

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 97/02

C08G 18/54

/(C08L97/02,75:00)



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99814478.9

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1142983C

[22] 申请日 1999.12.10 [21] 申请号 99814478.9

[30] 优先权

[32] 1998.12.17 [33] US [31] 09/213595

[86] 国际申请 PCT/US99/29298 1999.12.10

[87] 国际公布 WO00/36019 英 2000.6.22

[85] 进入国家阶段日期 2001.6.15

[71] 专利权人 美国拜尔公司

地址 美国宾夕法尼亚州

共同专利权人 博登化学公司

[72] 发明人 J·W·罗斯陶泽尔

W·D·德特莱夫森

审查员 芮定坤

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 杨九昌

权利要求书 5 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 用于生产木制复合产品的混合多亚
甲基多(苯基异氰酸酯)/可溶性酚
醛树脂粘合剂

[57] 摘要

本发明涉及一种用于制造复合木材产品的方法。该方法包括：a) 将一种粘合剂组合物涂敷至木材颗粒上，和 b) 铸模或压制用该粘合剂处理的木材颗粒，以形成一种复合木材产品。适合的粘合剂组合物包含多亚甲基多(苯基异氰酸酯)和一种固体可溶性酚醛树脂。

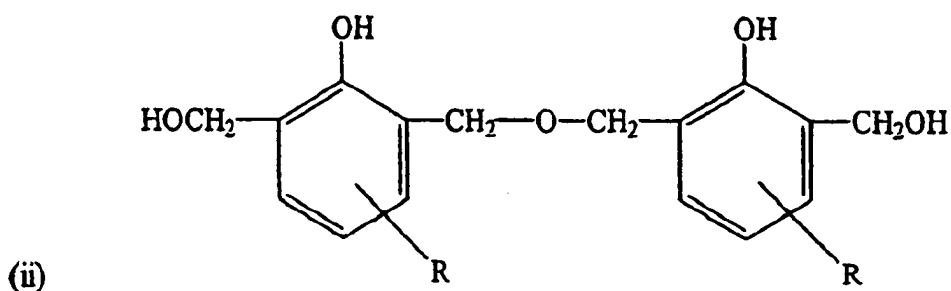
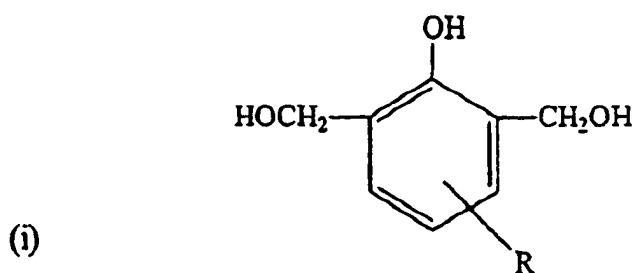
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种用于制造木材复合材料的方法, 其包括:
- A) 将木材颗粒与以木材复合材料的总重为基准计1-25重量%的由下列组成的粘合剂组合物进行混合:
- 5 (1) 一种多亚甲基多(苯基异氰酸酯), 其具有2.1-3.5的官能度, 25-33%的NCO基团含量和30重量%至90重量%的单体含量, 以该多异氰酸酯的全部重量为基准计, 其中的单体含量含有最多至5重量%的2,2'-异构体、1重量%至最多至20重量%的2,4'-异构体和25-65重量%的4,4'-异构体;
- 10 和
- (2) 一种固体可溶性酚醛树脂,
- 其中组分A) (2)与组分A) (1)的重量比为1:3至10:1;
- 和
- B) 铸模和压制在A)中形成的混合物, 从而形成该木材复合材料.
- 15 2. 权利要求1的方法, 其中以该木材复合材料的总重量为基准计, 将木材颗粒与2-10重量%的粘合剂组合物混合.
3. 权利要求1的方法, 其中以该木材复合材料的总重量为基准计, 将木材颗粒与3-8重量%的粘合剂组合物混合.
4. 权利要求1的方法, 其中的固体可溶性酚醛树脂组分A) (2)与多
- 20 亚甲基多(苯基异氰酸酯)组分A) (1)的重量比为3:1至7:1.
5. 权利要求1的方法, 其中所述多亚甲基多(苯基异氰酸酯)A) (1)具有在25℃下小于2,000厘泊即小于2.000 Pa.s的粘度.
6. 权利要求5的方法, 其中所述多亚甲基多(苯基异氰酸酯)组分A) (1)具有2.3-3.0的官能度, 30-33%的NCO基含量和40-70%的单体含
- 25 量.
7. 权利要求6的方法, 其中所述多亚甲基多(苯基异氰酸酯)具有2.4-2.8的官能度, 并且以该多异氰酸酯的全部重量为基准计, 其中的单体含量含有小于1重量%的MDI的2,2'-异构体、小于5重量%的MDI的2,4'-异构体和30-60重量%的MDI的4,4'-异构体.
- 30 8. 权利要求1的方法, 其中所述多亚甲基多(苯基异氰酸酯)组分A) (1)具有2.2-2.4的官能度和31.2-32.8%的NCO基含量, 并且以该多异氰酸酯的全部重量为基准计, 其中的单体含量含有不大于3重量%的

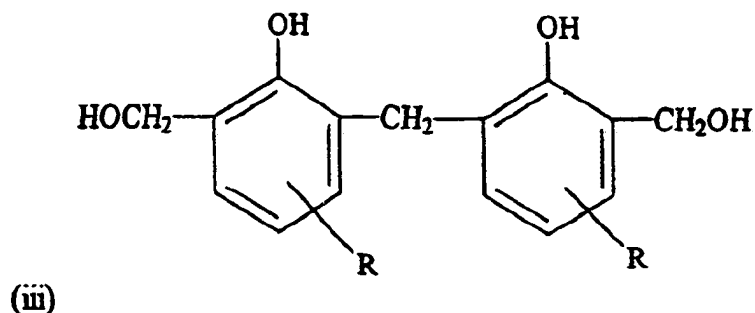
MDI的2, 2'-异构体、15-20 重量%的MDI的2, 4'-异构体和40-55 重量%的MDI的4, 4'-异构体。

9. 权利要求1的方法, 其中所述固体可溶性酚醛树脂组分A) (2) 含有至少一种选自下列的化合物:

5 (a) 具有下列通式的二羟甲基化合物的混合物:



