



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102002138 A

(43) 申请公布日 2011.04.06

(21) 申请号 201010505909.4

(22) 申请日 2010.10.14

(71) 申请人 山东莱芜润达化工有限公司

地址 271100 山东省莱芜市高新技术开发区  
旺福山路 9 号山东莱芜润达化工有限  
公司

(72) 发明人 吕虎 张锋 李长彬 刘卫国

吕华 吕占美

(51) Int. Cl.

C08G 8/10 (2006.01)

C08G 8/24 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种高纯热塑性酚醛树脂的生产方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高纯热塑性酚醛树脂的生产方法，包括以下步骤完成：(1) 量取酚、醛和酸类催化剂；(2) 将酚和酸类催化剂在反应釜内混合搅拌均匀；(3) 加热升温，加入醛，再加热到 80-110℃时，反应 0.5-4 个小时；(4) 水洗去除杂质：在反应釜中加入纯水或有机溶剂和纯水的混合物，依次通过过滤器和油水分离器后，油相物在一号树脂清洗釜和二号树脂清洗釜之间反复水洗，水相物进入废水罐；直至水相物内含有的杂质指标符合要求；(5) 将水洗完成后得到的油相物直接输送至薄膜蒸发器；加热脱出溶剂，造粒得到高纯热塑性酚醛树脂。该方法，大幅度减少了树脂中的杂质含量以及游离酚含量，外观洁净度高。

1. 一种高纯热塑性酚醛树脂的生产方法,包括以下步骤完成:

(1)、按重量比组分量取所用的酚 100 份、醛 30-80 份和酸类催化剂 1 份;

(2)、将量取的酚和酸类催化剂在反应釜内混合搅拌均匀;

(3)、加热升温,当物料温度在 50-100℃ 范围内时,加入量取的醛,再加热到 80-110℃ 时,反应 0.5-4 个小时;

(4)、水洗去除杂质:上述物料反应完毕后,在反应釜中加入纯水或有机溶剂和纯水的混合物,充分搅拌混合后,依次通过过滤器和油水分离器后,将得到的油相物输送到一号树脂清洗釜,将得到的水相物输送到废水罐;再在一号树脂清洗釜中加入纯水后,并充分搅拌,再依次通过过滤器和油水分离器后,将得到的油相物输送至二号树脂清洗釜,水相物进入废水罐;再在二号树脂清洗釜中加入纯水后,并充分搅拌,再依次通过过滤器和油水分离器后,将得到的油相物输送至一号树脂清洗釜,水相物进入废水罐;如此反复进行直至水相物内含有的杂质指标符合要求;

(5)、若第(4)步骤中的反应釜中仅加入纯水,则在水洗完成后得到的油相物中加入有机溶剂,混合搅拌充分溶解后,输送至薄膜蒸发器;若第(4)步骤中的反应釜中加入有机溶剂和纯水的混合物,则将水洗完成后得到的油相物直接输送至薄膜蒸发器;在压力为 -0.08--0.1Mpa 的真空下,加热脱出溶剂,当游离酚小于 500PPM,软化点达到 60-130℃ 后,造粒得到高纯热塑性酚醛树脂。

2. 根据权利要求 1 所述的一种高纯热塑性酚醛树脂的生产方法,其特征在于:所述的酸类催化剂为硫酸、草酸和盐酸的任一种或者其中两种的混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的一种高纯热塑性酚醛树脂的生产方法,其特征在于:所述的有机溶剂是能快速溶解树脂并且水溶性较差的酮类或醚类溶剂。

4. 根据权利要求 1 所述的一种高纯热塑性酚醛树脂的生产方法,其特征在于:所述的酚是苯酚或邻甲酚。

5. 根据权利要求 1 所述的一种高纯热塑性酚醛树脂的生产方法,其特征在于:所述的醛是 32-50% 的甲醛水溶液或多聚甲醛。

## 一种高纯热塑性酚醛树脂的生产方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种酚醛树脂的生产方法,具体的说是一种高纯热塑性酚醛树脂的生产方法,用此方法生产的高纯热塑性酚醛树脂适用于覆铜板、塑封材料、酚醛型环氧树脂、电子模塑料、酚醛纤维等行业的粘结剂。

