



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105121584 B

(45)授权公告日 2017.09.26

(21)申请号 201380063217.0

(22)申请日 2013.12.03

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105121584 A

(43)申请公布日 2015.12.02

(30)优先权数据  
12195541.3 2012.12.04 EP  
61/866,103 2013.08.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.06.03

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2013/075424 2013.12.03

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/086797 EN 2014.06.12

(73)专利权人 汉高股份有限及两合公司  
地址 德国杜塞尔多夫  
专利权人 汉高知识产权控股有限责任公司

(72)发明人 C·阿门-陈 J·加布里埃尔  
F·希维齐克维斯基 P·多兰

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002  
代理人 于辉

(51)Int.Cl.  
*C09J 175/00*(2006.01)  
*C08G 18/10*(2006.01)  
*B32B 7/12*(2006.01)  
*B32B 21/13*(2006.01)  
*C09J 5/02*(2006.01)

(56)对比文件  
CN 1923937 A,2007.03.07,  
CN 1923937 A,2007.03.07,  
US 2006/0051595 A1,2006.03.09,  
US 6911239 B2,2005.06.28,

审查员 杨宇

权利要求书2页 说明书23页

(54)发明名称

用于制备木质纤维素复合材料的粘合剂体系

(57)摘要

本发明涉及用于制备木质纤维素复合材料的粘合剂体系,其包含:a)含水底漆组合物;和b)聚氨酯粘合剂组合物,其中所述含水底漆组合物包含:占所述组合物重量的0至25重量%的多元醇,所述多元醇选自水溶性多元醇、水分散性多元醇、水乳化性多元醇及其混合物,其中所述多元醇的分子量小于5000道尔顿;以及占所述组合物重量的最高达10重量%的表面活性剂,所述表面活性剂选自水溶性表面活性剂、水乳化性表面活性剂及其混合物;前提条件是所述含水底漆组合物必须包含所述多元醇或具有羟基官能度且分子量小于5000道尔顿的表面活性剂中的至少一种。

1. 用于制备木质纤维素复合材料的粘合剂体系,其包含:

a) 含水底漆组合物;和

b) 聚氨酯粘合剂组合物,

其中所述含水底漆组合物包含:

占所述组合物重量的0.01至10重量%的表面活性剂,所述表面活性剂选自水溶性表面活性剂、水乳化性表面活性剂及其混合物;和

占所述组合物重量的0.1至25重量%的多元醇,所述多元醇选自水溶性多元醇、水分散性多元醇、水乳化性多元醇及其混合物,其中所述多元醇的分子量小于5000道尔顿。

2. 根据权利要求1的粘合剂体系,其中所述含水底漆组合物包含:

占所述组合物重量的最高达5重量%的表面活性剂,所述表面活性剂选自水溶性表面活性剂、水乳化性表面活性剂及其混合物;和

占所述组合物重量的最高达20重量%的多元醇,所述多元醇选自水溶性多元醇、水分散性多元醇、水乳化性多元醇及其混合物。

3. 根据权利要求1或权利要求2的粘合剂体系,其中所述底漆组合物包含占所述组合物重量的至少80重量%的水。

4. 根据权利要求1或2的粘合剂体系,其中所述底漆组合物还包含占所述组合物重量的最高达10重量%的共溶剂。

5. 根据权利要求1或2的粘合剂体系,其中所述底漆组合物中的所述表面活性剂选自:硅氧烷类表面活性剂;烷基多糖苷;烷氧基化脂肪酸;烷氧基化醇;烷基磺基琥珀酸酯;炔二醇;以及其混合物。

6. 根据权利要求1或2的粘合剂体系,其中所述底漆组合物中的所述表面活性剂选自数均分子量(Mn)为400至25000的表面活性剂,所述数均分子量通过以聚苯乙烯为标准品的凝胶渗透色谱法测定。

7. 根据权利要求1或2的粘合剂体系,其中所述底漆组合物中的所述多元醇包括至少一种双官能或多官能羟基或聚合的化合物,其在120℃稳定并且分子量小于2000道尔顿。

8. 根据权利要求1或2的粘合剂体系,其中所述底漆组合物中的所述多元醇特征在于其亲水亲油平衡值(HLB)为至少10。

9. 根据权利要求1或2的粘合剂体系,其中所述底漆组合物的pH在6至8的范围内。

10. 根据权利要求1或2的粘合剂体系,其中所述聚氨酯粘合剂组合物为可湿固化的、单组分聚氨酯粘合剂组合物。

11. 根据权利要求10的粘合剂体系,其中所述单组分聚氨酯粘合剂组合物包含:

具有游离NCO基团的预聚物,所述预聚物可由至少一种含有可与异氰酸酯反应的化合物的组分A与至少一种含有异氰酸酯的组分B获得;

0至40重量%的填料;

0至20重量%的常规添加剂和助剂;以及

0至20重量%的活化剂。

12. 根据权利要求11的粘合剂体系,其中所述具有游离NCO基团的预聚物的特征为:

i) 基于所述预聚物,NCO含量为5至30重量%;

ii) 官能度为2.2至3;以及

iii) 在20℃下的粘度为300至35,000mPa.s。

13. 制备木质纤维素粘结的物品的的方法,所述方法包括以下步骤:

(a) 提供至少两个木质纤维素表面;

(b) 提供如权利要求1至12任一项所限定的粘合剂体系;

(c) 将所述粘合剂体系施用至所述木质纤维素表面中的至少一个表面的至少一个部分;和

(d) 将所述至少一个木质纤维素表面与另一个木质纤维素表面在适于在两者间形成粘合剂粘接的条件下接触。

14. 根据权利要求13的方法,其中所述施用所述粘合剂体系的步骤c) 包括:

将底漆组合物施用至所述木质纤维素表面中的至少一个表面的至少一个部分;以及

在1至15分钟的时间后,将所述聚氨酯粘合剂组合物施用至所述一个或多个木质纤维素表面的所述一个或多个部分。

15. 粘合剂粘结的木质纤维素物品,其通过权利要求13或权利要求14中限定的方法获得。

16. 根据权利要求15的木质纤维素物品,其符合欧洲标准EN 391:2001和/或加拿大标准协会(CSA)标准112.9的要求。

17. 根据权利要求15的木质纤维素物品,其包含乙酰化的木材。

18. 根据权利要求15或权利要求17的木质纤维素物品,其符合ASTM D2559的要求。

## 用于制备木质纤维素复合材料的粘合剂体系

### 技术领域

[0001] 本申请涉及适合制备木质纤维素复合材料的粘合剂体系。更具体而言,本申请涉及包含底漆组合物的粘合剂体系,其中先用所述底漆组合物处理木质纤维素基材的表面,然后将聚氨酯粘合剂组合物施用到所述木质纤维素基材的表面上。

### 背景技术

[0002] 用于木材结构目的的粘合剂的耐久性由例如,美国国家标准学会(American National Standards Institute,ANSI)、美国材料试验协会(American Society for Testing Materials,ASTM)和加拿大标准协会(Canadian Standards Association,CSA)严格管理。如果聚氨酯粘合剂意欲用作结构木材产品中的粘合剂,那么其必须符合这些管理标准。

[0003] C.B.Vick和E.A.Okkonen在Strength and Durability of One-Part Polyurethane Adhesive Bonds to Wood,Forest Products Journal,48(11-12),1999,第71-76页中示出了,虽然聚氨酯粘合剂对木材的干粘合强度(dry adhesion strength)可与其它粘合剂化学物质媲美,但是木材在湿气暴露后的破坏水平往往并不令人满意。鉴于所述木材破坏水平是特别包含在加拿大标准协会规范(Norm)CSA 112.9中的对意欲用于室外暴露的结构木材粘合剂的一个重要要求,最近的研究已经着重于改善聚氨酯粘合剂的湿粘合强度(wet adhesion strength)。

[0004] Custodio等人在“A Review of Adhesion Promotion Techniques for Solid Timber Substrates”,The Journal of Adhesion 84,2008,第502-529页中提出了许多用于木材部件的粘合改善技术,包括例如电晕放电和火焰处理。然而,出于实际、安全和环境原因,许多作者已经开始关注于使用底漆,其中先用所述底漆处理木材表面,然后将粘合剂组合物施用到所述木材表面上。

[0005] 公开号为W003/093385的国际专利申请(亨斯迈国际有限责任公司(Huntsman International LLC))公开了任选地使用表面处理溶液用于改善单组分(1K)聚氨酯粘合剂在南方黄松(Southern Yellow Pine)和花旗松(Douglas Fir)上的粘合性。这些表面处理溶液可以包含:含0.05至10重量%的或者尿素、聚乙烯醇、十二烷基苯磺酸盐,或者乙烯与乙酸乙烯酯的共聚物的水溶液。虽然该文献发现了尿素溶液在南方黄松上具有良好的结果(符合ASTM D2559关于木材分层所设立的规范),但是这些溶液在花旗松上并不有效。另外,该文献教导了对已施用了所述表面处理溶液的木材必须首先刨平和砂磨;如果没有砂磨步骤,所述水溶液不会将聚氨酯粘合强度提高到通过ASTM D2559的湿暴露要求所需的程度。注意到砂磨在工厂规模上并不经常进行,并且其也不是关于结构木材产品的官方规范所容许的。

