

416967

416967

公告本

申請日期	85. 10. 08.
案 號	85112282
類 別	CO2 G 2/04, CO2 L 6/06

A4
C4Int.·CI⁶

416967

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	撓性化酚醛樹脂，其製造及應用方法
	德 文	FLEXIBILISIERTE PHENOLHARZE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND VERWENDUNG
二、發明 人	姓 名	1. 艾克索 波契爾 2. 由瑞奇 史泰伯 3. 安東尼塔 杜米尼羅
	國 籍	均德國
	住、居所	1. 德國威瑟爾市艾克街214號 2. 德國穆爾翰/陸爾市悠蘇拉街3號 3. 德國杜斯伯格市艾森-史提勒-街30號
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商貝克萊特公司
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國艾索龍利馬斯市吉那街2-4號
	代 表 人 姓 名	吉哈德·威希姆

416967

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

德 國 (地區) 申請專利，申請日期：1995.11.09 案號：195 41 726.7 ☒ 有 ☒ 無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

由於良好的防燃特性，尤其是在燃燒時產生極低的煙霧密度，故酚醛樹脂適合作為基質樹脂，而用於纖維接合材料，尤其是應用於人員輸送方面的纖維接合材料(比較塑膠手冊10「硬塑料」，郝塞出版社，第2版，第490頁)。

但缺點是酚醛樹脂的易碎性。例如其拉伸值最大只到1%，然所需要之拉伸值應為4-5%。

依據現行技術，酚醛樹脂被變性，即以其他聚合物，例如環氧樹脂或合成橡膠，與其混合。燃燒特性及煙霧密度因此變劣。燃燒特性雖可藉加入防燃的添加劑而再被改善，但燃燒密度卻無法改善。

本發明之目標因此在提供一種撓性化的酚醛樹脂，其機械強度、燃燒特性及燃燒煙霧密度符合現行技術之酚醛樹脂，但其拉伸值至少為4%。

本目標因申請專利範圍第1至2項之撓性化酚醛樹脂及申請專利範圍第3至7項其製造方法而得以達成。撓性化樹脂優先使用於人員輸送方面，尤其是飛機製造，的纖維接合材料製造。

本發明發現，若具官能基的橡膠在其合成時，與酚化合物一起與醛反應，則具官能基的橡膠會存在酚醛樹脂的寡聚物鏈中。於是產生可依習知方法硬化的變性酚醛樹脂。

生成以及硬化的酚醛樹脂之撓性化與所使用合成橡膠的量成比例，故硬化撓性化酚醛樹脂的拉伸度可達到10%而無損樹脂基質。

但意外地，此撓性化酚醛樹脂在燃燒特性方面符合迄今

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(2)

市售之酚醛樹脂，且在燃燒煙霧密度方面，本發明撓性化酚醛樹脂亦符合標準酚醛樹脂。此外，機械強度亦改善了。

本發明撓性化酚醛樹脂之特徵因此為，具官能基的橡膠存在於酚醛縮合產物中。彈性隨具官能基之橡膠含量的升高而增大，該橡膠的成分為3-20重量百分比，以使用的酚為基準。橡膠含量在3重量百分比以下時，只能達到最低的撓性化，在20重量百分比以上時，酚醛樹脂架構及酚醛樹脂典型特性喪失。

可使用一或多價酚或已述化合物等級的混合物，以及單或多核酚作為縮合反應的酚化合物。

此處例如酚本身，及其烷基取代同系物，如鄰-甲酚、間-甲酚或對-甲酚，或更高的烷基化酚，如氯酚或溴酚，及多價酚，如間苯二酚或brenzkatechin，及多核酚，如奈酚、雙酚A型或雙酚F型。

可以使用通式R-CHO的所有化合物作為醛。例如甲醛、乙醛、丙醛、正丁醛或異丁醛、乙二醛或糠醛。

優先之醛為甲醛，使用其本身或裂解甲醛的物質，例如多聚甲醛或三噁烷。優先的添加型式為甲醛含量大於30%的水溶液(福爾馬林)。酚化合物與醛的分子比視縮合條件而定。

縮合反應可在鹼性或氯的環境中進行，而產生自行硬化的甲階酚醛樹脂。選用的酚-醛分子比為1:1.5至1:3。但縮合亦可在酸性環境中進行，生成酚醛清漆樹脂。其酚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(3)

