



(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 201326268 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：100149455

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 29 日

(51)Int. Cl.：

C08G8/04 (2006.01)

C08L61/06 (2006.01)

C08J7/00 (2006.01)

(71)申請人：財團法人工業技術研究院 (中華民國) INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE (TW)

新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號

(72)發明人：曾益民 TSENG, I MIN (TW)；徐聞全 HSU, WEN CHUAN (TW)；李文昭 LEE, WEN JAU (TW)

(74)代理人：洪澄文；顏錦順

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：29 項 圖式數：3 共 33 頁

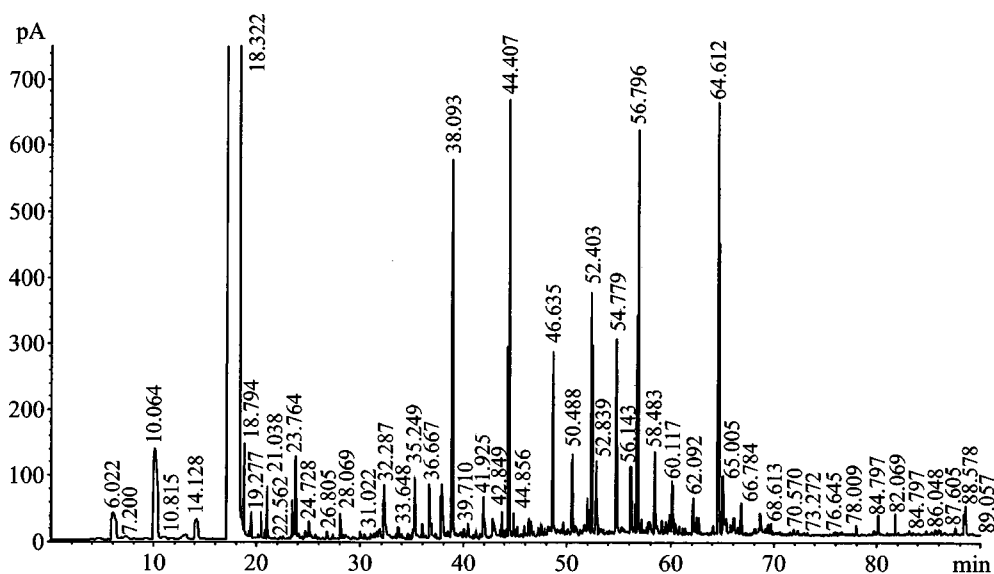
(54)名稱

從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法及由該酚醛樹脂所製備之樹脂材料

METHOD FOR PREPARING PHENOL-FORMALDEHYDE RESINS FROM BIOMASS PYROLYSIS OIL AND RESIN MATERIALS PREPARED FROM THE PHENOL-FORMALDEHYDE RESINS

(57)摘要

本發明提供一種從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，包括下列步驟：對一生質物熱裂解油進行萃取，以萃取出一第一酚類化合物；以及於一醛類、一醇類與一鹼性觸媒存在下，對該第一酚類化合物進行聚合，以形成一酚醛樹脂溶液。本發明另提供一種由該酚醛樹脂所製備之樹脂材料。



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：(00149455) C08G 8/04 (2006.01)

※申請日：(00.12.29) ※IPC 分類：C08L 61/06 (2006.01)
C08J 7/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法及由該酚醛樹脂所製備之樹脂材料 /Method for preparing phenol-formaldehyde resins from biomass pyrolysis oil and resin materials prepared from the phenol-formaldehyde resins

二、中文發明摘要：

本發明提供一種從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，包括下列步驟：對一生質物熱裂解油進行萃取，以萃取出一第一酚類化合物；以及於一醛類、一醇類與一鹼性觸媒存在下，對該第一酚類化合物進行聚合，以形成一酚醛樹脂溶液。本發明另提供一種由該酚醛樹脂所製備之樹脂材料。

三、英文發明摘要：

A method for preparing a phenol-formaldehyde resin from biomass pyrolysis oil is provided. The method includes extracting a biomass pyrolysis oil to obtain a first phenolic compound, and polymerizing the first phenolic compound to form a phenol-formaldehyde resin solution under an aldehyde, an alcohol and an alkaline catalyst. The

invention also provides a resin material prepared from the phenol-formaldehyde resin.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種酚醛樹脂之製備方法，特別是有關於一種由生質物熱裂解油(biomass pyrolysis oil)製備酚醛樹脂之方法。

【先前技術】

由於石油蓄儲量有限，且加工使用過程大量排放二氧化碳(CO₂)溫室氣體，造成全球氣候暖化，並危及人類未來之生存環境。因此，尋找石油替代資源為目前世界各國所共同關切之課題。歐美等先進國家均加強研發以再生性資源取代化石原料，並籌思規範未來石化加工產品中必須含有相當比例之再生性材料，如此顯示有迫切開發再生性材料及建立相關加工技術的需要，以維繫未來相關產業之持續發展。

木質纖維素是天然高分子，具可再生特性，主要由碳、氫、氧所構成，其中之木質素是自然界唯一能提供可再生酚類化合物(phenolic compound)或芳香基化合物的非化石資源。纖維素經熱裂解則產生以左旋葡聚糖為主的生成物。對木質纖維素進行快速熱裂解處理及化學處理，均是有效地將其由固態轉化成液態之方法，並藉以取得可利用之酚類化合物。

在酚類化合物利用方面，酚醛樹脂(phenol-formaldehyde resin)為最早被開應用之合成樹脂，其加工產品領域涵蓋膠合劑、塗料、成型材料、電子基板、

絕緣材、隔熱材等諸多領域，而其硬化樹脂經進一步碳化處理後可應用於特殊機能性之碳材料。

因此，若能有效利用木質纖維素，一方面可解決農林廢棄物及木質素廢棄物之處置問題，另方面亦可提供可再生的化石替代材料。

【發明內容】

本發明之一實施例，提供一種從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，包括下列步驟：對一生質物熱裂解油(biomass pyrolysis oil)進行萃取，以萃取出一第一酚類化合物(phenolic compound)；以及於一醛類、一醇類與一鹼性觸媒存在下，對該第一酚類化合物進行聚合，以形成一酚醛樹脂(phenol-formaldehyde resin)溶液。

本發明更包括對該酚醛樹脂溶液進行稀釋，以形成一酚醛樹脂稀釋液。

本發明之一實施例，提供一種樹脂材料，包括：一基材，由上述所製備之酚醛樹脂稀釋液所含浸。

為讓本發明之上述目的、特徵及優點能更明顯易懂，下文特舉一較佳實施例，作詳細說明如下：

【實施方式】

本發明之一實施例，提供一種從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，包括下列步驟。首先，對一生質物熱裂解油(biomass pyrolysis oil)進行萃取，以萃取出一第一酚類

