



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109642138 A

(43)申请公布日 2019.04.16

(21)申请号 201780052486.5

(22)申请日 2017.07.26

(30)优先权数据

20160100422 2016.07.27 GR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.02.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/000903 2017.07.26

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2018/019419 EN 2018.02.01

(71)申请人 催化系统C.E.D.有限责任公司

地址 塞浦路斯尼科西亚

(72)发明人 K. 马克西尼斯 E. 马克西尼

D. 亚历山德罗普洛斯 P. 纳科斯

P. 特西罗吉安尼斯

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 宋莉 肖靖泉

(51)Int.Cl.

C09J 161/06(2006.01)

C09J 161/12(2006.01)

C09J 161/28(2006.01)

C09J 161/24(2006.01)

C09J 175/04(2006.01)

C08L 97/02(2006.01)

B27D 1/04(2006.01)

B27N 3/06(2006.01)

B32B 21/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

粘结体系的硬化

(57)摘要

本发明提供粘结体系,其包括用于粘结木质纤维素材料以形成面板和/或成型产品的基于甲醛的(脲-/三聚氰胺-/酚-/间苯二酚-甲醛或其它组合)和/或聚合异氰酸酯树脂体系组合物,该树脂体系组合物包含树脂硬化剂(也称为树脂催化剂),其特征在于所述硬化剂是受热激活的。

1. 用于粘结木质纤维素材料以形成面板和/或成型产品的基于甲醛的树脂和/或聚合异氰酸酯树脂体系组合物,其包括也称为树脂催化剂的树脂硬化剂,其特征在于所述硬化剂为由酸部分和碱部分形成的盐的形式,且其特征在于所述酸部分为挥发性酸的残基而所述碱部分为较不挥发性碱的残基、或者所述碱部分为挥发性碱的残基而所述酸部分为较不挥发性酸的残基,并且更具挥发性的部分激活所述树脂体系的硬化。

2. 用于粘结木质纤维素材料以形成面板和/或成型产品的基于甲醛的树脂和/或聚合异氰酸酯树脂体系组合物,其包括也称为树脂催化剂的树脂硬化剂,其特征在于所述硬化剂为挥发性酸或挥发性碱。

3. 根据权利要求1和2任一项的粘结组合物,其中使用的基于甲醛的树脂为脲-甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、苯酚-甲醛树脂、间苯二酚-甲醛树脂或前述树脂的组合。

4. 根据权利要求1和2任一项的粘结组合物,其中使用的聚合异氰酸酯树脂能得自二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)与石油化学和/或其它来源的多羟基官能化合物的反应。

5. 根据权利要求1和2任一项的粘结组合物,其中所述成型产品为颗粒板、中密度纤维板、高密度纤维板、定向刨花板或胶合板。

6. 根据权利要求1和2任一项的粘结组合物,其在所述面板和/或成型产品的仅表面层中施加。

7. 根据权利要求1和2任一项的粘结组合物,其在所述面板和/或成型产品的表面层和芯层两者中施加。

8. 根据权利要求1和2任一项的粘结组合物,其中所述硬化剂或催化剂与常规的固化催化剂组合使用。

粘结体系的硬化

背景技术

[0001] 在由木质纤维素材料制造面板 (panel) 产品中,将胶粘剂 (adhesive) 组合物 (其为基于甲醛的缩聚树脂体系或者为聚合异氰酸酯胶粘剂体系) 加入到木质纤维素材料,将所得混合物形成板坯 (垫, mat) 并且然后放置在施加热和压力的压机 (press) 中以使所述胶粘剂固化、使所述木质纤维素材料粘结、和形成最终的面板产品。

[0002] 因此,例如,胶粘剂组合物在纤维板或颗粒板 (碎料板, 木屑板, particleboard) 的形成中将混合和施加到材料 (例如木材或其它木质纤维素材料) 的纤维或碎屑,或者在刨花板或胶合板的形成中将混合和施加到木材刨花 (strand) 或饰面 (veneer) 的表面。