和

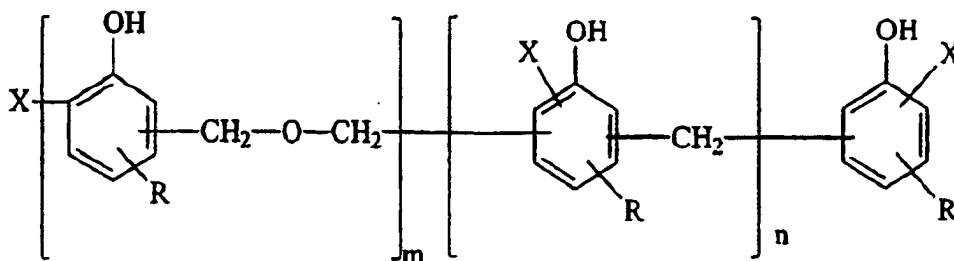


其中:

10 R: 表示氢原子或位于酚羟基间位的酚取代基, 所述组分(a) (iii) 是该混合物中的微量成分;

和

(b) 具有下列通式的所述混合物的缩合产物:



5 其中:

R: 表示氢原子或位于酚基间位的酚取代基;

X: 表示选自氢和羟甲基的端基, 其中羟甲基与氢端基的摩尔比为大于1:1;

和

10 m和n: 每个独立地选自0至20之间的数。

10. 权利要求1的方法, 其中在A)中形成的混合物的铸模和压制B)发生在200-1000 psi即1.38-6.89 MPa的压力下、在120-225℃下持续2-10分钟。

11. 权利要求10的方法, 其中的压力范围为300至700 psi即2.07-4.82 MPa, 时间范围为4至8分钟, 温度范围为150至200℃。

12. 一种用于制造木材复合材料的方法, 其包括:

A) 将木材颗粒与多亚甲基多(苯基异氰酸酯) (1) 混合, 该多异氰酸酯具有2.1-3.5的官能度、25-33%的NCO基团含量和30-90重量%的单体含量, 以该多异氰酸酯的全部重量为基准计, 其中的单体含量含有最多至5重量%的2,2'-异构体、1-20重量%的2,4'-异构体和25-65重量%的4,4'-异构体;

B) 用固体可熔性酚醛树脂 (2) 涂敷在A)中形成的混合物;

和

C) 铸模和压制在B)中形成的混合物;

25 其中组分(1)和(2)存在的量使得以该木材复合材料的总重为基准计, 组分(1)和(2)的量为1-25重量%, 组分(2)与组分(1)的重量比为

1:3至10:1.

13. 权利要求12的方法, 其中组分(1)和(2)存在的量使得以该木材复合材料的总重为基准计, 组分(1)和(2)的量为2-10 重量%.

14. 权利要求12的方法, 其中组分(1)和(2)存在的量使得以该木材复合材料的总重为基准计, 组分(1)和(2)的量为3-8 重量%.

15. 权利要求12的方法, 其中的固体可熔性酚醛树脂组分(2)与多亚甲基多(苯基异氰酸酯)组分(1)的重量比为3:1至7:1.

16. 权利要求12的方法, 其中所述多亚甲基多(苯基异氰酸酯)A) (1)具有在25℃下小于2,000 cps即小于2.000 Pa.s的粘度.

17. 权利要求12的方法, 其中所述多亚甲基多(苯基异氰酸酯)组分A) (1)具有2.3-3.0的官能度、30-33%的NCO基含量和40-70%的单体含量.

18. 一种用于制造木材复合材料的方法, 其包括:

A) 将木材颗粒与固体可熔性酚醛树脂(2)混合;

B) 用多亚甲基多(苯基异氰酸酯)(1)涂敷在A)中形成的混合物, 该多异氰酸酯具有2.1-3.5的官能度、25-33%的NCO基团含量和30-90重量%的单体含量, 以该多异氰酸酯的全部重量为基准计, 其中的单体含量含有最多至5 重量%的2,2'-异构体、1-20 重量%的2,4'-异构体和25-65 重量%的4,4'-异构体;

和

C) 铸模和压制在B)中形成的涂敷混合物, 其中组分(1)和(2)存在的量使得以该木材复合材料的总重为基准计, 组分(1)和(2)的量为1-25 重量%, 组分(2)与组分(1)的重量比为1:3至10:1.

19. 权利要求18的方法, 其中组分(1)和(2)存在的量使得以该木材复合材料的总重为基准计, 组分(1)和(2)的量为2-10重量%.

20. 权利要求18的方法, 其中组分(1)和(2)存在的量使得以该木材复合材料的总重为基准计, 组分(1)和(2)的量为3-8重量%.

21. 权利要求18的方法, 其中的固体可熔性酚醛树脂组分(2)与多亚甲基多(苯基异氰酸酯)(1)的重量比为3:1至7:1.

22. 权利要求18的方法, 其中所述多亚甲基多(苯基异氰酸酯)A) (1)具有在25℃下小于2,000 厘泊即小于2.000 Pa.s的粘度.

23. 权利要求18的方法, 其中所述多亚甲基多(苯基异氰酸酯)组

分A) (1) 具有2.3-3.0的官能度、30-33%的NCO基含量和40-70%的单体含量。

用于生产木制复合产品的混合

多亚甲基多(苯基异氰酸酯)/可溶性酚醛树脂粘合剂

5 发明背景

本发明涉及生产木材复合材料方法,该方法通过将木材颗粒与一种混合多亚甲基多(苯基异氰酸酯)/可溶性酚醛树脂粘合剂组合物混合,继之以模塑或者压制混合木材颗粒与该粘合剂组合物。

10 复合材料如定向细条板、刨花板与细刨花板通常是通过将木质纤维素材料如薄片刨花、木材纤维、木材颗粒、大片刨花、条或者细条、木材碎片或者其他的细碎木质纤维素材料与粘合剂组合物在搅拌器或者类似的设备中翻滚或者搅拌时掺混,或者用粘合剂组合物喷涂来生产的。在掺混到足以形成均匀混合物之后,这些材料形成一种松散的板坯,将其在加热压盘或者板之间压制,以固化粘合剂并将薄片、
15 细条、条、碎片等等以密实形态粘合在一起。常规方法通常在120至225℃下,通过释放来自木材或者木质纤维素材料夹带的水分产生变量的蒸汽的情况下进行的。这些方法通常还需要木质纤维素材料在与粘合剂掺和之前的含水量为约2至约20重量%。

