

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 14/08

C03C 25/34



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98809136.4

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1182171C

[22] 申请日 1998.7.9 [21] 申请号 98809136.4

[30] 优先权

[32] 1997.7.15 [33] FR [31] 97/08936

[86] 国际申请 PCT/FR1998/001484 1998.7.9

[87] 国际公布 WO1999/003906 法 1999.1.28

[85] 进入国家阶段日期 2000.3.15

[71] 专利权人 伊索福圣戈班公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 B·勒里奎 S·特塔特 C·拉贝

P·埃斯皮尔德

审查员 唐少华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 吴大建

权利要求书 5 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 涂胶组合物用的酚醛树脂,制备方法
与含有该酚醛树脂的组合物

[57] 摘要

本发明涉及用尿素改性的酚-甲醛甲阶酚醛树脂为基的树脂组合物,其甲醛/酚的摩尔比为 2-5,所述组合物的游离甲醛含量以该组合物总重量计,低于或等于 3%(重量),游离酚的含量以该组合物总重量计,低于或等于 0.5%(重量),在 20℃测定的稀释能力至少为 1000%,以及制备这种组合物的方法。该组合物的特征在于它含有,由酚,甲醛和可能还有尿素在碱性介质中缩合,直到缩合产物在 pH9 稀释能力低于或等于 2000%,所得到的过缩合甲阶酚醛树脂,或这样一种甲阶酚醛树脂的中和产物。根据本发明用硼酸中和改性的过缩合的酚-甲阶酚醛树脂能够增加甲阶酚醛树脂的稀释能力。将其应用于以矿棉为基的产品的涂胶组合物,可降低使用涂胶时对大气的污染。

1. 用尿素改性的酚-甲醛甲阶酚醛树脂为基的树脂组合物, 其甲醛/酚的比为 2-5,

所述组合物的游离甲醛含量, 以该组合物总重量计, 低于或等于 3% (重量), 游离酚的含量, 以该组合物总重量计, 低于或等于 0.5% (重量), 在 20℃测定的稀释能力至少为 1000%,

其特征在于该组合物含有用硼酸或等效硼酸盐, 用氨基硫酸或等效氨基硫酸盐, 或在乳化剂存在下, 用包含酸的体系中和的产物,

这是一种过缩合的甲阶酚醛树脂, 它是由酚和甲醛在碱性介质中缩合得到的产物, 该缩合产物在温度 20-30℃下测得在 pH9 的水中稀释能力低于或等于 2000%, 在温度 20-30℃下, 与硫酸呈中和状态测得的稀释能力低于 500%,

在中和之前或之后用尿素改性。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于用尿素改性包括在甲阶酚醛树脂的缩合介质中加入尿素。

3. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于用尿素改性包括在缩合后向甲阶酚醛树脂中加入尿素。

4. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于该组合物在 12℃储存 3 星期后在 20℃稀释能力至少为 1000%。

5. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于该过缩合的甲阶酚醛树脂是由酚和甲醛缩合获得, 该缩合产物在 pH9 的水中稀释能力低于或等于 1500%。

6. 根据权利要求 5 所述的组合物, 其特征在于该缩合产物在 pH9 的水中稀释能力低于或等于 1000%。

7. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于游离酚的含量低于或等于 0.2% (重量)。

8. 根据权利要求 1-7 中任一权利要求所述的组合物, 其特征在于它含有用硼酸或用等效硼酸盐中和过缩合甲阶酚醛树脂获得的产物, 其特征还在于它的 pH 为 7-10。

9. 根据权利要求 1-7 中任一权利要求所述的组合物, 其特征在于它含有用氨基硫酸或用等效氨基硫酸盐中和过缩合甲阶酚醛树脂获得的产物, 其特征还在于它的 pH 为 7-8。

10. 用尿素改性的酚-甲醛甲阶酚醛树脂为基的树脂组合物, 其甲醛/酚的比为 2-5,

该组合物的游离甲醛的含量, 以该组合物总重量计, 低于或等于 3% (重量), 游离酚的含量, 以该组合物总重量计, 低于或等于 0.5% (重量), 该组合物在 20℃ 稀释能力至少 1000%,

△其特征还在于它的 pH 为 8.5-10, 其特征还在于该组合物含有:

未中和的过缩合的甲阶酚醛树脂, 它是由酚和甲醛在碱性介质中缩合得到的产物, 该缩合产物在温度 20-30℃ 下测得在 pH9 的水中稀释能力低于或等于 2000%, 在温度 20-30℃ 下, 与硫酸呈中和状态时测得的稀释能力低于 500%,

在缩合之后用尿素改性,
作为中和延迟剂的硫酸铵。

11. 根据权利要求 10 所述的组合物, 其特征还在于用尿素改性包括在甲阶酚醛树脂的缩合介质中加入尿素。

12. 根据权利要求 10 所述的组合物, 其特征还在于用尿素改性包括在缩合后向甲阶酚醛树脂中加入尿素。

13. 用尿素改性的酚-甲醛甲阶酚醛树脂为基的树脂组合物, 其甲醛/酚的比为 2-5,

该组合物的游离甲醛的含量以该组合物总重量计低于或等于 3% (重量), 游离酚的含量以该组合物总重量计低于或等于 0.5% (重量),

其特征还在于它的 pH 为 8.5-10, 其特征还在于该组合物含有未中和的过缩合的甲阶酚醛树脂, 它是由酚和甲醛在碱性介质中缩合所得到的产物, 该缩合产物在温度 20-30℃ 下测得在 pH9 的水中稀释能力低于或等于 2000%, 在温度 20-30℃ 下与硫酸呈中和状态时测得的稀释能力低于 500%,

