[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08G 8/10

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96180130.1

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1126768C

[22] 申请日 1996.12.23 [21] 申请号 96180130.1
[30] 优先权
[32] 1995.12.27 [33] US [31] 60/009,343
[86] 国际申请 PCT/US96/20101 1996.12.23
[87] 国际公布 WO97/24385 英 1997.7.10
[85] 进入国家阶段日期 1998.8.26
[71] 专利权人 博登化学公司
地址 美国俄亥俄州
[72] 发明人 阿瑟·H·格伯
[56] 参考文献
US4302380A 1981.11.24 C08L60/10
US5334675A 1994.08.02 C08G8/28
US5407748A 1995.04.18 B32B15/08
审查员 曹玉荣

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 刘国平

权利要求书 4 页 说明书 46 页

[54] 发明名称 用于酸固化酚醛树脂组合物的反应性稀释剂

[57] 摘要

本发明公开了改性的可酸固化的酚醛树脂组合物和酚醛清漆树脂组合物，所说的组合物用重量大约为 5% ~15% 的至少一种选自下述的反应性稀释剂改性，这些反应性稀释剂包括苄醇、苄醚、乙二醇、1，3－丁二醇、聚羟甲基烷烃的单烯丙基醚或甲基烯丙基醚、甘油的单烯丙基醚、烯丙基或甲基烯丙基缩水甘油醚、N－酰基化芳胺、N－酰基化萘胺、N－取代的芳基磺酰胺和 N－取代的芳胺。这些反应性稀释剂可用来提高酸固化的酚醛树脂的抗冲击性和柔韧性(柔韧性)。本发明特别涉及采用亚磷酸芳酯和苄醇改进可酸固化的酚醛树脂的混合时间的方法，和改性酚醛清漆树脂的方法，以及制备所述组合物及其产品的方法，所说的产品例如柔软的夹丝状导管和层压板，本发明还涉及上述组合物的应用。

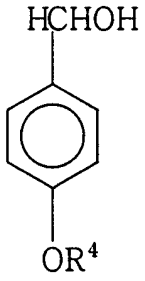
ISSN1008-4274

1、一种酸固化酚醛树脂组合物，它包括：

(a) 可用酸固化的甲阶酚醛树脂；

(b) 以组合物的总重量计为 5~15%的至少一种选自下列类型的添加剂：

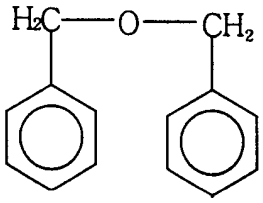
分子式 I 所示的取代苄醇类化合物：



I，

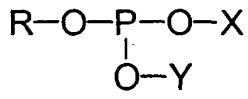
其中 R^4 是含 1~4 个碳原子的烷基；

下式的二苄基醚：



以及 1,3-丁二醇、多羟甲基烷烃的单烯丙基或甲基烯丙基醚、甘油的单烯丙基醚、烯丙基或甲基烯丙基缩水甘油醚、N一酰基化萘胺、N一取代的芳基磺酰胺；和

(c) 固化剂，其是选自亚磷酸芳基酯、酸的伯胺盐、酸的仲胺盐、部分磷酸酯、有机酸和无机酸中的至少一种，其中亚磷酸芳基酯的结构如分子式 IV 所示：



IV,

其中 R 和 X 选自含 6-12 个碳原子的芳基或芳烷基，Y 选自氢原子、6~12 个碳原子的芳基、1~12 个碳原子的烷基、和芳烷基。

2、权利要求 1 的组合物，其中的甲阶酚醛树脂包括酚醛清漆树脂。

3、权利要求 1 的组合物，其中添加剂选自以下物质：1,3-丁二醇和 N一丁基苯磺酰胺的混合物，1,3-丁二醇和 N一羟丙基苯磺酰胺的混合物，1,3-丁二醇和二苄基醚的混合物，二苄基醚和 N一丁基苯磺酰胺的混合物，以及烯丙基缩水甘油醚。

4、权利要求 1 的组合物，其中的添加剂是茴香醇。

5、权利要求 1 的组合物，其中的添加剂是茴香醇与苄醇的混合物。

6、权利要求 1 的组合物，其中的添加剂是二苄基醚。

7、权利要求 1 的组合物，其中的添加剂是茴香醇和二苄基醚的混合物。

8、权利要求 1 的组合物，其中的固化剂选自如分子式 IV 的亚磷酸芳基酯，其中 R 和 X 独立地选自苯基、对一甲苯基、间一甲苯基和芳烷基，而 Y 可选自氢原子、6-12 个碳原子的芳基、1~12 个碳原子

的烷基、和芳烷基。

9、权利要求 1 的组合物，其中还包含至少一种含氮化合物，所述的含氮化合物选自尿素、亚乙基脲、甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮或N-乙烯基-2-吡咯烷酮。

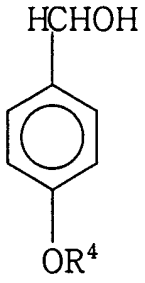
10、权利要求 1 的组合物，其中还可包含环氧树脂，所述的环氧树脂含有至少一个下述基团：线型末端环氧基团、线型内部环氧基团和环脂肪族环氧基团，其中环氧树脂的用量是整个组合物重量的1-20%。

11、一种酚醛树脂组合物的改性方法，包括使下列物质相接触：

(a) 可用酸固化的甲阶酚醛树脂；与

(b) 以酚醛树脂组合物的总重量计为 5~15%的至少一种选自下列类型的添加剂：

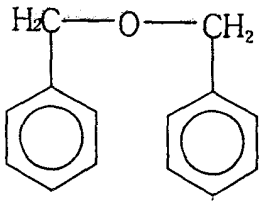
分子式 I 所示的取代苄醇类化合物：



I，

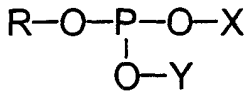
其中 R^4 是含 1~4 个碳原子的烷基；

下式的二苄基醚：



以及 1,3-丁二醇、多羟甲基烷烃的单烯丙基或甲基烯丙基醚、甘油的单烯丙基醚、烯丙基或甲基烯丙基缩水甘油醚、N－酰基化萘胺、N－取代的芳基磺酰胺；和

(c) 固化剂，其是选自亚磷酸芳基酯、酸的伯胺盐、酸的仲胺盐、部分磷酸酯、有机酸和无机酸中的至少一种，其中亚磷酸芳基酯的结构如分子式 IV 所示：



IV,

其中 R 和 X 选自含 6-12 个碳原子的芳基或芳烷基，Y 选自氢原子、6~12 个碳原子的芳基、1~12 个碳原子的烷基、和芳烷基。

12、权利要求 11 所述的方法，其中的酚醛树脂包括酚醛清漆树脂。

13、权利要求 11 所述的方法，其中的添加剂选自以下物质：1,3-丁二醇和 N－丁基苯磺酰胺的混合物，1,3-丁二醇和 N－羟丙基苯磺酰胺的混合物，1,3-丁二醇和二苄基醚的混合物，二苄基醚和 N－丁基苯磺酰胺的混合物，及烯丙基缩水甘油醚。

用于酸固化酚醛树脂组合物的反应性稀释剂

发明背景

(a) 技术领域

本发明涉及将反应性稀释剂，如取代或未取代的苄醇，优选烷氧基苄醇或二苄基醚，用于可酸催化固化的甲阶酚醛树脂或酚醛清漆树脂。

(b) 现有技术

通过强酸来使甲阶酚醛树脂固化的工艺是众所皆知的。典型的强酸包括：盐酸、硫酸、磷酸、三氯乙酸和磺酸，可单独或混合使用。通常都是采用浓度为 20~85%的这些酸的水溶液。这些固化剂通常使得甲阶树脂在一般环境温度下（16～30℃）很快地固化。正如以下要讨论的，用强酸固化有许多局限性：它们很难控制，它们在周围环境温度下，在固化前的稳定性不够好，它们容易造成腐蚀问题，而且在加入酚醛树脂通常要加的添加剂糠醇后变得非常不稳定。

根据 Gerber 的美国专利 5,317,050，可以采用亚磷酸芳酯作为潜在的酸催化剂来替代强酸。这些潜在的酸可以提供在一般环境温度下可控制的固化时间，从而延长加工时间。酚醛树脂是指那些在一般环境温度下（16～30℃）可用酸固化的酚醛树脂。亚磷酸芳酯是特别有效的固化剂，可以使酚醛树脂在一般温度下固化或在升温条件下快速固化，如温度可以是 50～100℃或低一点，例如 50℃到 80℃。

Hutchings 等在他们的专利（U.S. No. 5,243,015）里提出了一种

热固性甲阶酚醛树脂的组合物和使用工艺，它包含一种足够量的潜在催化剂，在加热时，可以使甲阶酚醛树脂固化，在相似的固化条件下，其固化速度和使用传统的强酸时一样。这种潜在的催化剂是一种强酸的胺盐，胺可以是伯胺、仲胺、或其混和物。一般地，伯胺或仲胺选自一级或二级脂肪胺、脂环胺、芳胺和杂环胺。强酸可以从磺酸、有机酸和无机酸里选择。通常磺酸选自甲苯磺酸、二甲苯磺酸、苯酚磺酸、甲磺酸或它们的混和物。一般强酸在水溶液环境下的 pKa 值小于 3.0。常用的一级或二级脂肪胺包括：甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、二甲胺和二乙胺、1,3－二氨基丙烷、1,2－二氨基丙烷、乙醇胺、乙二胺、丁二胺、二乙基三胺、1,2－二氨基环已烷、环已胺、哌啶、四氢吡咯或哌嗪。

在另一个实施方案中，除了潜在的酸外，还要加上部分强酸成份，一般所加强酸的量单独使用时不足以使甲阶酚醛树脂的固化速度实用化。加少量强酸和潜催化剂一起使用，可以使组份保持较长的固化时间，但同时又和潜催化剂协同作用，有效地加速甲阶树脂的固化。

Orpin 的美国专利 No.5,378,793，提出用部分磷酸酯作潜在酸使甲阶树脂固化的方法。所谓部分磷酸酯是通过浓磷酸与多元醇在严格控制的反应温度下、减压强烈搅拌、并控制自由酸度下进行缩合反应，直到酸值恒定时得到的目标酯化物。部分磷酸酯可以单独或与常见的酸固化剂，如对甲苯磺酸等芳香磺酸混合使用。采用混合固化剂可以在较宽范围内控制固化剂的活性，从而优化固化后的酚醛树脂的物理性质。这种加入甲阶酚醛树脂的混合固化剂的用量为整个配方重量的 5～15%，优选 5～10%。采用这种配方，可以在一般环境温度下获得 30 分钟至 3 小时的固化时间（使用时间），但如果温度在 60～80℃，

固化时间将缩短为 1～10 分钟。当单独使用时，如部分磷酸酯的量足够多，水解后将使酚醛树脂固化。

部分磷酸酯使甲阶酚醛树脂在一般环境温度下的使用时间至少有一小时。这样长的时间已能满足制备增强酚醛树脂复合材料的一般工艺过程。部分磷酸酯作为有阻滞作用的固化剂，可提供较好的工艺适应性并且可以降低由于早期凝胶或固化而导致的甲阶酚醛树脂的浪费。

