



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113336905 A

(43)申请公布日 2021.09.03

(21)申请号 202010188780.2

(22)申请日 2020.03.17

(66)本国优先权数据

202010100116.8 2020.02.18 CN

(71)申请人 上海飞凯光电材料股份有限公司

地址 201908 上海市宝山区潘泾路2999号

(72)发明人 许帆捷 张志鹏 陈佳宇 江彭胜

周家栋 王晨旭 王传柱 张庆伟

(74)专利代理机构 北京三高永信知识产权代理

有限责任公司 11138

代理人 邢少真

(51)Int.Cl.

C08G 8/12(2006.01)

C08G 8/24(2006.01)

C08G 8/10(2006.01)

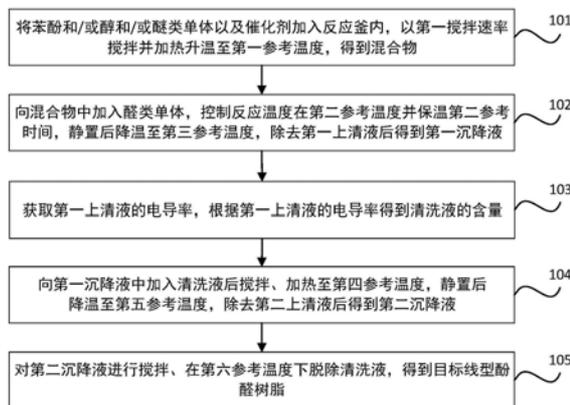
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

线性酚醛树脂的制备方法与线性酚醛树脂

(57)摘要

本发明公开了一种线性酚醛树脂的制备方法... 将苯酚和/或醇和/或醚类单体以及催化剂加入反应釜内... 获取第一上清液... 向第一沉降液中加入清洗液... 对第二沉降液进行搅拌... 得到目标线性酚醛树脂。



1. 一种线性酚醛树脂的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:

将苯酚和/或醇和/或醚类单体以及催化剂加入反应釜内,以第一搅拌速率搅拌并加热升温至第一参考温度,得到混合物;

向所述混合物中加入醛类单体,控制反应温度在第二参考温度并保温参考时间,静置后降温至第三参考温度,除去第一上清液后得到第一沉降液;

获取所述第一上清液的电导率,根据所述第一上清液的电导率得到清洗液的含量;

向所述第一沉降液中加入清洗液后搅拌、加热至第四参考温度,静置后降温至第五参考温度,除去第二上清液后得到第二沉降液;

对所述第二沉降液进行搅拌、在第六参考温度下脱除所述清洗液,得到目标线性酚醛树脂。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述对所述第二沉降液进行搅拌、在第六参考温度下脱除所述清洗液,得到目标线性酚醛树脂,包括:

对所述第二沉降液进行搅拌、加热脱除所述清洗液后得到第一产物,获取所述第二上清液的电导率,若所述第二上清液的电导率小于参考数值时,将所述第一产物作为所述目标线性酚醛树脂。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述对所述第二沉降液进行搅拌、在第六参考温度下脱除所述清洗液,得到所述目标线性酚醛树脂,还包括:

对所述第二沉降液进行搅拌、加热脱除所述清洗液后得到第一产物,若所述第二上清液的电导率大于参考数值时,向所述第一产物中加入所述清洗液后搅拌加热至所述第四参考温度,静置后降温至所述第五参考温度,除去第三上清液后得到第三沉降液;

对所述第三沉降液进行搅拌并加热脱除清洗液后得到第二产物,将所述第二产物作为所述目标线性酚醛树脂。

4. 根据权利要求2或3所述的方法,其特征在于,所述参考数值为 $1000\mu\text{s}/\text{cm}$ 。

5. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述对所述第二沉降液进行搅拌、在第六参考温度下脱除所述清洗液,得到所述目标线性酚醛树脂,还包括:对所述第二沉降液进行搅拌、加热升温至第六参考温度进行蒸馏,脱除部分清洗液后以参考真空度在第七参考温度下进行减压抽滤,得到所述目标线性酚醛树脂。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述苯酚和/或醇和/或醚类单体的质量百分比为30%~75%,所述催化剂的质量百分比为0.2%~1%。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述清洗液为电导率 $<0.1\mu\text{s}/\text{cm}$ 的超纯水。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一搅拌速率为50rpm~200rpm;

所述第一参考温度为70~100℃,所述第二参考温度为90~110℃,所述参考时间为1~5小时,所述第三参考温度为小于70℃,所述第四参考温度为90~110℃,所述第五参考温度为小于70℃,所述第六参考温度为170~220℃,所述第七参考温度为120~180℃。

9. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述参考真空度为-0.08~-0.1Mpa。

10. 一种线性酚醛树脂,其特征在于,所述线性酚醛树脂通过权利要求1~9任一所述的方法制备得到。

## 线性酚醛树脂的制备方法与线性酚醛树脂

[0001] 本公开要求于2020年2月18日提交的申请号为202010100116.8、发明名称为“线性酚醛树脂的制备方法与线性酚醛树脂”的中国专利申请的优先权,其全部内容通过引用结合在本公开中。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及高分子技术领域,特别涉及一种线性酚醛树脂的制备方法与线性酚醛树脂。

### 背景技术

[0003] 线性酚醛树脂又称热塑性酚醛树脂,一般是由酚类化合物与醛类化合物在酸性条件下缩聚制得,由于其卓越的粘附性、优良的耐热性、独特的抗烧蚀性、良好的阻燃性和电绝缘性,可广泛用于覆铜板、IC(Integrated circuit,集成电路,简称IC)芯片封装等电子材料及其他电气绝缘领域,也可用作特种环氧树脂的中间体。由于线性酚醛树脂作为IC封装环氧树脂的固化剂所形成的封装料具有储存稳定性好、耐热性高、电绝缘性佳等优点,其在电子封装领域用量正在逐年增长。

[0004] 相关技术采用的线性酚醛树脂制备方法包括:将原料混合,进行真空初步脱水;待原料进行真空初步脱水后通入到液体热压罐内加热;在保温强风管的入口处接入雾化喷头,喷入8%雾化的乌洛托品,反应得到酚醛树脂。

[0005] 发明人发现相关技术至少存在以下技术问题:

[0006] 通过上述方法制备的线性酚醛树脂金属杂离子多,游离苯酚残留高,导致线性酚醛树脂电性能差,难以用于高端的电子材料封装。

### 发明内容

[0007] 本发明提供了一种线性酚醛树脂的制备方法及线性酚醛树脂,可以解决相关技术中线性酚醛树脂金属杂离子多,游离苯酚残留高,导致线性酚醛树脂电性能差,难以用于高端的电子材料封装的问题。所述技术方案如下:

[0008] 一方面,提供了一种线性酚醛树脂的制备方法,所述线性酚醛树脂的制备方法包括:

[0009] 将苯酚和/或醇和/或醚类单体以及催化剂加入反应釜内,以第一搅拌速率搅拌加热升温至第一参考温度,得到混合物;

[0010] 向所述混合物中加入醛类单体,控制反应温度在第二参考温度并保温参考时间,静置后降温至第三参考温度,除去第一上清液后得到第一沉降液;

[0011] 获取所述第一上清液的电导率,根据所述第一上清液的电导率得到所述清洗液的含量;

[0012] 向所述第一沉降液中加入清洗液后搅拌、加热至第四参考温度,静置后降温至第五参考温度,除去第二上清液后得到第二沉降液;

[0013] 对所述第二沉降液进行搅拌、在第六参考温度下脱除所述清洗液,得到目标线性酚醛树脂。

[0014] 在一种可选的实施方式中,所述对所述第二沉降液进行搅拌、在第六参考温度下脱除所述清洗液,得到目标线性酚醛树脂,所述方法还包括:

[0015] 对所述第二沉降液进行搅拌、加热脱除所述清洗液后得到第一产物,获取所述第二上清液的电导率,若所述第二上清液的电导率小于参考数值时,将所述第一产物作为所述目标线性酚醛树脂。

[0016] 在一种可选的实施方式中,所述对所述第二沉降液进行搅拌、在第六参考温度下脱除所述清洗液,得到所述目标线性酚醛树脂,还包括:

[0017] 对所述第二沉降液进行搅拌、加热脱除所述清洗液后得到第一产物,若所述第二上清液的电导率大于参考数值时,向所述第一产物中加入所述清洗液后搅拌加热至第四参考温度,静置后降温至第五参考温度,除去第三上清液后得到第三沉降液;

[0018] 对所述第三沉降液进行搅拌并加热脱除清洗液后得到第二产物,将所述第二产物作为所述目标线性酚醛树脂。

[0019] 在一种可选的实施方式中,所述参考数值为 $1000\mu\text{s}/\text{cm}$ 。

[0020] 在一种可选的实施方式中,所述对所述第二沉降液进行搅拌、在第六参考温度下脱除所述清洗液,得到所述目标线性酚醛树脂,还包括:对所述第二沉降液进行搅拌、加热升温至第六参考温度进行蒸馏,脱除部分清洗液后以参考真空度在第七参考温度下进行减压抽滤,得到所述目标线性酚醛树脂。

[0021] 在一种可选的实施方式中,所述向所述第一沉降液中加入清洗液后搅拌之前,还包括:获取所述第一上清液的电导率,根据所述第一上清液的电导率得到所述清洗液的含量。

[0022] 在一种可选的实施方式中,所述苯酚或醇或醚类单体的质量百分比为30%~75%,所述催化剂的质量百分比为0.2%~1%。

[0023] 在一种可选的实施方式中,所述清洗液为电导率 $<0.1\mu\text{s}/\text{cm}$ 的超纯水。

[0024] 在一种可选的实施方式中,所述第一搅拌速率为50rpm~200rpm;