[0006] 第5,543,487号美国专利(Vick等人)公开了一种包含基于甲醛的、羟甲基化的间苯二酚作为有效成分的羟甲基化间苯二酚偶联剂,其能够使商购的热固性粘合剂(例如双酚A环氧、苯酚-间苯二酚-甲醛、乳液聚合物异氰酸酯、苯酚-甲醛以及间苯二酚-甲醛)形成

与各种未经处理的和经防腐处理的木材的粘结。为形成偶联剂,使甲醛和间苯二酚在弱碱性条件下于65°与85°F之间的温度下原位反应4到6个小时,然后再将其以150g/m<sup>2</sup>的极高涂布率施用到木材表面。该文献的粘结过程总共要花费大约数天,而这对于生产工厂中的经济应用来说太慢。此外,反应物甲醛是一种已知的人体致癌物质,使用它必须进行昂贵的预防性工厂建造。

[0007] 公开号为W02007/095670的国际专利申请(澳大利亚联邦科工研究组织(Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation))涉及一种包含聚胺且pH为至少11.5的含水底漆组合物,其中所述聚胺优选为分子量在500至3百万之间的聚乙烯亚胺。该文献还涉及一种改善木材与涂层(例如静电涂层)间的粘结的方法以及使用所述底漆组合物的粘合剂。在该文献的可行实施方案中,在施用底漆之前需要对木材试样进行砂磨:出于上述原因,在这里或许有更多的原因,这是有问题的;因为所述砂磨为两步砂磨法,所述两步砂磨法由首先使用粗糙的80粒度(grit)砂纸的粗砂磨和接着用150粒度砂纸的细砂磨组成。另外,虽然含有底漆的样品的干拉伸强度得到了明显改善,但是该引文没有报告结构用途标准所需的关于湿粘合强度、分层或耐热性的任何结果。

[0008] 因此,仍然需要开发这样一种底漆组合物,所述底漆组合物可用于提高粘合强度,尤其是在没有前文所提及的现有技术缺点的粘合剂体系中的多异氰酸酯粘合剂组合物的湿粘合强度。

## 发明内容

[0009] 在本发明的第一方面中,提供了一种用于制备木质纤维素复合材料的粘合剂体系,其包含:

[0010] a) 含水底漆组合物;和

[0011] b) 聚氨酯粘合剂组合物,

[0012] 其中所述含水底漆组合物包含:

[0013] 占所述组合物重量的最高达10重量%的表面活性剂,所述表面活性剂选自水溶性表面活性剂、水乳化性表面活性剂及其混合物;和

[0014] 占所述组合物重量的0至25重量%的多元醇,所述多元醇选自水溶性多元醇、水分散性多元醇、水乳化性多元醇及其混合物,其中所述多元醇的分子量小于5000道尔顿,

[0015] 前提条件是所述含水底漆组合物必须包含所述多元醇或具有羟基官能度且分子量小于5000道尔顿的表面活性剂中的至少一种。

[0016] 在该粘合剂体系的一个具体实施方案中,所述含水底漆组合物包含:占所述组合物重量的最高达5重量%、优选最高达1重量%的表面活性剂,所述表面活性剂选自水溶性表面活性剂、水乳化性表面活性剂及其混合物;和占所述组合物重量的最高达20重量%、优选最高达5重量%的多元醇,所述多元醇选自水溶性多元醇、水分散性多元醇、水乳化性多元醇及其混合物。

[0017] 在所述粘合剂体系的另一个独立的实施方案中,所述聚氨酯粘合剂组合物为可湿固化的、单组分聚氨酯粘合剂组合物。该单组分聚氨酯粘合剂组合物应该优选地包含:至少一种具有游离NCO基团的预聚物,所述预聚物可由至少一种含有可与异氰酸酯反应的化合物的组分A与至少一种含有异氰酸酯的组分B获得;0至40重量%、优选0.1至30重量%的填

料;0至20重量%的常规添加剂和助剂;以及0至20重量%的活化剂。

[0018] 值得注意的是在这样一种粘合剂体系中已经获得了良好的结果,在所述粘合剂体系中,在施用含水底漆组合物之后施用的单组分聚氨酯粘合剂组合物包含至少一种具有游离NCO基团的预聚物,所述预聚物的特征为:i)基于所述预聚物,NCO的含量为5至30重量%、优选10至25重量%;ii)官能度为2.0至3、优选2.2至2.9;iii)在20℃下的粘度为300至35,000mPa.s、优选1000至10,000mPa.s。

[0019] 可以想到,所述粘合剂组合物可以含有一种以上预聚物。虽然第二预聚物或其它预聚物不需要符合上述表征性特征i)至iii),但是优选的是预聚物的平均特性要满足这些特征。最佳地,所包含的每种预聚物均应满足这些特征。

[0020] 根据本发明的第二方面,提供了一种制备木质纤维素粘结的物品的方法,所述方法包括以下步骤:

[0021] (a) 提供至少两个木质纤维素表面;

[0022] (b) 提供如上文限定的粘合剂体系;

[0023] (c) 将所述粘合剂体系施用至所述木质纤维素表面中的至少一个表面的至少一个部分;和

[0024] (d) 将所述至少一个木质纤维素表面与另一个木质纤维素表面在适于在两者间形成粘合剂粘接的条件下接触。

[0025] 在该方法的一个具体实施方案中,其步骤c)包括:将所述底漆组合物施用至所述木质纤维素表面中的至少一个表面的至少一个部分;以及在最高达15分钟、优选1至5分钟的时间后,将所述聚氨酯粘合剂组合物施用至所述一个或多个木质纤维素表面的所述一个或多个部分。

[0026] 将底漆组合物施用至木质纤维素表面的作用为改善随后施用的聚氨酯粘合剂组合物的粘合强度,特别是湿粘合强度。这能够使通过上文限定的方法而获得的木质纤维素物品符合对结构木材产品所设立的标准。尤其是,所述木质纤维素物品可符合或高于欧洲标准(European Standard)EN391:2001、加拿大标准协会(CSA)标准112.9和/或美国材料试验协会(ASTM)D2259的要求。

[0027] 在本发明的另一个方面中提供了一种含水组合物作为用于木质纤维素材料的粘合剂体系中底漆的用途,所述含水组合物包含:i)占所述组合物重量的0至25重量%的多元醇,所述多元醇选自水溶性多元醇、水分散性多元醇、水乳化性多元醇及其混合物;ii)占所述组合物重量的最高达10重量%的表面活性剂,所述表面活性剂选自水溶性表面活性剂、水乳化性表面活性剂及其混合物,前提条件是所述含水组合物必须包含所述多元醇或具有羟基官能度且分子量小于5000道尔顿的表面活性剂中的至少一种。所选的水溶性、水乳化性或水分散性多元醇的分子量应小于5000道尔顿。

[0028] 定义

[0029] 如本文中所使用的EN 391是指标题为“Glued laminated timber—Delamination test of glue lines”的欧洲标准EN 391:2001。

[0030] 如本文中所使用的CSA 112.9是指标题为“Standard Specification for Evaluation of Adhesives for Structural Wood Products(Exterior Exposure)”的加拿大标准协会(CSA)标准112.9。

[0031] 如本文中所使用的ASTM D2559是指标题为“Standard Specification for Adhesives for Structural Laminated Wood Products for Use Under Exterior (Wet Use) Exposure Conditions”的美国材料试验协会ASTM标准D2559-04。

[0032] 如本文中所使用的ASTM D5751是指标题为“Standard Specification for Adhesives Used for Laminate Joints in Nonstructural Lumber Products”的美国材料试验协会ASTM标准D5751-99 (2012)。

[0033] 如本文中所使用的ANSI 405-2008是指标题为“Standard for Adhesives for Use in Structural Glued Laminated Timber”的美国国家标准学会ANSI标准405-2008。

[0034] 本文中所述的HLB是指HLB的计算值。这些值是根据W.C.Griffin“Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants,”*Journal of the Society of Cosmetic Chemists* 5 (1954) :249的方法学计算出来的。对于混合组分,HLB值为各组分HLB值的加权平均数。

[0035] 如本文中所使用的“活性氢部分”是指含有氢原子的部分,所述氢原子由于其在分子中的位置,根据Wohler在*Journal of the American Chemical Society*, Vol.49, 第3181页 (1927) 中描述的Zerewitnoff Test, 显示出显著的活性。

[0036] 如本文中所使用的术语“表面活性剂”意为这样一种化合物,所述化合物或者当溶解在液体中时降低了所述液体的表面张力,或者降低了两种液体之间的界面张力,或者降低了一种液体与一种固体之间的表面张力。更通常地,本文中所使用的术语“表面活性剂”指这样一种化合物,所述化合物当溶解在水中时降低了所述水的表面张力。

