



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101200529 B

(45) 授权公告日 2010. 12. 08

(21) 申请号 200710190424. 9

(22) 申请日 2007. 11. 22

(73) 专利权人 杨素银

地址 239075 安徽省滁州市南谯区腰铺镇北
大街 1-47 号

(72) 发明人 杨素银

(74) 专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有
限责任公司 34101

代理人 吴启运

(51) Int. Cl.

C08G 12/38 (2006. 01)

审查员 李小童

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种环保型电玉粉树脂合成方法

(57) 摘要

一种环保型电玉粉树脂合成方法,是指脲醛树脂和用三聚氰胺改性脲醛树脂的合成方法,首先在 pH8 ~ 9 的甲醛溶液加入尿素或者加入尿素和三聚氰胺后于 60 ~ 90℃ 下反应至反应液呈乳白色稠状液时加入与反应液 pH 值基本一致的水搅拌均匀或者于 70 ~ 90℃ 下反应 0.5 ~ 1.5 小时;然后用有机酸调 pH5 ~ 6,于 70 ~ 90℃ 下继续反应至反应液呈乳白色稠状液时用碳酸钠溶液调反应液 pH7 ~ 8,加入与反应液的 pH 基本一致的水,搅拌均匀,将乳白色稠状树脂液送后续工序加工电玉粉。本方法中过量的甲醛被尽可能多地转变成树脂,既减少了对大气的污染,又保护了工人的健康,同时使电玉粉制品中的残留甲醛大幅度降低,与传统工艺相比是名副其实的环保型工艺。

1. 一种环保型电玉粉树脂合成方法,是指脲醛树脂和用三聚氰胺改性脲醛树脂的合成方法,包括调节甲醛溶液的 pH 值和投料反应,其特征在于:所述的反应是在 pH8 ~ 9 的甲醛溶液中加入尿素或者加入尿素和三聚氰胺后于 75 ~ 90℃ 下反应至反应液呈乳白色稠状液时加入与反应液 pH 值基本一致的水,水的加入量为原料甲醛量的 1 ~ 120wt%。

2. 根据权利要求 1 所述的合成方法,其特征在于:所添加的水的温度与反应液温度基本一致。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的合成方法,其特征在于:所添加的水中含有甲醇或乙醇。

4. 一种环保型电玉粉树脂合成方法,是指脲醛树脂和用三聚氰胺改性脲醛树脂的合成方法,包括调节甲醛溶液的 pH 值和投料反应,其特征在于:所述的反应是首先在 pH8 ~ 9 的甲醛溶液中加入尿素或者加入尿素和三聚氰胺后于 75 ~ 90℃ 条件下反应 0.5 ~ 1.5 小时;然后用有机酸调 pH5 ~ 6,于 75 ~ 90℃ 条件下继续反应至反应液呈乳白色稠状液时用碳酸钠溶液调反应液 pH7 ~ 8,最后加入与反应液的 pH 值基本一致的水,水的加入量为原料甲醛量的 1 ~ 120wt%。

5. 根据权利要求 4 所述的合成方法,其特征在于:所述的有机酸选自甲酸或乙酸或乙二酸或丙酸或苯甲酸或对甲苯甲酸或苯磺酸或对甲苯磺酸或氨基磺酸。

6. 根据权利要求 4 所述的合成方法,其特征在于:所添加的水的温度与反应液温度基本一致。

7. 根据权利要求 4 或 6 所述的合成方法,其特征在于:所添加的水中含有甲醇或乙醇。

一种环保型电玉粉树脂合成方法

一、技术领域

[0001] 本发明涉及一种树脂的制备方法,具体地说是一种环保型电玉粉树脂的合成方法。

二、背景技术

[0002] 电玉粉是脲醛树脂和改性脲醛树脂在添加各种填料和助剂后经捏合、干燥、粉碎、球磨、筛分得到的产品统称。所述的填料和助剂包括纤维素、玻璃纤维、石棉、云母粉、石英粉、碳酸钙、滑石粉、白云石粉、硫酸钡、硬脂酸盐、着色剂等,根据用途需要添加。树脂可用于粘合剂,电玉粉主要用于电器外壳、开关、插座、电话零件以及瓶盖、钮扣、餐具等。

