

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C08G 8/10 (2006.01)



## [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02135557.6

[45] 授权公告日 2009 年 3 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 100467509C

[22] 申请日 2002.9.20 [21] 申请号 02135557.6

[73] 专利权人 山东省分析测试中心

地址 250014 山东省济南市科院路 19 号  
科学院宿舍 10 号楼 333 号

[72] 发明人 刘继广

[56] 参考文献

US4053447 A 1977.10.11

CN1092019 A 1994.9.14

US5075414 A 1991.12.24

审查员 张海成

[74] 专利代理机构 济南信达专利事务所有限公司

代理人 姜 明

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

一种常温固化高强度玻璃钢的制备方法

[57] 摘要

本发明提供一种常温固化高强度玻璃钢的制备方法，酚醛树脂的制备，改性固化剂的制备和改性酚醛树脂玻璃钢产品的制备，其特征在于酚醛树脂与改性固化剂在催化剂的存在下混合，在常温下固化用于各种酚醛树脂玻璃钢产品制作。本发明的方法和现有技术相比，具有工艺设计合理、操作简单、使用方便、常温固化、机械强度高、使用范围广等特点，因而，具有很好的推广使用价值。

1. 一种常温固化高强度玻璃钢的制备方法，包括酚醛树脂的制备，改性固化剂的制备和改性酚醛树脂玻璃钢产品的制备，其特征在于用苯酚与多聚甲醛或甲醛制备的酚醛树脂与改性固化剂混合在催化剂的存在下常温下固化用于各种酚醛树脂玻璃钢制品制作，制备步骤如下：

a、酚醛树脂的制备是按苯酚与多聚甲醛反应物料 1: 1.1—3.5 的摩尔比例反应制得，将苯酚放入带有搅拌器和温度计的容器中，搅拌升温至 80℃—120℃，加入催化剂边搅拌边加入多聚甲醛，保温反应，直至粘度达 200—800MPa.S，最后真空脱水得浅黄色酚醛树脂备用；

或采用苯酚与甲醛按反应物料 1: 1.1—3.5 的摩尔比例反应制得，将苯酚放入带有搅拌器和温度计的容器中，搅拌升温至 80℃—120℃，加入催化剂边搅拌边加入甲醛，保温反应，直至粘度达 200—800MPa.S，最后真空脱水得浅黄色酚醛树脂备用；

b、改性固化剂的制备是用间苯二酚与酰基化合物或用间苯二酚与酸酐化合物按反应物料的摩尔比 1: 1—3 的比例混合反应制得，按比例将间苯二酚加入带有搅拌和温度计的反应罐中，边搅拌边加入酸酐化合物或酰基化合物，升温至 60—90℃，反应 10 分钟后减压蒸馏脱水后备用。

2. 根据权利要求 1 所述的一种常温固化高强度玻璃钢的制备方法，其特征在于改性固化剂制备反应中所使用的酰基化合物，其分子式为 RCOX；酸酐化合物的分子式为(RCO)<sub>2</sub>O，酰基化合物和酸酐化合物分子式中的 R 为 C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> 或 C<sub>n</sub>H<sub>n-1</sub>，n=1—18，酰基分子式中的 X 为氯 Cl、溴 Br 和碘 I。

3. 根据权利要求 1 所述的一种常温固化高强度玻璃钢的制备方法，其特征在于酚醛树脂反应的催化剂添加比例控制在 0.1—10%，固化反应的催化剂的添加比例为反应物料总量的 1—40%。

## 一种常温固化高强度玻璃钢的制备方法

### 1、技术领域

本发明涉及一种有机材料的制备方法，具体地说是一种常温固化高强度酚醛玻璃钢的制备方法。

### 2、技术背景

玻璃纤维、碳纤维、尼龙纤维等纤维用树脂浸渍粘接，可制成各种纤维增强型复合材料或设备，由于此种复合材料具有良好的机械性能，故广泛用于建筑、交通运输、航空、电气、矿山、化工设备、军事等各个领域，其中纤维制作的复合材料又有玻璃钢之称。通常用于粘接浸润纤维的树脂有环氧、聚酯、酚醛、PVC等，其中酚醛树脂和环氧树脂做为热固性树脂被广泛使用，尤其是酚醛树脂以其良好的耐热性和良好的阻燃性更是受到人们的青睐。

