



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101492522 B

(45) 授权公告日 2010.09.01

(21) 申请号 200910024977.6

审查员 张成龙

(22) 申请日 2009.02.27

(73) 专利权人 中国林业科学研究院林产化学工业研究所

地址 210042 江苏省南京市锁金五村 16 号

(72) 发明人 储富祥 穆有炳 王春鹏 赵临五金立维

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 陆志斌

(51) Int. Cl.

C08G 8/08 (2006.01)

C08G 8/10 (2006.01)

C09J 161/06 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

碱木质素改性酚醛树脂的制备方法

(57) 摘要

碱木质素改性酚醛树脂的制备方法,制备步骤为:将苯酚、第一批甲醛溶液、碱木质素、金属氧化物和稀释水加入反应器;向反应器内加入第二批甲醛溶液;加入第三批甲醛溶液和第一批碱性溶液,加入甲醛捕集剂和第二批碱性溶液,冷却出料;本发明采用共聚工艺制备碱木质素酚醛树脂胶粘剂,木质素与苯酚同时加入,生成的羟甲基化木质素与羟甲基酚进行反应,小部分参与羟甲基酚与甲醛的缩聚反应形成主链,大部分通过接枝共聚作为支链,从而在分子链中引入木质素,达到改性酚醛树脂的目的。能替代 30~50% 的苯酚用量,反应平稳易控制,易工业化生产,胶合强度达到国家 I 类板要求,甲醛释放量达到 E<sub>0</sub> 级,为环保生物质基材胶粘剂的开发和废弃物的资源化利用提供了新的途径。

1. 碱木质素改性酚醛树脂的制备方法,其特征在于制备步骤为:

1):将苯酚、第一批甲醛溶液、碱木质素、金属氧化物和稀释水加入反应器,升温至75~85℃,反应60~80min;甲醛与苯酚的摩尔量比为0.82:1~1.04:1;

2):向反应器内加入第二批甲醛溶液,体系在75~85℃继续反应60~70min;累计加入的甲醛与苯酚摩尔量比为1.55:1~1.70:1;

3):加入第三批甲醛溶液和第一批碱性溶液,体系在75~85℃继续反应50~60min,累计加入的甲醛与苯酚摩尔量比为2.20:1~2.40:1;

4):降温至70℃,加入甲醛捕集剂和第二批碱性溶液,65~70℃反应20~50min,冷却出料;

上述碱木质素的加入量为替代30~50%的苯酚用量,所述替代30~50wt%的苯酚用量的含义为:为碱木质素的加入量/(苯酚用量+碱木质素用量)=0.3~0.5;金属氧化物的加入量为苯酚的0.2~0.5wt%,碱性溶液的加入总量为苯酚的30~40wt%且第一、二批加入的质量比依次为1:3.5,甲醛捕集剂的加入量为苯酚的8~10wt%,稀释水的加入量以保证整个体系的固含量控制在50wt%内;所用碱木质素为由造纸厂硫酸盐法造纸废料经浓缩干燥后制得,其中有效成分木质素的含量 $\geq$ 20wt%;所用碱性溶液为质量浓度均为50%的NaOH水溶液、KOH水溶液、Ba(OH)<sub>2</sub>水溶液或氨水。

2. 根据权利要求1所述的碱木质素改性酚醛树脂的制备方法,其特征在于所用金属氧化物为氧化钙、氧化锌或氧化镁。

3. 根据权利要求1所述的碱木质素改性酚醛树脂的制备方法,其特征在于所用甲醛捕集剂为尿素。

## 碱木质素改性酚醛树脂的制备方法

### 一、技术领域

[0001] 本发明涉及一种木材胶粘剂的制备方法,尤其涉及一种环保型碱木质素改性酚醛树脂的制备方法。

### 二、背景技术

[0002] 木质素是自然界惟一能提供可再生芳香基化合物的非石油资源。木质素分子含有芳香基、酚羟基、醇羟基、羰基、甲氧基、羧基、共轭双键等众多不同种类的化学活性功能基,又具有可再生、可降解、无毒等优点,工业木质素来源于制浆造纸工业的废液,成本低廉,因而被视为优良的绿色环保型化工原料。制浆造纸工业每年要从植物中分离出 1.4 亿吨纤维素,同时得到 5000 万吨左右的木质素副产品,并且随着蒸发浓缩、喷雾干燥技术的成熟,工业木素年产量逐年递增,但迄今为止,现今全球每年所产的工业木素中只有不到 20% 得到有效利用。