### 背景技术

[0002] 酚醛树脂具有抗热、绝缘、耐高温、耐蚀和良好的机械加工性能,可应用于制造印制电路板用覆铜板、塑封材料、模塑料、层压塑料、泡沫塑料、蜂窝塑料等,也可用作油漆原料、胶粘剂、酚醛型环氧树脂、防腐蚀用胶泥、酚醛纤维以及以酚醛树脂为基础的离子交换树脂等,还可作为砂轮、刹车片金属铸造模型的胶粘剂,在国防工业上,酚醛树脂也得到了广泛的应用。

[0003] 目前,国内或国际热塑性酚醛树脂的生产方法是,在有机酸或无机酸的催化下,采用以下生产工艺,包括:一次性投料,或者分部投料等方式,所用设备为反应釜和蒸发釜,其脱水过程是在蒸发釜或反应釜中进行的。这些方法的不足之处在于:由于工艺、设备及原材料等原因,并且在蒸发釜或反应釜中进行脱水,导致树脂中存在大量钠、镁、钙等金属离子以及酸类催化剂残留和连续生产造成的釜内树脂残留交联后的不溶不熔的杂质,致使树脂的洁净度下降,电导率偏高,透明度下降,与作为高分子固化剂和环氧树脂固化后,或单独使用时,所形成的复合材料电气性能、漏电起痕性等性能变差,不适合现在及未来电子元器件高速化、高频化、高密度化的技术进步要求。目前解决这些问题的方案为采用纯度较高的原材料,但这种方案不能解决生产设备连续生产后造成的残余树脂杂质问题。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种高纯热塑性酚醛树脂的生产方法,该方法能大幅度减少树脂中的杂质含量以及游离酚含量,外观洁净度高,使得到的热塑性酚醛树脂能满足覆铜板、塑封材料、酚醛型环氧树脂、电子模塑料、酚醛纤维等行业的需要。

[0005] 为了达到以上目的,本发明所采用的技术方案是:一种高纯热塑性酚醛树脂的生产方法,包括以下步骤完成:

[0006] (1)、按重量比组分量取所用的酚 100 份、醛 30-80 份和酸类催化剂 1 份;

[0007] (2)、将量取的酚和酸类催化剂在反应釜内混合搅拌均匀;

[0008] (3)、加热升温,当物料温度在 50-100℃ 范围内时,加入量取的醛,再加热到 80-110℃ 时,反应 0.5-4 个小时;

[0009] (4)、水洗去除杂质:上述物料反应完毕后,在反应釜中加入纯水或有机溶剂和纯水的混合物,充分搅拌混合后,依次通过过滤器和油水分离器后,将得到的油相物输送到一号树脂清洗釜,将得到的水相物输送到废水罐;再在一号树脂清洗釜中加入纯水后,并充分搅拌,再依次通过过滤器和油水分离器后,将得到的油相物输送至二号树脂清洗釜,水相物进入废水罐;再在二号树脂清洗釜中加入纯水后,并充分搅拌,再依次通过过滤器和油水分

离器后,将得到的油相物输送至一号树脂清洗釜,水相物进入废水罐;如此反复进行直至水相物内含有的杂质指标符合要求;

[0010] (5)、若第(4)步骤中的反应釜中仅加入纯水,则在水洗完成后得到的油相物中加入有机溶剂,混合搅拌充分溶解后,输送至薄膜蒸发器;若第(4)步骤中的反应釜中加入有机溶剂和纯水的混合物,则将水洗完成后得到的油相物直接输送至薄膜蒸发器;在压力为 $-0.08\text{--}0.1\text{Mpa}$ 的真空下,加热脱出溶剂,当游离酚小于500PPM,软化点达到 $60\text{--}130^{\circ}\text{C}$ 后,造粒得到高纯热塑性酚醛树脂。

[0011] 本发明还通过如下措施实施:

[0012] 所述的酸类催化剂为硫酸、草酸和盐酸的任一种或者其中两种的混合物;

[0013] 所述的有机溶剂是能快速溶解树脂并且水溶性较差的酮类或醚类溶剂;

[0014] 所述的酚是苯酚或邻甲酚;

[0015] 所述的醛是32-50%的甲醛水溶液或多聚甲醛;