[0037] 除非另有说明,本文中对低聚物、多聚物和共聚物所使用的术语分子量是指重均分子量(Mw),其根据在*Colloids and Surfaces A. Physico Chemical & Engineering Aspects*, Vol.162, 2000, 第107-121页中找到的方案使用凝胶渗透色谱法来确定。

[0038] 如本文中使用的术语“多元醇”应包括二醇和更高官能度的羟基化合物。

[0039] 本文中给出的羟基(OH)值根据日本工业标准(Japan Industrial Standard, JIS) K-1557, 6.4测定。

[0040] 本文中给出的异氰酸酯含量值根据EN ISO 11909测定。

[0041] 本文中所述的粘合剂组合物的粘度以及预聚物的粘度根据以下方法确定:使用型号为RVT的布氏粘度计、在20℃且50%相对湿度(RH)的标准条件下测定。粘度计使用粘度已知的硅油校准,所述硅油的粘度在5,000cps至50,000cps之间变化。使用连接至所述粘度计的一组RV转子进行校准。使用6号转子在20转每分钟的速度下持续1分钟直到粘度计平衡来测定预聚物。然后使用所述校准计算对应于平衡读数的粘度。

[0042] 如本文中使用的术语“木质纤维素材料”意欲表示一种木质材料,包括但不限于:木板;经过化学处理的木板,如乙酰化木板;胶合板(wood veneer);木纤维;木条(wood strips);木刨花(wood flakes);木颗粒(wood particles);粉碎的农业废弃物,如稻壳、甘蔗渣(baggasse)和草杆(straw);其他木基复合材料;及其组合。

### 具体实施方式

[0043] 现将结合若干更详细的实施方案描述本发明。

[0044] 底漆组合物

[0045] 本发明的含水底漆组合物包含：

[0046] 占所述组合物重量的最高达10重量%的表面活性剂，所述表面活性剂选自水溶性表面活性剂、水乳化性表面活性剂及其混合物；和

[0047] 占所述组合物重量的0至25重量%的多元醇，所述多元醇选自水溶性多元醇、水分散性多元醇、水乳化性多元醇及其混合物，其中所述多元醇的分子量小于5000道尔顿，

[0048] 前提条件是所述组合物必须包含所述多元醇或具有羟基官能度且分子量小于5000道尔顿的表面活性剂中的至少一种。

[0049] 当然，应当认识到某些表面活性剂可以具有羟基官能度。因此，所述底漆组合物可以由一种或多种具有羟基官能度的表面活性剂的水溶液或乳液构成，并且在所述表面活性剂中至少一种表面活性剂的分子量必须小于5000道尔顿。

[0050] 或者，所述底漆组合物可以包含多元醇与至少一种表面活性剂的结合，所述表面活性剂可以具有或者可以不具有羟基官能度，并且其可以具有或者可以不具有小于5000道尔顿的分子量。在本实施方案中，所述含水底漆组合物可以包含：

[0051] 占所述组合物重量的最高达5重量%、优选最高达1重量%的表面活性剂，所述表面活性剂选自水溶性表面活性剂、水乳化性表面活性剂及其混合物；和

[0052] 占所述组合物重量的最高达20重量%、优选最高达5重量%的多元醇，所述多元醇选自水溶性多元醇、水分散性多元醇、水乳化性多元醇及其混合物。

[0053] 所述底漆组合物通常包含占所述组合物重量的至少80重量%、更通常地至少90重量%的水。所述水可为自来水、去离子水、脱矿质水或其混合物。

[0054] 本发明的底漆组合物可以任选地包含最高达10重量%（基于所述组合物的总重量计）的共溶剂。该共溶剂应起到使其向其施用所述组合物的木材基材的天然纹理（natural grain）的隆起缩小的作用；在没有共溶剂的情况下，所施用的组合物中极高的水含量可促进这样的纹理隆起。重要的是，所选的共溶剂应当与所述组合物中存在的表面活性剂不反应。合适的共溶剂包括2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇一异丁酯（texanol）和甲氧基丙氧基丙醇（Solvenon DPM）。

[0055] 虽然不严格排除使用酸或碱试剂，但是所述底漆组合物的pH应不会造成木材的酸损坏，不会使木材褪色（如已知强碱性组合物会使木材褪色的那样），并且不会腐蚀在木材建筑业中使用的钉子、螺栓或金属紧固件。实际上，所述底漆组合物的pH通常应在6至8的范围内，优选在6.5至7.5的范围内。

[0056] 所述含水底漆组合物通过简单混合各种组分来配制。可在将所述组合物施用到基材表面之前很久进行该混合；由此，可将所述含水组合物以制备好的、单组分溶液形式施用到基材表面。在一个替代的实施方案中，含水组合物可在其快要与基材表面接触时或在接触期间于漂洗流中制备。例如，可将一定量的表面活性剂和/或多元醇注入水（任选地和共溶剂）的连续流中以形成含水底漆组合物。

[0057] 表面活性剂

[0058] 所述底漆组合物包含最高达10重量%、通常最高达5重量%、优选0.01至1重量%的表面活性剂，所述表面活性剂选自水溶性表面活性剂、水乳化性表面活性剂及其混合物。

[0059] 不意欲对所述表面活性剂的选择进行限制：例如，表面活性剂可以含有或可以不含含有可与异氰酸酯部分反应的官能团。虽然更通常地表面活性剂的数均分子量（Mn）为400



至25000或5000,但是所述表面活性剂的数均分子量(Mn)可以为最高达100,000g/mol,其中所述数均分子量(Mn)通过以聚苯乙烯为标准品的凝胶渗透色谱法测定。满足条件(例如这些条件)的表面活性剂可从例如Surfactants and Interfacial Phenomena,第二版, M.J.Rosen,1989,John Wiley and Sons,Inc.,New York,第1-32页中找到,其全部公开内容通过援引加入的方式纳入本文。

[0060] 本发明的表面活性剂通常选自:硅氧烷类表面活性剂;烷基多糖苷,包括烷基多糖;烷氧基化脂肪酸;烷氧基化醇;烷基磺基琥珀酸酯(alkylsufosuccinates);炔二醇;以及其混合物。优选地,所述表面活性剂选自烷基磺基琥珀酸酯;烷基多糖苷;烷氧基化醇;炔二醇(acetylinic diols);及其混合物。

[0061] 合适的硅氧烷类表面活性剂包括可与含水体系相容的硅表面活性剂。所述表面活性剂包括但不限于硅氧烷聚氧化烯共聚物、有机硅氧烷-聚醚共聚物表面活性剂等。在某些实施方案中,优选的硅氧烷类表面活性剂包括购自BYK Chemie GmbH的BYK®表面活性剂以及购自赢创工业股份有限公司(Evonik Industries)的Tego®表面活性剂,其中可特别指出的是BYK®347和348以及Tego®Wet 280和Wet 265。其它硅表面活性剂可在例如Hill(1999)Silicon Surfactants,Marcel Decker,New York中找到。

[0062] 正如所指出的,底漆组合物可以含有一种或多种烷基多糖苷表面活性剂,其可以优选地具有天然来源的烷基取代基,例如椰子油脂肪醇(coconut fatty alcohol)、或天然脂肪醇的蒸馏馏分。合适的烷基多糖苷表面活性剂(包括烷基多糖)特别公开于第5,776,872号(Giret等人);第5,883,059号(Furman等人);第5,883,062号(Addison等人);以及第4,565,647号(Llenado)美国专利中。示例性的市售可得烷基多糖苷表面活性剂包括:购自陶氏化学公司(Dow Chemical Company)的Triton®CG110;购自阿克苏诺贝尔(Akzo Nobel)的AG6202®;和购自亨斯迈公司(Huntsman Corporation)的Alkadet 15®。

[0063] 烷基磺基琥珀酸酯表面活性剂化合物是公知的并且包括磺基琥珀酸单酯的盐、磺基琥珀酸二酯的盐——其各自可以任选地被烷氧基化——以及其混合物。示例性的磺基琥珀酸酯表面活性剂化合物包括磺基琥珀酸单辛酯二钠、磺基琥珀酸二辛酯钠、磺基琥珀酸月桂酯二钠、月桂醇聚醚磺基琥珀酸酯二钠(disodium laureth sulfosuccinate)、月桂亚酰胺(laurimide,MEA)磺基琥珀酸酯二钠、单烷基苯基醚磺基琥珀酸酯二钠及其混合物。

[0064] 烷氧基化脂肪酸表面活性剂在本领域中也是公知的。通常,所述烷氧基化脂肪酸表面活性剂的脂肪酸部分源自饱和的或不饱和的单或二脂肪酸,通常为C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>脂肪酸,例如月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、山萘酸、芥酸。所述酸可以源自植物油,例如妥尔油、菜籽油、芥花油(canola oil)、大豆油、椰子油、蓖麻油、玉米油、橄榄油、葵花油、棉籽油、棕榈油、花生油、芝麻油、红花油、亚麻油(linseed oil)、亚麻籽油(flax seed oil)、棕榈仁油及其混合物。用2至20摩尔、更通常5至20摩尔的C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>环氧烷烃(更通常环氧乙烷)对这些脂肪酸进行烷氧基化。