对于某种特定的用途，例如制备使用酚醛树脂浸渍的预浸渍或丝绕增强复合材料时，甲阶酚醛树脂需在增强剂的存在下固化，这些增强剂通常是编织或未编织的纤维。常见的编织纤维包括聚酰胺、石棉和玻璃纤维，如玻璃纤维网或玻璃布。非编织纤维包括由纤维素纤维、玻璃纤维和高分子量聚酯衍生的纤维。由酚醛树脂和增强剂组成的增强复合材料在固化后，再在 80～100℃进行后熟化处理。

生产增强复合材料的具体工艺包括树脂传递成型（RTM）、接触成型和粉碎。常见的生产设备，如生产上述的丝绕增强复合材料的设备，主要包括一个转轴和一个含有酚醛树脂及固化剂的浸渍箱。将增强材料如玻璃纤维，浸到浸渍箱中以浸涂上酚醛树脂和固化剂。浸涂后，纤维被绕在卷轴上固化，然而再移去。

在大多数用湿树脂制备增强复合材料的工艺中，所用树脂的固化时间或凝胶时间对生产过程中的浸渍、循环、硬化、固化是非常关键的，假如用强酸作甲阶酚醛树脂的固化剂，固化时间比较短，一般在 4～30 分钟，生产控制很难严格进行。

当然，生产增强复合材料的过程中，有时也需要加快酚醛树脂的固化速度，这样的话，就需加入添加剂以增强酸催化的固化速度，例如，高速成型生产线上就需要这样做。

采用加热或酸固化的普通甲阶酸醛树脂显示出脆性，并且抗冲击力弱，这是用液体热固性材料制备的许多复合材料的最大缺点。如果能用加添加剂或改进技术的方法来明显地提高材料的抗冲击性而不影响或只很少影响材料的物理性能或火烟毒性（FST），就能增加酚醛树脂在制造复合材料方面的应用。这里包括运输（约31%），建筑（约20%），船舶（约13%）和腐蚀（约13%）等主要工业部门数十亿美元的市场。因此，很希望有高冲击强度的聚合物产品，尤其是复合材料，这种产品应该稳定耐用，所以通过加添加剂的方法来达到这样的冲击强度是很有意义的。

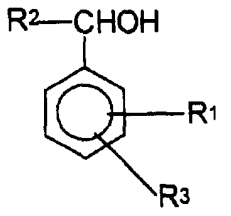
发明概述

一方面，本发明提供一类酸可固化的酚醛树脂组合物，它在苄醇，优选是烷氧基苄醇和/或二苄基醚的存在下固化。

另一方面，本发明提供了在强酸或潜在酸与苄醇，优选是烷氧基苄醇存在下的酚醛树脂的酸固化方法。

通过阅读说明书和权利要求，将会了解本发明的其它方面。

本发明的组合物中包含分子式I的苄醇化合物：



I

它在本发明中用来提高酸固化甲阶酚醛树脂的耐冲击性和柔韧性。R^1可以是H，含1~4个碳原子的烷基或烷氧基，R^2可以是H或含1~4个碳原子的烷基，优选R^2是H或CH_3。R^3可以选自H、短链烷基（最好是甲基）、芳烷基（如苄基）、苯基和结构如-OR^4的基团，

其中－OR^4是烷氧基时，R^4含 1~4 个碳原子，是芳氧基时，R^4含 6 或 7 个碳原子（最好是苯基）。R^3可以在基团－CR^2HOH的邻位、间位或对位。

当 R^3为邻位的烷氧基或芳氧基或为对位的 H 原子时，可以增加固化速度。当 R^3是在对位的烷氧基时，更可以提高固化速度。

苄醇的衍生物，如二苄基醚也是有效的反应性稀释剂。

苄醇或苄醇衍生物可以单独使用或与其它改性剂，如二醇、N－酰基化芳胺、N－取代芳基磺酰胺、N－取代芳胺或烯丙基化合物等混合使用。常见的二醇包括乙二醇或 1,3－丁二醇，常见的 N－酰基化芳胺包括乙酰苯胺，常见的 N－取代芳基磺酰胺包括 N－丁基苯磺酰胺或 N－羟丙基苯磺酰胺，常见的 N－取代的芳胺包括 N－苯基二乙醇胺。

本发明的组合物特别适合于做耐高温粘合剂，来生产诸如聚合物（树脂）混凝土、耐火材料如可浇铸材料、耐化学腐蚀的地板贴面、手工叠层/喷涂材料、预浸渍材料、纤维复合材料，丝绕物，涂覆并接合的研磨剂、耐腐蚀的管子和板材、具有防火涂层的纤维、织物或层压板。这些产品通常通过挤压成型、拉挤成型、树脂传递成型（RTM）、Seeman 复合材料树脂浸渍成型（SCRIMP）或反应性注射成型（RIM）。同时，该组合物也适用于做蜂窝状结构材料和复合铸塑泡沫材料。

发明详述

在本说明书中，室温指 22~26℃，环境温度指 16~30℃。

“工作时间”（work time）是指组份混合后仍能流动、刮动或成型等的时间，同时工作时间也指组分混合后，形成一定形状的物体并固化，并且该物体相对于刚混合后形成的物体形状不再有明显的密度或强度损失的一段时间。

术语“硬化”和“固化”在这里可交换使用

术语“部分预溶剂解”（pre-solvolyzed），在采用亚磷酸酯作潜在酸催化剂时，是指水、低级醇、低级二醇和/或苄醇已经与亚磷酸酯混合并发生反应。反应后，混和物相对于原先混和物中的水、醇、二醇是均相的。如果光用水来对亚磷酸酯作部分预加溶剂分解，得到的产物被称为部分预水解产物。

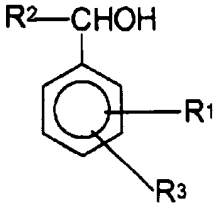
术语“总水含量”是指树脂中的水和组合物中另加的水，这些水能够与亚磷酸苯酚酯反应并水解它们。例如凝结的水汽或在组合物中所加的没有反应掉的仍可参与水解反应的水。总之，大部分或所有的总水含量来自于树脂。

苄醇类反应性稀释剂

本发明采用一种或几种苄醇类反应性稀释剂和酸催化剂来固化酚醛树脂。催化剂可以是如下所述的强酸和/或潜在酸催化剂。酚醛树脂可以是如下所述的甲阶酚醛树脂，酚醛清漆树脂或其混合物。优选，采用将在下面详细描述的本发明的苄醇类反应性稀释剂与不采用苄醇类稀释剂相比，所得的产品的冲击强度提高。

与通常的增塑剂，如邻苯二甲酸二丁酯，邻苯二甲酸二异辛酯相比，这些常用增塑剂在有机溶剂存在时，可以被沥滤出来或扩散到产品表面，而苄基基团与酚醛树脂中的苯环可形成化学键，从而不被沥滤出来。例如苄醇和苯酚，在三氯化铝（一种酸）存在下，可生成 2－苄基苯酚和 4－苄基苯酚的混合物。此外，以上的常用增塑剂是可燃的，因而会降低阻燃性。而含芳环基团的苄基添加剂对固化后的酚醛树脂的阻燃性影响很小。

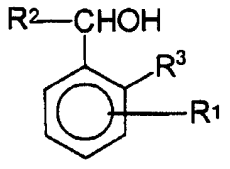
本发明所涉及的苄醇类反应性稀释剂具有分子式 I 的结构：



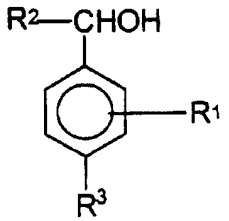
I

它在本发明中用来提高酸固化的内部甲阶酚醛树脂的耐冲击性和柔韧性。R^1可以是H，含1~4个碳原子的烷基或烷氧基，R^2可以是H或含1~4个碳原子的烷基，最好是H或CH_3。R^3可以选自H、短链烷基（最好是甲基）、芳烷基（如苄基）、苯基和结构如-OR^4的基团，其中OR^4是烷氧基时，R^4含1~4碳原子，是芳氧基时，R^4含6或7个碳原子（最好是苯基）。一般R^{1-4}独立地为H或CH_3，更优选地，R^1是H，而R^{2-4}可以是H或CH_3。R^3可以在甲醇基团—CR^2HOH的邻位、间位或对位。这样的材料可以增加酚醛清漆或甲阶酚醛聚合物的抗冲击性。常见的苄醇类化合物包括苄醇、α—甲基苄醇、藜芦基醇（3,4—二甲氧基苄醇）或茴香醇。

当R^3在邻位或对位时，用烷氧基或芳氧基代替H原子，可以增加固化速度，特别是当R^3是对位的烷氧基时更可提高固化速度。所以，本发明中优选的化合物是分子式II或IIA所示的化合物。



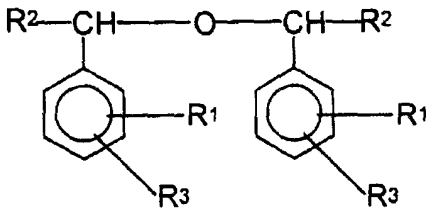
II；或



IIA。

在分子式 II 和 IIA 中，R^{1-2} 的定义如同分子式 I，R^3 的定义也和分子式 I 一样，为烷氧基或芳氧基，在本发明中最优选的苄醇类化合物是如同分子式 IIA 所示的结构，其中 R^3 是烷氧基或酚氧基。一个优选的烷氧基苄醇是茴香醇（即 4－甲氧基苄醇），其中 R^{1-2} 都是 H，R^3 是在对位的 OCH_3，见分子式 IIA。

苄醇衍生物，如二苄基醚也是有效的反应性稀释剂，这些二苄基醚具有式 III 的结构：

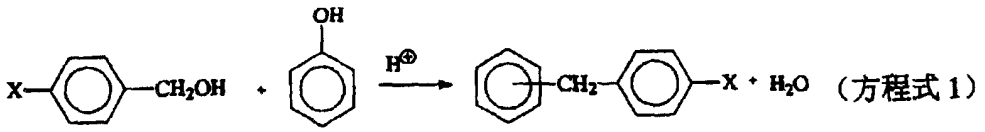


III，

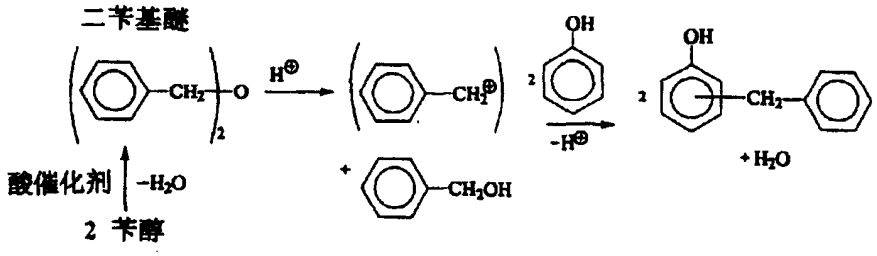
其中 R^1，R^2，R^3 的定义和分子式 I 中一样，是互相独立的。最优选的二苄基醚类化合物就是二苄基醚本身。

