



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113461886 B

(45) 授权公告日 2024.02.06

(21) 申请号 202110624059.8

B27K 3/50 (2006.01)

(22) 申请日 2021.06.04

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 112552472 A, 2021.03.26

申请公布号 CN 113461886 A

CN 105964882 A, 2016.09.28

(43) 申请公布日 2021.10.01

CN 106995525 A, 2017.08.01

DE 716221 C, 1942.01.15

(73) 专利权人 山东京博木基材料有限公司

审查员 孙潘莉

地址 256500 山东省滨州市博兴县经济开发区

(72) 发明人 王红霞 马韵升 冯冶 张舒情

(74) 专利代理机构 济南舜源专利事务所有限公司 37205

专利代理师 苗峻

(51) Int. Cl.

C08G 8/28 (2006.01)

C08G 8/10 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种快速固化酚醛树脂及其应用

(57) 摘要

本发明属于高分子材料技术领域,具体涉及一种快速固化酚醛树脂及其应用。本发明中创造性的将硫脲和纤维素硫酸酯应用到酚醛树脂的体系中,采用本发明方法制备的水溶性快速固化改性酚醛树脂固化速度快,不仅节约能耗,提高生产效率,而且安全环保,在重组木、改性木或胶合板上能够广泛使用。本发明研究开发了毒性低、固化速度快的新型酚醛树脂胶粘剂,在重组木的生产中,可以减少固化时间,节约能耗,降低重组木生产成本,提高生产效率。

1. 一种水溶性快速固化改性酚醛树脂,其特征在于,其制备方法包括如下步骤:将硫脲、纤维素硫酸酯、苯酚和催化剂充分混合,充分溶解混合后,加入甲醛溶液,40~60℃恒温控制反应1~3h,然后75~90℃反应2~4h,反应完毕后降温出料,得到水溶性快速固化改性酚醛树脂;

所述催化剂选自氨水、氢氧化钠、氢氧化钾的一种或者两种;

催化剂添加量为苯酚质量的2%~10%;

所述硫脲的添加量为苯酚质量的1%~5%;

所述纤维素硫酸酯添加量为苯酚质量的10%~30%;

所述的甲醛的添加量为苯酚质量的60%~90%;

甲醛以水溶液形式加入反应中,甲醛水溶液的浓度为25~35wt%。

2. 根据权利要求1所述的一种水溶性快速固化改性酚醛树脂,其特征在于,催化剂添加量为苯酚质量的4%~8%。

3. 根据权利要求1所述的一种水溶性快速固化改性酚醛树脂,其特征在于,所述硫脲的添加量为苯酚质量的2%~4%。

4. 根据权利要求1所述的一种水溶性快速固化改性酚醛树脂,其特征在于,所述纤维素硫酸酯取代度为0.3~0.5。

5. 根据权利要求1所述的一种水溶性快速固化改性酚醛树脂,其特征在于,所述纤维素硫酸酯添加量为苯酚质量的15%~25%;所述的甲醛的添加量为苯酚质量的70%~80%。

6. 根据权利要求1所述的一种水溶性快速固化改性酚醛树脂,其特征在于,反应完毕后降温至20~35℃。

## 一种快速固化酚醛树脂及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,具体涉及一种快速固化酚醛树脂及其应用。

### 背景技术

[0002] 酚醛树脂(PF)是指由酚类化合物和醛类化合物在催化剂作用下缩聚而成的树脂,其用量仅次于脲醛树脂胶粘剂。酚醛树脂黏接强度高,具有优异的耐环境老化性能,以及较好的耐高温和耐水性,适用于制造建筑与车船结构材料和木材的胶黏剂。其优良的耐候性及耐沸水性,被国内外公认为是生产室外级重组木最好的胶种。

[0003] 然而,酚醛树脂胶粘剂也存在着颜色深、固化后的胶层硬脆、固化温度高、固化速度慢等缺点。重组木生产过程中,传统的酚醛树脂胶一般要在130-160℃下固化才能得到好的胶合强度,造成生产效率低、能量和设备消耗大。酚醛树脂需要较高的温度和较长的时间才能固化的特点会产生以下问题:(1)温度高,热能消耗大,生产成本低,出材率低;(2)时间长,导致生产效率低;(3)温度高传热不均,使工艺的应用范围受到限制。

