

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08G 18/18

B27N 3/00 C08L 97/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97191961.5

[43]公开日 1999 年 3 月 3 日

[11]公开号 CN 1209818A

[22]申请日 97.1.20 [21]申请号 97191961.5

[30]优先权

[32]96.1.31 [33]DE [31]19603330.6

[86]国际申请 PCT/EP97/00237 97.1.20

[87]国际公布 WO97/28202 德 97.8.7

[85]进入国家阶段日期 98.7.30

[71]申请人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72]发明人 P·哈斯 P·维勒瓦尔德

P·卡斯佩雷克

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

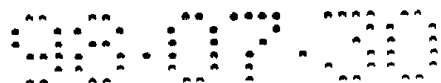
代理人 王景朝 温宏艳

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种制造含有聚异氰酸酯粘合剂和使用潜伏性热活化催化剂的压制材料的方法

[57]摘要

本发明介绍一种通过热压缩含有木质纤维素的原料制造压制材料、特别是木刨花板的方法,其中所说的原料与作为粘合剂的聚异氰酸酯相混合或被浸渍,同时使用潜伏性、热活化的催化剂,其中得自胺与丙二酸反应的铵盐被用作所说的催化剂。



权 利 要 求 书

1. 一种通过热压缩含有木质纤维素的原料制造压制材料、特别是木刨花板的方法，其中所说的原料与作为粘合剂的聚异氰酸酯相混合或被浸渍，同时使用潜伏性、热活化的催化剂，其特征在于使用由胺与丙二酸反应得到的铵盐作为催化剂。
5
2. 根据权利要求1的方法，其特征在于使用由叔胺与丙二酸反应得到的铵盐。
3. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于铵盐系由N,N - 二甲基 - 氨基乙基醇、二甲基氨基丙基脌、双 - 2,2' - 二甲基 - 氨基乙基醚、
10 N - 甲基咪唑和/或N - 甲基 - 2 - 氮杂降冰片烷和丙二酸反应而得到的。
4. 根据权利要求1 ~ 3中任何一项权利要求的方法，其特征在于催化剂是浓度相对于含NCO基的粘合剂为0.1 ~ 20wt.%、优选为0.1 ~ 15wt.%而被使用的。
- 15 5. 根据权利要求1 ~ 4中任何一项权利要求的方法，其特征在于除聚异氰酸酯粘合剂外，以尿素/甲醛和/或三聚氰胺/甲醛和/或苯酚/甲醛树脂为基础的粘合剂亦可结合使用，并可任选地添加其它辅助材料和添加剂、脱模剂、木材防腐剂、阻燃剂或聚乙烯分散体。
6. 根据权利要求1 ~ 5中任何一项权利要求的方法，其特征在于
20 聚合的4,4 - 亚甲基二异氰酸酯(PMDI)被用作聚异氰酸酯。
7. 根据权利要求1 ~ 5中任何一项权利要求的方法，其特征在于使用通过聚醚多元醇或聚酯多元醇改性的PMDI类作为聚异氰酸酯。



说明书

一种制造含有聚异氰酸酯粘合剂和使用潜伏性 热活化催化剂的压制材料的方法

5 本发明涉及一种通过热压缩含有木质纤维素的原料制造压制材料、优选为刨花板的方法，其中所说的原料与作为粘合剂的聚异氰酸酯相混合或被浸渍，同时使用一类新的基于通过伯胺、仲胺和/或叔胺与丙二酸反应而生产的铵盐的潜伏性的热活化的催化剂。

10 压制材料如刨花板、复合板或其他的模式制品通常是例如通过所谓的混合粘合法热压缩无机或有机原料，例如包括木片、木纤维和/或其他含木质纤维素的材料与异氰酸酯和水、以及任选的多元醇或其他粘合剂如尿素/甲醛或苯酚/甲醛树脂的组合物而制成的。用聚异氰酸酯作为粘合剂，可改善在潮湿条件下的制品的稳定性及其特性，并提高其机械性能。此外，聚异氰酸酯粘合剂具有如 DE - OS 2 109 686
15 中的所公开的那样的多方面的加工工艺优点。

