

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92109227.X

[51] Int.Cl⁵

C09J175/02

[43] 公开日 1993 年 2 月 24 日

[22] 申请日 92.8.7

[30] 优先权

[32] 91.8.8 [33] GB [31] 9117068.8

[71] 申请人 帝国化学工业公司

地址 英国英格兰

[72] 发明人 H·R·吉利斯

J·R·罗伯特逊

[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 田舍人

C09J 5/00 B32B 7/12

说明书页数: 26 附图页数:

[54] 发明名称 聚异氰酸酯粘合剂和密封胶物系

[57] 摘要

本文介绍一种改性密封胶和粘合剂,它由聚合氰酸酯和固化剂化合而成,在室温下固化。聚异氰酸酯具有芳族连接的-NCO 基团,固化剂包括亚氨基和烯氨基官能化合物。该两组合分树脂物系可用于制造多层层压制品,特别是那些包括木质素和纤维素材料例如木和纸的制品。

1. 一种适用于木质纤维和纤维素复合物制备的液体粘合剂/密封胶反应物系, 所述反应物系包括:

(a) 聚异氰酸酯, 它具有芳族连接的异氰酸酯基团且数均异氰酸酯官能度为1.8至4.0;

(b) 固化剂, 它具有至少1个亚氨基或烯氨基官能键, 其中, 聚异氰酸酯的异氰酸酯基团与亚氨基或烯氨基官能键的分子数比至少为2:1。

2. 一种适用于木质纤维和纤维素复合物制备的液体粘合剂/密封胶反应物系, 所述反应物系包括:

(a) 液体聚异氰酸酯, 它具有芳族连接的异氰酸酯基团和数均异氰酸酯官能度为1.8至4.0以及数均分子量为100至500;

(b) 液体固化剂, 它具有至少1个亚氨基或烯氨基官能键, 其中, 固化剂的数均分子量为57至10000; 聚异氰酸酯的异氰酸酯基团与亚氨基或烯氨基官能键的分子数比至少为2:1。

3. 一种制备木质纤维和纤维素底物复合物的方法, 该方法包括下述步骤:

(a) 用液体粘合剂反应物系涂敷所述底物之一的表面, 所述反应物系包括:

(i) 聚异氰酸酯, 它具有芳族连接的异氰酸酯基团且数均异氰酸酯官能度为1.8至4.0;

(ii) 固化剂, 它具有至少1个亚氨基或烯氨基官能键, 其中, 所述粘合剂反应物系中聚异氰酸酯的异氰酸酯基团与亚氨基或烯氨基官能键的分子数比至少为2:1。

(b) 将所述表面对着第二底物的表面压制在一起;

(c) 固化所述反应物系。

4. 一种液体粘合剂 / 密封胶反应物系, 该物系包括:

(a) 聚异氰酸酯, 它具有芳族连接的异氰酸酯基团且数均异氰酸酯官能度为1.8至4.0; 其中, 所述聚异氰酸酯不是预聚合异氰酸酯;

(b) 固化剂, 它具有至少1个亚氨基或烯氨基官能键, 其中, 聚异氰酸酯的异氰酸酯基团与亚氨基或烯氨基官能键的分子数比至少为2:1。

5. 一种将两种底物粘合在一起的方法, 该方法包括下述步骤:

(a) 用液体粘合剂反应物系涂敷所述底物之一的表面, 所述反应物系包括:

(i) 聚异氰酸酯, 它具有芳族连接的异氰酸酯基团且数均异氰酸酯官能度为1.8至4.0, 其中, 所述聚异氰酸酯不是预聚合异氰酸酯;

(ii) 固化剂, 它具有至少1个亚氨基或烯氨基官能键, 其中, 所述反应物系中, 聚异氰酸酯的异氰酸酯基团若与亚氨基或烯氨基官能键的分子数比至少为2:1。

(b) 将所述表面对着第二底物的表面压制在一起;

(c) 固化所述反应物系。

6. 一种密封底物表面的方法, 包括下述步骤:

(a) 用液体密封胶反应物系涂敷底的至少一个表面, 所述反应物系包括:

(i) 聚异氰酸酯, 它具有芳族连接的异氰酸酯基团且数均异氰酸酯官能度为1.8至4.0, 其中, 所述聚异氰酸酯不是预聚合异氰酸酯;

(ii) 固化剂, 它具有至少1个亚氨基或烯氨基官能键, 其中, 所述密封胶反应物系中, 聚异氰酸酯的异氰酸酯基团与亚氨基或烯氨基官能键的分子数比至少为2:1。

(b) 固化所述密封胶反应物系。

聚异氰酸酯粘合剂和密封胶物系

本发明涉及芳族聚异氰酸酯反应物系，它用作粘合剂和密封胶尤为有效。本发明尤其涉及两种组份的反应物系，包括芳族聚异氰酸酯用作粘合剂和异氰酸酯活性化合物用作固化剂。本发明还涉及应用两种新的组分物系的层压材料和/或密封材料。

各种不同树脂一直用于层压木质和纸质结构的加工中，例如层压薄本板(LVL)，包括胶合板、粗纸板、木屑板和纸管。在选择用于加工所述制品的粘合剂中，一个重要考虑是促进固化所需的固化速率和温度。在多数情况下，待粘合的坯料厚度超过3厘米，这样，热穿透是很缓慢的，需要耗费相当多的时间和能量。

实际上，最广泛使用的粘合剂是间苯二酚/苯酚甲醛型树脂，它能提供极好的粘着性，但仍然需要热活化和持久的固化时间。在使用中遇到的另一缺点是它呈现黑色，以致最终产品在美学上缺乏吸引力。使用酚醛树脂粘合剂的再一缺点是它们不能有效地与含高水分底物一起使用。鉴于多数木质底物均含有10%(重量)或更多的水分，因此必须对这些底物进行干燥处理，以使它们所含水分为5%(重量)左右。为减少木质底物的水分而进行处理时，则导致木质体积的减小并增加了应用酚醛树脂生产木制品的费用和时间。

异氰酸酯交联胶乳也被用作粘合剂。但是，即使加热，其固化速率仍相当低。在薄板、纤维板和纸层薄板的形成过程中，聚异氰酸酯被用作制造纤维素材料的粘合剂，对于聚异氰酸酯的这类用途，通常要求固化温度达200℃或更高些，以便得到可接受的实际粘结强度。

已知现有技术中，在注模反应物系中应用聚异氰酸酯和亚氨基及

烯氨基官能化合物。例如，美国专利4794129号介绍了一种通过反应注塑方法制造聚合物的反应物系，该物系由一种有机芳族聚异氰酸酯和一种异氰酸盐反应组合物组成，所述组合物包括至少一种亚氨基官能化合物。美国专利4935460号揭示了一种反应注塑物系，其中A组分是一种有机聚异氰酸酯，B组分是一种异氰酸酯活性组分，它包含异氰酸酯封端的聚氨基甲酸酯予聚物和亚氨基官能化合物或含烯胺化合物的反应产物。然而，还没有一篇专利揭示其反应物系可用作粘合剂或密封胶。