[0003] 这样的胶粘剂组合物在施加之前经常以包含胶粘剂树脂、一些其它添加剂和任选的硬化剂的称为胶水 (胶, glue) 混合物的液体物料的形式制备,所述硬化剂催化和加快所述树脂或粘结剂在热压机中的固化。因此,人们使用基于甲醛的 (脲-/三聚氰胺-/酚-甲醛或其它甲醛) 胶粘剂或聚合异氰酸酯胶粘剂和硬化试剂,所述硬化试剂常规上为提供用于使所述胶粘剂树脂硬化和固化所需的酸性/碱性的酸/碱或盐。如下是期望的:所述催化剂的这种硬化作用在制造过程的热压阶段期间而并非在此之前发生。

[0004] 将这样的硬化试剂共混到粘结剂或预聚物中具有如下劣势:如果由于任何原因致使在制造过程中在胶水混合物的制备和热压机横向进给之间有延迟 (例如在聚合物与硬化试剂的共混和施加到木质纤维素材料之间的延迟、在板坯成形和在热压机中的放置之间的延迟),那么固化可过早地进行,导致粘结功效 (efficiency) 的损失,这称为预固化。当使用游离的酸或碱时尤为如此,并且由于该原因,使用盐是优选的。另一方面,盐作为硬化试剂是较不活泼的,且因此在最后的加热/加压阶段中需要比游离的酸或碱更长的时间。然而,如果使用过量的催化用盐,那么可能同样地遭遇预固化。

[0005] 为了延迟强的硬化试剂的作用,已经建议多种手段例如缓冲剂的使用,但是正如所述的,一旦产物处于制造的最后加压阶段中,所述缓冲剂就可具有使所述硬化试剂的反应变慢的不期望效果。

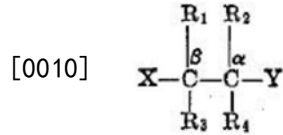
[0006] 预固化问题对于如下情况已经变得更加严重:在热压阶段之前使用温度升高的木质纤维素材料或复合材料板坯 (composite mat),这再次使所述硬化试剂的作用在最佳的时间和/或位置之前加快。

[0007] 强酸的铵盐是成功的催化剂,在游离甲醛的含量增大的树脂的情形中尤其如此。这种催化剂通过如下被激活 (活化):甲醛与所述盐的铵部反应,从而释放酸。然而,包含铵盐催化剂的粘结体系的限制从其使用之初起就是明显的,所述限制随着所述树脂的游离甲醛的含量历年下降而变得更加显著。根据欧洲标准 EN 13986,现代树脂中游离甲醛的含量与传统“E2”型树脂相比可低高至20倍。如此低的甲醛含量显著地限制铵盐催化剂的功效。

[0008] 对于酸可固化的树脂如脲-甲醛、三聚氰胺-甲醛、脲-三聚氰胺-甲醛树脂等,已经提出热触发的催化剂。这样的硬化剂能解决前述难题,只要触发温度是足够的。值得注意地,取决于所述成型产品类型和制造工艺的细节,热压机的压板温度在110-250°C的范围内。这样的热触发的化合物的常见类型为挥发性胺 (例如三乙胺) 与沸点较高的酸 (例如硫

酸)的盐。该盐的酸化机理是基于,所述胺的沸点(三乙胺的沸点 $\cong 89^{\circ}\text{C}$)与所述酸的沸点(硫酸的沸点 $\cong 338^{\circ}\text{C}$)相比较时低。在施加期间,加热所述树脂和催化剂体系并且所述胺不断蒸发,留下促进所述树脂的固化和硬化的所述酸。

[0009] 在美国专利No.3,317,474中公开了用于树脂的酸催化的固化的受热激活的潜在硬化剂。具体地,公开了下式的化合物:



[0011] 其中X为强酸(例如盐酸)的残基,且Y为路易斯碱部分,其可包含氮、氧或硫原子,同时胺的残基是优选的并且作为单独的路易斯碱部分被公开。包括酸可固化的树脂和这种隐性催化剂的组合物具有长的“罐寿命(pot life)”或可用期(在所述树脂与所述催化剂混合之后直到施加到基板的时期,在此期间所述混合物应该保持未固化或仅轻微地预固化)。这些组合物在升高的固化温度下(例如在板的热压期间)需要短的固化时间,并且从板的表面至内部能够按基本上均一的速率固化。