然而传统酚醛树脂制作玻璃钢产品的工艺在实际应用中所存在的不足是酚醛树脂的固化往往要在高温高压的条件下才能进行，故成型技术主要依靠模压工艺，在玻璃钢制品制作过程中由于酚醛树脂在固化前要添加大量的溶剂以降低树脂的粘度，因而严重影响酚醛制品的使用范围和产品的性能。其工艺条件的限制严重制约了酚醛树脂复合材料的发展。因而研制低温固化酚醛树脂成为该行业的首要问题。

美国专利US 4 053,447揭示了一种间苯二酚改性酚醛树脂，可以常温固化，然而需要在固化时需要添加多聚甲醛粉末以实现常温固化，这对使用者具有极大地毒害性，虽然间苯二酚改性酚醛树脂可用于低温固化，但需要添加大量溶剂以降低粘度才能用于浸润纤维。溶剂在树脂的反应过程中仍会产生气泡，固化后留下针孔，严重影响了产品的强度。另外美国专利US 5 075, 413和 US 5 075, 414还公开了一种间苯二酚与甲醛首先形成初期产物，然后再与另一酚醛树脂混合使用以制备有机树脂纤维复合材料的方法。但其仍需要在酚醛树脂中添加糠醛、丙烯醛等甲基供体以加速固化和降低粘度，这类供体有异味易挥发而且有毒，像康醛有异味且固化后使产品变黑色，丙烯醛有剧毒。而且做为固化剂使用的间苯二酚与甲醛的初期产物中仍含有大量的水，一样会在固化后的制品中留下针孔，降低了制品的性能。

### 3、发明内容

本发明是公开了一种可常温固化的高强度酚醛树脂的制备方法以及浸渍玻璃纤维常温制备纤维复合材料的方法。

本发明的常温固化高强度酚醛玻璃钢的制备方法，包括酚醛树脂的制

备，改性固化剂的制备和改性酚醛树脂玻璃钢产品的制备，用苯酚与多聚甲醛或甲醛制备的酚醛树脂与改性固化剂混合在催化剂的存在下常温下固化用于各种酚醛树脂玻璃钢制品制作。

在本发明的常温固化高强度玻璃钢的制备方法中，酚醛树脂的制备是采用苯酚与多聚甲醛按物料反应的摩尔比例 1: 1.1—3.5 的比例反应制得，将苯酚放入带有搅拌器和温度计的容器中，搅拌升温至 80℃—120℃，加入催化剂边搅拌边加入多聚甲醛，保温反应，直至粘度达 200—800MPa.S，最后真空脱水得浅黄色酚醛树脂备用，反应物料的比例最好控制在 1: 1.5—2.5。

在本发明的常温固化高强度玻璃钢的制备方法中，酚醛树脂的制备可采用苯酚与甲醛是按物料反应的摩尔比例 1: 1.1—3.5 的比例反应制得，将苯酚放入带有搅拌器和温度计的容器中，搅拌升温至 80℃—120℃，加入催化剂边搅拌边加入甲醛，保温反应，直至粘度达 200—800MPa.S，最后真空脱水得浅黄色酚醛树脂备用。该反应物料的比例最好控制在 1: 2.5。

在本发明的常温固化高强度玻璃钢的制备方法中，改性固化剂的制备是用间苯二酚与酰基化合物或间苯二酚与酸酐化合物按反应物料的摩尔比 1: 1—3 的比例混合反应制得，按比例将间苯二酚加入带有搅拌和温度计的反应罐中，边搅拌边加入酸酐化合物或酰基化合物，升温至 60—90℃，反应 10 分钟后减压蒸馏脱水后备用。反应物料的比例最好控制在 1: 2。

改性固化剂制备反应中所使用的酰卤其分子式为 RCOX；酸酐化合物的分子式为(RCO)<sub>2</sub>O，酰卤化合物和酸酐化合物分子式中的 R 为 C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> 或 C<sub>n</sub>H<sub>n-1</sub>，n=1—18，酰基分子式中的 X 为氯 Cl、溴 Br 和碘 I。

