



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201536731 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：104107805

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 11 日

(51)Int. Cl.：

C07C39/16 (2006.01)

C08K5/42 (2006.01)

C08L61/06 (2006.01)

C08G8/04 (2006.01)

C08J5/24 (2006.01)

(30)優先權：2014/03/12 美國

61/951,980

(71)申請人：瀚森公司 (美國) HEXION INC. (US)

美國

(72)發明人：道登 亞當 丹尼爾 DOWDEN, ADAM DANIEL (US)；屋倫 哈登 克里斯多佛 WREN, HARDEN CHRISTOPHER (US)；米勒 陶德 羅斯 MILLER, TODD ROSS (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：27 項 圖式數：0 共 31 頁

(54)名稱

聚合物、複合物及製造聚合物及複合物之方法

POLYMERS, COMPOSITES, AND METHODS FOR MAKING POLYMERS AND COMPOSITES

(57)摘要

本發明揭示使用雙酚鍋底殘留物、木質素磺酸鹽、或二者之聚合材料及製造該等聚合材料之方法。在一個實施例中，提供一種聚合物，該聚合物包含雙酚鍋底殘留物、視需要選用之獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物、醛、及木質素磺酸鹽化合物之縮合物。該縮合物可進一步包括胺基化合物、觸媒、或其組合。或者，該聚合物可不含獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物。該等聚合物可用於製造包括複合物、層壓物及紙製品之物件。

Polymeric materials and methods for making the polymeric materials utilizing bisphenolic stillbottoms, lignosulfonates, or both are disclosed. In one embodiment, a polymer is provided that includes a condensate of bisphenolic stillbottoms, an optional phenolic compound independent of bisphenolic stillbottoms, an aldehyde, and a lignosulfonate compound. The condensate may further include an amino compound, a catalyst, or combinations thereof. Alternatively, the polymer may be free of a phenolic compound independent of bisphenolic stillbottoms. The polymers may be used in the manufacture of articles including composites, laminates and paper products.

發明摘要

※ 申請案號：

104107805

※ 申請日：

104.3.11

※IPC 分類：

C07C 39/16 (2006.01)

C08K 5/42 (2006.01)

C08L 61/06 (2006.01)

C08G 8/04 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

【發明名稱】

聚合物、複合物及製造聚合物及複合物之方法

POLYMERS, COMPOSITES, AND METHODS FOR MAKING

POLYMERS AND COMPOSITES

【中文】

本發明揭示使用雙酚鍋底殘留物、木質素磺酸鹽、或二者之聚合材料及製造該等聚合材料之方法。在一個實施例中，提供一種聚合物，該聚合物包含雙酚鍋底殘留物、視需要選用之獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物、醛、及木質素磺酸鹽化合物之縮合物。該縮合物可進一步包括胺基化合物、觸媒、或其組合。或者，該聚合物可不含獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物。該等聚合物可用於製造包括複合物、層壓物及紙製品之物件。

【英文】

Polymeric materials and methods for making the polymeric materials utilizing bisphenolic stillbottoms, lignosulfonates, or both are disclosed. In one embodiment, a polymer is provided that includes a condensate of bisphenolic stillbottoms, an optional phenolic compound independent of bisphenolic stillbottoms, an aldehyde, and a lignosulfonate compound. The condensate may further include an amino compound, a catalyst, or combinations thereof. Alternatively, the polymer may be free of a phenolic compound independent of bisphenolic stillbottoms. The polymers may be used in the manufacture of articles including composites, laminates and paper products.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：(無)。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

聚合物、複合物及製造聚合物及複合物之方法

POLYMERS, COMPOSITES, AND METHODS FOR MAKING
POLYMERS AND COMPOSITES

【技術領域】

本發明係關於一種製造新穎聚合物之方法。本發明進一步係關於適用於製造複合物、層壓物、及紙製品之羥基芳族-醛組合物。

【先前技術】

羥基芳族-醛聚合物，及特定言之苯酚-甲醛可溶酚醛樹脂聚合物因其極佳物理性質，包括其耐用性、耐水性、接合強度等、以及其低成本及容易製造及使用而在寬廣範圍應用中具實用性。苯酚-甲醛可溶酚醛樹脂聚合物因此已用於製造如層壓物、固結木製品、及玻璃纖維絕緣材料般多樣之產品。

雖然已開發多種羥基芳族-醛聚合物且適用於其預期目的，但環境及工業標準要求不斷增加改良聚合物之環境服從及物理性質二者。減少醛(特別是甲醛)之排放已證實在不顯著有害地影響聚合物之有利性質、成本、及/或製造時間下特別困難。例如，已添加甲醛清除劑諸如尿素、氨、三聚氰胺、各種一級及二級胺、雙氰胺、及其他基於胺基之修飾至可溶酚醛樹脂。其等通常係後添加至該聚合物或在顧客的工廠處添加，從而導致低效率。尿素之後添加可導致三甲胺氣味，其係來自尿素之不完全反應。後添加氨用作清除劑可導致降低水可稀釋性、非所需預固化、及氨氣味。

另外，增加原始材料(諸如苯酚)成本、及全球拓展以尋求環保化

5

學已導致尋求可保持市場競爭性之替代品。

此外，酚系化合物之生產製程通常產生出用途有限的副產物材料。例如，雙酚生產製程通常具有稱作「鍋底殘留物」之副產物，其具有有限商業及工業用途或難以處理為有用物質。例如，雙酚鍋底殘留物必須進一步精煉，然後可用於合成酚醛樹脂聚合物，該精煉製程可包括極端溫度、減壓及存在鹼性觸媒，以回收有用物質。

因此需要羥基芳族-醛聚合物及方法，其將降低或移除自羥基芳族-醛之羥基芳族及醛(特別是甲醛)排放，同時維持或改良可用於製備有用物件之有利物理性質，諸如耐濕性。

【發明內容】

本發明之實施例關於羥基芳族-醛聚合物組合物、複合物，及製造組合物及複合物之方法。

在一個態樣中，提供一種聚合物，其包括醛、雙酚鍋底殘留物、及木質素磺酸鹽化合物之縮合物。該縮合物可進一步包含胺基化合物、觸媒、或其組合。該縮合物可不含獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物。

在另一態樣中，提供一種聚合物，該聚合物包括雙酚鍋底殘留物、獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物、醛、及木質素磺酸鹽化合物之縮合物。該縮合物可進一步包含胺基化合物、觸媒、或其組合。

在另一態樣中，提供一種聚合物，該聚合物包括第一醛、雙酚鍋底殘留物、及視需要選用之獨立於雙酚鍋底殘留物之第一酚系化合物之第一縮合物；及第二醛、獨立於雙酚鍋底殘留物之第二酚系化合物、及木質素磺酸鹽化合物之第二縮合物。該第一縮合物、該第二縮合物、或二者可各自進一步包括胺基化合物、觸媒、或其組合。

在另一態樣中，提供一種方法，該方法包括使醛、及木質素磺酸鹽化合物混合並反應以產生出反應產物，測定該反應產物之水容

限，添加雙酚鍋底殘留物至該反應產物，及使該反應產物及該雙酚鍋底殘留物混合並反應。該方法可進一步包括添加胺基化合物、觸媒、或其組合。

在另一態樣中，提供一種方法，該方法包括使獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物、醛、及木質素磺酸鹽化合物混合並反應以產生出反應產物，確定該反應產物之水容限，添加雙酚鍋底殘留物至該反應產物，及使該反應產物及該雙酚鍋底殘留物混合並反應。該方法進一步包括添加胺基化合物、觸媒、或其組合。

