



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105001818 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 28

(21) 申请号 201510414510. 8

(22) 申请日 2015. 07. 15

(71) 申请人 兰州石化职业技术学院

地址 730060 甘肃省兰州市西固区山丹街 1
号

(72) 发明人 王有朋 伍家卫 唐蓉萍 吕维华

杨兴楷 何小荣 李薇 罗资琴

索陇宁 石星丽 尚秀丽 张海亮

(74) 专利代理机构 甘肃省知识产权事务中心

62100

代理人 张英荷

(51) Int. Cl.

C09J 161/14(2006. 01)

C08G 8/34(2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

利用甲酚生产副产物制备酚醛树脂胶黏剂方法

(57) 摘要

本发明提供了一种利用甲酚生产副产物制备酚醛树脂胶黏剂的方法,以甲酚生产副产物为原料,首先利用该副产物中各种化合物的有效功能团,通过化学反应合成改性酚醛树脂,再将酚醛树脂在溶剂中复配增粘剂、固化剂等调制性能合格的酚醛树脂胶黏剂。研究表明,本发明制备酚醛树脂胶黏剂具有较好的粘结性能、低成本和抗氧化性能等特点,产品质量达到国家行业标准。更重要的是本发明将甲酚生产中产生的副产物不经处理全部被利用,生产工艺简单,反应条件温和,工艺操作稳定,可实施性强,综合成本低,经济效益显著等特点,真正实现了酚类工业废渣零废弃物排放,从根本上解决了废渣带来的环境污染问题,达到变废为宝的目的。

1. 利用甲酚副产物制备酚醛树脂胶黏剂方法, 包括以下工艺步骤:

(1) 改性酚醛树脂的制备: 将天然树脂研细后加热熔化, 在搅拌下自然升温到 200 ~ 220℃, 加入二元酸酐, 保温 2 ~ 3h; 加入多元醇、脂肪酸, 搅拌并升温到 230 ~ 235℃ 保温酯化反应 1 ~ 1.5h, 再降温至 150 ~ 160℃, 加入甲酚副产物及催化剂, 搅拌使之完全溶解; 继续降温至 130 ~ 135℃ 时, 然后加入甲醛, 控制温度在 100 ~ 110℃ 保温回流反应 3 ~ 3.5 h, 降温至室温, 得到改性酚醛树脂;

(2) 酚醛树脂胶黏剂的制备: 将上述制备的改性酚醛树脂溶解于乙酸乙酯中, 在搅拌下加入助溶剂、增黏剂、固化剂、增韧剂和防老化剂, 维持温度在 90 ~ 100℃ 之间并分离体系中水分, 降温至室温, 出料, 过滤得酚醛树脂胶黏剂产品。

2. 如权利要求 1 所述利用甲酚副产物制备酚醛树脂胶黏剂方法, 其特征在于: 在改性酚醛树脂的制备中, 所述各原料的以重量配比如下:

甲酚生产副产物 28 ~ 35 份; 甲醛 13 ~ 18 份; 催化剂 0.1 ~ 0.3 份; 天然树脂 5 ~ 15 份; 二元酸酐 2 ~ 7 份; 脂肪酸 28 ~ 35 份; 多元醇 8 ~ 13 份。

3. 如权利要求 1 或 2 所述利用甲酚副产物制备酚醛树脂胶黏剂方法, 其特征在于: 所述天然树脂为松香或紫胶。

4. 如权利要求 1 或 2 所述利用甲酚副产物制备酚醛树脂胶黏剂方法, 其特征在于: 所述二元酸酐为马来酸酐或邻苯二甲酸酐。

5. 如权利要求 1 或 2 所述利用甲酚副产物制备酚醛树脂胶黏剂方法, 其特征在于: 所述多元醇为甘油或季戊四醇。

6. 如权利要求 1 或 2 所述利用甲酚副产物制备酚醛树脂胶黏剂方法, 其特征在于: 所述脂肪酸为豆油酸或月桂酸。

7. 如权利要求 1 或 2 所述利用甲酚副产物制备酚醛树脂胶黏剂方法, 其特征在于: 所述催化剂为氧化锌或氢氧化钠。

8. 如权利要求 1 所述利用甲酚副产物制备酚醛树脂胶黏剂方法, 其特征在于: 在酚醛树脂胶黏剂的制备中, 所述各原料的以重量配比如下:

改性酚醛树脂 45 ~ 55 份, 乙酸乙酯 25 ~ 35 份, 助溶剂 2 ~ 7 份; 增粘剂 8 ~ 13 份; 防老化剂 0.1 ~ 0.4 份; 固化剂 0.2 ~ 1.0 份; 增韧剂 0.2 ~ 1.0 份。

9. 如权利要求 1 或 8 所述利用甲酚副产物制备酚醛树脂胶黏剂方法, 其特征在于: 所述增黏剂为聚乙烯醇缩甲醛或丙烯酸预聚物; 所述固化剂为三乙醇胺或三乙烯四胺; 所述防老化剂为没食子酸丙酯; 增韧剂为邻苯二甲酸二丁酯或邻苯二甲酸二辛酯。

10. 如权利要求 1 或 8 所述利用甲酚副产物制备酚醛树脂胶黏剂方法, 其特征在于: 所述助溶剂为乙醇或甲苯。

利用甲酚生产副产物制备酚醛树脂胶黏剂方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种酚醛树脂胶黏剂制备方法,特别涉及一种利用甲酚生产副产物制备酚醛树脂胶黏剂的方法,属于酚类残渣环保应用领域。

背景技术

[0002] 甲酚是邻甲酚、间甲酚、对甲酚三种异构体的统称,是国内外供不应求的精细化工产品。近年来甲酚及其衍生物和下游产品的应用领域进一步拓宽,更加刺激和推动了甲酚类产品消费与需求。然而,甲酚生产中伴生的副产物成为企业的难题。据测算用甲苯磺化法生产对甲酚,每生产 100 吨就可产生 10 ~ 12 吨残渣,其含酚量约为总渣量的 20% ~ 30%,成分复杂,主要含混合酚(苯酚、邻 / 间 / 对甲酚、二甲酚、间苯二酚、对叔丁基酚、对苯基酚等)、混合醚、混合醌、无机盐及一些低聚物,难以分离和有效利用,直接排放会造成严重环境污染,危害健康,成为限制企业发展的瓶颈。国内外目前主要采用水洗蒸馏法、萃取分离法、重质苯脉冲萃取法、焚烧法等方法处理甲酚废渣,但这些处理方法流程复杂,投资巨大,处理成本高,而且容易造成二次污染。

[0003] 近些年,国内外在甲酚生产副产物领域已取得一定成就。Mille 等人将该废渣与其他物质混合来制备建筑材料,研究表明含该废渣的材料比不含该废渣的材料具有更好的耐酸、耐碱性。Melche 等在专利中报道了该废渣改性型砂添加剂,实验表明将含有间苯二酚废渣的添加剂溶液喷洒在砂模表面,能够显著提高砂模性能。PauSK. F 等将该废渣复合改性制备混凝土添加剂。这种添加该废渣的添加剂与原来相比,增塑效果显著提高。吕维华等人将甲酚类生产副产物制成耐热防腐涂料,具有优良的防腐性、耐磨性、耐热性,而且硬度大、光泽高、干燥速度快,适用于涂饰恶劣环境中金属和非金属底材,能够在 300℃ 以下环境中长期使用。

[0004] 酚醛树脂胶黏剂由于具有胶接强度高、耐水、耐热、耐磨及化学稳定性好等优点,在生产耐候、耐热的木材制品时酚醛树脂胶黏剂为首选胶黏剂,但因其存在耐磨性较低、成本较高、固化温度高、热压时间长等缺点,使其应用受到一定限制。为此,许多人采用多种途径对其进行改性。目前研究较多的是利用三聚氰胺、尿素、木质素、聚乙烯醇、间苯二酚等物质对其进行改性。为进一步扩大甲酚生产副产物应用范围,并提高酚醛树脂胶黏剂的性能,满足高新技术发展的需要,酚醛树脂胶黏剂的未來正向着低温快速固化、低成本及环保型的胶黏剂方向发展。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种甲酚生产副产物制备酚醛树脂胶黏剂的方法,在有效利用甲酚副产物的同时,实现了甲酚废渣零废弃物排放,从根本上解决了甲酚废渣带来的环境污染问题,达到变废为宝的目的。