美国专利3865791号还介绍用包括单烯胺和聚异氰酸酯部分混合物制备予聚物的方法，然后这种予聚物可以与更多的聚异氰酸酯结合并可湿固化。美国专利4853454介绍了一种单组分可湿固化聚氨基甲酸酯物系，它包括聚氨基甲酸酯予聚物和聚醛亚胺。这些专利介绍的组合物可以用作涂料、铸料、修补料和胶接剂。但是，这些专利尚未揭示在制备复合制品（例如本肩板）中，这些组合物与木质纤维或纤维素材料结合的用途。

人们需要一种冷固化树脂物系，它在室温和短时期内能充分固化，而且还应具有足以适于规模生产的适用期。在理论上，这种粘合剂物系可以在室温下，于30分钟内固化，它的操作适用期超过5分钟，所提供的粘合强度等于或大于现有树脂物系。

另一需要是粘合剂可与含高水分底物，特别如木质纤维或纤维素底物一起使用。

因此，本发明的目的之一是提供一种可冷固化的粘合剂/密封胶反应物系。

本发明的目的之二是提供一种可在室温或接近室温下较短时期内固化的粘合剂/密封胶反应物系。

本发明的目的之三是提供一种操作适用期大于5分钟的粘合剂/

密封胶反应物系。

本发明的目的之四是提供一种粘合强度等于或大于现有树脂物系的粘合剂物系。

本发明的目的之五是提供一种可以与含较高水分的底物，例如本质纤维或纤维素底物一起使用的粘合剂。

上述目的和其他目的均可通过本发明的反应物系达到。

本发明涉及一种低温固化粘合剂或密封胶反应物系，它适用于木质纤维和纤维素复合物的制备，还涉及用该反应物系将木质纤维或纤维素底物相互封接或粘着的方法，所述液体粘合剂/密封胶反应物系包括：

(a) 聚异氰酸酯，它具有芳族连接的异氰酸酯基团且数均异氰酸酯官能度为1.8至4.0。

(b) 固化剂，它具有至少一个亚氨基或烯氨基官能键，其中，聚异氰酸酯的异氰酸酯基团与亚氨基或烯氨基官能键的分子数比至少为2:1。

制备木质纤维或纤维素底物复合物的方法包括下述步骤：

(a) 用液体粘合剂反应物系涂敷所述底物之一的表面，所述反应物系包括：

(i) 聚异氰酸酯，它具有芳族连接的异氰酸酯基团且数均异氰酸酯官能度为1.8至4.0。

(ii) 固化剂，它具有至少一个亚氨基或烯氨基官能键，其中，聚异氰酸酯的异氰酸酯基团与亚氨基或烯氨基官能键的分子数比至少为2:1。

(b) 把这些底物压制在一起；

(c) 固化该粘合剂反应物系。

本发明还涉及一种反应物系，它包括：

(a) 聚异氰酸酯，它具有芳族连接的异氰酸酯基团且数均异氰酸酯官能度为1.8至4.0。其中，聚异氰酸酯不是予聚合异氰酸酯；

(b) 固化剂，它具有至少一个亚氨基或烯氨基官能键，其中，聚异氰酸酯的异氰酸酯基团与亚氨基或烯氨基官能键的分子数比至少为2:1。

本发明还涉及将所述底物粘合在一起的方法，该方法包括下述步骤：

(a) 用液体粘合剂反应物系涂敷所述底物之一的表面，所述反应的物系包括：

(i) 聚异氰酸酯，它具有芳族连接的异氰酸酯基团且数均异氰酸酯官能度为1.4至4.0。其中，聚异氰酸酯不是予聚合异氰酸酯；

(ii) 固化剂，它具有至少一个亚氨基或烯氨基官能键，其中，聚异氰酸酯的异氰酸酯基团与亚氨基或烯氨基官能键的分子数比至少为2:1。

(b) 把这些底物压制在一起；

(c) 固化该粘合剂反应物系。

按照本发明密封底物表面的方法包括下述步骤：

(a) 用液体密封胶反应物系涂敷至少一个底物表面，所述反应物系包括：

(i) 聚异氰酸酯，它具有芳族连接的异氰酸酯基团且数均异氰酸盐官能度为1.8至4.0，其中，聚异氰酸酯不是予聚合异氰酸酯；

(ii) 固化剂，它具有至少一个亚氨基或烯氨基官能键，其中，聚异氰酸酯的异氰酸酯基团与亚氨基或烯氨基官能键的分子数比至少为2:1。

(b) 固化密封胶反应物系。

用于本发明的有机聚异氰酸酯具有数均异氰酸酯官能度为1.8至

4.0, 以2至3为佳; 数均分子量为100至5000, 以120至1800为好, 最佳为170至300。在包括聚异氰酸盐的所述类中, 把摩尔百分数至少50 (最佳至少90) 的异氰酸酯基团直接连接于芳环。

适宜的芳族聚异氰酸酯包括例如对苯撑二异氰酸酯; 间苯撑二异氰酸酯; 2, 4- 甲苯二异氰酸酯; 2, 6- 甲苯二异氰酸酯; 萘二异氰酸酯; 联茴香胺二异氰酸酯; 聚甲烯联苯聚异氰酸酯; 2, 4'- 二苯甲烷二异氰酸酯(2, 4'- MDI) ; 4, 4'- 二苯甲烷二异氰酸酯(4, 4'- MDI) ; 3, 3'- 二甲基- 4, 4'- 二苯撑二异氰酸酯; 官能度大于2的聚二苯甲烷聚异氰酸酯; 及其混合物等。MDI 异构体(2, 4' 和4, 4'), 这些异构体与聚二苯甲烷聚异氰酸酯、聚苯基甲烷聚异氰酸酯及其衍生物的混合物是较好的。聚苯基甲烷聚异氰酸酯及其衍生物是最佳的。

聚异氰酸酯可包括少量脂族聚异氰酸酯。适宜的脂族聚异氰酸酯包括异佛尔酮二异氰酸酯; 1, 6- 六甲撑二异氰酸酯; 1, 4- 环己基二异氰酸盐; 上述芳族聚异氰酸酯的饱和类似物; 及其混合物等。

可以使用适宜的uretonimine改性聚异氰酸酯, 通常用下述方法制备: 在碳化二亚胺化合物存在下, 把芳族聚异氰酸酯加热到超过聚异氰酸酯的熔化温度, 例如140℃, 使部分异氰酸酯基团转化为碳化二亚胺, 然后使碳化二亚胺基团与未反应的异氰酸酯基团反应, 生成uretonimine基团。

可使用适宜的异氰酸酯封端的预聚物, 并通过下述方法制备: 将过量的聚异氰酸酯与多元醇, 包括胺化了的多元醇或其亚胺/ 烯胺反应。本文所用的术语“异氰酸酯封端的预聚物”包括预聚物以及假预聚物, 即, 预聚物和聚异氰酸酯的混合物, 由此制备预聚合物。适宜的制备预聚合物的多元醇包括:

(a) 分子量为60至400、平均羟基官能度为1.9至4的聚醚多元醇

和/或羟基多元醇;

