

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08G 8/32

C09J161/14



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95105354.X

[45]授权公告日 1998年11月18日

[11] 授权公告号 CN 1040763C

[22]申请日 95.5.26 [24]颁证日 98.7.17

[21]申请号 95105354.X

[73]专利权人 内蒙古牙克石木材加工栲胶联合厂

地址 022150内蒙古自治区牙克石市工业大街

[72]发明人 孙达旺 焦世任

[56]参考文献

CN-1047105A 1990.11.21 CO9J191/00

CN-1065476A 1992.10.21 CO9J193/00

CN-1117896A 1996.11.21 CO9J193/00

EP648807A 1995.4.19 CO8K11/00

审查员 00 00

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 落叶松单宁胶粘剂及其用途

[57]摘要

落叶松单宁胶粘剂，以落叶松栲胶、苯酚、甲醛、碱溶液、水为原料，在加温到 80—100℃ 下反应至粘度达到 200—800 厘泊（25℃）时即获成品。该产品的主要原料落叶松栲胶为我国特产，价格低廉。该胶粘结剂的生产工艺简单，适合工业化大量生产。该产品主要用于制造胶合板、刨花板、纤维板、层压板等高附加值木材制品。

权 利 要 求 书

1、落叶松单宁胶粘剂，其特征在于，它由下述方法制成：

(1) 原料配方

成分	质量份
落叶松栲胶 (单宁 \geq 50 质量%)	18 - 25
苯酚	10 - 20
甲醛 (37 质量%的水溶液)	10 - 35
碱金属氢氧化物 (40 - 60 质量%的水溶液)	3 - 25
水	15 - 25

(2) 操作步骤

将配方中苯酚的全部及甲醛的 50 - 70 % 投入反应釜中，搅拌均匀，在搅拌下加入配方中碱金属氧化物水溶液总量的 50 - 60 %，升温至 80 - 100°C，在此温度下回流反应 45 - 90 分钟，加入配方中的水并将反应混合物温度降低至 50 - 70°C，加入全部栲胶及其余的碱金属氢氧化物水溶液，再升温至 80 - 100°C，在此温度下回流反应 2.5-3.5 小时，再加入其余的甲醛，在 80 - 100°C 下继续反应，当反应物料粘度达到 200 - 800 厘泊 (25°C) 时迅速降温至 20°C - 40°C，放出产品树脂。

2、如权利要求 1 的落叶松单宁胶粘剂，其特征在于，其配方中栲胶与苯酚的质量比为 (5:5) - (7:3)。

3、如权利要求 1 的落叶松单宁胶粘剂，其特征在于，其配方中的甲醛溶液 (按 37 质量%计) 对栲胶、苯酚二者的总质量之比为 (3:10) - (11:10)。

4、如权利要求 1 的落叶松单宁胶粘剂，其特在于，其配方中的碱金属氢氧化物为氢氧化钠，其用量 (按 50 质量%计) 对栲胶、苯酚二者的总质量之比为 (1:10) - (6:10)。

5、权利要求 1 的落叶松单宁胶粘剂在制造胶合板、刨花板、纤维板、层压板方面的用途。

说明书

落叶松单宁胶粘剂及其用途

本发明涉及粘合剂领域，更确切地说，涉及落叶松单宁胶粘剂，其用途主要是作为木材胶粘剂，尤其适用于人造板的生产。

现在的木材胶粘剂产品主要有两大类。一类是脲醛型树脂胶，这类胶粘剂不防水，尤其是用其加工的胶合板等很容易因受潮而开裂，严重地影响胶合板的寿命。另一类是酚醛型树脂胶，这类胶粘剂可以防水，但原料成本较高，价格昂贵。

本发明的目的是要提供一种防水性能好，粘结力强，耐老化，而且原料易得，生产工艺简单，价格低廉，适合以工业规模大量生产的木材加工用胶粘剂。

本发明人经过调查研究得知，在我国市面上出售的落叶松栲胶是一种由落叶松树皮作原料，经过水浸提取、浓缩、干燥等步骤制成的粒状或粉末状产品，其中含有 50 质量% 以上的单宁，这种单宁主要是多聚原花青定 (Polymeric procyanidin)，属于多元酚中的一种《孙达旺编著，植物单宁化学，中国林业出版社，PP130 - 210；374 - 375；423 - 425，(1992)》。本发明人经过长期实验研究，使用我国特产的落叶松栲胶与苯酚、甲醛等为主要原料，利用单宁 - 苯酚 - 甲醛共聚反应和以碱金属氢氧化物催化的方法制成了一种树脂型落叶松单宁胶粘剂，这种胶粘剂的粘结力强，防水性能好，耐老化，完全可以取代传统的酚醛树脂用于制造室外级胶合板、刨花板、纤维板、层压板等高附加值产品。所用施胶方法与热压工艺条件与酚醛树脂相同。经过测定，质量完全符合国家标准。由于该研究结果，从而完成了本发明。

从面，本发明提供了一种落叶松单宁胶粘剂，其特征在于，它由下述方法制成：

(1) 原料配方

成分	质量份
落叶松栲胶 (单宁 \geq 50 质量%)	18 - 25
苯酚	10 - 20
甲醛 (37 质量% 的水溶液)	10 - 35
碱金属氢氧化物 (40 - 60 质量% 水溶液)	3 - 25
水	15 - 25