当苄醇或它们的衍生物单独使用或和其它反应性稀释剂组成双组份体系时都是很好的反应性稀释剂。

二苄基醚类化合物与苄醇类化合物相比，因为产生的水量少而更有优势。如方程式（1）所示，苄醇类化合物理论上与一个苯环苄基化（烷基化）而产生水：



相比而言，二苄基醚（也称为苄醚）只产生 1/2 量的水，见方程式（2）：



（方程式 2）

苄醇或苄醇衍生物可以通过几种方法被加入到可固化组合物中，它可以：(1)直接加入树脂；(2)加入潜在酸固化剂；或(3)同时采用方法(1)和(2)。

当加入树脂时，苄醇或苄醇衍生物的量大致为酚醛树脂重量的3%~15%，优选为 5~12%。

酸固化剂：

潜在酸固化剂和添加剂可以和本发明中的苄醇一起使用，它们包括 Gerber 的美国专利 5,296,520，5,317,050 和 5,334,675 中提到的亚磷酸酯和 Hutchings 等在美国专利 5,243,015（潜在的胺盐）及 Orpin 在其专利 5,378,793（部分磷酸酯）中描述的其它潜在酸固化剂，上述专利在此被全文引作参考文献。

强酸

典型的强酸催化剂包括各种无机酸，如磷酸、硫酸、氨基磺酸和盐酸；有机酸，如草酸、马来酸；或酸酐如马来酸酐。强酸如硫酸、盐酸、磷酸、亚磷酸、苯磺酸、酚基磺酸、甲苯磺酸、甲磺酸、2—丙烯酰胺基—2—甲基丙磺酸，三卤乙酸，二卤乙酸或氨基磺酸可以单独或和潜在酸配合使用。例如，亚磷酸二苯基酯可以预先与 1~3%（重量）的浓度为 70%的苯磺酸、甲磺酸或苯酚磺酸反应，以增加其

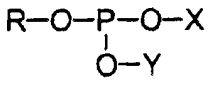
固化甲阶树脂的活性。

亚磷酸芳基酯固化剂和亚磷酸芳烷基酯固化剂。

亚磷酸芳基酯固化剂，例如 Gerber 在其美国专利 5,317,050 中提到的那些，和亚磷酸芳烷基酯，是亚磷酸酯化合物，它们有二个芳香酯基和一个酸性氢原子或三个芳香酯基，或二个芳香酯基和一个烷基。更明确地说，亚磷酸芳基酯固化剂可以是二取代的亚磷酸酯，如亚磷酸氢二苯酯，或三取代亚磷酸酯，如亚磷酸三苯酯或亚磷酸二苯基正丁基酯。

在水存在下，本发明中的亚磷酸芳基酯通过可控制的方式经一定时间水解成酸性更强的产物，最终变成亚磷酸。亚磷酸是强酸，其离子常数 pKa 为 1.20，在室温下它酸性足够强，可以固化甲阶酚醛树脂。更明确地说，一摩尔亚磷酸二苯基丁基酯完全水解，可产生一摩尔亚磷酸、一摩尔丁醇和二摩尔苯酚。从亚磷酸酯水解而来的苯酚作为反应性稀释剂最终参与树脂的固化。这样，必须注意的是当只采用亚磷酸酯作唯一的固化剂时，它们应该充分水解，以使树脂固化。

亚磷酸芳基酯固化剂可用分子式 IV 表示：



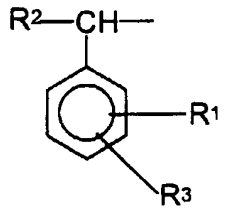
IV,

其中 R 和 X 是芳基或芳烷基，O 是氧原子，P 是三价的磷原子，Y 是氢原子、芳基、烷基或芳基烷基。优选每个芳基基团有 6~12 个碳原子，最好是 6~7 个碳原子，而烷基有 1~12 个碳原子，最好是有 1~8 个碳原子。举例说，当它是亚磷酸三苯酯时，上面分子式中的 R、X 和 Y 都是苯基。如果是亚磷酸氢二苯酯，R 和 X 是苯基，Y 是氢原子。具有二个酯基、一个氢原子的亚磷酸芳基酯，例如亚磷酸氢二苯

酯，在这里和文献中都只简单地按酯基命名而省去氢原子，称为亚磷酸二苯酯。

具体来说，本发明中的亚磷酸芳基酯固化剂可以是提到过的亚磷酸氢二苯酯、亚磷酸氢二甲苯基酯（优选间位或对位）、亚磷酸氢苯基（对一甲苯基）酯、亚磷酸苯基（间一甲苯基）酯、亚磷酸二萘基酯、亚磷酸二苯基异丙基酯、亚磷酸二对甲苯基正已基酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三（间一甲苯基）酯、亚磷酸二苯酯异辛基酯、亚磷酸二苯基(2一乙基已基)酯，亚磷酸二苯基异癸基酯，亚磷酸二苯基环已基酯，亚磷酸(2一氯乙基)二苯基酯等类似化合物。它们的混合物，如亚磷酸二苯酯和三苯酯的混合物同样起作用。

当分子式 IV 中的亚磷酸酯为亚磷酸芳烷基酯时，R、X、Y 中至少有一个是芳烷基，见分子式 IV(a)：



IV(a)。

在分子式 IV(a)中，R^1、R^2 和 R^3 和在分子式 I 中一样。具体地说，亚磷酸芳烷基酯固化剂可以是亚磷酸二苄基酯、亚磷酸苄基苯基酯和亚磷酸三苄基酯。

根据总水含量、阻滞或加速添加剂的使用与否、选定的亚磷酸酯固化剂种类的不同及亚磷酸酯的预溶剂解和用量的不同，甲阶酚醛树脂的工作时间可以在很大的范围内变动。

环境温度下固化的甲阶酚醛树脂的组合物

本发明中的室温或环境温度下固化的组合物的工作时间一般至

少为 15 分钟、至多为约 2 小时。典型的环境温度下固化的组合物由甲阶酚醛树脂和 13%（重量）的潜在酸固化剂，如亚磷酸芳基酯组成，其中的总水含量是每份重量的亚磷酸芳基酯对一份水，优选在约 23℃混合后的 24 小时内能保持至少 25 的肖氏 D 硬度。肖氏 D 硬度是用纽约的肖氏仪器和制造公司的 D 型硬度计测定的。

优选的环境温度下的固化剂是强酸或亚磷酸二芳基酯、亚磷酸三芳基酯或亚磷酸二芳基单烷基酯，其中的亚磷酸三芳基酯或亚磷酸二芳基单烷基酯是用重量为亚磷酸芳基酯的 1%~10%的水预水解过的。通常，有三个有机取代基的亚磷酸酯因在环境温度下的固化速度太慢而不实用，除非它被预水解过。同时，这样的三取代亚磷酸酯与含水量为 10%或以上的树脂不相容。而且在很多情况下，即使含水量少于 10%也不相容，除非它们用水、醇或二醇预溶剂解过。

其它适用于环境温度下固化的潜在酸包括 Orpin 在美国专利 5,378,793 提到的那些（部分磷酸酯）。

在适度提高的温度下固化

美国专利 5,243,015，5,378,793 中的潜在酸固化剂，或美国专利 5,317,050 的亚磷酸芳基酯有三个有机取代基团，如亚磷酸三芳基酯或亚磷酸二芳基单烷基酯被优选用作潜在酸固化剂，以使可固化的组份在一般环境温度下有更长的稳定时间，而在适度升高的温度如 50～95℃，但不超过 100℃时，能快速固化。基本组份（酚醛树脂、亚磷酸芳基酯和水）的粘度能够亚磷酸芳基酯存在下在常温至少保持四个小时的流动性。因此，这样的固化剂可以在 23℃左右时保持 4 个小时以上的流动性，但能在较高温度下快速固化。但是，如果使用低浓度的亚磷酸二芳基酯或低浓度水，或使用阻滞剂，亚磷酸二芳基酯和预水

解的亚磷酸三芳基酯、预水解的亚磷酸二芳基单烷基酯在环境温度下也可以有比较长时间的稳定性，同时在适当升高温度时快速固化。

此外，用苄醇预先溶剂解的亚磷酸芳基酯也可以在室温下有较长的稳定时间，在适当升高温度时快速固化。

本发明中亚磷酸酯固化剂的用量可以在很大的范围内变动，一般是树脂重量的至少 3%，例如 3%~20%，优选至少 5%，例如 5%～15%。

亚磷酸酯固化剂的预溶剂解

预溶剂解，也就是将亚磷酸酯在放入可固化组合物前水解或醇解，通常能提高相容性，至少对亚磷酸的三个氢都被取代的化合物是如此。预水解可以提高固化活性，而用 2 到 4 个碳的二醇预醇解有少许提高作用，用甲醇或其它 2 到 4 个碳的单醇及分子式 I 中的苄醇预醇解则有阻滞效果。部分预溶剂解是通过亚磷酸芳基酯和重量为亚磷酸芳基酯 1%-10%的水或醇反应实现的，例如，通过搅拌或其它方法将亚磷酸酯和水或醇在室温或稍微升温下混合接触。部分预溶剂解也可以通过亚磷酸酯和重量为亚磷酸酯 50-150%的苄醇反应（延长混合时间）实现。所用苄醇是分子式 I 中的醇。预溶剂解反应的终点可以通过观察亚磷酸芳基酯和溶剂解试剂的混合物变成均相从而溶剂解试剂在组合物中不能被识别来确定。

亚磷酸酯可以同时进行水解和醇解。例如，亚磷酸芳基酯可以先与 1-3%重量的水溶剂解，然后再与分子式 I 中的苄醇反应，苄醇用量可高至亚磷酸酯重量的 100%。也可以反过来，亚磷酸芳基酯先用苄醇处理，然后再用水处理。

亚磷酸酯用苄醇预溶剂解增加了可固化混合物的混合时间，而固

化后得到与没有对亚磷酸酯预溶剂解时得到的相同材料。

例如，可以制备一个被分为 100 份（包括树脂）的混合物，其中包括树脂、8 份所加的苄醇和 10 份所加的亚磷酸二苯酯。它可以与 100 份树脂和 18 份苄醇（8 份）与亚磷酸酯（10 份）的混合物相比较。用苄醇预溶剂解亚磷酸酯然后再与水反应将产生亚磷酸并重新产生苄醇，但是增加了混合时间。

由此，用户可以根据所需混合时间来决定如何混合三种组分。

常用的酚醛树脂

本发明中使用的酚醛树脂包括可用酸固化的甲阶酚醛树脂。本发明中的甲阶酚醛树脂可以是热固性的，也就是说它们在加热后形成不能熔融的三维聚合物。这样的酚醛树脂包括用碱催化制备的甲阶酚醛树脂，Robbins 在其美国专利 3,485,797 中提到的用金属离子催化制备的含苄基醚联接键的酚醛树脂，或者是 R. Iyer 等在美国专利 4,740,535 中提到的改性甲阶酚醛树脂。Iyer 的美国专利 4,740,535 和 Robbins 的美国专利 3,485,797 在此都引作参考文献。