[0025] 所述第一参考温度为70~100℃,所述第二参考温度为90~110℃,所述参考时间为1~5小时,所述第三参考温度为小于70℃,所述第四参考温度为90~110℃,所述第五参考温度为小于70℃,所述第六参考温度为170~220℃,所述第七参考温度为120~180℃。

[0026] 在一种可选的实施方式中,所述参考真空度为-0.08~-0.1Mpa。

[0027] 另一方面,提供了一种线性酚醛树脂,所述线性酚醛树脂通过上述任一所述的方法制备得到。

[0028] 本申请实施例提供的技术方案带来的有益效果至少包括:

[0029] 通过本申请实施例提供的方法制备的线性酚醛树脂中不挥发组分的含量在99.5%以上,制备的线性酚醛树脂中金属离子、游离苯酚含量低,软化点稳定性较好,基于上述特点,使得制备的线性酚醛树脂应用范围广泛,能够满足客户对线性酚醛树脂的要求;且本申请实施例提供的方法降低了线性酚醛树脂的电导率,使其作为IC封装环氧树脂的固化剂方面具有更加广泛的应用;减少了对酚醛树脂产物的清洗次数,降低废水排放量,减少环境污染。

## 附图说明

[0030] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0031] 图1是本发明实施例提供的线性酚醛树脂的制备方法流程图。

## 具体实施方式

[0032] 除非另有定义,本发明实施例所用的所有技术术语均具有与本领域技术人员通常理解的相同的含义。

[0033] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图对本发明实施方式作进一步地详细描述。

[0034] 一般而言,线性酚醛树脂中不挥发组分的含量越高,说明线性酚醛树脂中夹杂的游离醛、游离苯酚及水分等低分子物质越少,制备线性酚醛树脂的原料参与缩合反应的程度越高。而且不挥发组分含量高的线性酚醛树脂在后期应用时易于固化,有较快的固化速度,固化过程放出的低分子物少,减少环境污染。另外,酚醛树脂的软化点稳定性越好,能够保证后期应用时,具有较好的稳定性;线性酚醛树脂色泽较浅,说明树脂中苯酚、杂离子等含量较少,纯度较高,且不需经过浅色化处理就可广泛应用。然而相关技术提供的方法制备的线性酚醛树脂杂离子多,游离苯酚残留高,导致线性酚醛树脂电性能差,难以用于高端的电子材料封装。鉴于此,本申请实施例提供了一种线性酚醛树脂的制备方法,旨在解决上述技术问题。

[0035] 一方面,本申请实施例提供了一种线性酚醛树脂的制备方法,如图1所示,该线性酚醛树脂的制备方法包括:

[0036] 步骤101、将苯酚和/或醇和/或醚类单体以及催化剂加入反应釜内,以第一搅拌速率搅拌加热升温至第一参考温度,得到混合物。

[0037] 步骤102、向混合物中加入醛类单体,控制反应温度在第二参考温度并保温第二参考时间,静置后降温至第三参考温度,除去第一上清液后得到第一沉降液。

[0038] 步骤103、获取所述第一上清液的电导率,根据所述第一上清液的电导率得到所述清洗液的含量。

[0039] 步骤104、向第一沉降液中加入清洗液后搅拌、加热至第四参考温度,静置后降温至第五参考温度,除去第二上清液后得到第二沉降液。

[0040] 步骤105、对第二沉降液进行搅拌、在第六参考温度下脱除清洗液,得到目标线性酚醛树脂。

[0041] 本申请实施例提供的线型酚醛树脂及其制备方法至少具有以下技术效果:

[0042] 通过本申请实施例提供的方法制备的线性酚醛树脂中不挥发组分的含量在99.5%以上,且金属离子、游离苯酚含量低,软化点稳定性较好,基于上述特点,使得制备的线性酚醛树脂应用范围广泛,能够满足客户对线性酚醛树脂的要求;且本申请实施例提供的方法降低了酚醛树脂的电导率,使其作为IC封装环氧树脂的固化剂方面具有更加广泛的应用;减少了对酚醛树脂产物的清洗次数,降低废水排放量,减少环境污染。通过本申请实

施例提供的方法制备的线性酚醛树脂产率可以达到99%以上。

[0043] 以下将通过可选地实施例进一步地描述本发明实施例提供的方法。

[0044] 可选地,第一搅拌速率为50rpm~200rpm;第一参考温度为70~100℃,第二参考温度为90~110℃,参考时间为1~5小时,第三参考温度为小于70℃,第四参考温度为90~110℃,第六参考温度为170~220℃,第七参考温度为120~180℃,参考真空度为-0.08~-0.1Mpa。