[0012] 该技术的限制是由于所述板在热压阶段时的加热模式所致的。对所述板坯的两个表面施加热,从而迫使存在的水的部分变成蒸汽。蒸汽在所述板坯中遵循的路径为从所述板坯的两个表面到内部(芯),它从所述板坯的内部(芯)排放到环境。该蒸汽是所述板坯的加热介质并且这是所述板坯的芯温度为何逐步地并且不及与热压机的压板直接接触的所述表面的温度那样迅速地上升的原因。上述类型的热触发的催化剂只有当所述温度上升到所述胺的沸点以上才会被触发。在所述板坯的内层中,在所述温度低于所述胺的沸点的地方,来自外层的蒸发的胺将冷凝,从而缓冲那些特定层。如此,直至所述催化剂被触发,它按与想要的相反的次序延迟所述树脂的固化,即理论上,它会在所述表面上是较不活泼的并且朝向温度较低的芯是较活泼的。

发明内容

[0013] 本发明的目的是提供用于粘结木质纤维素材料而形成成型产品的粘结体系,其包括基于甲醛的(脲-/三聚氰胺-/酚-/间苯二酚-甲醛或其它组合)树脂组合物和/或聚合异氰酸酯树脂组合物,其包含也称为树脂催化剂的树脂硬化剂,其特征在于所述硬化剂是受热激活的。

[0014] 在所提出发明的粘结体系中使用的催化剂为由酸部分和碱部分形成的盐的形式,并且其特征在于所述酸部分为挥发性酸的残基、或者所述碱部分为挥发性碱的残基。根据另一实施方式,所述催化剂或树脂硬化剂为挥发性酸或挥发性碱的形式。

[0015] 本发明还提供用基于甲醛的/聚异氰酸酯粘结材料在热和压力下形成面板和/或成型的基于木质纤维素的材料的方法,其中该粘结材料与受热激活的树脂硬化剂组合使用,所述硬化剂以挥发性酸或挥发性碱的形式、或者它形成为挥发性酸的残基与较不挥发性碱的残基的盐或为挥发性碱的残基与较不挥发性酸的残基的盐。

[0016] 已经令人意外地发现,所提出的粘结体系通过增大成型产品例如纤维板或颗粒板或定向刨花板(欧松板,oriented strandboard)或胶合板的生产速度提供显著的节省,同时保持优良的产品性能。由本发明提出的体系包含热激活的催化剂,其当木质纤维素板坯

在热压机中时充当强的硬化试剂但是在较低温度下保持空闲或中立。这样的硬化剂抑制所述树脂聚合物在胶水混合物的施加、板坯成形和去往压机的运输的阶段期间的过早固化(也称为预固化),同时它们使在压机内的树脂固化过程显著地加快。

[0017] 根据下面的描述将更好地理解被视为本发明特有的新颖特征以及进一步的目的和优势。

具体实施方式

[0018] 本发明提供用于粘结木质纤维素材料以形成面板和/或成型产品的包括基于甲醛的(脲-/三聚氰胺-/酚-/间苯二酚-甲醛或其它组合)和/或聚合异氰酸酯树脂体系组合物的粘结体系,其包含也称为树脂催化剂的树脂硬化剂,其特征在于所述硬化剂是受热激活的。

[0019] 在所提出发明的粘结体系中使用的催化剂为由酸部分和碱部分形成的盐的形式并且其特征在于,所述酸部分为挥发性酸的残基而所述碱部分为较不挥发性碱(尤其地具有温度升高的沸点的碱)的残基,或者所述碱部分为挥发性碱的残基而所述酸部分为较不挥发性酸(尤其地具有温度升高的沸点的酸)的残基。