作为甲阶酚醛树脂的替代或和甲阶酚醛树脂混合用，也可以使用热塑性的酚醛清漆树脂。典型的酚醛清漆树脂如 Lemon 等在美国专利 5,340,888 所提到的。该专利在此引作为参考文献。

酚醛树脂可以是苯酚－甲醛树脂或者是其中苯酚被一个或多个的苯酚类化合物，例如甲酚（如间甲酚），异丙基苯酚，壬基苯酚，萘酚，间苯二酚，二甲苯酚（如 3,5-二甲苯酚），双酚 A 或其它取代的苯酚部分取代了的树脂。

甲阶酚醛树脂

甲阶酚醛树脂是通过苯酚和过量的能与酚反应的醛在碱或碱土金属化合物催化下缩合反应而成的。它们也可以采用不含金属的氢氧化或甲氧基化季铵盐或有机胺如三乙胺作缩合催化剂。生产树脂的不含金属的氢氧化物包括四甲基氢氧化铵，2-羟乙基三甲基氢氧化铵(胆碱)，和苄基三甲基氢氧化铵，及相应的甲氧基化合物如四甲基甲氧基铵。当用作陶瓷或电子器件的粘接胶时，优选不含金属的催化剂体系。不含金属的氢氧化物的用量范围为 0.01 至 0.04 摩尔每摩尔苯酚，但最好在 0.01 至 0.025 摩尔每摩尔苯酚之间。当甲阶酚醛树脂用亚磷酸酯作潜在酸催化剂固化时，使用氨、六次甲基四胺（HEXA）或有机胺作缩合催化剂并不合适，因为它们的粘度大，所含胺将会延缓原位产生的亚磷酸或磷酸的作用。

典型的甲阶酚醛树脂是苯酚－甲醛树脂，它由苯酚、甲醛在碱性条件下反应制得，其摩尔比（苯酚：甲醛）在 1:1 至 1:3 之间。适用于本发明的比较好的摩尔比是 1 摩尔苯酚对 1 摩尔醛至 1 摩尔苯酚对 2.2 摩尔醛之间，最好酚醛比范围为 1:1.2 到 1:2 之间。

比较好的甲阶酚醛树脂是苯酚和甲醛的缩合产物。在本发明中的可固化组合物中，甲阶酚醛树脂的用量根据所建议使用的可固化组合物的不同可以在很广的范围变动。由此，树脂的用量可以占可固化组合物重量的 1.5%至 70%以上。作耐火材料使用时，可固化树脂的用量大致占耐火材料重量的 3%至 20%，优选是 5%至 15%。作其它用途时，例如作预浸渍制品时，树脂的用量可以多得多，例如是预浸渍制品重量的 20%-40%。

制备甲阶酚醛树脂的醛可以是甲醛（优选以水溶液形式使用）、多聚甲醛、乙醛、糠醛或苯甲醛。甲阶酚醛树脂也可以由前面提到的

酚与酮如丙酮、环己酮或它们的混合物反应来首先制得酚醛清漆树脂，然后将酚醛清漆树脂与甲醛反应转变成甲阶酚醛树脂。

本发明中使用的酚醛树脂的 pH 值一般在 4 至 9，优选在 4 至 7，最优选在在 4.5 至 6.5 之间。pH 高于 9 的树脂应该避免使用，因为这样高的 pH 值将影响组合物随后的酸化。

游离酚的量大约占整个树脂重量的 3%-20%，优选在 7%-15%之间。树脂的重均分子量通常在 200 至 2000 之间，优选在 230 至 600 之间。游离甲醛的量通常占树脂重量的 0.3%-3%左右，优选在 0.7%-2.5%之间。重均分子量（Mw）是用凝胶渗透色谱测定，酚醛化合物和聚苯乙烯作标准样。

酚醛树脂的固含物可以在很宽的范围变动，例如占酚醛树脂的约 50%-85%之间，优选 60%-75%。

树脂的粘度可以在很大的范围内变动，如在 25℃时，为 0.005-0.5Pa.s (50-5,000cps)，优选在 0.02-0.15Pa.s (200-1500cps)之间。粘度是用 Brookfield 粘度计在 25℃测定的，单位为帕斯卡·秒。

典型地，甲阶酚醛树脂的水含量至少是树脂重量的 3%，例如约 3%-20%，优选在约 5%-13%之间。

甲阶酚醛树脂中的液体部分是水或水和非反应性溶剂。除了水外的溶剂可以选自含 1-5 个碳原子的醇，双丙酮醇，2-6 个碳原子的二醇，二醇的单甲基和二甲基醚或丁基醚，低分子量（200-600）的聚乙二醇及其甲基醚，含 6 到 15 碳原子的酚类化合物、酚氧基乙醇、非质子溶剂如二甲基亚砜、四亚甲基砜、甲基乙基酮、甲基异丁基酮，环醚如四氢呋喃和间-二氧戊环及类似物。如果使用单羟基的醇或二醇的话，其用量一般是树脂重量的 5%-10%左右，因为醇是很强的阻滞剂。同样，各种酰胺化合物也应该小心使用，因为它们会阻滞树脂的

固化。

酚醛清漆树脂

酚醛清漆树脂可用任何已知的方法制备。为了使得到的树脂具有酚醛清漆树脂（热塑性酚醛树脂）的特性，也就是说所得产品在加热时不成热固性树脂，这就要求酚和醛反应时，每摩尔的酚要用少于 1 摩尔的醛来反应。

制备酚醛清漆树脂可以用任何常用的催化剂。合适的酸催化剂包括强无机酸如硫酸、磷酸和盐酸，有机酸如草酸和水杨酸，或者酸酐如马来酸酐。

如上所述，酚和醛反应时其摩尔比为每摩尔酚对应于少于 1 摩尔的醛。通常，醛对酚的摩尔比不会小于 0.2:1。优选的醛是甲醛。为了得到比较好的性能，甲醛对酚的摩尔比在 0.4:1 到 0.75:1 之间。醛可以用苯甲醛或酮代替，而苯酚可以部分地用甲酚、二甲酚、萘酚或双酚 A 代替。

如果是用酸催化的酚醛清漆树脂，只要加入足够量的酸性物质以获得令人满意的缩合速度，而酸的种类不同，其所需比例也不同。当采用强无机酸如硫酸或盐酸时，其用量一般是所用苯酚重量的 0.02-1.0%，优选 0.1-0.6%。当采用有机酸时，例如草酸或马来酸酐，其用量一般在所用苯酚重量的 0.3-3%之间。

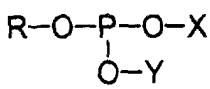
酚醛清漆树脂的制备方法是众所周知并有详细描述的，例如，可参见 GB 1,210,239 和 GB 1,391,420。

优选对生成的酚醛清漆树脂处理一下，即当反应基本完成时，除去未反应的苯酚。

然后根据本发明可以将酚醛清漆树脂与取代或未取代的苄醇反

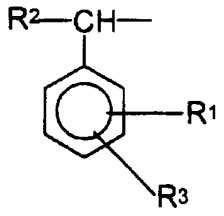
应来改性，以提高其抗冲击性并降低其脆性，而对其阻燃性和烟雾毒物释放性(FST)只有很小或没有不良影响。当酚醛清漆树脂在酸催化下反应完成并除去大部分或所有过量的酚类单体后，在酸催化剂存在的情况下加入苄基组分，也就是苄醇和/或苄醚。优选的苄基组分是苄醇、茴香醇、二苄基醚及它们的混合物。可以单独加入苄基组分或同时另加一些强酸和/或潜在酸。然后加热至80℃到150℃左右以使苄基组分起反应。优选的的醇的用量是从5%到15%。酸催化剂是那些常见的但并不局限于它们的酸，包括硫酸、甲磺酸、芳基磺酸和草酸。当与苄基组分的反应完成后，所加酸可以完全或部分地用碱或胺中和掉，也可以全部或部分地热分解掉（当所用酸为草酸时）。如果需要的话，用苄基组分改性的热塑性酚醛清漆树脂可以作为未固化的产品分离出来。另外，改性的热塑性酚醛清漆树脂也可以固化。可以将用苄基组分改性的热塑性酚醛清漆树脂和常用的交联剂如六次甲基四胺（HEXA）以及一种潜在的甲醛来源物，例如多聚甲醛或三羟甲基硝基甲烷或三聚氰胺一起，加热至大约100℃到200℃之上而得到固化的苄基组分改性的酚醛清漆树脂。当交联剂是六次甲基四胺时，所加酸一般全部或部分地被中和或降解掉。但当交联剂是三聚氰胺时，所加酸一般不会全部或部分地被中和或降解掉。另外，固化的苄基组分改性的酚醛清漆树脂也可以通过将酚醛清漆树脂和苄基组分、足够量的酸催化剂和一种固化剂，例如潜在的甲醛来源试剂或三聚氰胺混在一起，然后将所得混合物加热至100℃到200℃而得到。

另外一种改性酚醛清漆树脂的实施方案是将酚醛清漆树脂和分子式IV所示结构的亚磷酸酯混合，



IV,

这里分子式 IV 中的 R，Y 和 X 至少有一个（优选基团 R、Y 和 X 中至少有两个）是分子式 IV(a)中的芳基烷基：



IV(a)

向上述混合物中加入水并且加热。然后加入三聚氰胺树脂，这将会导致对原来的酚醛树脂的改性和固化。

水含量

当采用亚磷酸芳基酯或部分酯化的磷酸酯作潜在的酸催化剂时，本发明的固化反应需要用水来水解亚磷酸芳基酯或磷酸酯，最终分别得到亚磷酸或磷酸。组合物中的总水含量也就是可以用来水解亚磷酸酯的水可以在很宽的范围内变动，例如对于每份重量的亚磷酸芳基酯为 0.15 至 5 份，优选的是每份重量的亚磷酸酯对应 0.3-3 份重量的水。如果是甲阶酚醛树脂，一般含有足够多的水，例如至少是树脂重量的 3%，可水解亚磷酸芳基酯，这类组合物含有所需的总水含量，尽管水是甲阶树脂的组成部分。所需的总水含量可以来自于组合物中的任何组分，例如甲阶酚醛树脂或组合物中另加的水。用来预溶剂解的水不是总水含量的一部分，因为这种水是用来水解亚磷酸芳基酯的。

填料

本发明的组合物中可以包括那些酚醛树脂经常使用的填料。本发明提到的树脂可以和各种填料混合。通常填料是颗粒或纤维状的。为

了方便描述，这里纤维是指那些带状或丝状的物质，它们的长度大于宽度。填料可以是无机物、陶瓷、有机物或金属物质。典型的颗粒可以是粒状的、粉末状的或片状的。一般这样的颗粒作为聚集体用于聚合物混凝土也叫树脂混凝土中，以作耐火材料和非耐火材料使用。作耐火材料和非耐火材料使用的整体浇铸物可以如下制备：将筛选过的砂子和树脂、固化剂充分混匀后加入模具，固化后脱模得到形状固定的物体。物体形状可以是建筑上使用的板材或是可盛放热的含水无机酸的耐腐蚀容器。

