



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116348514 A

(43) 申请公布日 2023.06.27

(21) 申请号 202180055067.3

(22) 申请日 2021.08.25

(30) 优先权数据

2020-149620 2020.09.07 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.03.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/031107 2021.08.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/050143 JA 2022.03.10

(71) 申请人 住友电木株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 铃木裕司

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

专利代理师 龙淳 池兵

(51) Int.Cl.

C08G 8/10 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

水溶性甲阶型酚醛树脂

(57) 摘要

一种水溶性甲阶型酚醛树脂,其中,未反应的酚的含量为0.1质量%以下,且未反应的醛的含量为0.1质量%以下。

1. 一种水溶性甲阶型酚醛树脂,其特征在于:  
未反应的酚的含量为0.1质量%以下,且未反应的醛的含量为0.1质量%以下。
2. 根据权利要求1所述的水溶性甲阶型酚醛树脂,其特征在于:  
实质上不包含有机溶剂。

## 水溶性甲阶型酚醛树脂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种甲醛和酚的含量减少的水溶性甲阶(resol)型酚醛树脂。

### 背景技术

[0002] 酚醛树脂由于其固化物的耐热性、机械强度高等原因,是在许多领域中使用的代表性的热固性树脂。酚醛树脂例如浸渍或涂布于各种基材上来使用,或者用作各种有机、无机基材的粘合剂。酚醛树脂大致分为添加六亚甲基四胺等固化剂来进行加热固化的酚醛清漆(novolac)型酚醛树脂和单独进行加热固化的甲阶型酚醛树脂,并且根据性状、用途、目的等区分使用。

[0003] 这些酚醛树脂之中,亲水性高的甲阶型酚醛树脂以如下用途被广泛使用:为了适应环境或改善作业环境而要求无氨的用途、或在需要无溶剂的情况下以水溶液或乳浊液的形式使用的用途。水溶性甲阶酚醛树脂例如用作研磨布纸用粘合剂。甲阶酚醛树脂的研磨粒保持力、耐热性优异,能够获得高的磨削性。

[0004] 但是,该甲阶型酚醛树脂包含从保护大气环境的观点和保护人体环境的观点考虑不希望含有的物质即未反应的酚类和醛类。为了获得甲醛的含量减少的甲阶型酚醛树脂,使过量的酚类与醛类进行反应即可,但是使用过量的酚类而获得的甲阶型酚醛树脂包含大量未反应的酚类,因此固化性差,而且所获得的固化物不满足市场要求的机械强度。并且,相对于醛类使用过量的酚类而获得的甲阶型酚醛树脂包含大量未反应的酚类,因此从环境方面和劳动安全卫生方面而言,不希望使用。

[0005] 作为用于解决上述问题的技术,在专利文献1中,记载有一种能够减少甲醛和酚等未反应单体量的甲阶酚醛树脂的制造方法。在专利文献1中,记载有如下内容:通过将酚醛清漆树脂中的酚成分的摩尔数和作为催化剂的碱金属的氢氧化物以特定的比率使用,并且使醛类与酚类以特定的比例进行反应来控制未反应的酚类的含量。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特许第4013111号公报

### 发明内容

[0009] 发明要解决的技术问题

[0010] 然而,专利文献1中所记载的方法虽然能够将未反应的酚类的含量减少至非常低的水平,但是未反应的甲醛以不可避免的量残留。

[0011] 用于解决技术问题的手段

[0012] 本发明的目的在于,提供一种能够使作为未反应单体的酚和醛这两者的残存量大幅度减少,并且具有水溶性的甲阶型酚醛树脂。

[0013] 根据本发明,提供一种水溶性甲阶型酚醛树脂,其中,未反应的酚的含量为0.1质量%以下,且未反应的醛的含量为0.1质量%以下。

[0014] 发明效果

[0015] 根据本发明,能够提供能够使未反应的酚和未反应的醛的残存量均减少且具有水溶性,因此环境负荷和对人体的负荷降低,具有更广泛的应用范围的甲阶型酚醛树脂。

### 具体实施方式

[0016] 以下,对本发明的实施方式进行说明。

[0017] 本实施方式的甲阶型酚醛树脂为水溶性酚醛树脂,未反应的酚的含量为0.1质量%以下,且未反应的醛的含量为0.1质量%以下。

[0018] 本实施方式的甲阶型酚醛树脂可通过使用特定的反应条件,在催化剂的存在下使酚醛清漆型酚醛树脂(A)与醛类进行反应来制造。在本实施方式的甲阶型酚醛树脂的制造中所使用的酚醛清漆型酚醛树脂(A)可通过使酚类与醛类进行反应而获得。此时,通过控制残留于酚醛清漆型酚醛树脂中的未反应的酚类的含量和分子量,能够减少残留于最终获得的甲阶型酚醛树脂中的未反应的酚和未反应的醛。