[0004] 在加速固化这一方面,已有研究报道添加一些碳酸盐,包含二价金属离子的盐或者碱、醋酸酯和碳酸酯等一些有机酯可以显著加速固化。但是同时也存在着,力学性能指标降低等缺点。因此,研究开发毒性低、固化速度快,力学指标较好的新型酚醛树脂胶粘剂,降低固化时间,减少能耗,降低重组木生产成本,提高生产效率,推动我们木基木材加工公司的发展具有重要意义。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术缺陷,本发明提供了一种快速固化酚醛树脂及其应用。本发明中创造性的将硫脲和纤维素硫酸酯应用到酚醛树脂的体系中,采用本发明方法制备的水溶性快速固化改性酚醛树脂固化速度快,不仅节约能耗,提高生产效率,而且安全环保,在重组木、改性木或胶合板上能够广泛使用。

[0006] 本发明所述的一种水溶性快速固化改性酚醛树脂,其制备方法包括如下步骤:

[0007] 将硫脲、纤维素硫酸酯、苯酚和催化剂充分混合,充分溶解混合后,加入甲醛溶液,40~60℃恒温控制反应1~3h,然后75~90℃反应2~4h,反应完毕后降温出料,得到水溶性快速固化改性酚醛树脂。

[0008] 优选的,反应完毕后降温至20~35℃。

[0009] 所述催化剂选自氨水、氢氧化钠、氢氧化钾的一种或者两种,添加量为苯酚质量的2%~10%,优选为4%~8%,更优选为6%。

[0010] 所述硫脲的添加量为苯酚质量的1%~5%,优选为2%~4%,更优选为3%。

[0011] 优选的,所述纤维素硫酸酯取代度为0.3~0.5;添加量为苯酚质量的10%~30%,优选为15%~25%,更优选为20%。

[0012] 所述的甲醛的添加量为苯酚质量的60%~90%,优选为70%~80%;优选以水溶液形式加入反应中,甲醛水溶液的浓度优选为25~35wt%。

[0013] 本发明中除苯酚外,其他未进行特殊说明的反应原料均以水溶液形式添加,其浓度一般为常用溶液浓度,也可以根据固含量要求进行调整。本发明中所涉及的物料比例关系,均按照纯物质计。

[0014] 将本发明所述的水溶性快速固化酚醛树脂应用于重组木中,方法为:旋切处理后的薄单板在树脂中浸渍改性,烘干后常温压制成型,热固化一段时间后,脱模养生得到重组木。

[0015] 本发明方法与添加碳酸盐、间苯二酚或者有机酯等常规固化剂的制备方法相比,其固化时间明显缩短,而且力学性能指标也更高。本发明水溶性快速固化酚醛树脂的制备方法中加入硫脲后存在共缩聚亚甲基桥键-CH<sub>2</sub>NHCO-的结构,可以与酚醛树脂发生缩合反应,且共缩聚速度高于酚羟基之间的聚合反应;此外酚和醛还可以与纤维素硫酸酯聚合从而提高固化速度。

[0016] 使用本发明的水溶性快速固化酚醛树脂浸渍改性单板,经过实验,结果表明,采用本发明方法制备的水溶性快速固化酚醛树脂固化时间缩短了40%以上,其游离酚含量<1.0%,游离甲醛含量<0.05%;内结合强度增加到5.0MPa,比改性前提高了66.7%;静曲强度平均值增加到210.0 MPa,比改性前提高了62.8%;弹性模量平均值增加到25000MPa,比改性前提高了78.6%。综上所述本发明合成工艺得到的水溶性酚醛树脂产品游离酚和游离醛极低,木材固化时间大大缩短,同时内结合强度、静曲强度和弹性模量均有所提高,而且显著提升了基材的性能。对降低重组木生产成本,提高生产效率有重要意义。

### 具体实施方式

[0017] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。为更清楚起见,下面通过以下实施例进行详细说明。

