



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117069959 A

(43) 申请公布日 2023.11.17

(21) 申请号 202310992673.9

(22) 申请日 2023.08.08

(71) 申请人 西南林业大学

地址 650000 云南省昆明市白龙寺300号

(72) 发明人 田珩 吴海柱 丁桥妹 陈新义

周晓剑 杜官本

(74) 专利代理机构 湖南会挽专利代理事务所

(普通合伙) 43286

专利代理师 张江陵

(51) Int. Cl.

C08H 7/00 (2011.01)

C09J 11/08 (2006.01)

C09J 161/24 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种环保型甲醛系树脂胶黏剂添加剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于人造板胶黏剂合成制备技术领域,具体涉及一种环保型甲醛系树脂胶黏剂添加剂及其制备方法;利用树皮和乙二醛为主要原料经过接枝、取代反应后制备得到,该添加剂易与甲醛系树脂胶黏剂充分反应,对树脂胶黏剂耐水性粘接强度提升和游离甲醛释放量的减少起到积极的作用,应用前景广阔。

1. 一种环保型甲醛系树脂胶黏剂添加剂,其特征在于:包括5~95份树皮粉和95~5份乙二醛水溶液。
2. 根据权利要求1所述的一种环保型甲醛系树脂胶黏剂添加剂,其特征在于:所述乙二醛水溶液中乙二醛的浓度为1~75%。
3. 根据权利要求1所述的一种环保型甲醛系树脂胶黏剂添加剂,其特征在于:所述树皮粉中木质素含量不低于25%。
4. 根据权利要求1所述的一种环保型甲醛系树脂胶黏剂添加剂,其特征在于:所述树皮粉中单宁含量不低于10%。
5. 一种环保型甲醛系树脂胶黏剂添加剂的制备方法,用于生产如权利要求1-4任意一项所述的一种环保型甲醛系树脂胶黏剂添加剂,其特征在于:包括以下步骤:
 - S1、将树皮烘干得到干树皮,用粉碎机将所述干树皮打磨成粉末,得到树皮粉;
 - S2、将所述树皮粉和水按1:5放入三口烧瓶中,得到混合液A;用1mol/L的NaOH溶液调节所述混合液A的pH为8.0~8.4,得到混合液B;将所述混合液B升温到60-70℃,同时滴加NaOH溶液保持体系pH值在8.0~8.4之间,在60-70℃的恒温条件下保持反应0.5-5h,得到混合液C;然后向所述混合液C中加入乙二醛,所述乙二醛和所述树皮粉质量比为(0.1~10):1,保温反应0.5-5h,得到乙二醛改性树皮粉混合液体。
 - S3、将所述乙二醛改性树皮粉混合液体依次进行抽滤、洗涤、干燥、粉碎,得到乙二醛改性树皮粉。
6. 根据权利要求5所述的一种环保型甲醛系树脂胶黏剂添加剂的制备方法,其特征在于:所述成树皮粉的细度为400-500目。
7. 根据权利要求5所述的一种环保型甲醛系树脂胶黏剂添加剂的制备方法,其特征在于:所述添加剂为乙二醛改性树皮粉,其细度为100-400目。
8. 根据权利要求5所述的一种环保型甲醛系树脂胶黏剂添加剂的制备方法,其特征在于:所述添加剂为乙二醛改性树皮粉混合液体,其固体含量浓度为5-85%。

一种环保型甲醛系树脂胶黏剂添加剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于人造板及胶黏剂合成制备技术领域,具体涉及一种环保型甲醛系树脂胶黏剂添加剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 胶黏剂是人造板制备的核心技术关键,没有胶黏剂就无法完成人造板的加工制备,所以,胶黏剂在人造板工业中的角色至关重要。近年来,虽然生物质树脂胶黏剂研发成果已经逐步在人造板工业得以推广应用,但整个人造板工业用的胶黏剂还是以甲醛系树脂尤其是以脲醛树脂胶黏剂(Urea formaldehyde,UF)为主,UF在人造板领域的应用近一个世纪,当前用量占比超过整个人造板工业用胶黏剂的90%以上,地位举足轻重。