胶合板生产是通过将粘合剂组合物辊式涂布、刮刀涂布、屏幕涂布或者喷涂在胶合板表面上完成的。然后将胶合板多层叠放直到形成要求厚度的薄板。然后将板坯或薄板放入热压机中,并将其压至压实并固化这些材料成为板材。

已经被用于构成这类复合木制产品的粘合剂组合物包括酚醛树脂、脲醛树脂和异氰酸酯。参见,例如,James B. Wilson的论文,
25 题目为“异氰酸酯粘合剂作为复合板的粘合剂”,发表于在Maison举行的“Wood Adhesives Research, Applications and Needs”讨论会, Wisconsin, 1980年9月23-25日,其中讨论这些不同类型粘合剂中每一种的优点和缺点。

由于异氰酸酯粘合剂具有吸水性低、粘合性和粘结强度高、制剂
30 灵活性、固化温度和速度的多面性、优异的结构性能,能够与具有高含水量的木质纤维材料粘合,并不排放甲醛,因而是工业上所需要的。异氰酸酯的缺点是由于其高活性、对压板的粘附、缺乏冷初粘度、

高成本, 并需要特别贮存, 因此加工困难。美国专利3,870,665和德国公开文件 2,109,686公开了在制造胶合板、纤维板、压模制品中使用多异氰酸酯(和用于其的催化剂), 以及用作粘合剂时的各种技术优势。

- 5 众所周知, 用多亚甲基多(苯基异氰酸酯) (“聚合MDI”) 处理纤维素材料以增加产品的强度。通常, 这类处理包括涂敷异氰酸酯至材料并使异氰酸酯或者通过加热和加压固化(参见如美国专利3,666,593、5,008,359、5,140,086、5,143,768和5,204,176), 或者在室温下固化(参见如美国专利4,617,223和5,332,458)。虽然有可能让聚合MDI在环境条件下固化, 但在某些情况下, 在该处理过的产品上残留的异氰酸酯基会保留数周乃至数月。还已知将二异氰酸甲代亚苯酯用于这类用途。
- 10

- 异氰酸酯预聚物是优选的用于解决各种加工问题特别是对压制压板的粘附力和高活性的粘合剂组合物的异氰酸酯材料。美国专利15 4,100,328, 例如公开了改进产品脱模性的异氰酸酯封端的预聚合物。美国专利4,609,513还公开一种使用异氰酸酯封端预聚合物改进产品脱模性的方法。美国专利5,179,143公开了使用一种特定种类的异氰酸酯预聚物改进在室温下粘合性的粘合剂组合物。

- 与异氰酸酯粘合剂冲突的主要加工难点是, 异氰酸酯与存在于木质纤维材料中的水和任何存在于该粘合剂组合物本身中的水快速反应。一个用于将这个难点减到最少的方法是使用仅具有低含水量的木质纤维材料(即, 含水量约3至约8%)。该低含水量通常是通过干燥该纤维素原料以减少含水量来实现的。然而这类干燥费用昂贵并对该方法的经济因素有重要的影响。使用具有低含水量的材料还有一个不利之处, 因为用该干燥复合材料为原料制取的板材易于吸收水分, 并且在被用于湿润的环境时而膨胀。
- 20
- 25

- 另一种解决水分和异氰酸酯活性问题的方法公开于美国专利4,546,039。在该公开的方法中, 含水量最多至20%的含木质纤维素的原材料涂有基于二苯甲烷二异氰酸酯混合物的预聚合物。该预聚合物含有约15-约33.6重量%的游离异氰酸酯基, 在25℃下的粘度为120-1000 mPa·s。该预聚合物通过下列几种物质反应制备: (1)约0.05-约0.5羟基当量的具有2-8官能度、分子量约62-约2000的多元醇与(2)
- 30

一当量的多异氰酸酯的混合物,其含(a)0-约50重量%的多苯基多亚甲基多异氰酸酯和(b)约50-约100重量%的含10-75重量%的2,4'-异构体和25-90重量%的4,4'-异构体的二苯基甲烷二异氰酸酯异构体混合物。

- 5 美国专利5,002,713公开了一种由含有至少15%,通常15-40%含水量的木质纤维材料压制模塑制品的方法。在该公开的方法中,将一种催化剂涂敷于该木质纤维材料。然后将一种耐水粘合剂涂敷至该含催化剂的木质纤维素,然后将该涂敷过的材料在低于400°F的温度下压缩成型,形成所需要的复合材料制品。该催化剂是叔胺、有机金属催
- 10 化剂或其混合物。该粘合剂可以是疏水性的异氰酸酯如聚合二苯甲烷二异氰酸酯、间-和邻-苯撑二异氰酸酯、氯化苯撑二异氰酸酯、二异氰酸甲苯酯、三异氰酸甲苯酯、三异氰酸三苯甲烷酯、二苯基醚-2,4,4'-三异氰酸酯和多酚多异氰酸酯。所包括的催化剂是为了保证异氰酸酯/水反应没有慢至使生产该铸模产品所需要的压制时间显
- 15 著增加。

- 压制大片刨花板、定向细条板和平行细条木材使用蒸汽喷涂和常规粘合剂,如脲醛树脂或聚合二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)是已知的。这类已知压制方法的例子公开于美国专利4,684,489;4,850,849、4,393,019和4,517,147。如果粘合剂完全固化,这些方法使产品具有
- 20 满意的物理性能。

- 当然,粘合剂固化的完全性可通过对已在工艺条件下、在不同时间固化的样品的破坏性试验测定。用于生产过程的固化时间是基于在最短的时间内完全固化样品测定的。这个方法的缺点是显而易见的。贵重的产品在该测试中被破坏。此外,上述方法没有考虑到木材组合物任何变化、木材颗粒上粘合剂的分散程度等或影响粘合剂固化速度的
- 25 加工条件。

- 含有来源于多异氰酸酯和在水溶液中尿素的混合物的尿素扩展多异氰酸酯的粘合组合物,和用于制备该粘合组合物的方法公开于美国专利5,128,407。该参考文献还描述了制备来自细碎颗粒的复合材料或木质纤维素胶合板的方法,其包括用这些粘合组合物涂敷这些颗
- 30 粒或胶合板。

通过利用有机多异氰酸酯化合物作为粘合剂生产木质纤维素型

材料压模制品的方法由美国专利5,744,079公开。这些粘合剂包含(A)有机多异氰酸酯如MDI或PMDI, (B)熔点50-160℃的蜡的水乳液, (C)有机磷酸酯衍生物, 和(D)任选水。