[0003] 酚醛树脂以其优异的性能而被广泛应用于室外级胶合板的生产,胶接强度高、耐水、耐热、耐腐蚀等性能都很好,但苯酚为石化产品且毒性较大,利用可再生无毒的木质素替代苯酚制备木质素酚醛树脂,既能减少苯酚的使用量,又达到废物利用,实现造纸废料资源化治理的目的。

[0004] 工业木素由于纸浆造纸工艺的不同,分为木质素磺酸盐和碱木质素。木质素磺酸盐由于含有磺酸基,其水溶性、分散性、表面活性等较好,在制备木质素基酚醛树脂环保胶粘剂时大多采用木质素磺酸盐为原料,这方面的专利包括 CN1632030、CN101104782、CN101260283。

[0005] 碱木质素由于在酸性条件下不溶,颜色深,性能差,曾一度被当作废弃物烧掉,浪费资源、污染环境。随着人们环保意识的增强及对石油资源匮乏的担忧,碱木质素逐渐被利用,通过各种改性手段,替代石化资源制备环保型胶粘剂。利用碱木质素制备木质素酚醛胶粘剂,主要通过共混和共聚工艺。CN101260283 提出了一种基于木质素酚化液的酚醛胶粘剂的制备方法,通过木质素经酚化后与甲醛反应制得低游离醛环保型酚醛胶粘剂,比传统酚醛树脂胶粘剂具有更低的成本和更低的游离醛含量,压制成的胶合板具有优良的胶合性能。但所添加的木质素含量太少,达不到废物利用的目的。

[0006] 我国每年所产碱木素上万吨,但由于缺乏深加工,所制碱木质素品种少,性能差,其应用范围有限,据今还没有一种大规模的具体的应用路径。本发明以碱木质素为原料,不经提取纯化处理,采用共聚工艺合成了木质素酚醛树脂,能替代 30 ~ 50% 的苯酚用量,反应平稳易控制,易工业化生产,胶合强度达到国家 I 类板要求,甲醛释放量达到 E<sub>0</sub> 级,为环保物质基木材胶粘剂的开发和废弃物的资源化利用提供了新的途径。

### 三、发明内容

[0007] 技术问题:本发明提供一种碱木质素酚醛树脂环保胶粘剂的制备方法,一方面可以替代部分石油基苯酚原料,降低成本,另一方面可以将原本为污染源的造纸废液充分利

用起来,达到废物利用的目的。

[0008] 技术方案:碱木质素改性酚醛树脂的制备方法,制备步骤为:1):将苯酚、第一批甲醛溶液、碱木质素、金属氧化物和稀释水加入反应器,升温至 75 ~ 85℃,反应 60 ~ 80min;甲醛与苯酚的摩尔量比为 0.82 : 1 ~ 1.04 : 1;2):向反应器内加入第二批甲醛溶液,体系在 75 ~ 85℃继续反应 60 ~ 70min;累计加入的甲醛与苯酚摩尔量比为 1.55 : 1 ~ 1.70 : 1;3):加入第三批甲醛溶液和第一批碱性溶液,体系在 75 ~ 85℃继续反应 50 ~ 60min,累计加入的甲醛与苯酚摩尔量比为 2.20 : 1 ~ 2.40 : 1;4):降温至 70℃,加入甲醛捕集剂和第二批碱性溶液,65 ~ 70℃反应 20 ~ 50min,冷却出料;上述碱木质素的加入量为替代 0.3 ~ 0.5 的苯酚用量,金属氧化物的加入量为苯酚的 0.2 ~ 0.5wt%,碱性溶液的加入总量为苯酚的 30 ~ 40wt%且第一、二批加入的质量比依次为 1 : 3.5,甲醛捕集剂的加入量为苯酚的 8 ~ 10wt%,稀释水的加入量以保证整个体系的固含量控制在 50wt% 内。