[0016] 所述的酚与醛的摩尔比为1:(0.1-1)。

[0017] 本发明的有益效果在于:由于在生产过程中,酚醛树脂充分溶解于有机溶剂中,从而避免由于反应釜连续生产导致的部分滞留树脂长时间受热并与甲醛发生交联凝胶,而在树脂相中形成不溶不熔的杂质,即使仍有少量杂质悬浮于树脂相中,在通过滤网时则被处理干净;并且由于水相与树脂相在溶剂的帮助下,使两相分离效果更加显著,从而使容易造成树脂电导率上升的各类金属离子、催化剂残余酸以及游离酚从树脂相中充分分离出来,从而可以减少水洗次数,降低废水产生量,减少环境污染,减弱薄膜蒸发器的能量损耗并提高生产速率;因用薄膜蒸发器作为热塑性树脂的真空脱水设备,且成品储罐较小,树脂在高温下受热时间较短,从而解决了因为高温受热而造成树脂氧化变色的问题;并且,由于薄膜蒸发器使得单位受热面积上的树脂量大幅度减小,提高了蒸发效率,降低了能耗;采用蒸发和造粒同时进行,缩短了工艺时间,大幅度减少了树脂中的杂质含量以及游离酚含量,外观洁净度高。

## 具体实施方式

[0018] 实施例1:

[0019] 一种高纯热塑性酚醛树脂的生产方法,由以下步骤完成:

[0020] (1)、按重量比组分量取所用的苯酚100份,36%甲醛水溶液60份和酸类催化剂1份,所述的酸类催化剂为草酸;

[0021] (2)、将苯酚和草酸混合搅拌均匀;

[0022] (3)、加热升温,物料温度在 $50^{\circ}\text{C}$ 范围内时,加入量取的36%甲醛水溶液,加热到 $95^{\circ}\text{C}$ 时,保温反应3.5小时;

[0023] (4)、在反应釜中加入有机溶剂丁酮和电导率小于 $3\mu\text{S/cm}$ 的去离子水的混合物,丁酮(重量比)100份,去离子水(重量比)100份,搅拌20分钟后,依次通过过滤器及油水分离器,将油相物输送至一号树脂清洗釜,将含酚废水的水相物输送至废水处理车间;再在一号树脂清洗釜中加入电导率小于 $3\mu\text{S/cm}$ 的去离子水(重量比)100份,搅拌20分钟后,依次通过过滤器及油水分离器,将油相物输送至二号树脂清洗釜,将含酚废水的水相物输送至废水处理车间;在二号树脂清洗釜中加入电导率小于 $3\mu\text{S/cm}$ 的去离子水(重量

比)100份,搅拌20分钟后,通过油水分离器将油相物输送至一号树脂清洗釜,将含酚废水的水相物输送至废水处理车间;反复进行以上操作,直至水洗3-5次后,直至水相物内含有的杂质指标符合要求;

[0024] (5)、将上述得到的油相物输送至薄膜蒸发器,在真空 $-0.08\text{Mpa}$ — $0.1\text{Mpa}$ 下,同时用 $0.6$ — $0.9\text{MPa}$ 蒸汽加热,将溶剂蒸出,当物料软化点达到 $88^{\circ}\text{C}$ ,游离酚 $\leq 0.05\%$ 时,造粒得到高纯热塑性酚醛树脂。

[0025] 通过薄膜蒸发器蒸出的丁酮可继续回收使用。

[0026] 经检测,本高纯热塑性酚醛树脂的检测指标为:游离酚浓度 $\leq 0.05\%$ ,电导率 $\leq 3\mu\text{S/cm}$ ,外观浅黄色透明无杂质颗粒。

[0027] 实施例2:

[0028] 一种高纯热塑性酚醛树脂的生产方法,由以下步骤完成:

[0029] (1)、按重量比组分量取所用的邻甲酚100份,50%甲醛水溶液60份和酸类催化剂1份,所述酸类催化剂是盐酸;

[0030] (2)、将苯酚和盐酸混合搅拌均匀;

[0031] (3)、加热升温,物料温度在 $50^{\circ}\text{C}$ 范围内时,加入量取的50%甲醛水溶液,加热到 $80^{\circ}\text{C}$ 时,保温反应4小时;

