



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 92111502.4

[51]Int.Cl⁵

[43]公开日 1994 年 4 月 20 日

C08G 8 / 04

[22]申请日 92.10.14

[71]申请人 B·W·赖安

地址 澳大利亚昆士兰

[72]发明人 B·W·赖安

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 唐伟杰

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 改进了的酚醛树脂

[57]摘要

形成酚醛树脂的方法，其包括下面步骤 (i) —
(vi)，这些步骤的详细描述请见说明书。

权 利 要 求 书

1、形成酚醛树脂的方法，其包括下面的步骤：

(i) 形成包括二醇和芳族二羧酸的第一添加剂：

(ii) 当树脂前体反应40~55分钟后和/或当水从树脂前体分出时，将第一添加剂及 α -羟基酸加到第一树脂成份中，第一树脂成份包括树脂前体，树脂前体包括苯酚，甲醛，酸催化剂或碱催化剂：

(iii) 通过添加第一添加剂分离或贮存第一树脂成份，其保持在非固化态：

(iv) 形成包括氯化锌， α -羟基酸，对甲苯磺酸，硫酸或盐酸及非水性溶剂的第二添加剂：

(v) 在第二树脂前体反应20~30分钟后，将第二添加剂加到第二树脂成份中，第二树脂成份包括第二树脂前体，该树脂前体包括苯酚，甲醛，甲醇和脂肪族二羧酸：

(vi) 合并第一树脂成份和第二树脂成份，随后将所形成的混合物固化。

2、权利要求1要求的方法，其中在步骤(i)中，第一添加剂是由甘油与邻苯二甲酸酐形成的。

3、权利要求1要求的方法，其中步骤(ii)中所用的 α -羟基酸是乳酸。

4、权利要求1要求的方法，其中步骤(v)中第二树脂成份前体由起始池通到含第二添加剂的混合池。

5、权利要求1要求的方法，其中在步骤(ii)之前，第一树脂成份是通过将NaOH，苯酚和甲醛通到第一反应器中，随后加热初步

形成的，当第一反应器温度达到60℃时，冷却第一反应器以引发第一树脂成份间的反应，由此该反应器的温度以不快于3℃ /分钟的速度升高，但温度不能超过95℃，在反应进行50分钟后，反应器被冷却到90℃。

6、权利要求5要求的方法，其中在步骤(i)中第一添加剂加到第一反应器中并将温度降至85℃，随后温度降至80℃，加入乳酸。

7、权利要求6要求的方法，其中乳酸加入后，随着水从反应器中排出，第一反应器温度升至96℃，然后随着代替排出水的甲醇加入，第一反应器温度又降至60℃。

8、权利要求7要求的方法，其中第一反应器温度于87℃保持一段时间。

9、权利要求8要求的方法，其中第一反应器温度可降至76~77℃，随后除去水。

10、权利要求9要求的方法，其中搅拌第一反应器中的成份直到温度达到40℃，然后从第一反应器中排出反应成份。

11、权利要求1要求的方法，其中在第二添加剂的所有成份溶解和第二添加剂通到混合池后，温度降至22℃。

12、权利要求1要求的方法，其中将甲醛通到第二反应器，随后将草酸溶于水，接着加入苯酚，然后随着第二反应器中物料的搅拌开始，第二反应器的加热开始。

13、权利要求12要求的方法，其中搅拌于65℃停止后，第二反应器的加热于70℃停止。

14、权利要求13要求的方法，其中第二反应器中的热可以1℃

15秒的速度使温度升到100℃。

15、权利要求14要求的方法，其中第二反应器于100℃保持一段时间后，第二反应器冷却到50℃。

16、权利要求15要求的方法，其中在保持期后，随着甲醇的加入第二反应器被冷却从57至50℃。

17、权利要求15要求的方法，其中达到50℃的反应器随后冷却到40℃，之后将第二反应器中的成份通到含第二添加剂的混合池中，然后温度冷却至20~30℃。

18、权利要求1要求的方法，其中步骤(i)中第一树脂成份是由下面成份形成的：

5.0~8.0 l NaOH

380~490 l 甲醛

5.0~8.0 l 甘油邻苯二甲酸酯

190~227 l 苯酚

7.5~9.0 l 乳酸

和35~45 l 甲醇。

19、权利要求1要求的方法，其中步骤(iv)中的第二树脂成份是如下组成的：

200~260 l 甲醇

120~200 l 硫酸

28~45 l 乳酸

20~35 l 甘油

120~140 l 甲醛 (54% H₂O)

