

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910165325.4

[51] Int. Cl.

C08L 89/00 (2006.01)

C08K 5/09 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 5/11 (2006.01)

C08K 5/3445 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

[43] 公开日 2010年1月20日

[11] 公开号 CN 101629019A

[51] Int. Cl. (续)

C08K 5/47 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

C09J 189/00 (2006.01)

C09D 189/00 (2006.01)

[22] 申请日 2009.7.31

[21] 申请号 200910165325.4

[30] 优先权

[32] 2009.1.21 [33] CN [31] 200910064136.8

[71] 申请人 郑州佰沃生物质材料有限公司

地址 450001 河南省郑州市高新技术产业开发区瑞达路96号2号楼B1208

[72] 发明人 杨立新 陈锡健

[74] 专利代理机构 郑州联科专利事务所(普通合伙)

代理人 田小伍

权利要求书2页 说明书9页

[54] 发明名称

基础生物质合成树脂及其制备方法和应用

[57] 摘要

本发明属于材料科学领域，特别涉及一种基础生物质合成树脂及其制备方法和应用。所述基础生物质合成树脂按如下方法制得：取酸度调节剂配制成 pH 为 6.0 - 10.0 的水溶液，搅拌状态下向溶液中加入植物蛋白粉；保持搅拌状态下加入分子结构改性剂，于 5 ~ 75℃ 进行改性反应 15 ~ 240min；依次加入变性淀粉、树脂助剂，于 5 ~ 90℃ 条件下聚合反应 15 ~ 240min，在聚合反应的最后 5 ~ 20min，向反应体系中加入防腐剂；反应结束后，加入或不加入填料并搅拌均匀即得到基础生物质合成树脂，各物质份数为重量份。本发明基础生物质合成树脂在制备胶粘剂或涂料方面具有广阔的应用空间。

1. 基础生物质合成树脂, 其特征在于, 按如下方法制得: 取 0.1~15 份酸度调节剂配制成 pH 为 6.0-10.0 的水溶液, 搅拌状态下向溶液中加入 5~20 份植物蛋白粉并控制溶液 pH 在 6.0-10.0; 保持搅拌状态下加入 0.05~20 份分子结构改性剂, 于 5~75℃ 进行改性反应 15~240min; 依次加入 0~10 份变性淀粉、0.05~40 份树脂助剂, 于 5~90℃ 条件下聚合反应 15~240min, 在聚合反应的最后 5~20min, 向反应体系中加入 0.1~10 份防腐剂; 反应结束后, 加入 0~20 份填料并搅拌均匀即得到基础生物质合成树脂, 各物质份数为重量份。

2. 如权利要求 1 所述的基础生物质合成树脂, 其特征在于, 所述植物蛋白粉中的蛋白质含量不低于 50wt%。

3. 如权利要求 1 所述的基础生物质合成树脂, 其特征在于, 所述植物蛋白粉为脱脂大豆粉、大豆分离蛋白、大豆浓缩蛋白、脱脂玉米蛋白粉、脱脂花生粉、小麦蛋白粉、脱脂菜籽粉、脱脂棉籽粉中的一种或两种以上的组合。

4. 如权利要求 1 所述的基础生物质合成树脂, 其特征在于, 所述酸度调节剂为柠檬酸、柠檬酸钠、碳酸钠、硅酸钠、碳酸氢钠、醋酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、硼酸、草酸、盐酸、硫酸、氢氧化钠、氢氧化钾、酒石酸钾钠中的一种或两种以上的组合。

5. 如权利要求 1 所述的基础生物质合成树脂, 其特征在于, 所述分子结构改性剂为三氯氧磷、乙酸酐、琥珀酸酐、己二酸、乙二醛、戊二醛、十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钾、亚硫酸铵、亚硫酸氢铵、胰蛋白酶、转谷氨酰胺酶、月桂酸、巯基乙醇、巯基乙酸、硫代苏糖醇、脲、盐酸胍中的一种或两种以上的组合。

6. 如权利要求 1 所述的基础生物质合成树脂, 其特征在于, 所述变性淀粉为淀粉二磷酸酯、淀粉醋酸酯、羟丙基淀粉、羟乙基淀粉、羧甲基淀粉、交联淀粉、阳离子淀粉、氧化淀粉中的一种或两种以上的组合; 所述树脂助剂是四氯化碳、正己烷、磷酸三苯酯、磷酸三丁酯、单甘酯、间苯二酚、对苯二酚、邻苯二酚、甘油、山梨醇、乙二醇、二甘醇、海藻胶、瓜儿豆胶、黄原胶、阿