[0020] 在所提出的粘结体系中作为催化剂使用的盐的酸部分可得自无机和有机酸,无机酸例如盐酸、氢氟酸、氢碘酸、硝酸、亚硫酸、硫酸、高氯酸、过硫酸等,以及有机酸例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、马来酸等。

[0021] 在所提出的粘结体系中作为催化剂使用的盐的碱部分可得自胺,例如叔胺(三甲胺、三乙胺、三丙胺、甲基二乙醇胺、三甲醇胺、三乙醇胺、三异丙醇胺等)。

[0022] 根据所提出的发明的另一实施方式,所使用的催化剂或树脂硬化剂是以上述类型的挥发性酸或挥发性碱的形式。

[0023] 已经令人意外地发现,得自上述的酸和碱部分的组合的盐、或者上述类型的单一的酸或碱可为对于基于甲醛的树脂(尤其地脲-甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、酚-甲醛树脂、间苯二酚-甲醛树脂及其组合)和/或聚异氰酸酯/聚氨酯树脂(尤其地通过异氰酸酯和多元醇之间的反应形成的聚合物)的固化而言有利的热激活的催化剂。所有的这些树脂为热固性聚合物或热固性材料,其预聚物粘流态在制造成型产品的热压阶段期间在通过热和压力的作用引发的固化时不可逆地变成不溶性聚合物网络,并且其固化通过所提出的发明的催化剂被加快。

[0024] 所提出的发明的聚异氰酸酯树脂可得自芳族异氰酸酯(尤其地二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)和甲苯二异氰酸酯(TDI))或脂族异氰酸酯(例如六亚甲基二异氰酸酯(HDI)或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI))。此外,所提出的聚合异氰酸酯树脂可得自石油化学和/或其它来源的多羟基官能化合物,其可与前述的异氰酸酯反应而形成聚异氰酸酯/聚氨酯树脂。

[0025] 因此,所提出的发明的包括基于甲醛的和/或聚异氰酸酯的树脂和热激活的催化剂的粘结体系可在由木材或其它木质纤维素材料制造成型产品例如低-、中-和高-密度的纤维板(后两种也称为MDF和HDF)、颗粒板、定向刨花板、胶合板等中施加。

[0026] 在所提出的体系中使用的热激活的硬化剂当木质纤维素材料在热压机中时在板制造的热压阶段时充当强烈的硬化试剂,但是在较低温度下保持空闲和/或中立。这样的硬化剂抑制热固性树脂在胶水混合物的施加、板坯成形和去往压机的运输的阶段期间的过早

固化,同时它们使在压机内的树脂固化过程显著地加快。

[0027] 由于与内部和/或芯层相比新颖的硬化剂的活性组分(酸或碱,其取决于固化性树脂的类型)的较高的挥发性和板外层的较高温,活性组分与系统中存在的蒸汽一起从板坯的外层向芯流动。这形成了在几乎整个全板固化过程中去往芯的硬化试剂的恒定流,同时使板表面要较不易预固化得多。

[0028] 所提出的包含所述新颖的硬化剂的粘结体系在成型产品例如纤维板或颗粒板或定向刨花板或胶合板等的制造中的使用通过容许生产速度的增大和/或树脂消耗的减少而提供显著的节省,同时保持优良的板产品性能。

[0029] 在制造所述面板和/或成型产品的过程期间,所提出的粘结体系可与各种增量剂(补充料,extender)或填料材料(例如木粉等)进行掺和,并且还可与其它材料(例如脱模剂、粘度调节剂、增塑剂、颜料、抗水性或疏水性试剂等)进行掺和,从而形成用于木质纤维素材料的粘结和成型产品的成形而施加的胶水混合物。

[0030] 在多层产品的情形中,可在仅表面层、或表面层和芯层两者的胶水混合物中施加本发明的新颖催化剂。

[0031] 施加所提出的新颖硬化剂的另一种方式为使用适当的喷雾装置在木质纤维素板坯的两个表面(顶部和底部)上经由喷雾进行。

[0032] 已经令人意外地发现,在仅在成型产品(又称板或面板)的表面层中加入所述新颖硬化剂的情形中,所使用的基于甲醛的和/或聚异氰酸酯的树脂体系的完全固化也可在板的芯层中实现,并且即使在其中尚未加入硬化剂也是如此。