在缩合后用尿素改性,

为了与中和剂临时混合, 该中和剂选自硼酸或等效硼酸盐, 氨基硫酸或等效氨基硫酸盐, 或包含乳化剂和酸的体系。

14. 根据权利要求 13 所述的组合物, 其特征还在于用尿素改性包括在甲阶酚醛树脂的缩合介质中加入尿素。

15. 根据权利要求 13 所述的组合物, 其特征还在于用尿素改性包括在缩合后向甲阶酚醛树脂中加入尿素。

16. 根据权利要求 1-15 中任一权利要求所述树脂组合物的制备方法，其特征在于它包括：

过缩合的步骤，该步骤是让酚和甲醛在碱性介质中进行反应，直到产物在 pH9 的水中稀释能力低于或等于 2000%，并在温度 20-30℃
5 下，与硫酸呈中和状态时测得的稀释能力低于 500%，

接着用硼酸或等效硼酸盐，氨基硫酸或等效氨基硫酸盐，或包含乳化剂和酸的体系的中和步骤，

过缩合步骤之后接着用尿素改性的步骤，该步骤在中和步骤之前或之后进行。

10 17. 根据权利要求 16 所述的方法，其特征在于用尿素改性包括在甲阶酚醛树脂的缩合介质中加入尿素。

18. 根据权利要求 16 所述的方法，其特征在于用尿素改性包括在缩合后向甲阶酚醛树脂中加入尿素。

15 19. 根据权利要求 16 所述的方法，其特征在于在碱性介质中得到的甲阶酚醛树脂的起始 pH 是 8.5-10。

20. 根据权利要求 16 所述的方法，其特征在于在过缩合步骤中，在碱性催化剂存在下，在甲醛/酚摩尔比为 2.5-4 条件下酚与甲醛进行反应。

20 21. 根据权利要求 16-20 中任一权利要求所述的方法，其特征在于过缩合作用进行直至达到酚的转化率等于或高于 98%。

22. 根据权利要求 21 所述的方法，其特征在于酚的转化率等于或高于 99%。

25 23. 根据权利要求 16-20 中任一权利要求所述的方法，其特征在于在温度约 20-60℃下，让酚和甲醛与碱性聚合催化剂接触，让它们在反应温度约 50-80 下进行反应，直至达到所要求的转化率。

24. 根据权利要求 23 所述的方法，其特征在于该反应时间是在 100-200 分钟。

30 25. 根据权利要求 16-20 中任一权利要求所述的方法，其特征在于在温度约 20-60℃下，让酚和甲醛与碱性聚合催化剂接触，再将它们调到第一反应温度 50-80℃，然后将混合物的温度升到第二反应温度约 70-90℃，直至达到所要求的转化率。

26. 根据权利要求 25 所述的方法，其特征在于在第一温度的反应

时间是 50-80 分钟, 在第二温度的反应时间是 30-60 分钟。

27. 根据权利要求 16-20 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于在中和步骤添加酸, 其量足以将 pH 值将低到 7-8。

28. 根据权利要求 16-20 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于加酸的比例为按照每摩尔由碱性催化剂提供的羟基 OH^- 摩尔量为 0.88-0.92 摩尔酸。

29. 根据权利要求 16-20 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于在中和步骤中, 使用已经加过碱的硼酸或等效的硼酸盐水溶液、或氨基硫酸或等效的氨基硫酸盐水溶液。

30. 根据权利要求 16-20 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于在中和步骤在加酸之前加入乳化剂。

31. 根据权利要求 16-20 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于该方法包括在中和步骤之前在碱性介质中过缩合产物储存的中间步骤。

32. 改善酚的甲阶酚醛树脂稀释能力的方法, 其特征在于该方法包括一个用硼酸或等效硼酸盐, 或氨基硫酸或等效氨基硫酸盐中和甲阶酚醛树脂的步骤。

33. 根据权利要求 32 所述的方法, 其特征在于所述酚的甲阶酚醛树脂在 20-30℃ 下测定的在 pH9 的水中稀释能力低于或等于 2000%。

34. 用于以矿棉为基的产品的涂胶组合物, 该组合物含有根据权利要求 1-12 中任一权利要求所述的树脂组合物和/或涂胶添加剂。

35. 根据权利要求 34 所述的涂胶组合物, 该组合物还含有尿素。

36. 以矿棉为基的产品的生产方法, 其中生产出矿棉, 往矿棉上喷洒一种涂胶组合物, 将已涂胶的矿棉收集成棉层状, 并对其棉层进行热处理, 其特征在于该涂胶组合物含有根据权利要求 10-12 中任一权利要求所述的树脂组合物。

37. 以矿棉为基的产品的生产方法, 其中生产出矿棉, 往矿棉上喷洒一种涂胶组合物, 将已涂胶的矿棉收集成棉层状, 并对其棉层进行热处理, 其特征在于该涂胶组合物含有 pH 为 8.5-10, 在温度 20℃ 下测定的稀释能力至少 1000% 的树脂组合物, 该树脂组合物是由酚和甲醛在碱性介质中缩合所得到的未中和过缩合甲阶酚醛树脂为基础的产物, 该缩合产物在温度 20-30℃ 下测得的在 pH9 时稀释能力为 1000-

2000%，在温度 20-30℃下与硫酸呈中和状态测得的稀释能力低于 500%，

其特征还在于往矿棉上喷洒中和剂。

38. 根据权利要求 37 所述的方法，其特征在于该组合物用尿素进行
5 改性，其包括在甲阶酚醛树脂的缩合介质中加入尿素。

39. 根据权利要求 37 所述的方法，其特征在于该组合物用尿素改性，其包括在缩合后向甲阶酚醛树脂中加入尿素。

涂胶组合物用的酚醛树脂，制备方法 与含有该酚醛树脂的组合物

- 5 本发明涉及一种特别在以矿棉为基的材料，具体是呈毡或棉网状绝热产品的涂胶组合物中使用的酚醛树脂，。

以矿棉为基的产品的生产包括第一个生产矿棉本身的步骤，具体地采用已知的离心拉制技术，其中熔化的矿物材料转化成细丝，和一个成型步骤，其中拉伸细丝，并通过具有很高速度和温度的气流将其
10 细丝带到接收构件，在该构件上构成一层矿棉层。为了保证这种矿棉层粘结在一起，当矿棉向接收构件行进时，往矿棉上喷洒一种组合物，即所述的涂胶，这种组合物含有可热固化的树脂。然后，如此处理的矿棉层在烘箱中进行热处理，使其树脂缩聚，并得到具有所要求的性能，如尺寸稳定性，耐拉伸，压缩后恢复其厚度，均匀的颜色等
15 的产品。