[0019] 上述酚醛清漆型酚醛树脂(A),例如能够经过以下工序来制造。首先,在酸催化剂的存在下,使酚类与醛类在100℃反应1~5小时。之后,在150℃~180℃的温度下,在减压状态下,一边逐渐添加水一边共沸除去所获得的反应混合物中包含的未反应的酚。残留于酚醛清漆型酚醛树脂中的未反应的酚的含量优选为0.1质量%以下,更优选为0.09质量%以下,进一步优选为0.08质量%以下,特别优选为减少至0.01质量%左右的量。

[0020] 并且,在酚醛清漆型酚醛树脂(A)的制造中,酚类与甲醛类的比例优选为(甲醛)/(酚类)=0.3~0.6(摩尔比),更优选为0.4~0.5。即使摩尔比小于0.3也能够进行制造,但是随着摩尔比降低,产率变差,在经济方面考虑,不理想。并且,当摩尔比超过0.6时,难以调整为作为产物的酚醛清漆型酚醛树脂的分子量,因此不理想。

[0021] 关于为了制造酚醛清漆型酚醛树脂(A)而作为原料使用的酚类,并无特别限定,例如可以举出苯酚;甲酚、二甲苯酚、乙基苯酚、丁基苯酚、辛基苯酚等烷基酚类;间苯二酚、邻苯二酚等多元酚类;氟苯酚、氯苯酚、溴苯酚、碘苯酚等卤代苯酚;苯基苯酚、氨基苯酚、硝基苯酚、二硝基苯酚、三硝基苯酚等一元苯酚取代物;和萘酚等。并且,这些酚类在其使用时并不限定于1种,也能够同时使用2种以上。为了获得作为最终目标产物的水溶性甲阶型酚醛树脂,优选间苯二酚和苯酚,从获得廉价产品的观点而言,优选苯酚。

[0022] 关于为了制造酚醛清漆型酚醛树脂(A)而作为原料使用的醛类,在制造酚醛树脂时通常使用的甲醛、多聚甲醛(paraformaldehyde)、三聚甲醛(trioxane)等甲醛、乙醛等是有效的,也能够使用乌洛托品(urotropin)。其中,优选甲醛。醛类可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0023] 作为为了制造酚醛清漆型酚醛树脂(A)而使用的酸催化剂,能够使用在制造酚醛清漆树脂时通常使用的酸,例如可以举出草酸、盐酸、磷酸、硫酸、对甲苯磺酸、苯酚磺酸或作为高邻位酚醛清漆树脂的催化剂的乙酸锌、辛酸锌等。

[0024] 酚醛清漆型酚醛树脂(A)也能够使用在酚醛清漆树脂的合成过程中使酚与例如环氧树脂、三嗪类等以任意比例进行反应而获得的所谓的改性酚醛清漆树脂。当将用这些物质进行了改性的酚醛清漆树脂用作制造甲阶酚醛树脂时的原料时,也能够对利用本发明的方法制造的甲阶酚醛树脂赋予耐水性和耐热性。

[0025] 本实施方式的甲阶型酚醛树脂,能够使用上述的酚醛清漆型酚醛树脂(A),利用以下方法来制造。

[0026] 本实施方式的甲阶型酚醛树脂,能够通过碱性催化剂的存在下使上述酚醛清漆型酚醛树脂(A)与醛类进行反应来制造。作为碱性催化剂,能够使用氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属的氢氧化物;氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钡等碱土类金属的氢氧化物;氨、单乙醇胺等伯胺、二乙醇胺等仲胺;和三甲胺、三乙胺、三乙醇胺、二氮杂双环十一烯等叔胺或乙酸锌等。其中,优选使用碱金属的氢氧化物,特别优选使用氢氧化钠。这些催化剂可以使用1种或同时使用2种来进行反应。进而,为了中和催化剂,可以使用硫酸、盐酸、磷酸、对甲苯磺酸等。

[0027] 本实施方式的甲阶型酚醛树脂的制造中的酚醛清漆型酚醛树脂(A)与醛类的比率即(醛)/(酚醛清漆型酚醛树脂)的摩尔比,从不残留未反应的酚醛清漆型酚醛树脂成分而获得的甲阶型酚醛树脂的固化性等物性变得良好的观点考虑,优选为0.5以上,并且从不残留未反应的甲醛而在环境对策方面优选的观点考虑,优选为4.0以下。从进一步减少残留于所获得的甲阶型酚醛树脂中的未反应的甲醛的量的观点考虑,(醛)/(酚醛清漆型酚醛树脂)的摩尔比进一步优选为1.0~2.5(摩尔比),特别优选为1.5~2.0(摩尔比)。另外,(醛)/(酚醛清漆型酚醛树脂)的摩尔比能够通过如下方式来调整:根据通过利用上述方法获得的酚醛清漆型酚醛树脂(A)的GPC测定求出的数均分子量 $M_n$ 和所使用的醛的分子量的信息,以所使用的酚醛清漆型酚醛树脂(A)的重量和醛的重量成为目标摩尔数的方式分别进行称量。