[0032] (4)、在反应釜中加入有机溶剂乙醚和电导率小于 $3\mu\text{S/cm}$ 的去离子水的混合物,乙醚(重量比)100份,去离子水(重量比)100份,搅拌20分钟后,依次通过过滤器及油水分离器,将油相物输送至一号树脂清洗釜,将含酚废水的水相物输送至废水处理车间;再在一号树脂清洗釜中加入电导率小于 $3\mu\text{S/cm}$ 的去离子水(重量比)100份,搅拌20分钟后,依次通过过滤器及油水分离器,将油相物输送至二号树脂清洗釜,将含酚废水的水相物输送至废水处理车间;在二号树脂清洗釜中加入电导率小于 $3\mu\text{S/cm}$ 的去离子水(重量比)100份,搅拌20分钟后,通过油水分离器将油相物输送至一号树脂清洗釜,将含酚废水的水相物输送至废水处理车间;反复进行以上操作,直至水洗3-5次后,直至水相物内含有的杂质指标符合要求;

[0033] (5)、将上述得到的油相物输送至薄膜蒸发器,在真空 $-0.08\text{Mpa}$ — $0.1\text{Mpa}$ 下,同时用 $0.6$ — $0.9\text{MPa}$ 蒸汽加热,将溶剂蒸出,当物料软化点达到 $88^{\circ}\text{C}$ ,游离酚 $\leq 0.05\%$ 时,造粒得到高纯热塑性酚醛树脂。

[0034] 通过薄膜蒸发器蒸出的乙醚可继续回收使用。

[0035] 经检测,本高纯热塑性酚醛树脂的检测指标为:游离酚浓度 $\leq 0.05\%$ ,电导率 $\leq 3\mu\text{S/cm}$ ,外观浅黄色透明无杂质颗粒。

[0036] 实施例3:

[0037] 一种高纯热塑性酚醛树脂的生产方法,由以下步骤完成:

[0038] (1)、按重量比组分量取所用的邻甲酚100份、多聚甲醛30份、盐酸和草酸各0.5份;

[0039] (2)、将苯酚、盐酸和草酸混合搅拌均匀;

[0040] (3)、加热升温,物料温度在 $50^{\circ}\text{C}$ 范围内时,加入量取的多聚甲醛,加热到 $95^{\circ}\text{C}$ 时,保温反应3.5小时;

[0041] (4)、在反应釜中加入电导率小于 $3\mu\text{S/cm}$ 的去离子水(重量比)100份,搅拌20

分钟后,依次通过过滤器及油水分离器,将油相物输送至一号树脂清洗釜,将含酚废水的水相物输送至废水处理车间;再在一号树脂清洗釜中加入电导率小于 $3\mu\text{S}/\text{cm}$ 的去离子水(重量比)100份,搅拌20分钟后,依次通过过滤器及油水分离器,将油相物输送至二号树脂清洗釜,将含酚废水的水相物输送至废水处理车间;在二号树脂清洗釜中加入电导率小于 $3\mu\text{S}/\text{cm}$ 的去离子水(重量比)100份,搅拌20分钟后,通过油水分离器将油相物输送至一号树脂清洗釜,将含酚废水的水相物输送至废水处理车间;反复进行以上操作,直至水洗3-5次后,直至水相物内含有的杂质指标符合要求;

[0042] (5)、将上述得到的油相物加入有机溶剂乙醚(重量比)100份,搅拌混合充分溶解后,再输送至薄膜蒸发器,在真空 $-0.08\text{Mpa}$ — $0.1\text{Mpa}$ 下,同时用 $0.6$ — $0.9\text{MPa}$ 蒸汽加热,将乙醚蒸出,当物料软化点达到 $90^{\circ}\text{C}$ ,游离酚 $\leq 0.05\%$ 时,造粒得到高纯热塑性酚醛树脂。

[0043] 通过薄膜蒸发器蒸出的乙醚可继续回收使用。

[0044] 经检测,本高纯热塑性酚醛树脂的检测指标为:游离酚浓度 $\leq 0.05\%$ ,电导率 $\leq 3\mu\text{S}/\text{cm}$ ,外观浅黄色透明无杂质颗粒。

[0045] 实施例4

[0046] 一种高纯热塑性酚醛树脂的生产方法,由以下步骤完成:

[0047] (1)、按重量比组分量取所用的邻甲酚(重量比)100份、32%甲醛80份、盐酸和草酸各0.5份;

[0048] (2)、将苯酚、草酸混合搅拌均匀;