[0033] 因此,所提出的发明容许所述树脂硬化剂仅在复合材料板坯的表面层中的新颖的应用,同时保持生产速度和优良的板产品性能。所提出的粘结体系的使用可进一步容许通过避免树脂的过早固化所实现的生产速度的增大和/或树脂消耗的减少。

[0034] 所提出的发明的催化剂还可与常规的固化催化剂(例如硫酸铵、氯化铵、硝酸铵等)组合使用。例如,在胶水混合物中可使用常规催化剂和根据本发明的新颖催化剂两者,其中常规催化剂的量少于常规地对于所述树脂的固化所需的量。在这样的情形中新颖催化剂的加入有助于获得由常规催化剂单独无法获得的固化特性。

[0035] 所提出的包含基于甲醛的和/或聚合异氰酸酯的树脂和新型硬化剂的粘结体系的应用可容许这样的方法和工艺的使用:其尽管可加快生产速度和/或提供显著的生产节省,但是只是因为它们促使预固化而不使用其。因此,例如,温度升高的木质纤维素材料可在胶水混合物的施加期间并且在热压阶段之前使用,从而带来在制造过程中生产率的提高、能量和化学物的节省。特别地,颗粒板的生产和干燥机后的MDF/HDF树脂整理(树脂浸透, resination)系统将显著地受益于所提出的粘结体系的应用。

[0036] 在MDF和/或HDF生产的情形中可容易地观察到本发明的粘结体系的优良性,其中木质纤维素板坯是均匀的并且由于该原因,在不导致在表面层或面层中的严重预固化的情况下具有反应性芯层直到现在是不可能的。

[0037] 当在所述板坯的顶部和底部表面上通过喷雾装置施加所提出的新颖硬化剂时,在所述板的压机作业期间所述板坯的芯的连续酸化或碱化发生,同时通过所述硬化剂的较不挥发性组分对所述表面进行缓冲,由此获得较光滑的板表面,其需要较少的用于除去过度固化的材料的砂光。

[0038] 通过参考与本发明的具体实施方式相关的随附的实施例可更好地理解本发明及其特征。实施例仅旨在用于说明意图并且无论如何不应该被解释为限制本发明的范围。

[0039] 实施例1

[0040] 使用包含脲-甲醛 (UF) 树脂与三乙醇胺丙酸盐硬化剂盐的组的粘结体系制造实验室三层颗粒板。所述硬化剂是以三乙醇胺丙酸盐 (LH1) 的浓度为40%w/w的水溶液的形式。

[0041] 使用由相同的UF树脂和常规的硫酸铵硬化剂 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 制备的胶水混合物,与包含所提出发明的粘结体系的颗粒板并行地制造参考颗粒板。在所有情形中,树脂水平在芯层和表面层中分别为8%和10%w/w (基于固体木材的树脂固体物)。新的硬化剂和常规硬化剂两者按3%w/w (基于树脂固体物的硬化剂固体物) 的水平以如下三种不同方式施加:(a) 只在用于芯层的胶水混合物中加入所述硬化剂,(b) 只在用于表面层的胶水混合物中加入所述硬化剂,和最后(c) 在顶部和底部两个表面层上喷雾所述硬化剂。

[0042] 对于所述板的制造使用的热压温度为240°C。加压时间为4s/mm。所述板的尺寸为45x45x1.5cm并且目标板密度为630kg/m³。

[0043] 根据欧洲标准EN 310 (弯曲强度 (MOR) 和弯曲刚度/弹性模量 (MOE)) 和EN 319 (抗拉强度/内部粘结力 (internal bond, IB)) 测定由此获得的板的机械性质并且结果列在表1中:

[0044] 表1

[0045]