[0003] UF的主要缺点是防潮性差和存在甲醛释放,通过人造板及人造板胶黏剂领域几代人的能力,无论是E1、E0、还是ENF级,脲醛胶的改性似乎已经达到了一个天花板的高度。为了实现ENF级板材制备,有使用甲醛清除剂来解决甲醛释放问题,但在减少甲醛释放的同时,过多的甲醛清除剂会影响板材的力学性能;或者直接使用无甲醛胶黏剂,如常见的异氰酸酯胶和蛋白胶,与UF相比,无甲醛胶黏剂虽然对板材的粘接性能好,但成本过高。

[0004] 人造板胶黏剂添加剂是赋予人造板以特殊性能,或促进胶黏剂固化从而提升板材理化性能,或降低甲醛释放量提升环保性能,常见的有石蜡系列的防水剂,有铵盐类的固化剂,胺类化合物的降醛剂,磷硼类的阻燃剂等等,其他还有防霉剂、脱模剂、防虫剂和增稠剂等等系列添加剂。添加剂有无机和有机之分,有些与主剂发生反应,有些与主剂不发生反应,比如面粉类的填料仅作为降低胶合应力、提升胶黏剂初粘性和降低成本等作用。

[0005] 共缩聚合成技术路线作为脲醛树脂改善的有效技术路线之一已经取得较大研究进展,并在企业实现大规模推广使用,常见的有三聚氰胺-尿素-甲醛共缩聚树脂胶黏剂(MUF)、苯酚-尿素-甲醛共缩聚树脂胶黏剂(PUF)。

[0006] 为了消除甲醛的影响,前人和专利发明人团队也做了大量的探索,利用乙二醛、戊二醛等低毒、低挥发醛类来合成无甲醛木材胶黏剂,另外,还用多元氨类化合物和尿素通过一步一锅法经过脱氨反应制备了聚脲胶黏剂,彻底消除甲醛影响。专利发明人团队前期利用生物质多酚类黄酮聚合物特性,通过环氧单宁、三乙烯四胺和尿素为主要原料经过接枝共聚和脱氨反应合成制备得到了一种环保型环氧单宁树脂基聚脲胶黏剂(公开号CN115353850A),虽然全部摒弃了甲醛的使用,但还是存在成本高的问题。公开号为CN1422928A的中国专利公开了一种直接将缩合单宁添加到UF中以制备改性脲醛树脂胶黏剂的方法;公开号为CN103361015A的中国专利公开了一种复合脲醛树脂和树皮粉的胶黏剂制备及其应用方法,这两个发明都是将树皮粉直接作为脲醛胶的主要添加剂,并未对其进行改性,导致改性脲醛树脂胶黏剂的黏度过大、不易施胶且胶合性能不够理想等问题;公开号为CN101177505A的中国专利公开了酚醛树脂的添加剂、含该添加剂的酚醛树脂及其制备方法,其通过减小酚醛树脂粘合剂中酚醛树脂的用量,以及豆蛋白中含有与甲醛可以反应的氨基等基团,来减少甲醛的释放量,通过减少树脂的用量来降低甲醛的释放量显然对环

境中甲醛含量的降低存在局限；

[0007] 如何进一步利用UF成本低的优势,继续在脲醛树脂胶黏剂改性方面实现突破,意义深远。

发明内容

[0008] 为了解决现有技术存在的上述问题,本发明目的在于提供一种环保型甲醛系树脂胶黏剂添加剂及其制备方法。

[0009] 本发明所采用的技术方案为:

[0010] 一种环保型甲醛系树脂胶黏剂添加剂,包括5~95份树皮粉和95~5份乙二醛水溶液。

[0011] 作为本发明的优选,所述乙二醛水溶液中乙二醛的浓度为1~75%。

[0012] 作为本发明的优选,所述树皮粉中木质素含量不低于25%。

[0013] 作为本发明的优选,所述树皮粉中单宁含量不低于10%。

[0014] 一种环保型甲醛系树脂胶黏剂添加剂的制备方法,包括以下步骤:

[0015] S1、将树皮烘干得到干树皮,用粉碎机将所述干树皮打磨成粉末,得到树皮粉;

[0016] S2、将所述树皮粉和水按1:5放入三口烧瓶中,得到混合液A;用1mol/L的NaOH溶液调节所述混合液A的pH为8.0~8.4,得到混合液B;将所述混合液B升温到60-70℃,同时滴加NaOH溶液保持体系pH值在8.0~8.4之间,在60-70℃的恒温条件下保持反应0.5-5h,得到混合液C;然后向所述混合液C中加入乙二醛,所述乙二醛和所述树皮粉质量比为(0.1~10):1,保温反应0.5-5h,得到乙二醛改性树皮粉混合液体。

[0017] S3、将所述乙二醛改性树皮粉混合液体依次进行抽滤、洗涤、干燥、粉碎,得到乙二醛改性树皮粉。

[0018] 作为本发明的优选,所述树皮粉的细度为400-500目。

[0019] 作为本发明的优选,所述添加剂为乙二醛改性树皮粉,其细度为100-400目。

[0020] 作为本发明的优选,所述添加剂为乙二醛改性树皮粉混合液体,其固体含量浓度为5-85%。

[0021] 本发明的有益效果为:经添加该发明的添加剂后,甲醛系树脂胶黏剂(尤其是UF树脂胶黏剂)具有耐水性好、胶合强度高且甲醛释放量少的优异特点。这是因为木质素和单宁本身富含的芳香结构属于疏水结构,在通过与乙二醛反应后,羰基成功被引入到木质素和单宁主体上,增强了二者反应活性,使其能与脲醛或酚醛等甲醛基树脂混合后,在热压过程中能相互发生反应,形成共聚物,从而增强了共聚后的脲醛或酚醛等甲醛基树脂疏水性。甲醛释放量显著降低的原因在树皮粉中所含木质素和单宁拥有众多酚羟基结构,热压过程中苯环结构可以与脲醛或酚醛等甲醛基树脂中的游离甲醛发生亲核反应通过化学键从而永久锁住游离甲醛。固化后,木质素和单宁拥有众多酚羟基结构能够通过氢键与游离甲醛结合,有效使其附着在树皮粉上,降低甲醛类树脂胶黏剂的甲醛释放量。

[0022] 相较于之前的改性甲醛基树脂胶黏剂,该发明的成本更低,更具应用前景。

[0023] 本发明的一大特点是,将树皮进行乙二醛化处理,目的是为了与甲醛基树脂胶黏剂的反应能力。通过下述对比例可以看出,若不对树皮进行处理,甲醛树脂胶黏剂的黏度大,性能不够优异。

具体实施方式

[0024] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明,即所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。

[0025] 下面的实施案例可以使本领域技术人员更全面地理解本发明,但不以任何方式限制本发明。以下实施例中的%在没有特别说明的情况下,均指的是绝干质量百分比。

[0026] 一种环保型甲醛系树脂胶黏剂添加剂的制备方法,将树皮烘至绝干,用粉碎机打磨成400-500目的颗粒细粉。把筛分后的树皮粉和水以1:5比例放入三口烧瓶中,用1mol/L的NaOH溶液调节混合液pH=8.0~8.4,将混合液升温到60-70℃,同时滴加NaOH保持体系pH值在8.0~8.4之间,在60-70℃的恒温条件下保持反应0.5-5h。然后加入乙二醛,乙二醛和树皮粉质量比为(0.1~10):1,保温反应0.5-5h。反应结束后,通过抽滤、洗涤、干燥、粉碎得到100-400目大小的乙二醛改性树皮粉,备用。也可将固体含量浓度为5-85%的乙二醛改性树皮粉混合液体直接和脲醛树脂胶黏剂进行混合使用。