合适的无机物质包括（但不限于）：硅石、锆石砂、橄榄石砂、氮化硼、铝土矿、石英、铬铁矿、金刚砂和它们的混合物。作某些应用时需要采用低密度颗粒填料如带微孔的微球，这时优选使用蛭石、珍珠石和浮石。也可使用带微孔的玻璃微球，其用量可以高至占整个树脂配方的 20%。作其它用途时，优选的高密度颗粒包括：石英砂、砂砾、碎石和碎砖。砂、砂砾和碎石是优选的用于聚合物混凝土的聚集体。

其它的无机填料包括高岭土、钙硅石和重晶石，它们的重量可以占整个树脂产品的大约 70%。

无机纤维包括硼纤维、玻璃纤维、碳纤维、石墨纤维、钙硅石纤维或石棉纤维。玻璃纤维是很好的柔性纤维。它有两种类型，一种是硼硅酸盐玻璃纤维，也被称为 E 型玻璃纤维。另外一种是 S 型的，它的强度比 E 型的大。可以采用编织的玻璃纤维布、没有编织的玻璃纤维网（垫），或切成很短的玻璃纤维。波纹型的建筑板材通常是由玻璃纤维布以树脂粘接而成的。用热固性树脂粘接而成的玻璃纤维材料可以做管道和其它隔热遮盖物。另外，玻璃纤维用树脂浸渍后，可以作耐高温的阻隔物使用。

石棉纤维可由人造丝或聚丙烯腈等有机纤维制得。碳纤维由聚丙烯腈制得，但不含有与石墨一样的微结构。而且，元素分析结果表明，从聚丙烯腈纤维制得的碳纤维，其含碳量为 93-95%，而石墨纤维的含碳量在 99%以上。这种明显的差别是因为碳纤维的制备温度大约为 2400°F，而石墨纤维的制备温度要高，为 3450°-5450°F。

陶瓷材料包括氧化铝、氧化锆、碳化硅或氮化硅。通常陶瓷材料以粒状例如聚集体或纤维形式加入。陶瓷颗粒可以是粒状的、粉末状的或片状的。粒状包括含微孔的陶瓷微球和其它形式。典型的陶瓷纤维是氧化铝纤维或碳化硅纤维。

有机材料主要是各种聚合物。聚合物可以是颗粒状的如酚醛树脂的多孔微球或者是纤维状的。常用的聚合物纤维有聚丙烯、聚酯、非芳香聚酰胺，如尼龙，芳香聚酰胺如 KEVLAR 聚芳酰胺纤维。KEVLAR 是特拉华州威明顿的杜邦公司的注册商标。在本发明的组合物中，聚合物纤维或其它纤维的用量可在很宽的范围变动，以提高组合物的抗弯强度。

常用的金属填料是不锈钢，它可以以颗粒或纤维形式被加入。

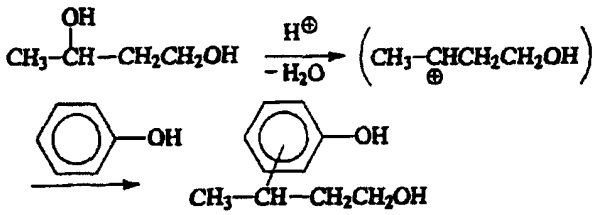
作耐火材料使用时，本发明的组合物中经常包含硅石或石墨。硅石的用量大致是聚集体重量的 1-5%，石墨的用量通常是聚集体重量的 5-25%。酚醛清漆树脂也是很有用的作耐火材料的添加剂，其用量占酸可固化树脂重量的 5-30%，优选 10-20%。

与酸有反应性的聚集体和填料，例如菱镁矿、碳酸钙、金属铝和石灰石等最好避免使用，因为它们在酸性的树脂固化条件下会发生化学反应。

作为反应性稀释剂的改性剂

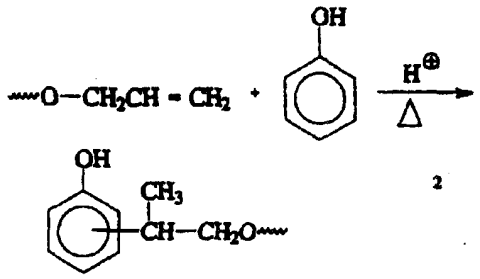
除了前面提到的苄醇或苄醇衍生物反应性稀释剂外，也可以在酚醛树脂里加入或溶入其它的反应性稀释剂。这些反应性稀释剂有一个明显的好处那就是它们能增加固化复合材料中的可固化物质的百分含量，从而提高所成材料的密度、强度和降低溶剂、化学物质的渗透性。所述的其它的反应性稀释剂包括二醇（如乙二醇或 1,3-丁二醇）、多羟甲基烷烃的单烯丙基或甲基烯丙基醚（如三羟甲基丙烷烯丙基醚、甘油的单烯丙基醚、甲基烯丙基缩水甘油基醚）、糠醇、酚类化合物（如间甲酚、3,5-二甲苯酚、萘酚、壬基苯酚）、烯丙基醇、缩醛、s-三氧杂环己烷、乙烯基醚、酰胺化合物及其 N-羟甲基和 N-烷氧基衍生物、席夫碱（由芳醛和一级芳胺缩合而成）和二苯基胺。

简单的饱和二醇通常作为增塑剂，除非在很高的温度下（≥150℃）；一般不归为反应性稀释剂。例如，当不能按下列理论相键合时，而理论上 1,3-丁二醇可以通过二级羟基的质子化对酚环进行羟基烷基化，如方程式(3)所示：



（方程式 3）

同样，当不能按下列理论相键合时，而理论上不饱和化合物，特别是含烯丙基醚的化合物，可以在酸性条件下对酚环烷基化，如方程式(4)所示：



（方程式 4）

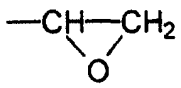
（邻位或对位）

前面提到的反应性稀释剂的用量大约是树脂重量的 2-10%，但糠醇的用量可以更多一些。

这些改性剂一般和苄醇或苄醇衍生物如二丙基醚一起使用。但是，其中的一些也可以在没有苄醇或苄醇衍生物的情况下作为酚醛树脂的反应性稀释剂使用。这类改性剂包括三羟甲基丙烷烯丙基醚。

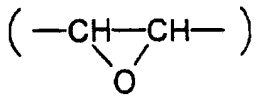
环氧树脂添加剂作为反应性稀释剂

和苄醇或苄醇衍生物在一起或不在一起使用的环氧树脂类反应性稀释剂带有分子式 V 所示的线型末端基：



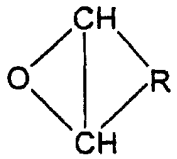
V,

它是 1,2 类型的，以及分子式 VI 所示的内部结构：



VI,

它可以是线型的或环脂肪烃结构，如分子式 VII 所示：



VII,

这里 R 有 3 到 4 个碳原子，与分子式 VII 所示的两个碳原子在一

起形成一个环状脂肪基团，如环戊基或环己基。环状脂肪基团可以是用烷基等取代的或未取代的。在环境温度下，含有内部环氧基团的物质是固化阻滞剂。

环状脂肪型的内部环氧物质包括：苎烯单氧化物、环氧己烷、乙烯基环己烯单氧化物、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷-羧酸酯（ERL 4221，联合碳化学公司出售）和双（3,4-环氧环己基）己二酸酯（ERL-4299，联合碳化学公司出售）。混合环氧物，即那些含 1,2-和环状脂肪基环氧基团的化合物，包括乙烯基环己烯二氧化物和苎烯二氧化物。含内部线型环氧基团树脂的一个具体例子是甲基环氧亚麻酸酯，如明尼苏达州 Bloomington 的 Elf Atochem North America 公司生产的 VIKOFLEX 9010。其它的内部环氧化合物包括环氧化的蔬菜油和环氧化的不饱和脂肪酸和脂肪酸酯。本发明组合物中环氧化合物的用量可以在很宽的范围变动，例如是树脂重量的大约 1%到 20%，优选约 10℃至 20%。

优选的环氧化合物是烯丙基缩水甘油醚和甘油的单烯丙基醚。环氧化合物通常和苄醇或苄醇衍生物一起使用。但是一些环氧化合物，特别是烯丙基缩水甘油醚可以在没有苄醇和苄醇衍生物的情况下作酚醛树脂的反应性稀释剂。另外一种环氧化合物是 2-丁烯-1,4-二醇的缩水甘油醚。

含氮的有机添加剂

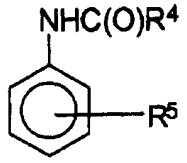
含氮的有机添加剂在本发明组合物中有许多功能。含氮添加剂和三价磷化合物在一起可提高阻燃性。含－NH 的位置在加热的时候可以作甲醛的原位清除剂，并可作甲阶酚醛树脂的反应性稀释剂。含氮的有机添加物的另外一个重要功能是通过酰胺或席夫碱的水解产生

氨或有机胺来后原位中和酸。中和作用增加了在对酸敏感的基体上面的应用性。含氮化合物的另外一个作用是在潜在酸固化剂存在下，增加在室温或环境温度下的混合时间。常用的化合物包括甲酰胺，用量大约为树脂重量的 1-5%，N-甲基-2-吡咯烷酮或 N-乙烯基-2-吡咯烷酮，用量为树脂重量的 1-10%。

优选的实施方案是将 N-乙烯基-2-吡咯烷酮和苄醇混合使用。

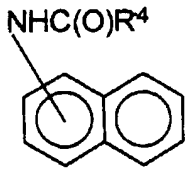
在中和到酸性 pH 值之前，可以用树脂重量的 1-4%的甲醛清除剂，例如尿素、亚乙基脲和一级硝基烷，例如硝基甲烷、硝基乙烷或 1-硝基丙烷对碱性甲阶酚醛树脂进行处理。

含氮的添加剂也可以选自二级酰胺，例如 N-酰基化芳胺、N-酰基化萘胺或 N-取代的芳基磺酰胺。N-酰基化芳胺具有分子式 VIII 的结构：



VIII,

其中 R^4 和 R^5 是互相独立的，可以是 H、1-4 碳原子的烷基以及苯基。N-酰基化萘胺具有下列分子式 IX 的结构：

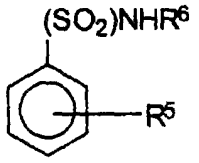


IX

其中 R^4 和 R^5 的结构与前面一样。

一个典型的 N-酰基化的芳胺是 N-乙酰苯胺($C_6H_5NH(COCH_3)$)。

N-取代的芳基磺酰胺具有下列分子式 X 的结构：

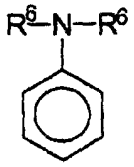


X

R^6选自含 1-4 个碳原子的烷基或含 2-4 个碳原子的羟基烷基。R^5的定义同上。典型的 N-取代的芳基磺酰胺是 N-丁基苯磺酰胺或 N-羟丙基苯磺酰胺。

如果二级酰胺是乙酰苯胺或芳基磺酰胺，可以在—NH 位置与甲醛或羟甲基反应。苯磺酰胺的衍生物如北卡 Greensboro 的 Unitex Chemical Corp.公司生产的 UNIPLEX 214 和 225 增塑剂含有大约 15%的硫磺，当其用量为树脂重量的 5%时，相当于树脂中含 0.75%的硫磺。