就原理上说，该类催化剂在本技术领域已由聚氨酯化学中可知悉，例如 DE - OS 2 854 384 第 26 ~ 29, 31 ~ 33 页中提及的那些催化剂还能与现有技术方法一起使用以降低加压时间（例如，参见 DE - AS 2 711 958）。这点对于单层压机尤为重要。但是，这样的应用
20 常常会引起产生有害的泡沫和过早的胶合，甚至在混合各组分和在压制前贮存已与聚异氰酸酯粘合的木片期间，也会发生此现象。这是由于催化剂与活性 NCO 基团反应的缘故，而这种反应是立刻出现的。因此，结合使用催化剂基本上必须避免，而较长的压制时间也不得不被认可。

25 一种以聚氨酯为胶合剂来制取压制材料的方法，可从 EP 133 680 中得知，其中叔铵或季铵的膦酸盐或季铵磷酸盐被用作热活化催化剂。对于要经济地实现该方法而言，即使采用这些催化剂，压制时间的减少也并不常常是十分明显的。此外，采用以聚异氰酸酯为粘合剂来制取刨花板或纤维板的方法也不能使压制时间明显缩短的论述可见
30 DE 4 229 396 和 DE 3 438 735。

因此，本发明的目的是为含聚异氰酸酯粘合剂的压制材料的生产，提供一种潜伏性催化剂物系。它能在高温时活化聚异氰酸酯反

根据本发明为生成丙二酸铵，丙二酸反应可在水中进行的，或在对异氰酸酯呈惰性的有益溶剂中进行。所说的溶剂例如为二甲基乙酰胺，N-甲基吡咯烷酮，N-甲基己内酰胺或N,N'-二甲基咪唑酮。这些溶剂能使掺有潜伏性活化剂的异氰酸酯易于被喷在木质材料上。

5 水溶液是在上游被处理的。

本发明所用的催化剂通常是含丙二酸铵盐的无色水溶液或有机溶剂溶液。根据本发明，该催化剂在 80℃ 以下温度时，对于异氰酸酯的加成反应来说没有明显的催化活性；但在温度高于 90℃ 时，尤其是在 90 ~ 150℃、优选为 90 ~ 110℃ 时，就开始呈现很明显的催化作用。因此一方面可确保含有该催化剂的聚异氰酸酯和原材料之反应混合物的贮存稳定性，其贮存稳定性仅略小于相对应的未被催化的混合物在所述温度下的贮存稳定性；而另一方面，可确保在上述高温范围内出现想望的、快而明显的异氰酸酯的加成反应。

15 根据本发明的催化剂当然还可溶解在改性的聚异氰酸酯粘合剂中，例如溶解在水性聚异氰酸酯乳液中。这种改性的乳液是通过加入乳化剂如聚乙二醇、粘接料、聚乙烯吡咯烷酮或聚丙烯酰胺而得到的，其中还可任选地加入聚乙烯分散体和木材防腐剂。或者将本发明的催化剂溶解在改性的水性聚异氰酸酯乳液（它是通过用单官能聚环氧乙烷衍生物改性或通过加入磷酸或磺酸而成为亲水性的）中。

脂族的、环脂族的、芳脂族的、芳族和杂环的聚异氰酸酯都适用作实施本发明方法的异氰酸酯组分。这些聚异氰酸酯被记述于 W. Siefken 著的 Justus Leibigs Annalen der Chemic, 第 75 ~ 136 页中, 其通式例如为 $Q(NCO)_n$ 。式中, n 为 2 ~ 4、优选为 2; Q 代表含 2 ~ 18、优选为 6 ~ 10 个碳原子的脂族烃基, 含 4 ~ 23、优选为 5 ~ 13 个碳原子的环脂族烃基, 含 6 ~ 23、优选为 6 ~ 13 个碳原子的芳族烃基, 或含 8 ~ 15、优选为 8 ~ 13 个碳原子的芳脂族烃基。例如, 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯, 1,3-和 1,4-亚苯基二异氰酸酯, 甲苯 2,4-和 2,6-二异氰酸酯和这些异构物的任何混合物, 或者它们的聚合物。

30 通常被优选的是便于工业使用的聚异氰酸酯，例如甲苯 2,4 - 和 2,6 - 二异氰酸酯及它们的混合物（“TDI”）；另外，最优选的是聚苯基 - 聚亚甲基异氰酸酯，它们是由苯胺 - 甲醛缩合、接着经光气化而

成的（“粗的 MDI”）。此外，还可随意地对所用的聚异氰酸酯进行改性。甲苯二异氰酸酯系列（PMDI 型）中具有高质量核的异氰酸酯被最优选用作聚异氰酸酯组分。

5 含有异氰酸酯端基和平均分子量为约 300 ~ 2000 的预聚物亦可在实施本发明的方法时采用。这些预聚物的例子是那些在本技术领域中以公知的方式通过高分子量的和/或低分子量的多元醇与过量的聚异氰酸酯反应而得制的预聚物。