[0027] 脲醛树脂胶黏剂制备方法,将一定量的甲醛溶液加入到三口烧瓶中,升温到50℃,用NaOH溶液调pH为8.0,加入第一批尿素,升温到90℃,用甲酸溶液调pH为5.4-5.6,加入第二批尿素,反应至一定时间,用NaOH溶液调pH为7.5-8.0,加入第三批尿素,使甲醛与尿素的摩尔比为1.08:1,并降温至65-70℃,保温反应30min,降温至30℃,最后用NaOH溶液调pH为8.0,出料。

[0028] 将制备的乙二醛改性树皮粉当作添加剂按一定比例在压板前与脲醛树脂胶黏剂进行搅拌均匀,加入比例为脲醛树脂胶黏剂重量的1-10%。

[0029] 实施案例1:乙二醛改性树皮粉:UF树脂=1%:99%

[0030] 将树皮烘至绝干,用粉碎机打磨成400-500目的颗粒细粉。把筛分后的树皮粉和水以1:5比例放入三口烧瓶中,用1mol/L的NaOH溶液调节混合液pH=8.0,将混合液升温到70℃,同时滴加NaOH保持体系pH值在8.0,在70℃的恒温条件下保持反应1h。然后加入乙二醛,乙二醛和树皮粉质量比为5:1,保温反应1h。反应结束后,通过抽滤、洗涤、干燥、粉碎得到400目大小的乙二醛改性树皮粉,然后将改性后的树皮粉与制得的脲醛树脂胶黏剂按1%:99%的比例进行混合搅拌均匀,待用。

[0031] 实施案例2:乙二醛改性树皮粉:UF树脂=3%:97%

[0032] 将树皮烘至绝干,用粉碎机打磨成400-500目的颗粒细粉。把筛分后的树皮粉和水以1:5比例放入三口烧瓶中,用1mol/L的NaOH溶液调节混合液pH=8.0,将混合液升温到60-70℃,同时滴加NaOH保持体系pH值在8.0,在70℃的恒温条件下保持反应1h。然后加入乙二醛,乙二醛和树皮粉质量比为5:1,保温反应1h。反应结束后,通过抽滤、洗涤、干燥、粉碎得到400目大小的乙二醛改性树皮粉,然后将改性后的树皮粉与制得的脲醛树脂胶黏剂按3%:97%的比例进行混合搅拌均匀,待用。

[0033] 实施案例3:乙二醛改性树皮粉:UF树脂=4%:96%

[0034] 将树皮烘至绝干,用粉碎机打磨成400-500目的颗粒细粉。把筛分后的树皮粉和水以1:5比例放入三口烧瓶中,用1mol/L的NaOH溶液调节混合液pH=8.0,将混合液升温到60-70℃,同时滴加NaOH保持体系pH值在8.0,在70℃的恒温条件下保持反应1h。然后加入乙二醛,乙二醛和树皮粉质量比为5:1,保温反应1h。反应结束后,通过抽滤、洗涤、干燥、粉碎得

到400目大小的乙二醛改性树皮粉,然后将改性后的树皮粉与制得的脲醛树脂胶黏剂按4%:96%的比例进行混合搅拌均匀,待用。

[0035] 实施案例4:乙二醛改性树皮粉:UF树脂=4%:96%

[0036] 将树皮烘至绝干,用粉碎机打磨成400-500目的颗粒细粉。把筛分后的树皮粉和水以1:5比例放入三口烧瓶中,用1mol/L的NaOH溶液调节混合液pH=8.5,将混合液升温到70℃,同时滴加NaOH保持体系pH值在8.5,在70℃的恒温条件下保持反应1h。然后加入乙二醛,乙二醛和树皮粉质量比为10:1,保温反应1h。反应结束后,通过抽滤、洗涤、干燥、粉碎得到400目大小的乙二醛改性树皮粉,然后将改性后的树皮粉与制得的脲醛树脂胶黏剂按4%:96%的比例进行混合搅拌均匀,待用。