在另一態樣中，提供一種方法，該方法包括使獨立於雙酚鍋底殘留物之第一酚系化合物及第一醛混合並反應以產生出第一反應產物，確定該反應產物之水容限，添加雙酚鍋底殘留物至該反應產物，及使第一反應產物及雙酚鍋底殘留物混合並反應；使獨立於雙酚鍋底殘留物之第二酚系化合物、第二醛、及木質素磺酸鹽化合物反應以產生出第二反應產物；及使該第一反應產物及該第二反應產物混合並反應。該方法可進一步包括添加胺基化合物、觸媒、或其組合至該第一反應產物、該第二反應產物、或二者。

在另一態樣中，提供一種方法，該方法包括使獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物、醛、木質素磺酸鹽化合物、雙酚鍋底殘留物及觸媒混合並反應以產生出反應產物。該方法可進一步包括添加胺基化合物。該觸媒可為可溶酚醛樹脂型或酚醛清漆型觸媒。

在另一態樣中，提供一種方法，該方法包括使醛、木質素磺酸鹽化合物、雙酚鍋底殘留物及觸媒混合並反應以產生出反應產物。該方法可進一步包括添加胺基化合物。該觸媒可為可溶酚醛樹脂型或酚醛清漆型觸媒。該方法可在無獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物下進行。

在另一態樣中，提供一種聚合物，該聚合物包括使獨立於雙酚

鍋底殘留物之酚系化合物、醛、木質素磺酸鹽化合物、及觸媒之反應產物(該反應產物具有約400%至約1100%之水容限)、及雙酚鍋底殘留物混合並反應之產物。該反應產物可進一步包含胺基化合物。該觸媒可為可溶酚醛樹脂型或酚醛清漆型觸媒。

在另一態樣中，提供一種聚合物，該聚合物包括使醛、木質素磺酸鹽化合物、觸媒、及雙酚鍋底殘留物之反應物混合並反應之產物。該反應產物可進一步包含胺基化合物。該觸媒可為水溶酚醛樹脂型或酚醛清漆型觸媒。該聚合物可不含獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物。

在另一態樣中，提供一種聚合物，該聚合物包括第一反應產物，其包括使第一醛、觸媒、雙酚鍋底殘留物、及視需要選用之獨立於雙酚鍋底殘留物之第一酚系化合物混合並反應；及第二產物，其包括使獨立於雙酚鍋底殘留物之第二酚系化合物、第二醛、木質素磺酸鹽化合物、及觸媒混合並反應。該反應產物可進一步包含胺基化合物。該觸媒可各自為可溶酚醛樹脂型或酚醛清漆型觸媒。

在另一態樣中，提供一種經聚合物浸漬產品，該聚合物浸漬產品包括基板、有效量之由木質素磺酸鹽及雙酚鍋底殘留物製成之聚合物，其中該基板係經該聚合物浸漬。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

本發明提供由包含至少一醛及雙酚鍋底殘留物之縮合物製成之聚合物。該縮合物可進一步包含木質素磺酸鹽化合物。該等雙酚鍋底殘留物可為單相組合物。該縮合物可包含獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物，或該縮合物可不含獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物。該等縮合物及/或聚合物可進一步包含觸媒、胺基化合物、溶劑、或

其組合。此外，該等聚合物可用於製造額外產品，諸如複合物、層壓物及紙製品。

詞組「獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物」在本文中定義為除形成雙酚鍋底殘留物之酚系化合物外(不同於其)之酚系化合物。該獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物可包括在雙酚鍋底殘留物中發現之化合物，例如，該獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物可為苯酚，及苯酚可在雙酚鍋底殘留物中發現。

在一個態樣中，提供一種聚合物，該聚合物包括醛、雙酚鍋底殘留物、及木質素磺酸鹽化合物之縮合物。該聚合物可不含獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物。該縮合物可進一步包含胺基化合物、觸媒、或其組合。

在另一態樣中，提供一種聚合物，該聚合物包括獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物、醛、雙酚鍋底殘留物、及木質素磺酸鹽化合物之縮合物。該縮合物可進一步包含胺基化合物、觸媒、或其組合。

在另一態樣中，提供一種聚合物，該聚合物包括第一醛、雙酚鍋底殘留物、及視需要選用之獨立於雙酚鍋底殘留物之第一酚系化合物之第一縮合物；及第二醛、獨立於雙酚鍋底殘留物之第二酚系化合物、及木質素磺酸鹽化合物之第二縮合物。該第一縮合物、該第二縮合物、或二者可各自進一步包含胺基化合物、觸媒、或其組合。就本文所揭示之實施例而言，雙酚鍋底殘留物可包含雙酚鍋底殘留物之單相組合物。該第一縮合物、該第二縮合物、或二者可各自進一步包含胺基化合物、觸媒、或其組合。

用於聚合物合成之醛可包括具有一或多個醛基之具有1至40個碳原子(C1至C40)之化合物，諸如單醛、二醛、及其組合。單醛之適宜實例包括(但不限於)選自由甲醛、乙醛、丙醛、正丁醛、異丁醛、苯甲醛、乙二醛、糠醛、及其組合組成之羥之化合物。二醛之適宜實例

包括(但不限於)選自由乙二醛、戊二醛、及其組合組成之群之化合物。該醛可以佔待經歷縮合反應之組合物之約10重量%至約80重量%，諸如約20重量%至約40重量%的含量存在。

雙酚鍋底殘留物係藉由在強酸觸媒存在下使酚系化合物諸如苯酚、及酮縮合而產生。作為相關技術中已知的雙酚鍋底殘留物之一個實例，雙酚A鍋底殘留物係藉由使苯酚及丙酮在強酸觸媒存在下縮合來產生。當例如藉由蒸餾，或藉由其他純化方法自反應混合物分離雙酚時，有殘留之物質，其已在相關技術中描述為雙酚鍋底殘留物。與在相關技術中使用該術語一致，在下文中，術語雙酚鍋底殘留物係指在雙酚製備期間分離得的物質，其為未經純化之雙酚。因此，雙酚鍋底殘留物可包含一些雙酚。雙酚A鍋底殘留物通常以主要部分包含其他苯酚-丙酮反應產物。二羥基二苯基丙烷異構體及色滿化合物通常以較少量存在。雙酚鍋底殘留物進一步述於美國專利案第6,716,729號，該案以引用之方式併入本文中，引用程度沒有與本文說明不一致。雙酚鍋底殘留物可以佔待經歷縮合反應之組合物約1重量%至約99重量%，諸如約5重量%至約70重量%的含量存在。

根據雙酚鍋底殘留物之一個實施例，該等雙酚鍋底殘留物包括雙酚鍋底殘留物之單相組合物。在本發明之一個實施例中，該雙酚鍋底殘留物之單相組合物可藉由在可控條件下使水及雙酚鍋底殘留物混合在一起製得。驚人地，已判定當在回流條件下將水與熔化雙酚鍋底殘留物混合時，獲得穩定組合物。該組合物在溫度低至75°C時為單相溶液，及在室溫下係範圍自蠟狀至焦油狀稠度之半固體之單相組合物。可接著再加熱單相半固體以形成單相液體。