[0065] 适合用于本发明中的烷氧基化醇表面活性剂化合物包括但不限于乙氧基化(15)十三烷醇、乙氧基化(7)月桂醇、乙氧基化(20)油醇、乙氧基化(15)硬脂醇及其混合物。

[0066] 炔二醇类表面活性剂是可以为含有在炔基间隔物(spacer)末端的疏水基团和挂有(hang off)羟基基团的亲水和/或疏水醚的炔二醇的表面活性剂。炔二醇类表面活性剂

的实例包括2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇(TMDD)、2,5,8,11-四甲基-6-十二炔-5,8-二醇、其衍生物及其混合物。有价值的市售可得炔二醇类表面活性剂的实例包括购自Air Products&Chemicals的Dynol系列(例如Dynol 604)和Surfynol系列。

[0067] 根据本发明的一个优选实施方案,底漆组合物中的表面活性剂为烷基磺基琥珀酸酯与炔二醇的混合物,例如可以商品名Surfynol PSA-336购自Air Products&Chemicals的混合物。

#### [0068] 多元醇

[0069] 所述底漆组合物包含最高达25重量%、通常最高达20重量%、优选0.1至5重量%的多元醇,所述多元醇选自水溶性多元醇、水分散性多元醇、水乳化性多元醇及其混合物。水溶性、水分散性或水乳化性多元醇为分子量小于5000道尔顿、优选小于2000道尔顿的双官能或多官能羟基或聚合的化合物。通常,所选的多元醇在最高达120°C的温度下是稳定的。另外,在一个优选的实施方案中,多元醇的特征为其如下文Griffin所定义的亲水亲油平衡值(HLB)为至少10,例如12以上。

[0070] 合适的多元醇的非排他性实例包括乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、一缩二丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇(1,4-butanediol或tetramethylene glycol)、2,3-丁二醇、1,4-己二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、己二醇、季戊四醇、一缩二季戊四醇(dispentaerythritol)和三羟甲基丙烷(trimethylol propane)。

[0071] 多元醇可以同样地包括具有下式的聚亚烷基二醇: $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 或 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ,其中n为2至30、或者更通常2至25的正整数。还可以提及脂肪酸——例如月桂酸、棕榈酸、硬脂酸和肉豆蔻酸——的乙二醇酯的使用。

[0072] 也不排除胺多元醇的使用。所述胺多元醇包括低分子量多元醇,例如二乙醇胺、三乙醇胺和N-甲基-N,N'-二乙醇胺;而且也包括通过氨基化合物(例如乙二胺、1,3-丙二胺和1,6-己二胺)与环氧烷烃(例如1,2-环氧丙烷(PO)和环氧乙烷(EO))的加成反应获得的胺多元醇。

[0073] 在本发明的另一个实施方案中,多元醇包括单糖,所述单糖为甘油(具有三个羟基基团的三羟基单糖(trihydric monosaccharide))、糖醇(具有三个以上羟基基团)和寡糖。在还有一个实施方案中,多元醇可以为单糖和寡糖的酸、酸式盐、脂肪酸(烷基糖苷)、以及醇、烷基和胺衍生物(葡基胺)。

[0074] 落入这些定义的多元醇的具体实例包括但不限于甘露糖醇、山梨糖醇、木糖醇、甘油、葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖、塔格糖、阿洛酮糖、半乳糖、木糖、阿洛糖、核糖、阿拉伯糖、鼠李糖、甘露糖、阿卓糖、吡喃核糖、吡喃阿拉伯糖(arabinopyranose)、吡喃葡萄糖、吡喃古洛糖、吡喃半乳糖、吡喃阿洛酮糖、呋喃阿洛糖(allofuranose)、呋喃古洛糖、呋喃半乳糖、葡糖胺、软骨糖胺、半乳糖胺、乙基己糖葡糖苷(ethyl-hexo glucoside)、甲基己糖葡糖苷(methyl-hexo glucoside)、醛糖二酸、醛糖二酸钠、葡萄糖二酸、葡萄糖二酸钠、葡萄糖酸、葡萄糖酸钠、葡庚糖酸、葡庚糖酸钠、及其混合物。应当理解这些相对简单的多元醇的衍生物也可以用于本发明的方法和组合物中。合适的衍生物包括但不限于这些糖的酸、酸式盐、醇、烷基和胺衍生物,以及多元醇和/或其衍生物的混合物。合适的衍生物的具体实例包括但不限于烷基葡糖苷、烷基多糖苷、烷基葡糖酰胺(glucosamide)、烷基葡糖胺、烷基脱水山梨糖醇、烷基山梨糖醇、烷基吡喃葡萄糖苷、烷基麦芽糖苷、烷基甘油及其混合物。

[0075] 可用于本发明中的示例性的商购多元醇包括：购自Croda International的Tween™ 20、Tween™ 81和Synperonic™ T-304及T-701；购自Seppic的Simulsol™ ADM 21；购自BASF AG的Quadrol™ L；以及购自Air Products and Chemicals Incorporated的Surfynol™ PSA-336。

[0076] 单组分聚氨酯组合物

[0077] 在本发明粘合剂体系的一个优选的实施方案中，使用包含具有游离NCO基团的预聚物的单组分聚氨酯粘合剂组合物。更特别地，所述单组分聚氨酯粘合剂组合物应当包含：

[0078] 具有游离NCO基团的预聚物，所述预聚物可由至少一种含有可与异氰酸酯反应的化合物的组分A与至少一种含有异氰酸酯的组分B反应获得；

[0079] 0至40重量%、优选0.1至30重量%的填料；

[0080] 0至20重量%的常规添加剂和助剂；和

[0081] 0至20重量%的活化剂。

[0082] 所述预聚物的平均异氰酸酯官能度 (average isocyanate functionality) 应足够使可在固化时制备交联聚氨酯但又不宜高得以致于所述聚合物不稳定。在本文中的稳定是指所述预聚物或由所述预聚物制备的粘合剂组合物在室温下具有至少2个月的贮存期，因为在此期间其不表现出粘度的增加，而粘度的增加会阻碍其施用或使用。优选地，所述预聚物或其制备的粘合剂组合物在所述期间的粘度增量不多于约50%。

[0083] 一般而言，预聚物的平均异氰酸酯官能度为至少约2.2，优选为至少约2.4；当低于约2.2时，在预聚物交联时获得的粘合剂往往太软或弹性太大，并且在一些情况下，经固化的粘合剂的强度受到损害。另外，预聚物的平均异氰酸酯官能度通常为3.2以下，更优选2.9以下；当平均异氰酸酯官能度高于3.2时，预聚物和由预聚物制备的粘合剂可能显示出不可接受的稳定性。

[0084] 预聚物还可以通过其NCO含量来表征，所述NCO含量的水平应有助于由预聚物制备的粘合剂在60分钟后具有可接受的强度并有助于预聚物的稳定性。NCO异氰酸酯含量通常在预聚物的5至30重量%、优选10至25重量%、更优选15至25重量%的范围内。当所述含量在5重量%以上时，由预聚物制备的粘合剂组合物可能显示出对于预期用途来说太低的在60分钟后的搭接剪切强度，并且由预聚物制备的粘合剂组合物在固化期间可能发生一些起泡；当所述异氰酸酯含量低于约5重量%时，预聚物可显示出不稳定性，例如在1至3天内胶凝。

[0085] 预聚物所具有的粘度应有助于配制具有良好初始强度 (green strength) 的稳定的、可泵送的、非胶凝的粘合剂组合物。就这点而言，预聚物的粘度通常应为300至35,000mPa.s，优选10,000至30,000mPa.s，更优选1,000至10,000mPa.s。当然，粘合剂组合物的粘度可用填料调节，但是这些填料不能对最终粘合剂的初始强度作出贡献。

[0086] 总的来说，预聚物的特征应当优选地在于：i) 基于所述预聚物，NCO含量为5至30重量%、优选10至25重量%；ii) 官能度为2.2至3.2、优选2.2或2.4至2.9；以及iii) 在20℃下的粘度为300至35,000mPa.s、优选10,000至10,000mPa.s。通过使用已知的市售可得预聚物可得到这些特性。或者，组分A和B可以在使形成的预聚物获得这些特性的条件和比例下反应。

[0087] 用于制备预聚物中的多异氰酸酯 (B) 包括任何脂族、脂环族、芳脂族、杂环或芳族

多异氰酸酯或者其混合物,上述物质具有的平均异氰酸酯官能度为至少约2.0并且其当量重量(equivalent weight)为至少约80。多异氰酸酯的异氰酸酯官能度更通常地为约2.2至4.0,例如2.3至3.5。虽然可以使用大于4.0的官能度,但是它们的使用可能会造成过度交联,从而导致粘合剂组合物过于粘滞而不能容易地处理和施用;另外,由于放出二氧化碳气体,固化的粘合剂可能太脆并造成起泡。多异氰酸酯的当量重量通常为100至300,优选110至250,更优选120至200。