一般地，将这些涂胶组合物喷洒在矿棉上，而涂胶组合物制成含水组合物形式（溶液，悬浮液）。一般地，在生产当地喷洒前不久加入下述的常见组分制备这种组合物：固化催化剂，如硫酸铵，尿素，以及可能的添加剂，如作为抗粉尘剂的润滑矿物油，氨，作为粘着促
20 进剂的硅烷，作为防水剂的硅氧烷。

这样一些组合物的喷洒性能可通过树脂在水中的稀释能力（diluableté）进行调节，树脂在水中的稀释能力定义如下：呈含水组合物形式的树脂（甲阶酚醛树脂）在水中的稀释能力是在一定的温度下，在导致生成永久混浊物之前可往单位体积这种组合物添加去
25 离子水的体积。适合在可喷洒涂胶组合物中使用的树脂在水中的稀释能力，有利地是在 20℃ 下至少约 1000%，即可以使用 10×10 毫升水或更多的水稀释 10 毫升树脂而不会出现混浊物。

还希望树脂在储存时应是稳定的，以便能够在以后使用：稀释能力因此在尽可能长的时间内应仍然很高。有利地，树脂在 20℃ 水中的
30 稀释能力在至少 8 天时间内等于或高于 1000%。

使用的热固化树脂一般地是在碱性催化剂存在下，由苯酚与甲醛或等效物经缩合作用得到的。为了满足树脂在水中高稀释能力的需

要, 限制单体缩合度, 以便避免生成可降低稀释能力的不太亲水的长分子链。

为此, 人们习惯使缩合反应进行到分子链不太长的反应程度就中止, 同时用如硫酸之类的强酸将反应介质中和到 pH 约 7-8, 其中和作用在于使碱性催化剂失活。这时甲阶酚醛树脂含有一定比例的未反应原料产品, 即苯酚和甲醛。

另一方面, 为了限制在使用涂胶组合物时有污染环境的危险, 希望使用的组合物应尽可能没有挥发性的有机化合物, 如未转化的原料产品, 游离的苯酚和甲醛, 或在单体缩合时可能生成的其他产品, 还希望该组合物在喷洒在高温细丝上时和/或通过烘箱时尽可能少地产生污染副产物。在理论上应有可能通过增加树脂的缩合时间和缩合度达到降低单体的含量, 特别是游离酚, 尤其是挥发性的酚衍生物的含量, 但这时会损失树脂的稀释能力。

本发明的基本问题是较好地满足这两方面相互矛盾的要求。

为了降低树脂中游离酚的比率, 通常提出按照有利于消耗酚的甲醛/酚摩尔比高于 1 的比例让酚与甲醛进行反应, 制备出酚的甲阶酚醛树脂, 然后添加与过量甲醛反应的尿素。这样得到由甲醛/苯酚和尿素/甲醛缩合产物生成的树脂。这种树脂可在添加尿素前后进行中和, 其额外作用是使尿素与甲醛之间的可逆反应平衡向生成缩合产物的方向移动。一般地, 可取的是将树脂中和到 pH 约 7, 以避免盐析污染的原料产品。

文件 EP-A-0 148 050 描述了根据这种技术制备的树脂, 该树脂在水中的稀释能力至少等于 1000%, 游离酚的含量(以液体树脂总重量计)低于或等于 0.5%(重量), 游离甲醛的含量(以液体树脂总重量计)低于或等于 3%(重量)。

在理想的情况下, 为了简化就地制备涂胶组合物, 可在生产树脂时将所有的尿素加到甲阶酚醛树脂中。然而, 用尿素使甲阶酚醛树脂改性可能导致涂胶部分预固化, 还可能导致下游操作困难。这就是为什么总是含有一定比例甲醛的甲阶酚醛树脂只是部分地改性, 还在涂胶组合物中添加尿素的原因。不过, 这些涂胶组合物应足够快地使用, 因为它们的保存时间相当有限。

EP-A-0 512 908 提出了一种降低由这类改性甲阶酚醛树脂所制

备涂胶的预固化作用和增加使用前的保存时间的方法。该方法在于让已中和的甲阶酚醛树脂与两种含氮反应物（即氨与尿素）进行反应。

其他针对改善涂胶组合物别的性质的树脂改性也是现有技术中已知的。

- 5 另外，US-A-4 176 105 公开了一种用于以具有已改善热阻的酚的甲阶酚醛树脂为基的矿棉的粘合剂，这种粘合剂能承受热固化操作而不易发生无火焰的放热分解，这种粘合剂通常使以矿棉为基的产品颜色出现缺陷。该文件提出分三步制备具有低分子量的改性的酚预聚物，该制备方法在于使基本上由聚羟基甲基酚组成的低分子量酚-
10 甲醚缩合物与如硼酸之类的水溶性硼化合物化合，直到酸性 pH 约 2，然后用如氢氧化铵之类的碱将混合物的 pH 值调节到约 7-9，最后添加如尿素之类的双官能含氮化合物。

- US-A-5 032 431 公开了用水溶性硼酸盐改善在碱性介质中硬化的以酚醛树脂为基的组合物防潮性能，而这种组合物在生产以玻璃
15 纤维为基的深色绝热材料中使用。可只是将如偏硼酸锂，钠或钾之类的硼酸盐加到 pH 高于 8.5 的碱性的酚的甲阶酚醛树脂中，或就地通过硼酸与足够量的适宜碱金属氢氧化物反应制得所述的硼酸盐，以便组合物的 pH 仍高于 8.5。

- 虽然以上述公开方式制备的树脂和涂胶组合物能在游离酚和甲
20 醛含量与稀释能力之间达到令人足够满意的折衷，但还是希望改善这些性能。本发明的目的是提供用于涂胶组合物的树脂，这种组合物中污染的挥发性有机化合物，不仅酚和甲醛，而且如单羟甲基酚之类的挥发性有机衍生物的含量都非常低，这种组合物应是可稀释的，优选地在至少等于实际已知树脂储存时间的时间内储存是稳定的，还应容
25 易制备。