40~90l 苯酚 和

0.75~4.0kg 氯化锌

300~400kg 对甲苯磺酸

1.55~2.00kg 草酸

20、权利要求18要求的方法，其中第一树脂成份是如下组成的：

6.5l NaOH

462l 甲醛

208l 苯酚

5.5l 甘油邻苯二甲酸酯

8.25l 乳酸

40l 甲醇

21、权利要求19要求的方法，其中第二树脂成份是如下组成的：

227l 甲醇

187l 硫酸

42l 乳酸

30l 甘油

134l 甲醛

48l 苯酚 和

3.6kg 氯化锌

390kg 对甲苯磺酸

22、由权利要求1的方法形成的酚醛树脂。

23、权利要求1要求的方法，其中步骤(iv)中的非水性溶剂是
甲醇。

24、形成酚醛树脂的第一成份树脂的方法，其包括下面步骤：

(i) 形成包括二醇的芳族二羧酸的第一添加剂，和

(ii) 在树脂前体反应40~55分钟和/或水已从树脂前体分出后，将所述第一添加剂和 α -羟基酸一起加到第一树脂成份中，第一树脂成份包括树脂前体，树脂前体包括苯酚，甲醛，碱。

(iii) 分离或贮存所述第一树脂成份，通过加入第一添加剂将其在非固态或液态下保存。

25、形成酚醛树脂的第二成份树脂的方法，其包括下面步骤：

(i) 形成第二添加剂，其包括氯化锌、 α -羟基酸，对甲苯磺酸，硫酸或盐酸和醇。

(ii) 在第二树脂前体反应20~30分钟后，将该第二添加剂加到第二树脂成份中，第二树脂成份包括第二树脂前体，该前体包括苯酚，甲醛，甲醇和脂肪族二羧酸；和

(iii) 分离或贮存第二树脂成份，通过加入第二添加剂使其以非固态或液态保存。

26、由权利要求24的方法制备的第一树脂成份。

27、由权利要求25的方法制备的第二树脂成份。

28、用于制备酚醛树脂的第一液体树脂成份，该成份是由下面成份形成的：含甲醛和苯酚且它们的摩尔比大于1的反应前体，已加到该前体中的添加剂或二醇，芳族二羧酸或芳族三羧酸或这些酸的酸酐及 α -羟基酸。

29、用于制备酚醛树脂的第二液体树脂成份，该成份包括酚醛反应混合物，其是由含甲醛和苯酚且甲醛和苯酚摩尔比大于1的树

脂前体及添加剂形成的。添加剂包括氯化锌， α -羟基酸，对甲苯磺酸，硫酸或盐酸及醇。

30、酚醛树脂，其通过将权利要求28的第一液体树脂成份和权利要求29的第二液体树脂成份一起混合而形成。

改进了的酚醛树脂

本发明涉及改进了的酚醛树脂。这种酚醛树脂与常用的树脂相比具有优异的耐火性、可模塑性、绝缘性和稳定性。

常用的酚醛树脂可由苯酚与甲醛反应生成，其中甲醛可在邻位和/或对位与芳环反应。加热将有助于反应，但除非加入硷性或酸性催化剂，否则将是一个很慢的反应。主反应是苯酚与甲醛的直接加成反应，生成羟甲基衍生物，以及苯酚与羟甲基衍生物的直接缩合反应，生成亚甲基衍生物，并脱去水。在相邻芳环之间生成亚甲基的直接缩合反应是在硷催化的条件下进行的，而且最好是苯酚过量，即甲醛相对少。与此相反，生成羟甲基衍生物的加成反应是在强硷催化下进行的，而且最好是甲醛过量。

如果让该反应在加热条件下持续进行，疏水化合物最终将分离出来，形成一个底层或硷性层。将该层与水溶液层分离，通过减压蒸馏法除去其它挥发性成份之后，可得到中等分子量的树脂状产物，称做可熔酚醛树脂或酚醛清漆。这种树脂状产物可加工生成交联聚合物网络。

酚醛清漆的制备包括先生成二羟基酚基甲烷，进一步缩合和生成亚甲基桥之后，生成一种易熔、可熔的线型聚合物。这种聚合物中，酚类基团被亚甲基隔开，其中邻位和对位的连接无规则地出现。

与此相反，可熔酚醛树脂是羟甲基苯酚经亚甲基键或醚键缩合而生成的。深入进行该反应，可使大量苯酚环缩合，得到有重复性的网络。

这样，酚醛树脂化学的三个主要反应可归纳为：(1) 加成反应，得到羟甲基酚；(2) 羟甲基酚与苯酚缩合，生成亚甲基桥；(3) 亚甲基桥化合物的醚桥与甲醛缩合，后者再参与反应(1)。

