烷基硫代丁二酸、聚氧化乙烯烷基磺酸盐和聚氧化乙烯烷基苯磺酸盐; 和表面活性剂如聚氧化乙烯烷基醚、聚氧化乙烯烷基苯醚、聚氧化乙烯山梨醇脂肪酸酯和氧化乙烯氧化丙烯的嵌段共聚物。本发明不局限于以上列举的表面活性剂。这些表面活性剂可以单独或组合使用。

当脱模剂 (D) 如同蜡或类似物一样可溶于异氰酸酯时, 可以把它加入第一种液流中。蜡或类似物可以以被乳化剂乳化的形式使用, 而且可以把它加入第二种液流中。

以下将阐述使用以上描述的粘合剂用原材料制备一种粘合剂的本发明的方法。

图 1 和 2 为说明实际用于本发明的粘合剂的制备装置的示意图; 图 3 为说明本发明的粘合剂的制备工序的示意图; 图 4 为说明本发明生产中密度纤维板用装置的一个例子的示意图。

本发明的粘合剂的制备装置 (以后将称为“混合装置”) 如图 1 所示, 包括作为第一种液流的有机异氰酸酯化合物进料用的进料口 1; 由反应性的乳化剂, 如聚醚和/或聚醚多元醇 (B), 和乳化介质 (C) 以及可选择的脱模剂 (D) 预先混合得到的混合物作为第二种液流进料用的进料口 2; 混合腔 5; 一根设计成和混合腔完全吻合而且用液压装置或气动装置操纵的清洗杆 4; 止回阀 3; 和喷嘴 6。

此外, 如图 3 所示为附带装置例如第一种液流在高压下进料到混合腔中所用的高压泵 20; 第二种液流在高压下进料到相同腔中所用的高压泵 19。操纵清洗杆的液压装置或气动装置所用的发动机以及发动机的控制板没有举例, 但也可作为附带装置给出。

以下将参照图 1, 2 和 3 描述本发明的粘合剂的制备方法。图 1 为说明实际用于本发明的粘合剂的制备装置的示意图, 而且也是混合腔在制备粘合剂时的横截面图; 图 2 为说明实际用于本发明的粘合剂的制备装置的示意图, 而且也是说明混合腔在清洗时的横截面图; 图 3 为说明本发明的粘合剂的制备工序

的示意图；图 4 为说明本发明中生产中密度纤维板（MDF）用装置的一个例子的示意图。

以下为用于图中的参考编号的说明。

1. 有机异氰酸酯化合物的进料口
- 5 2. 反应性的乳化剂和乳化介质的进料口
3. 止回阀
4. 清洗杆
5. 混合腔
6. 喷嘴
- 10 11. 反应性的乳化剂的原料罐
12. 乳化介质的原料罐
13. 有机异氰酸酯化合物的原料罐
14. 反应性的乳化剂的供料罐
15. 乳化介质的供料罐
- 15 16. 反应性的乳化剂和乳化介质的混合罐
17. 反应性的乳化剂和乳化介质的混合物的供料罐
18. 有机异氰酸酯化合物的供料罐
19. 压力泵
20. 压力泵
- 20 21. 混合装置
30. 进料器
31. 蒸煮器
32. 精炼机
33. 吹气管
- 25 34. 第一旋风器
35. 气闸
36. 旁槽
37. 混料机
38. 第二旋风器
- 30 39. 纤维储罐

- 44-38861-101

5

10

15

20

30

换到低压下运行。可以在杆 4 中配置第一种和第二种液流用的循环孔，而且可以在清洗时用泵来改善循环。另一方面，也可以在混合腔的近前方将止回阀分别接到第一种和第二种液流上以防止当原料进料出现问题时一种液体不会进入到另一种液体的管中。

- 5 粘合剂可以通过将木质纤维素基材料装入配有搅拌器件的转鼓混合器中，然后在混合器转动时将粘合剂喷洒到材料上；或者让木质纤维素基材料用鼓风机或诸如此类来使之流动，然后将粘合剂喷洒或滴加到所得到的木质纤维素束上，而用于木质纤维素基材料。

10 在每步工序中，可在不损害本发明的程度下添加表面活性剂和/或稳定剂。

 关于反应性的乳化剂（B）相对有机异氰酸酯化合物（A）的混合比例，基于每 100 重量份有机异氰酸酯化合物（A）优选加入 0.01-70 份重量，更优选为 1-30 份重量的组份（B）。数量不小于 0.01 重量份使有机异氰酸酯化合物具有优良的分散性，而当数量不多于 70 重量份时，所得板材具有优良的物理
15 性能。