[0045] 作为一种示例,步骤101、将苯酚和/或醇和/或醚类单体以及催化剂加入反应釜内,以50rpm~200rpm的转速进行搅拌,示例的,可以为50rpm、60rpm、70rpm、80rpm、90rpm、100rpm、120rpm、140rpm、160rpm、180rpm、200rpm的搅拌速率进行搅拌。需要说明的是,若搅拌速率较低,使得搅拌不均匀进而导致反应局部发生,产生副反应物,为了保证反应的均匀性,示例的,可以50rpm~200rpm的转速进行搅拌。需要说明的是,苯酚和/或醇和/或醚类单体与醛类单体的反应温度过低难以提供足够的能量使反应开始,而温度过高可能无法控制后续反应的放热,会导致反应过于剧烈,使物料溅出,损失物料,因此,反应起始需要加热升温至70~100℃,例如,70℃、75℃、80℃、85℃、90℃、95℃、100℃等,得到混合物。

[0046] 其中,苯酚可以选自工业级一等品对甲苯酚、工业级一等品间甲苯酚、工业级一等品邻甲苯酚的至少一种;醇类单体为工业品1,4-苯二甲醇,醚类单体为1,4-苯二甲基二甲醚;催化剂可以为酸催化剂,示例的,酸催化剂可以选自盐酸、草酸二水、硫酸和磷酸中的至少一种。

[0047] 步骤102、向混合物中加入醛类单体,作为一种示例,加入醛类单体的时间可以控制在1~5个小时之间,即将醛类单体在1~5小时内加完。示例的,可以是1小时、2小时、3小时、4小时、5小时等。为了防止反应过于剧烈,反应过程中,需要控制反应温度在90~110℃,例如,90℃、95℃、98℃、100℃、102℃、105℃、110℃等。

[0048] 苯酚和/或醇和/或醚类单体与醛类单体反应过程中保温,需要说明的是,保温时间低于1小时可能会导致反应不完全,保温时间过长可能会导致副反应的发生。因此,将保温时间控制在1~5小时,示例的,可以是1小时、2小时、3小时、4小时、5小时等。作为一种示例,待醛类单体与混合物反应完全后可以静置0.5~3小时,以保证反应物与溶剂分层。示例的,可以静置0.5小时、1小时、2小时或3小时等。静置后降温直至温度小于70℃,示例的,可以降温使温度为65℃、60℃、55℃或50℃等,用泵或反应釜的分水阀排出反应釜上层的第一上清液,得到反应釜底的第一沉降液。

[0049] 可选地,加入的醛类单体的质量百分比可以为制备线性酚醛树脂的原料总质量(即苯酚和/或醇和/或醚类单体、催化剂和醛类单体)的25%~75%,示例的,可以为25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%等。作为一种示例,醛类单体可以为甲醛水溶液和多聚甲醛的至少一种,可选地,若醛类单体为甲醛水溶液时,甲醛的浓度为25%~50%,示例的,可以为25%、30%、35%、40%、45%、50%等。

[0050] 步骤103、获取所述第一上清液的电导率,根据所述第一上清液的电导率得到所述清洗液的含量。

[0051] 需要说明的是,对第一沉降液进行清洗之前对除去的第一上清液的电导率进行测试,可以辅助了解生产该批次原料,即游离醛、游离苯酚及水分等低分子物质的情况,从而调整步骤104中超纯水的用水量,避免造成水资源浪费。

[0052] 步骤104、向第一沉降液中加入清洗液后搅拌、加热至90~110℃,示例的,可以为90℃、95℃、100℃、102℃、105℃、110℃等,静置后降温直至小于70℃,示例的,可以降温使温度为65℃、60℃或55℃等,除去第二上清液后得到第二沉降液。

[0053] 需要说明的是,通过向第一沉降液中加入清洗液,以清洗苯酚和/或醇和/或醚类单体和醛类反应物中的杂质离子,例如夹杂的游离苯酚和/或醇和/或醚及金属离子等低分子物质。通过加热至90~110℃,可以使分子热运动剧烈,有助于对杂离子后续步骤的萃取,通过静置可以使废水和产物更容易分离,有利于产物和废水的分层。

[0054] 可选地,清洗液可以为电导率 $<0.1\mu\text{s}/\text{cm}$ 的超纯水,进一步优选为电导率 $<0.05\mu\text{s}/\text{cm}$ 的超纯水,更优选为 $<0.03\mu\text{s}/\text{cm}$ 的超纯水,