(b) 分子量为至少400, 最佳为1000或更高、平均羟基官能度为1.9至4的聚醚(和/或硫醚)多元醇;

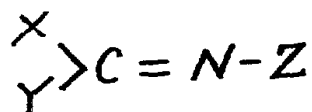
(c) 分子量为100至1000、平均羟基官能度为1.9至4的聚酯多元醇。

按照本发明, 异氰酸酯封端的预聚物用于制备木质纤维和纤维素组合物同样有效。特别优选的异氰酸酯封端的预聚物是过量聚合MDI和聚醚多元醇的反应产物, 其中多元醇具有数均分子量为400至2500。这类异氰酸酯封端的预聚物一般应具有游离NCO含量大于10%, 优选大于约16%, 最佳为16~24%左右。用于本发明适宜的聚合MDI组合物是Rubinate M, 可购自美国ICI。

所述粘合剂/密封胶反应物系的固化剂是具有至少1个亚氨基官能键或烯氨基官能键的异氰酸酯活性组合物。这些“官能键”指的是存在于固化剂组合物中的亚氨基和/或烯氨基。所述固化剂可任意含有1个或更多的其它异氰酸酯反应基团, 尤其是羟基或羧酸基。

本文所述“反应物系”指的是反应组分的物系或系统, 在该物系中, 各组分未反应或未完全反应, 但在使用中相互作用。

本文所述的“亚氨基官能的”指的是反应物含有下述基团:



式中: X、Y和Z是化学部分, 它们共同形成所述化合物的其余部分, 并且各自独立地选自氢和有机基团, 这些基团通过N、C、O、S、Si或P连于所述化合物的亚氨基单元: C=N-, 所述亚氨基单元的中心碳原子连接到3个原子上; 但是, 其前提是假若X和Y均是有机基团, 并且X或Y通过N连于亚氨基单元, 然后, 其余基团(X或Y)最好不通过C或N

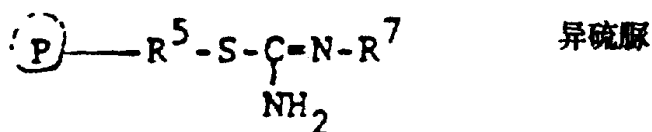
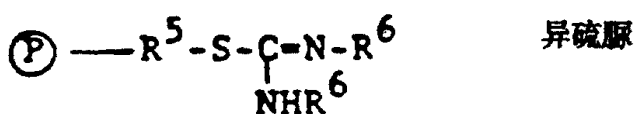
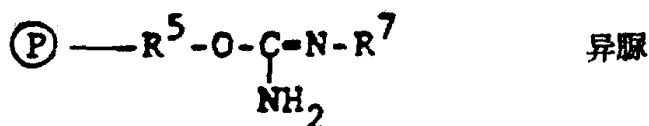
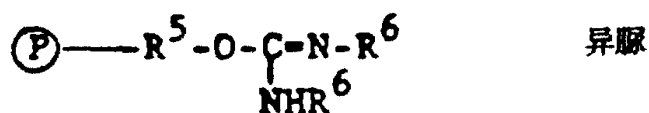
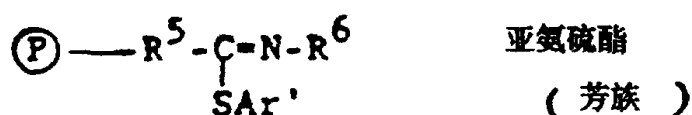
连于亚氨基单元，而是通过O、S、Si或P(最好是通过O或S)连于亚氨基单元。因此，某些脘和胍最好不用作本发明的亚氨基官能固化剂。此外，在上述结构中，亚氨基单元的碳原子和氮原子均不应结合在芳环或其它完全共轭环或甚至通过X、Y和Z可一起连接形成环的环系之内。理想的是Z通过碳原子连于亚氨基单元，X和Y是各自通过C、N或O连接的H或有机基团。最理想的是通过芳族碳原子连接X、Y和Z。

多种亚氨基官能化合物和烯氨基官能化合物均适用作本发明的固化剂。一般来说，固化剂可选自单亚胺、亚胺酸酯、亚氨基硫酯、异脲、异硫脲和烯胺。

适宜的亚氨基官能化合物包括列于下述表A的化合物，但并非局限于此。

表 A

$\textcircled{\text{P}}-\text{R}^5-\underset{\text{R}^6}{\text{C}}=\text{N}-\text{R}^7$	单亚胺
$\textcircled{\text{P}}-\text{R}^5-\text{O}-\underset{\text{R}^6}{\text{C}}=\text{N}-\text{R}^7$	亚胺酸酯
$\textcircled{\text{P}}-\text{Ar}-\text{O}-\underset{\text{R}^6}{\text{C}}=\text{N}-\text{R}^7$	亚胺酸酯 (芳族)
$\textcircled{\text{P}}-\text{R}^5-\text{S}-\underset{\text{R}^6}{\text{C}}=\text{N}-\text{R}^7$	亚胺硫酯
$\textcircled{\text{P}}-\text{Ar}-\text{S}-\underset{\text{R}^6}{\text{C}}=\text{N}-\text{R}^7$	亚胺硫酯 (芳族)
$\textcircled{\text{P}}-\text{R}^5-\text{N}=\underset{\text{R}^7}{\overset{\text{R}^6}{\text{C}}}$	单亚胺
$\textcircled{\text{P}}-\text{R}^5-\text{N}=\underset{\text{Ar}'}{\overset{\text{R}^6}{\text{C}}}$	单亚胺 (芳族)
$\textcircled{\text{P}}-\text{R}^5-\underset{\text{OR}^7}{\text{C}}=\text{N}-\text{R}^6$	亚胺酸酯 (脂族)
$\textcircled{\text{P}}-\text{R}^5-\underset{\text{OAr}'}{\text{C}}=\text{N}-\text{R}^6$	亚胺酸酯 (芳族)
$\textcircled{\text{P}}-\text{R}^5-\underset{\text{SR}^7}{\text{C}}=\text{N}-\text{R}^6$	亚胺硫酯 (脂族)



式中:

R 和 Ar 分别为二价脂族和芳族有机连接基团;

①表示H或有机基团, 例如聚醚或烃链或烃基团, 如表中所示, 被连于所述亚氨基(C=N)官能基团, ①可以是单官能的或多官能的;