[0037] 实施案例5:乙二醛改性树皮粉:UF树脂=4%:96%

[0038] 将树皮烘至绝干,用粉碎机打磨成400-500目的颗粒细粉。把筛分后的树皮粉和水以1:5比例放入三口烧瓶中,用1mol/L的NaOH溶液调节混合液pH=8.0,将混合液升温到60-70℃,同时滴加NaOH保持体系pH值在8.0,在70℃的恒温条件下保持反应1h。然后加入乙二醛,乙二醛和树皮粉质量比为0.1:1,保温反应1h。反应结束后,通过抽滤、洗涤、干燥、粉碎得到400目大小的乙二醛改性树皮粉,然后将改性后的树皮粉与制得的脲醛树脂胶黏剂按4%:96%的比例进行混合搅拌均匀,待用。

[0039] 实施案例6:乙二醛改性树皮粉:UF树脂=4%:96%

[0040] 将树皮烘至绝干,用粉碎机打磨成400-500目的颗粒细粉。把筛分后的树皮粉和水以1:5比例放入三口烧瓶中,用1mol/L的NaOH溶液调节混合液pH=8.0,将混合液升温到60-70℃,同时滴加NaOH保持体系pH值在8.0,在70℃的恒温条件下保持反应1h。然后加入乙二醛,乙二醛和树皮粉质量比为0.1:1,保温反应1h。反应结束后,将固体含量为65%的乙二醛改性树皮粉混合液体直接和UF胶黏剂进行搅拌均匀,待用。

[0041] 对比案例1:树皮粉:UF树脂=0:100

[0042] 用上述方法合成的脲醛树脂胶黏剂,待用。

[0043] 对比案例2:乙二醛改性树皮粉:UF树脂=4%:96%

[0044] 将树皮烘至绝干,用粉碎机打磨成400-500目的颗粒细粉。把筛分后的树皮粉和水以1:5比例放入三口烧瓶中,用1mol/L的NaOH溶液调节混合液pH=8.0,将混合液升温到60℃,同时滴加NaOH保持体系pH值在8.0,在60℃的恒温条件下保持反应1h。然后加入乙二醛,乙二醛和树皮粉质量比为15:1,保温反应1h。反应结束后,通过抽滤、洗涤、干燥、粉碎得到400目大小的乙二醛改性树皮粉,然后将改性后的树皮粉与制得的脲醛树脂胶黏剂按4%:96%的比例进行混合搅拌均匀,待用。

[0045] 对比案例3:乙二醛改性树皮粉:UF树脂=4%:96%

[0046] 将树皮烘至绝干,用粉碎机打磨成400-500目的颗粒细粉。把筛分后的树皮粉和水以1:5比例放入三口烧瓶中,用1mol/L的NaOH溶液调节混合液pH=7.0,将混合液升温到60℃,同时滴加NaOH保持体系pH值在8.0,在60℃的恒温条件下保持反应1h。然后加入乙二醛,乙二醛和树皮粉质量比为15:1,保温反应1h。反应结束后,通过抽滤、洗涤、干燥、粉碎得到400目大小的乙二醛改性树皮粉,然后将改性后的树皮粉与制得的脲醛树脂胶黏剂按4%:96%的比例进行混合搅拌均匀,待用。