[0055] 作为一种示例,可以向反应釜中加入超纯水,需要说明的是,水洗时超纯水的注入量与排出的第一上清液的含量比例过低,则水洗效果差,导致对各类金属离子稀释不够;比例过高则可能导致小分子或者低聚物过多乳化,损失物料。作为一种示例,超纯水的含量可以为排出的第一上清液含量的50%~250%,示例的,超纯水的加入量可以为排出的第一上清液含量的50%、60%、80%、90%、100%、150%、200%、220%、250%等。超纯水注入完毕后开启搅拌并升温至90~110℃,搅拌0.5小时以上,搅拌的时间进一步控制在0.5~3小时,例如1小时、1.5小时、2小时、2.5小时。降温至70℃以下,静置0.5~3小时,例如1小时、1.5小时、2小时、2.5小时。用泵或反应釜的分水阀排出反应釜上层的第一上清液。

[0056] 本申请实施例注入的超纯水的含量与排出的第一上清液的含量和电导率相关,示例的,当排出的第一上清液电导率 $\leq 3500\mu\text{s}/\text{cm}$ 时,超纯水的加入量可以为排出的第一上清液含量的100%~200%,例如100%、125%、150%、175%、200%;当排出的第一上清液电导率高于 $3500\mu\text{s}/\text{cm}$ 时,超纯水的加入量可以为排出的第一上清液含量的120%~220%,例如120%、140%、160%、180%、200%、220%。

[0057] 步骤105、对第二沉降液进行搅拌、在170~220℃温度下脱除清洗液,得到目标线性酚醛树脂。

[0058] 需要说明的是,在对第二沉降液进行蒸馏脱除残留水时,需要再次开启搅拌,打开反应釜上升柱-卧式冷凝器-分水器循环,升温使反应釜温度达到170~220℃,例如170℃、180℃、190℃、200℃、210℃、220℃等,进行蒸馏脱除水分。

[0059] 可选地,步骤105还包括:对第二沉降液进行搅拌、加热脱除清洗液后得到第一产物,若第二上清液的电导率小于参考数值时,将第一产物作为目标线性酚醛树脂。

[0060] 需要说明的是,通过对第二上清液进行检测,获取第二上清液的电导率,如果第二上清液的电导率小于参考数值时,说明对第一产物的清洗已经到位,不再需要继续清洗,此时可以将第一产物作为目标线性酚醛树脂。

[0061] 可选地,步骤105还包括:对第二沉降液进行搅拌、加热脱除清洗液后得到第一产物,若第二上清液的电导率大于参考数值时,向第一产物中加入清洗液后搅拌加热至第四参考温度,静置后降温至第五参考温度,除去第三上清液后得到第三沉降液;

[0062] 对第三沉降液进行搅拌并加热脱除清洗液后得到第二产物,将第二产物作为目标线性酚醛树脂。

[0063] 需要说明的是,通过对第二上清液进行检测,获取第二上清液的电导率,如果第二上清液的电导率大于参考数值时,说明对第二沉降液的清洗还不到位,因此还需要再次清

洗,因此,需要将第一产物再通过步骤104继续进行清洗,清洗的过程与上述步骤104中的描述相同,本申请实施例不再一一描述。

[0064] 可以理解的是,当对上清液检测后上清液的电导率低于参考数值后,就不需要在其上进行清洗。而本申请实施例提供的方法最多只需要清洗两次就可以使酚醛树脂中的各类金属离子、游离苯酚和/或醇和/或醚含量大大降低,即可得到本发明的目标线性酚醛树脂,同时所述线性酚醛树脂的电导率远低于现有市场上的电子级酚醛产品,从而减少清洗次数,降低废水排放量,减少环境污染。

[0065] 可选地,步骤105中参考数值为 $1000\mu\text{s}/\text{cm}$ 。

[0066] 即当测得第二上清液的电导率高于 $1000\mu\text{s}/\text{cm}$ 时,即需要对其进行第二次清洗,低于 $1000\mu\text{s}/\text{cm}$ 时,则不需要对其进行第二次清洗。

[0067] 作为一种示例,本申请实施例通过高效液相色谱法HPLC (High Performance Liquid Chromatography,简称HPLC)检测苯酚和/或醇和/或醚的含量。高效液相色谱法又称“高压液相色谱”、“高速液相色谱”、“高分离度液相色谱”、“近代柱色谱”等。高效液相色谱是色谱法的一个重要分支,以液体为流动相,采用高压输液系统,将具有不同极性的单一溶剂或不同比例的混合溶剂、缓冲液等流动相泵入装有固定相的色谱柱,在柱内各成分被分离后,进入检测器进行检测,从而实现了对试样的分析。

[0068] 现有技术使用的其他方法检测线性酚醛树脂中苯酚的残留,其检测水平很难达到 $1000\text{ppm}$ 以下,而本申请实施例采用HPLC可以精确检测出 $500\text{ppm}$ 以下的残留苯酚含量,能更好的管控线性酚醛树脂中苯酚残留在 $500\text{ppm}$ 及其以下,降低了线性酚醛树脂在电子材料领域使用的风险。可选地,本发明所述制备方法制得产物中的苯酚和/或醇和/或醚含量残留可小于 $500\text{ppm}$ ,进一步所述产物中的苯酚和/或醇和/或醚含量残留可小于 $450\text{ppm}$ 、 $400\text{ppm}$ 、 $350\text{ppm}$ 、 $300\text{ppm}$ 、 $250\text{ppm}$ 、 $200\text{ppm}$ 、 $150\text{ppm}$ 。