- 本发明基于这种令人未预料到的发现，有可能使用强缩合的酚的甲阶酚醛树脂制备一种可稀释的，稳定的树脂组合物，甲阶酚醛树脂在碱性介质中的稀释能力可以相对低，它一般地在硫酸介质中沉淀。因此，本发明能够制备不太污染的酚醛树脂，其制备方法是使缩合反
30 应推向高分子量产品，同时解决了在生产线上使用树脂的问题。

为此，本发明的第一个主题是一种通过尿素改性的以酚-甲醛的甲阶酚醛树脂为基的树脂组合物，其甲阶酚醛树脂的甲醛/酚摩尔比

为约 2-5, 游离甲醛的比率以该组合物总重量计低于或等于 3% (重量), 游离酚的比率以该组合物总重量计低于或等于 0.5% (重量), 在 20℃ 测定的稀释能力至少等于 1000%, 其特征在于该组合物含有过缩合的甲阶酚醛树脂, 而该甲阶酚醛树脂是由酚、甲醛和可能还有的尿素在碱性介质中缩合, 直到缩合产物在 pH9 的水中稀释能力低于或等于 2000% 时所得到的, 或含有这样一种甲阶酚醛树脂的中和产物。

有利的是, 本发明能够提供稳定的树脂组合物, 其在 12℃ 储存至少 3 个星期期间内, 甚至当它们含有过缩合甲阶酚醛树脂的中和产物时, 在 20℃ 水中的稀释能力仍高于或等于 1000%。

在本发明中, 酚-甲醛的甲阶酚醛树脂可以用尿素以已知的方式, 采用具体如 EP-A-0 148 050 中所描述的加热反应, 或采用酚-甲醛缩合产物在室温下放置可能的时间之后, 在冷却下反应进行改性。

在本说明书中, 术语“过缩合的甲阶酚醛树脂”表示一种甲阶酚醛树脂, 其在酚-甲醛和可能还有的尿素的缩合步骤之后, 该树脂可用相对高比例的、含有至少三个相互缩合的核的大低聚物, 还可用于高平均分子量, 例如但非限制性的平均分子量高于或等于 500 来表征。与通常的树脂相比, 通过增加反应时间和温度, 因此增加缩合度, 以便保证起始酚几乎定量转化, 同时还超越了单羟甲基酚单缩合步骤, 得到这种甲阶酚醛树脂。因此, 它含有的能污染使用地大气的游离酚和挥发性酚化化合物的比例非常低。

在该甲阶酚醛树脂中, 高比例的相对疏水的高分子量物种通过该树脂的相对低的稀释能力表现出来。

本发明可使用的甲阶酚醛树脂过缩合特性可用在酚, 甲醛与可能还有的尿素之间的反应之末的碱性混合物 (在 pH 约 9) 的稀释能力表示, 对于固体含量具体是约 40-60% (重量) 的反应混合物, 其稀释能力低于或等于 2000%。

本发明有利地使用稀释能力低于或等于 1500%, 或低于或等于 1000%, 尤其是约 400-900% 的非常强烈缩合的甲阶酚醛树脂。

有利的是, 本发明能够达到游离酚的比率低于或等于 0.2%, 甚至 0.1% 或 0.1% 以下。

一般地, 过缩合的甲阶酚醛树脂的稀释能力非常低, 具体地低于

500%，当它被硫酸中和时，甚至为零。当 pH 达到约 8-8.5 值时可以观察到沉淀出现。

然而，可以希望在树脂组合物中使用呈已中和形式的甲阶酚醛树脂，主要是为了避免尿素-甲醛缩合产物离析出游离单体。

5 在第一种实施方案中，本发明提出用硼酸或等效的硼酸盐，如硼酸铵，偏硼酸钠，四硼酸钠，多硼酸氨基醇酯中和甲阶酚醛树脂。事实上本发明人出人意外地发现，作为过缩合酚的甲阶酚醛树脂中和剂使用的硼酸，可使甲阶酚醛树脂改性，结果是在如此得到的中和介质中它的稀释能力比在使用硫酸所得到的介质中高。用硼酸中和这样一
10 种甲阶酚醛树脂所得到的产物，在 20℃ 的稀释能力一般地至少等于 1000%，往往约 2000%或 2000%以上。

并不期望通过某种科学理论联系起来，但可设想硼酸与酚-甲醛缩合产物生成极性的硼酸盐配合物，这些配合物赋予分子链具有一种非常有利于在含水介质中的溶解度的亲水特性。

15 在优选的实施方式中，以用硼酸中和的甲阶酚醛树脂为基的树脂组合物是基本中性的，其 pH 约 7-8。

然而，当在碱性溶液用硼酸中和甲阶酚醛树脂时，该组合物也可以是碱性的，其 pH 例如约 8-10，特别是 8.5-10。出人意外地观察到，用硼酸改性的高度缩合的甲阶酚醛树脂在碱性介质中是稳定的。
20 的。

所有含硼酸中和产物的这些组合物，无论它们的 pH 如何，在 12℃ 储存至少 3 个星期后，在 20℃ 水中稀释能力都高于或等于具 1000%。

在第二种实施方案中，本发明提出用氨基硫酸或等效的氨基硫酸
25 盐中和甲阶酚醛树脂。本发明人还出人意外地发现，作为过缩合的酚的甲阶酚醛树脂中和剂使用的氨基硫酸可使甲阶酚醛树脂改性，结果是在如此得到的中和介质中，它的稀释能力比在使用硫酸所得到的介质中高。用氨基硫酸中和这样一种甲阶酚醛树脂所得到的产物在 20℃ 的稀释能力一般地至少等于 1000%，往往约 2000%或 2000%以上。