10 在聚氨酯化学中被用作多元醇的所有高分子量多元醇均可被用作多元醇，具体的化合物是含有 2 ~ 8 个羟基，特别是分子量为 400 ~ 10000、优选为 600 ~ 5000 的化合物，例如，至少含有两个、通常为 2 ~ 8 个、但优选为 2 ~ 4 个羟基的聚酯类，聚醚类，聚硫醚类，聚缩醛类，聚碳酸酯类和聚酰胺酯类。它们在本领域中是众所周知的，例如被用于均匀泡沫聚氨酯的生产。

15 合适原材料的实例为，含木质纤维素且能和本发明的聚异氰酸酯 - 活化剂配方相胶合的材料包括木材、树皮、软木、甘蔗渣、禾秆、亚麻、竹材、阿尔法草、稻壳以及剑麻和椰子纤维。所说的材料可以是颗粒状的、削片状的、纤维状的或粉状的，并且其含水率例如为 0 ~ 35 wt.%、优选为 5 ~ 25 wt.%。与粘合剂混合时粘合剂的量为 1 ~ 100 wt.%，优选是 2 ~ 12 wt.%。然后压缩，一般是在加压加热的作用下
20 制成板材或模压件。

本发明的催化剂的用量相对于聚异氰酸酯粘合剂为 0.1 ~ 20 wt. %，优选是 0.1 ~ 15 wt. %。

当然，压制物品还可根据本发明采用其它原材料（如各类塑料）和/或无机材料（如膨胀云母和珠状硅酸盐）来制取。

25 在应用本发明中，被压缩的材料需混以粘合剂，根据本发明采用喷胶是有利的，以便使粘合剂尽可能地分布均匀。

实践中，在各加工步骤之间（配方的配制；将配方喷施于材料上）会出现延迟期。延迟期的出现可能是操作错误的结果，或是加工条件重新调整的结果。但是，理想的是用本发明的催化剂来加速与木质材料胶合相关的异氰酸酯反应，而根据本发明的方法在 80 °C 以下，异氰酸酯的反应是相当慢的，尤其是在配制异氰酸酯 - 活化剂配方与加热
30 压缩之间的低温期间，因此至少应允许有 2 小时到几小时的延迟期。

通过改善聚异氰酸酯的反应性，其反应速度能被进一步降低。例如通过提高 2,4'- 和/或 2,2'- 二苯基甲烷二异氰酸酯（相对于 4,4'- 异构物）的比例，可明显地降低反应速度。

用类似的方法，可由单板、纸或织物制造多层板或成型制品。多层板或成型制品包含单板和板条、窄条或细杆构成的芯层，这种多层板或成型制品被称为桌面板。根据本发明，还可通过对单板经受如上所述的异氰酸酯-活化剂配方处理，接着与芯层一起压缩-通常在高温和高压下压缩来制造多层板或成型制品。就此而言温度被保持在 80 ~ 250 °C、最优选为 100 ~ 220 °C。开始压缩时的压力优选是 5 ~ 150 巴，随着压制操作的进行，压力通常降至为零。

根据本发明，此聚异氰酸酯-活化剂配方还可用于与如上所述的多羟基化合物一起使用，其 NCO/OH 之比为 1.1: 1 ~ 10: 1，优选为 1.5: 1 ~ 5: 1。就此而言，该两种组分可以分开使用，也可作为一种反应混合物使用。此类的聚异氰酸酯和多羟基化合物的混合物实际上是重要的粘合剂，例如用于软木碎料的胶合。另外，还可以加入现有技术中已知的发泡剂（其用量为粘合剂或浸渍剂重量的 0.5 ~ 30 % 左右）和/或其它添加剂如稳定剂。稳定剂可影响泡沫生成或聚异氰酸酯与含木质纤维素的原材料及任选的多羟基化合物之间的化学反应，其用量为粘合剂或浸渍剂重量的 0.05 ~ 10 %。

根据本发明被用作粘合剂的聚异氰酸酯-活化剂配方还可与甲醛和尿素和/或三聚氰胺和/或苯酚（混合胶合物系）的缩合产物水溶液相结合，（迄今主要被用于木材工业），而且还可以与其它粘合剂和浸渍剂例如亚硫酸盐废液（木素磺酸盐或其它木材蒸煮产生的工业木素废液），或丹宁酸亚铁化合物及丹宁结合使用（迄今一般很少用），例如，本发明的粘合剂与这些另外的粘合剂的混合比可保持在 1: 10 ~ 10: 1、优选为 1: 5 ~ 5: 1，并且本发明的粘合剂和另外的胶合剂既可单独地使用也可混合一起使用。