[0069] 此外,本申请实施例提供的方法最多仅清洗两次就可以使制备的线性酚醛树脂的电导率 $\leq 0.4\mu\text{s}/\text{cm}$ 。

[0070] 可选地,步骤105还包括:对第二沉降液进行搅拌、加热升温至第六参考温度进行蒸馏,脱除部分清洗液后以参考真空度在第七参考温度下进行减压抽滤,得到目标线性酚醛树脂。

[0071] 需要说明的是,在对第二沉降液进行蒸馏后可能还会有少量的水和苯酚和/或醇和/或醚残留,因此,在蒸馏完成后控制反应釜温度在 $120\sim 180^{\circ}\text{C}$ ,示例的, $120^{\circ}\text{C}$ 、 $130^{\circ}\text{C}$ 、 $140^{\circ}\text{C}$ 、 $150^{\circ}\text{C}$ 、 $160^{\circ}\text{C}$ 、 $170^{\circ}\text{C}$ 或 $170^{\circ}\text{C}$ 等,进行减压抽滤。可以在抽滤2小时或2.5小时后进行抽真空,示例的,参考真空度可以为 $-0.08\sim -0.1\text{Mpa}$ ,示例的,可以为 $-0.08\text{Mpa}$ 、 $-0.09\text{Mpa}$ 、 $-0.1\text{Mpa}$ 等。示例的,可以用氮气抽真空。

[0072] 可选地,苯酚和/或醇和/或醚类单体的质量百分比为 $30\%\sim 75\%$ 。

[0073] 示例的,可以为 $30\%$ 、 $35\%$ 、 $40\%$ 、 $50\%$ 、 $55\%$ 、 $60\%$ 、 $65\%$ 、 $70\%$ 、 $75\%$ 等。

[0074] 可选地,催化剂的质量百分比为 $0.2\%\sim 1\%$ 。

[0075] 示例的,可以为 $0.2\%$ 、 $0.3\%$ 、 $0.4\%$ 、 $0.5\%$ 、 $0.6\%$ 、 $0.7\%$ 、 $0.8\%$ 、 $0.9\%$ 或 $1\%$ 等。

[0076] 另一方面,本申请实施例还提供了一种线性酚醛树脂,该线性酚醛树脂通过上述任一的方法制备得到。

[0077] 以下将通过具体实施例来进一步描述本申请实施例提供的方法。

[0078] 在以下可选地实施例中,所涉及的操作未注明条件者,均按照常规条件或者制造商建议的条件进行。所用原料未注明生产厂商及规格者均为可以通过市购获得的常规产品。

[0079] 实施例1

[0080] 称取0.5克草酸(工业级)、对甲苯酚(工业一等品,纯度99%)9.5克、间甲苯酚(工业一等品,纯度99%)50g加入250ml烧瓶中,其中,对甲苯酚和间甲苯酚需先加热至熔化。开启搅拌,搅拌速率为100rpm。

[0081] 待烧瓶温度升至85℃,将40克甲醛水溶液(工业一等品,纯度37%)在2小时内从高位槽滴入烧瓶中,期间控制烧瓶温度在98℃。滴加完毕后,在98℃进行保温反应4小时后反应结束。反应完成后关闭搅拌,降温至50℃以下,静置1小时,从烧瓶上层用移液管抽走第一上清液约25克,用电导率仪测试排出第一上清液的电导率为4000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。

[0082] 向烧瓶中注入电导率为0.02 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 的超纯水40克,注水完毕后开启搅拌并将烧瓶升温至95℃,搅拌1小时后重复上述关闭搅拌、静置和降温操作反应完成后关闭搅拌,降温至50℃以下,静置1小时。静置和降温完成后从烧瓶上层用移液管抽走第二上清液30克,用电导率仪测试排出第二上清液的电导率值,结果为2200 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。再次加入超纯水40克,重复上述升温和搅拌操作,再次重复上述关闭搅拌、静置和降温操作,完成后从烧瓶上层用移液管抽走第三上清液35克,用电导率仪测试排出第三上清液的电导率值,结果为900 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。

[0083] 开启搅拌,搅拌速率为120rpm,将烧瓶温度升至190℃,升温过程中打开烧瓶上升柱-卧式冷凝器-分水器循环,蒸馏脱除残留水。当烧瓶温度在160℃,真空度达到-0.09Mpa时,对烧瓶进行减压抽滤,2小时后用氮气抽真空,取样进行HPLC检测苯酚残留,结果为120ppm,低于标准残留量,对烧瓶降温、出料、过滤线性酚醛树脂。

