



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103012703 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 21

(21) 申请号 201210541988. 3

审查员 李春生

(22) 申请日 2012. 12. 14

(73) 专利权人 福建农林大学

地址 350002 福建省福州市仓山区建新镇金山学区

(72) 发明人 林巧佳 黄剑峰 陈奶荣 曾钦志  
饶久平 何梅玲

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

代理人 蔡学俊

(51) Int. Cl.

C08G 8/28 (2006. 01)

C09J 161/14 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种中温固化酚醛树脂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种中温固化酚醛树脂及其制备方法,包括以下重量份数的组分:苯酚 470 份,甲醛溶液 640-770 份,二价金属离子碱液 20.47-154.7 份,氢氧化钠溶液 240-330 份,改性剂 20-80 份,间苯二酚 10-60 份。采用联合改性的方法,选用二价金属氢氧化物/氢氧化钠作为复合催化剂,氢氧化钠分两次加入,甲醛分三次加入,在合成反应过程的前期、中期加入尿素、大豆分离蛋白、三聚氰胺等物质,合成后期加入间苯二酚,并控制不同阶段的反应温度、时间,制备出中温固化的改性酚醛树脂,可在 95-115℃条件下固化。本发明的制备方法简单易操作,产品固化温度较低,用于木材加工行业,可以降低能耗,提高木材出材率,有利于企业降低生产成本,也符合国家节能减排的要求。

1. 一种中温固化酚醛树脂的制备方法,其特征在于:其原料包括以下重量份数的组分:苯酚 470 份,甲醛溶液 640-770 份,二价金属离子碱液 20.47-154.7 份,氢氧化钠溶液 240-330 份,改性剂 20-80 份,间苯二酚 10-60 份;

所述的二价金属离子碱液为 0.47-4.7 重量份的氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钡、氢氧化锌中的一种或几种的混合物溶于 20-150 重量份的水形成的溶液;

所述的甲醛溶液的浓度为 35-40wt%,氢氧化钠溶液的浓度为 25-40wt%;

所述的改性剂为尿素、大豆分离蛋白、三聚氰胺中的一种或几种的混合物;

所述的制备方法包括以下步骤:

(1)向反应釜中加入 470 重量份的苯酚和 20.47-154.7 重量份的二价金属离子碱液,开动搅拌器;

(2)加入 350-450 重量份的甲醛溶液,80-180 重量份的氢氧化钠溶液,0-60 重量份的改性剂,温度控制在 40-60°C,反应 5-15 分钟;

(3)升温至 75-85°C,反应 50-80 分钟;

(4)加入 150-250 重量份的甲醛溶液,120-200 重量份的氢氧化钠溶液,0-60 重量份的改性剂,保温 10-30 分钟,升温至 85-95°C,反应 20-40 分钟;

(5)降温至 70-80°C,加入 70-140 重量份的甲醛溶液、10-60 重量份的间苯二酚,保温至适当粘度;

(6)降温至 40°C 以下,即制得所述的中温固化酚醛树脂。

## 一种中温固化酚醛树脂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于木材工业用胶粘剂制备技术领域,更具体涉及一种中温固化酚醛树脂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 酚醛树脂固化后具有优异的耐水性、耐候性,因此被广泛应用于生产水泥模板、车厢板等室外用结构板中。然而酚醛树脂固化温度高,一般在 130℃ -150℃,使得生产能耗大、出材率低,因此有必要合成一种中温固化的酚醛树脂。本发明通过改变酚醛树脂的配方和制备方法,并加入合适的改性剂,合成出一种可在 95℃ - 115℃ 下固化的酚醛树脂,用它生产室外型人造板,可降低能耗,提高出材率,符合国家节能减排的产业政策。

[0003] 公开号为 CN1570008A 的发明专利公开了“木材和竹板用酚醛树脂胶粘剂的制造方法”。该专利将苯酚和氢氧化钠分两次加入,甲醛分三次加入,制得的酚醛树脂甲醛挥发量降低。然而该专利中未引入二价金属离子,合成的树脂邻对位羟甲基比低,同时未添加其它改性剂,固化温度高,固化速度慢。

[0004] 公开号为 CN1818000A 的发明专利公开了“酚醛树脂的添加剂、含该添加剂的酚醛树脂及其制备方法”。该专利中以化学处理过的葫芦巴残渣作为添加剂,使其甲醛释放量减少、成本降低 8%-40%,但该专利提供的酚醛树脂配方,并未降低酚醛树脂的固化温度。

[0005] 公开号为 CN1817929A 的发明专利公开了“二次投入法生产酚醛树脂的工艺”。该专利中将甲醛和氢氧化钠分两次投入,并加入桐油、腰果壳油,制备的酚醛树脂活性剂浓度降低,稳定性提高。虽然此工艺使得酚醛树脂的稳定性提高,但在合成此酚醛树脂时反应时间长,效率低;同时,该专利也未说明合成的酚醛树脂是否能降低固化温度。