(2) 操作步骤

将配方中苯酚的全部及甲酚的 50 - 70 % 投入反应釜中，搅拌

均匀，在搅拌下加入配方中碱金属氢氧化物水溶液总量的 50 - 60 %，升温至 80 - 100°C，在此温度下回流反应 45 - 90 分钟，加入配方中的水并将反应混合物温度降低至 50 - 70°C，加入全部栲胶及其余的碱金属氢氧化物水溶液，再升温至 80 - 100°C，在此温度下回流反应 2.5-3.5 小时，再加入其余的甲醛，在 80 - 100°C 下继续反应，当反应物料粘度达到 200 - 800 厘泊（25°C）时迅速降温至 20°C - 40°C，放出产品树脂。

在上述的配方中，落叶松栲胶中的单宁成分应不低于 50 质量 %，否则所获产品的性能不够好。优选为单宁 ≥ 58 质量 %。其中甲醛的浓度没有特殊限制，其中标明的 37 质量 % 只是一般工业甲醛的浓度，但其浓度稍高或稍低也是可以的，只要换算 37 为质量 % 的浓度后符合配方中的比例范围即可。另外，在上述配方中，栲胶与苯酚的质量比，优选为 (5:5) - (7:3)。甲醛溶液（按 37 质量 % 计）对栲胶、苯酚二者的总质量之比优选为 (3:10) - (11:10)。碱金属氢氧化物可以是 KOH、NaOH、LiOH 中的任一种或多种的混合物，其中优选为 NaOH。其浓度优选为 50 质量 % 水溶液。碱金属氢氧化物水溶液（按 50 质量 % 计）对栲胶、苯酚二者的总质量之比优选为 (1:10) - (6:10)。

在上述对本发明产品的制造方法中，也可以采用下列变化方案：

- (1) 配方与上述配方相同；
- (2) 操作步骤

将苯酚、栲胶、水碱金属氢氧化物水溶液一次性加入反应釜，搅拌均匀，然后加入甲醛的 50 - 70 %，升温至 80 - 100°C，在此温度下回流反应 45 - 90 分钟，将反应温度降低至 50 - 70°C，加入其余的甲醛，再升温至 80 - 100°C，继续反应，当反应物料粘度达到 200 - 800 厘泊（25°C）时迅速降温至 20°C - 40°C，放出产品树脂。

另外，本发明还提供了本发明的落叶松单宁胶粘剂在制造胶合板，刨花板、纤维板，层压板方面的用途。其施胶方法与热压工艺条件与酚醛树脂相同。

与现有技术的类似产品酚醛树脂相比，本发明的落叶松单宁胶粘剂同时具有防水性能好，粘结力强，耐老化，原料易得，价格低廉得多等优点。

下面举出实施例以进一步解释本发明。

实施例 1

1、原料配方

成分	质量 (kg)
落叶松栲胶 (单宁 \geq 58 质量%)	223
苯酚	135
甲醛 (37 质量%)	230
氢氧化钠水溶液 (50 质量%)	193
水	219
合计	1000

2、操作步骤

使用 1 m^3 的反应釜。将苯酚 135kg 和甲醛 138kg 投入反应釜中，搅拌均匀，在搅拌下加入氢氧化钠水溶液 108kg，升温至 90°C ，在此温度下回流反应 1 小时，加入水 219 kg，将温度降低至 50°C ，加入栲胶 223kg 和其余的氢氧化钠水溶液 85kg，并将温度提高到 90°C ，在此温度下回流反应 3 小时，再加入其余的甲醛 92kg，在 90°C 下保持 20 分钟，此时取样测得的粘度为 500 厘泊 (25°C)，用冷水夹套将温度迅速降低至 25°C ，放出树脂，共获得树脂产品 994kg。

经测定，产品的各项技术指标如下：

固体含量 (质量%)	48
密度 (g/cm^3)	1.20
粘度 (厘泊)	500
pH 值	11
游离苯酚 (质量%)	<1.5
碱度 (质量%)	4
可被溴化物 (质量%)	15
游离甲醛 (质量%)	<0.2
保质贮存期 (天)	>90 (25°C)

实施例 2

1、配方同实施例 1

2、操作步骤

使用 1m^3 的反应釜。将苯酚 135kg、栲胶 223kg、水 219 kg、氢氧化钠水溶液 (50 质量%) 193kg 一次性加入反应釜，搅拌均匀，然后加入甲醛 (37 质量%) 161kg (占甲醛总量的 70%)，升温至 90°C 。在此温度下回流反应 1 小时，然后降温至 70°C ，再加入其余的甲醛 69kg，再升温至 90°C ，继续回流反应 15 分钟，此时取样测得的粘度为 550 厘泊 (25°C)，用冷水夹套将温度迅速

降低至 25°C，放出树脂，共获得树脂 995kg。经测定，产品的各项指标均符合国家标准，但比实施例 1 稍差。

下面举出应用例来解释本发明产品的实际应用效果。

应用例 1

以实施例 1 制得的落叶松单宁胶粘剂用于制造 3 层桦木胶合板。工艺条件为：单板厚度 1.1 - 1.2mm，施胶后陈化时间 30 分钟，热压压力 1.3 兆帕，温度 130°C，时间 5 分钟。所获产品胶合板的胶合强度 1.5 兆帕，木破率 90 %。完全符合国家标准对室外级胶合板的要求。

上面举出了制造本发明产品的较佳实施例和应用例，然而这些实施例和应用例不能作为对本发明的限制，本领域的技术人员在本发明的精神实质和权利要求所限定的范围内仍可作出许多变化方案，然而所有这些方案均应被认为属于本发明的范围。