5 已知有机多异氰酸酯树脂具有杰出的粘合性和可加工性, 作为用于热压模制品如刨花板和由木质纤维素型材料如木材碎片、木材纤维生产的中等质量木丝板的粘合剂, 并且这些制品显示出优异的物理性能。然而, 有机多异氰酸酯树脂优异的粘合性造成了在连续或批量热压过程中该压模制品对加热板的接触金属表面牢固粘合的缺点。

为了解决这种对加热板来说不理想的粘附性的缺点, 需要在加热板表面预先喷淋脱模剂, 形成脱模层。日本专利出版物3-21321公开了不同于喷淋外脱模剂的方法, 其中在热压模塑之前将有机多异氰酸酯和矿物蜡喷淋在木质纤维素型材料上。日本专利公开申请4-232004公开了木质纤维素型材料的热压模塑方法, 其包括加入中性正磷酸酯作为相容剂、加入蜡和多异氰酸酯。

15 仅仅使用多异氰酸酯粘合, 大规模工业制造复合材料已被预先限定。某些多异氰酸酯特别是更好性能的异氰酸酯如多亚甲基二异氰酸酯的使用已经由它们的成本所限定。由于成本约束, 昂贵异氰酸酯的使用保持在仅用于给定材料的低水平。使用这些异氰酸酯的一种方法包括用廉价的增链剂扩展异氰酸酯的链。

20 美国专利4,944,823描述了用于粘合固体木质纤维的材料的组合物。适当的粘合剂制剂基于异氰酸酯和碳水化合物材料的反应混合物。这些既有效又廉价, 并消除了与使用甲醛有关的健康危害。碳水化合物材料包括, 例如糖和淀粉, 在有或没有其他的活性材料的存在下。这些碳水化合物与液体二异氰酸酯混合并涂敷至木材, 然后将其压制以形成复合材料制品。

25 含有酚醛树脂和多异氰酸酯的粘合剂组合物是已知的并在例如美国专利3,905,934、4,293,480、4,602,069、4,683,252、5,001,190、5,101,001和5,733,952以及WO 88/03090和WO 89/07626中描述。这些公开的粘合剂组合物适合于翻砂型心和铸模。这些材料通常在有机溶剂中涂敷并且大多数在气态胺蒸汽的存在下固化。

30 美国专利3,905,934公开了用于酚醛树脂-多异氰酸酯粘合剂体系的邻苯二甲酸二烷基酯溶剂体系。该酚醛树脂优选苄基醚类树脂,

包括热塑性酚醛树脂。这些粘合剂组合物被描述为改进所生成的翻砂型心产品的极限抗拉强度。

包含磷组分的酚醛树脂和多异氰酸酯粘合剂体系在美国专利4,602,069和4,683,252中阐明。US 4,602,069的粘合剂组合物需要含磷型酸如偏磷酸、次磷酸、正磷酸、焦磷酸或多磷酸或亚磷酸或氢磷酸或焦亚磷酸或这些化合物的有机衍生物,并且任选卤化酰基和/或碱。美国专利4,683,252描述了含有酚醛树脂、多异氰酸酯和有机氯代磷酸酯的粘合剂。热塑性酚醛树脂和可溶性酚醛树脂由这两个专利作为适当的酚醛树脂公开。

美国专利5,001,190和PCT申请WO 88/03090公开了在水的存在下用聚氨基甲酸酯复合材料填充结构内部空间的方法。适当的聚氨基甲酸酯复合材料包括(a)在待填充的结构空间中添加一种粗集料,(b)向集料添加聚氨基甲酸酯粘合剂,其中该粘合剂含有(i)一种含有可溶性酚醛树脂和疏水性溶剂体系的酚醛树脂组分,和(ii)一种含有芳香族多异氰酸酯和疏水性溶剂的多异氰酸酯组分,和(iii)一种氨基甲酸乙酯促进催化剂。

基于可溶性酚醛树脂和多异氰酸酯的铸造粘合剂在美国专利5,001,001和5,733,952以及PCT申请WO 89/07626中进行了描述。美国专利5,733,952的组合物还包含一种环氧树脂和优选石蜡油。聚合的亚麻子油用于WP 89/07626的粘合剂中。

异氰酸酯是已知用于处理纤维素纤维和木制品适当的组分。用于该处理的一些方法在例如美国专利5,179,143和5,674,568中描述。US 5,179,143的粘合剂含有多异氰酸酯、包含至少二个异氰酸酯活泼氢原子的化合物和碳酸亚烃酯。US 5,674,568用于改进纤维素产品的粘合剂包含一种多亚甲基多(苯基异氰酸酯)、水和具有2至8个羟基官能度和分子量约60-8000的有机化合物和选自酯基-游离多元醇、聚醚多元醇和其混合物的物质。

含有多异氰酸酯和酚醛树脂的粘合剂是已知的,并被美国专利4,209,433、4,961,795和5,217,665描述为适合于制备木制复合产品。由这些参考文献公开的适合的酚醛树脂是可溶性酚醛树脂。US 4,209,433需要在涂敷该酚醛树脂之前将多异氰酸酯加至木材颗粒,以生产具有提高粘合特性的组合物。美国专利4,961,795的粘合剂组

合物可以用含有酯、内酯或有机碳酸盐的固化剂固化，其可由脂肪族单-或多-羟基醇缓和。

一种大片刨花板的生产方法是由US 5,217,665描述的。该方法包括首先涂敷一种液体酚醛树脂至该大片刨花的表面，然后涂敷粉末酚醛树脂。继之以叠层并在高温下、使用汽蒸压制技术压至压实，以使该叠层变成板并固化酚醛树脂粘合剂。

本发明的目的是利用多异氰酸酯和酚醛树脂的强度，制造一种用于木材复合材料制造的混合粘合剂。这些组合物不包含有机溶剂，并且不需要催化剂固化。其固化温度比单独使用酚醛树脂低。与通常含水的可溶性酚醛树脂相比，因为在压制操作中没有多余的水必须除去，因此还缩短了固化时间。该复合材料的耐水性比单独使用酚醛树脂好。由于可以使用较少的多异氰酸酯，从而导致成本节约，并且该粘合剂粘住压板的可能性被减少。