[0006] 本发明以甲酚生产副产物为原料,首先利用该副产物中各种化合物的有效功能团,通过化学反应合成改性酚醛树脂,再将酚醛树脂在一定溶剂中复配增粘剂、固化剂等调

制性能合格的酚醛树脂胶粘剂。其具体工艺如下：

(1) 改性酚醛树脂的制备：将天然树脂研细后加热熔化，在搅拌下自然升温到 200 ~ 220℃，加入二元酸酐，保温 2 ~ 3h；加入多元醇、脂肪酸，搅拌并升温到 230 ~ 235℃ 保温酯化反应 1 ~ 1.5h，再降温至 150 ~ 160℃，加入甲酚副产物及催化剂，搅拌使之完全溶解；继续降温至 130 ~ 135℃ 时，然后加入甲醛，控制温度在 100 ~ 110℃ 保温回流反应 3 ~ 3.5 h，降温至室温，得到改性酚醛树脂。

[0007] 所述天然树脂为松香或紫胶；所述二元酸酐为马来酸酐或邻苯二甲酸酐；所述多元醇为甘油或季戊四醇；所述脂肪酸为豆油酸或月桂酸；所述催化剂为氧化锌或氢氧化钠。

[0008] 上述各原料的以重量配比如下：

甲酚生产副产物 28 ~ 35 份；甲醛 13 ~ 18 份；催化剂 0.1 ~ 0.3 份；天然树脂 5 ~ 15 份；二元酸酐 2 ~ 7 份；脂肪酸 28 ~ 35 份；多元醇 8 ~ 13 份。

[0009] (2) 酚醛树脂胶黏剂的制备：将上述制备的改性酚醛树脂溶解于乙酸乙酯中，在搅拌下加入助溶剂、增黏剂、固化剂、增韧剂和防老化剂，维持温度在 90 ~ 100℃ 之间并分离体系中水分后，降温至室温，出料，过滤得酚醛树脂胶黏剂产品。

[0010] 所述增黏剂为聚乙烯醇缩甲醛或丙烯酸预聚物；所述固化剂为三乙醇胺或三乙烯四胺；所述防老化剂为没食子酸丙酯；增韧剂为邻苯二甲酸二丁酯或邻苯二甲酸二辛酯；所述助溶剂为无水乙醇或甲苯。

[0011] 所述各原料的以重量配比如下：

改性酚醛树脂 45 ~ 55 份，溶剂 25 ~ 35 份，助溶剂 2 ~ 7 份；增粘剂 8 ~ 13 份；防老化剂 0.1 ~ 0.4 份；固化剂 0.2 ~ 1.0 份；增韧剂 0.2 ~ 1.0 份。

[0012] 所得酚醛树脂胶黏剂具有较好的粘结性能、低成本和抗氧化性能等特点，产品质量达到国家行业标准。产品性能指标见表 1。

[0013]

表 1 改性酚醛树脂胶黏剂主要指标

指标名称	单位	指标
外观	—	棕红色液体
粘结性	—	良好
pH 值	—	8~12
固含量	%	40~55
游离甲醛含量	%	0.05~0.2
粘度	mPa.s	750~1200

本发明相对现有技术具有以下有益效果：

1、本发明将甲酚生产中产生的副产物不经处理直接全部被利用，制成酚醛树脂胶黏剂，变废为宝，实现了酚类工业废渣零废弃物排放，从根本上解决了废渣带来的环境污染问题；

2、甲酚副产物制备酚醛树脂胶黏剂的工艺简单，反应条件温和，工艺操作稳定，可实施性强，综合成本低，经济效益显著等特点。

具体实施方式

[0014] 下面通过具体实施例对本发明酚醛树脂胶黏剂的制备工艺及产品性能作进一步说明。

[0015] 实施例 1

(1) 改性酚醛树脂的制备: 取 10 份松香细至粒度为 100 ~ 200 微米加入三口烧瓶中, 升温使之熔化后加入 5 份的顺丁烯二酸酐, 进行搅拌下在 200 ~ 220℃ 反应 3h; 再加入 12 份季戊四醇、27 份豆油酸, 搅拌并升温到 235℃ 保温酯化反应 1 h, 降温至 150 ~ 160℃ 时分批加入 30 份甲酚副产物, 0.1 份氧化锌, 搅拌使之完全溶解。温度降至 130 ~ 135℃ 时分批加入 15 份左右甲醛溶液, 控制物料平稳反应并在 100 ~ 110℃ 保温回流 3 ~ 3.5h; 固体份 44%, 酸值 ≤ 10 mgKOH/g, 降温出料, 得到改性酚醛树脂。