被称为一步法树脂的酚醛树脂在制备时可将包括苯酚、甲醛和硷催化剂在内的所有反应物都加到树脂釜中一起反应。甲醛与苯酚的比例为大约1.25 : 1。与此形成对照的是两步法树脂的制备用的是酸性催化剂，而且只向釜中加入一部分所必需的甲醛，摩尔比是0.8 : 1。其余的甲醛是以六亚甲基四胺或仲甲醛的形式加入的，它们在最后的固化步骤中在加热和水份存在下分解，生成甲醛和氨（做为固化催化剂）。

一步法和两步法树脂的制备工艺程序相似，而且两者用同一种设备。反应是放热的，因此需冷却。粘度增加说明生成了可熔酚醛树脂或酚醛清漆。在真空条件下除去水，余下的是可溶于有机溶剂的热塑性树脂A或可溶性酚醛树脂。自釜中倒出生成物，冷却并研成微粉。在此阶段上，向其中加入着色剂、润滑剂、填料，如果需要两步法树脂的话，加入足量的六亚甲基四胺以使最终的甲醛、苯酚摩尔比为1.5 : 1。将混合物在加热混炼机中提炼，其中反应继续进行至树脂达B阶段或成为酚醛树脂C，它几乎不溶于有机溶剂但在加压加热条件下仍是可熔的。树脂此时冷却并切成最终形状。C阶段或酚醛树脂B，即最终的不可熔、交联的聚合物是在后面的加工过程中（如模塑）获得的。

上述方法制造的树脂用于压模法或压铸加工，所得产物耐热、稳定，而且耐冷流。它们也被用做夹层树脂、连接树脂、铸模树脂、涂料和粘合剂，以及离子交换树脂。

上面介绍的常用酚醛树脂贮存寿命不长，还相对不够稳定，因此贮存和运输是主要问题。常用的酚醛树脂的耐温性也较差，一般在 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 范围内。常用的酚醛树脂的不稳定是由于这类树脂中含水。在一段时间以后，水自树脂中分离出来，形成分开的树脂层和水层。这样的产品在商业上不能用。

这样，本发明的目的之一是提供一种具有改善了的性能的，尤其是耐火焰性（或耐火性）的酚醛树脂。

本发明的另一个目的是提供一种制备这种改进了的酚醛树脂或其前体的方法。

本发明的再一个目的是提供一种第一组分树脂和第二组分树脂。这两种树脂混合后可生成酚醛树脂。

第一组分可由酚醛树脂前体和一种第一添加剂生成。这种添加剂可防止第一组分树脂凝固或固化。

第二组分树脂可由酚醛树脂前体和一种能防止第二组分树脂凝固或固化的第二添加剂生成。

第一添加剂可包括下列组份：

(i) 多元醇（优选含 2，3 或 4 个羟基的多元醇），

(ii) 芳香族二羧酸或芳香族三元羧酸，或这些羧酸的酸酐。

多元醇和芳香族二羧酸或三元羧酸或酸酐宜以混合物的形式加入。同时，还可向酚醛树脂前体混合物中加入 α -羟基酸。

所述多元醇宜是丙三醇。这是因为它方便、易获得，而且相对便宜。当然，其它二元醇也可使用，可选自二丙二醇、乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、内消旋 (meso) 2,3-丁二醇、频哪

醇、季戊四醇和内消旋 (meso) 氢化苯偶姻。

芳香族二羧酸或三元羧酸最好用其酸酐，以免增加反应器中的水。这样，较好的添加剂是邻苯二甲酸酐。当然，也可以用邻苯二甲酸、间苯二甲酸或对苯二甲酸，或者苯连三酸、偏苯三酸或1,3,5-三苯三酸。

丙三醇和邻苯二甲酸酐在加入到装有酚醛树脂前体的反应器之前宜用单独的添加剂罐或反应器进行混合。丙三醇与邻苯二甲酸酐重量比可以是2:1至5:1。混合后可能生成邻苯二甲酸甘油酯，这一产物在反应器内可与任何存在着的羟基、羧基或亚甲基反应，生成相应的缩合产物。可用乳酸中和反应器中存在的任何硷，如氢氧化钠。