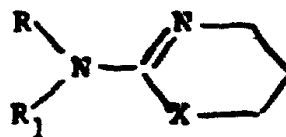
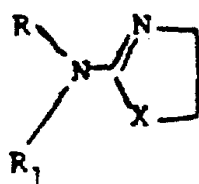
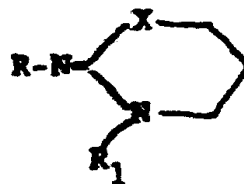
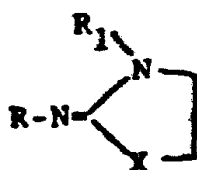
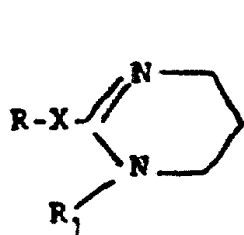
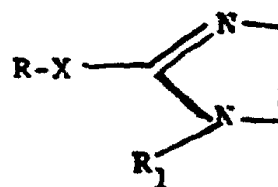
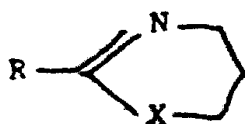
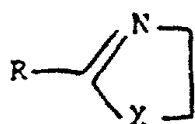
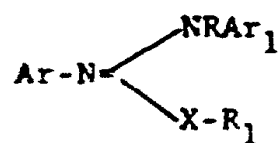
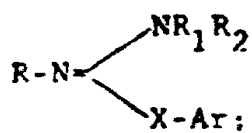
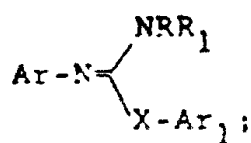
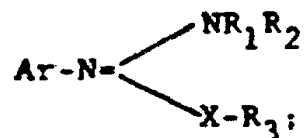
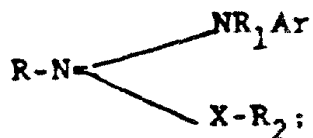
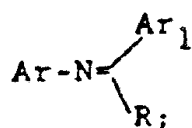
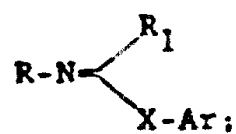
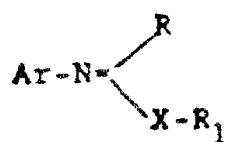
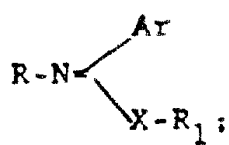
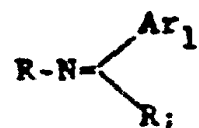
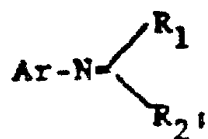
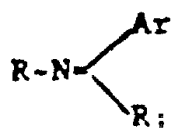
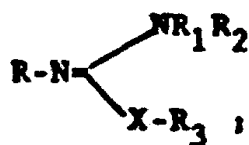
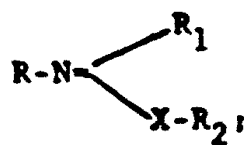
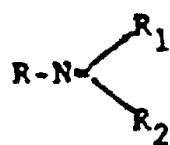
R⁶是H或一价有机脂族基团, 含1至10个碳原子;

R⁷和R⁸是一价有机脂族基团; 含1至10个碳原子;

Ar'是一价有机芳族基团, 含4至18个碳原子。

R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、Ar 和 Ar'表示的基团是专业人员所周知的, 具体地说, 例如R⁵可为亚丙基, Ar 可为甲氧苯撑, R⁶可为丙基, R⁷可为丙基, R⁸可为丙基和Ar'可为甲氧苯基。

其它适宜的亚氨基官能固化剂的实例可包括:



式中X表示O或S, R_1 、 R_2 和 R_3 表示通过脂族碳原子连于所示结构的有机基团, Ar和 Ar_1 表示通过芳族碳原子连于所示结构的有机基团。这些基团可以相同也可相异。任一基团均可含杂原子, 它们可以连在一起形成环(局限于上述“亚氨基官能”的基本定义内)

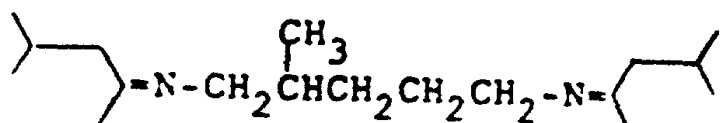
以上各式中优选的是式中1个或多个取代基包括其它异氰酸酯活性(或潜在) 官能团。这些附加官能团优先选自亚氨基/烯氨基官能团类、羟基(或硫羰) 类; 和/或羧基类。理想的是这些固化剂是多官能的, 以二和多亚胺为最佳。

在上述各式中, 连于亚氨基单元的任意2个或多个取代基可结合为非芳族的5或6节环。该环可以是碳环或杂环, 这取决于譬如结合的特定取代基和被结合的是亚氨基单元的碳原子还是氮原子(或两者皆是) 。

当芳族基团存在于亚氨基单元中时, 以它们连到所述单元的碳原子上为好, 最好的是所述芳族基团具有不带电或给电子取代基, 例如H、烷基、烷氧基、N,N-二烷基-氨基等基团。

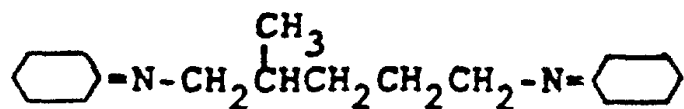
芳族亚氨基官能化合物, 尤其是指至少1个芳环的那些化合物直接连于芳族亚氨基官能分子的C=N单元上, 它们是优选的固化剂。最佳固化剂是每分子含2个或更多活性官能团的芳族亚氨基官能化合物。优选的粘合剂/密封胶反应物系包括聚苯基甲烷异氰酸酯和芳族亚氨基官能化合物。另一优选粘合剂/密封胶包括芳族亚氨基官能化合物和异氰酸酯封端的预聚物, 该预聚物是过量聚合的二苯基甲烷二异氰酸酯和聚醚多元醇, 特别是数均分子量为400克至5000的聚醚多元醇的反应产物。

优选的亚氨基官能化合物的具体实例包括单脂族和/或芳族醛亚胺和/或酮亚胺, 如下所示:



Dytex-A MIBK

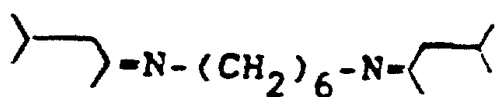
二亚胺



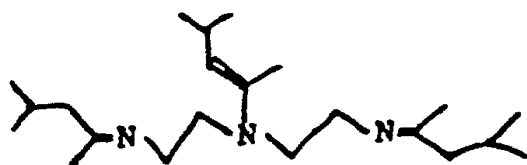
Dytex-A MIBK 环己酮二亚胺



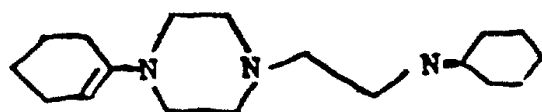
乙醇胺 IMBK 亚胺



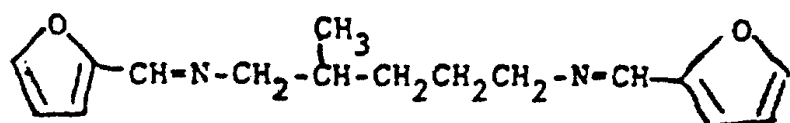
六甲撑二胺MIBK二亚胺



二乙烯三胺 MIBK 二亚胺烯胺



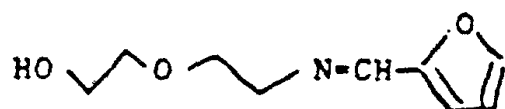
N-(2-氨基乙基) 哌嗪环己酮亚氨基烯胺



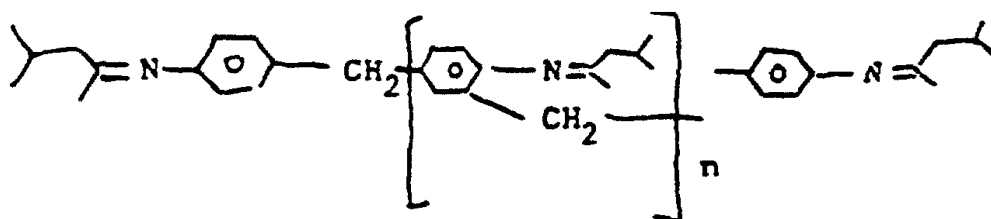
Dytek-A 糠醛二亚胺



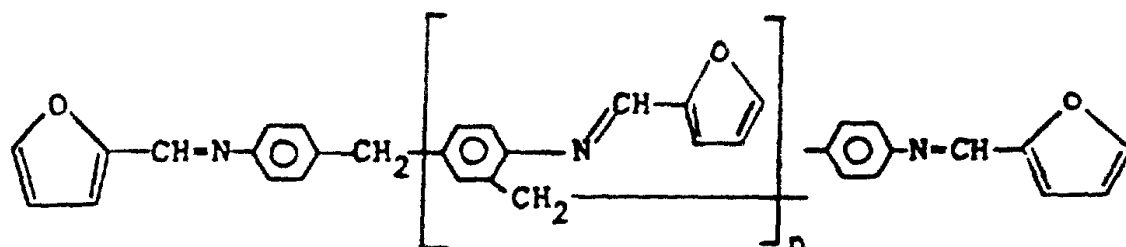
乙醇胺苯醛亚胺



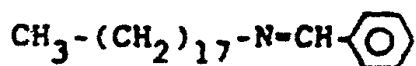
2-(2-氨基乙基)-乙醇胺糠醛亚胺



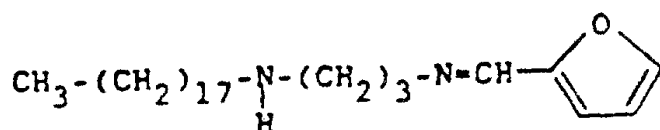
聚氨基苯基-甲烷MI BK聚亚胺(及其环位置异构体, 其中 $n=0$ 至15)



聚氨基苯基-甲烷糠醛聚亚胺, 其中 $n=0$ 至15



1- 八癸胺苯醛亚胺

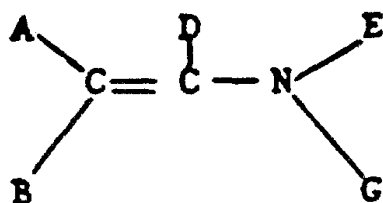


脂二胺糠醛二亚胺

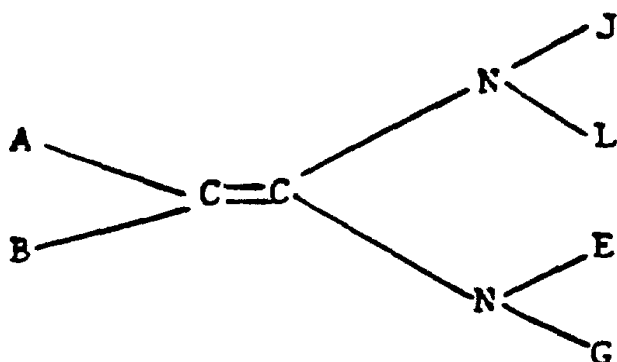
目前用于本发明的最佳亚氨基官能化合物包括由下述反应产生的产物，即：苯醛与2- 甲基- 1, 5- 戊烷二胺反应；糠醛与2- 甲基- 1, 5- 甲烷二胺反应及二氨基- 二苯基甲烷(纯型或聚合型) 与苯醛或糠醛反应。必要时，可用酮，例如甲基异丁酮(MIBK) 或环己酮来代替醛。

Dytek-A MIBK二亚胺可通过下述方法制备，即，Dytek-A是2- 甲基- 1, 5- 戊烷二胺(也可称为2- 甲基戊甲烯二胺) (可购自E. I. du Pont de Nemours & Co.) 与甲基异丁酮(MIBK) 反应。Dytek-A环己酮二亚胺可通过Dytek-A与环己酮反应制造。Dytek-A糠醛二亚胺可通过Dytek-A与糠醛反应制得。通常，这些化合物可通过下述方法制备，即，将1摩尔Dytek-A置于细颈瓶中，然后缓慢地加入2.3摩尔MIBK环己酮或糠醛，与之混合制得。在加入MIBK、环己酮或糠醛之前，Dytek-A还可与无水甲苯混合。一般可用0.5至1.0摩尔的甲苯。在加入Dytek-A期间，起始反应温度控制在85℃左右，然后升温，反应物回流数小时，最佳为2小时左右。

可用作本发明固化剂的含烯胺化合物包括如下结构的化合物：



和



式中A、B、D、E、G、J和L各自分别表示氢或任意取代的有机基团，任一A、B、D和/或任一E、G、J、L均可任意连接在一起，形成1个或多个碳环或杂环。

在多数优选的烯氨基官能化合物中，E、G、J和L不是氢。特别有效的烯氨基官能化合物含2个或更多个官能团，这由于任一A、B、D、E、G、J和/或L是端接一个或多个加成官能团的基团。亚氨基和/或烯氨基是最佳“加成”官能团。

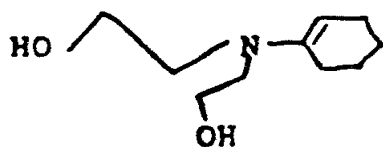
优选的烯氨基官能化合物包括化合物的亚胺/烯胺官能度为2至4的那些化合物。

适宜的烯氨基官能化合物可采用已知方法制得，即，含至少1个 α -氢原子的羰基化合物与仲胺反应。所述羰基化合物，例如脂族、环脂族或芳脂族醛或酮，具体实例为乙醛、丙醛、异丁醛、己醛、环己醛、丙酮、甲基乙基酮、苄基甲基酮、环戊酮、环己酮、三甲基环己酮、苯乙酮、及其混合物等。所述仲胺，例如仲氨基官能化合物。

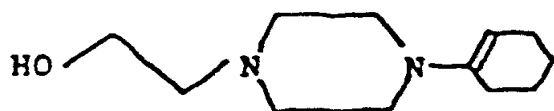
优选的含烯胺化合物的实例包括如下所示：



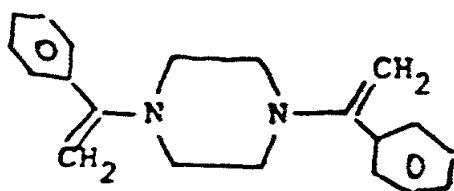
哌嗪MEK 二烯胺



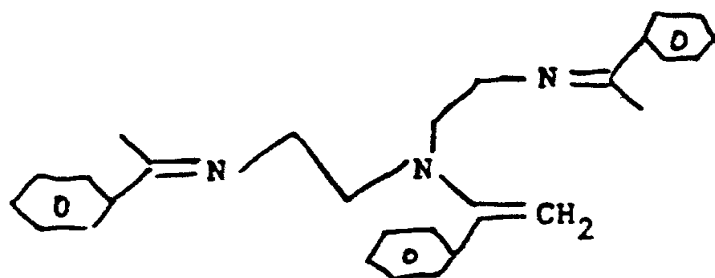
二乙醇胺环己酮烯胺



N-(2-羟乙基) 哌嗪环己酮烯胺



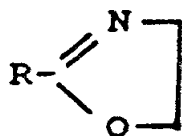
哌嗪- 苯乙酮二烯胺



二烯三胺的苯乙酮烯氨基二胺

通过现有的合成技术可制备适用作冷固化剂的亚氨基官能化合物和烯氨基官能化合物。例如，按照美国专利4794129号、4906674号、4910279号、4935460号和4952650号介绍的技术，均可制备亚氨基官