 关于反应性的乳化剂（B）相对乳化介质（C）的混合比例，基于每 100 重量份乳化介质（C）优选加入 0.002-50 份重量，更优选为 0.01-30 份重量的组份（B）。由于可以看出添加反应性的乳化剂的效果，数量不小于 0.002 重量份的反应性的乳化剂（B）是优选的。超过 50 份重量的数量不是优选的，因为
20 为添加这个数量没带来进一步的改善，因而在工业上无益。

 关于反应性的乳化剂（B）和乳化介质（C）相对有机异氰酸酯化合物（A）的混合比例，基于每 100 重量份有机异氰酸酯化合物（A）优选加入 10-2000 份重量，更优选为 30-800 份重量的组份（B）和（C）的总和。当（B）+（C）的总量不小于 10 重量份时，显示出了有机异氰酸酯化合物（A）的稀
25 释作用。另一方面，当总量不大于 2000 重量份时，可生产出具有优良物理性能的热压板。

 在本发明中，可加入组份（D）。添加时，基于每 100 重量份有机异氰酸酯化合物（A），当组份（D）为饱和和/或不饱和脂肪族羧酸的金属盐时加入 1-100 份，而为蜡时加入 1-150 份的脱模剂（D）。数量不小于 1 重量份能在
30 脱模效果上带来改善，而超过 150 重量份的数量在工业上是无益的，因为在 150

重量份时就能完全脱模。

关于由反应性的乳化剂 (B) 和脱模剂 (D) 和乳化介质 (C) 组成的反应性的乳化剂相对有机异氰酸酯化合物 (A) 的混合比例, 基于每 100 重量份有机异氰酸酯化合物 (A), 优选加入 10-500 份重量, 更优选为 30-300 份重量的组份 (B) + (C) + (D) 的总和。当组份 (B), (C) 和 (D) 的总量不小于 10 重量份时, 出现了有机异氰酸酯化合物 (A) 的稀释作用。当总量不大于 500 重量份时, 可生产出具有优良物理性能的热压板。

在上述每步工序中, 可在不损害本发明的程度下添加表面活性剂和/或稳定剂。

关于由聚醚和/或聚酯多元醇 (B) 和脱模剂 (D) 组成的反应性的乳化剂相对乳化介质 (C) 的混合比例, 基于每 100 重量份乳化介质 (C) 优选加入 0.002-50 份重量, 更优选为 0.01-30 份重量的反应性的乳化剂 (B) + (D) 的总和。当反应性的乳化剂 (B) 的数量不小于 0.002 重量份时, 添加反应性的乳化剂的作用出现了。超过 50 重量份的数量不是优选的, 因为该数量不能带来进一步的改善, 因而在工业上是无益的。

木质纤维素基材料和粘合剂的数量随木质纤维素基材料的含水量和期望的物理性能而不同。能够实现粘合剂在木质纤维素基材料中均匀混合的数量都可采用。粘合剂的含量优选为基于每 100 份绝对干重的木质纤维素基材料的 1-30wt%。

当粘合剂的含量不少于 1wt% 时, 粘合剂能够起作用。由于在粘合剂的含量为 30wt% 时板材具有充分的物理性能, 使用超过 30wt% 的粘合剂不是优选的, 因为这在工业上是无益的。

在按本发明生产木质纤维素压制板的方法中, 木质纤维素基材料和粘合剂的混合物在成形后要经受热压。该混合物可成形为单层或复合层。按照需要粘合剂的数量可以改变。如果必要, 可在层叠后预压; 或将预压垫层叠。

这时, 可将本发明的粘合剂用于紧邻台板的外层, 而将脱离性能稍差的另一种粘合剂用于内层, 从而形成一种多层结构。

为了让热量传入要压制的材料中, 既可在平整台板也可在曲面台板之间热压。从连续生产和低成本的观点看, 在平整台板之间的压制是优选的。热压可通过连续或多步的方式完成。

热压以后，板的最外层的表面要研磨至所需的厚度。

如图 4 所示的中密度纤维板的生产装置为本发明方法实现工业化应用的一个例子。如图 4 所示，木材件，例如，木屑被送入蒸煮器中软化，而且木屑中的木质被破坏。然后将所得的木屑送入精炼机中，其中木屑在圆盘例如向一个方向或两个方向转动时分解成纤维。