化合物(phenolic compound)。之後，於一醛類、一醇類與一鹼性觸媒存在下，對第一酚類化合物進行聚合，以形成一酚醛樹脂(phenol-formaldehyde resin)溶液。

上述生質物熱裂解油(biomass pyrolysis oil)是由一生質物(biomass)經熱裂解所獲得。上述生質物可包括針葉木(例如柳杉木)、闊葉木、草類或木質素等。

上述由生質物熱裂解油所萃取出之第一酚類化合物(phenolic compound)可包括酚(phenol)、2-甲酚(2-cresol)、4-甲酚(4-cresol)、3-甲酚(3-cresol)、鄰甲氧基酚(guaiacol)、2,6-二甲基酚(2,6-dimethyl phenol)、2,4-二甲基酚(2,4-dimethyl phenol)、4-乙基酚(4-ethyl phenol)、m-乙基酚(m-ethyl phenol)、2-甲氧基-4-甲基酚(2-methoxy-4-methyl phenol)、1,2-苯二酚(1,2-benzenediol)、3,4-二甲基酚(3,4-xyleneol)、4-乙基-m-甲酚(4-ethyl-m-cresol)、3-甲氧基鄰苯二酚(3-methoxy catechol)、3-甲基鄰苯二酚(3-methyl pyrocatechol)、1,4-苯二酚(1,4-benzenediol)、4-乙基鄰甲氧基酚(4-ethyl guaiacol)、4-甲基鄰苯二酚(4-methyl catechol)、4-乙烯基-2-甲氧基酚(4-vinyl-2-methoxy phenol)、2-甲基-1,4-苯二酚(2-methyl-1,4-benzenediol)、2,6-二甲氧基酚(2,6-dimethoxy phenol)、2-甲氧基-4-丙基酚(2-methoxy-4-propyl phenol)、對丙烯基鄰甲氧基苯酚(isoeugenol)、2-甲氧基-4-丙基酚(2-methoxy-4-propyl phenol)、2,6-二甲氧基-4-烯丙基酚(2,6-dimethoxy-4-allyl phenol)、3-烯丙基-6-甲氧基酚(3-allyl-6-methoxy phenol)或其類似物或組合。

本發明以一萃取劑對生質物熱裂解油 (biomass pyrolysis oil) 進行萃取。

在一實施例中，上述由生質物熱裂解油所萃取出之第一酚類化合物亦可作為一萃取劑，對生質物熱裂解油進行萃取。

在一實施例中，萃取劑可包括一溶劑，例如乙酸乙酯 (ethyl acetate)、乙酸丙酯 (propyl acetate)、乙酸丁酯 (butyl acetate)、甲基異丙基酮 (methyl isopropyl ketone, MIPK)、甲基異丁基酮 (methyl isobutyl ketone, MIBK)、甲基異戊基酮 (methyl i-amyl ketone, MIAK)、二乙基酮 (ethyl ethyl ketone, EEK) 或甲苯 (toluene)。上述溶劑與生質物熱裂解油之重量比大體介於 0.1:1~1:1。

在一實施例中，於第一酚類化合物之聚合步驟中，所添加之醛類可包括甲醛 (formaldehyde)、羥基乙醛 (glycolaldehyde)、丙醛 (propanal)、間羥基苯甲醛 (m-hydroxybenzaldehyde)、3-甲氧基-4-羥基苯甲醛 (vanillin)、2,3-二羥基苯甲醛 (2,3-dihydroxy benzaldehyde)、m-羥基苯甲醛 (m-hydroxy benzaldehyde) 或 5-甲基呋喃醛 (5-methyl-2-furfural)。上述醛類與第一酚類化合物之重量比大體介於 0.1:1~1:1 或大體介於 0.3:1~0.8:1。所添加之醇類可包括乙醇、甲醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、正戊醇、正己醇或叔丁醇，其與第一酚類化合物之重量比大體介於 0.1:1~10:1。此外，所添加之鹼性觸媒可包括氨水、三乙基胺水溶液、三乙基二胺水溶液、氫氧化鈉水溶液、氫氧化鉀水溶液或氫氧化鋇水溶液。

在一些實施例中，於上述醛類、醇類與鹼性觸媒存在下，可更包括添加一第三酚類化合物，以對第一酚類化合物進行聚合。上述於第一酚類化合物聚合步驟中所添加之第三酚類化合物可包括酚(phenol)、2-甲酚(2-cresol)、4-甲酚(4-cresol)、3-甲酚(3-cresol)、鄰甲氧基酚(guaiacol)、2,6-二甲基酚(2,6-dimethyl phenol)、2,4-二甲基酚(2,4-dimethyl phenol)、4-乙基酚(4-ethyl phenol)、m-乙基酚(m-ethyl phenol)、2-甲氧基-4-甲基酚(2-methoxy-4-methyl phenol)、1,2-苯二酚(1,2-benzenediol)、3,4-二甲基酚(3,4-xyleneol)、4-乙基-m-甲酚(4-ethyl-m-cresol)、3-甲氧基鄰苯二酚(3-methoxy catechol)、3-甲基鄰苯二酚(3-methyl pyrocatechol)、1,4-苯二酚(1,4-benzenediol)、4-乙基鄰甲氧基酚(4-ethyl guaiacol)、4-甲基鄰苯二酚(4-methyl catechol)、4-乙烯基-2-甲氧基酚(4-vinyl-2-methoxy phenol)、2-甲基-1,4-苯二酚(2-methyl-1,4-benzenediol)、2,6-二甲氧基酚(2,6-dimethoxy phenol)、2-甲氧基-4-丙基酚(2-methoxy-4-propyl phenol)、對丙烯基鄰甲氧基苯酚(isoeugenol)、2-甲氧基-4-丙基酚(2-methoxy-4-propyl phenol)、2,6-二甲氧基-4-烯丙基酚(2,6-dimethoxy-4-allyl phenol)、3-烯丙基-6-甲氧基酚(3-allyl-6-methoxy phenol)或其類似物或組合，其與第一酚類化合物之重量比大體介於0.5:1~2:1。

在另一實施例中，除溶劑外，萃取劑可更包括一第二酚類化合物，例如酚(phenol)、2-甲酚(2-cresol)、4-甲酚(4-cresol)、3-甲酚(3-cresol)、鄰甲氧基酚(guaiacol)、2,6-