30 以用氨基硫酸中和的甲阶酚醛树脂为基的树脂组合物一般是基本中性的，其 pH 约 7-8。

这些组合物在 12℃ 储存至少 3 个星期后，在 20℃ 水中稀释能力

高于或等于 1000%。

在另一种实施方案中，树脂组合物含有某种酸的中和产物，但还含有乳化剂，如树胶和/或阴离子表面活性剂，具体是瓜尔胶与茄替胶，或可能还有酪素胶。

- 5 优选地，当使用通常的强酸时，在乳化剂存在下可得甲阶酚醛树脂的中和产物。

使用的酸可以选自本身已知的强酸，如硫酸，盐酸，但也可选自硼酸或硼酸盐，氨基硫酸或氨基硫酸盐。

该组合物的 pH 有利地是约 7-8，特别地是 7.2-7.6。

- 10 该组合物呈乳化液形式。乳化剂用量取决于它的性质，本技术领域的技术人员很容易确定其量。作为提示，这个量可以是每 100 重量份在甲阶酚醛树脂中的固体物质为 1-10 重量份乳化剂。

正如在前面实施方案中所描述的，这样一种组合物是稳定的，并在 12℃ 储存 3 个星期之后，在 20℃ 测定的稀释能力至少是 1000%。

- 15 在另一种实施方式中，在组合物制备之后不立刻中和甲阶酚醛树脂。事实上，由于为限制放出污染物而寻求达到可能最高的缩合度，所以并不绝对需要使碱性催化剂快速失活。在这种实施方式中，本发明的树脂组合物含有未中和的酚-甲醛-尿素甲阶酚醛树脂。这样一种组合物的 pH 一般地是 8.5-10。

- 20 因此，本发明的一个特定主题是一种含有过缩合的甲阶酚醛树脂的树脂组合物，该树脂在 pH9 的稀释能力低于或等于 2000%，特别地约 1000-2000%，所述的甲阶酚醛树脂在与中和反应剂临时混合时未被中和。

- 25 这种组合物在储存时是稳定的，并可作为预混合物使用，可在以后就地进行使用时，与涂胶配方必要组分临时混合完成该组合物。

在这些组分中，特别地添加一种中和反应剂，因为人们当然总是希望，在涂胶涂布时和/或通过烘箱时，树脂应呈中和形式，以防止污染。

- 30 这种中和反应剂可以有利地选自硼酸或等效的硼酸盐，氨基硫酸或等效的氨基硫酸盐，和含有如前面所描述的乳化剂和酸的体系。

另外，本发明树脂组合物可以含有起延迟作用的，特别是呈热活化状的酸前的体中和反应物。这样，例如在室温下往该树脂组合物中

添加硫酸铵或硫酸铝时,不改变这种组合物的 pH,但是在高温下可释放出硫酸。确定在该组合物中硫酸铵的量,以便提供足量的 H_2SO_4 等效物,以使在甲阶酚醛树脂中含有的碱性催化剂得到中和。

在喷洒呈未中和状态的酚-甲醛-尿素的甲阶酚醛树脂的特定的情况下,特别是在 pH9 时它的稀释能力为约 1000-2000%,甚至更低,但更一般地约 1500-2000%时,中和反应物可以在喷洒阶段加入,该中和反应物以溶液,即含水分散液射流形式在和涂胶环在同一水平上喷洒。使用能够延迟起作用的,具体呈热活化状的酸前体的中和反应物也适合于这种方案,例如当涂胶组合物涂布在热的矿物材料细丝上时,或当该材料层通过烘箱时,可能发生这种热活化作用。

因此,本发明的一个主题是一种以矿棉为基的产品的生产方法,其中生产出矿棉,往该矿棉上喷洒涂胶组合物,将已涂胶的矿棉收集呈棉层状,再使该棉层进行热处理,其特征在于涂胶组合物含有树脂组合物,而这种组合物含有热活化中和反应物。

本发明还有一个主题是一种以矿棉为基的产品的生产方法,其中生产出矿棉,往该矿棉上喷洒涂胶组合物,将已涂胶的矿棉收集呈棉层状,再使该棉层进行热处理,其特征在于涂胶组合物含有树脂组合物,而这种组合物含有未中和的甲阶酚醛树脂,其特征还在于往矿棉上喷洒中和剂。

本发明还有一个主题是一种如前面所述的树脂组合物的制备方法。这种方法包括一个过缩合的特征步骤,该步骤在于在碱性介质中让酚、甲醛和可能还有的尿素反应,直到该产品在 pH9 水中的稀释能力低于或等于 2000%,尤其是 1500%,甚至 1000%,接着进行中和步骤。

在碱性介质中所得到的甲阶酚醛树脂的起始 pH(中和前)一般地是约 8.5-10,特别地是 9-9.5。

在过缩合步骤中,在碱性催化剂存在下,让酚与甲醛进行反应,甲醛/酚比是 2-5,优选地是 2.5-4,特别地是 2.8-3.6。本身已知的碱性催化剂具体是氢氧化钠,氢氧化钾,石灰或氢氧化钡,或胺催化剂,碱性催化剂一般用量是每 100 摩尔起始酚为相应于 6-20 摩尔羟基 OH^- 当量。

有利的是,这种反应一直进行到酚的转化率等于或高于 98%,优

选地等于或高于 99%，特别优选地是约 99.3-99.5%。

在第一种方案中，优选地在温度约 20-60℃下，这些单体与碱性聚合催化剂放在一起，并让它们的温度升到反应温度约 50-80℃，优选地约 70℃，直至达到所要求的转化率。有利地，这个反应温度保持
5 100-200 分钟，优选地是约 130-160 分钟。这种延长加热能够达到树脂过缩合，生成高分子量的物种，这些物种含有较高比例的有三个或三个以上相互缩合的酚核的大低聚物。然后将这种混合物冷却到 20-30℃ 温度。

在第二种方案中，优选地在温度约 20-60℃下，这些单体与碱性
10 聚合催化剂放在一起，并让它们的温度升到第一个反应温度约 50-80℃，优选地约 70℃，然后将反应混合物的温度升到第二个反应温度 70-90℃，优选地约 85℃，直至达到所要求的转化率。这第二个加热平台用来进行树脂的过缩合，生成高分子量的物种，这些物种含有较高比例的有三个或三个以上相互缩合的酚核的大低聚物。