热的潮湿的纤维通过一个所谓的吹气管路送入混合器中。在吹气管路中，不加入粘合剂，加入反应性的乳化剂如筛分剂或阻燃剂。粘合剂则在吹气管路和燃烧装置之间加入，例如图 4 箭头所指的位置。也可以在吹气管路中滴加或喷洒本发明的粘合剂，然后将木质纤维和粘合剂混合。由于以下原因，这种按本发明的方法制备的由水性乳液组成的粘合剂适合通过吹气管路喷射。首先，已被加热到一个特定温度的热的潮湿的纤维提高了已加入粘合剂组合物的水性乳液的温度，这样可以调节包覆了粘合剂的木质纤维中的水含量。第二，木质纤维在吹气管路的巨大湍流擦去了沉积在吹气管路壁上的粘合剂，从而可以保持吹气管路内部的清洁。第三，由于在吹气管路中流速大，不用化许多时间混合而且可以获得均匀包覆。

流过吹气管路的纤维要经受部分脱水。为了在脱水后将纤维从气流中分离出来，安装了第一旋风机和气闸。然后纤维进入混料机。可以将粘合剂和助剂如脱模剂、阻燃剂和筛分剂装入混料机中和纤维混合。在混料机中有一个进行机械搅拌的搅拌器件在旋转，粘合剂和助剂向下或从合适的方向喷洒而且显然可以获得与纤维的均匀混合。在加入所需的反应性的乳化剂以后，该纤维通过一个旁槽进入一个装有气闸的第二旋风器中然后送入粘合剂包覆的纤维所用的储罐。

粘合剂包覆的纤维所用的储罐至少向一个将粘合剂包覆的纤维制成垫的成形装置中送入纤维。这样制成的垫首先至少通过一个预压装置来压制，然后通过一个热压装置将其热压成最终的厚度。这时粘合剂因热而凝固，生产出所需的板材。如果必要，该板可经过表面研磨以调整厚度和表面状况。

具体生产粘合剂用的具有一个混合腔的混合装置的例子包括瑞士 ISOTHERM AG，美国 GASMER，GLASS-CLIFT 和 CLAUS MUFFI，CANON 和 ToHo 机器有限公司生产的混合装置。以上列举的任何一种都适合使用。

在本发明中，可以在不损害本发明预期优点的范围内，结合使用抗氧剂、

紫外线吸收剂、阻燃剂、稳定剂、表面活性剂、增塑剂、硅烷偶联剂、聚乙烯醇、金属催化剂、外脱模剂、合成橡胶乳胶和/或丙烯酸乳液。

实施例

以下将通过实施例对本发明作更加详细的描述。然而应该牢记本发明并不

局限于或被限定在这些实施例。在实施例中，已展示了用木质纤维生产纤维板，但是可以用别的木质纤维素基材料应用本发明的例子容易地生产出各种板材。除非具体指明，所有名称“份”或“份数”和“%”是指重量份或重量份数和重量百分数。

和用于对比例板材的生产相同的条件表示如下:

原料：粉状屑或木质纤维（含水量：7.0%，以后称为木屑）

板材的组成: 单层 (粉状屑) 或三层 (木质纤维)

板材的厚度（去除研磨掉的部分）：15mm

垫的含水量: 16%。

热压温度: 180℃

压制压力: 35Kg/cm^2

压制时间: 2.5 分钟

预制密度: 700Kg/m^3

评估测试

1. 抗挠强度

将压制样品切成 50mm 宽和 275mm 长（跨距：225mm）的样条，然后参照 JIS-A-5908 中的“碎料板的测试方法”进行抗挠测试。抗挠强度的结果在表中显示。

2. 湿度下的抗挠强度 (测试A)

同以上方法一样，将压制样品切成样条。然后将样条浸在 $70 \pm 3^\circ\text{C}$ 的热水中 2 个小时，再在常温下的水中浸 1 个小时。用未干的样条进行抗挠测试。所得结果在表中作为湿抗挠强度 (A) 显示。