二甲基酚(2,6-dimethyl phenol)、2,4-二甲基酚(2,4-dimethyl phenol)、4-乙基酚(4-ethyl phenol)、m-乙基酚(m-ethyl phenol)、2-甲氧基-4-甲基酚(2-methoxy-4-methyl phenol)、1,2-苯二酚(1,2-benzenediol)、3,4-二甲基酚(3,4-xyleneol)、4-乙基-m-甲酚(4-ethyl-m-cresol)、3-甲氧基鄰苯二酚(3-methoxy catechol)、3-甲基鄰苯二酚(3-methyl pyrocatechol)、1,4-苯二酚(1,4-benzenediol)、4-乙基鄰甲氧基酚(4-ethyl guaiacol)、4-甲基鄰苯二酚(4-methyl catechol)、4-乙烯基-2-甲氧基酚(4-vinyl-2-methoxy phenol)、2-甲基-1,4-苯二酚(2-methyl-1,4-benzenediol)、2,6-二甲氧基酚(2,6-dimethoxy phenol)、2-甲氧基-4-丙基酚(2-methoxy-4-propyl phenol)、對丙烯基鄰甲氧基苯酚(isoeugenol)、2-甲氧基-4-丙基酚(2-methoxy-4-propyl phenol)、2,6-二甲氧基-4-烯丙基酚(2,6-dimethoxy-4-allyl phenol)、3-烯丙基-6-甲氧基酚(3-allyl-6-methoxy phenol)或其類似物或組合。上述第二酚類化合物與生質物熱裂解油之重量比大體介於 0.1:1~1:1 或大體介於 0.1:1~0.5:1。

在另一實施例中，於萃取劑包含上述第二酚類化合物以及上述醛類、醇類與鹼性觸媒存在之情況下，可更包括添加一第四酚類化合物，以對第一酚類化合物進行聚合。上述於第一酚類化合物聚合步驟中所添加之第四酚類化合物可包括酚(phenol)、2-甲酚(2-cresol)、4-甲酚(4-cresol)、3-甲酚(3-cresol)、鄰甲氧基酚(guaiacol)、2,6-二甲基酚(2,6-dimethyl phenol)、2,4-二甲基酚(2,4-dimethyl phenol)、4-乙基酚(4-ethyl phenol)、m-乙基酚(m-ethyl phenol)、2-甲

氧基-4-甲基酚(2-methoxy-4-methyl phenol)、1,2-苯二酚(1,2-benzenediol)、3,4-二甲基酚(3,4-xyleneol)、4-乙基-m-甲酚(4-ethyl-m-cresol)、3-甲氧基鄰苯二酚(3-methoxy catechol)、3-甲基鄰苯二酚(3-methyl pyrocatechol)、1,4-苯二酚(1,4-benzenediol)、4-乙基鄰甲氧基酚(4-ethyl guaiacol)、4-甲基鄰苯二酚(4-methyl catechol)、4-乙烯基-2-甲氧基酚(4-vinyl-2-methoxy phenol)、2-甲基-1,4-苯二酚(2-methyl-1,4-benzenediol)、2,6-二甲氧基酚(2,6-dimethoxy phenol)、2-甲氧基-4-丙基酚(2-methoxy-4-propyl phenol)、對丙烯基鄰甲氧基苯酚(isoeugenol)、2-甲氧基-4-丙基酚(2-methoxy-4-propyl phenol)、2,6-二甲氧基-4-烯丙基酚(2,6-dimethoxy-4-allyl phenol)、3-烯丙基-6-甲氧基酚(3-allyl-6-methoxy phenol)或其類似物或組合，其與生質物熱裂解油之重量比大體介於 0.1:1~0.5:1。在一實施例中，第四酚類化合物與第一酚類化合物相同，且第四酚類化合物與第一酚類化合物之重量比大體介於 0.1:1~0.5:1。

本發明更包括對上述酚醛樹脂溶液進行稀釋，以形成一酚醛樹脂稀釋液。在一實施例中，可以一醇類對酚醛樹脂溶液進行稀釋，例如以乙醇、甲醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、正戊醇、正己醇或叔丁醇對酚醛樹脂溶液進行稀釋。上述醇類與酚醛樹脂溶液之重量比大體介於 0.1:1~10:1。本發明更包括以上述酚醛樹脂稀釋液含浸一基材(matrix)，以形成一樹脂含浸材料(resin impregnated material)。上述基材可包括木質纖維素粉(例如木粉或竹粉)、紙類(例如牛皮紙)或織物(例如布)。在一實施例中，

例如以酚醛樹脂稀釋液含浸一木粉，以形成一樹脂含浸木粉材料。

本發明更包括對一樹脂含浸材料進行熱壓合，以形成一樹脂成型材料。在一實施例中，例如對一樹脂含浸木粉材料進行熱壓合，以形成一電木成型材料。

本發明之一實施例，提供一種樹脂材料，包括：一基材，由上述所製備之酚醛樹脂稀釋液所含浸。

上述基材可包括木質纖維素粉(例如木粉或竹粉)、紙類(例如牛皮紙)或織物(例如布)。

本發明以生質物熱裂解油(biomass pyrolysis oil)製成例如電木成型材料(bakelite molding material)的樹脂成型材料，揭示一種以生質物熱裂解油製備酚醛樹脂成型材料之方法。

【實施例 1】

本發明樹脂成型材料之製備 I

首先，取 525 克的柳杉木熱裂解油加入 420 克的乙酸乙酯作萃取。上述混合液先過濾，所得濾液以分液漏斗靜置分相。接著，取溶劑相 581 克加入 418 克的水進行水洗。經靜置分相後，取疏水相 470 克，加入 471 克、5%的碳酸氫鈉，以調整其 pH 至大於 7.3。上述中和溶液經靜置分相，取疏水相以旋轉蒸發器進行蒸發，得酚類化合物樣品。取酚類化合物樣品加入 3 倍的 MIBK 進行稀釋，並以 GC 分析其組成。GC 分析條件及分析所得之酚類化合物樣品組成如下：

GC 分析條件：

Agilent 7890A

管柱：DB-5ms (60m×250μm×1μm)

注射溫度：280°C

管柱流速：He, 2mL/min

注射分流比：無分流

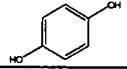
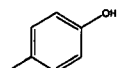
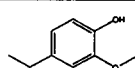
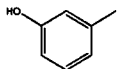
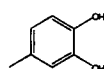
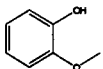
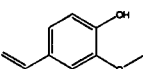
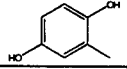
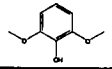
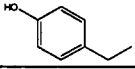
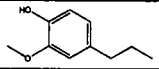
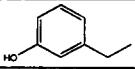
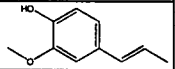
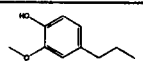
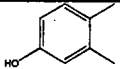
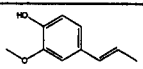
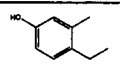
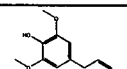
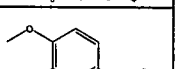
注射體積：0.1μL

加熱流程：40°C (5min)→增溫 3°C/min→280°C (5min)