[0088] 如果需要,可以通过通常已知的方法(例如记载于第889,050号英国专利中的)对多异氰酸酯缩二脲化(biuretized)且/或异氰尿酸化。

[0089] 合适的多异氰酸酯的实例包括但不限于:亚乙基二异氰酸酯、1,4-四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、HDI的缩二脲或三聚体、1,12-十二烷二异氰酸酯、环丁烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,3-和1,4-二异氰酸酯及这些异构体的混合物;1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸基甲基环己烷、2,4-和2,6-六氢甲代亚苯基二异氰酸酯及这些异构体的混合物;六氢1,3-和/或1,4-亚苯基二异氰酸酯、全氢-2,5'-和/或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、2,4-和2,6-甲代亚苯基二异氰酸酯及这些异构体的混合物;二苯基甲烷-2,4'-和/或4,4'-二异氰酸酯(MDI)、亚萘基-1,5-二异氰酸酯、三苯基甲烷-4,4',4'-三异氰酸酯;以及通过苯胺与甲醛发生缩合接着进行光气化(例如,在第874,430和848,671号英国专利中描述的)而获得的那类聚苯基聚亚甲基多异氰酸酯。

[0090] 包含酯、脲、脲基甲酸酯、碳二亚胺、脲二酮(uretdione)和/或氨基甲酸酯基团的二和/或多异氰酸酯也可用于本发明的方法中。

[0091] 在一个实施方案中,二苯基甲烷二异氰酸酯(亚甲基二苯基二异氰酸酯,MDI)以聚合的或单体的MDI的形式用于预聚物的制备。优选地,该MDI为单体形式,特别优选的或者是4,4'-MDI或者是2,4'-MDI与4,4'-MDI的混合物。

[0092] 如在本文中使用的术语异氰酸酯反应性化合物(A)包括水和任何具有平均一个以上、优选2至4个异氰酸酯反应性部分的有机化合物。它们通常为亚氨基官能化合物或含有活性氢部分的化合物。合适的亚氨基官能化合物为每分子具有至少一个末端亚氨基基团的那些,例如在第4,910,279号美国专利中描述的那些,该专利的全部公开内容通过援引加入的方式纳入本文中。活性氢部分的实例为-COOH、-OH、-NH<sub>2</sub>、-NH-、-CONH<sub>2</sub>、-SH和-CONH,并且通常含有活性氢的化合物包括多元醇、多胺、聚硫醇、多酸及含有至少一个噁唑烷部分的化合物。

[0093] 用于本发明中的优选的异氰酸酯反应性化合物为多元醇,尤其是具有2至4个异氰酸酯反应性羟基部分的多元醇。多元醇可以为,例如,一种或多种二醇以及一种或多种三醇的混合物。所述多元醇可以包括聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚(碳酸亚烃酯)多元醇、含有羟基的聚硫醚、聚合物多元醇及其混合物。多羟基化合物的羟基数通常为20至850mg KOH/g,优选25至500mg KOH/g。

[0094] 虽然低分子量——例如60至400或300——的二醇和三醇可以与异氰酸酯反应,但是这些多元醇更典型地被用作含有一种或多种其它活性氢化合物的反应混合物中的起始分子、扩链剂和/或交联剂。就这一点而言,可以提及的是:具有2至14个、优选4至10个碳原子的脂族、脂环族和/或芳脂族二醇,例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇,邻、间和对-二羟基环己烷,二甘醇、一缩二丙二醇、双(2-羟乙基)氢醌;和三醇,

例如1,2,4-和1,3,5-三羟基环己烷、甘油和三羟甲基丙烷。

[0095] 聚醚多元醇是本领域中公知的,包括聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氧丁烯和聚四亚甲基醚二醇和三元醇。聚醚多元醇通常可以具有400至10000、例如1000至7000的分子量,其可以通过在含有活性氢的引发剂化合物的存在下聚合环氧烷烃制备,例如,如在第4,269,9945号、第4,218,543号和第4,374,210号美国专利中所描述的。环氧烷烃单体通常选自:环氧乙烷;1,2-环氧丙烷;环氧丁烷;氧化苯乙烯;表氯醇;表溴醇;及其混合物。活性氢引发剂又通常选自水、乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、己三醇、山梨糖醇、蔗糖、对苯二酚、间苯二酚、邻苯二酚、双酚、酚醛清漆树脂、磷酸、胺及其混合物。可用于制备本发明聚氨酯预聚物的聚醚多元醇的良好实例为环氧乙烷封端的多元醇,其通过使甘油与1,2-环氧丙烷反应、随后使产物与环氧乙烷反应制备。

[0096] 如本领域中已知的,聚酯多元醇可以通过使聚羧酸或其酸酐与多羟基醇反应制备。合适的聚羧酸的实例包括琥珀酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、马来酸、偏苯三酸、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、马来酸酐、戊二酸酐、富马酸及其混合物。可用于制备聚酯多元醇中的多羟基醇的实例包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、对环己二醇、甘露醇、山梨糖醇、甲基糖苷、二甘醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇,及其混合物。对于本发明,可用的聚酯多元醇通常具有1200至3000的分子量。

[0097] 不排除胺多元醇用作活性氢部分的用途。所述胺多元醇包括低分子量多元醇,例如二乙醇胺、三乙醇胺和N-甲基-N,N'-二乙醇胺;而且还包括通过氨基化合物(例如乙二胺、1,3-丙二胺和1,6-己二胺)与环氧烷烃(例如1,2-环氧丙烷(PO)和环氧乙烷(EO))的加成反应获得的胺多元醇。作为合适的胺多元醇,或者具体的乙二胺引发的多元醇的实例,可以提及的是商品名为Synerponic™ T牌多元醇和Synerponic™ V304多元醇(购自Croda International)。

[0098] 可用作活性氢部分(A)的聚合物多元醇包括如特别在第4,390,645号、第4,463,107号、第4,148,840号和第4,574,137号美国专利中描述的在连续多元醇相中的乙烯基单体共聚物的分散物。还可用的是苯乙烯/丙烯腈(SAN)共聚物多元醇、多异氰酸酯聚合加成(PIPA)多元醇(聚脲-聚氨酯颗粒在多元醇中的分散物)以及在多元醇(PHD多元醇)中的聚脲分散物。

[0099] 在本发明的一个实施方案中,反应物多元醇具有的平均官能度为至少1.5、优选至少1.8、更优选至少2.0,但是不大于4.0、优选不大于约3.5、更优选不大于3.0。独立地或另外地(independently or additionally),反应物多元醇的当量重量为至少200、优选至少500、更优选至少约1,000,但是不大于3500、优选不大于3000、更优选不大于2500。

[0100] 多元醇的存在量足以使其能够与异氰酸酯的大部分异氰酸酯基团反应,剩下的异氰酸酯基团足以符合所需的预聚物的游离异氰酸酯含量。在其中多元醇包含二醇与三醇的混合物的实施方案中,必须对二醇与三醇的比例进行选择以达到所需的预聚物的异氰酸酯官能度。

[0101] 以如上文所定义的组分A和B为原料,聚氨酯预聚物可以通过任何合适的方法(例如本体聚合和溶液聚合)制备。用以制备预聚物的反应在无水条件下(例如在氮气层下)进

行以防止异氰酸酯基团被大气湿气交联。

[0102] 在通常的预聚物合成中,首先将含有异氰酸酯反应性基团的化合物或聚合物在不存在催化剂的情况下加热到45至55°C的温度。然后在混合下加入多异氰酸酯以确保其在反应混合物中均匀分散。其后可以加入聚氨酯催化剂。加入催化剂后,通常会放热;在这种情况下,必须降低反应混合物的温度以确保其不会胶凝。放热减弱后可以加入增塑剂以稀释反应物并停止(quench)反应。应使所述反应进行到使所有的游离异氰酸酯反应性部分与异氰酸酯部分反应。

[0103] 通常的聚氨酯催化剂包括:羧酸的亚锡盐,例如辛酸亚锡、油酸亚锡、乙酸亚锡和月桂酸亚锡盐;二羧酸二烷基锡,例如二月桂酸二丁基锡和二乙酸二丁基锡;叔胺;醇胺化合物;2,3-二甲基-3,4,5,6-四氢嘧啶;四烷基铵氢氧化物;碱金属氢氧化物;碱金属醇化物和锡硫醇化物。取决于异氰酸酯的种类,所用催化剂的量一般在经催化的混合物的0.005至10重量%的范围内。

[0104] 反应中所用的异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团的比例应为使所得预聚物没有游离的异氰酸酯反应性基团而且获得了合理的进步(advancement)。通常,异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团的当量比应在1.2:1至2:1、例如1.4:1至1.6:1的范围内。