[0009] 上述所用碱木质素为由造纸厂硫酸盐法造纸废料经浓缩干燥后制得,其中有效成分木质素的含量  $\geq 20\text{wt}\%$ 。

[0010] 上述所用金属氧化物为氧化钙、氧化锌或氧化镁。

[0011] 上述所用碱性溶液为质量浓度均为 50% 的 NaOH 水溶液、KOH 水溶液、Ba(OH)<sub>2</sub> 水溶液或氨水。

[0012] 上述所用甲醛捕集剂为尿素。

[0013] 有益效果:与现有技术相比,本发明有如下优点:

[0014] 本发明采用共聚工艺制备碱木质素酚醛树脂胶粘剂,木质素与苯酚同时加入,生成的羟甲基化木质素与羟甲基酚进行反应,小部分参与羟甲基酚与甲醛的缩聚反应形成主链,大部分通过接枝共聚作为支链,从而在分子链中引入木质素,达到改性酚醛树脂的目的。甲醛多批逐步加入,使甲醛与苯酚充分反应,降低游离酚含量,并在反应后期加入适量甲醛捕集剂,使残留甲醛量减少,得到游离酚和游离醛均低的低毒木质素酚醛胶。

[0015] 本发明在合成过程中严格控制反应的 pH 值和粘度,用分次投料的方法,使反应能有序快速进行,且采用中低温合成工艺更进一步的促进了苯酚、甲醛的充分反应,故所合成树脂中的游离甲醛、游离酚低。所制备的酚醛树脂的游离甲醛和游离酚均小于 0.25%。木质素能替代 30 ~ 50% 的苯酚,制备的胶合板的胶合强度达到国家 I 类板要求。调胶时能加入 15 ~ 25% 的面粉,制胶成本较低,并且用所合成的树脂压制的三合板后放置 5 ~ 7 天甲醛释放量即小于 0.3mg/L(干燥器法)。是一种环保型胶粘剂,为环保生物质基本材胶粘剂的开发和废弃物的资源化利用提供了新的途径。

[0016] 本发明在反应初期加入金属氧化物,金属氧化物所含有的一价或者二价金属离子,能促使苯酚邻位羟甲基化比例提高,未固化树脂自由对位增多,提高树脂的固化速度,降低胶合板的热压温度。在反应中期加入碱液后,伴随着 pH 值的升高,前期所生成的多元羟甲基酚与甲醛进一步发生缩聚反应,放出一定的热量,能抵消加入甲醛后所降低的温度,在生产过程中不需要加热升温,节约能源。

[0017] 本发明中所用木质素为碱木质素,取自造纸厂硫酸盐法造纸废液,经浓缩干燥后制得,原料价廉、易得,来源丰富,为造纸厂硫酸盐法造纸废液提供了一种新的应用途径。而且所用碱木质素没有经过提取、纯化处理,直接以造纸黑液经浓缩干燥后的粉末为原料,不

会造成二次污染,减轻了造纸黑液对环境的污染,达到了废物利用和保护环境的目,具有重大的经济意义和深远的社会意义。

[0018] 本发明中木质素酚醛树脂的制备工艺简单,快捷,再现性好,树脂的稳定性好,贮存期长,成本低。

#### 四、具体实施方式

[0019] 以下实施例中的碱液为质量浓度为 50% NaOH 水溶液;关于甲醛浓度:现市售的甲醛溶液浓度都在 35 ~ 37% 之间,实施例中提到的甲醛溶液的浓度均为 36.8%。替代 30 ~ 50wt% 的苯酚用量:为碱木质素的加入量 / (苯酚用量 + 碱木质素用量) = 0.3 ~ 0.5。

##### [0020] 实施例 1

[0021] 1): 在 500ml 四口烧瓶中加入苯酚 100g、碱木质素 44g、第一批甲醛溶液 80g、氧化钙 0.2g、水 60g,升温至 80°C,反应 80min,

[0022] 2): 加入第二批甲醛溶液 60g,85°C 反应 60min。

[0023] 3): 加入第三批甲醛溶液 60g,并加入第一批碱液 10g,85°C 反应 60min。

[0024] 4): 降温至 70°C,加入尿素 8g 和第二批碱液 30g,65°C 反应 30min,冷却出料。分别测试其性能,结果列于附表 2。压制杨木胶合板,测试其性能,结果列于附表 3。

##### [0025] 实施例 2

[0026] 1): 在 500ml 四口烧瓶中加入苯酚 100g、碱木质素 44g、第一批甲醛溶液 75g、氧化钙 0.5g、水 60g,升温至 75°C,反应 70min,