[0084] 检测实施例1制备的线性酚醛树脂的电导率、金属离子含量和游离氯离子含量:

[0085] 将10克线性酚醛树脂混于100克纯水中(纯水电导率为0.5 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ),在95℃下萃取8小时,测试水层的电导率为0.9 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ,扣除纯水本身的电导率,实际上,线性酚醛树脂的电导率为0.4 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ;经ICP(等离子发射光谱仪,外文名称为ICP-AES,简称ICP)测试,Na、K、Ca、Mg、Al和Fe等金属离子含量全部在1ppm以下;游离氯滴定测试Cl的含量<0.2ppm。

[0086] 实施例1制备的线性酚醛树脂的不挥发组分测试及计算:

[0087] 取10克线性酚醛树脂,在175℃下干燥1.5小时,称量干燥后重量记为m,并计算m与原始重量(10克)的比值,计算得出所述酚醛树脂的不挥发份>99.5%。

[0088] 软化点测试:称取10克线性酚醛树脂加热熔融后注入两铜环中,将铜环固定并放上钢球,插入温度计,把钢球放入装水的烧杯中,加热烧杯直到树脂软化后钢球落到下底板时温度计所指的温度即线性酚醛树脂的软化点为130℃。本申请实施例提供的方法制备的线性酚醛树脂的产率为99.5%。

[0089] 实施例2

[0090] 称取50kg草酸(工业级)、苯酚(工业一等品,纯度99%)4.95吨,间甲苯酚(工业一等品,纯度99%)1.5吨投入20立方的反应釜中,其中苯酚和间甲苯酚需先加热至熔化。开启搅拌,搅拌速率为140rpm。

[0091] 待反应釜升温至80℃,将3.5吨的甲醛水溶液(工业一等品,纯度37%)在1.5小时内从高位槽滴入反应釜,期间控制反应釜温度在102℃。滴加完毕后,在102℃进行保温反应

5小时后反应结束。反应完成后关闭搅拌,降温至50℃以下,静置1小时,从反应釜上层用隔膜泵抽走第一上清液约2.3吨,用电导率仪测试排出第一上清液的电导率值为3500 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。向反应釜中注入电导率为0.02 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 的超纯水3.5吨,注水完毕后开启搅拌并将反应釜升温至95℃,搅拌1小时后重复上述关闭搅拌、静置和降温操作。静置和降温完成后从反应釜上层用隔膜泵抽走水层2.5吨,用电导率仪测试排出第二上清液的电导率值,结果为2500 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。再次注入超纯水3.5吨,重复上述升温和搅拌操作,再次重复上述关闭搅拌、静置和降温操作,完成后从反应釜上层用隔膜泵抽走第三上清液3吨,用电导率仪测试排出第三上清液的电导率值,结果为750 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。

[0092] 开启搅拌,搅拌速率为120rpm,将反应釜温度升至190℃,升温过程中打开反应釜上升柱-卧式冷凝器-分水器循环,蒸馏脱除残留水。当反应釜温度在160℃,真空度达到-0.095Mpa时,对反应釜进行减压抽滤,2小时后用氮气抽真空,取样进行HPLC检测苯酚残留,结果为100ppm,低于标准残留量,对烧瓶降温、出料、过滤线性酚醛树脂。

[0093] 检测实施例2制备的线性酚醛树脂的电导率、金属离子含量和游离氯离子含量:

[0094] 将10克树脂混于100克纯水中(纯水电导率为0.45 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ),在95℃下萃取8小时,测试水层的电导率为0.8 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ,扣除纯水本身的电导率,实际上,树脂的水萃取电导率为0.35 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ;经ICP测试,Na、K、Ca、Mg、Al和Fe等金属离子含量全部在1ppm以下;游离氯滴定测试Cl的含量<0.2ppm。

[0095] 线性酚醛树脂的不挥发组分测试及计算:

[0096] 取10克线性酚醛树脂,在175℃下干燥1.5小时,称量干燥后重量记为m,并计算m与原始重量(10克)的比值,计算得出线性酚醛树脂的不挥发份>99.5%。

[0097] 软化点测试:称取10克线性酚醛树脂加热熔融后注入两铜环中,将铜环固定并放上钢球,插入温度计,把钢球放入装水的烧杯中,加热烧杯直到树脂软化后钢球落到下底板时温度计所指的温度即线性酚醛树脂的软化点为130℃。本申请实施例提供的方法制备的线性酚醛树脂的产率为99%。

[0098] 为了能够直观的看出本申请实施例提供的方法制备的线性酚醛树脂优异的性能,实施例1和2所得的产品的测试结果如下表1所示:

[0099] 表1

[0100]	实施例1	实施例2
苯酚残留 (ppm)	120ppm	100ppm
电导率 ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	0.4	0.35
Na、K等金属离子 (ppm)	<1	<1
游离氯 (ppm)	<0.2	<0.2
软化点 (°C)	130	130
不挥发份 (%)	>99.5	>99.5
外观	透明无色固体颗粒	透明无色固体颗粒