拉伯胶、聚氧化乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚丙烯酸钠、聚丙烯酰胺中的一种或两种以上的组合。

7. 如权利要求 1 所述的基础生物质合成树脂, 其特征在于, 所述防腐剂为山梨酸钾、植酸、脱氢乙酸、对羟基苯甲酸丁酯、咪唑烷基脲、重氮咪唑烷基脲、异噻唑啉酮、10,10'-氧代双吩噻砒、富马酸二甲酯、双乙酸钠、苯甲酸钠、丙酸钠、丙酸钙中的一种或两种以上的组合; 所述填料为面粉、硅藻土、高岭土、膨润土、碳酸钙、二氧化硅、陶土、硅灰石、重晶石粉、纤维素中的一种或两种以上的组合。

8. 如权利要求 1 所述的基础生物质合成树脂, 其特征在于, 所述的改性反应的温度为: 酰化改性时为 $15^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$, 酯化改性时为 $15^{\circ}\text{C} \sim 45^{\circ}\text{C}$, 表面活性剂改性或还原改性时为 $20^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$, 脲改性时为 $5^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$, 酶改性时为 $25 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 。

9. 权利要求 1-8 之一所述的基础生物质合成树脂的制备方法, 其特征在于, 步骤如下:

取 0.1~15 份酸度调节剂配制成 pH 值为 6.0-10.0 的水溶液, 搅拌状态下向溶液中加入 5~20 份植物蛋白粉并控制 pH 值在 6.0-10.0; 保持搅拌状态下加入 0.05~20 份分子结构改性剂, 于 $5 \sim 75^{\circ}\text{C}$ 进行改性反应 15~240min; 依次加入 0~10 份变性淀粉、0.05~40 份树脂助剂, 于 $5 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 条件下聚合反应 15~240min; 在聚合反应的最后 5~20min, 向反应体系中加入 0.1~10 份防腐剂; 反应结束后, 加入 0~20 份填料并搅拌均匀即得到基础生物质合成树脂, 各物质份数为重量份。

10. 权利要求 1 所述的基础生物质合成树脂在制备胶粘剂或涂料方面的应用。

基础生物质合成树脂及其制备方法和应用

(一) 技术领域

本发明属于材料科学领域，特别涉及一种基础生物质合成树脂及其制备方法和应用。

(二) 背景技术

生物质合成树脂是指一类主要采用物理或化学手段对天然大分子如蛋白质、淀粉或碳水化合物进行适度改性，使之具备合成树脂的某些特性，在一定的应用领域可以取代传统的合成树脂，同时又具有完全无公害降解特点的新型生物质合成材料。

生物质合成树脂的合成原理主要是在以水为溶剂的反应体系中采用温和的化学试剂或酶制剂将复杂的天然大分子构象转变为简单的链式结构，使原来隐藏于分子内部的化学官能团暴露出来，在一定条件下参与分子间的化学反应，生成体式树脂结构的聚合物。

生物质合成树脂的应用领域主要有生物质胶粘剂、涂料等方面。

生物质胶粘剂具有可降解、无污染的优点，自上世纪三十年代以来，在木材加工领域，人们一直努力采取各种方法使生物质胶粘剂进入规模化工业生产。在前期，以大豆胶为代表的生物质胶粘剂一度占据了美国胶合板市场的85%。但是在第二次世界大战后，随着石油工业的发展，以石油衍生物为基料的胶粘剂逐渐取代了大豆胶粘剂。合成胶粘剂更为廉价，有着更好的粘接强度和抗水性。以“三醛胶”为代表的合成胶粘剂在人造板领域长期居于主导地位。尽管各国科学家采取各种办法对生物质材料进行改性，但到目前为止，生物质胶粘剂在应用上与合成树脂胶粘剂仍存在较大差距。

利用大豆或其他植物蛋白改性制作木材胶粘剂，已经有诸多文献报道（US Patent 6306997, Soybean-based adhesive resins and composite products utilizing such adhesives; US Patent 6497760, Modified soy protein

adhesives; Enzhi C., Xiuzhi S., Gregory S. Karr, Adhesive properties of modified soybean flour in wheat straw particleboard, Composites, Part A 35, 2004, 297-302; Rakesh K., Veena C., Saroj M., Adhesives and plastics based on soy protein products, Industrial Crops and Products, Volume 16, Issue 3, November 2002, 155-172; 中国专利 200410002616.9 “一种大豆源胶粘剂及其制备方法”)。利用淀粉变性制作胶粘剂的方法, 可以参考文献 United States Patent 3836376, Starch-based adhesive compositions; United States Patent 5181959, High-concentration starch adhesive.