#### [0018] 实施例1

[0019] 先向罐式反应器其中加入一定量的纯苯酚,然后分别按苯酚质量的2%和10%向罐中加入12%的硫脲溶液和取代度为0.35的0.5%纤维素硫酸酯水溶液,向罐中缓慢滴加25%的氨水,氨水用量为苯酚质量的10%,充分混合溶解后,滴加35%的甲醛溶液,甲醛的添加量为苯酚质量的90%,完成后,50℃恒温稳定反应1h,升温至85℃,反应3h,反应完毕后快速降温至35℃出料。

[0020] 使用得到的水溶性快速固化改性酚醛树脂,对旋切处理后的单板浸渍改性,烘干后常温压制成型,140℃热固化13h后,脱模养生得到重组木。检测其力学性能指标。

#### [0021] 实施例2

[0022] 先向罐式反应其中加入一定量的纯苯酚,然后分别按苯酚质量的3%和30%向罐中加入10%的硫脲溶液和取代度为0.50的1.0%纤维素硫酸酯水溶液,向罐中缓慢滴加30%氢氧化钠水溶液,氢氧化钠用量为苯酚质量的2%,充分混合溶解后,滴加32%的甲醛溶液,甲醛的添加量为苯酚质量的80%,完成后,45℃稳定2h,升温至75℃,反应4h,反应完毕后快速降温至30℃出料。

[0023] 使用得到的水溶性快速固化改性酚醛树脂,对旋切处理后的单板浸渍改性,烘干

后常温压制成型,140℃固化14h,脱模养生得到重组木。

[0024] 实施例3

[0025] 先向罐式反应其中加入一定量的纯苯酚,然后分别按苯酚质量的5%和20%向罐中加入10%的硫脲溶液和取代度为0.40的1.2%纤维素硫酸酯水溶液,向罐中缓慢滴加30%的氢氧化钾水溶液,氢氧化钾用量为苯酚质量的8%,充分混合溶解后,滴加30%的甲醛溶液,甲醛的添加量为苯酚质量的70%,完成后,40℃稳定3h,升温至90℃,反应2h,反应完毕后快速降温至20℃出料。

[0026] 使用得到的水溶性快速固化改性酚醛树脂,对旋切处理后的单板浸渍改性,烘干后常温压制成型,140℃热固化14h,脱模养生得到重组木。

[0027] 实施例4

[0028] 先向罐式反应其中加入一定量的纯苯酚,然后分别按苯酚质量的4%和15%向罐中加入8%硫脲溶液和取代度为0.30的1.5%纤维素硫酸酯水溶液,向罐中缓慢滴加32%的氢氧化钠水溶液,氢氧化钠用量为苯酚质量的9%,充分混合溶解后,滴加25%的甲醛溶液,甲醛的添加量为苯酚质量的60%,完成后,60℃稳定1h,升温至80℃,反应4h,反应完毕后快速降温至25℃出料。

[0029] 使用得到的水溶性快速固化改性酚醛树脂,对旋切处理后的单板浸渍改性,烘干后常温压制成型,140℃热固化12h,脱模养生得到重组木。

[0030] 对比例1

[0031] 先向罐式反应其中加入一定量的纯苯酚,然后按苯酚质量的10%向罐中加入25%的氨水,充分混合溶解后,滴加35%的甲醛溶液,甲醛的添加量为苯酚质量的90%,完成后,50℃稳定1h,升温至80℃,反应4h,反应完毕后快速降温至25℃出料。

[0032] 使用得到的水溶性快速固化改性酚醛树脂,对旋切处理后的单板浸渍改性,烘干后常温压制成型,140℃热固化22h,脱模养生得到重组木。

[0033] 对比例2

[0034] 先向罐式反应其中加入一定量的纯苯酚,按苯酚质量的5%向罐中加入纯间苯二酚,按苯酚质量的9%向罐中加入32%的氢氧化钠水溶液,充分混合溶解后,滴加32%的甲醛溶液,甲醛的添加量为苯酚质量的80%,完成后,60℃稳定1h,升温至75℃,反应4h,反应完毕后快速降温至30℃出料。