含氮的添加剂也可以是 N-取代的芳胺，结构如分子式 XI 所示：



XI

其中两个 R^6 是相互独立的，其结构要求和前面一样。

常见的 N-取代的芳胺是 N-苯基二乙醇胺。

含氮的添加剂通常和前面提到的苄醇和苄醇衍生物这类反应性稀释剂一起使用。但是前面讨论的含氮的有机添加剂如 N-酰基化芳胺、N-酰基化萘胺或 N-取代的芳基磺酰胺可以单独作为反应性稀释剂使用或和其它反应性稀释剂一起使用。

硅烷化合物

酚醛树脂的组合物中也可以加入功能性有机硅偶合剂。硅烷的用

量是树脂重量的 0.1-1.5%。硅烷优选与表面含羟基的填料如聚集体一起使用。这样的填料包括由氧化铝、硅石、玻璃纤维、玻璃布和耐酸硅酸盐制成的产品。特定的一些硅烷有γ-氨基丙基三乙氧基（或三甲氧基）硅烷，N-β-氨基乙基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-脲基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、2-乙基三甲氧基硅烷、三（3-甲氧基硅基）丙基异氰酸酯和 N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷。

其它添加剂

表面活性剂，特别是润湿和/或分散剂可以被加入到树脂中以帮助润湿和/或分散聚集体颗粒、玻璃纤维或玻璃布。

实施例

为了使本领域的技术人员更好地了解本发明，下面举一些具体的例子和操作步骤。除非文中特别指明，否则实施例中所涉及的所有份额和百分数与本申请中的其它地方一样是指基于重量的，而室温是指 24±1℃。除非文中特别指明，固化反应时间是从制备好混合物开始至混合物固化的时间。

树脂的制备步骤和其性质

树脂 A 是由苯酚和甲醛以摩尔比为 1:1.65 在氢氧化钠催化剂存在下制得的甲阶酚醛树脂。该树脂在用亚磷酸二苯酯中和到 pH 值为 5-6 之前具有如下性质：含大约 8.5%（重量）的游离苯酚、大约 2.5%（重量）的游离甲醛、大约 8.5%的水；pH 值大约为 7.6；不包含苯酚的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)分别为 320 和 230 左右。

除非另有说明，树脂 A 单独使用或与其重量 8.5%的添加剂一起

使用。添加剂可以是苄醇、茴香醇、1:1 的苄醇和茴香醇的混合物及壬基苯酚。树脂加入醇类添加剂后粘度为 0.125±0.015Pa.s (1250cps ±150cps) (25℃)，当使用壬基苯酚时，粘度会更大一些。

在以下许多例子里，在中和前用 2% 的 60/40 的 1-硝基丙烷/硝基乙烷处理树脂 A。这可使游离甲醛的含量在中和到 pH 5-6 并加入苄醇后降低到大约 1.4%。

树脂 A 在中和到 pH 5-6 之前也可直接使用，但需加大酸或潜在酸固化剂的用量。例如，当亚磷酸二苯酯和碱性甲阶酚醛树脂直接使用时，建议要多加 1-2%的亚磷酸酯以助于固化。

添加剂对酚醛树脂酸催化剂混合物的定性流动影响的测定方法

这个方法也被称为定性流动（测定）方法。这个方法中的所有或部分操作在很多实施例中被用来测定混合物的流动和固化速度。同时，有关流动或固化的相关术语的定义也在这里阐明。除非在所涉及的实施例中有特别指明，总的方法如下：按每个实施例中指出的量，向玻璃小瓶（28mm×57mm）中加入树脂、添加剂和溶剂（如果有的话），当溶液混匀后，加入亚磷酸酯催化剂并充分混合一分钟。混合物的相对粘度通过在室温下将瓶子放成直角（也就是倒在一边），在不同的间隔时间来观察。除非特别指明，所记录的各观察时间、粘度变化或流动时间都是指从混合物准备好开始至观测时刻的时间。所有混合物在开始时流动性很好，但通常会在一定时间后变成不流动和不粘连。表明粘度已增大的最开始的标志是体系出现浑浊，混合物变成不透明则是更好的明显标志。

不流动的混合物的相对流动性用一个涂敷用的小棍来判别。随着粘度的增加，混合物的流动性从流体变成在棍子上有粘连的状态，该

状态被称为粘连，然后变成乳脂糖一样的粘性，然后再变成不粘，此时拔出棍子时棍子是干净的，上面没有粘连树脂。不粘连的状态也被称为棍清洁状态。“棍子硬度”是指当涂敷用的小棍试图穿透组合物（或称之为混合物）时，发生弯曲或折断时组合物的硬度。涂敷用的小棍是由 American Scientific Products(位于 Illinois 州的 Mcgraw Park，产品编号为 Cat. No. A-5000-1)生产的长纹理桦树木棍，其直径为 2 毫米。另外，在一些实施例中也记录了相比较的粘度增加或硬度增加，例如 3>2>1 表示混合物 3 的粘度大于混合物 2，而混合物 2 的粘度又大于混合物 1。

实施 1

板材生产的 RTM（树脂传递成型）模拟

RTM 的模拟是在一个敞开的模具中进行的。模具用 0.635 厘米（1/4 英寸）厚的不锈钢板制成，在三面用 0.318 厘米（1/8 英寸）的特氟隆（Teflon,聚四氟乙烯）间隔，上面敞开（保持一定的倾斜角以利于灌模）。这个模具如果装满的话，可以装大约 150 克树脂溶液，制出 16.51cm(6 1/2") x 21.27cm(8 3/8") x 0.318cm(1/8")大小的树脂板。在这里的一系列实验中树脂溶液的用量都是 100 到 150 克。将模具先擦上脱模剂然后预热到 80℃。

树脂溶液中含有树脂重量 9%的亚磷酸二苯酯固化剂 DOVERPHOS 213-LP，它由 Dover Chemical Corp.,（Dover, Ohio）生产。溶液在室温下制备，固化剂用手工混入。然后溶液用（高频）声波处理除掉所带空气，倒入预热过的模具。将模具立即放入 80℃的烘箱。所有的试验都是将模具在 80℃烘箱中放置 40 分钟。40 分钟后立即从烘箱中取出模具并打开。用手纵向弯曲得到的树脂板来判定其弯曲能力或甚至将其卷起来（如果可能的话）。表 1 是样品的挠曲试验

结果。样品 1-3 是第一类，样品 4-5 是第二类，样品 7-8 是第三类，其特别处见表 1 的备注。不同类的样品可能是由不同批的树脂 A 制备的。

含茴香醇的树脂在将模具从烘箱中拿出的 10 分钟以前就具有棍子硬度（也就是用力用涂敷的棍子刺也穿不透热的固体）。与此相反，含苄醇的树脂在拿出烘箱时表现出一定的橡胶特性。

在需要从模具中得到部分固化成型的热产品的应用中,能够快速固化（如 RTM，SCRIMR）是至关重要的。如果取了后发生变形是非常不理想的。

表 1

样品编号	醇类添加剂	实施例-1 板材测试 RTM 挠曲（英寸）
1	茴香醇	1
2	苄醇	2
3	无	1
4	茴香醇	1
5	苄醇	4.5
6	无	1
7*	1:1 茴香醇/苄醇	3
8	1:1 茴香醇/苄醇	3
*用硝基烷处理		

表 1 结果表明，使用茴香醇或不加醇固化后所得板材比加了苄醇的要坚硬（柔韧性差）。但是，茴香醇能够提高抗冲击性，这将在实施例 2 中讨论。使用 1:1 的茴香醇/苄醇，其柔韧性在单独使用苄醇或茴香醇得到的柔韧性之间。

实施例 2

圆碟的冲击测试

测试的圆形碟片直径为 39mm，上表面几乎平整，底部为凹面。圆碟的外沿最厚处为 5mm，中间厚度大约为 4mm。其制备方法如下：

圆碟的制备

1. 加入树脂重量 13%的如上所述的亚磷酸二苯酯；

2. 将足够量的树脂 A、固化剂和可选择性加入的醇类化合物混匀，倒入三个 50 毫升塑料烧杯以灌出三个 6.3±0.03 克的圆碟；

3. 烧杯上覆盖上 American National Can, Greenwich, Connecticut 生产的 PARAFILM “M” 实验室用封口膜，放在室温过夜固化；

4. 圆碟在室温下放置 23-24 小时后，通过用木制的涂敷用小棍的刺穿试验来检验其硬度；

5. 将圆碟放入 65℃烘箱固化成具有棍子硬度，这通常只需要 1 小时，但有时需要 2 小时。

6. 冷却并作好标志后，磨去圆碟上面在灌模时可能形成的突起；

7. 称出圆碟的重量（三个一起）；

8. 将圆碟继续在 80℃后固化 2 小时，在 100℃固化 1 小时。当冷却并达到平衡后称出圆碟的重量损耗。将圆碟放于室温下，第二天作冲击和硬度测试。圆碟从 65℃到 100℃的重量损失在 0.6-1%，但大多在 0.8±0.1%。所制得的圆碟的肖氏硬度都是 88±2。

冲击测试

冲击测试是由不锈钢落球试验测定的，将不锈钢球通过垂直于圆碟放置的长为 71.12 厘米（28 英寸）或 91.44 厘米（36 英寸），内径为 2.86 厘米（1.125 英寸）（ID）的塑料管落在圆碟上，塑料管的底部离圆碟 4.445 厘米（1.75 英寸）。

每一系列进行六轮测试。测试条件一轮比一轮苛刻。球落下两次而每次都不把圆碟打碎就认为通过了一轮测试。产品通过测试则要求有两个或两个以上的圆碟通过同一轮测试。测试用的球和管子的尺寸如下：

小球＝直径为 2.38 厘米（15/16 英寸），大约重 55 克

中球＝直径为 2.54 厘米（1 英寸），大约重 65 克

大球＝直径为 2.86 厘米（1 1/8 英寸），大约重 95 克

短管＝长度为 71.12 厘米（28 英寸）

长管＝长度为 92.71 厘米（36 1/2 英寸）

测试编号： #1＝小球/短管

#2＝小球/长管

#3＝中球/短管

#4＝中球/长管

#5＝大球/短管

#6＝大球/长管

冲击测试结果见表 2。在表 2 中，样品 1-4，5-7 和 8-10 是分别的样品组，可能是由不同批的树脂 A 制备的。测试重复三次。冲击测试结果列出了通过某轮测试的样品数目和没有通过（碎裂）的样品数目。例如，在表 2 中的第一号样品，两个圆碟通过了所有的六轮测试而一个圆碟在第二轮测试中碎裂，碎裂以“x”表示。