[0101] 由上表可知,本申请实施例提供的方法,在清洗步骤,即步骤103开始之前测试排出第一上清液的电导率与采用电导率为<0.1 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 的超纯水相结合对其进行清洗,最多清洗2次就可以使制备的线性酚醛树脂电导率降至 $\leq 0.4\mu\text{s}/\text{cm}$ 的水平,远低于现有的电子级酚醛树脂产品,从而提高清洗效率,减少清洗次数,降低废水排放量,减少环境污染,避免水

资源浪费。

[0102] 另外,利用本申请实施例提供的方法制备的线性酚醛树脂软化点稳定性较好,其软化点正负波动可控制在2℃以内,远低于现有酚醛树脂的软化点波动值(约5℃),软化点稳定性良好能够满足客户对配方稳定性的要求。

[0103] 同时,本申请实施例提供的方法制备的线性酚醛树脂还具有不挥发组分含量高的优点,线性酚醛树脂中不挥发组分含量高可以保证后期应用于配方中具有较快的固化速度,且树脂中游离小分子含量较少,固化过程可以避免污染环境。此外,本申请实施例提供的方法制备的线性酚醛树脂均为透明无色固体颗粒,在浅净装饰等场合亦具有广泛的应用。

[0104] 上述所有可选技术方案,可以采用任意结合形成本公开的可选实施例,在此不再一一赘述。

[0105] 以上所述仅为本发明的说明性实施例,并不用以限制本申请的保护范围,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

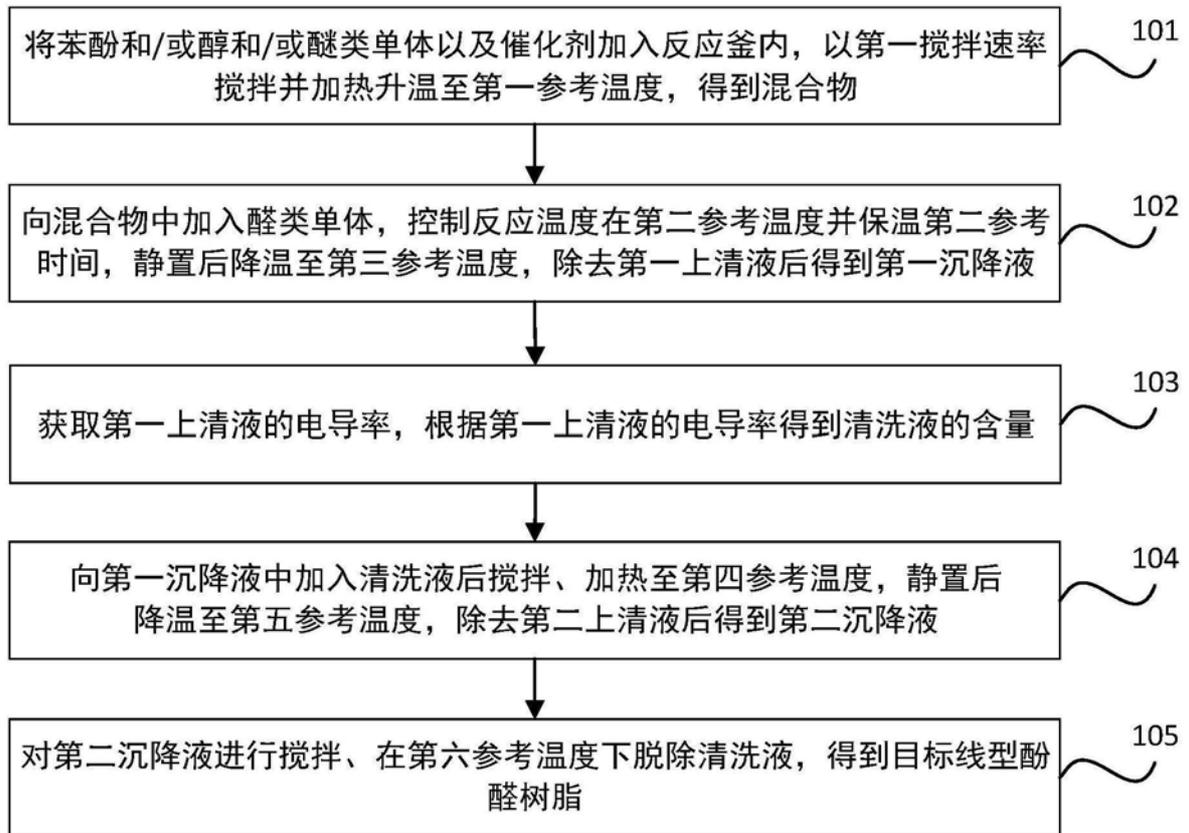


图1