这类混合物对具有特殊性质的多层板生产尤其有利。例如，外层可以用普通的粘合剂（自身单用或与聚异氰酸酯胶合剂合用）处理，一层或更多的内层可用本发明的聚异氰酸酯（自身单用或与普通胶合剂合用）处理，接着将其彼此压缩。

在刨花板特别是多层刨花板生产中，问题常常是由木片和聚异氰

酸酯粘合剂的完全反应而引起的，即使在刨花板的中层，也使用尽可能地短的加压时间。本发明的具有潜伏性作用的热活化催化剂的优点在此具有特别明显的效果，这是由于直接在中层中使用该催化剂并促进了中层胶合之故。尽管对中层加热必然是从外向里的而有一个相对的延迟过程。来自压机的高温首先强烈地加热外层并形成蒸汽冲击而将温度（比 100 °C 稍高）传入到刨花板内部。即使在此温度下，中层内含催化剂的聚异氰酸酯粘合剂会在非常短的时间内起反应，由于热不能更快地传入到中层，所以再要更多的缩短此时标几乎是不可能达到的。因此，根据本发明最好仅活化中层，而外层不必加催化剂。

虽然，外层木片用含活化剂的聚异氰酸酯也能完成胶合，但结果变化不大。这是因为这种作用对中层来说要获得令人满意的胶合是必不可少的。实际上，各层中木片的胶合是否合格可通过测量所形成的板材在离开压机后的厚度或者厚度增长来监控。

根据本发明制取的板材或成型制品，系以含木质纤维素的原材料或其它有机和/或无机原材料为基础的。由于它们具有突出的机械性能，因而主要适用于建筑业。为了使板材或成型制品具有抵抗霉菌的侵入、昆虫的破坏或火的影响——这是建筑业用一般必需具备的条件，可加入市场上买得到的添加剂例如水性聚乙烯乳液或有机或无机防护剂，它们可以其单纯形式被添加或作为溶液被添加到粘合剂或原材料中。加入量为全部材料重量的 0.05 ~ 30 % 左右、优选为 0.5 - 20 %。适合的溶剂包括：水或有机溶剂，如原油加工的残油、氯化烃等。胶合质量一般不会因此而受到损害。根据本发明所制造的板材与用苯酚/甲醛树脂胶合的板材相比，其优点是既不会出现盐霜也不会出现“透胶”。

由于本发明的高胶合力的胶合剂之故，模压制品常常会被浸渍和粘于热压机或模具表面上。这可以在胶合剂中加入脱模剂来防止，也可将纯的脱模剂或配成溶液的脱模剂涂于与压制品接触的金属表面上或模压物的表面上。迄今已被建议作此用途的所有物质都适合作为外用脱模剂。但是，按照 DE - OS 2 325 926 的催化由异氰酸酯形成氨基甲酸酯的化合物被优选，它们是，例如，苯酚-曼尼期碱、六氢三嗪的衍生物或羧酸的碱盐和/或皂类，它们是否被配成例如含水的二甘醇溶液形式可任选。另外的解决消除粘膜问题的方法是在被压制物与压机

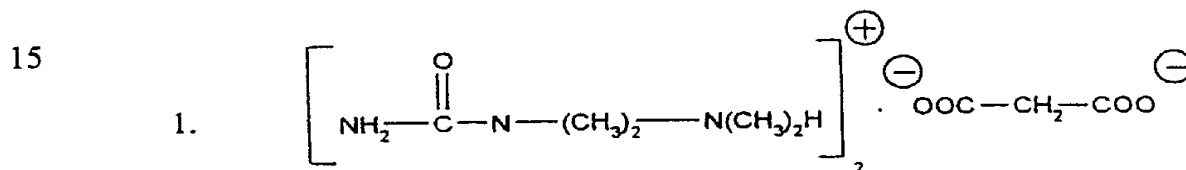
的金属表面之间设置隔离层，其中隔离层可由包括不同原材料（如塑料、纸、木材、金属）的薄条、薄片或废料组成。如以上所反复指出的，在刨花板生产中的重大改进，就机械性能和加工工艺而言，根据本发明采用异氰酸酯胶合剂与采用以苯酚/甲醛或尿素/甲醛树脂为基础的一般粘合剂相比，二者都能达到。因此在木质刨花板的情况下，与使用等量的苯酚/甲醛或尿素/甲醛树脂粘合剂比较，胶合强度提高达50 %（此外还改善了其它机械性能）；或者在得到相同范围的机械性能时粘合剂浓度减少约20 - 70 %。