15 有利的是，在第一个温度的反应时间是 50-80 分钟，在第二个温度的反应时间是 30-60 分钟。然后将这种混合物冷却到 20-30℃ 温度。

一般，还可以采用已知的方式将一种或多种缩合单体加到反应混合物中。

20 本发明树脂组合物的制备方法还包括用尿素改性甲阶酚醛树脂。在第一种改性方式中，让尿素与在加热的反应混合物中的单体进行缩合。有利地，在冷却阶段，尤其是从冷却开始就将尿素加到反应介质中。还可以在反应混合物完全冷却之后，可能在室温或室温以下存储的某个期间之后添加尿素。还可以优选地在冷的条件下，在中和
25 步骤之后添加尿素。

可以在过缩合步骤（用冷的混合物）之后，或在过缩合步骤后经过一定时间的储存步骤就立刻进行中和步骤。尤其可以在配制涂胶之前不久进行中和步骤。

中和步骤是将酸加到冷却到室温的反应混合物中，其量足以使 pH
30 值降低到 7-8。有利地，根据每摩尔由碱性催化剂提供的羟基 OH⁻ 当量为 0.88-0.92 摩尔酸的量加入酸。

在硼酸的情况下，优选地使用硼酸水溶液，经滴定该溶液优选地

为 3-20% (重量) 硼酸溶液。高硼酸滴定度的溶液一般地含有用来增加硼酸溶解度的碱, 如氨。经常是计算出在中和 最后的 pH 仍比较高, 约 8.5-10 时的碱性催化剂需要加入的硼酸量。

在氨基硫酸的情况下, 有利地使用氨基硫酸水溶液, 经滴定该溶液优选地为 10-20% (重量) 氨基硫酸或氨基硫酸盐溶液。还可以使用在甲阶酚醛树脂中溶解的固态氨基硫酸或氨基硫酸盐。

根据用硼酸或氨基硫酸中和情况, 甲阶酚醛树脂在水中稀释能力与在起始碱性介质中的稀释能力相比增加了。这种有利的效果并不限于中和过缩合的甲阶酚醛树脂, 而且任何常用的酚醛树脂一般也都观察到这一点。如果使用这些树脂, 当从碱性介质到酸性介质时很难观察到稀释能力增加, 因为起始稀释能力已经很高, 用硼酸或氨基硫酸中和的作用是增加树脂在当时的稳定性。当用这些酸中的一种酸中和甲阶酚醛树脂时, 该树脂组合物具有所要求稀释能力水平的时间比用硫酸中和甲阶酚醛树脂时的长。

对此, 本发明还有一个主题是改善酚的甲阶酚醛树脂稀释能力的方法, 特别是改善在 pH 9 的水中稀释能力低于或等于 2000% 的甲阶酚醛树脂稀释能力的方法, 其特征在于该方法包括一个步骤, 该步骤是用硼酸 (或等效硼酸盐) 或氨基硫酸 (或等效氨基硫酸盐) 中和甲阶酚醛树脂。

在另一种实施方式中, 在中和步骤过程中同时加入酸和乳化剂。优选地, 当涉及常见的强酸时, 具体地首先加乳化剂水溶液, 然后加酸, 在乳化剂存在下进行中和。

在另一种实施方式中, 中和步骤包括甲阶酚醛树脂与热活化时中和反应物的混合, 和加热所得到混合物, 这种加热是在往热玻璃丝上喷洒时或玻璃丝层通过烘箱时进行的。

本发明可稀释的和稳定的树脂组合物有利地用于以矿棉为基的产品的涂胶组合物中, 该组合物污染性不严重, 还具有很高的喷洒能力。

本发明还有一个主题是以矿棉为基的产品的涂胶组合物, 该组合物含有如前面所描述的树脂组合物, 可能补充的尿素和可能的涂胶添加剂, 树脂与尿素的重量比优选地是 50: 50 至 90: 10。

一般, 典型的涂胶组合物可以含有下述添加剂, 以每 100 重量份

固体树脂和尿素的重量计:

硫酸铵	0-5, 有利的是 3
硅烷, 特别是氨基硅烷	0-2
矿物油	0-20
20%氨水	0-20, 有利的是 3-12

在合成过程中加热时, 或缩合后在预混冷却时, 或当配制涂胶时, 或在生产该组合物的多个步骤中, 可将氨水加到该树脂组合物中.

5 本发明的其它优点与特点由下述非限制性的实施例得出.

实施例 1

该实施例说明了用硼酸中和过缩合的甲阶酚醛树脂.

在加热到 45℃ 的搅拌反应器中, 加入 66.2 千克酚 (703 摩尔) 和 159.7 千克 37%(重量) 甲醛水溶液, 这相应于甲醛/酚摩尔比=2.8.

10 在温度保持在 45℃ 的同时, 在 30 分钟内逐份加入 7.03 千克 47% 氢氧化钠溶液 (即 82.6 摩尔 NaOH).

在加完氢氧化钠之后, 反应混合物的温度在 30 分钟内升高到 70℃. 在这个温度下保持搅拌 60 分钟.

15 这时将混合物温度在 15 分钟内升到 85℃, 再保持这个温度达 45 分钟. 这第二个加热平台用来进行树脂过缩合反应, 生成了高分子量的物种, 这些物种含有较高比例的有三个或三个以上相互缩合的酚核的大低聚物. 这种过缩合反应结束后酚的转化率是 99.3%.

这时开始冷却反应器, 同时在 20 分钟时间内加入 24.6 千克颗粒状尿素, 这时温度是 60℃, 并在 40 分钟内继续冷却直到 25℃.

20 所得到甲阶酚醛树脂的 pH 为 9.2, 在该 pH 水中的稀释能力是 800%.

这时用 154 千克 3% 硼酸水溶液 (即 74.8 摩尔 H_3BO_3) 中和甲阶酚醛树脂.

25 最后得到 pH 7.2 甲阶酚醛树脂, 它含有以改性甲阶酚醛树脂总重量计 30.4%(重量) 干物质, 0.5%(重量) 以下游离甲醛和 0.1% 游离酚. 它的稀释能力高于 2000%, 在 12℃ 储存 3 星期之后仍是如此.