經上述分析所得之酚類化合物樣品組成包括酚 (phenol)、2-甲酚 (2-cresol)、4-甲酚 (4-cresol)、3-甲酚 (3-cresol)、鄰甲氧基酚 (guaiacol)、2,6-二甲基酚 (2,6-dimethyl phenol)、2,4-二甲基酚 (2,4-dimethyl phenol)、4-乙基酚 (4-ethyl phenol)、m-乙基酚 (m-ethyl phenol)、2-甲氧基-4-甲基酚 (2-methoxy-4-methyl phenol)、3,4-二甲基酚 (3,4-xyleneol)、4-乙基-m-甲酚 (4-ethyl-m-cresol)、3-甲氧基鄰苯二酚 (3-methoxy catechol)、3-甲基鄰苯二酚 (3-methyl pyrocatechol)、1,4-苯二酚 (1,4-benzenediol)、4-乙基鄰甲氧基酚 (4-ethyl guaiacol)、4-甲基鄰苯二酚 (4-methyl catechol)、4-乙烯基-2-甲氧基酚 (4-vinyl-2-methoxy phenol)、2-甲基-1,4-苯二酚 (2-methyl-1,4-benzenediol)、2,6-二甲氧基酚 (2,6-dimethoxy phenol)、2-甲氧基-4-丙基酚 (2-methoxy-4-propyl phenol)、對丙烯基鄰甲氧基苯酚 (isoeugenol)、2-甲氧基-4-丙基酚 (2-methoxy-4-propyl phenol)、2,6-二甲氧基-4-烯丙基酚 (2,6-dimethoxy-4-allyl phenol) 與 3-烯丙基-6-甲氧基酚 (3-allyl-6-methoxy

phenol)，其 GC 分析圖譜如第 1 圖所示，可同時對照表 1 內容。

表 1

置留時間	化學名稱	結構式	置留時間	化學名稱	結構式
32.29	phenol		47.54	3-methylpyrocatechol	
36.67	2-cresol		47.86	1,4-benzenediol	
37.85	4-cresol		48.19	4-ethylguaiaicol	
38.50	3-cresol		48.63	4-methyl catechol	
38.89	guaiaicol		50.49	4-vinyl-2-methoxy-phenol	
39.29	2,6-dimethyl-phenol		50.75	2-methyl-1,4-benzenediol	
41.92	2,4-dimethyl-phenol		52.05	2,6-dimethoxyphenol	
43.53	4-ethylphenol		52.40	2-methoxy-4-propyl-phenol	
43.93	m-ethylphenol		54.78	Isoeugenol	
44.40	1,2-benzenediol		56.79	2-methoxy-4-propyl-phenol	
44.85	3,4-xlenol		57.13	Trans-Isoeugenol	
45.93	4-ethyl-m-cresol		66.78	2,6-dimethoxy-4-allylphenol	
46.71	3-methoxycatechol		68.09	3-allyl-6-methoxyphenol	

將 47 克的酚類化合物樣品、130 克的福馬林、47 克的酚以及 30ml 的乙醇混合於一反應瓶中並加熱。福馬林 (formalin)是甲醛含量為 37wt%的水溶液。將 10ml 的氨水加入上述反應瓶中，控溫 80℃，反應 1 小時。之後，冷卻降溫至室溫，並取下反應瓶靜置分層。取出下層酚醛樹脂 (PF)溶液 165 克，並將該層溶液以 231 克的乙醇稀釋調配，

合計得到含浸用酚醛樹脂(PF)溶液 396 克。

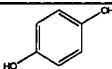
接著，稱量 100 克的木粉，並將其倒入上述含浸用酚醛樹脂(PF)溶液 175 克，含浸 24 小時後烘乾，以粉碎機粉碎烘乾的樹脂含浸木粉。接著，以油壓成型機(180℃)進行壓片，以形成樹脂成型材料(電木成型材料)，測其試片之內聚強度(internal bonding strength)為 $41.1\pm2.9\text{kg}_f/\text{cm}^2$ 。

【實施例 2】

本發明樹脂成型材料之製備 II

首先，取 479 克的柳杉木熱裂解油加入 48 克的乙酸乙酯及 105 克的酚(柳杉木熱裂解油/乙酸乙酯=1/0.1，生質物熱裂解油/酚=1/0.22)進行萃取，萃取混合液過濾後，所得濾液以分液漏斗靜置分層。接著，取溶劑相 435.5 克加入 357.34 克的水進行水洗。經靜置分相後，取疏水相 309 克加入 412 克、5%的碳酸氫鈉，以調整其 pH 至大於 7.3。上述中和溶液經靜置分相，取疏水相以旋轉蒸發器進行蒸發，得酚類化合物樣品。取酚類化合物樣品加入 3 倍的 MIBK 進行稀釋，並以 GC 分析其組成。GC 分析條件同實施例 1，其 GC 分析所得之組成份分佈圖譜如第 2 圖所示，可同時對照表 2 內容。

表 2

置留時間	化學名稱	結構式	置留時間	化學名稱	結構式
32.56	phenol		47.43	3-methylpyrocatechol	
36.57	2-cresol		47.75	1,4-benzenediol	

置留時間	化學名稱	結構式	置留時間	化學名稱	結構式
37.76	4-cresol		48.08	4-ethylguaiaicol	
38.43	3-cresol		48.51	4-methyl catechol	
38.78	guaiaicol		50.37	4-vinyl-2-methoxy-phenol	
41.82	2,4-dimethyl-phenol		50.64	2-methyl-1,4-benzenediol	
42.75	2,4-dimethyl-phenol		51.93	2,6-dimethoxyphenol	
43.60	4-ethylphenol		52.27	2-methoxy-4-propyl-phenol	
43.82	m-ethylphenol		54.64	Isoeugenol	
44.27	1,2-benzenediol		56.64	2-methoxy-4-propyl-phenol	
44.74	3,4-xlenol		57.02	Trans-Isoeugenol	
45.82	4-ethyl-m-cresol		66.66	2,6-dimethoxy-4-allylphenol	
46.59	3-methoxycatechol		67.97	3-allyl-6-methoxyphenol	

將 141 克的酚類化合物樣品、195 克的福馬林以及 45ml 的乙醇混合於一反應瓶中並加熱，將 15ml 的氨水加入上述反應瓶中，控溫 80℃，反應 1 小時。之後，冷卻降溫至室溫，並取下反應瓶靜置分層。取出下層酚醛樹脂(PF)溶液 165 克，並將該層溶液以 231 克的乙醇調配成含浸用酚醛樹脂(PF)溶液。

接著，稱量 100 克的木粉，並將其倒入上述含浸用酚醛樹脂(PF)溶液 175 克，含浸 24 小時後烘乾，以粉碎機粉碎烘乾的樹脂含浸木粉。接著，樹脂含浸木粉以油壓成型機(180℃)進行壓片，以形成樹脂成型材料(電木成型材料)，測其試片之內聚強度為 39.7±2.8kg_f/cm²。