[0003] 脲醛树脂是一种传统树脂,由尿素和甲醛缩聚而成。具体制备方法是先将 30 ~ 40% 的甲醛溶液投入反应釜中,用乌洛托品调 pH8 ~ 9,然后搅拌下投入尿素进行缩聚反应,通过检测游离甲醛控制反应终点,当游离甲醛达 6 ~ 8% 时为反应终点(《化工生产流程图解》(下册),第 378 页,1988 年 9 月第二版、化学工业出版社出版发行)。用该树脂加工的电玉粉习惯上称 A1 型电玉粉。

[0004] 改性脲醛树脂是用三聚氰胺对脲醛树脂进行改进,其制备方法也是调甲醛溶液 pH8 ~ 9,然后加入尿素和三聚氰胺进行反应至终点。用该树脂加工的电玉粉有 A2 型、A3 型、A4 型等不同型,型号的不同,不仅意味着所添加的填料和助剂不同,也意味着改性剂三聚氰胺用量不同。

[0005] 目前生产电玉粉树脂的许多企业,脲醛树脂的合成温度一般为 60℃,并且认为不能超过 60℃,否则制品会起泡,废品率高。改性脲醛树脂的合成温度一般为 80℃,普遍认为反应终点不能过头,否则树脂粘度大,稳定性差,最终将影响制品的质量。所合成的这两种树脂均为无色透明液体,固含量通常只有 50.6% 左右。

[0006] 无论是制备脲醛树脂还是制备改性脲醛树脂,甲醛都是过量的(与尿素的摩尔比为 1.2 ~ 1.5 : 1)这部分过量的甲醛未被成分利用,其中的大部分在加工电玉粉的过程中被排放到大气中,特别是在捏合之后的干燥工段,甲醛大量挥发,车间内总是弥漫着甲醛特有的刺激性气味,严重时操作工人泪流满面,咳嗽不止。少部分甲醛最终残留在电玉粉的制品中,经蒸馏水测试,残留甲醛达 30mg/kg。

[0007] 过量的甲醛不仅浪费了资源,污染了大气,也严重影响了操作者的身心健康,同时也使电玉粉制品不符合绿色环保的要求。

三、发明内容

[0008] 本发明所提供的电玉粉树脂合成方法,旨在保护环境和操作者的身心健康,所要解决的技术问题是改进传统合成工艺。

[0009] 本发明所称的电玉粉树脂合成方法是指脲醛树脂以及用三聚氰胺改性脲醛树脂这两种树脂的合成方法。

[0010] 本方法与传统工艺一样,也包括调节甲醛溶液 pH 和投料反应,具体地说首先用乌

洛托品或碳酸钠溶液调甲醛溶液 pH8 ~ 9, 然后加入尿素进行反应 (制备脲醛树脂) 或者加入尿素和三聚氰胺进行反应 (制备改性脲醛树脂), 本发明的改进有两种方案, 第一种方案是在 pH8 ~ 9 的甲醛溶液中加入尿素或者加入尿素和三聚氰胺后于 60 ~ 90℃ 条件下进行反应, 直至反应液呈乳白色稠状树脂液。随着反应的进行, 反应液的 pH 值会逐步降低, 至乳白色稠状树脂液时, pH 值约为 6 左右, 若 $\text{pH} \leq 5$ 时, 则需用碱液调 pH 至 7 左右, 这时加入与反应液的 pH 值基本一致的水, 最好水温也与反应液的温度基本一致, 搅拌均匀后将乳白色树脂液送后续的捏合等工段加工电玉粉。该方案操作简单, 但反应时间长, 需 5 ~ 6 小时, 提高反应温度有利于缩短反应时间, 提高设备的利用率, 优选 75 ~ 90℃ 条件下反应至乳白色稠状液。

[0011] 第二种方案是反应分阶段进行, 即首先在 pH8 ~ 9 的甲醛溶液中加入尿素或者加入尿素和三聚氰胺后于 70 ~ 90℃ 条件下反应 0.5 ~ 1.5 小时, 然后用有机酸调反应液 pH5 ~ 6, 于 70 ~ 90℃ 条件继续反应至反应液呈乳白色稠状树脂液; 反应结束后用碳酸钠溶液调反应液 pH7 ~ 8, 最后加入与反应液的 pH 值基本一致的水, 最好水温也与反应液的温度基本一致, 搅拌均匀后将乳白色树脂液送后续的捏合工段加工电玉粉。两阶段 (碱性和弱酸性) 反应温度均优选 75 ~ 90℃, 该方案反应时间更短一些, 弱酸性反应至乳白色稠状液约需 0.5 ~ 1.5 小时, 整个反应不足三小时。