在利用生物质材料制作涂料的研究方面, 主要的研究重点是利用淀粉或变性淀粉作为原辅料替代一部分合成材料应用于水性涂料中。相关专利见中国专利 ZL99119229.x、ZL93106278.0 和 ZL200710143428.1, 相关研究文章见“淀粉在涂料中的应用”(麻孝勇, 安徽化工, 2007(01))、“淀粉-苯乙烯接枝共聚物作防水涂料的研究”(段香芝等, 信阳师范学院学报(自然科学版), 1997(04))等。

综合国内外研究成果, 反映出的主要问题是缺乏对天然生物质材料的大分子特性和化学官能团的全面认识, 改性的目的和用途单一, 造成产品应用存在比较严重的缺陷, 不具备作为基础性材料的基本属性。

(三) 发明内容

本发明目的在于提供一种基础生物质合成树脂, 其具有基础性材料的基本属性, 应用范围广。

本发明采用的技术方案如下:

基础生物质合成树脂, 按如下方法制得: 取 0.1~15 份酸度调节剂配制成 pH 为 6.0-10.0 的水溶液, 搅拌状态下向溶液中加入 5~20 份植物蛋白粉并控制溶液 pH 在 6.0-10.0; 保持搅拌状态下加入 0.05~20 份分子结构改性剂, 于 5~75℃ 进行改性反应 15~240min; 依次加入 0~10 份变性淀粉、0.05~40 份树脂助剂, 于 5~90℃ 条件下聚合反应 15~240min; 在聚合反应的最后 5~

20min, 向反应体系中加入 0.1~10 份防腐剂; 反应结束后, 加入 0~20 份填料并搅拌均匀即得到基础生物质合成树脂, 各物质份数为重量份。

所述植物蛋白粉中的蛋白质含量不低于 50wt%。

所述植物蛋白粉为脱脂大豆粉、大豆分离蛋白、大豆浓缩蛋白、脱脂玉米蛋白粉、脱脂花生粉、小麦蛋白粉、脱脂菜籽粉、脱脂棉籽粉中的一种或两种以上的组合。

所述酸度调节剂为柠檬酸、柠檬酸钠、碳酸钠、硅酸钠、碳酸氢钠、醋酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、硼酸、草酸、盐酸、硫酸、氢氧化钠、氢氧化钾、酒石酸钾钠中的一种或两种以上的组合。

所述分子结构改性剂为三氯氧磷、乙酸酐、琥珀酸酐、己二酸、乙二醛、戊二醛、十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钾、亚硫酸铵、亚硫酸氢铵、胰蛋白酶、转谷氨酰胺酶、月桂酸、巯基乙醇、巯基乙酸、硫代蔗糖醇、脲、盐酸脲中的一种或两种以上的组合。

所述变性淀粉为淀粉二磷酸酯、淀粉醋酸酯、羟丙基淀粉、羟乙基淀粉、羧甲基淀粉、交联淀粉、阳离子淀粉、氧化淀粉中的一种或两种以上的组合。

所述树脂助剂是四氯化碳、正己烷、磷酸三苯酯、磷酸三丁酯、单甘酯、间苯二酚、对苯二酚、邻苯二酚、甘油、山梨醇、乙二醇、二甘醇、海藻胶、瓜儿豆胶、黄原胶、阿拉伯胶、聚氧化乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚丙烯酸钠、聚丙烯酰胺中的一种或两种以上的组合。

所述防腐剂为山梨酸钾、植酸、脱氢乙酸、对羟基苯甲酸丁酯、咪唑烷基脲、重氮咪唑烷基脲、异噻唑啉酮、10,10'-氧代双吩噻砒、富马酸二甲酯、双乙酸钠、苯甲酸钠、丙酸钠、丙酸钙中的一种或两种以上的组合。

所述填料为面粉、硅藻土、高岭土、膨润土、碳酸钙、二氧化硅、陶土、硅灰石、重晶石粉、纤维素中的一种或两种以上的组合。

所述的改性反应的温度为: 酰化改性时为 15℃~60℃, 酯化改性时为 15℃~45℃, 表面活性剂改性或还原改性时为 20℃~60℃, 脲改性时为 5℃~50℃, 酶改性时为 25~50℃。

本发明所提供的基础生物质合成树脂为生物质合成树脂的初级产品，为链式与体式结构的混合物。由于其分子结构的特点，基础生物质合成树脂表现出了一些特殊性质，如具有特殊的流动规律、良好的成膜性、黏性、粉末还原特性、以及对木材、墙体等亲水性材料具有良好的附着和粘接特性等。这些性质都预示着基础生物质合成树脂具有作为木材胶粘剂、涂料和可塑性粉末材料的潜在用途。