[0105] 如上文所指出的,本发明的单组分粘合剂组合物还可以包含活化剂或催化剂(其量为占所述粘合剂组合物的最高达20重量%或0.1至5重量%),已知所述活化剂或催化剂在湿气的存在下可促进聚氨酯的固化。合适的催化剂包括金属盐,例如锡羧酸盐、有机硅钛酸盐、烷基钛酸盐、铋羧酸盐以及二吗啉代二乙基醚或烷基取代的二吗啉代二乙基醚。优选的催化剂包括辛酸铋、二吗啉代二乙基醚和(二-(2-(3,5-二甲基吗啉代)乙基))醚。

[0106] 如本领域中已知的,粘合剂组合物可以用填料和添加剂配制以调节组合物的物理性质(例如粘度流速等)。为了防止聚氨酯预聚物的过早固化,应将填料和添加剂在与其混合之前彻底干燥。

[0107] 可以将补强性填料加入到粘合剂组合物中以改性其触变性质并增加所得粘合剂的强度,所述补强性填料的量通常为所述粘合剂组合物的0.1至40重量%、或0.1至30重量%。所述填料是对于本领域技术人员而言公知的,包括碳黑、二氧化钛、碳酸钙、经表面处理的二氧化硅、氧化钛、硅粉(fume silica)、滑石等。

[0108] 本发明中可以包括的其它添加剂或辅助材料包括:粘土,例如粒状高岭土、经表面处理的高岭土、煅烧高岭土、铝硅酸盐和经表面处理的无水硅酸铝;增塑剂,例如邻苯二甲酸烷基酯、部分氢化的萜、磷酸三辛酯,环氧增塑剂、甲苯-磺酰胺、氯代石蜡烃、己二酸酯、蓖麻油、甲苯和烷基萘;稳定剂,例如丙二酸二乙酯和烷基酚烷基化物;触变剂;紫外线稳定剂;橡胶颗粒材料;杀菌剂;阻燃剂和抗氧化剂。这些添加剂的合适或想要的量应是对本领域的普通技术人员来说公知的,但是对于任何给定的添加剂类型,以大于所述粘合剂组合物的10重量%的量存在应是不寻常的。

[0109] 本发明的粘合剂组合物可以通过使用合适的方式将各组分混合在一起来配制,优选在无氧无水的惰性气氛中混合。一旦配制了粘合剂组合物,即将其于合适的容器中包装以防止其遭受大气湿气和氧。

[0110] 基材

[0111] 虽然可以在本发明中于制备木质纤维素复合材料中粘合未很好定义几何形状的

木质纤维素基材(例如刨花板、纤维板和碎料板),但是优选的木质纤维素基材包括完整板(whole board)、半边缘板(half-edged board)、直角板(squares)、木条和/或胶合板,为了在最终的复合结构中以确切的及预先确定的相对几何关系配合在一起,已将上述基材事先切割或成形。同时,优选的木质纤维素复合材料为含有已经被层合在一起的至少两片木板、半边缘板、直角板、木条和/或胶合板的层合物。

[0112] 任何能够借助于基于多异氰酸酯的粘合剂组合物粘结的木材种类均可以与本文描述的含水底漆组合物一起使用。作为合适的木材种类的实例,可以提及的是:南方松(Southern pines)、澳大利亚湿地松(Australian Slash pines)、杰克松(Ponderosa pines)、西部白松(Western White pines)、落叶松(Larch)、桉树(Eucalyptus)、水曲柳(Ash)、山毛榉(Beech)、桦树(Birch)、海岸花旗松(coastal Douglas fir)和内陆花旗松(inland Douglas fir)。特别优选的木材种类包括南方黄松(SYP)和花旗松(DF)。在制备给定的木纤维复合材料物品中可以任选地使用这些种类的组合,但是通常优选使用单独一种。

[0113] 在一个实施方案中,已经经过化学处理的木板——例如乙酰化木材(即用乙酸酐处理的木材)——可以使用所公开的粘合剂和底漆来粘合。这对层合或指形接合(finger joint)多个乙酰化木板以形成结构物(如木梁)是特别有用的。

[0114] 在一个实施方案中,待粘结的木材的气干密度高于 $0.55\text{g}/\text{cm}^3$ ,优选高于 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0115] 已经老化了很长时间的、已经在高温下干燥的或已经过度干燥的木材的吸湿性可降低并且其可表现出降低的润湿性:基材表面不可通过这些处理活化,这些处理还可将所述木材提取物带到表面,而这可能不利地影响后续的基材粘合。因此,优选使木质纤维素基材采用低温干燥技术(例如在低于 $150^\circ\text{C}$ 下干燥或冷冻干燥)处理。替代性地或另外地,在将底漆组合物施用到木质纤维素基材上之前可对所述木质纤维素基材进行预处理以除去任何未活化的表面层和/或除去提取物。给出的预处理在改善基材表面的润湿性方面的有效性虽然取决于木材种类,但是其可以包括:涂刷和/或刨平表面;用极性和非极性溶剂处理表面;和用氢氧化钠、氢氧化钙、硝酸和过氧化氢的化学处理。

[0116] 方法

[0117] 底漆组合物可通过常规施用方法施用,所述常规施用方法例如溢涂、浸渍、刷涂、辊涂、刮片施用、印刷法、空气雾化喷洒、空气辅助喷洒、无空气喷洒、大容量低压力喷洒、空气辅助无空气喷洒和高速旋杯(rotation bell)。

[0118] 底漆组合物的粘度可以为 $0.005$ 至 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ ( $50\text{cps}$ 至 $1000\text{cps}$ ),其使用布氏粘度计在 $25^\circ\text{C}$ 下测量。本领域技术人员应当认识到,适于不同施用方法的粘度变化很大。在任何情况下,底漆组合物通常应以以下量施用到被粘结的表面: $1$ 至 $50\text{g}/\text{m}^2$ ,优选 $5$ 至 $30\text{g}/\text{m}^2$ ,更优选 $10$ 至 $25\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0119] 底漆组合物在将粘合剂施用到表面之前应该能够渗透所述表面。合适的渗透时间将取决于被施用的底漆组合物的量以及木质纤维素材料的密度、含水量和形态。通常在标准条件( $20^\circ\text{C}$ ,  $65\%$ 相对湿度)下,最高达 $15$ 分钟——例如 $1$ 至 $10$ 分钟、或 $1$ 至 $5$ 分钟——的渗透时间应当是允许的。然而,值得注意的是,在施用粘合剂后 $6$ 小时时,甚至在施用底漆后最高达 $48$ 小时时已经获得良好的粘合结果。

[0120] 本发明的粘合剂组合物可类似地通过本领域中已知的任何常规方法施用。例如,

粘合剂组合物可通过机器辊涂、手工辊涂或手工刷涂施用到基材上。在任何情况下,粘合剂组合物通常应以以下量施用到被粘结的表面:50至500g/m<sup>2</sup>,优选75至300g/m<sup>2</sup>,更优选100至250g/m<sup>2</sup>。

[0121] 已将粘合剂组合物和底漆组合物施用到待粘结的基材上后,使这些基材的表面处于粘合剂接触,优选在多异氰酸酯粘合剂与经底漆组合物处理过的区域重叠最大的条件下进行。粘合剂粘结的形成可以通过向基材施加压力(例如合模压力(clamping pressure))得到促进,以使它们更紧密地接触。可以单独加热或加热与加压一起来加速聚氨酯粘合剂的固化。出于相同的目的,还设想了可以将水分加入到一个或多个待粘结的表面。

[0122] 最佳粘合剂粘结的实现尤其取决于聚氨酯粘合剂的配制、待粘结的基材的种类、所制备的复合材料类型以及粘合剂和含水底漆组合物二者的水平和分布。本领域的技术人员可以选择合适的固化条件——加热、加水分和加压的结合——以优化粘合剂的粘结。

[0123] 如本领域中已知的,可将基材在烘箱中或加热压制机中、通过辐射、或经由热气流或蒸气流加热;还可以使用这些技术的结合。然而,优选的是在没有外部加热的情况下于室温下形成粘合剂粘结,这称为“冷固化”。

[0124] 以下实施例说明了本发明,并不意欲以任何方式限制本发明的范围。

[0125] 实施例

[0126] 在实施例中使用以下材料:

[0127] **Tween® 20**为基于天然脂肪酸(月桂酸)的乙氧基化(20)脱水山梨糖醇酯,其平均羟基值为100mg KOH/g且HLB为16.7,购自Croda International。

[0128] **Tween® 81**为基于天然脂肪酸(油酸)的乙氧基化(5)脱水山梨糖醇酯,其平均羟基值为140mg KOH/g且HLB值为10,购自Croda International。

[0129] Surfynol PSA-336为7-(2-羟基乙氧基)-2,4,7,9-四甲基癸-5-炔-4-醇,购自Air Products and Chemicals。

[0130] 底漆A的组成:1重量%Surfynol PSA-336;以及99重量%的自来水。

[0131] 底漆B的组成:5重量%的**Tween® 20**;1重量%的Surfynol PSA-336以及94%的自来水。

[0132] 底漆C的组成:5重量%的**Tween® 20**;以及95重量%的自来水。

[0133] 底漆D的组成:0.5重量%的Surfynol PSA-336;以及99.5重量%的自来水。

[0134] 底漆E的组成:3.5重量%的**Tween® 81**;以及96.5重量%的自来水。

[0135] 粘合剂K1包含基于亚甲基二异氰酸酯(methylene diisocyanate,MDI)的预聚物,所述粘合剂组合物的特征为:NC0含量为20重量%;在20℃下用6号转子旋转1分钟后测量的布氏粘度为25,000mPa.s;平均异氰酸酯官能度为2.8以及晾置时间(open time)为60分钟。