[0049] (3)、加热升温,物料温度在 $50^{\circ}\text{C}$ 范围内时,加入量取的甲醛,加热到 $90^{\circ}\text{C}$ 时,保温反应3.5小时后,加入盐酸并继续保温1小时;

[0050] (4)、在反应釜中加入有机溶剂乙醚和电导率小于 $3\mu\text{S}/\text{cm}$ 的去离子水的混合物,乙醚(重量比)100份,去离子水(重量比)100份,搅拌20分钟后,依次通过过滤器及油水分离器,将油相物输送至一号树脂清洗釜,将含酚废水的水相物输送至废水处理车间;再在一号树脂清洗釜中加入电导率小于 $3\mu\text{S}/\text{cm}$ 的去离子水(重量比)100份,搅拌20分钟后,依次通过过滤器及油水分离器,将油相物输送至二号树脂清洗釜,将含酚废水的水相物输送至废水处理车间;在二号树脂清洗釜中加入电导率小于 $3\mu\text{S}/\text{cm}$ 的去离子水(重量比)100份,搅拌20分钟后,通过油水分离器将油相物输送至一号树脂清洗釜,将含酚废水的水相物输送至废水处理车间;反复进行以上操作,直至水洗3-5次后,直至水相物内含有的杂质指标符合要求;

[0051] (5)、将上述得到的油相物输送至薄膜蒸发器,在真空 $-0.08\text{Mpa}$ — $0.1\text{Mpa}$ 下,同时用 $0.6$ — $0.9\text{MPa}$ 蒸汽加热,将乙醚蒸出,当物料软化点达到 $130^{\circ}\text{C}$ ,游离酚 $\leq 0.05\%$ 时,造粒得到高纯热塑性酚醛树脂。

[0052] 通过薄膜蒸发器蒸出的乙醚可继续回收使用。

[0053] 经检测,本高纯热塑性酚醛树脂的检测指标为:游离酚浓度 $\leq 0.05\%$ ,电导率 $\leq 3\mu\text{S}/\text{cm}$ ,外观浅黄色透明无杂质颗粒。

[0054] 实施例5

[0055] 一种高纯热塑性酚醛树脂的生产方法,由以下步骤完成:

[0056] (1)、按重量比组分量取所用的邻甲酚(重量比)100份、37%甲醛30份和硫酸1份;

[0057] (2)、将苯酚、硫酸混合搅拌均匀；

[0058] (3)、加热升温，物料温度在 100℃ 范围内时，加入量取的甲醛，加热到 110℃ 时，保温反应 0.5 小时；

[0059] (4)、在反应釜中加入电导率小于  $3\ \mu\text{S}/\text{cm}$  的去离子水（重量比）100 份，搅拌 20 分钟后，依次通过过滤器及油水分离器，将油相物输送至一号树脂清洗釜，将含酚废水的水相物输送至废水处理车间；再在一号树脂清洗釜中加入电导率小于  $3\ \mu\text{S}/\text{cm}$  的去离子水（重量比）100 份，搅拌 20 分钟后，依次通过过滤器及油水分离器，将油相物输送至二号树脂清洗釜，将含酚废水的水相物输送至废水处理车间；在二号树脂清洗釜中加入电导率小于  $3\ \mu\text{S}/\text{cm}$  的去离子水（重量比）100 份，搅拌 20 分钟后，通过油水分离器将油相物输送至一号树脂清洗釜，将含酚废水的水相物输送至废水处理车间；反复进行以上操作，直至水洗 3-5 次后，直至水相物内含有的杂质指标符合要求；

[0060] (5)、将上述得到的油相物加入有机溶剂丁酮（重量比）100 份，充分溶解后输送至薄膜蒸发器，在真空  $-0.08\text{Mpa}$ — $0.1\text{Mpa}$  下，同时用  $0.6$ — $0.9\text{MPa}$  蒸汽加热，将丁酮蒸出，当物料软化点达到  $60^\circ\text{C}$ ，游离酚  $\leq 0.05\%$  时，造粒得到高纯热塑性酚醛树脂。

[0061] 通过薄膜蒸发器蒸出的丁酮可继续回收使用。

[0062] 经检测，本高纯热塑性酚醛树脂的检测指标为：游离酚浓度  $\leq 0.05\%$ ，电导率  $\leq 3\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ，外观浅黄色透明无杂质颗粒。