市售雙酚鍋底殘留物之製備通常涉及蒸餾步驟，藉以回收經純化雙酚鍋底殘留物及自所回收產物分離殘留雙酚鍋底殘留物。雙酚鍋底殘留物亦可描述作蒸餾殘留物。如在本技術中已知，雙酚鍋底殘留

物與代表純化產物之原料剩餘物相比展現不同化學性質(包括反應性)。用於本發明方法中之雙酚鍋底殘留物可包括衍生自雙酚A製程，衍生自雙酚F製程，及其組合之雙酚鍋底殘留物。一般在本技術中已知雙酚A具有基於重量計至少98%之純度及雙酚A鍋底殘留物具較小純度。如上所述，亦在本技術中已知，雙酚鍋底殘留物與(例如)雙酚A相比展現不同化學性質(包括反應性)。

雙酚A鍋底殘留物作為一種獨特化學物質指定CAS 72162-28-8之CAS登錄號。CAS REGISTRY作為美國化學學會(American Chemical Society)之部分係所揭示化學物質資訊之最權威集合，包含多於75,000,000種有機及無機物質及64,000,000種序列，及通常(諸如)由Sigma-Aldrich, Inc.用於化學工業，以對200,000種以上化學品歸類。CAS REGISTRY涵蓋由從1957年至今的科學文獻識別的物質、及追溯到1900年代早期之其他物質。

雙酚A鍋底殘留物可購得。該鍋底殘留物的一種來源為General Electric Company, Plastics Group，紐約斯克內克塔迪，商品名為V-390 PHENOLIC EXTENDER(「V-390」)。V-390為雙酚A之製造期間所產生產物之混合物。V-390亦以其同義詞及商品名：BPA焦油、BPA異構體、及LE 390 PHENOLIC EXTENDER已知。V-390具有自約62°C至約110°C(約144°F至約230°F)之熔點範圍。

雙酚A鍋底殘留物的一種替代來源為Aristech Chemical Corporation，賓夕法尼亞州匹茲堡，商品名為BPA HEAVIES。BPA HEAVIES為雙酚A、o,p-雙酚A異構體、及苯酚之混合物。BPA HEAVIES亦以同義詞：4,4'-亞異丙基聯苯酚、及雙酚A底部殘留物已知。BPA HEAVIES在約62°C(約144°F)時開始熔化。

表1描述雙酚A鍋底殘留物組成之一個實施例。

表1

組分	濃度
p,p-雙酚 A	10%至 84%
o,p-雙酚 A	0%至 30%
三酚	10%至 25%
色滿-I(對(2,2,4-三甲基-4-色滿基)苯酚)	0%至 3%
苯酚	0%至 25%
其他苯酚-丙酮反應產物	45%至 75%

表1中所列的百分率係基於雙酚鍋底殘留物總重量以重量/重量(w/w)計算得。應明瞭組分含量將相加達至100%。亦應從表1之資料明瞭，本發明之雙酚鍋底殘留物可包含實質上非雙酚A組分。

與本發明之雙酚鍋底殘留物不同，雙酚A在150至155℃下熔化。因此，可看出如本文所用之雙酚鍋底殘留物之組成與分離出雙酚鍋底殘留物的經純化雙酚產物明顯不同。雙酚鍋底殘留物及雙酚鍋底殘留物之單相組合物揭示於共同擁有的美國專利案第6,716,729號中，該案以引用之方式併入本文中，引用程度沒有與本文說明不一致。

在雙酚鍋底殘留物之一個實施例中包括雙酚鍋底殘留物之穩定水溶液。在形成雙酚鍋底殘留物之穩定水溶液之方法的一個實施例中，首先在可加熱的容器中使得雙酚鍋底殘留物達成熔化狀態。在雙酚鍋底殘留物呈熔化狀態時，接著添加水至裝納熔化雙酚鍋底殘留物之容器。添加至容器之水的重量佔水及雙酚鍋底殘留物之組合重量的約1%至約20%。因為熔化雙酚鍋底殘留物之溫度可接近或高於100℃(水的大氣壓沸點)，故較佳地，裝納熔化鍋底殘留物之容器應經配備以使可自容器放出的水蒸氣回流。接著將水及熔化雙酚鍋底殘留物混合約30分鐘至約120分鐘，直到形成單相溶液。

在一較佳實施例中，將雙酚鍋底殘留物加熱至約110℃，及在混合下歷時約15至30分鐘時間緩慢地添加水。使所得溶液之溫度降至約80至90℃。

木質素磺酸鹽化合物包括選自木質素磺酸鹽之縮合物、木質素磺酸鹽之鹽、及其組合之物質。木質素磺酸鹽之適宜實例包括選自由木質素磺酸鈉鹽、木質素磺酸銨鹽、木質素磺酸鉀鹽、木質素磺酸鈣鹽、及其組合組成之群之化合物。木質素磺酸鹽已指定CAS 68131-31-7及8061-51-6之CAS登錄號。木質素磺酸鈉鹽以POLYFON™ H表面活性劑可自Richmond，維吉尼亞州的MeadWestvaco Corporation 購得。木質素磺酸鹽物質可以佔待經歷縮合反應之組合物約1重量%至約99重量%，諸如約5重量%至約70重量%的含量存在。

聚合物合成製程及縮合物可視情況包含獨立於雙酚鍋底殘留物(與雙酚鍋底殘留物中之任何酚化合物分開)之酚系化合物。獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物可包括苯酚甲酚、二甲苯酚、經烷基取代之苯酚、雙酚A、雙酚F及其組合。獨立於雙酚鍋底殘留物組合物之酚系化合物可呈稀釋組合物提供或可提供有雜質。例如，獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物可包含至少90%苯酚或至少99%苯酚之組合物，其餘為雜質或溶劑諸如水、有機溶劑、及其組合。

獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物可以佔待經歷縮合反應之組合物約1重量%至約99重量%，諸如約5重量%至約70重量%的含量存在。或者，聚合物合成製程及縮合物可不包含獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物。

聚合物合成製程可視情況包括觸媒。適宜之觸媒包括(但不限於)選自氫氧化鈉、碳酸鈉、鹼土金屬氧化物及氫氧化物、氨、六亞甲基四胺(「HMTA」)、三級胺、及其組合之群之化合物。其他適宜之觸媒包括(但不限於)強無機酸(諸如硫酸、磷酸及鹽酸)、及有機酸觸媒(諸如草酸、對甲苯磺酸)、及無機鹽(諸如乙酸鋅、或硼酸鋅)。觸媒可以佔待經歷縮合反應之組合物約1重量%至約20重量%，諸如約3重量%至約10重量%的含量存在。

聚合物合成可視情況包括胺基化合物(諸如胺及醯胺)。適宜之胺基化合物包括(但不限於)選自尿素、氫氧化銨、胍、及其組合之群之化合物。胺基化合物可以佔待經歷縮合反應之組合物約1重量%至約40重量%，諸如約5重量%至約20重量%的含量存在。