[0136] 粘合剂K2包含基于亚甲基二异氰酸酯(MDI)的预聚物,所述粘合剂组合物的特征为:NC0含量为16重量%;在20℃下用6号转子旋转1分钟后测量的布氏粘度为20℃下24,000mPa.s;以及晾置时间为30分钟。

[0137] 实施例1

[0138] 提供六对花旗松样品(比重0.59;0-10%年轮角),其尺寸为19x60x400mm并且符合加拿大标准CSA 112.9对结构用途所规定的要求。将这些样品在实验室中进行常规刨平。



[0139] 将底漆C以20g/m<sup>2</sup>的涂布量 (spread) 施用到三对接合表面的胶粘面上。剩下的三对接合表面的胶粘面不施用底漆。在底漆可施用的情况下,使底漆渗透5分钟时间,然后将粘合剂K1分别以200g/m<sup>2</sup>、160g/m<sup>2</sup>和120g/m<sup>2</sup>的量施用到待接合的3个涂有底漆侧和3个未涂底漆侧。将接合表面放在一起,并将由此组装的部件在室温下以0.8MPa压制4小时。

[0140] 将经接合的样品在20℃和65%相对湿度下贮存7天以确保粘合剂充分固化。然后将用于每个变量 (variable) 的木材样品切成小片并进行基于CSA112.9规范的真空压力浸泡试验 (Vacuum Pressure Soak test)。每个变量测试七片,结果取平均值。这些平均试验结果在下表1中给出。

[0141] 表1

[0142]

样品	1	2	3	4	5	6
底漆涂布量 (g/m <sup>2</sup> )	20	20	20	0	0	0
粘合剂涂布量 (g/m <sup>2</sup> )	200	160	120	200	160	120
剪切强度 (MPa)	9.40	9.27	9.35	8.93	8.93	8.78
木材破坏率 (Wood Failure) (%)	96	92	97	57	58	55

[0143] 结果清楚地示出了使用底漆组合物的益处。

[0144] 实施例2

[0145] 提供了四对木制表面,每对各自由南方黄松构成。第一接合对上未施用底漆。至于剩下的三对,将底漆C以20至30g/m<sup>2</sup>的涂布量施用到待接合的木材的两面上。使底漆分别渗透5分钟、1小时和8小时的时间,然后将粘合剂以200g/m<sup>2</sup>的量施用到所有待接合的8侧。对经接合或组装的部件在3至4个小时期间于室温下以0.8-1MPa压制。

[0146] 然后根据EN 391的方法B (Procedure B) 研究抗分层率 (delamination resistance, %)。第一接合表面 (无底漆) 和第二接合表面所获得的结果分别在下表2和3中示例说明:

[0147] 表2:无底漆的粘合剂K1

[0148]

	基于 EN 391 的方法 B 的分层率 (Delamination) (%)				
胶缝(Glueline)	检测 (probe) 1	检测 2	检测 3	检测 4	平均值

[0149]

胶缝 1	3	4	5	12	6
胶缝 2	4	11	8	2	6
胶缝 3	3	6	0	5	3
胶缝 4	6	17	13	3	10
<b>总平均值</b>					<b>6</b>

[0150] 表3:含底漆C的粘合剂K1,5分钟渗透时间

	基于 EN 391 的方法 B 的分层率(%)				
胶缝	检测 1	检测 2	检测 3	检测 4	平均值
[0151] 胶缝 1	0	0	0	0	0
胶缝 2	6	0	2	0	2
胶缝 3	0	0	2	0	0
胶缝 4	0	0	0	4	1
<b>总平均值</b>					<b>1</b>

[0152] 表2和3清楚地示出了在南方黄松上使用底漆对于1组分PUR的抗分层率的益处。

[0153] 第三接合表面(60分钟渗透时间)和第四接合表面(8小时渗透时间)所获得的结果分别在下表4和5中示例说明:

[0154] 表4:含底漆C的粘合剂K1,60分钟渗透时间

	基于 EN 391 的方法 B 的分层率(%)				
胶缝	检测 1	检测 2	检测 3	检测 4	平均值
[0155] 胶缝 1	0	0	0	0	0
胶缝 2	0	0	4	8	3
胶缝 3	0	0	5	0	1
胶缝 4	2	0	0	3	1
<b>总平均值</b>					<b>1</b>

[0156] 表5:含底漆C的粘合剂K1,8小时渗透时间

	基于 EN 391 的方法 B 的分层率(%)				
胶缝	检测 1	检测 2	检测 3	检测 4	平均值
[0157] 胶缝 1	0	0	0	0	0
胶缝 2	47	0	0	0	12
胶缝 3	0	2	2	0	1
胶缝 4	0	0	4	0	1
<b>总平均值</b>					<b>3</b>

[0158] 如表4和5所示,即使在施用底漆后8小时再施用聚氨酯粘合剂,仍然可以保持抗分层率方面的益处。

[0159] 实施例3

[0160] 提供南方黄松(比重为0.55-0.65)板材,其尺寸为20mm厚乘以135mm宽。将这些板

材在实验室中刨平。

[0161] 对于第一对,将底漆C(5重量%Tween™20)以20g/m<sup>2</sup>的涂布量施用到待接合的木材的两侧。对于第二对,将底漆C(5重量%Tween™20)以10g/m<sup>2</sup>的涂布量施用到待接合的木材的两侧。然后,以相同的方式、以10g/m<sup>2</sup>的底漆涂布率但是使用稀释形式的底漆制备另外两对。在每种情况下使底漆渗透5分钟的时间,然后将粘合剂以180-200g/m<sup>2</sup>的量单侧施用并将接合表面放在一起。将由此组装的部件在室温下使用液压机以0.8MPa压制4小时以确保粘合剂的充分固化。

[0162] 将木材样品切成100x125x75mm片并根据欧洲标准EN 391方法B测试抗分层率。每种木材样品4片的平均结果示于下表6中。

[0163] 表6

[0164]

样品	1	2	3	4
底漆C中的Tween 20浓度(重量%)	5	5	3	1
底漆施用量(g/m <sup>2</sup> )	20	10	10	10

[0165]

总分层率(%)	3.1	5.3	3.6	5.9
---------	-----	-----	-----	-----

[0166] 实施例4

[0167] 该实施例示出了各种底漆(A、B和C)改善在南方黄松木(比重0.62)上粘合剂的耐久性方面的效果。

[0168] 将各底漆用刷子以20g/m<sup>2</sup>的涂布量施用在待胶粘的木材两侧上。然后使所述底漆渗透10分钟的时间,接着将粘合剂以190-200g/m<sup>2</sup>的量单侧施用并将接合表面放在一起。

[0169] 将由此组装的物品在20℃和65%相对湿度下贮存以达到11至12重量%的目标木材湿度。在0.8MPa的压力下胶粘4小时。将木材样品切成100x125x75mm片并根据欧洲标准EN 391方法B测试抗分层率。每个物品4片的平均结果示于下表7中。

[0170] 表7

[0171]

底漆	A	B	C
总分层率(%)	4.3	1.8	4.6

[0172] 实施例5

[0173] 该实施例示出了在多个种类高密度木材上使用的粘合剂的耐久性的改善,所述改善是通过使用多种本发明底漆(B、C和D)实现的。

[0174] 将各底漆用刷子以20g/m<sup>2</sup>的涂布量施用在待胶粘的木材两侧上。然后使所述底漆渗透15分钟的时间。

[0175] 将粘合剂K1和K2分别以150-160g/m<sup>2</sup>和180-200g/m<sup>2</sup>的量单侧施用并将接合表面放在一起。将所有种类木材在20℃和65%相对湿度下贮存以达到11-12重量%的目标木材湿度。使用液压机在0.8MPa的压力下胶粘2-3小时。

[0176] 将木材样品切成100x125x75mm片并根据欧洲标准EN 391方法B测试抗分层率。每种木材样品4片的平均结果示于下表8中。

[0177] 表8

木材类型	木材比重	施用的 粘合剂	总分层率 (%)			
			无底漆	B	C	D
花旗松	0.52	K1	43	1	---	16
花旗松	0.52	K2	47	4	---	---
南方黄松	0.64	K1	32		1	
南方黄松	0.66	K1	56	3	---	11
桉树	0.87	K2	13.8	5	6.7	
水曲柳	0.66	K2	30	4	---	14
山毛榉	0.70	K2	69	8	---	5
桦树	0.65	K2	48	0	---	0