[0027] 2): 加入第二批甲醛溶液 60g,80°C 反应 70min。

[0028] 3): 加入第三批甲醛溶液 60g,并加入第一批碱液 8g,85°C 反应 60min。

[0029] 4): 降温至 70°C,加入尿素 8g 和第二批碱液 30g,65°C 反应 20min,冷却出料。分别测试其性能,结果列于附表 2。压制杨木胶合板,测试其性能,结果列于附表 3。

##### [0030] 实施例 3

[0031] 1): 在 500ml 四口烧瓶中加入苯酚 100g、碱木质素 66g、第一批甲醛溶液 80g、氧化钙 0.2g、水 90g,升温至 80°C,反应 60min,

[0032] 2): 加入第二批甲醛溶液 60g,85°C 反应 70min。

[0033] 3): 加入第三批甲醛溶液 60g,并加入第一批碱液 10g,85°C 反应 60min。

[0034] 4): 降温至 70°C,加入尿素 8g 和第二批碱液 30g,70°C 反应 30min,冷却出料。分别测试其性能,结果列于附表 2。压制杨木胶合板,测试其性能,结果列于附表 3。

##### [0035] 实施例 4

[0036] 1): 在 500ml 四口烧瓶中加入苯酚 100g、碱木质素 66g、第一批甲醛溶液 85g、氧化钙 0.2g、水 90g,升温至 85°C,反应 60min,

[0037] 2): 加入第二批甲醛溶液 60g,85°C 反应 70min。

[0038] 3): 加入第三批甲醛溶液 60g,并加入第一批碱液 10g,85°C 反应 60min。

[0039] 4): 降温至 70°C,加入尿素 10g 和第二批碱液 28g,65°C 反应 50min,冷却出料。分别测试其性能,结果列于附表 2。压制杨木胶合板,测试其性能,结果列于附表 3。

##### [0040] 实施例 5

[0041] 1): 在 500ml 四口烧瓶中加入苯酚 100g、碱木质素 100g、第一批甲醛溶液 85g、氧

化钙 0.2g、水 130g,升温至 85℃,反应 60min,

[0042] 2):加入第二批甲醛溶液 60g,85℃反应 70min。

[0043] 3):加入第三批甲醛溶液 60g,并加入第一批碱液 7g,85℃反应 60min。

[0044] 4):降温至 70℃,加入尿素 8g 和第二批碱液 30g,70℃反应 40min,冷却出料。分别测试其性能,结果列于附表 2。压制杨木胶合板,测试其性能,结果列于附表 3。

[0045] 实施例 6

[0046] 1):在 500ml 四口烧瓶中加入苯酚 100g、碱木质素 100g、第一批甲醛溶液 90g、氧化钙 0.2g、水 130g,升温至 75℃,反应 60min,

[0047] 2):加入第二批甲醛溶液 60g,85℃反应 70min。

[0048] 3):加入第三批甲醛溶液 60g,并加入第一批碱液 10g,85℃反应 60min。

[0049] 4):降温至 70℃,加入尿素 8g 和第二批碱液 25g,70℃反应 30min,冷却出料。分别测试其性能,结果列于附表 2。压制杨木胶合板,测试其性能,结果列于附表 3。

[0050] 实施例 7

[0051] 采用实施例 1 中步骤,反应初期不加入金属氧化物氧化钙。分别测试其性能,结果列于附表 2。压制杨木胶合板,测试其性能,结果列于附表 3。

[0052] 实施例 8

[0053] 不添加木质素,制备酚醛树脂:

[0054] 1):在 500ml 四口烧瓶中加入苯酚 100g、第一批甲醛溶液 72g、氧化钙 0.2g,升温至 85℃,反应 60min,

[0055] 2):加入第二批甲醛溶液 60g,第一批碱液 10g,85℃反应 50min。

[0056] 3):加入第三批甲醛溶液 60g,并加入第二批碱液 10g,85℃反应 60min。

[0057] 4):降温至 80℃,加入尿素 10g 和第二批碱液 25g,反应 30min,冷却出料。分别测试其性能,结果列于附表 2。压制杨木胶合板,测试其性能,结果列于附表 3。