聚合物合成可包括溶劑。該溶劑可選自由水、有機溶劑、及其組合組成之群。有機溶劑之適宜實例包括丙酮、甲基乙基酮、異丙醇、甲苯、及其組合。該溶劑可以佔待經歷縮合反應之組合物約10重量%至約80重量%，諸如約30重量%至約60重量%的含量存在。

在本發明之又一實施例中，木質素磺酸鹽及雙酚鍋底殘留物可單獨地或以組合方式用於製備可用於製造複合物、層壓物及聚合物浸漬紙之聚合物(諸如，可溶酚醛樹脂及酚醛清漆酚系聚合物)。習知可溶酚醛樹脂及酚醛清漆樹脂之製備進一步於下文中描述及述於 *Phenolic Polymers, Chemistry, Applications and Performance*. (A. Knop 及 L. A. Pilato, Springer-Verlag (1985)) 中。

可溶酚醛樹脂之形成係在一般已知條件下進行。該反應以1:0.2至約1:5之酚系化合物對醛莫耳比進行。通常使用的觸媒包括氫氧化鈉、碳酸鈉、鹼土金屬氧化物及氫氧化物、氨、六亞甲基四胺(「HMTA」)、三級胺及其組合。可溶酚醛樹脂亦可在中性至弱酸性條件下形成。例如，二價金屬鹽將催化可溶酚醛樹脂之形成。

可溶酚醛樹脂聚合物合成之一典型方法可如下所述。將反應物引入反應器中。反應器安裝有可混合(攪拌)內含物之構件、可監測反應器內含物之溫度之構件、及視需要選用之可使揮發性組分及產物回流之構件。雙酚鍋底殘留物，諸如，雙酚鍋底殘留物之穩定水性溶液可在合成期間於任何點添加。本技術中熟知在添加時調整反應物之重量以考量反應物之標準試驗及嚴格試驗之間之差異。加熱反應器內含物使得可達到特定溫度並維持。熟習此項技術者將已知其他配置。一

較佳反應器容器提供用於混合反應物之構件、用於測量及控制反應物之溫度之構件、用於使反應器容器中之任何揮發性化合物回流之構件、及用於蒸餾掉揮發性化合物之構件。

上文所述之製備可溶酚醛樹脂之方法呈現該方法之基本態樣。熟習此項技術者應明瞭可進行針對該方法之修改及可使用除上文所述之基本組分外之各種添加劑。就下文所提供的實例而言，以本技術中稱作程式化添加方式添加醛。在此種添加中，醛係在一段時間期內計量加入反應器或反應器容器中使得不超出最大溫度。然而，熟習此項技術者當知曉無論醛以一次添加方式添加或以程式化添加方式添加將不影響最終聚合物產物。

亦已驚人地發現水容限係一種確定雙酚鍋底殘留物意欲添加至部分反應之可溶酚醛樹脂之時間的手段，以便產生出展現較佳性質之聚合物。

酚醛清漆聚合物可在酸性pH範圍中藉由酚系化合物諸如酚、及醛之反應來獲得。適宜之酸觸媒包括強無機酸(諸如硫酸、磷酸及鹽酸)及有機酸觸媒(諸如草酸、對甲苯磺酸)、及無機鹽(諸如乙酸鋅、或硼酸鋅)、及其組合。酚可為苯酚自身但酚之一部分可改由甲酚、二甲苯酚、經烷基取代之苯酚(諸如乙基苯酚、丙基苯酚)、及其混合物替代。醛可為甲醛但其他醛諸如乙醛、苯甲醛、及糠醛亦可用於部分地或完全地替代甲醛。木質素磺酸鹽材料可為磺酸鈉。

醛及酚系化合物之反應以1莫耳酚系化合物對約0.40至0.85莫耳醛之莫耳比進行。就實際目的而言，酚系酚醛清漆樹脂在加熱時不會硬化但仍係可溶及可熔，除非存在硬化劑(固化劑)。

酚醛清漆聚合物合成之典型製程可如下描述。將反應物引入反應器中。反應器安裝有可混合(攪拌)內含物之構件、可監測反應器內含物之溫度之構件、及視需要選用之使揮發性組分及產物回流之構

件。雙酚鍋底殘留物，諸如，雙酚鍋底殘留物之穩定水性溶液可在合成期間於任何點添加。在本技術中熟知在添加時調整反應物之重量以考量反應物之標準試驗及嚴格試驗之間之差異。加熱反應器內含物使得可達到特定溫度並維持。熟習此項技術者將已知其他配置。一較佳反應器容器提供用於混合反應物之構件、用於測量並控制反應物之溫度之構件、用於使反應器容器中之任何揮發性化合物回流之構件、及用於蒸餾掉揮發性化合物之構件。

上文所述之用於製備酚醛清漆樹脂之方法呈現該方法之基本態樣。熟習此項技術者應明瞭可進行對該方法之修改及可使用除上文所述基本組分外之各種添加劑。就下文所提供之實例而言，以本技術中稱作程式化添加方式添加醛(諸如甲醛)。在此種添加中，醛在某一時間段內計量加入反應器或反應器容器中使得不超出最大溫度。然而，熟習此項技術者當知曉無論醛以一次添加方式添加或以程式化添加方式添加將不影響最終聚合物產物。

如本文所述，酚-醛聚合物為由酚系化合物及醛製成之聚合物。酚-醛聚合物之酚系化合物可為獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物；或可為不包含獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物之雙酚鍋底殘留物。就具有雙酚鍋底殘留物及獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物二者之聚合物而言，將該聚合物描述作經雙酚鍋底殘留物改質之酚-甲醛聚合物。

在一個實施例中，提供一種經木質素磺酸鹽改質之酚-醛聚合物。經木質素磺酸鹽改質之酚-醛聚合物可具有約1.5:1至約4.5:1，諸如約2.5:1至約3.5:1之酚系化合物(諸如苯酚)對醛(例如甲醛)莫耳比、及約40:1至約80:1，諸如約50:1至約70:1之木質素磺酸鹽對醛莫耳比。

在一個實施例中，經木質素磺酸鹽改質之酚-醛聚合物可由包含

以下之縮合物形成：

約8重量%至約30重量%之獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物；

約20重量%至約40重量%之醛；

約5重量%至約30重量%之木質素磺酸鹽；

約2重量%至約12重量%之觸媒；

約5重量%至約20重量%之胺基化合物；及

約40重量%至約60重量%之水，其中總重量百分比(重量%)為100%。

在另一實施例中，提供經雙酚鍋底殘留物改質之酚-醛聚合物。經雙酚鍋底殘留物改質之酚-醛聚合物可具有約1:1至約5:1，諸如約2:1至約4:1之酚系化合物(衍生自雙酚鍋底殘留物及獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物二者)對醛莫耳比、及約1:1至約60:1，諸如約10:1至約50:1之雙酚鍋底殘留物對醛莫耳比。