[0006] 公开号为 CN1966587A 的发明专利公开了“一种新型常温固化酚醛树脂木材胶粘剂”。该专利在特定工艺条件下用有机蒙脱土与苯酚、甲醛采用原位聚合反应制得新型酚醛树脂,加入固化剂即可在常温下对木材进行有效胶合。虽然此工艺降低了树脂固化温度,但所用蒙脱土需经过特殊工艺处理,且原位聚合反应后期需进行脱水处理,并加入一定量的无水乙醇,增加了成本。

[0007] 公开号为 CN101067016A 的发明专利公开了“快速固化的酚醛树脂合成及使用方法”。该专利主要用于浸透木纤维原纸的浸渍树脂的制备。该合成和使用的方法中采用二价金属离子为催化剂的配方和适当的工艺条件,并且在浸渍纸张前,添加酸性卤族化合物作为固化剂对树脂进行调制。然而在制备浸渍树脂的末期需添加乙醇,成本提高,且经过浸渍后的纸张仍需在 140℃ 下热压固化。

[0008] 公开号为 CN101381439A 的发明专利公开了“一种热固性快速固化酚醛树脂及其制备方法”。该专利中选用二价离子与强碱性氢氧化物碱液作为催化剂,并在反应后期加入间苯二酚,这种制备方法合成出的酚醛树脂可用拉挤等快速成型工艺制备玻璃钢栅格。但是这种方法制备的酚醛树脂出料前需进行脱水处理,再加入一定量的乙醇或乙二醇,以获得高固含量及较长的储存期,增加了生产成本;且放热峰温度为 155℃,虽然低于挤塑成型

的常规温度(160℃),但远高于人造板中使用的普通酚醛树脂固化温度(140℃)。

[0009] 申请公布号为 CN102634308A 的发明专利公开了“一种生物质基酚醛树脂木材胶黏剂的制备方法”。它选用二价离子与强碱性氢氧化物碱液作为催化剂,并用木质素、聚乙烯醇、尿素进行联合改性,甲醛、碱液分三次投入,但这种工艺主要是为了降低游离甲醛量,合成树脂仍需在 135℃ 才能完全固化。

### 发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供一种中温固化酚醛树脂及其制备方法,本发明的制备方法简单易操作,产品固化温度较低,用于木材加工行业,可以降低能耗,提高木材出材率,有利于企业降低生产成本,也符合国家节能减排的要求。

[0011] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0012] 一种中温固化酚醛树脂,其原料包括以下重量份数的组分:苯酚 470 份,甲醛溶液 640-770 份,二价金属离子碱液 20.47-154.7 份,氢氧化钠溶液 240-330 份,改性剂 20-80 份,间苯二酚 10-60 份。

[0013] 所述的二价金属离子碱液为 0.47-4.7 重量份的氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钡、氢氧化锌中的一种或几种的混合物溶于 20-150 重量份的水形成的溶液。

[0014] 所述的甲醛溶液的浓度为 35-40wt%,氢氧化钠溶液的浓度为 25-40wt%。

[0015] 所述的改性剂为尿素、大豆分离蛋白、三聚氰胺中的一种或几种的混合物。

[0016] 一种制备如上所述的中温固化酚醛树脂的方法包括以下步骤:

[0017] (1) 向反应釜中加入 470 重量份的苯酚和 20.47-154.7 重量份的二价金属离子碱液,开动搅拌器;

[0018] (2) 加入 350-450 重量份的甲醛溶液,80-180 重量份的氢氧化钠溶液,0-60 重量份的改性剂,温度控制在 40-60℃,反应 5-15 分钟;

[0019] (3) 升温至 75-85℃,反应 50-80 分钟;

[0020] (4) 加入 150-250 重量份的甲醛溶液,120-200 重量份的氢氧化钠溶液,0-60 重量份的改性剂,保温 10-30 分钟,升温至 85-95℃,反应 20-40 分钟;

[0021] (5) 降温至 70-80℃,加入 70-140 重量份的甲醛溶液、10-60 重量份的间苯二酚,保温至适当粘度;

[0022] (6) 降温至 40℃ 以下,即制得所述的中温固化酚醛树脂。

[0023] 甲醛分三次投入,三次投入量分别为 50%-65%,20%-35%,10%-20%。氢氧化钠溶液分两次投入,两次投入量分别为 30%-60%,40%-70%。改性剂在第一次加甲醛和 / 或第二次加甲醛后加入,间苯二酚在第三次加甲醛后加入,并控制不同阶段的反应温度。

[0024] 本发明的有益效果在于:合成工艺简单,易于工业化生产。树脂分子量相对较大,游离甲醛含量低。树脂固化温度低,在 95-115℃ 下热压即可生产出室外型人造板。本发明的中温固化的酚醛树脂,既符合国家节能减排的要求,也能为木材生产企业带来较好的经济效益。