能固化剂和烯氨基官能固化剂。所述专利均列为本文的参考文献。某些适宜的亚氨基官能化合物和烯氨基官能化合物是市售商品，例如！唑啉是市售液体产品，其结构式如下：



式中R为 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。适宜的亚氨基官能化合物和烯氨基官能化合物可以分别制备，或在可能情况下，当胶粘剂配制之际，就地制备（也就是说，譬如在内脱水剂或吸收性填料存在下，将合适的胺与合适的醛和／或酮混合，然后添加异氰酸酯组分）。

适宜的异氰酸酯活性固化剂一般具有数均分子量为57至10000，优选80至7000，最佳为100至1000。

上述多数聚异氰酸酯和异氰酸酯活性固化剂以及其它类似结构的固化剂是低粘度液体，流动性和低粘度使易于适合粘合剂／密封胶反应物系。此外，当应用粘合剂／密封胶反应物系时，低粘度液体固化剂可起流动改性剂的作用。因此，理所当然，聚异氰酸酯和固化剂在室温下均呈液态。然而，该物系（即聚异氰酸酯或固化剂）各组分之一为固体是可能的，只要在粘合剂／密封胶反应物系应用于底物之前，该组分能完全溶解于其它液体组分中。这将确保当粘合剂／密封胶反应物系应用于底物时呈液态。

也可以将聚异氰酸酯和固化剂组分应用于底物，而不是在应用于底物之前将它们混合。当分别应用时，一旦第二组分应用于底物，即在该底物上形成粘合剂／密封胶反应物系。当各组分分别应用时，它们应均呈液态。然而，最好是在反应物系应用于底物之前，将聚异氰酸酯和固化剂混合，制备液态粘合剂／密封胶反应物系。

聚异氰酸酯和固化剂可通过任何适宜的装置进行混合。因为它们

通常均为低粘度液体，很容易通过搅拌混合在一起。当聚异氰酸酯和固化剂应用于底物（传统填料，如碳酸钙）之前进行混合时，可使用稀释剂，例如碳酸丙烯酯。应当理解，反应物系中的聚异氰酸酯可包括1个或多个聚异氰酸酯，并且在反应物系中可以使用1个或多个亚氨基或烯氨基官能固化剂。

聚异氰酸酯与固化剂化合使芳族聚异氰酸酯的异氰酸酯基团对固化剂的异氰酸酯官能团的分子数比至少约2:1为好，异氰酸酯基团对亚氨基或烯氨基官能键的分子数比最好为约3:1至10:1。

如果聚异氰酸酯和固化剂在应用于底物之前进行混合，得到的物系具有至少5分钟的操作适用期，多数粘合剂/密封胶物系的操作适用期远远超过5分钟。例如，本发明的粘合剂/密封胶物系的操作适用期达数天、数星期、甚至几个月。

本文所用的亚氨基和烯氨基官能固化剂比胺或多元醇固化剂理想得多。通常胺与聚异氰酸酯反应。本发明固化剂与芳族异氰酸酯混合时开始反应不迅速，而常规胺与聚异氰酸酯迅速反应，因此本发明物系比常规胺用作用化剂时能有较长的适用期。当使用本发明的固化剂时，出现诱导期，在此期间，生成聚合物的反应并不发生，或者极慢。这一诱导期常常继之以快速固化反应，虽然多元醇固化剂能提供比含聚胺物系具有较长适用期的物系，但是多元醇需要催化剂，并且当它与聚异氰酸酯反应时，会产生不希望有的发泡。一般来说，本发明粘合剂/密封胶反应物系伴有极微量发泡，或者没有发泡。

本发明所用固化剂与芳族异氰酸酯反应可看作直接反应，在反应中一般无挥发物或单体副产物。然而，反应的过程的性质可能随固化剂和底物类型的不同而改变。此外，该粘合剂/密封胶应用于底物时，其上存在活性氢形式或有机或金属离子，则能加速固化。

本发明的液体粘合剂/密封胶反应物系可用于各种底物上，还可

用于不同种类互相粘合在一起的底物上。例如，该物系可用于木和水泥作为密封层，或者可用于将金属底物粘着于木质底物上。当该物系用作密封层时，将它用于底物上，可改进底物的性质和抗水性。当两种底物粘合在一起时，最好是，至少一种底物材料选自木、纸、稻壳、水泥、石头、棉布、草、苞叶、蔗渣、坚果壳、聚合物膜和聚合物薄片、聚合物泡沫材料、金属和纤维材料。该物系可用于制造多底物组分或层压制件，尤其是那些包括木质素或纤维素材料，例如木或纸的制品，如胶合板、层压薄板、薄板、木屑板、纤维板、粗纸板和定向木制品，例如购自美国ICI公司的“Parallam”。

理想的底物是含水分底物。通常，底物的含水分越低，粘合剂/密封胶物系固化时间越长，优选底物含水分为10至20%(重量)，以12至15%(重量)为最佳。

虽然本发明的粘合剂/密封胶物系是冷固化组合物，即，它们可在约0℃至室温下固化，也可以热固化。因此，通常该物系可在大约0℃至250℃范围内固化，优选在约23℃(室温)至125℃固化，以23℃至110℃为最佳。一般，该物系大多数在室温下，于30至60分钟内可充分固化。

当该物系用于将两种底物粘附在一起时，所述底物之一的表面通常涂以该物系，涂复的表面再对着第二底物的表面压制。可用常规方法，例如喷雾、涂刷等方法，用该物系涂敷这些表面。对着压制第一底物的第二底物质表面通常不涂以该物系。然而，在所述两底物压在一起之前，也可将那一表面涂以该物系。这些底物压在一起后，它们在压力下保持至该物系充分固化，以致表面间相互牢固地粘结在一起。通常，压力维持在1.0至200psi是足够的。

通过下述实施例详细说明本发明，但并不限制本发明的范围。

实施例1

通过下述方法制备二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)预聚物,即,取55.60份MF182(购自美国ICI公司的二苯甲烷二异氰酸酯混合物)与44.07份Niax PPG2025(购自Union Carbide公司的分子量为2025全氧化丙烯二醇)反应,反应物混合后,在约75℃下搅拌和加热几小时,生成粘度3000CPS、游离NCO含量16%的MDI预聚物,该预聚物冷却至室温后,添加0.26份Niax A-4、B-(二甲基氨基)N,N-二甲基丙酰胺(购自Union Carbide公司)的胺催化剂,用作所述粘合剂/密封胶反应物系的聚异氰酸酯和固化剂之间的反应催化剂。