【比較實施例 1】**習知樹脂成型材料之製備 I**

將 94 克的酚與 130 克的福馬林混合於一反應瓶中並加熱，將 10ml 的氨水加入上述反應瓶中，控溫 80℃，反應 1 小時。之後，冷卻降溫至室溫，並取下反應瓶靜置分層。取出下層酚醛樹脂(PF)溶液 165 克，並將該層溶液以 231 克的乙醇調配成含浸用酚醛樹脂(PF)溶液。

接著，稱量 100 克的木粉，並將其倒入上述含浸用酚醛樹脂(PF)溶液 175 克，含浸 24 小時。烘乾後，以粉碎機粉碎烘乾的樹脂含浸木粉。接著，樹脂含浸木粉以油壓成型機(180℃)進行壓片，以形成樹脂成型材料(電木成型材料)，測其試片之內聚強度為 $30.7 \pm 5.9 \text{ kgf/cm}^2$ 。

【比較實施例 2】**習知樹脂成型材料之製備 II**

將 94 克的酚、30ml 的乙醇以及 130 克的福馬林混合於一反應瓶中並加熱，將 10ml 的氨水加入上述反應瓶中，控溫 80℃，反應 1 小時。之後，冷卻降溫至室溫，並取下反應瓶靜置，然，無法分層，無法進一步調配成含浸用酚醛樹脂(PF)溶液。

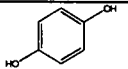
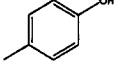
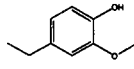
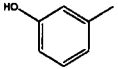
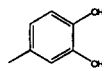
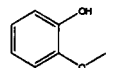
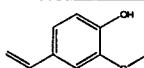
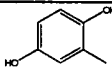
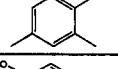
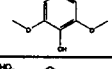
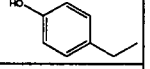
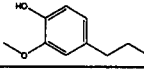
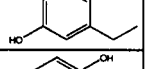
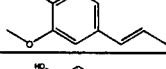
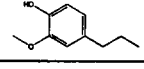
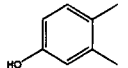
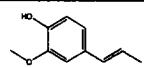
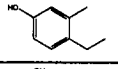
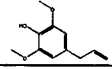
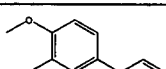
【比較實施例 3】**習知樹脂成型材料之製備 III**

首先，取 519 克的乙酸乙酯加入 519 克的柳杉木熱裂解油(柳杉木熱裂解油/乙酸乙酯=1/1)進行萃取，萃取混合

液過濾後，所得濾液以分液漏斗靜置分層。接著，取溶劑相 709 克加入 509 克的水進行水洗。

經靜置分相後，取疏水相 636 克加入 713 克、5%的碳酸氫鈉，以調整其 pH 至大於 7.3。上述中和溶液經靜置分相，取疏水相以旋轉蒸發器進行蒸發，得酚類化合物樣品。取酚類化合物樣品加入 3 倍的 MIBK 進行稀釋，並以 GC 分析其組成。GC 分析條件同實施例 1，其 GC 分析所得之組成份分佈圖譜如第 3 圖所示，可同時對照表 3 內容。

表 3

置留時間	化學名稱	結構式	置留時間	化學名稱	結構式
32.28	phenol		47.53	3-methylpyrocatechol	
36.66	2-cresol		47.85	1,4-benzenediol	
37.85	4-cresol		48.20	4-ethylguaiaicol	
38.50	3-cresol		48.63	4-methyl catechol	
38.89	guaiaicol		50.48	4-vinyl-2-methoxy-phenol	
39.29	2,6-dimethyl-phenol		50.75	2-methyl-1,4-benzenediol	
41.92	2,4-dimethyl-phenol		52.05	2,6-dimethoxyphenol	
43.52	4-ethylphenol		52.40	2-methoxy-4-propyl-phenol	
43.93	m-ethylphenol		54.77	Isoeugenol	
44.40	1,2-benzenediol		56.79	2-methoxy-4-propyl-phenol	
44.85	3,4-xylenol		57.13	Trans-Isoeugenol	
45.93	4-ethyl-m-cresol		66.78	2,6-dimethoxy-4-allylphenol	
46.53	3-methoxycatechol		68.09	3-allyl-6-methoxyphenol	

將 94 克的酚類化合物樣品、130 克的福馬林以及 21 克的酚混合於一反應瓶中並加熱，將 10ml 的氨水加入上述反應瓶中，溫控 80℃，反應 1 小時。之後，冷卻降溫至室溫，並取下反應瓶靜置分層。取出下層酚醛樹脂(PF)溶液 165 克，然，該層溶液呈膠化態樣，無法以乙醇調配成含浸用酚醛樹脂(PF)溶液，故，無法製備成樹脂含浸成型材料。

【實施例 3】

本發明萃取液中之反應性酚含量(萃取劑為乙酸乙酯)

測試反應性酚含量之標準方法乃在酚類物質樣品水溶液中加入福馬林，並於強酸環境下使酚類物質與甲醛進行聚縮合反應，形成高分子化之固體狀物質而析出。最終產物放置於 103±2℃之烘箱中乾燥至恒重。最後，由取樣之樣品重及最終之乾燥物重計算出反應性酚含量。

柳杉木熱裂解油原液經靜置相分離，取油相測試反應性酚含量為 58%。

柳杉木熱裂解油分離酚類化合物的程序同實施例 1，包含萃取、水洗、中和及蒸發。萃取劑為乙酸乙酯，柳杉木熱裂解油:萃取劑=1:1(w/w)。經萃取、水洗、中和及蒸發後，所得到之酚類化合物其反應性酚含量為 86%。

【實施例 4】

本發明萃取液中之反應性酚含量(萃取劑為酚及乙酸乙酯)

本實施例以柳杉木熱裂解油分離酚類化合物的程序同

實施例 2，萃取劑由酚(phenol)及乙酸乙酯調配而成，柳杉木熱裂解油:酚=1:0.22(w/w)，柳杉木熱裂解油:乙酸乙酯=1:0.1(w/w)。經萃取、水洗、中和及蒸發後，所得到之酚類化合物其反應性酚含量大於 99%。

所揭露之實施例以新穎之萃取劑自生質物熱裂解油中萃取出具有高反應性之酚類化合物(phenolic compounds)，此具有高反應性之酚類化合物以新穎之合成方法在鹼性觸媒 (alkaline catalyst) 存在下合成酚醛樹脂 (phenol-formaldehyde resin)，所合成之樹脂可應用於例如含浸木粉，並進一步將此樹脂含浸木粉透過熱壓合製作成電木成型材料。