本发明相对于现有技术，有以下优点：

(1) 本发明所述的基础生物质合成树脂作为对天然大分子结构改性并重组的产物，全面把握了天然生物大分子的化学结构特性，在不破坏分子内部共价键的前提下，实现了分子功能的有效转变。在达到特定功能的目的基础上，生产过程中耗费的能源比完全降解生物质大分子再重新交联的方法大为降低，实现了资源和能源的充分利用，生产过程环保无污染。

(2) 基础生物质合成树脂是一种全新的材料体系，表现出与现有胶粘剂和涂料体系均不同的特性，主要表现为在流动性上非牛顿性流体的特性；环境温度 $-10\sim 40^{\circ}\text{C}$ 时，体系粘度在 $2500\sim 8000\text{cps}$ 之间变化，主要功能特性不受影响；干燥成粉末后具有加水还原特性等，以上特性决定了基础生物质合成树脂在木材胶粘剂、涂料和树脂粉方面的广泛用途。基础生物质合成树脂制备的木材胶粘剂具有应用简便、粘接强度高等优点，应用于胶合板类产品，胶合强度平均值在 1.0Mpa 以上（GB/T9846-2004规定 $\geq 0.70\text{Mpa}$ 为合格品），板材基本没有甲醛等有害气体释放。

(3) 由于水是生物质合成树脂良好的溶剂和增塑剂，因此将基础生物质树脂粉添加一定量的水并混合均匀后，能够还原脱水干燥前树脂溶液的各项基本功能。简化了基础生物质合成树脂的应用、储存和运输，拓展了应用空间。

(四) 具体实施方式：

以下以具体实施例来说明本发明的技术方案，但本发明的保护范围不限于此：

实施例 1

基础生物质合成树脂，其原料重量份组成为：

脱脂大豆粉	10
水	100
碳酸钠	0.2
乙酸酐	1
双醛淀粉	5
对苯二酚	0.1
聚丙烯酸钠	0.1
脱氢乙酸	0.25
纳米二氧化硅	5

制备过程为：在反应釜内，将碳酸钠溶解于水中配成 PH 值为 9.0 的溶液，并预热至 40℃，取称量好的脱脂大豆粉缓慢加入，在加入过程中采用 150 转/分的转速搅拌并控制 pH 值；当搅拌成为均一乳液后，将乙酸酐分 5 次加入反应体系中，10min 加入完毕。将搅拌速度降至 75 转/分，保温反应 60min。逐步升高反应体系温度至 90℃，此时依次加入双醛淀粉和对苯二酚，进行树脂聚合反应。当反应进行至 60min 时，加入聚丙烯酸钠，继续反应 20min。反应结束前 10min，加入脱氢乙酸；反应结束后，降温至 25 ± 5℃，加入纳米二氧化硅，继续搅拌 5min 即得成品。

实施例 2

基础生物质合成树脂，其原料重量份组成如下：

脱脂棉籽粉	9
水	100
醋酸钠	5
磷酸氢二钠	5
胰蛋白酶	60U
转谷氨酰胺酶	45U

淀粉二磷酸酯	3
二甘醇	1
海藻胶	0.3
富马酸二甲酯	0.5

制备过程为：在反应釜中，将醋酸钠和磷酸氢二钠按比例配成 pH8.0 缓冲溶液。在 30℃ 条件下，向缓冲溶液中缓慢加入脱脂棉籽粉，搅拌转速 90 转/分。保持搅拌转速不变，加入胰蛋白酶，反应 60min；逐渐升温至 40℃ 加入转谷氨酰胺酶，保温反应 30min。第一步反应结束，依次加入淀粉二磷酸酯、海藻胶，将体系反应温度升高至 80℃，进行树脂聚合反应，搅拌 30min，加入二甘醇，继续反应 30min，反应结束前 5min，加入富马酸二甲酯。反应结束后，将体系温度冷却至 25℃，即得成品。

实施例 3

基础生物质合成树脂，其原料重量份组成如下：

脱脂花生粉	15
水	100
草酸	0.3
氢氧化钾	0.06
亚硫酸铵	0.2
琥珀酸酐	0.3
己二酸	0.2
氧化淀粉	5
黄原胶	0.2
重氮咪唑烷基脲	0.1
高岭土	10