配方	1	2	3	4	5	6
硬化剂类型	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	LH1	LH1	LH1
硬化剂水平	3%	3%	3%	3%	3%	3%
硬化剂加入方法	在芯混合物中	在表面混合物中	在表面层上喷雾	在芯混合物中	在表面混合物中	在表面层上喷雾
IB, N/mm ²	0.53	0.08	0.12	0.35	0.75	0.72
MOR, N/mm ²	13.1	8.5	9.0	12.5	13.0	12.6
MOE, N/mm ²	2650	1450	1560	2430	2650	2540

[0046] 实施例2

[0047] 使用包含聚合二苯基甲烷二异氰酸酯 (pMDI) 树脂与三甲胺马来酸盐硬化剂盐的组的粘结体系制造实验室三层颗粒板。所述硬化剂是以三甲胺马来酸盐 (LH2) 的浓度为16%w/w的水溶液的形式。

[0048] 使用由相同的pMDI树脂和常规的丙三醇乙氧基化物硬化剂 (GEH) 制备的胶水混合物,与包含所提出发明的粘结体系的颗粒板并行地制造参考颗粒板。在所有情形中,树脂水平在芯层和表面层中分别为2.5%w/w和3%w/w (基于固体木材的树脂固体物)。以如在实施例1中所述的三种不同方式将新的硬化剂和常规硬化剂两者按15%w/w (基于树脂固体物的硬化剂固体物) 的水平施加。

[0049] 对于所述板的制造使用的热压温度为240°C。加压时间为4s/mm。所述板的尺寸为

45x45x1.5cm并且目标板密度为630kg/m³。

[0050] 根据欧洲标准EN 310和EN 319测定由此获得的板的机械性质并且将结果列在表2中：

[0051] 表2

[0052]

配方	1	2	3	4	5	6
硬化剂类型	GEH	GEH	GEH	LH2	LH2	LH2
硬化剂水平	15%	15%	15%	15%	15%	15%
硬化剂加入方法	在芯混合物中	在表面混合物中	在表面层上喷雾	在芯混合物中	在表面混合物中	在表面层上喷雾
IB, N/mm ²	0.43	0.22	0.24	0.40	0.65	0.68
MOR, N/mm ²	16.1	10.5	12.0	16.5	15.0	14.6
MOE, N/mm ²	3150	2850	2980	3140	3350	3230

[0053] 实施例3

[0054] 使用包含苯酚-甲醛 (PF) 树脂与三甲胺马来酸盐硬化剂盐的組合的粘結体系制造实验室三层颗粒板。该硬化剂是以三甲胺马来酸盐 (LH2) 的浓度为16%w/w的水溶液的形式。

[0055] 使用由相同的PF树脂和常规的三乙酸甘油酯硬化剂 (GTAH) 制备的胶水混合物,与包含所提出发明的粘結体系的颗粒板并行地制造参考颗粒板。在所有情形中,树脂水平在芯层和表面层中分别为6%w/w和8%w/w (基于固体木材的树脂固体物)。以如实施例1中所述的三种不同方式将新的硬化剂和常规硬化剂两者按5%w/w (基于树脂固体物的硬化剂固体物) 的水平施加。

[0056] 对于所述板的制造使用的热压温度为240℃。加压时间为8s/mm。所述板的尺寸为45x45x1.5cm并且目标板密度为680kg/m³。

[0057] 根据欧洲标准EN 310和EN 319测定由此获得的板的机械性质并且将结果列在表3中：

[0058] 表3

[0059]

配方	1	2	3	4	5	6
硬化剂类型	GTAH	GTAH	GTAH	LH2	LH2	LH2
硬化剂水平	5%	5%	5%	5%	5%	5%
硬化剂加入方法	在芯混合物中	在表面混合物中	在表面层上喷雾	在芯混合物中	在表面混合物中	在表面层上喷雾
IB, N/mm ²	0.64	0.35	0.38	0.38	0.69	0.65
MOR, N/mm ²	18.5	14.2	12.9	14.1	17.8	18.7
MOE, N/mm ²	2840	2450	2620	2570	2910	2880

[0060] 实施例4

[0061] 使用包含脲-甲醛 (UF) 树脂与三乙醇胺丙酸盐硬化剂盐的組合的粘結体系以工业规模制造MDF面板。该硬化剂是以三乙醇胺丙酸盐 (LH1) 的浓度为40%w/w的水溶液的形式。