所揭露之實施例所使用之生質物熱裂解油(biomass pyrolysis oil)係以農林廢棄物，或造紙黑液廢棄物，或木質素等生質物(biomass)經快速熱裂解(fast pyrolysis)而得。以酚類化合物與少量溶劑調配成萃取劑，此萃取劑對於酚類化合物的溶解度高，因此，易於萃取出酚類化合物，而調配用溶劑之用量僅為生質物熱裂解油之 10%。因此，新穎之萃取劑可大幅度降低有機萃取溶劑之使用量、原料成本及回收成本，而分離所得之具有高反應性的酚類化合物有利於合成樹脂。此外，利用新穎之合成方法(例如添加醇類)，可調整酚類化合物之流動性(例如黏度)及反應性，有效控制反應條件致順利合成樹脂膠液，並含浸例如木粉等材料製成電木成型材料。

所揭露之實施例可提升農林廢棄物及造紙黑液廢棄物

及木質素之再利用價值，是一種取自天然植物廢棄物為原料的可再生(renewable)生質樹脂材料，降低了對化石原料的依賴，減少二氧化碳排放，減緩地球暖化，是一種可永續供應的綠色化學材料(green chemical)。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此項技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係根據本發明之一實施例，經萃取所得之酚類化合物樣品之 GC 分析圖譜。

第 2 圖係根據本發明之一實施例，經萃取所得之酚類化合物樣品之 GC 分析圖譜。

第 3 圖為習知經萃取所得之酚類化合物樣品之 GC 分析圖譜。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1.一種從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，包括下列步驟：

對一生質物熱裂解油(biomass pyrolysis oil)進行萃取，以萃取出一第一酚類化合物(phenolic compound)；以及於一醛類、一醇類與一鹼性觸媒存在下，對該第一酚類化合物進行聚合，以形成一酚醛樹脂(phenol-formaldehyde resin)溶液。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，其中該生質物熱裂解油係由一生質物經熱裂解所獲得，其中該生質物包括針葉木、闊葉木、草類或木質素。

3.如申請專利範圍第 1 項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，其中該第一酚類化合物包括酚(phenol)、2-甲酚(2-cresol)、4-甲酚(4-cresol)、3-甲酚(3-cresol)、鄰甲氧基酚(guaiacol)、2,6-二甲基酚(2,6-dimethyl phenol)、2,4-二甲基酚(2,4-dimethyl phenol)、4-乙基酚(4-ethyl phenol)、m-乙基酚(m-ethyl phenol)、2-甲氧基-4-甲基酚(2-methoxy-4-methyl phenol)、1,2-苯二酚(1,2-benzenediol)、3,4-二甲基酚(3,4-xyleneol)、4-乙基-m-甲酚(4-ethyl-m-cresol)、3-甲氧基鄰苯二酚(3-methoxy catechol)、3-甲基鄰苯二酚(3-methyl pyrocatechol)、1,4-苯二酚(1,4-benzenediol)、4-乙基鄰甲氧基酚(4-ethyl guaiacol)、4-甲基鄰苯二酚(4-methyl catechol)、4-乙烯基-2-甲氧基酚(4-vinyl-2-methoxy phenol)、2-甲基-1,4-苯二酚

(2-methyl-1,4-benzenediol)、2,6-二甲氧基酚(2,6-dimethoxy phenol)、2-甲氧基-4-丙基酚(2-methoxy-4-propyl phenol)、對丙烯基鄰甲氧基苯酚(isoeugenol)、2-甲氧基-4-丙基酚(2-methoxy-4-propyl phenol)、2,6-二甲氧基-4-烯丙基酚(2,6-dimethoxy-4-allyl phenol)、3-烯丙基-6-甲氧基酚(3-allyl-6-methoxy phenol)或其類似物或組合。

4.如申請專利範圍第 1 項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，其中係以一萃取劑對該生質物熱裂解油進行萃取。

5.如申請專利範圍第 4 項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，其中該萃取劑包括乙酸乙酯(ethyl acetate)、乙酸丙酯(propyl acetate)、乙酸丁酯(butyl acetate)、甲基異丙基酮(methyl isopropyl ketone, MIPK)、甲基異丁基酮(methyl isobutyl ketone, MIBK)、甲基異戊基酮(methyl i-amyl ketone, MIAK)、二乙基酮(ethyl ethyl ketone, EEK)或甲苯(toluene)。

6.如申請專利範圍第 5 項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，其中該萃取劑與該生質物熱裂解油之重量比介於 0.1:1~1:1。

7.如申請專利範圍第 5 項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，其中該萃取劑更包括一第二酚類化合物。

8.如申請專利範圍第 7 項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，其中該第二酚類化合物包括酚(phenol)、2-甲酚(2-cresol)、4-甲酚(4-cresol)、3-甲酚

(3-cresol)、鄰甲氧基酚(guaiacol)、2,6-二甲基酚(2,6-dimethyl phenol)、2,4-二甲基酚(2,4-dimethyl phenol)、4-乙基酚(4-ethyl phenol)、m-乙基酚(m-ethyl phenol)、2-甲氧基-4-甲基酚(2-methoxy-4-methyl phenol)、1,2-苯二酚(1,2-benzenediol)、3,4-二甲基酚(3,4-xyleneol)、4-乙基-m-甲酚(4-ethyl-m-cresol)、3-甲氧基鄰苯二酚(3-methoxy catechol)、3-甲基鄰苯二酚(3-methyl pyrocatechol)、1,4-苯二酚(1,4-benzenediol)、4-乙基鄰甲氧基酚(4-ethyl guaiacol)、4-甲基鄰苯二酚(4-methyl catechol)、4-乙烯基-2-甲氧基酚(4-vinyl-2-methoxy phenol)、2-甲基-1,4-苯二酚(2-methyl-1,4-benzenediol)、2,6-二甲氧基酚(2,6-dimethoxy phenol)、2-甲氧基-4-丙基酚(2-methoxy-4-propyl phenol)、對丙烯基鄰甲氧基苯酚(isoeugenol)、2-甲氧基-4-丙基酚(2-methoxy-4-propyl phenol)、2,6-二甲氧基-4-烯丙基酚(2,6-dimethoxy-4-allyl phenol)、3-烯丙基-6-甲氧基酚(3-allyl-6-methoxy phenol)或其類似物或組合。

9.如申請專利範圍第 7 項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，其中該第二酚類化合物與該生質物熱裂解油之重量比介於 0.1:1~1:1。

10.如申請專利範圍第 1 項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，其中該醛類包括甲醛、羥基乙醛(glycolaldehyde)、丙醛(propanal)、間羥基苯甲醛(m-hydroxybenzaldehyde)、3-甲氧基-4-羥基苯甲醛(vanillin)、2,3-二羥基苯甲醛(2,3-dihydroxy benzaldehyde)、m-羥基苯甲醛(m-hydroxy benzaldehyde)或

5-甲基呋喃醛(5-methyl-2-furfural)。

11.如申請專利範圍第1項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，其中該醛類與該第一酚類化合物之重量比大體介於 0.1:1~1:1。