发明综述

本发明涉及木材复合材料的制备方法，该方法包括A)将木材颗粒与粘合剂组合物混合，和B)铸模或者压制在A)中形成的木材颗粒与该粘合剂组合物的混合物。该压缩或铸模通常发生在约200-1000 psi(优选300-700 psi)的压力下、在约120-225℃(优选150-200℃)下持续约2-10(优选4-8)分钟。在步骤A)中与木材颗粒混合的适合的粘合剂组合物基本上由下列组成：

(1)一种多亚甲基多(苯基异氰酸酯)组分，其具有约2.1-约3.5的官能度，约25-33%的NCO基团含量和约30-约90重量%的单体含量，基于多异氰酸酯的全部重量计算，其中的单体含量含有最多至约5重量%的2,2'-异构体、约1-约20重量%的2,4'-异构体和约25-约65重量%的4,4'-异构体；

和

(2)一种固体可溶性酚醛树脂。

按照本发明，以该木材复合材料的总重量为基准计，木材颗粒与约1-25重量%，优选2-10重量%，最优选与3-8重量%的粘合剂组合物混合。组分A)(2)固体可溶性酚醛树脂与组分A)(1)多亚甲基多(苯基异氰酸酯)的重量比为1:3至10:1，优选3:1至7:1。

当该粘合剂以该比例混合，它们通常因为可溶性酚醛树脂不溶于

多异氰酸酯而不流动。并且，它们也不是易流动的粉末。更确切地说，该粘合剂具有红糖的稠度。

发明详述

正如本文所用，聚合MDI指的是由苯胺-甲醛缩合产物的光气化作用衍生的三元环和/或更多的环产物。

用作本发明中该组合物的组分1)的适合的多异氰酸酯包括(a)那些具有约25-33重量%的NCO基团含量并在25℃下具有小于约2,000 cps粘度的多亚甲基多(苯基异氰酸酯)混合物。本发明的多异氰酸酯，其具有约2.1-约3.5、优选2.3-3.0和最优选2.6-2.8的官能度，和约30-约33%、优选约30.5-约32.5%的NCO基团含量，和约30-约90重量%、优选约40-约70重量%的单体含量，基于该混合物全部重量计算，其中的单体含量含有最多5重量%的2,2'-异构体、约1-约20重量%的2,4'-异构体和约25-约65重量%的4,4'-异构体。这些异氰酸酯的聚合MDI含量在约10-约70重量%、优选约30-约60重量%的范围内变化。

在本发明中，优选其具有约2.3-约3.0、最优选约2.4-约2.8平均官能度和优选40-80%、最优选40-70重量%单体含量的多异氰酸酯用作组分(1)。基于该多异氰酸酯的全部重量计，其中单体MDI的含量优选含有小于1重量%的MDI的2,2'-异构体，小于5重量%的MDI的2,4'-异构体和约30-约60重量%的MDI的4,4'-异构体。优选具有10至1000 cps粘度的多异氰酸酯、更优选具有40至400 cps粘度的多异氰酸酯和最优选具有100至300 cps粘度的多异氰酸酯。

一种优选多亚甲基多(苯基异氰酸酯)混合物，其具有约2.2-2.4的官能度，约31.2-约32.8重量%的NCO基团含量和约55-约80%的单体含量，以该混合物的全部重量为基准计，其中的单体含量含有不大于约3重量%的2,2'-异构体、约15-约20重量%的2,4'-异构体和约40-约55重量%的4,4'-异构体。该多异氰酸酯混合物含有约20-约45重量%的聚合MDI。

最优选的多异氰酸酯包括，例如多亚甲基多(苯基异氰酸酯)混合物，其具有约2.5-约3.0、优选约2.6-约2.8的平均官能度，约30-32重量%的NCO含量，和约40-50重量%的单体含量，以该混合物的全部重量为基准计，其中的单体含量含有不大于1重量%的2,2'-异构体，约2-约10重量%的2,4'-异构体和约35-约45重量%的4,4'-异构

体。该异氰酸酯混合物含有约50-约60重量%的聚合MDI。

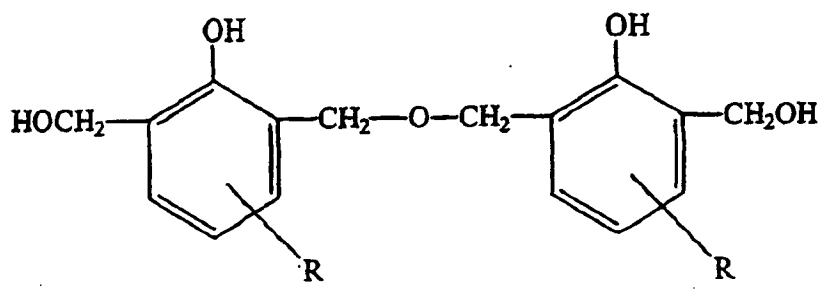
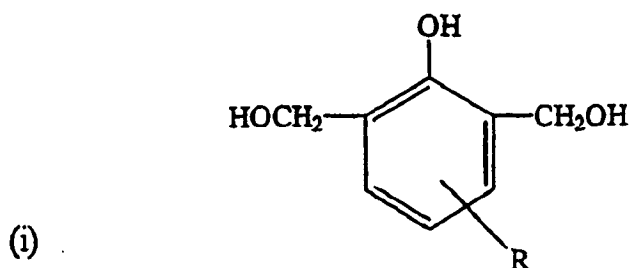
用于本发明组分(1)适合的多异氰酸酯还包括，例如如上所述多异氰酸酯共混物与包括下列的MDI的加合物的混合物，这些MDI包括，例如美国专利5,319,053、5,319,054和5,440,003所公开的MDI的脲基甲酸酯，这些公开在此引入作为参考，和例如美国专利2,853,473、2,941,966、3,152,162、4,088,665、4,294,719和4,244,855所公开的碳二亚胺，这些公开在此引入作为参考。

酚醛树脂，由酚化合物与醛缩合得到，通常被分成两类，“热塑性酚醛”树脂和“可溶性酚醛树脂”或甲阶段树脂，以及它们的更高度聚合的衍生物，“半熔酚醛树脂”或乙阶段树脂。热塑性酚醛树脂是永久可溶可熔的树脂，其中的聚合体链具有酚端基。当添加甲醛源如六亚甲基四胺或聚甲醛时，它们反应形成不溶不熔的半产物。热塑性酚醛树脂具有过量苯酚。可溶性酚醛树脂和半熔酚醛树脂通常使用碱性催化剂与过量甲醛制备并产生具有侧羟甲基的聚合物。在半熔酚醛树脂阶段，该树脂的特点在于高粘度。因为每个羟甲基组成一种潜在交联位点，该可溶性酚醛树脂和半熔酚醛树脂易于变为交联、加热不熔的聚合物。换言之，这些树脂非常不稳定。