α -羟基酸宜选自乳酸、乙醇酸、羟基丁酸、扁桃酸、苹果酸、酒石酸、内消旋酒石酸或柠檬酸。由于易获得且相对较便宜，用乳酸较好。

第二添加剂可包括下列化合物：

- (i) 氯化锌，
- (ii) α -羟基酸，
- (iii) 对甲基苯磺酸，
- (iv) 硫酸或盐酸，和
- (v) 非水性溶剂。

α -羟基酸可以是上面讨论第一添加剂时所提到的任何一种羟基酸。以用乳酸为宜。

非水性溶剂宜为可与水相混溶的溶剂，因而可以是有1、2或3

个碳原子的醇，其中甲醇最好，因为市上可买到而且便宜，但如果需要，可用乙醇。

生产本发明的第一组分时，反应器中可加入苯酚和甲醛以生成酚醛树脂，其中还加有其它必要的反应物，如硷。其中硷可选自NaOH或KOH，或者其它合适的硷，如氢氧化钙、氢氧化钡、碳酸钠或有机胺。可用酸性催化剂，但最好用硷性催化剂。反应进行约40~55分钟（以50分钟为宜）后，可自反应器中加入第一添加剂，以防止上述酚醛树脂前体进一步固化。

判断须加入第一添加剂的时机十分重要。当反应器中的水自反应器内反应物料中分离出来时，即出现有两个相混溶的两相混液层时，可判定该加入第一添加剂。如果反应器内反应物料的样品无两相现象，则加入第一添加剂便过早。

市售甲醛约含46%的水。市售苯酚若不是处于熔融态的话约含10%的水。反应过程中也会产生水。反应的冷凝物可导入一个冷凝槽。冷凝槽上装有窥视玻璃，这样便可计算所除去的水。在此，保留10%的水是很重要的，该水是在反应中释放的。

在此，必须自反应器除去的水的量最好已计算确定。可以据反应物的重量或体积计算。反应器中进行的反应可以是基本充分的反应。

对于制造第二组分，反应可按下述方式进行：

在一个反应器中加入作为前体的甲醇、甲醛和苯酚，以生成酚醛混合物。反应器中还加入脂肪族二元羧酸。

脂肪族二元羧酸以草酸为好，因为它容易自市场上买到，且便

宜。但是，并不排除其它酸的适用性，其中可包括丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸或癸二酸。所有这些酸都是饱和酸。还可以用不饱和酸，如马来酸或富马酸。

第二组分树脂前体反应较短时间（如20~30分钟）后，将酚醛树脂前体与乳酸、对甲基磺酸、氯化锌和硫酸或盐酸，以及甲醇相混合。在此方案中，宜将酚醛树脂前体自初始反应器导入一个装有第二添加剂的混合罐里。在此之前，第二添加剂各组分已在添加罐中进行了混合。这样便可以从混合罐中得到液态的第二组分。这一过程可进行40至50分钟。

现在可以参见本文所附附图所表示的流程。该图是本发明所用装置的示意图。

图中有一个反应器(10)，该反应器经输出管线(11)和返回管线(12)与一个顶部冷凝器（未画出）相联。顶部冷凝器将引入反应器(10)的气态物质（如甲醛蒸气和苯酚蒸气）冷却并将液态物质送回反应器(10)。可用手工方式经检修口（未画出）或加料管线（未画出）向反应器(10)内加入氢氧化钠。反应器(10)中还装有一系列同心盘管（未画出），用来引入蒸汽（反应器(10)需加热时）或冷水（反应器(10)需冷却时）。这一操作可通过适当地用阀门控制来完成。

图中还画出了一组投料罐(13)，它包括甲醛投料罐、苯酚投料罐和甲醇投料罐。这些投料罐相互独立，各自有单独的管线至反应器(10)和(20)，而且各自由阀(14)和(15)控制。

图中还画出了反应器(20)、与顶部冷凝器（未画出）相联的输

出管线(16)和返回管线(17)。其用途与反应器(10)上部的冷凝器相同。如图所示，反应器(10)和(20)各自与冷凝槽(18)和(19)和入料管线(21)和(22)相联。

反应器(10)和(20)还分别与一个大的真空泵相联（未画出）。在需要时可用真空泵抽空反应器内的物料。真空泵的容量可以是30 Psi（磅/平方英寸）。真空泵可将反应器(10)和(20)内一定量的反应物料移至冷凝槽(18)和(19)中。

反应器(10)与收集罐(23)相联，该罐装有冷却盘管（未画出）。罐(23)中的物料在除去表层水后可经管线(24)导入留下的各种反应物的贮罐【未画出】。此后，第一组分可导入贮罐。