表 2

样品编号	醇类添加剂	冲击测试	
		抗冲击结果	两个圆碟通过测试的测试编号
1	茴香醇	两个通过 6 轮/1x 第 2 轮	6
2	苄醇	两个通过 6 轮/1x 第 1 轮	6
3*	4-甲基苄醇	2x 第 1 轮/1x 第 3 轮	0
4	无	3x 第 1 轮	0
5	茴香醇	2x 第 1 轮/1x 第 3 轮	0
6	苄醇	一个通过 6 轮/1x 第 1 轮/1x 第 6 轮	5
7	无	3x 第 1 轮	0
8	茴香醇	1x 第 2 轮/1x 第 4 轮/1x 第 5 轮	3
9	苄醇	1x 第 1 轮/1x 第 4 轮/1x 第 6 轮	3
10	壬基苯酚	一个通过 6 轮/2x 第 1 轮	0
11**	1:1 苄醇/茴香醇	一个通过 6 轮/1x 第 2 轮/1x 第 6 轮	5
12	1:1 苄醇/茴香醇	两个通过 6 轮/1x 第 3 轮	6
13	1:1 苄醇/N-乙烯基-2-吡咯烷酮(树脂重量的 10%)	两个通过 5 轮/1x 第 4 轮/2x 第 6 轮	5

*样品测试结果反常，不代表本发明的预期结果
**树脂用硝基烷处理

表 2 表明样品 1 和 2 通过六轮测试（即有两个圆碟没有破碎），分别有一个圆碟在第二轮和第一轮测试中破碎。样品 4 和 7 都通不过第一轮测试，也即全部破碎了。这清楚地表明加入茴香醇、苄醇或苄醇和茴香醇的混合物可以增加抗冲击性。

对二级-苯乙醇（也称为 α-甲基苄醇）的抗冲击性也进行了测试。发现其抗冲击性介于没加苄醇和加有苄醇的样品之间。将树脂 A 用 2%的 60/40 的 1-硝基丙烷/硝基乙烷甲醛清除剂处理后，加入茴香醇或苄醇的样品与没有加醇类添加剂的样品相比，有极好的抗冲击性。

将制备冲击圆碟剩下的溶液放入密闭的玻璃瓶，在室温下放置 24 小时。通过用涂敷用小棍的定性测定，不流动的硬化固体的硬度按下列次序增加：茴香醇>壬基苯酚>苄醇>4-甲基苄醇。

实施例 3

手工叠层材料（Hand Lay-up）的评价

为了评价本发明对纤维层压板强度的影响，进行了下列实验以获得有关数据。数据包括三块层压板里面的纤维的数据。这可以使样品的强度值标准化。实验表明酚醛树脂层压板的粘度控制不如聚酯层压板那样好。在任何速度下，酚醛树脂板要厚很多，因此基于纤维的强度和模量的数值要比聚酯层压板的低 15-20%。但是，当换算成同一条件后，所有三块层压板的数值是很相似的。

聚酯是基于间苯二甲酸的 INTERPLASTIC 75-200-319（Interplastic Corp., Vadnais Heights, Minnesota 生产）。聚酯层压板在 75°F 固化一天，然后在 80°F 至 90°F 固化数天，但没有在更高的温度下后固化处理。酚醛树脂层压板在 75°F 固化一天，在 80°F 至 90°F 固化数天，然后如以下所述，层压板被分割开，每块层压板的一部分在 140°F 后固化处理 6 小时，另一部分没有进行后固化处理。酚醛树脂层压板含 55-56%（重量）的树脂，聚酯层压板含 48%（重量）的树脂，其它部分为玻璃纤维。玻璃纤维增强按以下描述的不同方式进行，与树脂混合后的粘度大约为 0.06Pa.s (600cps)。增强材料的润湿是很充分的。

以下材料被一起使用，代表大部分制备比较高结构强度产品的实际操作。该实验中的每一块层压板包括以下所有材料。

1 层玻璃纤维网

1 层 509.4g (18 盎司)编织粗纱玻璃纤维（WR）

1 层 28.3g (1 盎司)碎股衬垫（chopped strand mat, csm）

1 层 509.4g (18 盎司)WR

1 层 28.3g (1 盎司)csm

1 层 509.4g (18 盎司)WR

1 层 28.3g (1 盎司)csm

1 层 509.4g (18 盎司)WR

1 层 28.3g (1 盎司)csm

1 层 WR

测试板的制备

1·在玻璃平板上涂上脱模剂。所用树脂为经 2%组成比为 60/40 的 1-硝基丙烷/硝基乙烷处理，然后中和到 pH 5-6，再加入苄醇（树脂重量的 8 1/2%）的树脂 A。

2·树脂用量为 300 克。在树脂中加入 2%蒸馏水、13%的与 Borden, Inc., Forest Park, Illinois 生产的 10%的 SUPERSETB W 70（70%的苯磺酸）预反应过的亚磷酸二苯酯。所得产物的粘度在 24-25℃为大约 0.05-0.06Pa.s (500-600cps)。

3·完成以上工作后，立即按以下步骤进行层压板的制备：

(A)在玻璃平板模具的表面上用刷子刷涂上树脂（模具表面积大约为 14×14）；

(B)所有增强层材料都被剪裁成大约 13×13 大小。加上第一层纱垫。用一个沾满柠檬酸盐的辊子辊压，以使增强材料润湿并赶掉空气；

(C)铺上第一层编织粗纱玻璃纤维，然后用刷子刷满树脂。用柠檬酸辊子除去空气；

(D)加上第一层 csm。刷满树脂，赶掉空气；

(E)重复步骤 C 和 D，铺上所有的增强层。最后一层是编织粗纱玻璃纤维。

注意：在以上步骤完成到大约一半时，需再加入 300 克树脂。树脂要在制备 26 份（preparation 26 ration）的 10~15 分钟内使用。一旦用于层压板，树脂可用于 1-2 小时操作的。

观察

总的叠层时间为 30 分钟。在层压板中的树脂的粘度慢慢增加，在 2 1/2 小时变为非固化的凝胶，这时不能再用于叠层了。在 3 3/4 小时时，样品变成白色柔软的凝胶。在 5 3/4 小时时，样品变成纯白色的结实的凝胶。在 15 1/2 小时时，样品变成硬胶，在这时似乎可以脱模了，但不这样做。

保持平均温度为 75°F，23 小时后将层压板从玻璃平板中取出。脱模效果非常好。层压板的边沿被修剪平，称重。层压板被切成两块，一块被保存在室温作参照，另一块在 140°F 后固化 6 小时。两个半块板上都没有出现翘曲。

这种在常用的敞口模具里湿法叠层制造酚醛树脂层压板的操作被类似地直接用于聚酯、乙烯基酯或环氧体系。

表 3～5 是本发明的酚醛树脂（表 3～4）和聚酯（表 5）的抗弯强度和弯曲模量的比较。抗弯强度的数据是根据 ASTM－D－790（包括弯曲模量）测定的。表 6~8 是本发明的酚醛树脂（表 6～7）和聚酯（表 8）的抗拉强度和拉伸模量的比较。抗拉强度的数据是根据 ASTM－D－638（包括拉伸模量）测定的。

表 3～8 的结果表明，如将树脂含量和层压板厚度换算成标准情况，酚醛树脂体系在 140°F（60℃）后固化 6 小时后，其抗弯强度和抗拉强度与基于间苯二甲酸的聚酯体系是基本相同的。

后固化处理对酚醛树脂体系的抗拉强度没有影响，但可以少许增加抗弯强度。

表 3

酚醛树脂：层压板保持在 26.7-32.2℃，没有进行后固化（纤维含量为 44.9%）

样品编号	宽（cm）	厚 (cm)	负载（kg）	抗弯强度（pa×10^8）	换算成标准厚度的强度 (cm)	换算成标准纤维含量的强度 (51.6%)	弯曲模量（pa×10^{10}）	换算成标准纤维含量的模量（51.6%）
1	1.265	0.632	71.1	2.10	19,341	35,020	1.23	2.27
2	1.265	0.648	66.6	1.87	18,116	31,230	1.11	1.85
3	1.265	0.635	63.0	1.84	17,138	30,790	1.10	1.83
弯曲模量测定跨度：10.08cm			平均：	1.64	18,200	32,350	1.19	1.98

表 4

酚醛树脂：层压板在 60℃保持 6 小时（纤维含量为 44.1%）

样品编号	宽（cm）	厚 (cm)	负载（kg）	抗弯强度（pa×10^8）	换算成标准厚度的强度 (cm)	换算成标准纤维含量的强度 (51.6%)	弯曲模量（pa×10^{10}）	换算成标准纤维含量的模量（51.6%）
4	1.267	0.622	73.4	2.23	19,912	37,790	1.23	2.08
5	1.267	0.619	68.9	2.11	18,691	35,880	1.19	2.01
6	1.270	0.622	68.9	2.10	18,654	35,660	1.21	2.06
弯曲模量测定跨度：10.08cm			平均:	2.16	19,088	36,420	1.21	2.05

表 5

聚酯叠层材料：层压板保持在 26.7-32.2℃，没有进行后固化（纤维含量为 51.6%）

样品编号	宽（cm）	厚 (cm)	负载（kg）	抗弯强度（pa×10^8）	换算成标准厚度的强度 (cm)	换算成标准纤维含量的强度 (51.6%)	弯曲模量（pa×10^{10}）	换算成标准纤维含量的模量（51.6%）
7	2.545	0.541	145.4	2.44	18,740	35,470	1.12	1.62
8	2.545	0.516	138.2	2.56	19,611	37,120	1.25	1.82
9	2.543	0.528	140.4	2.48	18,998	35,960	1.19	1.72
弯曲模量测定跨度：8.453cm			平均:	2.49	19,114	36,180	1.19	1.72

表 6

酚醛树脂：层压板保持在 26.7-32.2℃，没有进行后固化（纤维含量为 44.9%）

样品编号	宽（cm）	厚 (cm)	负载（kg）	抗弯强度（pa×10^8）	换算成标准厚度的强度 (cm)	换算成标准纤维含量的强度 (51.6%)	弯曲模量（pa×10^{10}）	换算成标准纤维含量的模量（51.6%）
10	1.237	0.638	1,303	1.63	15,099	27,240	1.07	1.83
11	1.295	0.622	1,420	1.74	15,717	29,040	1.16	1.98
12	1.262	0.627	1,248	1.56	14,173	25,970	1.01	1.72
			平均:	1.64	14,995	27,420	1.08	1.81

表 7

酚醛树脂：层压板在 60℃保持 6 小时（纤维含量为 44.1%）

样品编号	宽（cm）	厚 (cm)	负载（kg）	抗弯强度（pa×10^8）	换算成标准厚度的强度 (cm)	换算成标准纤维含量的强度 (51.6%)	弯曲模量（pa×10^{10}）	换算成标准纤维含量的模量（51.6%）
13	1.250	0.622	1,272	1.62	14,597	27,450	1.25	2.12
14	1.204	0.620	1,332	1.76	15,866	29,940	1.17	1.99
15	1.273	0.625	1,334	1.66	15,030	28,130	1.07	1.83
			平均:	1.68	15,164	28,510	1.16	1.97