[0028] 碱性催化剂优选为碱金属的氢氧化物,碱金属的氢氧化物优选相对于用作原料的酚醛清漆型酚醛树脂(A)以(酚醛清漆型酚醛树脂的摩尔数)/(碱金属的摩尔数)的值成为5~15、优选8~12的量使用。通过以上述量使用碱金属的氢氧化物催化剂,能够减少未反应的醛类的残留量。其中,酚醛清漆型酚醛树脂的摩尔数,能够根据通过酚醛清漆型酚醛树脂(A)的GPC测定求出的数均分子量 $M_n$ 和所使用的酚醛清漆型酚醛树脂的重量来计算。并且,碱金属的摩尔数能够根据所使用的碱金属的氢氧化物的分子量来求出。因此,(酚醛清漆型酚醛树脂的摩尔数)/(碱金属的摩尔数)的值,能够通过调整所使用的酚醛清漆型酚醛树脂(A)的量和作为催化剂的碱金属的氢氧化物的量而控制在目标范围内。

[0029] 在本实施方式的甲阶型酚醛树脂的制造中所使用的醛和作为碱性催化剂的碱金属的氢氧化物,可以根据酚醛清漆型酚醛树脂的数均分子量,以成为上述摩尔比的量使用。由此,能够高度地控制在所获得的甲阶型酚醛树脂中作为未反应物残留的醛的量。

[0030] 作为用于制造本实施方式的甲阶型酚醛树脂的更具体的方法,可以举出以下方法。首先,在苯酚与37%浓度的甲醛水溶液的混合物中添加草酸作为反应催化剂,将反应体系内的温度设为100℃,使其反应1~5小时之后,在150℃一边逐渐添加甲醇一边进行减压蒸馏,从而获得酚醛清漆型酚醛树脂(A)。所获得的酚醛清漆型酚醛树脂(A)中的残留酚量为0.1质量%以下,更优选为0.09质量%以下,进一步优选为0.08质量%以下。

[0031] 接着,将在上述反应中所获得的酚醛清漆型酚醛树脂(A)和37%浓度的甲醛水溶液以(醛类)/(酚类)=0.3~0.6(摩尔比)的比例进行混合,在混合而获得的混合物中添加48%浓度的氢氧化钠作为催化剂,在50~80℃的温度下反应1~5小时,从而获得甲阶型酚醛树脂。这样获得的甲阶型酚醛树脂中的残留酚量相对于树脂为0.1质量%以下,优选为

0.09质量%以下,更优选为0.08质量%以下。另外,该甲阶型酚醛树脂中的残留酚量相对于树脂为0.1质量%以下,优选为0.09质量%以下,更优选为0.08质量%以下。

[0032] 本实施方式的甲阶型酚醛树脂,可以利用上述方法制造的水溶液的形式提供。其中,水溶液的形式是指所获得的甲阶型酚醛树脂水溶液实质上不包含在其制造工序中所使用的甲醇等有机溶剂。实质上不包含有机溶剂,是指在甲阶型酚醛树脂水溶液中以0.1质量%以下的量包含有机溶剂。

[0033] 以上,对本发明的实施方式进行了说明,但是这些为本发明的例示,也能够采用上述以外的各种构成。

[0034] 实施例

[0035] 以下,通过实施例和比较例对本发明进行说明,但是本发明并不限于这些。

[0036] (实施例1)

[0037] 在2升的四口烧瓶中安装搅拌机、温度计,添加苯酚400g和草酸二水合物0.4g,升温至回流温度(100℃),花费1小时滴加37%福尔马林138g。在回流温度下反应1小时之后,在常压下进行蒸馏并升温至100℃。然后,在70Torr的减压状态下升温至150℃,并在减压状态下一边花费1小时滴加水40g,一边共沸除去苯酚。测定所获得的反应混合物的GPC,其结果,所生成的酚醛清漆型酚醛树脂的数均分子量为500。并且,通过气相色谱法来测定所获得的反应混合物,其结果,未反应的酚量为0.1质量%。将所获得的反应混合物冷却至60℃,添加50%氢氧化钠水溶液18g和37%福尔马林24.2g((酚醛清漆型酚醛树脂)/(氢氧化钠)的摩尔比=11),并在60℃反应1小时,之后添加水64g,从而以水溶液的形式获得甲阶型酚醛树脂。135℃时的非挥发性成分为68%,与水的混合性为210%,利用气相色谱法进行测定的未反应的酚量为检测极限(0.1质量%)以下,未反应的甲醛量为0.07质量%。