12.如申請專利範圍第1項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，其中該醇類包括乙醇、甲醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、正戊醇、正己醇或叔丁醇。

13.如申請專利範圍第1項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，其中該醇類與該第一酚類化合物之重量比介於 0.1:1~10:1。

14.如申請專利範圍第1項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，其中該鹼性觸媒包括氨水、三乙基胺水溶液、三乙基二胺水溶液、氫氧化鈉水溶液、氫氧化鉀水溶液或氫氧化鋇水溶液。

15.如申請專利範圍第5項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，於該醛類、該醇類與該鹼性觸媒存在下，更包括添加一第三酚類化合物，以對該第一酚類化合物進行聚合。

16.如申請專利範圍第15項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，其中該第三酚類化合物包括酚(phenol)、2-甲酚(2-cresol)、4-甲酚(4-cresol)、3-甲酚(3-cresol)、鄰甲氧基酚(guaiacol)、2,6-二甲基酚(2,6-dimethyl phenol)、2,4-二甲基酚(2,4-dimethyl phenol)、4-乙基酚(4-ethyl phenol)、m-乙基酚(m-ethyl phenol)、2-甲氧基-4-甲基酚(2-methoxy-4-methyl phenol)、1,2-苯二酚

(1,2-benzenediol)、3,4-二甲基酚(3,4-xyleneol)、4-乙基-m-甲酚(4-ethyl-m-cresol)、3-甲氧基鄰苯二酚(3-methoxy catechol)、3-甲基鄰苯二酚(3-methyl pyrocatechol)、1,4-苯二酚(1,4-benzenediol)、4-乙基鄰甲氧基酚(4-ethyl guaiacol)、4-甲基鄰苯二酚(4-methyl catechol)、4-乙烯基-2-甲氧基酚(4-vinyl-2-methoxy phenol)、2-甲基-1,4-苯二酚(2-methyl-1,4-benzenediol)、2,6-二甲氧基酚(2,6-dimethoxy phenol)、2-甲氧基-4-丙基酚(2-methoxy-4-propyl phenol)、對丙烯基鄰甲氧基苯酚(isoeugenol)、2-甲氧基-4-丙基酚(2-methoxy-4-propyl phenol)、2,6-二甲氧基-4-烯丙基酚(2,6-dimethoxy-4-allyl phenol)、3-烯丙基-6-甲氧基酚(3-allyl-6-methoxy phenol)或其類似物或組合。

17.如申請專利範圍第 15 項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，其中該第三酚類化合物與該第一酚類化合物之重量比介於 0.5:1~2:1。

18.如申請專利範圍第 7 項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，於該醛類、該醇類與該鹼性觸媒存在下，更包括添加一第四酚類化合物，以對該第一酚類化合物進行聚合。

19.如申請專利範圍第 18 項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，其中該第四酚類化合物包括酚(phenol)、2-甲酚(2-cresol)、4-甲酚(4-cresol)、3-甲酚(3-cresol)、鄰甲氧基酚(guaiacol)、2,6-二甲基酚(2,6-dimethyl phenol)、2,4-二甲基酚(2,4-dimethyl phenol)、4-乙基酚(4-ethyl phenol)、m-乙基酚(m-ethyl phenol)、2-甲

氧基-4-甲基酚(2-methoxy-4-methyl phenol)、1,2-苯二酚(1,2-benzenediol)、3,4-二甲基酚(3,4-xyleneol)、4-乙基-m-甲酚(4-ethyl-m-cresol)、3-甲氧基鄰苯二酚(3-methoxy catechol)、3-甲基鄰苯二酚(3-methyl pyrocatechol)、1,4-苯二酚(1,4-benzenediol)、4-乙基鄰甲氧基酚(4-ethyl guaiacol)、4-甲基鄰苯二酚(4-methyl catechol)、4-乙烯基-2-甲氧基酚(4-vinyl-2-methoxy phenol)、2-甲基-1,4-苯二酚(2-methyl-1,4-benzenediol)、2,6-二甲氧基酚(2,6-dimethoxy phenol)、2-甲氧基-4-丙基酚(2-methoxy-4-propyl phenol)、對丙烯基鄰甲氧基苯酚(isoeugenol)、2-甲氧基-4-丙基酚(2-methoxy-4-propyl phenol)、2,6-二甲氧基-4-烯丙基酚(2,6-dimethoxy-4-allyl phenol)、3-烯丙基-6-甲氧基酚(3-allyl-6-methoxy phenol)或其類似物或組合。

20.如申請專利範圍第 18 項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，其中該第四酚類化合物與該生質物熱裂解油之重量比介於 0.1:1~0.5:1。

21.如申請專利範圍第 1 項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，更包括對該酚醛樹脂溶液進行稀釋，以形成一酚醛樹脂稀釋液。

22.如申請專利範圍第 21 項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，其中係以一醇類對該酚醛樹脂溶液進行稀釋。

23.如申請專利範圍第 22 項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，其中該醇類包括乙醇、甲醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、正戊醇、正己醇或叔丁醇。

24.如申請專利範圍第 22 項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，其中該醇類與該酚醛樹脂溶液之重量比介於 0.1:1~10:1。

25.如申請專利範圍第 21 項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，更包括以該酚醛樹脂稀釋液含浸一基材，以形成一樹脂含浸材料。

26.如申請專利範圍第 25 項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，其中該基材包括木質纖維素粉、紙類或織物。