[0016] (2) 酚醛树脂胶黏剂的制备: 取 50 份的改性酚醛树脂中溶解到 33 份乙酸乙酯和 5 份无水乙醇混合溶剂中, 搅拌完全溶解后加入 10 份的聚乙烯醇缩甲醛、0.3 份没食子酸丙酯、0.8 份邻苯二甲酸二丁酯和 0.3 份三乙醇胺, 维持温度在 90 ~ 100℃ 之间并分离体系中水分, 降温至室温出料, 过滤得到黑红色酚醛树脂胶黏剂。经测定粘度 895 mPa. s, pH 值 9.29, 固含量 41.5%, 粘结性良好。

[0017] 实施例 2

(1) 改性酚醛树脂的制备: 同实施例 1。

[0018] (2) 酚醛树脂胶黏剂的制备: 取 50 份改性酚醛树脂中溶解到已溶解 10 份丙烯酸预聚物的 33 份乙酸乙酯和 5 份无水乙醇混合溶剂中, 0.3 份没食子酸丙酯、1.0 份邻苯二甲酸二丁酯和 0.3 份三乙醇胺, 维持温度在 90 ~ 100℃ 之间并分离体系中水分, 降温至室温出料, 过滤, 得到黑红色酚醛树脂胶黏剂。经测定粘度 904 mPa. s, pH 值 8.98, 固含量 46.2%, 粘结性好。

[0019] 实施例 3

(1) 改性酚醛树脂的制备: 取 8 份松香细至粒度为 100 ~ 200 微米加入三口烧瓶中, 升温使之熔化后加入 2 份的顺丁烯二酸酐和 2 份的邻苯二甲酸酐, 搅拌下在 200 ~ 220 反应 3h, 在反应瓶中加入 10 份甘油、30 份豆油酸, 搅拌并升温到 235℃ 保温酯化反应 1 h, 降温至 150 ~ 160℃ 时分批加入 30 份甲酚副产物, 0.1 份氧化锌, 搅拌使之完全溶解; 降温至 130 ~ 135℃ 时分批加入 15 份甲醛溶液, 控制物料平稳反应并在 100 ~ 110℃ 保温回流 3 ~ 3.5h。固体份 43.2%, 酸值 ≤ 10 mgKOH/g, 降温至室温出料, 得到改性酚醛树脂。

[0020] (2) 酚醛树脂胶黏剂的制备: 取 50 份改性酚醛树脂中溶解到 33 份乙酸乙酯和 5 份无水乙醇混合溶剂中, 搅拌完全溶解后加入 10 份的聚乙烯醇缩甲醛、0.3 份没食子酸丙酯、1.0 份邻苯二甲酸二丁酯和 0.3 份固化剂三乙烯四胺, 维持温度在 90 ~ 100℃ 之间并分离体系中水分, 降温至室温出料, 出料, 过滤, 得到黑红色酚醛树脂胶黏剂。经测定粘度 1032 (mPa. s), pH 值 10.2, 固含量 45.5%, 粘结性好。

[0021] 实施例 4

(1) 改性酚醛树脂的制备: 同实施例 3。

[0022] (2) 酚醛树脂胶黏剂的制备: 取 50 份改性酚醛树脂和 1 份丙烯酸预聚物溶解到 33 份乙酸乙酯和 5 份甲苯混合溶剂中, 0.3 份没食子酸丙酯、1.0 份邻苯二甲酸二辛酯和 0.3 份三乙醇胺, 维持温度在 90 ~ 100℃ 之间并分离体系中水分, 降温至室温出料过滤得到黑红色酚醛树脂胶黏剂。经测定粘度 993 mPa. s, pH 值 10.3, 固含量 46.2%, 粘结性较好。