[0062] 使用由相同的UF树脂和常规的硫酸铵硬化剂($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)制备的胶水混合物,与包含所提出发明的粘结体系的板并行地制造参考板。在所有情形中,树脂水平为12%w/w(基于固体木材的树脂固体物)。新的硬化剂和常规硬化剂两者按1%w/w(基于树脂固体物的硬化剂固体物)的水平以如下两种不同方式施加:(a)将所述硬化剂在吹制线(blow-line)中加入并且因此与形成复合材料板坯的全部纤维掺和,和(b)将所述硬化剂在所述板坯的顶部和底部两个表面上喷雾。

[0063] 对于所述板的制造使用的热压温度为按区域240℃、230℃、210℃、190℃。加压时间为6.5s/mm。板目标厚度为16mm并且目标板密度为750kg/m³。

[0064] 根据欧洲标准EN 310和EN 319测定由此获得的板的机械性质并且将结果列在表4中:

[0065] 表4

配方	1	2	3	4
硬化剂类型	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	LH1	LH1
硬化剂水平	1%	1%	1%	1%
硬化剂加入方法	在吹制线中	在板坯表面上喷雾	在吹制线中	在板坯表面上喷雾
IB, N/mm ²	0.68	0.43	0.72	0.76
MOR, N/mm ²	28.1	22.0	26.5	25.6
MOE, N/mm ²	2650	1560	2430	2540

[0066] 实施例5

[0068] 使用包含聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI)树脂与三甲胺马来酸盐硬化剂盐的组合的粘结体系以工业规模制造三层颗粒板。该硬化剂是以三甲胺马来酸盐(LH2)的浓度为16%w/w的水溶液的形式。

[0069] 使用由相同的pMDI树脂和常规的丙三醇乙氧基化物硬化剂(GEH)制备的胶水混合物,与包含所提出发明的粘结体系的颗粒板并行地制造参考颗粒板。在所有情形中,树脂水平在芯层和表面层中分别为3%和3%w/w(基于固体木材的树脂固体物)。新的硬化剂和常规硬化剂两者按2%w/w(基于树脂固体物的硬化剂固体物)的水平以如下两种不同方式施加:(a)将所述硬化剂只在用于芯层的胶水混合物中加入,和(b)将所述硬化剂在顶部和底部两个表面层上喷雾。

[0070] 对于所述板的制造使用的热压温度为按区域240℃、230℃、220℃、210℃。加压时间为5.5s/mm。板目标厚度为18mm并且目标板密度为620kg/m³。

[0071] 根据欧洲标准EN 310和EN 319测定由此获得的板的机械性质并且将结果列在表5中:

[0072] 表5

[0073]

配方	1	2	3	4
硬化剂类型	GEH	GEH	LH2	LH2
硬化剂水平	2%	2%	2%	2%
硬化剂加入方法	在芯混合物中	在表面层上喷雾	在芯混合物中	在表面层上喷雾
IB, N/mm ²	0.32	0.25	0.28	0.52
MOR, N/mm ²	7.5	6.8	7.8	8.5
MOE, N/mm ²	1650	1530	1690	1870

[0074] 实施例6

[0075] 使用包含脲-甲醛 (UF) 树脂与丁酸 (BA) 硬化剂的组合的粘结体系制造实验室三层颗粒板。

[0076] 使用由相同的UF树脂和常规的硫酸铵硬化剂 ((NH₄)₂SO₄) 制备的胶水混合物,与包含所提出发明的粘结体系的颗粒板并行地制造参考颗粒板。在所有情形中,树脂水平在芯层和表面层中分别为8%和10%w/w (基于固体木材的树脂固体物)。新的硬化剂和常规硬化剂两者按3%w/w (基于树脂固体物的硬化剂固体物) 的水平以如下三种不同方式施加:(a) 将所述硬化剂只在用于芯层的胶水混合物中加入,(b) 将所述硬化剂只在用于表面层的胶水混合物中加入,和最后(c) 将所述硬化剂在顶部和底部两个表面层上喷雾。