在一個實施例中，經雙酚鍋底殘留物改質之酚-醛聚合物可由包含以下之縮合物形成：

約8重量%至約30重量%之獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物；

約20重量%至約40重量%之醛；

約5重量%至約20重量%之雙酚鍋底殘留物；

約5重量%至約12重量%之觸媒；

約5重量%至約20重量%之胺基化合物；及

約40重量%至約60重量%之水，其中總重量百分比(重量%)為100%。

或者，雙酚鍋底殘留物-醛聚合物可具有約1:1至約5:1，諸如約2:1至約4:1之酚系化合物(僅衍生自雙酚鍋底殘留物)對醛莫耳比、及5

約1:1至約60:1，諸如約10:1至約50:1之雙酚鍋底殘留物對醛莫耳比。

在一個實施例中，雙酚鍋底殘留物-醛聚合物可由包含以下之縮合物形成：

約20重量%至約40重量%之醛；

約5重量%至約20重量%之雙酚鍋底殘留物；

約5重量%至約12重量%之觸媒；

約5重量%至約20重量%之胺基化合物；及

約40重量%至約65重量%之水，其中總重量百分比(重量%)為100%。

在另一實施例中，提供經雙酚鍋底殘留物及木質素磺酸鹽改質之酚-醛聚合物。經雙酚鍋底殘留物及木質素磺酸鹽改質之酚-醛聚合物可具有約1至約20，諸如約5至約10之酚對醛莫耳比、約1至約50，諸如約5至約30之木質素磺酸鹽對醛莫耳比、及約1至約50，諸如約5至約30之雙酚鍋底殘留物對醛莫耳比。在另一實施例中，在雙酚鍋底殘留物及木質素磺酸鹽替代聚合物中之所有酚情況下，雙酚-木質素磺酸鹽-甲醛聚合物可具有約1至約40，諸如約5至約20之木質素磺酸鹽對醛莫耳比及約1至約50，諸如約5至約30之雙酚鍋底殘留物對醛莫耳比。

在一個實施例中，經雙酚鍋底殘留物及木質素磺酸鹽改質之酚-醛聚合物可由包含以下之縮合物形成：

約0.5重量%至約15重量%之獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物；

約20重量%至約40重量%之醛；

約5重量%至約20重量%之雙酚鍋底殘留物；

約5重量%至約20重量%之木質素磺酸鹽；

約5重量%至約12重量%之觸媒；

約5重量%至約20重量%之胺基化合物；及

約40重量%至約60重量%之水，其中總重量百分比(重量%)為100%。

在另一實施例中，聚合物組合物係藉由將經木質素磺酸鹽改質之酚-醛聚合物與經雙酚鍋底殘留物改質之酚-醛聚合物組合來形成。在該種實施例中，所得聚合物中經木質素磺酸鹽改質之酚-醛聚合物對經雙酚鍋底殘留物改質之酚-醛聚合物之重量比為約1:99至約99:1，諸如約10:90至約50:50。此外，所得聚合物可具有約1.5:1至約4.5:1，諸如約2.5:1至約3.5:1之酚對醛莫耳比、約40:1至約80:1，諸如約50:1至約70:1之木質素磺酸鹽對醛莫耳比、及約1:1至約60:1，諸如約10:1至約50:1之雙酚鍋底殘留物對醛莫耳比。在另一實施例中，在雙酚鍋底殘留物及木質素磺酸鹽替代聚合物中之所有酚情況下，所得雙酚-木質素磺酸鹽-甲醛聚合物可具有約1:1至約50:1，諸如約5:1至約30:1之木質素磺酸鹽對醛莫耳比及約1:1至約40:1，諸如約5:1至約30:1之雙酚鍋底殘留物對醛莫耳比。

實例

以下實例用於說明本發明之實施例。

實例1：穩定溶液製備

部分A：可如下製得雙酚鍋底殘留物之基於總溶液重量計90%水溶液。在本實例中，反應器中之氛圍為空氣，然而，可使用其他氛圍，諸如氮氣。將PHENOLIC EXTENDER V-390(「V-390」)添加至配備有用於混合之構件及用於回流之構件之反應器。在混合下歷時55分鐘時間將V-390從環境室溫加熱至125°C (257°F)。在95至125°C (203至257°F)之溫度下，V-390熔化。雖然不認為對於本發明之方法係重要，但應將熔化的V-390混合5分鐘。在將熔化V-390混合5分鐘後，添加水至反應器，添加的水量為佔V-390及水之組合重量的10重量%。 5

在添加時水的溫度標稱上為25°C (77°F)及水在將其添加至反應器之前不進行加熱，然而，此不視為控制變量。在添加水期間及之後維持混合。水立刻開始沸騰及反應器內含物之溫度快速降至100°C (212°F)。在混合下，及在添加水後頭20分鐘期間，V-390及水維持分開相。在約60分鐘後，在回流下，反應器內含物之溫度減低至約95°C (203°F)，及反應器內含物現在呈現透明且均相。

部分B：或者，已確定水可以程式化方式計量加入熔化雙酚鍋底殘留物中以製得本發明之穩定水溶液。在本實例中，以等於水及雙酚鍋底殘留物之組合重量之10%的量將水添加至熔化的V-390。在本實例中，使用配備有用於混合之構件及用於確定溫度之構件之反應器。在反應器中維持空氣氛圍。在一開始時，將V-390添加至反應器及使溫度達到115°C (239°F)及讓其在混合下熔化。雖然不認為對於本發明之方法係重要，但容許將V-390混合約15分鐘。接著在回流下歷時38分鐘時間添加上文所述量之水。在38分鐘時間期結束時，反應器內含物之溫度減低至約100°C (212°F)。在38分鐘水添加時期結束時，於100°C (212°F)下將反應器內含物再混合47分鐘。觀察到藉由使用上述程式化添加，在添加水後沒有發生V-390之冷膠凝及回流冷凝器不存在溢流現象。冷凝器操作中之無效性可解釋在回流溫度下將水及雙酚鍋底殘留物混合期間水之損失。

就以下實例而言，所得數據可如下測得：

藉由凝膠滲透層析法使用經甲酸銨(15 mM)緩衝之DMSO作為移動相1 mL/min來測定分子量。GPC管柱為Agilent PLGel 5 μ m Mixed D 7.5×300 mm，80°C，使用UV檢測器，於285 nm下。

聚合物中之鹼度(總鹼分析)係藉由將聚合物調整為pH 3.0時所需的標準酸毫升數來測定，及從該值可將總鹼百分比表示為氫氧化鈉。酚/甲醛聚合物包含鹼，此維持聚合物呈液體狀態。隨著利用標準酸

降低聚合物之pH，故會先消耗游離鹼。此後，聚合物之鈉鹽進行中和反應。反應之該部分之特徵在於該聚合物之沉澱，其不再能夠維持呈溶液。在達到pH 3.0時，所有鹼已中和。測定將pH調整為3.0時所需的標準酸毫升數。從該值可將總鹼百分比表示為氫氧化鈉。

計算式：

$$\frac{(A)(N)(40.01)}{(1000)(S.W.)} \times 100 = \text{總鹼}\%$$

其中：A=滴定至pH 3.0時所需的mL數

N=標準酸之當量濃度

S.W.=樣品重量

使用習知的布魯克菲爾德(Brookfield)黏度計測定黏度。布魯克菲爾德黏度計量測抗浸泡於液體中之旋轉心軸之黏度。在流體中旋轉心軸時需要的轉矩以厘泊表示。就下文所提供的結果而言，使用布魯克菲爾德數位黏度計型號RVF。在25℃之溫度下測定黏度及使用循環恆定溫度浴將布魯克菲爾德黏度計維持在約該溫度。