在Niax A-4加入预聚物后,在细颈瓶内混合64.5份预聚合物、6.5份碳酸丙烯酯(稀释剂)、25.8份碳酸钙(填料)和3.2份Dytek A的甲基异丁酮(MIBK)亚胺,以制备粘合剂/密封胶物系。Dytek A的MIBK亚胺通过下述方法制备,即,将116.2克Dytek A(购自E. I. du Pont de Nemours & Co.的2-甲基戊撑二胺)加到含65克无水甲苯的细颈瓶中,Dytek A和甲苯混合后,在搅拌下,于30分钟内自滴液漏斗缓缓滴入230.37克MIBK,起始反应温度控制在85℃左右。约30分钟后,可升温,所得水分收集在迪安-斯达克装置内。继续回流2小时,最终温度达150℃左右时,不再产生水分,用红外分析显示,已无未反应胺存在。

所述粘合剂/密封胶物系的适用期约6分钟,该物系以111克/米²的耗量应用于木板的一侧,被涂复的一侧对着未涂复板的表面,在200psi左右的压力下,将各板压粘在一起。当粘合剂/密封胶物系在室温下固在30分钟后,卸除压力。所得产品易于加工,并且具有极好的内部粘结强度。

粘合剂/密封胶物系的涂层也可用作板表面的密封胶。该涂层可在室温下固化1小时左右。所述板显示出极好的抗水性。

实施例2

除了用常规多元醇、乙二胺(根据氧化丙烯, 羟基官能交联键延伸的乙烯二胺, 具有羟基值770, 购自Mobay和BASF) 用作固化剂代替亚胺(Dytek A的MIBK亚胺) 外, 重复实施例1。粘合剂/密封胶物系的各组分的量如下所述: 64.1份实施例1的MDI预聚物, 6.5份碳酸丙烯酯, 25.6份碳酸钙和3.2份乙二胺。该粘合剂/密封胶的适用期为5分钟, 该产品的剪切强度低于实施例1的产品。采用煮沸—干燥—煮沸试验法测试产品的剪切强度, 该试验包括: 取7.6厘米×2.5厘米试样置于水中煮沸4小时, 将该试样放入60℃烘箱内干燥16小时, 再将它置于水中煮沸4小时, 放入冷水中急冷, 然后立即测试样品, 确定其剪切强度。乙二胺试样在煮沸期间出现脱层, 而实施例1的产品需要约160psi的压力才能将彼此粘结在一起的板分离开。

实施例3

粘合剂反应物系通过下述方法制备, 即, 取100份实施例1的MDI预聚物与10份碳酸丙烯酯40.0份碳酸钙和5.0份Dytek A糠醛二亚胺混合。Dytek A糠醛二亚胺通过下述方法制备, 即, 将116.2克Dytek A(购自E. I. du pont de Nemours & Co. 的2-甲基戊撑二胺) 加到细颈瓶中, 然后在搅拌下于30分钟内自滴液漏斗缓缓滴入193.14克糠醛二亚胺, 起始反应温度控制在85℃左右。约30分钟后, 可升温, 所得水分收集在迪安—斯达克装置内。继续回流2小时, 最终温度达150℃左右时, 不再产生水分, 红外分析显示, 已无未反应胺存在。所得产品为深棕色液体。

所述粘合剂物系的适用期为数天, 该物系以156克/米²的耗量应用于含水量大于10%(重量)的3层道格拉斯冷杉薄板, 该三层薄板按木纹方向相间层叠, 然后在室温、200psi压力下固化30分钟, 所得胶合板产品具有极好的内部粘结强度、极好的抗水性, 并适于室外使用。

实施例4

粘合剂/密封胶物系通过下述方法制备, 即, 将100.0份 Rubinate M(购自美国ICI 公司的聚合物MDI)、20.0份碳酸钙和25.0份芳族亚胺混合在一起, 芳族亚胺是MI BK和4, 4'-二氨基二苯甲烷的反应产物。芳族亚胺的制备, 即, 将115.65克4, 4'-二氨基二苯甲烷加到含50克无水甲苯和0.25克对甲苯磺酸的细颈瓶中, 然后在搅拌下, 在30分钟内自滴液漏斗缓缓滴入134.35克MI BK, 起始反应温度控制在85℃左右。约30分钟后, 可升温, 所得水分收集在迪安-斯达克装置内。继续回流2小时, 最终温度达150℃左右时, 不再产生水分, 红外分析显示, 已无未反应胺存在。最终产品为浅棕色液体。

所述粘合剂物系的适用期为数天, 该物系以156克/米²的耗量应用于含水量大于10%(重量)的3层道格拉斯冷杉薄板, 该三层薄板按木纹方向相间层叠, 然后在149℃、200psi压力下热压固化3分钟, 所得胶合板产品具有极好的内部粘结强度、极好的抗水性, 并适于室外使用。

这些实施例证明本发明的反应物系可用作粘合剂和密封胶, 使所得产品具有极好的内部粘结强度和极好的抗水性。这些实施例还证明所使用的固化剂胜过常规多元醇, 所述固化剂与聚异氰酸盐反应, 该粘合剂/密封胶反应物系可与含高水分底物, 例如木质纤维或纤维素底物一起应用。所述实施例还证明该反应物系可以冷固化或热固化, 当芳族亚胺被用作固化剂时, 该物系可延长适用期。

在不背离本发明的精神成本质特征下, 本发明可概括其它特定的形式。

以权利要求书作为基准, 表示了本发明的保护范围。

本发明实施例的示范形式包括:

一种适用于木质纤维和纤维素复合物制备的液体粘合剂/密封胶

反应物系，它包括：

(a) 聚异氰酸酯，它具有芳族连接的异氰酸酯基团且数均异氰酸酯官能度为1.8至4.0；

(b) 固化剂，它具有至少一个亚氨基或烯氨基官能键，其中，聚异氰酸酯的异氰酸酯基团与亚氨基或烯氨基官能键的分子数比至少为2:1。

一种适用于木质纤维和纤维素复合物制备的液体粘合剂/密封胶反应物系，它包括：

(a) 聚异氰酸酯，它具有芳族连接的异氰酸酯基团且数均异氰酸酯官能度为1.8至4.0以及数均分子量为100至5000；

(b) 液体固化剂，它具有至少一个亚氨基或烯氨基官能键，其中，固化剂的数均分子量为57至10000；聚异氰酸酯的异氰酸酯基团与亚氨基或烯氨基官能键的分子数比至少为2:1。