第二添加剂在罐(25)中混合。

反应器(20)和罐(25)中的物料可经管线(27)和(28)导入混合罐(26)。然后，可经管线(30)在贮罐(29)中收集第二组分。图中还画出了管线(31)。混合罐(26)中的物料可经此管线导入贮料仓（未画出）。图中还画出了阀(32)、(33)、(34)、(35)、(36)、(37)、(38)、(39)、(40)和(41)。反应器(10)内的反应物料可自反应器阀（未画出）取样。

制造第一组分时，下列工艺较好：

- 1、向反应器(10)内加入甲醛和苯酚；
- 2、加入NaOH。
- 3、向反应器(10)中的加热盘管中通入蒸汽；
- 4、60° 时通水冷却。
- 5、此时，自反应器(10)侧边的窥视玻璃孔可见到反应已开始：

温度上升速率不宜大于每分钟 3°C 。

6、30分钟后，开启冷凝器。

7、反应器(10)的温度不得超过 95°C 。

8、50分钟后反应结束，如需要可开启真空泵以使温度降至 90°C 。

9、自反应器(10)中取反应物料的样品，以确定水的存在（混浊）。

10、现在，向反应器(10)中加入第一添加剂，并将温度冷却至 85°C ，然后至 80°C ，再加入乳酸。

11、然后将反应器(10)的温度升至 96°C ，同时宜让真空泵运行直至适量水自反应器(10)中被移出。与此同时，可向甲醇投料罐中加注甲醇。

12、此时，可将反应器(10)冷却至 60°C ，并向其中加入甲醇以替代失去的水。

13、反应器(10)温度在大约 87°C 维持尽可能长的时间，注意不得超过 100°C 。

14、关掉蒸汽，在将足量的水自反应器排至冷凝槽(18)之前让反应器温度降至 $76\sim 77^{\circ}\text{C}$ 。另一个方案是，在反应物料导入收集罐(23)之后除去水。

15、冷凝槽(18)中积累适量水后将真空降至零。此时，关掉真空和真空泵用的冷却水。蒸汽也关掉。

16、反应器(10)的温度降至 50°C 时开始冷却，同时用搅拌器（未示出）搅拌反应物料。

17、反应器温度在45~50℃时，将投料罐中剩余的甲醇导入反应器(10)。

18、反应器温度至40℃时，开启阀(33)，将反应器内物料排入收集罐或混合器(23)，同时维持搅拌器的运转状态。

19、反应物料冷却后导入贮存桶中。

在制造第二组分时，下列工艺较好：

1、向罐(25)中加入甲醇、 ZnCl_2 、PTSA（对甲苯磺酸）、 H_2SO_4 、乳酸和甘油，搅拌使其溶解，制成第二添加剂。

2、第二添加中和剂自添加剂罐(25)导入混合罐(26)，将温度降至22℃。

3、启动反应器(20)内的搅拌器（未画出），加入甲醛。还向其中加入溶于1 1/2升水中的草酸。

4、向反应器(20)中加入苯酚，然后加热。至65℃，关掉搅拌器，并在70℃时关掉蒸汽。

5、让反应器(20)的温度升至100℃。升温速率宜为每15秒1℃。

6、反应后15分钟开启真空泵。真空开启后，通过增加蒸汽使反应器温度维持在近100℃。

7、冷凝槽(19)内收集到适量水后，关掉蒸汽，冷却反应器至50℃。

8、反应器(20)冷却至57℃时，向其中加入少量甲醇。在温度为57℃至50℃的整个一段时间里将投料罐中的甲醇导入反应器(20)。

9、启动反应器搅拌器，并将反应器冷却至40℃。

10、然后，将反应器(20)的反应物料缓慢导入混合罐(26)。随

后将混合罐冷却至20~22℃。

11、反应器(20)的反应物料导入混合罐(26)后，应注意防止温度上升。

下面列出的是生产约730升第一组分和668升液态、395千克固态第二组分所需的第一、第二组分各自成份的优选用量，单位为升。

第一组分

NaOH (升)	5.0~8.0	(最好6.5)
甲醛 (升) (54% H ₂ O)	380~490	(最好462)
苯酚 (升)	190~227	(最好208)
邻苯二甲酸甘油酯 (升)	5.0~8.0	(最好6.5)
乳酸 (升)	7.5~9.0	(最好8.25)
甲醇 (升)	35~45	(最好40)

第二组分

甲醇 (升)	200~260	(最好227)
ZnCl ₂ (千克)	0.75~4	(最好3.6)
PTSA (千克)	320~400	(最好390)
硫酸 (升)	120~220	(最好187)
乳酸 (升)	28~45	(最好42)

甲醛（升）（54% H ₂ O）	120 ~ 140	（最好134）
甘油（升）	20 ~ 35	（最好30）
草酸（千克）	1.5 ~ 2	（最好1.75）
苯酚（升）	40 ~ 90	（最好48）