### 具体实施方式

[0025] 一种中温固化酚醛树脂的制备方法包括如下步骤:

[0026] (1)向反应釜中加入 470 份苯酚,20.47-154.7 份二价金属离子碱液,开动搅拌器;  
[0027] (2)加入 350-450 份甲醛溶液,80-180 份氢氧化钠溶液,0-60 份改性剂,温度控制在 40-60℃,反应 5-15 分钟;  
[0028] (3)升温至 75-85℃,反应 50-80 分钟;  
[0029] (4)加入 150-250 份甲醛溶液,120-200 份氢氧化钠溶液,0-60 份改性剂,保温 10-30 分钟,升温至 85-95℃,反应 20-40 分钟;  
[0030] (5)降温至 70-80℃,加入 70-140 份甲醛溶液,10-60 份间苯二酚,保温至适当粘度;

[0031] (6)降温至 40℃以下,即制备成所述的中温固化的酚醛树脂;

[0032] 以上份数皆为重量份数。

[0033] 所述的制备方法中其原料配比为苯酚 470 份,甲醛总量 640-770 份,二价金属离子碱液 20.47-154.7 份,氢氧化钠溶液总量 240-330 份,改性剂总量 20-80 份,间苯二酚 10-60 份。

[0034] 所述的二价金属离子碱液为 0.47-4.7 份的氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钡、氢氧化锌的一种或几种混合物溶于 20-150 份水形成的溶液。

[0035] 所述的甲醛溶液的浓度为 35-40 wt %,氢氧化钠溶液浓度为 25-40wt%。

[0036] 所述的改性剂可以为尿素、大豆分离蛋白、三聚氰胺的一种或几种混合物。

[0037] 所述的甲醛分三次投入,三次投入量分别为 50%-65%,20%-35%,10%-20%。所述的氢氧化钠溶液分两次投入,两次投入量分别为 30%-60%,40%-70%。改性剂在第一次加甲醛和/或第二次加甲醛后加入,间苯二酚在第三次加甲醛后加入,并控制不同阶段的反应温度。

[0038] 实施例 1

[0039] 在装有搅拌器、温度控制系统、冷凝器的装置中加入 470 份苯酚,2.1 份氢氧化钙溶于 103 份水的碱液,然后加入浓度为 38% 的甲醛溶液 350 份、浓度为 30% 的氢氧化钠溶液 100 份、三聚氰胺 45 份,控制温度为 40℃,反应 15 分钟;升温至 75℃,反应 80 分钟;加入浓度为 38% 的甲醛溶液 230 份、浓度为 30% 的氢氧化钠溶液 160 份,反应 30 分钟,升温至 90℃,反应 30 分钟;降温至 80℃,加入浓度为 38% 的甲醛溶液 110 份、间苯二酚 10 份,保温至粘度为 400mPa·s,降温至 40℃以下即得中温固化的酚醛树脂。

[0040] 实施例 2

[0041] 在装有搅拌器、温度控制系统、冷凝器的装置中加入 470 份苯酚,0.73 份氢氧化镁溶于 85 份水的碱液,然后加入浓度为 37% 的甲醛溶液 375 份、浓度为 40% 的氢氧化钠溶液 120 份、大豆分离蛋白 20 份,控制温度为 40℃,反应 15 分钟;升温至 80℃,反应 70 分钟;加入浓度为 37% 的甲醛溶液 185 份、浓度为 40% 的氢氧化钠溶液 170 份,反应 20 分钟,升温至 85℃,反应 40 分钟;降温至 70℃,加入浓度为 37% 的甲醛溶液 115 份、间苯二酚 60 份,保温至粘度为 700mPa·s,降温至 40℃以下即得中温固化的酚醛树脂。

[0042] 实施例 3

[0043] 在装有搅拌器、温度控制系统、冷凝器的装置中加入 470 份苯酚,4.7 份氢氧化钡溶于 150 份水的碱液,然后加入浓度为 40% 的甲醛溶液 390 份、浓度为 35% 的氢氧化钠溶液 80 份、尿素 60 份,控制温度为 45℃,反应 12 分钟;升温至 85℃,反应 50 分钟;加入浓度为 40% 的甲醛溶液 150 份、浓度为 35% 的氢氧化钠溶液 160 份,反应 10 分钟,升温至 95℃,反

应 20 分钟;降温至 75℃,加入浓度为 40% 的甲醛溶液 100 份、间苯二酚 30 份,保温至粘度为 600mPa·s,降温至 40℃ 以下即得中温固化的酚醛树脂。