27.如申請專利範圍第 25 項所述之從生質物熱裂解油製備酚醛樹脂之方法，更包括對該樹脂含浸材料進行熱壓合，以形成一樹脂成型材料。

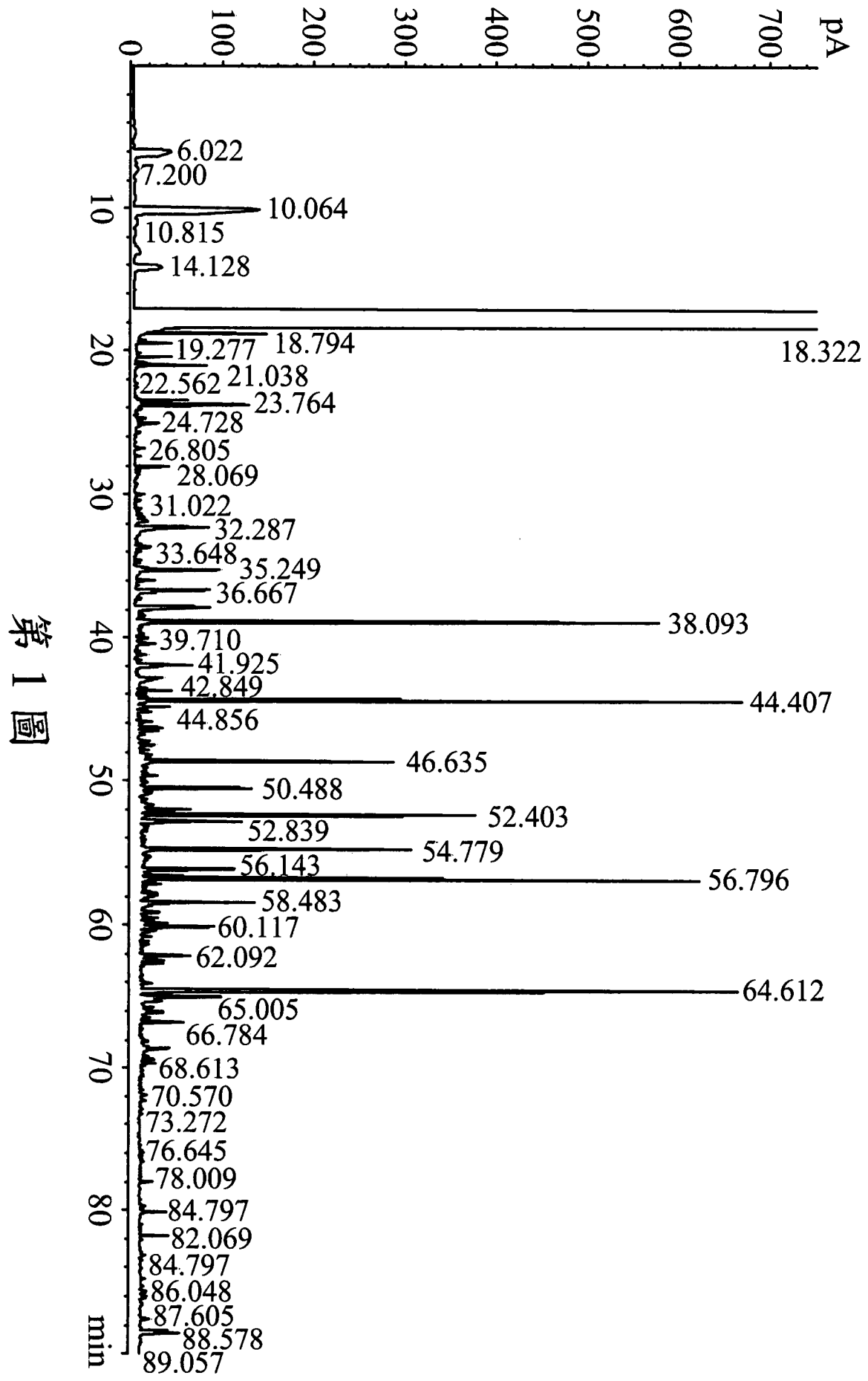
28.一種樹脂材料，包括：

一基材，由如申請專利範圍第 21 項所製備之酚醛樹脂稀釋液所含浸。

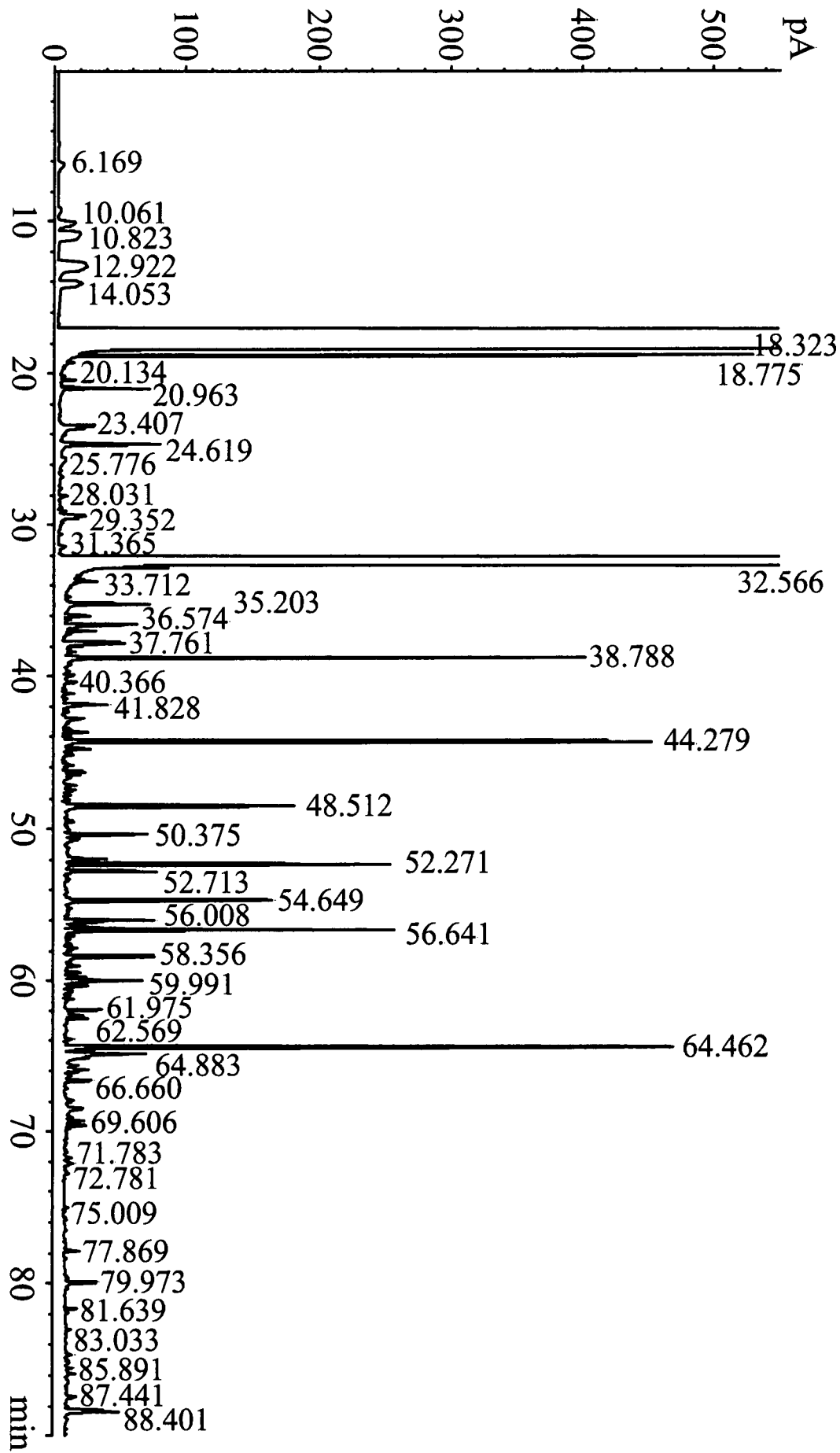
29.如申請專利範圍第 28 項所述之樹脂材料，其中該基材包括木質纖維素粉、紙類、布或織物。

201326268

八、圖式：(如後所示)



第 2 圖



第 3 圖