比较起来, 用尿素改性但用 25% 硫酸中和的同样甲阶酚醛树脂, 当 pH 变得低于 8.6 时就沉淀.

实施例 2

在该实施例中，制备一种更强缩合的酚的甲阶酚醛树脂，同时使第二个加热步骤离得较远。

在加热到 45℃ 同样类型的搅拌反应器中，加入 54.07 千克酚(575 摩尔) 和 162.85 千克 37%(重量) 甲醛水溶液，这相应于甲醛/酚摩尔比=3.5。

在温度保持在 45℃ 的同时，在 30 分钟内逐份加入 5.76 千克 47% 氢氧化钠溶液(即 67.7 摩尔 NaOH)。

在加完氢氧化钠之后，反应混合物的温度在 30 分钟内升高到 70℃。在这个温度下保持搅拌 60 分钟。

这时将混合物温度在 15 分钟内升到 85℃，再保持这个温度达 50 分钟。这种过缩合反应结束后酚的转化率是 99.63%。

这时开始冷却反应器，同时在 20 分钟时间内加入 54.1 千克颗粒状尿素。这时温度是 60℃，并在 40 分钟内继续冷却直到 25℃。

所得甲阶酚醛树脂的 pH 为 9.3，在该 pH 水中的稀释能力是 700%。

这时用 123.5 千克 3% 硼酸水溶液(即 59.9 摩尔 H_3BO_3) 中和甲阶酚醛树脂。

最后得到 pH7.2 甲阶酚醛树脂，它含有以改性甲阶酚醛树脂总重量计 34.3%(重量) 干物质，0.5%(重量) 以下游离甲醛，和 0.05% 游离酚。它的稀释能力高于 2000%，在 12℃ 储存 3 星期之后仍是如此。

相比之下，用尿素改性但用 25% 硫酸中和的同样甲阶酚醛树脂，当 pH 变得低于 8.6 时就沉淀。

实施例 3

在该实施例中，增加树脂缩合度，同时在唯一的温度下延长单体的加热。

在加热到 45℃ 的搅拌反应器中，加入 43.37 千克酚(451 摩尔) 和 127.29 千克 37%(重量) 甲醛水溶液，这相应于甲醛/酚摩尔比=3.5。

在温度保持在 45℃ 的同时，在 30 分钟内逐份加入 5.35 千克 47% 氢氧化钠溶液(即 62.8 摩尔 NaOH)。

在加完氢氧化钠之后，反应混合物的温度在 30 分钟内升高到 70

℃. 在这个温度下保持搅拌 140 分钟。

这种过缩合反应结束后苯酚转化率是 99.44%。

这时开始冷却反应器，同时在 25 分钟时间内加入 44 千克颗粒状尿素。这时温度是 45℃，并在 15 分钟内继续冷却直到 30℃。

5 所得到甲阶酚醛树脂的 pH 为 9.3，在该 pH 水中的稀释能力是 2000%。

这时用 17.65 千克 20%硼酸在氨水中的溶液中和甲阶酚醛树脂，而该溶液制备如下：将 3.53 千克纯硼酸加到 11.76 千克 20℃水中，然后逐滴加入 2.36 千克 17%氨水溶液。加入的 H_3BO_3 量因此是 57.1 10 摩尔，其量相应于中和同样量的起始氢氧化钠而 pH 又为 7.2(不加氨水)时所必需的量。

然后在 15 分钟内冷却到 25℃。

最后得到 pH8.7 甲阶酚醛树脂，它含有以改性甲阶酚醛树脂总重量计 46.4%(重量)干物质，0.5%(重量)以下游离甲醛，和 0.1%游离 15 酚。它的稀释能力高于 2000%，在 12℃储存 3 星期之后仍高于 1000%。

相比之下，用尿素改性但用 25%硫酸中和的同样甲阶酚醛树脂，其稀释能力大大低于 500%。

应用实施例

使用实施例 1-3 的甲阶酚醛树脂，用 6 个体积的水稀释和可能添加硅烷和油制备涂胶组合物。在本技术领域的技术人员已知的条件下，使用这些涂胶组合物生产玻璃棉垫。按照以玻璃重量计 4% (重量) 涂胶的比例，往热玻璃细丝上喷洒该涂胶，再让接受传送带所收集的玻璃丝层通过 280℃烘箱。在与已涂胶玻璃棉的接受设备等高的地方，和在抽取相应大气试样时与烘箱等高的地方，用汽泡吸收器测定 25 所放出的几种污染物。试样中的酚含量用气相色谱法测定；总酚(所有挥发性的衍生物)、甲醛与氨的含量用比色法测定；挥发性有机化合物的含量用 COT 法测定。以每吨玻璃的千克污染物表示的结果汇集在下表 1 中。

对比实施例 1

30 便于比较，在该表中还列出使用现有技术中的酚-甲醛-尿素类树脂时放出的污染物，该树脂的甲醛/酚比 ≥ 4 ，游离酚含量为 0.15%。制备结束后，用尿素改性的树脂在 pH9 的稀释能力高于 2000%。制备

出涂胶，再如本发明应用实施例中所描述的那样涂布。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比实施例 1
游离酚	0.21	0.04	0.14	0.15
总酚	0.55	0.23	0.45	0.82
甲醛	0.71	0.97	0.76	0.81
氨	0.88	1.52	1.77	1.8
所有挥发性 有机化合物	2.34	2.45	2.65	3.58

与现有技术的树脂相比，使用实施例 1-3 的甲阶酚醛树脂时，放出的挥发性有机化合物总量降低约 30%。尤其注意到，挥发性酚衍生物(具体是苯酚和单羟甲基酚)排放量显著降低，甲醛与氨也是如此。

对比实施例 2

为了比较，重复文件 EP-A-148 050 中的实施例 1，其中单体缩合没有达到过缩合阶段。

因此，让 37% 甲醛水溶液与酚按照摩尔比 3.5 在温度 45℃、搅拌下进行反应。在 45℃ 在 30 分钟内按照 6% (重量) 起始酚有规律地加入 50% 氢氧化钠水溶液，然后该温度在 30 分钟内有规律地从 45℃ 升到 70℃，并让该温度在 70℃ 保持 71 分钟。