在本发明中适合用作组分(2)的固体可溶性酚醛树脂包括，例如由过量的甲醛与苯酚反应制备的那些树脂。这类可溶性酚醛树脂是已知的，适合的例子在例如美国专利3,839,251有描述，该公开在此引入作为参考。

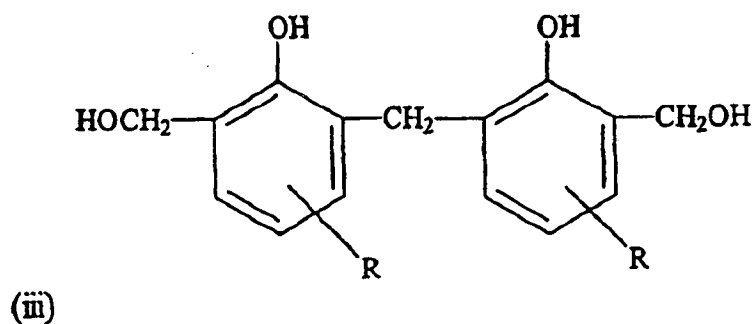
适合的可溶性酚醛树脂包括，例如其中酚醛树脂的核由位于相对于酚羟基为邻和对位的亚甲桥相连的酚醛树脂。虽然形成了一些2,2'-连接，常规酸性催化剂生产主要包含4,4'-和4,2'-连接的树脂是普遍接受的。酸催化树脂还没有发现完全可接受的其中快速固化结果是所需要的作为4,4'-和4,2'-连接的结果。最近，使用金属氧化物或金属盐催化剂，已经制备出其包含相当大的比例的2,2'-连接的可溶性酚醛树脂。该聚合过程常常被称为“离子”聚合。这些邻位-树脂固化更快并产生改进机械性能 of 交联酚醛树脂。理论上，由2,2'-连接得到的聚合物分子结构更有序。然而，该类型酚醛树脂的形成限于其中使用过量苯酚的方法，其为防止该树脂在聚合期间胶凝化所必需。可溶性酚醛树脂通常使用碱性催化剂在水溶液中制备。

用于本发明组合物适合的酚醛树脂是(a)一种具有下列通式二羟甲基化合物的混合物：



5

和

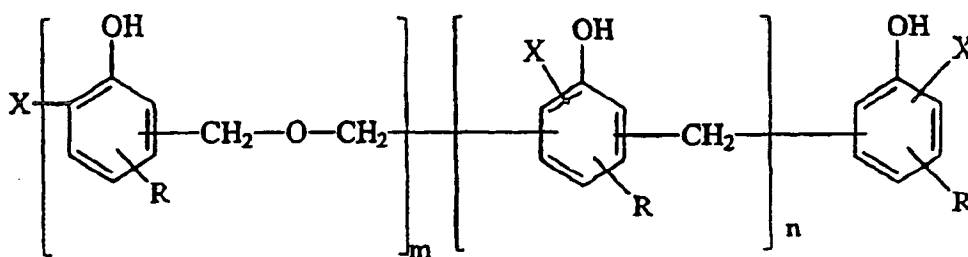


其中：

10 R: 表示氢原子或位于酚羟基间位的酚取代基, 所述组分(a) (iii) 是该混合物中的微量成分;

和

(b) 具有下列通式的所述混合物的更高分子量的缩合产物:



其中：

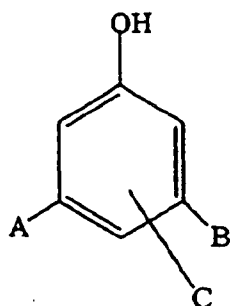
R：表示氢原子或位于酚基间位的酚取代基；

- 5 X：表示选自氢和羟甲基的端基，其中羟甲基与氢端基的摩尔比为大于1:1；

和

m和n：每个独立地选自0至20之间的数。

- 这些固体可熔性酚醛树脂通常由适合的含苯酚基团的化合物与醛的聚合反应制备，其中存在化学计量过量的含醛基化合物。适合的酚类组分包括壬基酚，以及事实上其在两个邻位或者在一个邻位和对位没有取代的任何酚类。必要的是这些位置是未被取代的以用于与醛发生聚合反应。该酚环的其余碳原子的任一、全部或没有一个可以是取代的。该取代基的性质可以广泛地变化，并且仅仅需要该取代基不干扰醛与酚类在邻位和/或对位的聚合，用于形成可熔性酚醛树脂的取代酚包括，例如烷基取代酚、芳基取代酚、环烷基取代酚、链烯基取代酚、烷氧基取代酚、芳氧基取代酚和卤代酚，上述取代基包含1至26个碳原子且优选1至12个碳原子。适合的酚的具体例子包括，例如苯酚、2, 6-二甲苯酚、邻-甲苯酚、间-甲苯酚、对-甲苯酚、3, 5-二甲苯酚、3, 4-二甲苯酚、2, 3, 4-三甲基苯酚、3-乙基苯酚、2, 5-二乙基苯酚、对-丁基苯酚、3, 5-二丁基苯酚、对-戊基苯酚、对-环己基苯酚、对-辛基苯酚、3, 5-二环己基苯酚、对-苯基苯酚、对-巴豆基苯酚、3, 5-二甲氧基苯酚、3, 4, 5-三甲氧基苯酚、对-乙氧基苯酚、对-丁氧基苯酚、3-甲基-4-甲氧基苯酚和对-苯氧基苯酚。
- 25 这类酚可以具有下述通式：



其中：

A、B和C：每个独立地表示氢、羟基、烷基、烷氧基或卤素。

- 5 适合的酚类化合物还有那些包含第二个酚基的化合物，如邻苯二酚、间苯二酚和对苯二酚。

与酚反应的醛可以包括任何到目前为止用于形成酚醛树脂的醛，如甲醛、乙醛、丙醛、糠醛和苯甲醛。所使用醛通常具有通式： $R'CHO$ ，其中 R' 是氢或1至8个碳原子的烷基。最优选的醛是甲醛。