制备过程为：在反应釜中，将草酸和氢氧化钾按比例配成 pH9.0 缓冲溶液。在 30℃ 条件下，向缓冲溶液中缓慢加入脱脂花生粉，搅拌转速 90 转/分。保持搅拌转速不变，加入亚硫酸铵，保温反应 60min；依次加入己二酸、琥珀酸酐，

保持搅拌转速，再反应 60min；依次加入氧化淀粉、黄原胶，将体系反应温度升高至 85℃，进行树脂聚合反应，搅拌 60min。反应结束前 10min，加入重氮咪唑烷基脒。反应结束后，加入高岭土并搅拌均匀，将体系温度冷却至 20℃，即得成品。

实施例 4

基础生物质合成树脂，其原料重量份组成如下：

小麦蛋白粉	9
水	100
碳酸氢钠	0.5
氢氧化钠	0.06
巯基乙醇	0.03
盐酸胍	0.6
月桂酸	0.03
邻苯二酚	0.01
聚乙烯醇	0.1
异噻唑啉酮	0.3

制备过程为：在反应釜中，将碳酸氢钠和氢氧化钠配成 pH9.5 缓冲溶液。在 25℃ 条件下，向缓冲溶液中缓慢加入小麦蛋白粉。加入巯基乙醇，反应 25min，再依次加入盐酸胍、月桂酸，继续反应 50min；依次加入邻苯二酚、聚乙烯醇，将体系反应温度升高至 60℃，进行树脂聚合反应，搅拌 55min；反应结束前 5min，加入异噻唑啉酮。反应结束后，将体系温度冷却至 25℃，即得成品。

实施例 5

基础生物质合成树脂，其原料重量份组成如下：

脱脂大豆粉	12
水	100
柠檬酸	0.3

柠檬酸钠	0.6
脲	3
戊二醛	0.05
聚氧化乙烯	0.03
丙酸钙	0.25

制备过程为：在反应釜中，将柠檬酸和柠檬酸钠配成 pH6.5 缓冲溶液。在 30℃ 条件下，向缓冲溶液中缓慢加入脱脂大豆粉。加入脲，反应 60min，加入戊二醛，保持搅拌再反应 30min；加入聚氧化乙烯，将体系反应温度升高至 65℃，进行树脂聚合反应，搅拌 30min；反应结束前 5min，加入丙酸钙。反应结束后，将体系温度冷却至 25℃，即得成品。

应用例 1：将基础生物质合成树脂应用于单板胶合板（HWPW-VC）。

将实施例 1 得到的基础生物质合成树脂与碳酸钙以 100:10 的质量比例混合均匀备用。

将组成胶合板的单板水分含量控制在 12~15%。将长芯方向拼接成完整芯板；再把短芯方向的单板横向拼接成完整芯板。

将调合均匀的树脂混合物在辊式涂胶机上对短芯板双面施胶后与长芯板纵横叠加组坯形成板基。

将板基在 0.8Mpa 的压力下，冷压 60min；随后在热压机上，采取温度 120℃、压力 0.9Mpa 的参数进行热压，经砂光和饰面等工序后得到成品板。

按本发明方法加工的硬木胶合板胶合强度大于 1.0MPa（GB/T9846-2004 为 ≥ 0.70 MPa），甲醛释放量仅 0.1mg/L（GB/T9846-2004 为 ≤ 0.5 mg/L）。

应用例 2：将基础生物质合成树脂粉末应用于单板胶合板（HWPW-VC）。

将实施例 2 得到的基础生物质合成树脂通过真空浓缩和喷雾干燥工序制成树脂粉末。

在应用之前，将树脂粉末与水以 1:3 的质量比例混合均匀，此时混合体系呈均一的溶液状态。再将此树脂溶液与碳酸钙以 100:10 的质量比例调合均

匀。

将树脂粉末直接涂敷于单板表面进行热压,热压温度 120℃、压力 1.0Mpa。

按本发明方法加工的硬木胶合板胶合强度达 1.0MPa (GB/T9846-2004 为 ≥ 0.70 MPa), 板材甲醛释放量 0.05mg/L (GB/T9846-2004 为 ≤ 0.5 mg/L)。

应用例 3: 将基础生物质合成树脂应用于内墙涂料

将实施例 3 得到的基础生物质合成树脂配制成质量浓度为 20%的水溶液,与重晶石粉、碳酸钙、钛白粉以 100: 10: 5: 1 的质量比例混合均匀,在胶体磨中进一步研磨成浆料,得到涂料成品。

该涂料具有干燥速度快,成膜性较强,对建筑内墙具有很好的附着能力等特点,耐水洗和湿擦,加入矿物质颜料可以调成各种颜色,干燥后室内无甲醛和其他有害气体检出。