液體聚合物之膠凝時間為在給定標準溫度下聚合物變成不可熔時所需時間之長度，通常以分鐘表示。就該測試而言，使用購自Sunshine Scientific Instrument Inc.，賓夕法尼亞州費城之Sunshine膠凝時間測定儀，目錄號22以測量膠凝時間終點。在該方法中，使用恆定沸騰溫度溶劑去離子水。就下文所報告的膠凝時間測量而言，使用四氯乙烯(全氯乙烯)，其具有100℃之恆定沸騰溫度。因此，下文所報告的膠凝時間係在100℃下測得。Sunshine膠凝時間測定儀將自動地識別膠凝時間之終點。

實例2及3係基於2000 g總材料進行說明，然而，該製程可擴大規模為任何量的材料，從小實驗室規模至商業生產量。

實例2：雙酚鍋底殘留物-木質素磺酸鹽-酚-醛聚合物

將151.9 g 苯酚、208.8 g 雙酚鍋底殘留物組合物(90%水溶液)、229 g 48%固體之木質素磺酸鈉溶液、200 g 50%氫氧化鈉水溶液、及172.6 g 水添加至如前面所述的反應器以形成反應混合物。在混合及真空下，將該等組分加熱至約50℃。接著，歷時30分鐘時間將730.8 g 52%甲醛水溶液計量加入反應混合物中。使反應混合物之溫度維持在約70℃及容許在混合下反應約30分鐘。接著使該反應持續直到80℃之反應混合物溫度及藉由縮合反應機制達成約93 cps(加德納(Gardner)標度「C/D」)之黏度。接著使反應混合物冷卻至70℃及進行進一步縮合反應達成約165 cps(加德納標度「G」)之黏度。在67℃之溫度下繼續縮合反應，同時加入34.9 g 苯酚直到達成約627 cps(加德納標度「U」)之黏度。使反應混合物冷卻至25℃及添加200 g 尿素至反應混合物。

經如此製得之聚合物為具有6.37:1之苯酚對甲醛莫耳比、11.43:1之雙酚鍋底殘留物對甲醛莫耳比、61.54:1之木質素磺酸鹽對甲醛莫耳比、約1525之分子量(Mw)、約5%之鹼度、26分鐘之膠凝時間、及250 cps之黏度之雙酚鍋底殘留物-木質素磺酸鹽-酚-醛聚合物鈉鹽(丙酮-苯酚反應產物-木質素磺酸鹽-甲醛-苯酚聚合物鈉鹽)。

就基於組分製程之百分率而言，上述反應可如下表2中所表示：

表2

組分	量(重量%)
初始酚(100%)添加	7.595
木質素磺酸鈉(48%固體)	11.45
雙酚鍋底殘留物(90%水溶液)	14.04
水	8.63
氫氧化鈉(50%溶液)	10
甲醛(52%溶液)	36.54
第二酚(100%)添加	1.747
尿素	12
總組分	100

實例3：在不存在不同的酚系化合物下之雙酚鍋底殘留物-木質素

磺酸鹽-甲醛聚合物。

將343.6 g雙酚鍋底殘留物組成(90%水溶液)、500.5 g 48%固體之木質素磺酸鈉溶液、100 g 50%氫氧化鈉水溶液、及70 g水添加至如前面所述之反應器以形成反應混合物。在混合及真空下，將該等組分加熱至約50℃。接著，歷時30分鐘時間將340 g 52%甲醛水溶液與40 g 50%氫氧化鈉水溶液計量加入反應混合物中。使反應混合物之溫度維持在約70℃及容許在混合下反應約30分鐘。接著使該反應持續直到達到77℃之反應混合物溫度及藉由縮合反應機制達成約385 cps(加德納標度「O/P」)之黏度。接著使反應混合物冷卻至70℃，將300 g 52%甲醛水溶液加入反應混合物，將66 g 45.5%氫氧化鉀水溶液添加至反應混合物，及進行進一步縮合反應達成約300 cps(加德納標度「L」)之黏度。在66℃之溫度下繼續該縮合反應直到達成約627 cps(加德納標度「U」)之黏度。使該反應混合物冷卻至25℃及添加240 g尿素至該反應混合物。

經如此製得之聚合物為具有8.18之雙酚鍋底殘留物對甲醛莫耳比、24.66:1之木質素磺酸鹽對甲醛莫耳比、約1634之分子量(Mw)、及約4.56%之鹼度、26分鐘之膠凝時間、及310 cps之黏度之雙酚鍋底殘留物-木質素磺酸鹽-甲醛聚合物鈉鹽(丙酮-苯酚反應產物-木質素磺酸鹽-甲醛-聚合物鈉鹽)。

就基於組分製程之百分率而言，上述反應可如下表3中所表示：

表3

組分	含量(重量%)
雙酚鍋底殘留物(90%水溶液)	17.18
木質素磺酸鈉(48%固體)	25.025
水	3.495
氫氧化鈉(50%溶液)	5
甲醛(52%溶液)	17
第二氫氧化鈉(50%溶液)添加	2
第二甲醛(52%溶液)添加	15
氫氧化鉀(45.5%溶液)	3.3
尿素	10
總組分	100

本發明組合物之應用。

本發明之聚合物適用於(但不限於)廣泛範圍之複合物製造製程。例如，本發明之聚合物可用於習知複合物製程，諸如，係用於製造定向刨花板(oriented strand board)。本發明之聚合物亦可用於製造層壓物及可用於製造飽和、或部分飽和之紙製品(諸如濾紙)。

在一個實施例中，本文所述之聚合物適用於形成定向刨花板(OSB)。OSB為藉由以特定定向層化木刨花(薄片)形成之工程化木材顆粒板。在一個實施例中，OSB可具有具有彼此間不均勻交叉的約2.5×15 cm(1"×6")之個別條之粗糙且斑駁之表面。OSB為具有使其尤其適用於結構中之荷載應用之高機械性質之材料。OSB之最常見用途係用作牆壁、地板、及屋頂板之覆蓋。就外部牆壁應用而言，嵌板可以預先層壓至一側的輻射障壁層獲得；此便於安裝及增加建築外殼之能量性能。OSB亦可於傢俱製造中發現一些用途。

上述實例中之聚合物係用於製造定向刨花板(OSB)嵌板。實驗室OSB嵌板係在以下可控參數下形成。OSB刨花(美國南方松(southern yellow pine))可自OSB工廠獲得。將該等刨花乾燥至5.0%水含量及稱取得6,000 g批料，各批料用於各酚基聚合物條件。在本研究中，酚系

聚合物僅用於表面層中，核心層為聚合二苯基甲烷二異氰酸酯(pMDI) 聚合物。使用線圈製造摻合系統將蠟乳液及酚系聚合物添加至各批料。使用泵、噴嘴、及蒸汽來施覆蠟乳液。利用1.0重量%蠟固體處理刨花。使用泵及噴霧器以約10,000 RPM旋轉地來施覆酚基聚合物。利用3.0重量%酚系聚合物固體處理刨花。將核刨花乾燥至5.0%之水含量及分為兩個10,000 g批料。使用相同方法及在1.0重量%蠟固體之處理水平下施覆蠟乳液。亦使用相同方法但在1.9重量%聚合物固體之處理水平下施覆pMDI聚合物。