表 8

聚酯树脂增强材料：层压板保持在 26.7-32.2℃，没有进行后固化（纤维含量为 51.6%）

样品编号	宽（cm）	厚 (cm)	负载（kg）	抗弯强度（pa×10^8）	换算成标准厚度的强度 (cm)	换算成标准纤维含量的强度 (51.6%)	弯曲模量（pa×10^{10}）	换算成标准纤维含量的模量（51.6%）
16	1.275	0.500	1,440	2.23	16,195	32,530	1.41	2.05
17	1.278	0.505	1,493	2.28	16,757	33,660	1.59	2.31
18	1.278	0.487	1,425	2.26	15,991	32,120	1.50	2.18
			平均:	2.26	16,314	32,770	1.50	2.18

实施例 4

室温下加有苄醇或茴香醇的树脂的反应性比较

在两个小玻璃瓶中各装入 2.5 克由酚醛树脂、苄醇和亚磷酸二苯酯形成的溶液，并盖上盖子。溶液中含树脂 A、8 1/2%树脂重量的苄醇和 13%树脂重量的亚磷酸二苯酯。另外两个小玻璃瓶中各装入 2.5 克由酚醛树脂 A、茴香醇和亚磷酸二苯酯形成的溶液并盖上盖子。溶液中含 8 1/2%树脂重量的茴香醇和 13%树脂重量的亚磷酸二苯酯。树脂 A 在加入苄醇或茴香醇前，将 pH 调至 5-6。将每一对瓶子中的一个放入 110°F (43℃)的烘箱中，另外一个则存放在室温下。

在 110°F 放置的样品，1 小时后，溶液是澄清和可流动的。2 小时后，混合物变成不透明的凝胶。而且，加茴香醇的样品在 2 小时后，已基本上具有了“棍子硬度”（也就是用涂敷用的小棍试图穿透样品时，小棍要么弯曲，要么折断），而加苄醇的样品，则稍有粘性。

至于放在室温下的样品，24 小时后，含茴香醇的样品已接近棍子硬度。而含苄醇的样品还没有达到棍子硬度（因而比含茴香醇的样品软）。这一实施例说明，加入茴香醇后样品的固化速度令人意想不到地增加了。

实施例 5

尿素和亚乙基脲（甲醛清除剂）对样板的抗冲击性和柔韧性影响的测定

向 pH 被中和到 5-6 并含有苄醇的树脂 A 中加入表一9 中的组分，然后再加入 9%的亚磷酸二苯酯。

表 9		
样品编号	添加剂（重量%）	通过 RTM 模拟的柔韧性（英寸）
1（对照物）	2%水	2 1/2
2	2%水和 2%尿素	1 1/2
3	2%水和 2%亚乙基脲	1 1/2

抗冲击测试用的圆碟是用以上样品制得，并在室温下固化 1 天。如表 9 所示，样品 2 和 3 的柔韧性是大致相同的，样品 1 的柔韧性要比样品 2 和 3 高。这表明含尿素的材料的硬度较大。经测试样品 1-3 的抗冲击性是基本相同的。

实施例 6

使用亚磷酸芳基酯和苄醇增加酸固化甲阶酚醛树脂混合时间的方法

制备以下溶液：

预反应溶液#1

8.5 克苄醇（BZOH）

6.0 克亚磷酸二苯酯（DPP）

预反应溶液#2

4.25 克苄醇（BZOH）

6.5 克亚磷酸二苯酯（DPP）

以上两种溶液都是在室温下制备，然后在 65℃烘箱中加热 1/2 时。如表 10 所示，制备了一系列的混合物，每一混合物含 5.0 克树脂 A（没有中和）。

表 10

混合物	添加物（克）	混合后经过的时间（小时）	在室温下的大致流动损失
1	0.43 BZOH 0.30 DPP	7 23 30 48	10% 60% 85% 100%(不流动)，轻微粘性
2	0.73 溶液#1	7 23 30 48	无 20% 35% 60%，澄清溶液
3	0.43 BZOH 0.65 DPP	4 7 24	17% 58% 100%(不流动)，不粘，用棍子一般能穿透
4	1.08 溶液#2	4 7 24	极少或没有 17% 90%; 大约 70%的混合物是不透明的，可慢慢流动

以上混合物制备好后，各取 1.0 克放在一小试管中，插入一涂敷用小棍子，然后将试管放在沸水浴中（100℃）。观察凝胶固化时间，结果列于表 11 中。

表 11

混合物	在 100℃的凝胶固化时间（分钟）
1	6
2	11
3	2
4	4

结果表明，相对于往树脂中加醇然后加亚磷酸酯固化剂而言，将亚磷酸芳基酯和苄醇预反应，可以明显地增加室温下的混合时间，而在升温情况下可使树脂相当快地固化。

实施例 7-14

抗冲击改进剂对玻璃布增强的 RTM 层压板的物理性质的影响

在以下的实施例中，采用树脂 B。树脂 B 是前面所述树脂 A 在用亚磷酸二苯酯调节 pH 值之前的中间体，并加有 1:1 的茴香醇和苄醇混合物。

树脂 B 的性质如下：

固含量，%	大约 77
苯酚，%	大约 9
水，%	大约 8
粘度，Pa.s (25℃)	大约 0.23
重均分子量，Mw	大约 340

在树脂 B 中加入表 12 所列各种添加剂。除非特别说明，否则添加剂的用量为树脂重量的 8%。

表 12
抗冲击改进剂对玻璃布增强的 RTM 层压板[a]的物理性质的影响

实施例	添加剂（树脂重量的 8%）	1:1 的茴香醇/苄醇	茴香醇	4%树脂重量的茴香醇	苄醇	无
7	抗拉强度 Pa (psi)	3.01×10^8 (43,700)	3.05×10^8 (44,290)	1.73×10^8 (25,150)	2.91×10^8 (42,180)	1.70×10^8 (24,680)
8	拉伸模量 GPa (Msi)	17.9 (2.6)	19.3 (2.8)	17.9 (2.6)	18.6 (2.7)	17.9 (2.6)
9	抗弯强度 Pa (psi)	3.57×10^8 (51,850)	4.27×10^8 (61,930)	2.91×10^8 (42,170)	3.38×10^8 (49,080)	2.24×10^8 (32,490)
10	弯曲模量 Gpa (Msi)	21.4 (3.1)	20.7 (3)	17.2 (2.5)	20.7 (3)	15.8 (2.3)
11	悬臂梁式冲击强度 J/m (ft-lbs/in)	752.1 (14.1)	1002.8 (18.8)	762.8 (14.3)	976.1 (18.3)	499.3 (9.36)
12	重量损失(%)	4.33	4.42	5.39	5.79	4.93
13	厚度收缩(%)	1.44	1.80	3.12	3.51	2.37
14	树脂含量(%)	36.7	32.5[b]	37.7	38.9	36.6

备注：
(a) 后固化处理（在 80℃，100，125℃各一小时）
(b) 树脂含量明显低，从而玻璃纤维增强材料含量增加，这可能是该层压板抗弯强度大的原因，对拉伸强度和抗冲击性能可能也有影响。

实施例 15-31

添加剂对抗冲击性的影响

以下实施例子 15－31 或者采用以上所述的树脂 B，或者加有表 13 所示添加剂的树脂 C（除非另有说明）。树脂 C 的制备方法与树脂 B 类似，但树脂 C 是用氢氧化钾作催化剂制备的。

圆碟的制备

采用以上提到的树脂中的一种用亚磷酸二苯酯（DPP）（树脂重量的 1.6%）中和，加入 3-5%树脂重量的所选材料。加入潜在酸固化剂 DPP（配方中树脂的 13%）。按以下方法制备固化的圆碟（直径 3.81 厘米（1.5 英寸），厚 0.953 厘米（0.375 英寸）），一次至少做三个：往 50ml 塑料烧杯中加入 6.3 克混合物，封上口后放置 24 小时，然后在 65℃加热 1 至 2 小时，将制成的圆碟从容器中取出，磨平边缘，称重，然后再在 80℃加热 2 小时，100℃加热 1 小时。将圆碟在室温下称重以测定重量损失，再进行抗冲击测试。圆碟在加热过程中，由 65℃升至 100℃，重量损失为 0.8~0.9%。在 125℃继续加热 2 小时，又损失 1%。

抗冲击测试

将固化的圆碟放在一硬质木头上，进行如前面所述的冲击试验。

将通过 6 轮冲击测试的圆碟于 125℃继续加热 2 小时。冷却到室温后，重新进行抗冲击测试。冲击测试结果列在表 13。未加添加剂的

对照物没有通过第一轮测试，即至少在三个样品中有两个破碎。

表 13
添加剂对抗冲击性的影响

实施例	添加剂[c]（树脂重量的%）[d]	抗冲击性[e]				
		80-100℃后固化		125℃后固化		
		第 5 轮	第 6 轮	第 4 轮	第 5 轮	第 6 轮
15	BD(3), AC(5)[f]		3/4			1/3
16	BD(3), AC(5)		3/3		2/3	1/2
17	BD(3), UN171(5)	2/2	1/2		1/1	0
18	AN(3), AC(5)	2/2	2/2			1/2
19	BD(3), AN(3)	2/3	1/2		1/1	0
20	BD(3), UN214(5)		4/4		4/4	2/4
21	BD(3), UN225(5)		4/4		4/4	2/4
22	BZ_2O(4,3), AN(4,3)		2/4		2/2	0
23	BD(3), BZ_2O(5)		2/4			2/2
24	BZ_2O(5), AC(5)		2/4	2/2		1/2
25	BZ_2O(5), UN214(5)		3/4	3/3		1/3
26	TMPAE(5)		2/4			1/2
27	AGE(5)	4/4	3/4			
28	NPDEA(5)	2/3	0	没有测试		
29	NPDEA(2)		1/1			
30	1:1BZ/AN(8.5)（树脂 B）[g]		5/5	3/5	2/3	0
31	1:1BZ/AN(8.5)（树脂 B）[g]	4/5	3/4		3/3	2/3

备注：

(c) BD＝1,3-丁二醇

AC＝乙酰苯胺

UN＝UNIPLEX 171＝70/30 对位/邻位甲苯磺酸；

UNIPLEX 214＝N－丁基苯磺酰胺；

UNIPLEX 225＝N－羟丙基苯磺酰胺（Unitex Chemical Corp.产品）

AN＝茴香醇

BZ_2O＝二苄基醚

TMPAE＝三羟甲基丙烷烯丙基醚

AGE＝烯丙基缩水甘油醚

NPDEA＝N－苯基二乙醇胺

BZ＝苄醇

(d) 重量%基于列在括号中的树脂的量

(e) 分母中的数字代表测试的样品数，分子中的数字代表通过所指定轮次冲击测试的样品数。

(f) 由氢氧化钾催化的树脂 C 组成

(g) 由工厂生产的树脂 B 组成。

表 13 的数据表明不含茴香醇的体系的性能至少是和在 80-100℃后固化处理过的树脂 A 一样的，在 125℃后固化处理后性能更好。这些体系包括含双组分的体系，如 1,3-丁二醇(BD)/乙酰苯胺、BD－UNIPLEX 214（或 225）、BD/二苄基醚、二苄基醚/UNIPLEX 214 和单组分体系烯丙基缩水甘油醚。

根据上文所述，很明显可以对以上描述的具体实施方案进行很多改变，而不超出本发明的基本思路和范围。因此本发明不限于以上的说明，而是由下面的权利要求限定。