[0035] 使用得到的水溶性快速固化改性酚醛树脂,对旋切处理后的单板浸渍改性,烘干后常温压制成型,140℃热固化17h,脱模养生得到重组木。

[0036] 对比例3

[0037] 先向罐式反应其中加入一定量的纯苯酚,按苯酚质量的2%向罐中加入10%的碳酸钠水溶液,按苯酚质量的8%向罐中加入30%氢氧化钾水溶液,充分混合溶解后,滴加30%的甲醛溶液,甲醛的添加量为苯酚质量的70%,完成后,45℃稳定2h,升温至90℃,反应2h,反应完毕后快速降温至20℃出料。

[0038] 使用得到的水溶性快速固化改性酚醛树脂,对旋切处理后的单板浸渍改性,烘干后常温压制成型,140℃热固化16h,脱模养生得到重组木。

[0039] 对比例4

[0040] 先向罐式反应其中加入一定量的纯苯酚,按苯酚质量的2%向罐中加入纯的碳酸钠

丙烯酸酯,按苯酚质量的10%向罐中加入30%的氢氧化钠水溶液,充分混合溶解后,滴加25%的甲醛溶液,甲醛的添加量为苯酚质量的60%,完成后,40℃稳定3h,升温至80℃,反应4h,反应完毕后快速降温至 25℃出料。

[0041] 使用得到的水溶性快速固化改性酚醛树脂,对旋切处理后的单板浸渍改性,烘干后常温压制成型,140℃热固化17h,脱模养生得到重组木。

[0042] 性能测试

[0043] 对实施例1~4和对比例1~4制备的水溶性快速固化改性酚醛树脂的游离酚和游离甲醛含量进行检测,其中游离甲醛含量的检测参照GB/T 14074-2017中3.16条游离甲醛含量测定方法,内结合强度的检测参照GB/T11718-2009中6.7条内结合强度测定方法,静曲强度和弹性模量的检测是在重组木制备完成后参照GB/T17657-2013中4.7测试方法。检测结果如表1所示:

[0044] 表1 水溶性酚醛树脂的数据指标

名称	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例4
游离酚 wt%	0.91	0.87	0.93	0.90	2.01	1.97	1.57	2.11
游离甲醛含量 wt%	0.04	0.03	0.03	0.04	0.18	0.21	0.19	0.21
内结合强度 MPa	5.44	5.00	5.11	4.98	3.50	3.00	3.21	3.11
静曲强度 MPa	189	190	201	210	121	122	148	129
弹性模量MPa	21000	19000	23000	25000	13000	12000	13000	14000
基材固化的时间 h	13	14	13	12	22	17	16	17

[0046] 本发明将硫脲、纤维素硫酸酯、苯酚和催化剂混合均匀,活化一段时间,将硫脲和纤维素硫酸酯结合使用。相比与添加碳酸盐、间苯二酚或者有机酯等常规固化剂,其固化时间明显偏短,而且力学性能指标也偏高。因为加入硫脲后存在共缩聚亚甲基桥键-CH<sub>2</sub>NHCO-的结构。它的存在说明硫脲可以与酚醛树脂发生缩合反应,且共缩聚速度要高于酚羟基之间的聚合反应。此外酚和醛还可以与纤维素硫酸酯聚合从而提高固化速度。不仅可以加速固化,提高生产效率,对降低重组木生产成本有重要意义。

[0047] 采用上述合成工艺得到的水溶性酚醛树脂,得到的酚醛树脂产品游离酚和游离醛极低,而且显著提升了基材的性能。生产重组木,检测重组木的力学性能指标,实验结果表明,采用本发明方法制备的水溶性快速固化改性酚醛树脂固化时间缩短了40%,其游离酚含量<1.0%,游离甲醛含量<0.05%。改性后内结合强度增加到5.0MPa,比改性前提高了66.7%,改性后静曲强度平均值增加到210.0 MPa,比改性前提高了62.8%,改性后弹性模量平均值增加到25000 MPa,比改性前提高了78.6%。

[0048] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。