下面的实施例说明本发明。除非另有说明者外，数据资料均以重量份或重量百分数表示。

实施例

实验部分

A) 潜伏性活化剂



由290g（2.0摩尔）的3 - N,N - 二甲基氨基丙基脲和131.3g水，于15℃与104.1g（1.0摩尔）的丙二酸反应。

酸值：210

胺值：210

2. 部分中和形式的式1物

由253.7g（1.75摩尔）的N - N - 二甲基氨基丙基脲和119.2g水，于15℃与104.1g（1.0摩尔）的丙二酸反应。

酸值：235

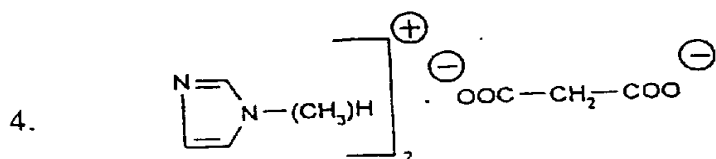
胺值：205

3. 部分中和形式的式1物

由217.5g（1.50摩尔）的N - N - 二甲基氨基丙基脲和107.1g水，于15℃与104.1g（1.0摩尔）的丙二酸反应。

酸值：261

胺值：196



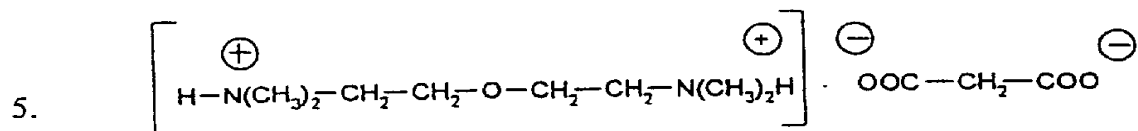
5

由 164.2g (2.0 摩尔) 的 N - 甲基咪唑和 89.3g 水, 于 15 °C 与 104.1g (1.0 摩尔) 的丙二酸反应。

酸值: 313

胺值: 313

10



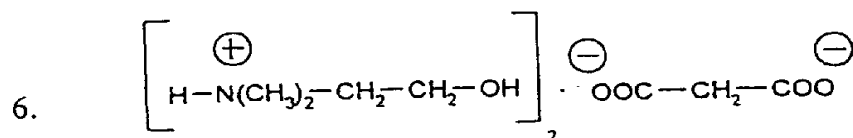
15

由 160g (1.0 摩尔) 的双 - (2 - N,N - 二甲基氨基乙基) 醚和 88.0g 水, 于 15 °C 与 104.1 g (1.0 摩尔) 的丙二酸反应。

酸值: 315

胺值: 314

20



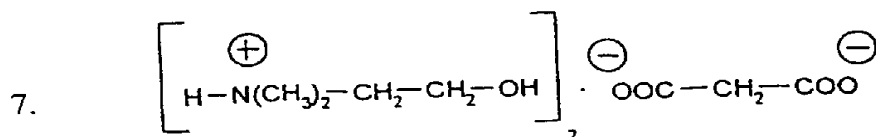
25

由 178g (2.0 摩尔) 的 2 - N,N - 二甲基氨基乙醇和 94g 水, 于 15 °C 与 104.1 g (1.0 摩尔) 的丙二酸反应。

酸值: 296

胺值: 295

30

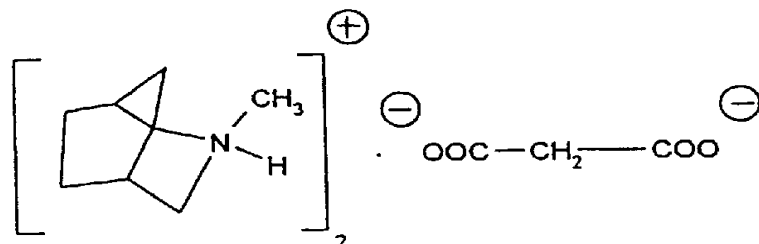


由 178g (2.0 摩尔) 的 2 - N,N - 二甲基氨基乙醇和 94g N,N - 二甲基乙酰胺, 于 15 °C 与 104.1 g (1.0 摩尔) 的丙二酸反应。

酸值: 295

胺值: 293

5 8.