3. 分散性评估

取一部分用以上方法制备的粘合剂作样品然后用视觉观察 MDI 以评估其分散性能。

4. 剥离强度

剥离强度参照 JIS A 5905 和 MIS A 5908 中说明的方法进行测试。

5. 对连续操作的评估

连续生产板材 50 个小时，然后用视觉观察沉积在生产管路中的粘合剂和沉积在抛光板上的原料来评估。

5 6. 综合评价

对板材的生产率和物理性能进行评估。在各项评估中判断为优良的板材定为 A 级，而至少在一项中不令人满意的板材定为 B 级。

实施例 1

首先，将作为第一种液流的聚合 MDI (A) (“Cosmonate M-200”，商品名；Mitsui 化学公司的产品)；和作为第二种液流的引发剂乙二胺 (EDA)，环氧丙烷/环氧乙烷的嵌段共聚物 (环氧乙烷的含量：40%，羟基数：252mgKOH/g)，溶解于水中的乳化介质 (C) 浓度为 20% 的溶液和硬脂酸锌的水性乳液 (不挥发物：31%) 溶于水中的以固体含量计浓度为 8% 的溶液所组成的混合物，在 100Kgf/cm² 的压力下装入一个具有喷射枪 (“SP-300 枪”，商品名；ISOTHERM AG 的产品；具有一个将第一和第二种液流喷射到混合腔中的 0.45mm 的孔径；配置一个直径为 1.1mm 的的四号混合腔) 的腔中。然后搅拌的同时，在一个混合器中将所得的混合物喷涂到粉碎的木质纤维上。第一液流和第二种液流的液体比为 8:12 而聚合 MDI 和多元醇的总量为木材绝对干重的 6%。然后将粘合剂涂覆的纤维在一块抛光钢板上成形，随后预压 30 秒，这样板材厚度将为板材产品厚度的 500%。然后预压板要在上述的条件下进行热压。

热压以后，观察抛光钢板上粘附情况未发现沉积物。将经过热压的板材参照 JIS A 5905 (纤维) 中说明的评估方法进行物理性能的比较和评估。结果其物理性能如表 1 所示不超过 30 号 (指该板在长度方向和横截面方向的抗挠强度不小于 30N/mm²，这是评估物理性能的 JIS 标准)。使用同一抛光板重复以上工序。即使重复 50 次，也观察不到抛光钢板上的沉积物。

此外，在每 10 分钟通过向具有喷射枪的混合装置中插入或取出清洗杆来清洗的同时连续操作 50 小时。50 小时以后，既未在混合腔中也未在喷管中观察有聚合 MDI 和水以及诸如此类形成的聚合产品的沉积物。大约需要 1 秒钟来清洗。不必在清洗混合腔的同时让整个作业线停下来，而这带来了优良的生产率。

0301

实施例 3

除了多元醇用的引发剂变为邻甲苯二胺(ODT) (环氧乙烷的含量: 40%, 羟基数: 447mgKOH/g), 按照同实施例 1 相同的方法生产板材。如表 1 所示, 所得板材的物理性能和生产率都优良。

除了多元醇用的引发剂变为邻甲苯二胺/丙三醇 (G) (摩尔比: 5:1) (环氧乙烷的含量: 50%, 羟基数: 452mgKOH/g), 按照同实施例 1 相同的方法生产板材。如表 1 所示, 所得板材的物理性能和生产率都优良。

除了多元醇用的引发剂变为间甲苯二胺 (MTD) (环氧乙烷的含量: 40%, 羟基数: 255mgKOH/g), 按照同实施例 1 相同的方法生产板材。如表 1 所示, 所得板材的物理性能和生产率都优良。

除了多元醇用的引发剂变为 4,4'-二苯基甲烷二胺 (MDA) (环氧乙烷的含量: 40%, 羟基数: 452mgKOH/g), 按照同实施例 1 相同的方法生产板材。如表 1 所示, 所得板材的物理性能和生产率都优良。

除了将丙三醇(G) (环氧乙烷的含量: 40%, 羟基数: 56mgKOH/g) 用作多元醇的引发剂, 反应性的乳化剂的浓度定为 5%, 加入 0.005% 数量的在氨基甲酸乙酯领域中熟知的氨基甲酸乙酯/尿素生产用催化剂偶氮二环辛烷, 以及第一液流和第二种液流的液体比定为 1:1, 按照同实施例 1 相同的方法生产板材。