聚异氰酸酯和固化剂在室温下是液体的这类反应物系中，聚异氰酸酯具有数均分子量为100—5000，聚异氰酸酯具有数均分子量为120至1800；聚异氰酸酯具有数均分子量为170至800；异氰酸盐与亚氨基或烯氨基官能键之比为3:1至10:1；聚异氰酸酯具有数均异氰酸酯官能度为2至3；其中聚异氰酸酯是异氰酸酯封端的预聚物；预聚物是过量聚合二苯甲烷二异氰酸酯与聚醚多元醇的反应产物；多元醇具有数均分子量为400至2500；固化剂是芳族亚氨基官能化合物，其中，至少有1个芳环直接连接到芳族亚氨基官能分子的C=N单元；芳族亚氨基官能化合物每分子含2个或更多；聚异氰酸酯是聚苯基甲烷聚异氰酸酯，固化剂是芳族亚氨基官能化合物；聚异氰酸酯是异氰酸酯封端的预聚物，预聚物是过量聚合二苯甲烷二异氰酸酯和聚醚多元醇的反应产物，固化剂是芳族亚氨基官能化合物；多元醇具有数均分子量为400至2500；固化剂具有数均分子量为57至10000；固化剂具有数均

分子量为80至7000，固化剂具有数均分子量为100至1000；固化剂选自单亚胺，亚胺酸酯、亚氨基硫酯、异脲、异硫脲和烯胺；和/或固化剂选自2-甲基-1,5-戊烷二胺与甲基异丁酮的反应产物，2-甲基-1,5-戊烷二胺与环己酮的反应产物，2-甲基戊撑二胺与糠醛的反应产物，苯醛与2-甲基-1,5-戊烷二胺的反应产物；糠醛与2-甲基-1,5-戊烷二胺的反应产物，苯醛与二氨基-二苯基甲烷的反应产物，糠醛与二氨基-二苯基甲烷的反应产物，乙醇胺甲基异丁酮亚胺，六甲撑二胺甲基异丁酮二亚胺，二乙烯三胺甲基异丁酮二胺烯胺，N-(2-氨基乙基)-哌嗪环己酮亚氨基-烯胺，乙醇胺苯醛亚胺，2-(2-氨基乙基)-乙醇胺糠醛亚胺，聚氨基苯基甲烷甲基异丁酮聚亚胺，聚氨基苯基-甲烷糠醛聚亚胺，1-十八烷基胺苯醛亚胺，脂-二胺糠醛亚胺，哌嗪MEK二-烯胺，二乙醇胺、环己酮烯胺，N-(2-羟乙基)哌嗪环己酮烯胺，哌嗪-乙酰苯酮二-烯胺和二乙烯三胺的乙酰苯酮烯氨基二亚胺。

一种制备木质纤维或纤维素底物复合物的方法，它包括下述步骤：

(a) 用液体粘合剂反应物系涂敷所述底物之一的表面，所述反应物系包括：

(i) 聚异氰酸酯，它具有芳族连接的异氰酸酯基团且数均异氰酸酯官能度为1.8至4.0；

(ii) 固化剂，它具有至少1个亚氨基或烯氨基官能键，其中，所述粘合剂反应物系中聚异氰酸酯的异氰酸酯基团与亚氨基或烯氨基官能键的分子数比至少为2:1；

(b) 将所述表面对着第二底物的表面压制在一起；

(c) 固化所述反应物系。

此类方法，其中，所述粘合剂反应物系在室温下固化；和/或至少有1个底物材料是木质或纸质。

采用此类方法制备层压制品。

这类层压制品，至少有1个底物是木质或纸质。

一种液体粘合剂/密封胶反应物系，它包括：

(a) 聚异氰酸酯，它具有芳族连接的异氰酸酯基团且数均异氰酸酯官能度为1.8至4.0，其中，所述聚异氰酸酯不是预聚合异氰酸酯；

(b) 固化剂，它具有至少一个亚氨基或烯氨基官能键，其中，聚异氰酸盐的异氰酸基团与亚氨基或烯氨基官能键的分子数比至少为2:1。

在这类反应物系中，聚异氰酸盐和固化剂在室温下是液体，聚异氰酸酯的数均分子量为100到5000；聚异氰酸酯是聚苯基甲烷聚异氰酸酯；聚异氰酸酯是聚苯基甲烷聚异氰酸酯和固化剂是芳族亚氨基官能化合物；和/或固化剂选自2-甲基-1,5-戊烷-二胺与甲基异丁酮的反应产物，2-甲基-1,5-戊烷二胺与环己酮的反应产物，2-甲基戊撑二胺与糠醛的反应产物，苯醛与2-甲基-1,5-戊烷二胺的反应产物，糠醛与2-甲基-1,5-戊烷二胺的反应产物，苯醛与二氨基-二苯基甲烷的反应产物；乙醇胺甲基异丁酮亚胺，六甲撑二胺甲基异丁酮二亚胺，二乙烯三胺甲基异丁酮二胺烯胺，N-(2-氨基乙基)哌嗪环己酮亚氨基烯胺，乙醇胺苯醛亚胺，2-(2-氨基乙基)-乙醇胺糠醛亚胺，聚氨基苯基-甲烷甲基异丁酮聚亚胺，聚氨基苯基-甲烷糠醛聚亚胺，1-十八烷基胺苯醛亚胺和脂-二胺糠醛亚胺，哌嗪MEK二-烯胺，二乙醇胺环己酮烯胺，(N-(2-羟乙基)哌嗪环己酮烯胺，哌嗪-乙酰苯酮二-烯胺和二乙烯三胺的乙酰苯酮烯氨基二亚胺。

一种将两种底物粘合在一起的方法，它包括下述步骤：

(a) 用液体粘合剂反应物系涂敷所述底物之一的表面，所述反应物系包括：

(i) 聚异氰酸酯，它具有芳族连接的异氰酸酯基团且数均异氰酸酯官能度为1.8到4.0，其中，所述聚异氰酸酯不是预聚合异氰酸酯；

(ii) 固化剂，它具有至少一个亚氨基或烯氨基官能键，其中，所述反应物系中聚异氰酸酯的异氰酸酯基团与亚氨基或烯氨基官能键的分子数比至少为2:1；

(b) 将所述表面对准第二底物的表面压制在一起；

(c) 固化所述反应物系

在此类方法中，所述粘合剂反应物系在室温下固化，至少一个底物是选自木、纸、稻壳、水泥、石头、棉布、草、苞叶、蔗渣、坚果壳、聚合物膜和聚合物薄片、聚合物泡沫材料、金属和纤维材料；和/或至少一个底物材料为木质或纸质。

用这类方法制备层压制品。

这类层压制品，至少有一个底物是木质或纸质。

一种密封底物表面的方法，它包括下述步骤：

(a) 用液体密封胶反应物系涂敷至少一个底物表面，所述反应物系包括：

(i) 聚异氰酸酯，它具有芳族连接的异氰酸酯基团和数均异氰酸酯官能度为1.8至4.0，其中，所述聚异氰酸酯不是预聚合异氰酸酯；

(ii) 固化剂，它具有至少一个亚氨基或烯氨基官能键，其中，所述密封胶反应物系中聚异氰酸酯的异氰酸酯基团与亚氨基或烯氨基官能键的分子数比至少2:1；

(b) 固化所述密封胶反应物系。

以权利要求为基准，表示了本发明的保护范围。