每一批产品中第二组分与第一组分重量比宜为**2:1至最大4:1**

此外，上述第一组分和第二组分的各自成份的量是参照生产一批730升第一组分而提出的。因此，若需要一批生产1460升，各成份的用量均应按比例提高。

第二组分的液态和固态组分也照此办理。

第一组分中所用的甲醛为46%水溶液，且可以不含稳定剂。这要求温度维持在30℃以上，以防止形成三聚乙醛。37%甲醛可以使用，但应含7%甲醇稳定剂。

上述方法中用的苯酚为纯的苯酚，它在60℃以上液化，因而就用这种形态的苯酚。

NaOH的用量可以是每公斤水1千克，即452升水用约226千克NaOH。

所用乳酸是一种粘稠液，但可倾倒。用的是最浓的溶液，最大浓度为76%。

所用硫酸为浓硫酸，浓度为96~98%。

在第一组分树脂中，甲醛与苯酚的比率大于1，最好是1.75:1.40。

由此可推断，第一组分树脂和第二组分树脂混合后生成的酚醛

树脂的甲醛与苯酚的摩尔比将大于1。

需要指出的是，“甲醛”一词在此还包括任何甲醛前体，如六亚甲基四胺 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ，它在经酸性物质（如苯酚）处理之后会生成甲醛。

可以生产本发明第一树脂组分的反应的终止是按下列方法确定。

苯酚与甲醛反应时生成树脂状产物，并随反应生成少量水。混合物中还有由甲醛而带入的水。

树脂一开始溶于水，但随着反应的深入进行，树脂变得与水越来越难溶。这种与水相容性可用两种方法确定。

耐水性

在反应初期可将额外的水加到树脂混合物样品中以查看在该混合物于25℃变浑浊前可加多少水。该比率称为耐水性。

当混合物在25℃已浑浊时，即到了不需再往反应中加水的时候了。

为检测耐水性，从反应容器中取反应混合物的小部分样品（即10g）并冷却到25℃。于25℃往样品中加水直到样品刚开始变浑浊。记下加入的水量，将1g反应混合物变浑浊所需的水量（重量或体积）作为耐水性，即如8g水将10g混合物变浑浊，则耐水性为0.8/1。

浊点

由于反应混合物含有水及树脂在水中的溶解度受温度影响，因此反应过程可通过所产生的浑浊温度来监视。在反应初期，混合物变浑浊的温度是很低的，在一些阶段，它达到0℃，而在后来为25℃，这是同样的点，在该点耐水性为零。

为试验浑浊温度，从反应器中取反应混合物的小部分样品（即10g）并伴随搅拌（带温度计）冷却直到开始变浑浊。该温度被作为浊点，即如果混合物于15℃开始变浑浊，则浊点为15℃。

浑浊的形成

反应时间受反应混合物的pH影响。一旦加入甘油/邻苯二甲酸酯和乳酸，反应就会慢下来。当耐水性为零（或浊点是25℃—这些是相同的点）时可加入甘油/邻苯二甲酸酯，反应继续进行直到浊点达到80℃。当加入甘油/邻苯二甲酯时，反应可在95℃—浊点25℃进行，然后冷却到90℃并加入乳酸（乳酸应在加入甘油/邻苯二甲酸酯后5分钟内加入）。然后反应在85~90℃继续进行直到达到80℃浊点。进一步讲，在大批量制备前，应先生产小批量的树脂以细调确定终止点和安全限度。

当第一成份和第二成份混合时将产生放热反应并生成固体产物或铸模树脂。该产物也可在第一成份与第二成份混合前先通过将填充剂加到第一成份中来使用，例如任何纤维素产品，如云母，木粉，棉绒，碎布，玻璃纤维，丁腈橡胶，微球。所用填充剂的量可为第一成份的25~70%。

如需要涂覆刚性底物如钢或混凝土结构，则底漆应用来产生粘合。适合的底漆是EPOGARD底漆，其是由GENERAL PAINTS或INTERNATIONAL PAINTS cc25 制备的。

当需要涂覆玻璃纤维底物时，按所需比例混合的混合物在混合后马上用辊涂机或其它合适的涂板器手工将该混合物涂到玻璃纤维上，这与将聚酯涂到玻璃纤维上的现有技术相似。

泡沫绝缘体可通过在第一成份与第二成份混合前将表面活性剂和发泡剂加到第一成份中得到。

依前所述可清楚地看到本发明的两种成份制出的酚醛树脂具有好的稳定性和非常低的含水量。

第一成份可分类定为酚醛树脂A（A—阶段树脂）或碱催化的热固性酚醛类树脂，其基本上由部分缩合的酚醇组成。几乎所有的水已从该产品中除去，该产品在实验室中的马口铁容器中贮存12个月未发现任何变质迹象。所制备的成批产品的粘度为200cps—2600cps。