- 10 本发明固体可溶性酚醛树脂通常由化学计量过量的醛与适合的含酚基的化合物在碱性水溶液中反应制备，从而在水中形成可溶性酚醛树脂溶液。水可以随后由蒸发除去，或更优选由如例如美国专利4,098,770所述的喷雾干燥除去，该公开此处引入作为参考。与可溶性酚醛树脂制备有关的附加信息可以在例如，化学工艺百科全书
15 (Encyclopedia of Chemical Technology) Kirk Othmer, 第四版, 18卷, 609 - 612页中找到。

本文“干燥”树脂意味着任何粉末、粒状、薄片、碎片、喷涂干燥、冷冻干燥、磨碎或其他酚醛树脂粉末或固体，有或者没有添加六甲撑四胺。

- 20 已知的用于促进异氰酸酯加成反应的催化剂可原则上用于形成这些粘合剂组合物。然而使用催化剂不是为本发明所必需的。用于该用途适合的催化剂包括，例如锡化合物如二月桂酸二丁锡或2-乙基己酸锡(II)；和叔胺如三亚乙基二胺、二甲基乙基胺、吡啶、4-苯基丙基吡啶、二(N,N-二甲基氨基乙基)醚、N,N'-二甲基氨基乙基-N-
25 甲基乙醇胺、N,N-二甲基氨基乙基吗啉、喹啉、吗啉和N-甲基吗啉等。其他的催化剂在“Kunststoff Handbuch”，VII卷，由Becker and

Braun出版, Carl Hanser Verlag, 慕尼黑, 1983 92 - 98页中有所描述。所用的催化剂用量, 即使有的话, 以反应物的总量为基准计, 为约0.001-10 重量%, 优选约0.002- 0.1重量%。

5 其他可以包括在本发明粘合剂组合物中的可任选的添加剂和/或助剂包括, 例如用于减少吸水性的乳化蜡、防腐剂、表面活性剂如乳化剂和稳定剂、脱模剂如硬脂酸锌等。作为减少膨胀和吸水性的稳定剂, 可提及的有氯化钠、硫酸钠、石蜡、脂肪酸或其盐如硬脂酸锌及其他类似的材料。同时, 石蜡和脂肪酸以及其盐可充当脱模剂。使用其他活性材料可缩短压制和固化时间。

10 如上所指出, 在本发明木材粘合剂组合物中成分的百分比可以根据特定涂敷需要和条件而广泛地变化。然而通常下文中的量是适合的用量范围, 考虑到其他的活性材料可以包含一种或多种催化剂、稳定剂和脱模剂。

15 用于该复合材料制品如刨花板的优选制剂含有可熔性酚醛树脂的共混物, 加之异氰酸酯(PMDI), 有或者没有稳定剂、催化剂或脱模剂。用于特定产品的制剂将依赖于木材种类、对最终产品物理性能的要求和压制条件。例如对于Douglas冷杉工业供料用于内刨花板要求的配方范围, 其压制弄平温度为350° F、压制时间为4.4分钟, 以得到如下高质量的工业产品:

组分	优选范围
可熔性酚醛树脂	2 - 70%
PMDI	4 - 35%
稳定剂	20 - 35%
蜡	3 - 10%

20 该粘合剂制剂可以木材总量的1- 25 重量%的用量使用, 或以木材重量为基准计, 约0.1-8.0%的PMDI。优选粘合剂制剂的用量以木材的重量为基准计为约2-10%, 取决于颗粒木材的结构和对产品的要求。如果还有少量异氰酸酯用于该粘合剂制剂(如以粘合剂制剂的总量为基准计约10-20%以提供一种比较干燥的粉末), 然后使用相对大
25 比例的粘合剂制剂(如以木材重量为基准计, 8-10%粘合剂制剂, 或1-2%异氰酸酯)。另一方面, 当使用相对少量的粘合剂制剂(如2-6%), 则异氰酸酯在该粉末粘合剂中的用量应多少大一些(例如25-35%), 以

提供足够的粘合，以木材的量为准计，这提供约0.1-2%的异氰酸酯的最低百分比。通常优选使用粉状粘合剂制剂，异氰酸酯存在的最高量，以粘合剂为准计将为约20%，或以木材为准计，当使用10%的粘合剂时，则为2%。

- 5 虽然非常较少优选，仍有可能制造本发明液体粘合剂制剂，其使用少量惰性、极性和非水溶剂如二氯甲烷，或增塑剂如苄基邻苯二甲酸丁酯或邻苯二甲酸二辛酯，或者还可以使用可溶性酚醛树脂在惰性、极性和非水溶剂中的溶液。液体粘合剂制剂可以具有有限的胶粘剂适用期。由于在木材粘合操作之前在异氰酸酯和水之间的反应是不合需要的，因此还必须注意使溶解的可溶性酚醛树脂的水含量减到最少。

- 15 本发明液体粘合剂制剂还可以通过下列方法制备，首先混合比较大量的干燥可溶性酚醛树脂与相对少量的异氰酸酯，使该混合物反应至其中游离的异氰酸酯不再存在，然后再添加惰性溶剂或增塑剂形成粘性物体。因而，这类粘性物体可以通过下列方法得到：首先以10-50 重量%异氰酸酯和50-90 重量%粉状可溶性酚醛树脂的比例将异氰酸酯与可溶性酚醛树脂共混，然后使该混合物反应5-60分钟，并最后添加以该混合物的重量为准计30-70%的惰性溶剂或增塑剂，以得到一种适合于在胶合板制造中辊涂在胶合板上的粘性物体。可以通过调节混合物中的组分比例控制粘度。

- 20 本发明粘合剂制剂是通过将各种组分以如上所述固有顺序混合在一起制造的。当生产优选的粉状粘合剂时，该共混优选包括如在适合的碾磨机中剧烈搅拌若干分钟，以确保异氰酸酯与其他组分彻底共混。优选首先将异氰酸酯与稳定剂、催化剂和脱模剂混合在一起(如果25 使用一种或多种后面的组分)，然后添加可溶性酚醛树脂。当然共混应在足够生成均相共混的时间内，并在剧烈共混的条件下进行，这通常发生在若干分钟的剧烈搅拌之后。

- 30 通过以所需的比例并使用在制造复合材料制品如刨花板中通用的机械搅拌混合木材颗粒物流与粉末粘合剂制剂物流，将粉末粘合剂制剂涂敷至制造刨花板、压片板、纤维板中的木材颗粒上。当使用粉末粘合剂以制造刨花板等时，该木材也许含有宽范围的水含量，即以木材颗粒的总重量为准计0.5-10 重量%。然而如果该木材颗粒的含