[0077] 对于所述板的制造使用的热压温度为240℃。加压时间为4s/mm。所述板的尺寸为45x45x1.5cm并且目标板密度为630kg/m³。

[0078] 根据欧洲标准EN 310 (弯曲强度 (MOR) 和弯曲刚度/弹性模量 (MOE)) 和EN 319 (抗拉强度/内部粘结力 (IB)) 测定由此获得的板的机械性质并且将结果列在表6中:

[0079] 表6

[0080]

配方	1	2	3	4	5	6
硬化剂类型	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	BA	BA	BA
硬化剂水平	3%	3%	3%	3%	3%	3%
硬化剂加入方法	在芯混合物中	在表面混合物中	在表面层上喷雾	在芯混合物中	在表面混合物中	在表面层上喷雾
IB, N/mm ²	0.45	0.13	0.09	0.38	0.42	0.39
MOR, N/mm ²	12.4	9.7	9.2	10.0	10.5	11.6
MOE, N/mm ²	2340	1550	1540	2100	2140	2280

[0081] 实施例7

[0082] 使用包含脲-甲醛 (UF) 树脂以及常规的硫酸铵硬化剂 ((NH₄)₂SO₄) 与三乙醇胺丙酸盐硬化剂 (LH1) 的组合的粘结体系制造实验室三层颗粒板。

[0083] 使用由相同的UF树脂和仅常规的硫酸铵硬化剂 ((NH₄)₂SO₄) 制备的胶水混合物,与包含所提出发明的粘结体系的颗粒板并行地制造参考颗粒板。在所有情形中,树脂水平在

芯层和表面层中分别为8%和10%w/w(基于固体木材的树脂固体物)。新的和常规的硬化剂的组合以及单独的常规硬化剂两者按3%w/w(基于树脂固体物的硬化剂固体物)的总水平以如下三种不同方式施加:(a)将所述硬化剂只在用于芯层的胶水混合物中加入,(b)将所述硬化剂只在用于表面层的胶水混合物中加入,和最后(c)将所述硬化剂在顶部和底部两个表面层上喷雾。在使用新的和常规的硬化剂的组合的情形中,常规的硫酸铵硬化剂的水平为1%w/w(基于树脂固体物的硬化剂固体物),而三乙醇胺丙酸盐硬化剂的水平为2%w/w(基于树脂固体物的硬化剂固体物)。

[0084] 对于所述板的制造使用的热压温度为240°C。加压时间为4s/mm。所述板的尺寸为45x45x1.5cm并且目标板密度为630kg/m³。

[0085] 根据欧洲标准EN 310(弯曲强度(MOR)和弯曲刚度/弹性模量(MOE))和EN 319(抗拉强度/内部粘结力(IB))测定由此获得的板的机械性质并且将结果列在表7中:

[0086] 表7

[0087]

配方	1	2	3	4	5	6
硬化剂类型	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄ & LHI	(NH ₄) ₂ SO ₄ & LHI	(NH ₄) ₂ SO ₄ & LHI
硬化剂水平	3%	3%	3%	1% & 2%	1% & 2%	1% & 2%
硬化剂加入方法	在芯混合物中	在表面混合物中	在表面层上喷雾	在芯混合物中	在表面混合物中	在表面层上喷雾
IB, N/mm ²	0.45	0.13	0.09	0.28	0.45	0.48
MOR, N/mm ²	12.4	9.7	9.2	11.5	11.8	12.6
MOE, N/mm ²	2340	1550	1540	2280	2540	2680

[0088] 由所获得的以上数据和结果而明显的是:所提出的新的硬化剂具有强的催化效果,因为在所有的将新的硬化剂只在板的表面层中加入的方法中,观察到所述板的性质与参考板的性质相比得以改善。这暗示了,在所述板的芯层中也可实现所使用的基于甲醛的树脂和/或聚合异氰酸酯树脂的完全固化,并且尽管在其中并未加入硬化剂。