第二成份可分类定为进一步酸催化的酚醛树脂A，其在实验室的玻璃中贮存12个月未见任何变质迹象。该材料的粘度约为400cps。

当两份重第一成份与一份重第二成份混合时，由于二者间的反应，该混合物开始放热，温度开始快速上升，液体变为固体块。一些甲醛烟雾在该阶段释放出来直到反应完成。

两份第一成份和一份第二成份的混合物的胶凝时间可调节，并且于25℃对于所制备的一种样品是20分钟。可制备能更快反应的材料以用于树脂的转移模塑和其它相似应用，其中更快的反应时间是有益的。

层压制件

层压制件是由粉末结合碎织物垫和二份重第一成份和一份重第二成份的树脂混合物制备的。层压制件放在涂有硅酮/石蜡释放剂的一块层压片材上。基体用金属槽纹辊压以除去空气泡。在制备一种层压制件时，在层压材料胶凝之前，将塑性材料放在层压材料上，并在顶部放一重的平盘以便得到平滑的光泽。

层压制件的比重	1.28
(带有25%玻璃的聚酯	1.4)
玻璃含量	25%
抗拉强度	60MPa (与聚酯相当)
抗弯强度	95MPa (约为聚酯的70%)
弯曲模量	2.3GPa (约为聚酯的60%)

可燃性: 初步试验表明层压制件不助燃。当丙烷火炬火焰放在层压制件表面上时, 有一些小块烧黑材料掉下, 但与火焰隔开的一边则保持着原有颜色, 这表明它们不燃烧。

本发明的酚醛树脂与一般酚醛树脂不同, 其可以:

(1) 用作玻璃树脂得到于3500℃不燃烧的产物。

与PF树脂不同, 其可用玻璃纤维。

(2) 压铸形成塑模等。

(3) 涂到木材上从而使木材耐火。

(4) 制成泡沫体 (象聚苯乙烯) 以形成不燃烧的绝缘材料 ($R=3.5$)。试验如下进行: 将甲醇连续倾倒在—块根据本发明构成的泡沫体上, 然后点火, 持续燃烧5小时后, 本发明泡沫体未受影响。

(5) 用作木材保护剂, 如耐火、防蚁, 和起防水作用。

(6) 用作聚苯乙烯和木材的胶液。

本发明酚醛树脂的优点是:

(a) 一批产品可在1小时内制备, 而其它常规树脂需10小时;

(b) 贮存期至少3~5年，其它PF产品的贮存期最长为4~6个月；

(c) 由于不分离，故稳定性不受影响，而其它PF产品含40%水，从而可分层；

(d) 加工成本可低至每公斤1美元，这远低于常规PF树脂。

酚醛树脂价格在澳大利亚比在美国贵的多。木材涂覆剂含少量另一添加剂以得到光滑的光泽；

(e) 本发明树脂在暴露于高温，例如建筑物燃烧或加热至3500℃时，不释放有毒气体。如温度超过5000℃，则“C”，“H”和“O”成份变成CO₂和H₂O，而不会象其对应者之一聚氨酯那样放出有毒气体如氰化物。