各OSB嵌板係在以下參數下手動形成。目標板密度為42 lb/ft²，厚度為0.4375英寸，及表面層對核心層比為60:40。該等參數計算各表面層之411 g經酚系聚合物處理之刨花及核心層之548 g經pMDI聚合物處理之刨花。手動將該等嵌板定向於17英寸×17英寸形成箱中。

在Erie壓機中於以下參數下熱壓各OSB嵌板。熱壓盤溫度為425 °F。嵌板週期為45秒時間至0.4375英寸厚度之位置處。嵌板加熱時間為在適當位置110秒及在0.4525英寸厚度之處脫氣15秒。將各嵌板鋸成14英寸×14英寸成品板及熱堆疊16小時。在測試之前使該等嵌板達至平衡持續24小時。

利用自動化接合評估系統(ABES)操作參數依以下製程測試各嵌板。ABES設備具有設定在90至100 psi之間之抓力(Grip force)及最大拉力壓。將支撐楓木單板(Maple veneer)之盤加熱至110°C。將楓木單板切為4.625英寸長度×0.75英寸寬度之尺寸。將該等楓木單板切片置於80°C之烘箱中30分鐘且接著設置為冷卻30分鐘。將聚合物施覆在至13毫克(mg)+/-1 mg處理下之0.125英寸單板至一側。將經處理之楓木單板切片及未經處理之楓木單板切片置於儀器中，在不同加熱時間(30、60、90、120秒)加壓，及拉開。拉力以牛頓計算。重複各加熱時間3次及將結果取平均。比較數據之結果顯示於下表4中。

如上所述製造、測試兩種聚合物，及結果如下所顯示。該兩種聚合物為對照聚合物及雙酚鍋底殘留物-木質素磺酸鹽-甲醛聚合物。

對照聚合物為雙酚鍋底殘留物-苯酚-甲醛聚合物，其包含以75:25重量百分比之Cascophen™ TC-52B-P39聚合物（一種雙酚-苯酚-甲醛聚合物）、及Cascophen™ DL11-23.2(CAS號1065544-88-8)(一種雙酚鍋底殘留物苯酚-甲醛聚合物)之聚合物混合物。Cascophen™ TC-52B-P39聚合物為39%酚改用雙酚鍋底殘留物替代及Cascophen™ DL11-23.2為20%酚改用雙酚鍋底殘留物替代。兩種聚合物不含木質素磺酸鹽。該聚合物亦描述作以下聚合物3(對照)。

第二聚合物為雙酚鍋底殘留物-木質素磺酸鹽-甲醛聚合物，其包含以75:25重量百分比實例3及Cascophen™ DL11-23.2聚合物(CAS號1065544-88-8)(一種雙酚鍋底殘留物苯酚-甲醛聚合物)之聚合物混合物。實例3為100%酚改用雙酚鍋底殘留物及木質素磺酸鹽二者替代。

表4

對照聚合物		雙酚鍋底殘留物-木質素磺酸鹽-甲醛聚合物	
時間(秒)	力(牛頓)	秒	力(N)
30	72.81	30	70.09
60	142.21	60	141.53
90	178.13	90	179.81
120	238.01	120	236.55

ABES結果表明，雙酚鍋底殘留物-木質素磺酸鹽-甲醛聚合物之新穎聚合物在不存在單獨酚系化合物下之拉力在接合性能上與經雙酚鍋底殘留物改質之酚-醛聚合物之目前市售產品可相比擬。

就以下實例而言，所得數據可如下測定：

由以下計算法來測量內部接合密度。板密度=(重量(g)/厚度(in))*(3.81/板面積(in²))。

由以下方法來測定厚度膨脹及吸水率。藉由記錄板之初始重量

(Wt_{初始})，量測約所有四個邊的厚度(入板中1英寸)及將厚度結果取平均(TSavg_{初始})，且接著將該等板浸泡於20℃之循環水浴中24小時，來測試6塊具有6英寸×6英寸平方尺寸之板。接著，移走板及容許瀝水15分鐘。記錄該等板之最終重量(Wt_{最終})及與初始厚度一樣量測最終厚度(TSavg_{最終})。將重量及厚度之最終結果取平均。接著可如下計算得厚度膨脹及吸水率：

吸水率=[(Wt_{最終}-Wt_{初始})/Wt_{最終}]*100

厚度膨脹=[(TSavg_{最終}-TSavg_{初始})/TSavg_{最終}]*100。

藉由檢測拉力負載(單位為psi)及將該值除以樣品面積來測定內部接合。

獲得及測試OSB嵌板，結果如下。

表5：

聚合物	密度	厚度膨脹	吸水率	內部接合密度	內部接合
聚合物1-對照	41.90	20.69%	37.22%	41.52	52.47
聚合物2	41.87	19.71%	37.66%	41.40	56.49
聚合物3-對照	41.92	20.41%	35.53%	41.44	51.04
聚合物4	41.87	19.36%	36.15%	41.57	57.58
聚合物5	41.90	17.63%	35.03%	41.67	54.07
聚合物6	41.89	23.07%	41.59%	41.61	57.16

聚合物1為苯酚-甲醛聚合物，其包含以75:25重量百分比之Cascophen™ TC-52B聚合物(CAS號40798-65-0)(一種苯酚-甲醛聚合物)、及Cascophen™ DL11-23聚合物(CAS號40798-65-0)(一種苯酚-甲醛聚合物)之聚合物混合物。該兩種聚合物均不含木質素磺酸鹽及雙酚鍋底殘留物二者。這兩種聚合物購自Momentive Specialty Chemicals，俄亥俄州哥倫布。

聚合物2為木質素磺酸鹽-苯酚-甲醛聚合物，其包含75:25重量百分比之Cascophen™ TC-52B-N20聚合物(CAS號37207-89-9)(一種木質

素磺酸鹽-苯酚-甲醛聚合物)、及Cascophen™ DL11-23聚合物(CAS號40798-65-0)之聚合物混合物。Cascophen™ TC-52B-N20聚合物係20%酚改用木質素磺酸鹽替代,從而創建木質素磺酸鹽與苯酚、甲醛、及鈉鹽之聚合物。

聚合物3為雙酚鍋底殘留物-苯酚-甲醛聚合物,其包含以75:25重量百分比之Cascophen™ TC-52B-P39聚合物(一種雙酚-苯酚-甲醛聚合物)、及Cascophen™ DL11-23.2(CAS號1065544-88-8)(一種雙酚鍋底殘留物酚-甲醛聚合物)之聚合物混合物。Cascophen™ TC-52B-P39聚合物係39%酚改用雙酚鍋底殘留物替代及Cascophen™ DL11-23.2係20%酚改用雙酚鍋底殘留物替代。這兩種聚合物不含木質素磺酸鹽。

聚合物4為雙酚鍋底殘留物-木質素磺酸鹽-苯酚-甲醛聚合物,其包含以75:25重量百分比之Cascophen™ TC-52B-N20聚合物(CAS號37207-89-9)(一種木質素磺酸鹽-苯酚-甲醛聚合物)、及Cascophen™ DL11-23.2(CAS號1065544-88-8)(一種雙酚鍋底殘留物酚-甲醛聚合物)之聚合物混合物。此為木質素磺酸鹽-苯酚-甲醛聚合物及雙酚鍋底殘留物-苯酚-甲醛聚合物之摻合物。