实施例 8

除了将粉状屑用作木质纤维素基材料，按照同实施例 1 相同的方法制成板材。这样制成的板材具有优良的物理性能，至少等于 JIS-A-5908 中的 18 号（指该号板在长度方向和横截面方向的抗挠强度不低于 18N/mm^2 ，这是关于物理性能的 JIS 评估标准）；而且同时，它具有优良的生产率。

实施例 9

除了制备粘合剂时不用硬脂酸锌作脱模剂组份 (D) 而在压制时在抛光板上包覆一种氟基外脱模剂 (“模罩 W-833”, 商品名: Asahi 玻璃有限公司的产品), 按照同实施例 1 相同的方法制成板材。如表 1 所示, 这样制成的板材具有优良的物理性能和生产率。

实施例 10

除了使用 “聚乙烯蜡 220MP” 代替硬脂酸锌作脱模剂, 按照同实施例 1 相同的方法制成板材。如表 1 所示, 这样制成的板材具有优良的物理性能和生产率。

10 对比例 1

除了在装配有搅拌件的混合罐中分批进行混合以制备粘合剂, 按照同实施例 1 相同的方法制备出粘合剂并用它生产出板材。如表 1 所示, 这样制成的板材具有优良的物理性能和生产率。

需要 5 个小时才能完全用完混合罐中的粘合剂。大约在生产后 15 分钟, 这样制得的板材具有优良的然而以后会降低的物理性能。在生产 5 小时后, 聚脲, 即 MDI 和水的反应产物沉积在混合罐的内部, 这时需要中止板材生产并进行清洗。

对比例 2

除了在静态混合罐中将第一和第二种液流进行混合以制备粘合剂, 按照同实施例 1 相同的方法制备出粘合剂并用它生产出板材。作为这样得到的一部分粘合剂的取样和视觉观察的结果, 发现仍有未乳化的 MDI 因此乳化性能不充分。连续生产 5 小时后, 聚脲, 即 MDI 和水的反应产物沉积在静态混合罐的内部, 这时需要中止板材生产并进行清洗。

对比例 3

除了在制备粘合剂时将进入混合腔的喷射压力定为 30Kgf/cm^2 , 按照同实施例 1 相同的方法制备出粘合剂并用它生产出板材。作为这样得到的一部分粘合剂的取样和视觉观察的结果, 发现仍有未乳化的 MDI 因此乳化性能不充分。此外, 这样得到的板材物理性能低。

对比例 4

除了在制备粘合剂时将进入混合腔的喷射压力定为 30Kgf/cm^2 , 按照同实

施例 8 相同的方法制备出粘合剂并用它生产出板材。作为这样得到的一部分粘合剂的取样和视觉观察的结果，发现仍有未乳化的 MDI 因此乳化性能不充分。此外，这样得到的板材物理性能低。

- 5 显然如以上描述，本发明的方法可以在制备异氰酸酯粘合剂时避免有机异氰酸酯的聚合物沉积在混合器和管路中。同时，提供一种在制备粘合剂时不会由于管路阻塞而导致管路故障，而且适合工业连续生产的最佳方法。本发明的方法提供了一种在热压时具有优良脱离性的粘合剂，所以该方法适合工业生产高质量且廉价的具有优良生产率的木质纤维素压制板。