[0047] 对比案例4:未改性树皮粉:UF树脂=1%:99%

[0048] 将树皮烘至绝干,用粉碎机打磨成400-500目的颗粒细粉。把筛分后的树皮粉和水以1:5比例放入三口烧瓶中,用1mol/L的NaOH溶液调节混合液pH=8.4,将混合液升温到70℃,同时滴加NaOH保持体系pH值在8.4,在70℃的恒温条件下保持反应2h。反应结束后,通过抽滤、洗涤、干燥、粉碎得到400目大小的未改性树皮粉,然后将未改性的树皮粉与制得的脲醛树脂胶黏剂按1%:99%的比例进行混合搅拌均匀,待用。

[0049] 对比案例5:未改性树皮粉:UF树脂=4%:96%

[0050] 将树皮烘至绝干,用粉碎机打磨成400-500目的颗粒细粉。把筛分后的树皮粉和水以1:5比例放入三口烧瓶中,用1mol/L的NaOH溶液调节混合液pH=8.0,将混合液升温到70℃,同时滴加NaOH保持体系pH值在8.0,在70℃的恒温条件下保持反应1h。反应结束后,通过抽滤、洗涤、干燥、粉碎得到400目大小的未改性树皮粉,然后将未改性的树皮粉与制得的脲醛树脂胶黏剂按4%:96%的比例进行混合搅拌均匀,待用。

[0051] 上述工艺制备的添加剂与实验室合成的脲醛树脂胶黏剂搅拌均匀后进行三层桉木胶合板的制备,芯板双面涂胶量为220g/m²,热压工艺为,压力:1.6MPa、时间:1min/mm,温度:120-150℃。为了对比和去除其他因素的干扰,该实验在拌胶过程中未加入其他填料和改性剂。压制完成的胶合板陈放1周后进行力学强度测试,测试标准参照国标GB/T17657-2013进行,测试条件为冷水24h,63℃温水浸泡3h;板材甲醛释放参照国标GB/T 17657-2013进行。

[0052] 具体测试结果如表1所示。

[0053] 表1胶合板的胶合强度

[0054]

胶样	胶黏剂性能		板材剪切强度 (MPa)			板材甲醛释放量 (mg/L)
	固含量 (%)	黏度 (mPa·s)	干强度	冷水浸 泡 24 h	63℃水浸 泡 3 h	
实施例 1	49.3	49	1.98	0.87	---	1.11
实施例 2	51.5	52	2.08	0.95	0.82	0.79
实施例 3	52.3	55	2.02	1.03	0.83	0.65
实施例 4	52.4	56	2.04	1.09	0.79	0.97
实施例 5	52.3	57	2.03	1.06	0.71	0.94
实施例 6	52.0	55	2.02	1.08	0.72	0.95
对比例 1	48.2	48	1.74	---	---	1.43
对比例 2	52.2	56	1.68	---	---	1.03
对比例 3	52.5	55	1.72	---	---	1.02
对比例 4	49.5	49	1.76	---	---	1.22
对比例 5	52.7	56	1.78	---	---	0.92

[0055] 备注:“---”代表无数据,板材已经散开,无泡水强度

[0056] 由表1可知,用本发明方法所制备的环保型甲醛基树脂胶黏剂添加剂添加到脲醛树脂胶黏剂中后,无论是理化性能还是环保性能,与对比例相比,优势明显。

[0057] 本发明利用乙二醛对天然和可再生的松树皮进行了乙二醛的改性,用乙二醛改性松树皮提高固化后脲醛(UF)树脂力学性能和降低甲醛释放量。

[0058] 本发明表明,通过添加乙二醛改性松树皮粉使得UF树脂系统具有了许多优点,它最大限度地减少了UF树脂的负面影响,并降低了胶黏剂系统的成本。通过相关国标要求测试的实验结果表明,添加剂加入到UF胶黏剂后胶合板的甲醛释放量降低了52.89%,而胶合板湿剪切强度从无到有,并且满足了国家标准的要求,甲醛释放量降低了55%。

[0059] 本领域技术人员应理解,以上实施例仅是示例性实施例,在不背离本申请的精神和范围的情况下,可以进行多种变化、替换以及改变。