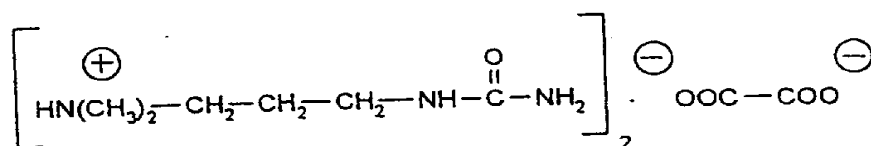
10

由 222g (2.0 摩尔) 的 N - 甲基 - 2 - 氮杂降冰片烷和 108g 水, 于 15 °C 与 104.1 g (1.0 摩尔) 的丙二酸反应。

酸值: 258

胺值: 251

15 9. (比较例)



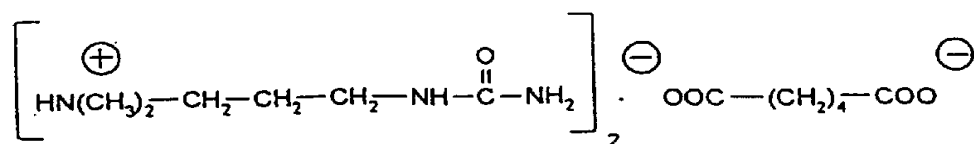
20

由 290g (2.0 摩尔) 的 3 - N,N - 二甲基氨基丙基脲和 380.0g 水, 于 15 °C 与 90.1 g (1.0 摩尔) 的草酸反应。

酸值: 146

胺值: 145

25 10. (比较例)



30

由 290g (2.0 摩尔) 的 3 - N,N - 二甲基氨基丙基脲和 145.3g 水, 于 15 °C 与 146g (1.0 摩尔) 的己二酸反应。

酸值: 191

胺值: 190

用于生产三层板的实施例

A) 中层

- 5 2250 重量份由针叶材和阔叶材混合物组成的含水率为 10 % 左右的中层木片, 用 102 重量份由 Bayer AG 供应的 Desmodur VPPU 1520 A20L 聚异氰酸酯粘合剂粘合。根据本发明催化剂的用量如表 1 和表 2 中所示。

B) 面层和底层

- 10 980 重量份的含水率为 15 % 的木片, 用 43 重量份由 Bayer AG 供应的 Desmodur VPPU 1520 A20L 聚异氰酸酯粘合剂粘合; 铺成尺寸为 580 × 520mm 的三层坯体, 面层和底层厚度各为 10mm, 中层为 20mm; 然后于 180 °C 下压制。金属压机压板预先用由 Bayer AG 供应的 Baysilon LAV 脱模剂处理。这样以不同的加压时间所得的刨花板(厚
15 度 16mm) 按 DIN 68763 测定, 其 V100 横向强度如下表所示。

表 1

中层的催化剂溶液	180 °C 时加压时间, 1.6 分
不加催化剂	0.09 MPa
10 % 催化剂	0.16 MPa
5 % 催化剂	0.15 MPa
1 % 催化剂	0.15 MPa

表 2

中层的催化剂溶液	180 °C 时加压时间	
	1.85 分	1.45 分
不加催化剂	0.17	*
5 % 催化剂, 根据实施例 6	0.21	0.18 MPa
10 % 催化剂, 根据实施例 6	0.16	0.15 MPa

- 20 * 未能测定, 测试件损坏

表 3

下列的铵盐	60 ~ 80 °C 时潜伏效果	100 °C 时连续胶合反应
草酸(根据实施例 9; 比较例)	好	差
丙二酸(根据实施例 1)	好	好
己二酸(根据实施例 10; 比较例)	差	差
马来酸(比较例)	差	差
甲基膦酸(比较例), 根据 EP 133680	不满意	不满意

结果

5 还以相似方法进行了添加经草酸、己二酸和马来酸封端的胺的比较试验, 如表 3 所列。为与现有技术进行比较, 还进行基于 EP 133680 的膦酸铵盐的热活化催化剂试验。

10 与其它酸的铵盐的比较结果如表 3 所示。含丙二酸铵盐的试样的优点显然是由于它在 80 °C 以下处于潜伏状态, 这对于刨花板生产是所想要的) 和当中层温度在 100 ~ 110 °C 时, 它对连续的胶合反应又具有催化作用之故。