[0179] 实施例6

[0180] 该实施例示例说明了,具有不同HLB值和OH数的表面活性剂当用作底漆时也可以是有有效的,在此用于南方黄松(比重0.60-0.71)上。

[0181] 底漆C和E使用不同的表面活性剂但是以使得两种含水组合物的OH含量相当的浓度制备。需要注意的是 **Tween®** 81当混合进入水中时得到乳状但是稳定的分散物。

[0182] 将各底漆用刷子以20g/m<sup>2</sup>的涂布量施用在待胶粘的木材两侧。然后使所述底漆渗透10分钟的时间,接着将粘合剂K1以160-180g/m<sup>2</sup>的量单侧施用并将接合表面放在一起。

[0183] 将由此组装的物品在20℃和65%相对湿度下贮存以达到11-12重量%的目标木材湿度。在0.8MPa的压力下胶粘4小时。将木材样品切成100x125x75mm片并根据欧洲标准EN 391方法B测试抗分层率。每个物品4片的平均结果示于下表9中。

[0184] 表9

[0185]

底漆	无	C	E
总分层率(%)	31.8	2.0	2.5

[0186] 实施例7

[0187] 粘合剂粘结使用所公开的粘合剂和底漆以及乙酰化的木材进行。粘合剂粘结使用ASTM D 5751所定义的类型I和II断块剪切(block shear)以及ASTM D 2559的分层部分测试。这些试验中使用的本发明粘合剂为粘合剂K1。所有试验中使用的本发明底漆均为底漆C。

[0188] 使用的乙酰化的南方松板为市售可得产品。将所述板在之前和之后调整到约5%的湿度。将所述板刨平并将底漆在刨平所述板的1小时内以25克/平方米(5%的溶液)加入到每块板的刨平面。在施用底漆后20分钟,将粘合剂以40lbs/MSF的施用率涂布到两块板的有底漆面。晾置时间为1-2分钟并且被粘组件闭合时间(closed assembly time)通常为3-5分钟。将样品在150PSI下压制4小时,然后在断块剪切和分层试验之前使其固化1周。

[0189] 断块剪切结果同时还有使用商购粘合剂样品的比较试验(比较1-4)所获得的值的

总结示于下文。

[0190] 表10

[0191]

类型 I 室外断块剪切试验结果——乙酰化木材								
	干粘结		压力浸泡		沸腾		高温	
粘合剂	剪切强度 (PSI)	木材撕碎率 (Wood Tear) (%)	剪切强度 (PSI)	木材撕碎率 (%)	剪切强度 (PSI)	木材撕碎率 (%)	剪切强度 (PSI)	木材撕碎率 (%)
本发明的底漆+粘合剂	1708	93	1591	91	1010	80	1091	83
比较 1	945	43	789	8	436	7	675	16

[0192]

类型 I 室外断块剪切试验结果——乙酰化木材								
	干粘结		压力浸泡		沸腾		高温	
粘合剂	剪切强度 (PSI)	木材撕碎率 (Wood Tear) (%)	剪切强度 (PSI)	木材撕碎率 (%)	剪切强度 (PSI)	木材撕碎率 (%)	剪切强度 (PSI)	木材撕碎率 (%)
比较 2	1282	64	792	1	445	7	713	23
比较 3	1311	89	955	42	629	38	941	79
比较 4	1345	83	991	27	728	40	1008	77
规范要求	943	60	803	50	803	50	642	40

[0193] 1 购自汉高公司 (Henkel Corporation) 的 Purweld 1302 粘合剂。

[0194] 2 购自汉高公司的Purbond HB 712粘合剂。

[0195] 3 购自汉高公司的Purbond HB E452粘合剂。

[0196] 4 购自汉高公司的Purbond GT粘合剂。

[0197] 本发明的粘合剂/底漆的类型I抗拉强度 (PSI) 和木材撕碎率 (%) 水平在所有的四种暴露条件下均远高于规范要求。相反,所分析的商购粘合剂中没有一种符合在沸腾或压力浸泡条件下的木材撕碎率 (%) 的要求,或者在沸腾暴露条件下的剪切强度 (PSI) 水平。注意木材撕碎率规范是最低的平均数。

[0198] 表11

类型 II 室内断块剪切试验结果——乙酰化木材						
	干粘结		3 次循环浸泡		高温	
[0199] 粘合剂	剪切强度	木材撕碎	剪切强度	木材撕碎率	剪切强度	木材撕碎率
	(PSI)	率(%)	(PSI)	(%)	(PSI)	(%)
[0200] 本发明的底漆+粘合剂	1708	93	1100	86	1091	83
比较 1	945	43	690	32	675	16
比较 2	1282	64	513	11	713	23
比较 3	1311	89	1055	55	941	79
比较 4	1345	83	1033	80	1008	77
规范要求	943	60	482	30	642	40

[0201] 注意:所使用的规范要求是在ASTM D 2559中列出的对于标准南方松的要求并已针对5%的含水量进行了调节。

[0202] 1 购自汉高公司的Purweld 1302粘合剂。

[0203] 2 购自汉高公司的Purbond HB 712粘合剂。

[0204] 3 购自汉高公司的Purbond HB E452粘合剂。

[0205] 4 购自汉高公司的Purbond GT粘合剂。

[0206] 作为该组试验中的一部分测试两块乙酰化的ASTM D2559断块。这些断块的分层结果以及使用商购粘合剂样品获得的比较试验的值的总结为

[0207] 表12

ASTM D 2559 分层试验结果(40 lbs/MSF)——乙酰化木材		
粘合剂	试验断块#1	试验断块#2
本发明的底漆+粘合剂	0.6	1.0
比较 1	20.8	21.3
比较 2	33.8	31.2
比较 3	13.4	12.5
比较 4	14.2	12.3

[0209] 1 购自汉高公司的Purweld 1302粘合剂。

[0210] 2 购自汉高公司的Purbond HB 712粘合剂。

[0211] 3 购自汉高公司的Purbond HB E452粘合剂。

[0212] 4 购自汉高公司的Purbond GT粘合剂。

[0213] 与断块剪切结果相似,本发明的底漆/粘合剂体系提供了优异的分层性能。

[0214] 使用本发明的粘合剂/底漆体系粘结的乙酰化木材的单独结果示于下表中。

[0215] 表13——单独的类型I断块剪切结果

单独的 ASTM D5751 类型 I 断块剪切结果——乙酰化木材								
试验	室温		压力浸泡		沸腾		高温	
	剪切强度 (PSI)	木材撕碎率 (%)	剪切强度 (PSI)	木材撕碎率 (%)	剪切强度 (PSI)	木材撕碎率 (%)	剪切强度 (PSI)	木材撕碎率 (%)
1	1652	100	1370	100	965	90	1031	90
2	1945	80	1645	90	775	75	1092	75
3	1673	95	1460	95	1105	90	1490	95
4	1562	95	1483	95	936	75	1021	90
5	---	---	1314	95	1209	80	1198	80
6	---	---	1612	95	655	85	1104	70
7	---	---	1930	90	904	60	992	85
8	---	---	1782	70	1147	95	829	85
9	--	--	1722	85	1392	70	1065	80
Avr.	1708	93	1591	91	1010	80	1091	83
S.D.	165	9	202	9	227	11	180	8
规范 要求	943	60	803	50	803	50	642	40

[0218] Avr.: 获得值的平均数

[0219] S.D.: 标准偏差

[0220] 表14——单独的类型II断块剪切结果



[0221]

单独的 ASTM D5751 类型 II 断块剪切结果——乙酰化木材						
试验	室温		3 次循环浸泡		高温	
	剪切强度 (PSI)	木材撕碎率 (%)	剪切强度 (PSI)	木材撕碎率 (%)	剪切强度 (PSI)	木材撕碎率 (%)
1	1652	100	1336	70	1031	90
2	1945	80	1240	80	1092	75
3	1673	95	1389	95	1490	95
4	1562	95	1011	85	1021	90
5			1458	95	1198	80
6			745	90	1104	70
7			760	85	992	85
8			960	90	829	85
9			1003	80	1065	80
Avr.	1708	93	1100	86	1091	83
S.D.	165	9	266	8	180	8
规范要求	943	60	482	30	642	40

[0222] Avr.: 获得值的平均数

[0223] S.D.: 标准偏差

[0224] 表15——ASTM D2559分层断块胶缝性能的分类

[0225]

底漆 C/粘合剂 K1 的乙酰化木材分层结果				
施用量 (40 lbs/MSF)	断块#1		断块#2	
	左侧	右侧	左侧	右侧
第 1 胶缝	0.0	0.0	0.0	0.0
第 2 胶缝	0.2	0.2	0.6	0.0
第 3 胶缝	0.0	0.0	0.0	0.2
第 4 胶缝	0.0	0.0	0.0	0.2
第 5 胶缝	0.0	0.2	0.0	0.0
全部总和	0.6		1.0	

[0226] 本发明的单组分粘合剂与所公开的底漆的结合所提供的ASTM D5751类型I强度 (PSI) 和木材撕碎率 (%) 水平优于其它商购的单组分或两组分粘合剂的水平。类似地, 本发明的粘合剂/底漆给出了ASTM D2559条件下超常的分层性能。