[0044] 实施例 4

[0045] 在装有搅拌器、温度控制系统、冷凝器的装置中加入 470 份苯酚,0.9 份氢氧化锌溶于 90 份水的碱液,然后加入浓度为 38% 的甲醛溶液 400 份、浓度为 38% 的氢氧化钠溶液 130 份,控制温度为 50℃,反应 10 分钟;升温至 75℃,反应 80 分钟;加入浓度为 38% 的甲醛溶液 200 份、浓度为 38% 的氢氧化钠溶液 150 份、尿素 60 份,反应 30 分钟,升温至 95℃,反应 25 分钟;降温至 75℃,加入浓度为 38% 的甲醛溶液 140 份、间苯二酚 25 份,保温至粘度为 550mPa·s,降温至 40℃ 以下即得中温固化的酚醛树脂。

[0046] 实施例 5

[0047] 在装有搅拌器、温度控制系统、冷凝器的装置中加入 470 份苯酚,4.7 份氢氧化钙溶于 42 份水的碱液,然后加入浓度为 37% 的甲醛溶液 450 份、浓度为 25% 的氢氧化钠溶液 180 份,控制温度为 60℃,反应 5 分钟;升温至 82℃,反应 60 分钟;加入浓度为 37% 的甲醛溶液 210 份、浓度为 25% 的氢氧化钠溶液 140 份、三聚氰胺 30 份,反应 20 分钟,升温至 95℃,反应 20 分钟;降温至 70℃,加入浓度为 37% 的甲醛溶液 60 份、间苯二酚 40 份,保温至粘度为 700mPa·s,降温至 40℃ 以下即得中温固化的酚醛树脂。

[0048] 实施例 6

[0049] 在装有搅拌器、温度控制系统、冷凝器的装置中加入 470 份苯酚,2.1 份氢氧化镁、0.9 份氢氧化钙溶于 60 份水的碱液,然后加入浓度为 35% 的甲醛溶液 430 份、浓度为 30% 的氢氧化钠溶液 90 份,控制温度为 55℃,反应 8 分钟;升温至 82℃,反应 60 分钟;加入浓度为 35% 的甲醛溶液 220 份、浓度为 30% 的氢氧化钠溶液 200 份、大豆分离蛋白 35 份,反应 15 分钟,升温至 90℃,反应 30 分钟;降温至 75℃,加入浓度为 35% 的甲醛溶液 80 份、间苯二酚 35 份,保温至粘度为 650mPa·s,降温至 40℃ 以下即得中温固化的酚醛树脂。

[0050] 实施例 7

[0051] 将三聚氰胺和大豆分离蛋白按质量比为 1:1 的比例混合均匀,备用。在装有搅拌器、温度控制系统、冷凝器的装置中加入 470 份苯酚,0.47 份氢氧化钡溶于 20 份水的碱液,然后加入浓度为 37% 的甲醛溶液 420 份、浓度为 30% 的氢氧化钠溶液 150 份、三聚氰胺和大豆分离蛋白混合物 60 份,控制温度为 50℃,反应 10 分钟;升温至 80℃,反应 70 分钟;加入浓度为 37% 的甲醛溶液 250 份、浓度为 30% 的氢氧化钠溶液 180 份,反应 20 分钟,升温至 90℃,反应 30 分钟;降温至 80℃,加入浓度为 37% 的甲醛溶液 90 份、间苯二酚 15 份,保温至粘度为 500mPa·s,降温至 40℃ 以下即得中温固化的酚醛树脂。

[0052] 实施例 8

[0053] 在装有搅拌器、温度控制系统、冷凝器的装置中加入 470 份苯酚,0.3 份氢氧化锌、1.5 份氢氧化镁溶于 40 份水的碱液,然后加入浓度为 37% 的甲醛溶液 410 份、浓度为 30% 的氢氧化钠溶液 160 份、尿素 55 份,控制温度为 50℃,反应 10 分钟;升温至 85℃,反应 50 分钟;加入浓度为 37% 的甲醛溶液 240 份、浓度为 30% 的氢氧化钠溶液 120 份、三聚氰胺 25 份,反应 10 分钟,升温至 92℃,反应 23 分钟;降温至 75℃,加入浓度为 37% 的甲醛溶液 120 份、间苯二酚 30 份,保温至粘度为 600mPa·s,降温至 40℃ 以下即得中温固化的酚醛树脂。

[0054] 本发明制得的中温固化酚醛树脂如果用于生产胶合板,热压工艺为:热压温度

115℃,热压时间 0.8min/mm,或热压温度 95℃,热压时间 2.5min/mm,制得的胶合板根据国家标准 GB/T9846-2004“胶合板”的要求制作试件,再按国家标准 GB17657-1999 I类胶合板的要求检测其胶合强度,胶合强度大于 1.1MPa(国家标准 $\geq$ 0.8MPa)。这种中温固化酚醛树脂可用于生产建筑模板、车厢板等室外型人造板。

[0055] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。