[0038] 在实施例1中所获得的甲阶型酚醛树脂中,未反应的苯酚的残存量和未反应的甲醛的残存量均为0.1质量%以下,因此,可从劳动安全卫生法特定化学物质障碍预防规则(以下称为“安卫法特化则”)的适用排除。

[0039] (比较例1)

[0040] 在2升的四口烧瓶中安装搅拌机、温度计,加入苯酚941g和37.2%福尔马林40.3g,并添加草酸二水合物8.82g,升温至回流温度(100℃),进一步花费1小时滴加37.2%福尔马林362.9g。在回流温度下反应3小时之后,开始蒸馏并升温至180℃。之后,将温度升温至220℃,在50torr(6.65kPa)下进行1小时的减压蒸馏,从而获得B&R法的软化点为75℃、利用气相色谱法进行测定的未反应的酚量为0.3质量%、且基于GPC得到的数均分子量为780的酚醛清漆树脂(Ia)。用甲醇稀释该酚醛清漆型酚醛树脂以使其固体成分成为80%,并将酚醛清漆树脂(Ia)的甲醇溶液供于以下试验。接着,将上述获得的酚醛清漆型酚醛树脂(Ia)的甲醇溶液131.3g和37%福尔马林60.8g充分混合,在其中添加48%氢氧化钠10.5g((酚醛清漆型酚醛树脂)/(氢氧化钠)的摩尔比=0.44),并升温至70℃。在70℃反应4小时之后,进行冷却,从而获得甲阶型酚醛树脂(IIa)水溶液。该树脂在135℃的非挥发性成分为50.8%,在150℃的凝胶化时间为68秒钟。该树脂与水的混合性(测定方法:将在25℃向树脂10g添加水32g时产生浑浊的添加量用%表示。以下相同)为320%,并且利用GPC进行测定的未反应的酚量为检测极限以下。并且,利用气相色谱法进行测定的未反应的酚量为0.02质量%。利用气相色谱法进行测定的未反应的甲醛量为0.6质量%。并且,通过<sup>13</sup>C-NMR进行测定的该树脂

的键合摩尔比为1.49。

[0041] 在比较例1中所获得的甲阶型酚醛树脂中,未反应的甲醛的残存量超过0.1质量%,因此,适用安卫法特化则,需要更严格的作业管理。

[0042] (比较例2)

[0043] 在2升的四口烧瓶中安装搅拌机、温度计,加入苯酚941g和37.2%福尔马林40.3g,并添加草酸二水合物8.82g,升温至回流温度100℃,进一步花费1小时滴加37%福尔马林202.7g。在回流温度下反应5小时之后,开始蒸馏并升温至180℃。之后,将温度升温至220℃,在50torr (6.65kPa) 下进行1小时的减压蒸馏,从而获得环球法(B&R法)的软化点为45℃、利用气相色谱法进行测定的残留酚量为0.1质量%、基于GPC得到的数均分子量为610、且通过<sup>13</sup>C-NMR求出的键合摩尔比为0.75的酚醛清漆树脂(Ib)。将上述酚醛清漆树脂(Ib)用甲醇稀释至固体成分成为80%并供于试验。将上述获得的酚醛清漆树脂(Ib)的甲醇溶液131.3g和37%福尔马林36.5g充分混合,在其中添加48%氢氧化钠10g((酚醛清漆型酚醛树脂)/(氢氧化钠)的摩尔比=0.50),并升温至70℃。在70℃反应4小时之后,冷却至常温,从而获得甲阶型酚醛树脂(IIb)水溶液。该树脂的粘度为1020mPa·s(25℃),150℃的凝胶化时间为110秒钟,135℃时的非挥发性成分为68%,与水的混合性为250%。利用GPC进行测定的残留酚的含量为检测极限以下,利用GC(气相色谱法)进行测定的未反应的酚为0.01质量%。利用气相色谱法进行测定的未反应的甲醛量为0.3质量%。利用<sup>13</sup>C-NMR进行测定的该树脂的键合摩尔比为1.20。

[0044] 在比较例2中所获得的甲阶型酚醛树脂中,未反应的甲醛的残存量超过0.1质量%,因此,适用安卫法特化则,需要更严格的作业管理。

[0045] 本申请以2020年9月7日申请的日本申请特愿2020-149620号为基础要求优先权,并将其全部公开内容援用于此。