[0058] 实施例 9

[0059] 1):在 2t 反应釜中加入苯酚 400kg、碱木质素 250kg、第一批甲醛溶液 32kg、氧化钙 1kg、水 250kg 升温至 80℃,反应 60min,

[0060] 2):加入第二批甲醛溶液 240kg,80℃反应 70min。

[0061] 3):加入第三批甲醛溶液 240kg,并加入第一批碱液 50kg,80℃反应 60min。

[0062] 4):降温至 70℃,加入尿素 50kg 和第二批碱液 144kg,70℃反应 20min,冷却出料。分别测试其性能,结果列于附表 2。压制杨木胶合板,测试其性能,结果列于附表 3。

[0063] 附表 1:所用碱木质素的组成成分

[0064]

项目	水分	灰分	木质素	糖分	其它	水不溶物
含量						
wt%	3.4	37.38	20.12	35.36	3.74	3.51

[0065] 灰分中含有一部分水不溶物,在测量糖分时也会带入一部分水不溶物,为了更直观的描述组成成分,故将水不溶物单独列出。

[0066] 附表 2 木质素酚醛树脂的技术指标

[0067]

	游离醛 wt%	游离酚 wt%	粘度 mp. s	固体含量 wt%	储存期 天
实施例 1	0.21	0.24	196	48.4	> 20
实施例 2	0.23	0.25	210	49.2	> 20
实施例 3	0.18	0.23	285	48.5	> 20
实施例 4	0.20	0.18	265	48.1	> 20
实施例 5	0.19	0.20	425	49.2	> 20
实施例 6	0.22	0.21	468	48.9	> 20
实施例 7	0.17	0.22	350	48.2	> 20
实施例 8	0.11	0.08	225	49.4	> 20
实施例 9	0.23	0.16	178	48.9	> 20

[0068] 附表 3 压板测试结果

[0069]

	胶合强度 MPa	合格率 %	甲醛释放量 mg/L	备注
实施例 1	$\frac{1.46}{1.12 \sim 1.62}$	100	0.24	100℃水煮 3h
实施例 2	$\frac{1.51}{1.31 \sim 1.69}$	100	-	
实施例 3	$\frac{1.33}{1.10 \sim 1.55}$	100	0.18	
实施例 4	$\frac{1.28}{1.15 \sim 1.45}$	100	~	

[0070]

实施例 5	$\frac{1.18}{0.98 \sim 1.39}$	100	0.16	
实施例 6	$\frac{1.16}{0.90 \sim 1.27}$	100	~	
实施例 7	$\frac{1.16}{1.13 \sim 1.38}$	100	-	
实施例 8	$\frac{1.44}{1.25 \sim 1.70}$	100	0.06	
	$\frac{1.20}{0.95 \sim 1.45}$	100	-	100℃水煮 4h 63℃烘 20h 100℃水煮 4h
实施例 9	$\frac{1.12}{0.88 \sim 1.40}$	100	0.28	100℃水煮 3h
	$\frac{1.03}{0.85 \sim 1.38}$	100	-	100℃水煮 4h 63℃烘 20h 100℃水煮 4h

[0071] 注：附表 4 中胶合板强度为 14 片试件检测结果，分别为平均胶合强度，分母为最低强度~最高强度。

[0072] 调胶时加入 15~25wt% 的面粉（以树脂计），搅匀后按 280~320g/m<sup>2</sup>（双面）施胶，涂胶后闭合陈放 2~4h 后热压。热压温度：135±5℃；压力：1.0MPa；热压时间：1min/mm 板厚。

[0073] 上述树脂的检测：固体含量按 GB/T14074-2006 的 3.5 规定检测；黏度按 GB/T14074-2006 的 3.3 规定检测；游离甲醛按 GB/T14074.16-93 检测；游离苯酚按 GB/T14074-2006 的 3.13 测定。

[0074] 胶合板的检测：压制的胶合板室温放置 5~7 天后检测。胶合强度按 GB/T9846-2004 “胶合板”方法中 I 类胶合板测试，实施例 1~7 按快速检测法即在沸水中煮 3h，测得的结果乘以系数 0.9；实施例 8、9 按快速检测法和 100℃水煮 4h，63℃烘 20h，100℃水煮 4h 检测；甲醛释放量按 GB/T17657-1999 中的 4.12 干燥器法进行检测。