表 1

	木质纤维素材料	有机异氰酸酯化合物	反应性乳化剂	分散介质	脱模剂	混合方法	混合压力 Kgf/cm ²	分散性评价	清洗	板材的物理性能 N/mm ²			连续性测试	综合评估
										干抗挠强度	湿抗挠强度 (A)	剥离强度		
实施例 1	木质纤维	聚合 MDI	EDA 基 PPG	水	硬脂酸锌	碰撞式混合	100	优良	1 次/10 分钟	42.0	23.0	1.2	优良	A
实施例 2	木质纤维	聚合 MDI	EDA 基 PPG	水	硬脂酸锌	碰撞式混合	100	优良	1 次/10 分钟	41.0	22.0	1.3	优良	A
实施例 3	木质纤维	聚合 MDI	OTG 基 PPG	水	硬脂酸锌	碰撞式混合	100	优良	1 次/10 分钟	39.0	23.0	1.4	优良	A
实施例 4	木质纤维	聚合 MDI	OTD/G PPG	水	硬脂酸锌	碰撞式混合	100	优良	1 次/10 分钟	38.0	20.0	0.9	优良	A
实施例 5	木质纤维	聚合 MDI	MD 基 PPG	水	硬脂酸锌	碰撞式混合	100	优良	1 次/10 分钟	41.0	21.0	1.1	优良	A
实施例 6	木质纤维	聚合 MDI	MDA 基 PPG	水	硬脂酸锌	碰撞式混合	100	优良	1 次/10 分钟	25.0	17.0	0.8	优良	A
实施例 7	木质纤维	聚合 MDI	G PPG+催化剂	水	硬脂酸锌	碰撞式混合	100	优良	1 次/10 分钟	42.0	23.0	1.2	优良	A
实施例 8	粉状胃	聚合 MDI	EDA 基 PPG	水	硬脂酸锌	碰撞式混合	100	优良	1 次/10 分钟	42.0	23.0	1.2	优良	A
实施例 9	木质纤维	聚合 MDI	EDA 基 PPG	水	**	碰撞式混合	100	优良	1 次/10 分钟	43.0	21.0	1.3	优良	A
实施例 10	木质纤维	聚合 MDI	EDA 基 PPG	水	聚乙烯蜡	碰撞混合物	100	优良	1 次/10 分钟	44.0	21.0	1.4	优良	A
对比例 1	木质纤维	聚合 MDI	EDA 基 PPG	水	硬脂酸锌	间歇式混合	常压	优良	1 次/5 小时	37.0	17.0	0.7	差	B
对比例 2	木质纤维	聚合 MDI	EDA 基 PPG	水	硬脂酸锌	静态混合器	1	差	1 次/5 小时	31.0	14.0	0.6	差	B
对比例 3	木质纤维	聚合 MDI	EDA 基 PPG	水	硬脂酸锌	碰撞式混合	30	差	1 次/10 分钟	25.0	13.0	0.4	优良	B
对比例 4	粉状胃	聚合 MDI	EDA 基 PPG	水	硬脂酸锌	碰撞式混合	30	差	1 次/10 分钟	17.0	11.0	0.4	优良	B