因此证实试验例如是这样做的：将一块钢放在1cm厚的固体树脂段的顶部，树脂握在手中。用3500℃的氧—乙炔气，钢体熔化并燃烧掉，而热不会传到手握的树脂上。

(f) 将丙烯酸颜料结合到树脂上特别好。

本发明酚醛树脂的用途如下：

(i) 用该树脂涂覆的玻璃纤维板可切割而不会产生裂纹。该板也不会燃烧产生有毒烟雾。

(ii) 在泡沫夹层中带有处理过的木材或玻璃纤维外部的板可耐火和绝缘。

(iii) 用该树脂浸渍的纸和特等纸板可作为门或间隔的芯板。

(iv) 将树脂涂到木材上可耐火。

(v) 可用于作为柱子、墙等木材的防水及木材的抗蚁。

(vi) 可用在海上建筑物上以防止海水的腐蚀。

(vii) 可与聚苯乙烯结合用于架浮桥。

(viii) 汽油，石油，柴油不会造成任何变质或腐蚀。

(ix) 可在水泥上用作涂覆剂，从而提供一个易清洗并不造成污染的表面。

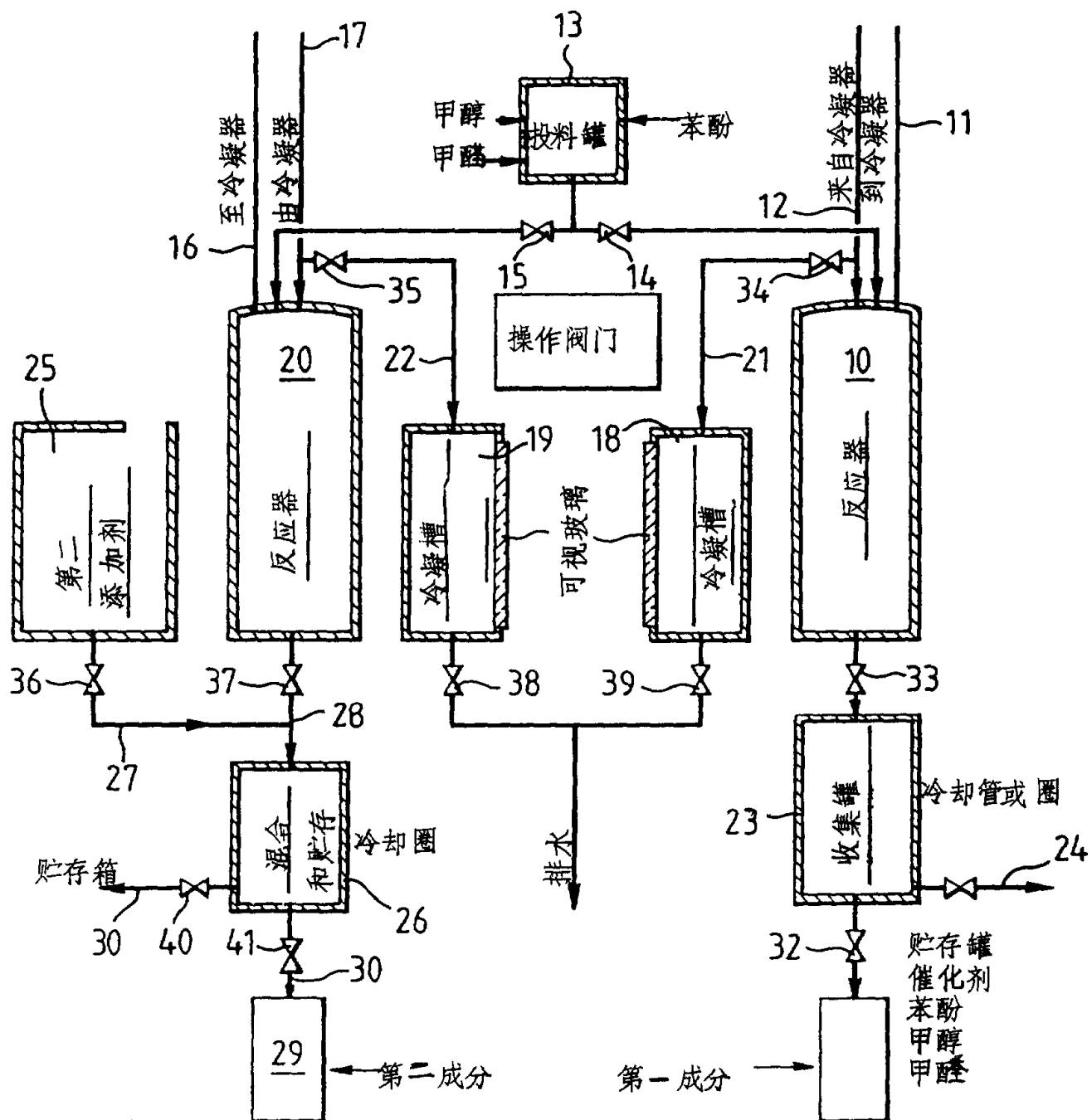
(x) 可用于填充废弃的矿井或封住它们以防火。

(xi) 通过加纤维素化合物用于压铸。铸件可被钻孔或机械加工。

(xii) 该树脂可用于形成制动衬面，用作橡胶填充剂的增粘剂，胶合板，翻砂芯，石油过滤器，在好的流动性情况下用于纸浆成形，汽车仪表盘，水润滑的变速轮和电子开关及终端板。

更令人满意的是：树脂性质可在其制备过程中通过改变PTSA和 H_2SO_4 的相对量来改变。

说明书附图



注：没有详细示出加工过程中顶部冷凝器，边上的蒸汽和水管，混合器