[0012] 所述的有机酸选自甲酸或乙酸或乙二酸或丙酸或苯甲酸或对甲苯甲酸或苯磺酸或对甲苯磺酸或氨基磺酸等。

[0013] 水的加入量随电玉粉型号需要而不同, 变化范围为原料甲醛溶液量的 1 ~ 120wt%。所谓与反应液的 pH 值基本一致是指, 比如反应液 pH7.5, 则所加的水 pH7 ~ 8 即可。试验表明, 所加的水中含有乙醇或甲醇等并不影响产品的质量。水的作用是稀释树脂, 一来方便出料, 二来方便捏合时与各种填料和助剂的混合。

[0014] 在本方法中, 指示反应的终点均以反应液呈乳白色粘稠状, 无论是通过延长反应时间还是分阶段反应, 其终点均十分一致, 这体现在固含量都在 55 ~ 70wt%, 粘度在 5 ~ 8 秒范围内。该粘度是气泡测定法表征的粘度, 具体操作是取样品置于标准试管 ($\phi 7.5 \times 150\text{mm}$) 的管口部位, 然后迅速翻转, 以样品中逸出的气泡到达试管底部 (此时管底朝上) 的时间值来表示。本方法操作稳定, 同时保证了树脂质量的稳定, 而且也提高了合成收率 10% 以上。

[0015] 本发明通过延长反应时间或者在碱性或弱酸性条件下的阶段反应, 使氨基与醛基的缩聚反应相正方反应方向尽可能延伸至反应到底, 尿素和三聚氰胺被充分利用, 过量的甲醛被尽可能多地转变成树脂, 一个明显的效果是在加工电玉粉的干燥工段, 车间内甲醛气味很淡, 无明显刺激作用; 用本树脂加工的电玉粉制品中经蒸馏水测试, 残留甲醛 5 ~ 10mg/kg。

[0016] 本方法与传统工艺相比是名副其实的环保型, 既充分利用了资源, 又有效地保护了环境和操作者的身心健康, 也使制品中的残留甲醛大幅度降低。

[0017] 用本方法制备的脲醛树脂或改性脲醛树脂在加工电玉粉时可提高各种填料、助剂的添加量, 比如白云石粉可以提高到 20%, 既保证电玉粉的质量, 又降低了树脂的单耗, 有利于降低成本。

四、具体实施方式

[0018] (一) 脲醛树脂的合成

[0019] 1、将 40% 甲醛 180kg 投入反应釜中, 搅拌下用乌洛托品或碳酸钠溶液调 pH8.5, 然后加入 98% 尿素 123kg, 升温至 85℃ 时进行反应, 直至反应液呈乳白色稠状液, 树脂粘度 6 秒, 降温, 同时加入 pH 值 7 左右和温度 80℃ 的水 5kg, 搅拌均匀后将乳白色稠状树脂出料, 送电玉粉加工的捏合工段。

[0020] 2、投料和调 pH 同例 1, 升温至 85℃ 反应 1 小时, 然后用 50% 乙酸调反应液 pH5.5, 继续于 85℃ 下反应至反应液呈乳白色稠状液, 同时用碳酸钠溶液调 pH7.5, 树脂粘度 7 秒, 降温, 最后加入与反应液 pH 值和温度相一致的蒸馏水 10kg, 搅拌均匀后将乳白色稠状树脂出料, 送电玉粉加工的捏合工段。

[0021] (二) 改性脲醛树脂的合成

[0022] 3、将 40% 甲醛 180kg 投入反应釜中, 搅拌下用乌洛托品或碳酸钠溶液调 pH8.5, 然后加入 98% 尿素 120kg 和 98% 三聚氰胺 (白色晶体) 12kg, 升温于 85℃ 进行反应, 直至反应液呈乳白色稠状液, 树脂粘度 6 秒, 降温, 同时加入 pH 值 7 左右和温度 80℃ 的水 180kg, 搅拌均匀后将乳白色树脂出料, 送电玉粉加工的捏合工段。

[0023] 4、投料和调 pH 同例 3, 升温至 85℃ 反应 1 小时, 然后用苯磺酸调 pH5.5, 继续于 85℃ 下反应至反应液呈乳白色稠状液, 同时用碳酸钠溶液调 pH7.5, 树脂粘度 7 秒, 降温, 最后加入与反应液 pH 值和温度相一致的水 200kg, 搅拌均匀后将乳白色树脂出料, 送电玉粉加工的捏合工段。

[0024] 5、在例 1 ~ 4 中, 所加的水中含 1 ~ 10% 的甲醇或乙醇。