在 20 分钟内有规律地将混合物从 70℃ 冷却到 50℃，按照与酚的摩尔比为 1.18 加入尿素。以同样的速度继续冷却到 35℃。

这时用硫酸中和甲阶酚醛树脂，达到 pH 约 7.5。这样中和的甲阶酚醛树脂的稀释能力是 2000%，表明该树脂离过缩合状态很远。

如下表 2 所表明的，这种组合物的稀释能力在储存 2 星期后骤落。

表 2

在 12℃ 储存时间 (天)	在 20℃ 树脂组合物的稀释能力		
	对比实施 例 2	实施例 3 用硼酸中和	实施例 3 的树脂 用硫酸中和

0	2000%	2000%	300%
4	2000%	2000%	200%
8	1700%	1800%	100%
12	1400%	1700%	
18	100%	1550%	

实施例 4

该实施例说明了用硫酸中和过缩合的甲阶酚醛树脂。

在加热到 45℃ 的搅拌反应器中，加入 193 千克酚和 531 千克 37 % (重量) 甲醛水溶液。这相应于甲醛/酚摩尔比 = 2.5。

5 在温度保持在 45℃ 的同时，在 30 分钟内一份一份地加入 24.2 千克 48% 氢氧化钠溶液。

在加完氢氧化钠之后，反应混合物的温度在 30 分钟内升高到 70℃。在这个温度下保持搅拌 150 分钟。

10 冷却到 25℃ 之后，所得到甲阶酚醛树脂的 pH 为 9.1，在该 pH 水中的稀释能力是 2000%。

15 让这种甲阶酚醛树脂与 177 千克 15% 氨基硫酸水溶液反应而中和这种树脂。在加完氨基硫酸之后不久，已中和甲阶酚醛树脂在 20℃ 稀释能力仅为 600%，但它们在室温下在 24 小时之后升高到 1000% 以上。似乎是在头 24 小时期间里，氨基硫酸继续与甲阶酚醛树脂进行反应。

最后得到 pH7.2 甲阶酚醛树脂，它含有以甲阶酚醛树脂(未改性)总重量计 37.4% (重量) 干物质，4% (重量) 游离甲醛，和 0.18% 游离酚。它的稀释能力在 12℃ 储存 3 星期之后仍高于 1000%。

20 使用这种甲阶酚醛树脂，根据需要可以制备一种作为配制涂胶时预混合物使用的组合物。这种制备方法优选地在要立刻使用涂胶而配制这种涂胶前约 24 小时进行。

在室温下每 60 重量份已中和甲阶酚醛树脂添加 40 重量份尿素制备这种预混合物。在冷的条件下用尿素进行这种改性后，树脂组合物含有 0.5% (重量) 以下的游离甲醛。

25 使用这种预混合物制备具有下述配方的涂胶组合物：

预混合物	100 重量份
硫酸铵	1

氨 3

在上述应用实施例中所所述的条件下，测定玻璃棉垫生产线上排放出的几种污染物（每吨玻璃千克污染物）：

	游离酚	0.19
5	总酚	0.86
	甲醛	0.47
	氨	1.9
	COT(总有机物)	2.35

该实施例表明这种甲阶酚醛树脂释放出非常少量的一般挥发性
10 有机化合物。

实施例 5

该实施例说明，在乳化剂存在下用硫酸中和过缩合的甲阶酚醛树脂。

在加热到 45℃ 的搅拌反应器中，加入 61.9 千克酚（658 摩尔）
15 和 149.6 千克 37%(重量)甲醛水溶液，这相应于甲醛/酚摩尔比=2.8。

在温度保持在 45℃ 的同时，在 30 分钟内逐份加入 6.5 千克 47% 氢氧化钠溶液（即 76.4 摩尔 NaOH）。

在加完氢氧化钠之后，反应混合物的温度在 30 分钟内升高到 70℃。在这个温度下保持搅拌 60 分钟。

20 这时将混合物温度在 15 分钟内升到 85℃，再保持这个温度达 45 分钟。这种过缩合反应结束后酚转化率是 99.3%。

这时开始冷却反应器，同时在 30 分钟时间内加入 16.3 千克颗粒状尿素，这时温度是 60℃，并在 40 分钟内继续冷却直到 25℃。

25 所得到甲阶酚醛树脂的 pH 为 9.3，在这个 pH 水中的稀释能力是 800%（干提取物：46.8%）。

在搅拌下加入 150 千克 2.6% 树胶在水中的溶液（1.3 千克瓜尔胶 +2.6 茄替胶雨点般地稀释在为得到 6% 干物质而需要的水量之中）。

在自始至终搅拌下，加入 25% 硫酸将树脂中和到 pH7.2。

就地生成了稳定的乳化液，它的稀释能力在 3 个星期期间至少
30 1000%。

实施例 6

该实施例说明使用具有热活性延迟作用的中和反应物。

如实施例 3 一样制备了在 pH9.3 时稀释能力为 2000%的酚-甲醛-尿素树脂（干提取物：46.4%）。观察了在直到 15 天的期间内在 12℃下这种碱性甲阶酚醛树脂。

为了使这种甲阶酚醛树脂调到 pH7.2, 应加入 11.2 千克 25%硫酸
5 （即 2.8 千克 H_2SO_4 , 即 28.5 摩尔）。

在生产涂胶前不久, 加入按硫酸计等效硫酸铵的量（28.5 摩尔, 即 3.76 千克 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 例如, 18.8 千克 20%硫酸铵溶液）。

立刻喷洒所得到的溶液, 以及稀释水。

当该溶液一方面接触玻璃丝高温, 另一方面又接触烘箱时, 该溶
10 液是反应中心, 其中 1 摩尔硫酸铵产生 1 摩尔硫酸和 2 摩尔氨。释出的硫酸中和就在玻璃丝上的甲阶酚醛树脂。