聚合物5為雙酚鍋底殘留物-木質素磺酸鹽-苯酚-甲醛聚合物,其包含以75:25重量百分比之實例2及Cascophen™ DL11-23.2聚合物(CAS號1065544-88-8)(一種雙酚鍋底殘留物苯酚-甲醛聚合物)之聚合物混合物。實例2係66%酚改用雙酚鍋底殘留物及木質素磺酸鹽二者替代。

最後,聚合物6為雙酚鍋底殘留物-木質素磺酸鹽-甲醛聚合物,其包含75:25重量百分比實例3及Cascophen™ DL11-23.2聚合物(CAS號1065544-88-8)(一種雙酚鍋底殘留物苯酚-甲醛聚合物)之聚合物混合物。實例3係100%酚改用雙酚鍋底殘留物及木質素磺酸鹽二者替代。

表5中之嵌板結果顯示新穎聚合物(苯酚-甲醛聚合物及雙酚鍋底

殘留物、苯酚-甲醛聚合物及木質素磺酸鹽苯酚-甲醛及雙酚鍋底殘留物、苯酚-甲醛聚合物之摻合物)之厚度膨脹、吸水率、及內部接合在接合性能及水性質上與如對照聚合物1及3中所顯示之目前市售苯酚甲醛聚合物可相比擬。該等新穎聚合物在嵌板性質上具有相同性能，而苯酚含量大量減少。

儘管已經藉由參考特定實施例及實例敘述及說明本發明，熟習此項技術者將理解本發明本身可進行未必在此說明之變化。出於此原因，爲了確定本發明之真實範圍，則應僅參考隨附申請專利範圍。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種聚合物，其包括：

以下之縮合物：

雙酚鍋底殘留物(stillbottoms)；

視需要選用之獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物；

醛；及

木質素磺酸鹽化合物。

2. 如請求項1之聚合物，其中該等雙酚鍋底殘留物包括包含以下之單相雙酚鍋底殘留物組合物：

雙酚鍋底殘留物，其量為基於該組合物重量計約99%至約85%；及

溶劑，其量為基於該組合物重量計約1%至約15%。

3. 如請求項2之聚合物，其中該溶劑為水或有機溶劑。

4. 如請求項1之聚合物，其中該等雙酚鍋底殘留物包含：

10重量%至84重量%之p,p-雙酚A；

0重量%至30重量%之o,p-雙酚A；

10重量%至25重量%之三酚；

0重量%至30重量%之色滿-I(對(2,2,4-三甲基-4-色滿基)苯酚)；

0重量%至25重量%之苯酚；及

45重量%至75重量%之其他苯酚-丙酮反應產物。

5. 如請求項1之聚合物，其中該獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物係選自由苯酚、甲酚、二甲苯酚、經烷基取代之苯酚、雙酚A、雙酚F、及其組合組成之群。

6. 如請求項5之聚合物，其中該獨立於雙酚鍋底殘留物組合物之酚系化合物包含至少90%苯酚。

7. 如請求項1之聚合物，其中該醛係選自由甲醛、乙醛、丙醛、正丁醛、異丁醛、苯甲醛、乙二醛、糠醛、戊二醛、及其組合組成之群。
8. 如請求項1之聚合物，其中該縮合物進一步包含選自由水、有機溶劑、及其組合組成之群之溶劑。
9. 如請求項1之聚合物，其中該木質素磺酸鹽化合物包括選自由木質素磺酸鈉鹽、木質素磺酸銨鹽、木質素磺酸鉀鹽、木質素磺酸鈣鹽、及其組合組成之群之化合物。
10. 如請求項1之聚合物，其中該縮合物進一步包括選自由胺基化合物、觸媒、及其組合組成之群之化合物。
11. 如請求項1之聚合物，其中該縮合物不含該獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物。
12. 如請求項10之聚合物，其中該縮合物包含：
 - 約20重量%至約40重量%之醛；
 - 約5重量%至約20重量%之雙酚鍋底殘留物；
 - 約5重量%至約20重量%之木質素磺酸鹽；
 - 約5重量%至約12重量%之觸媒；
 - 約5重量%至約20重量%之胺基化合物；及
 - 約40重量%至約60重量%之水，其中總重量百分比(重量%)為100%。
13. 如請求項10之聚合物，其中該縮合物進一步包含：
 - 約0.5重量%至約15重量%之獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物，其中總重量百分比(重量%)為100%。
14. 如請求項1之聚合物，其中該雙酚鍋底殘留物係衍生自雙酚A製程，該雙酚鍋底殘留物係衍生自雙酚F製程，及其組合。
15. 一種聚合物組合物，其包含以下之混合物：

來自第一縮合物之第一聚合物，該第一縮合物包含：

第一醛；

雙酚鍋底殘留物之單相組合物；及

視情況選用之獨立於雙酚鍋底殘留物之第一酚系化合物；

及

來自第二縮合物之第二聚合物，該第二縮合物包含：

獨立於雙酚鍋底殘留物之第二酚系化合物；

第二醛；及

木質素磺酸鹽化合物。

16. 如請求項15之聚合物，其中該第一聚合物及第二聚合物係呈約10:90至約50:50之重量比。

17. 一種製造聚合物之方法，該方法包括：

將醛及木質素磺酸鹽化合物混合以產生出反應產物；

添加雙酚鍋底殘留物至該反應產物；及

將該反應產物及該等雙酚鍋底殘留物混合並反應。

18. 如請求項17之方法，其進一步包括添加獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物、觸媒、或其組合、及該醛及該木質素磺酸鹽化合物。

19. 如請求項17之方法，其中該等雙酚鍋底殘留物係衍生自雙酚A製程，該等雙酚鍋底殘留物係衍生自雙酚F製程，及其組合。

20. 一種製造聚合物之方法，該方法包括：

使醛、木質素磺酸鹽化合物、雙酚鍋底殘留物混合並反應以產生出反應產物。

21. 如請求項20之方法，其進一步包括添加獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物，添加觸媒、或其組合以形成該反應產物。

22. 如請求項21之方法，其中該觸媒為可溶酚醛樹脂型觸媒或酚醛

清漆型觸媒。

23. 一種聚合物，其包括以下之混合及反應之產物：
醛、木質素磺酸鹽化合物、及觸媒之反應產物；及
雙酚鍋底殘留物。
24. 如請求項23之聚合物，其進一步包括添加獨立於雙酚鍋底殘留物之酚系化合物、及該醛及該木質素磺酸鹽化合物。
25. 如請求項23之聚合物，其中該觸媒為可溶酚醛樹脂型觸媒或酚醛清漆型觸媒。
26. 如請求項23之聚合物，其中該等雙酚鍋底殘留物係衍生自雙酚A製程，該等雙酚鍋底殘留物係衍生自雙酚F製程，及其組合。
27. 一種經聚合物浸漬產品，其包括：
基板；及
有效量之如請求項1、15、或23之聚合物；
其中該基板係經該聚合物浸漬。