水量比较低即约1-6%，则是有利的，并且在初始压制之后和在最后热压压实之前，将该预先形成的刨花板用水喷淋以将其含水量增至10-11%。

5 作为一种替代的方案，虽然较少优选，可以将粘合剂分别加入，并顺序与木材颗粒混合在一起。这之所以较少优选是因为至少有时这两种共反应剂不是以固有的比例紧密地混合。一旦本发明粘合剂接触到木材，它就开始与该木材中所含的水反应。

10 该粘合剂和最终产品不含甲醛，并且该复合材料的生产成本可以与使用具有严重的甲醛排放问题的脲甲醛树脂制造的木制品的成本相竞争。该粘合剂制剂还可以在更高的含水量条件下涂敷至木材，其通过减少在压制之前所通常需要的干燥程度而节能。

15 下列实施例更进一步详细说明本发明的方法。本发明在前述公开中阐明，其实质或者范围不受这些实施例的限定。本领域技术人员容易理解在下列过程中能够使用已知的条件变化。除非另作说明，全部温度为摄氏温度，所有份数和百分比分别为重量份数和重量百分比。

实施例

下列组分被用于本发明的工作实施例中：

异氰酸酯A：多亚甲基多(苯基异氰酸酯)共混物，其具有31.5%的NCO基含量和约200 mPa. s的粘度，拜耳公司市售

20 树脂A：喷雾干燥的可溶性酚醛树脂，产自Borden Chemical Inc.，以Cascophen® W3154N名称市售

25 实施例1 - 5中用于制备包含可溶性酚醛树脂板材的步骤是相同的，只是可溶性酚醛树脂和异氰酸酯的用量不同。该步骤由两部分组成，粘合剂的制备和板材的制备。在实施例6、7和8中的板材使用相同的板材制备技术制备，只是改变了所添加的共-反应物顺序。

粘合剂的制备步骤：

30 将刨花板原料加至KitchenAid KSM90混合器的滚筒中。将异氰酸酯在5分钟内滴加，与该原料一同以该混合器的最低设置速度搅拌。将该原料和异氰酸酯进一步混合10分钟。然后将喷雾干燥的可溶性酚醛树脂在5分钟内加入，将该样品再混合10分钟。然后将样品放入其被依次放入液压机(型号PW -22, Pasadena Hydraulics, Inc. 制造)中的8英寸×8英寸金属模板中。然后将该树脂涂敷过的原料压至一英

寸半厚，并在350° F下压制4.5分钟。实施例6与实施例1-5同样进行。实施例7采用最优实施方案进行，即将该树脂混合物通过#40 U. S. 网目筛筛分，并将该木材以5-10克的增量涂敷，用手混合该原料以促进粘合剂在原料上的均匀分散。该混合物在KitchenAid混合器中以最低速再搅拌5分钟。在实施例8，首先加入可熔性酚醛树脂粉末，用手混合并随后涂敷多异氰酸酯，并将该混合物再搅拌10分钟。

采用ASTM D 1037方法：评估木材型纤维和颗粒板料的性质，检验样品的内部结合强度和厚度膨胀。

表1:

实施例	1	2	3
树脂:异氰酸酯的重量比	对比例	7:1	6:2
刨花板原料 (g) ¹	384.01	360.46	361.55
异氰酸酯A (g) ¹	7.39	3.70	7.39
树脂A (g) ¹	0	25.87	22.18
形成的总重量 (g) ¹	355.82	354.63	355.55
原料的含水量 (重量%) ²	6.02	6.01	6.33
板密度 (lb/ft ³) ³	40.67	40.28	42.3
内部结合强度 (psi) ⁴	133	110	174
厚度膨胀 (%) ⁵	18.8	14.9	12.1

10

表2:

实施例	4	5
树脂:异氰酸酯的重量比	2:2	2:3
刨花板原料 (g) ¹	377.21	372.81
异氰酸酯A (g) ¹	7.39	11.09
树脂A (g) ¹	7.39	7.39
形成的总重量 (g) ¹	356.36	355.73
原料的含水量 (重量%) ²	6.31	6.18
板密度 (lb/ft ³) ³	42.58	42.08
内部结合强度 (psi) ⁴	186	230
厚度膨胀 (%) ⁵	14.6	12.7

表3:

实施例	6	7	8
树脂:异氰酸酯 的重量比	3: 1 (先涂 敷 异 氰 酸 酯)	3: 1 (异氰 酸酯与可熔 性酚醛树脂 混合涂敷)	3: 1 (先涂敷 可溶性酚醛 树脂)
刨花板原料 (g) ¹	377.34	372.48	375.81
异氰酸酯A (g) ¹	3.71	3.71	3.71
树脂A (g) ¹	11.09	11.09	11.09
形成的总重量 (g) ¹	356.49	354.51	355.09
原料的含水量 (重量%) ²	6.35	5.80	5.92
板密度 (lb/ft ³) ³	43.15	41.65	41.54
内部结合强度 (psi) ⁴	131	236	123
厚度膨胀 (%) ⁵	17.6	14.8	22.0

对表1-3的注解:

1: 所有记录的样品重量为一系列5个样品的平均值。

2: 原料含水量按ASTM E871-82方法得到。

5 3. 板密度是从5个板的平均值获得的结果。

4. 内部结合强度或IB值, 是从2个板的平均值中获得的, 每个板切割至9个相等的部分。因此, 每个所得值是18个不同IB分析的平均值。

5. 厚度膨胀值是作为2个板分析的平均值得到的。

10 实施例2-6的比较表明本发明的应用。用该树脂混合物制备的板与采用不含可溶性酚醛树脂的异氰酸酯的对比例1相比具有优异的性能。

15 实施例7与实施例6和8的比较表明本发明的优选方法。不同于美国专利4, 209, 433采用可溶性酚醛树脂的水溶液与多异氰酸酯混合的情况, 采用固体可溶性酚醛树脂使制造存储稳定的单组分粘合剂组合物成为可能。当用于木材复合材料, 与首先涂敷多异氰酸酯并随后涂敷可溶性酚醛树脂相比(作为实施例6)或反之(作为实施例8), 混合粘合剂(实施例7)得到更好的性能。

尽管前述为了说明的目的已经详细描写了本发明, 应当理解, 这

类细节仅仅用于说明的目的，本领域技术人员在没有背离本发明的实质和范围情况下能够作出各种变化，是受到权利要求限定的。