**使用了外脱模剂

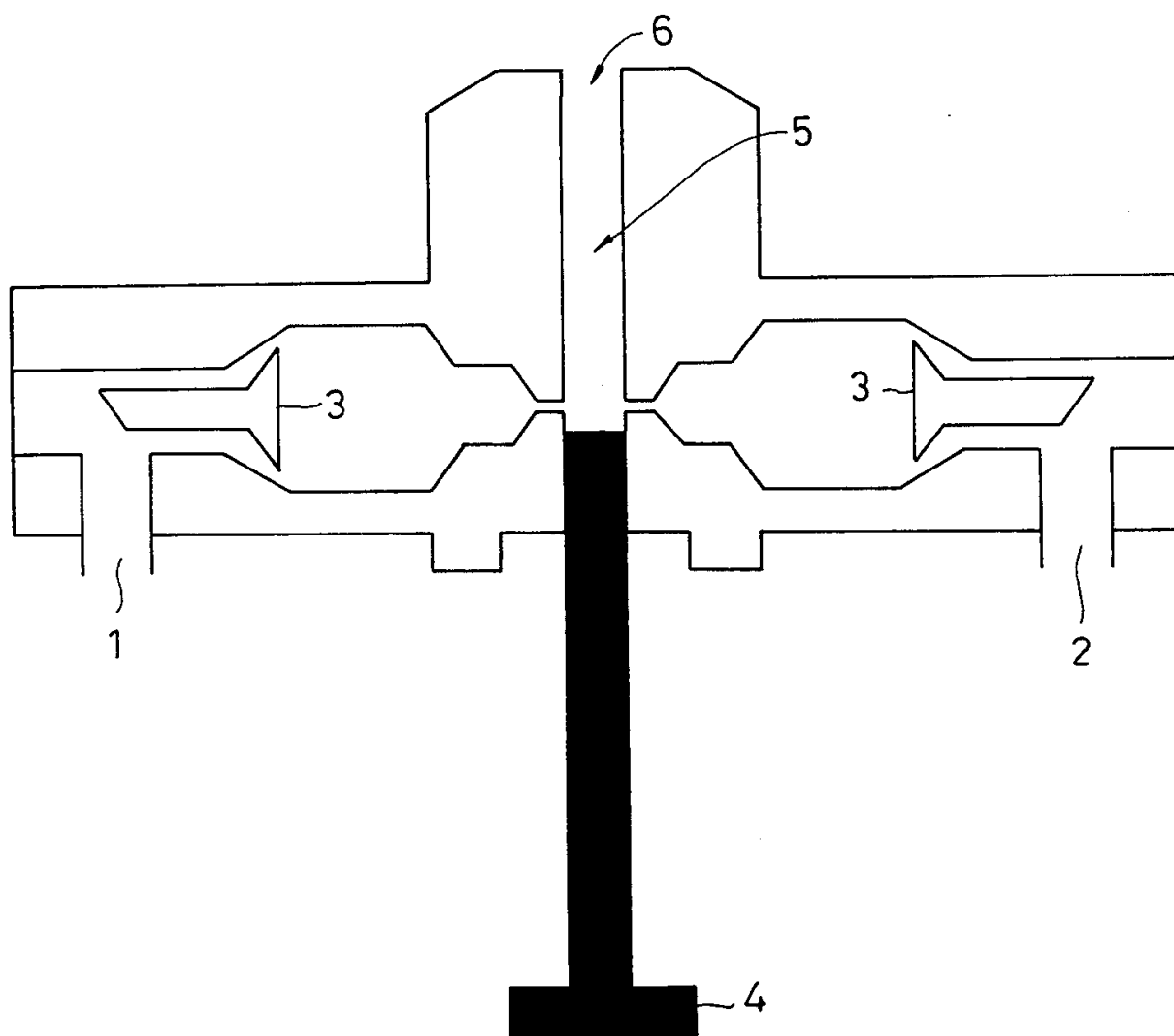


图 1

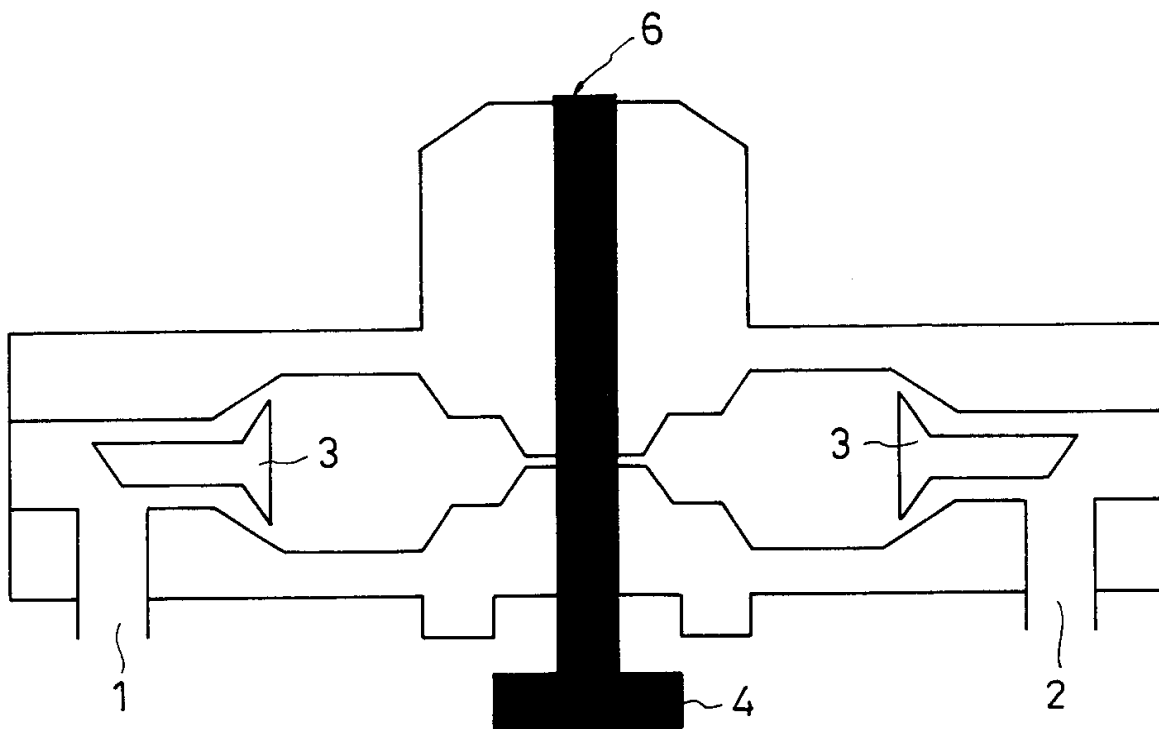


图 2