酚醛树脂反应的催化剂可选用 NaOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、乙酸锌或氨水的一种或两种以上的混合物；改性固化反应的催化剂可使用水杨酸、对甲苯磺酸、草酸等有机酸或无机酸 HCl、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HBF<sub>4</sub>、HClO<sub>4</sub>的一种或两种以上的混合物，改性固化反应的催化剂可预先加入固化剂的组份中，也可在改性固化剂与酚醛树脂反应时加入，催化剂的添加比例为反应物料总重量的 1—40%；催化剂的添加比例最好控制在 10—20%。

本发明中改性固化剂是具有很低粘度的液体，易于使用和常温手糊成型，无需添加任何组份的溶剂或稀释剂来降低粘度。

本发明中采用优化工艺得到的酚醛树脂具有较低的粘度和高固含量，可与改性间苯二酚改性组分直接混合使用无需添加溶剂以降低粘度，如果添加溶剂也可正常使用。该树脂还具有较少的游离醛含量，在固化时有很少的甲醛释放量。

该发明由于采用高活性高固含量的酚醛树脂改性间苯二酚组份在固化时

全部参与反应，故形成的酚醛制品具有更少的孔隙，弯曲强度增加90%具有更好的机械性能。

由于该发明中的双组份均具有较低的粘度，故可直接容易用来浸润玻璃纤维，有利于手糊工艺和常温固化制备纤维复合材料。

该发明中纤维也可以采用玻璃纤维，碳纤维、尼龙以及其它纤维材料。

该发明中的树脂也可用来浇铸，使用时可填加无机填料，如粘土、氢氯化镁、硫酸钡等成分，用以玻璃钢制品分固化成型。

## 5、实施方式

### 实施例一、

改性固化剂的制备：称取间苯二酚（95%）550克，加入带有搅拌和温度计的反应罐中，边搅拌边加入700克乙酰氯，反应完全，减压去除气体，加入草酸15克，继续搅拌至反应完全备用。

酚醛树脂的制备：称取苯酚470克，加入带有搅拌和温度计的反应罐中，搅拌升温至90℃以上，加入5克醋酸锌和水，搅拌逐渐加入300克多聚甲醛，保温反应，直至粘度达200—800MPa·S，真空脱水得浅黄色树脂。

### 实施例二、

酚醛树脂的制备：称取苯酚500克，加入带有搅拌器和温度计的反应容器中，搅拌升温至90℃，加入5克氢氧化钠，搅拌加入37%的甲醛溶液900克，回流反应5小时后，真空去水，加酸调PH值至中性。

改性固化剂的制备：称取间苯二酚（95%）560克，放入带有搅拌和温度计的反应罐中，边搅拌边加入900克乙酸酐，升温90℃，反应1小时冷却备用。

### 实施例三、

酚醛树脂玻璃钢制品的制备，酚醛树脂与改性固化剂按1：5的比例混合，然后采用手工刷涂玻璃布制备厚度为2mm的酚醛树脂玻璃钢制品，常温固化0.5—48小时。

1、在本发明的常温固化高强度玻璃钢的制备方法中，使用实施例1制备的酚醛树脂和固化剂，使用上海耀华无碱纤维有限公司生产的0.14mm平纹玻璃丝布，用量为49%。

固化后玻璃钢的性能检测结果如下：

拉伸强度240MPa

弯曲强度270MPa

弯曲弹性模量 12.9GPa

氧指数： 55%

由上表可知该玻璃纤维增强树脂复合材料具有较高的机械强度和优良的阻燃性能。

---

2、在本发明的常温固化高强度玻璃钢的制备方法中，使用实施例2制备的酚醛树脂和固化剂，添加树脂量1%的对甲苯磺酸，使用上海耀华无碱纤维有限公司生产的0.14mm平纹玻璃丝布，用量为50%。

固化后玻璃钢的性能检测结果如下：

拉伸强度 240 MPa

弯曲强度 260MPa

弯曲弹性模量：11.7GPa

氧指数 54%

由以上检测数据可知，使用不同物料制备的固化剂和酚醛树脂在不同催化剂的存在下，所得结果区别不大，具有较好的机械性能和优良的阻燃性。

本发明的一种常温固化高强度酚醛玻璃钢的制备方法和现有技术相比，具有工艺设计合理、易操作、使用方便、固化剂无溶剂、粘度低、固含量高、常温固化、阻燃性好、机械强度高、使用范围广等特点，因而，具有很好的推广使用价值。