- 醛分子比為 2 : 1 至 1 : 1 。

橡膠可使用所有含有官能基，例如羥基、羧基、胺基或環氧基的非網狀天然或合成橡膠。

例如羥基橡膠、羧基橡膠、胺或環氧末端的丁基橡膠、異戊間二烯橡膠、丙烯樹脂、腈樹脂、聚丁二烯樹脂、丙烯丁二烯樹脂或矽樹脂，及乙烯吡啶聚合物或丙烯酸-丁二烯-苯乙烯聚合物。

這些橡膠可以是不含溶劑的微細粉末、或是溶液(包括溶於酚之溶液)，或是呈乳膠狀，而與酚化合物及縮合催化劑混合。加入醛後以習知之縮合反應方法使反應混合物達到希望的縮合度。

為鹼性催化縮合時，得到撓性自行硬化樹脂；為酸性催化縮合時，得到撓性酚醛清漆，該酚醛清漆可被習知的硬化劑，尤其是六亞甲基四胺(Hexa)以習知方法硬化。

在水性系統或含溶劑的系統中進行縮合反應時，可利用習知方法以噴射乾燥處理終產物，而得到為粉末狀樹脂之本發明酚醛樹脂。

由於良好的機械特性、撓性及有利的燃燒特性，本發明樹脂特別適用於高價纖維接合材料，尤其是運動器材或人員輸送(例如飛機製造)方面所使用的高價纖維接合材料，及適用於具一般載體材料的層壓材料，尤其是層壓製件及電層壓製件。製造此種產物時，可依一般應用法使用本發明撓性化酚醛樹脂，如使用製造預浸物的手層壓法，或樹脂轉換模製法(Resin-Transfer-Molding)、纖維捲繞法

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

(Filament Winding)、拉擠成型法(Pultrusion)。強化材料可使用所有一般的該種材料：無機及有機纖維、天然及合成纖維、雜亂纖維體或石棉、由適當纖維製成的平面材料，例如織物或不織物。

本發明酚醛樹脂使用於其他方面，例如作為木材的接合劑以製造木製材料、作為黏合劑成分或作為彈性泡沫的聚合物成分，都有極大的優點。作為絕緣材料的接合劑時，可防止該種材料的輕易碎裂。作為研磨材料的接合劑時，可提高研磨性能並容許較高的轉速。作為摩擦材料的接合劑時，尤其是應用於剎車來令片，可減少磨損。作為塗層材料的接合劑時，可提高對溫度變化負荷的耐抗性。

實例

實例 1

撓性化甲階酚醛樹脂

將 18 kg 酚(100%)、4 kg 水、0.5 kg 三乙胺及 0.9 kg 液態羧基末端之丁二烯-丙烯腈共聚物(Hycar^(R) CTBN 1300 x 13)置入一個反應容器中。在 60°C 下以 2 小時的時間滴入 18 kg 45% 的福爾馬林溶液。福爾馬林的添加結束後，在 80°C 下進行 30 分鐘的再反應。在 90°C 下真空中將反應混合物濃縮成樹脂的含量為 70%。

實例 2

比照實例 1，但加入 0.9 kg 液態胺基末端之丁二烯-丙烯腈共聚物(Hycar^(R) ATBN 1300 x 16)。

實例 3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

比照實例1，但加入0.9 kg液態胺基末端之丁二烯-丙烯腈共聚物(Hycar^(R) ATBN 1300 x 35)。

實例4

比照實例1，但加入0.9 kg液態胺基末端之丁二烯-丙烯腈共聚物(Hycar^(R) ATBN 1300 x 42)。

實例5 (比較實例)

比照實例1使18 kg酚與18 kg福爾馬林溶液縮合。縮合反應及反應混合物濃縮結束後將0.9 kg Hycar^(R) CTBN 1300 x 13加入甲階酚醛樹脂中。

實例6

撓性化酚醛清漆

使47 kg酚與470 g草酸及2.35 kg Hycar^(R) CTBN 1300 x 13混合，並加熱至100℃。在攪拌及回流下以三小時的時間將6.65 kg 45%的福爾馬林逐次加入。添加結束後，在回流下將反應混合物加熱至游離福爾馬林的含量<0.5%，然後蒸餾掉易沸的成分(水、酚)。

實例7

比照實例6，但加入Hycar^(R) ATBN 1300 x 16。

實例8

比照實例6，但加入Hycar^(R) ATBN 1300 x 15。

實例9

比照實例6，但加入Hycar^(R) ATBN 1300 x 42。

實例10 (比較實例)

比照實例6使47 kg酚與6.65 kg福爾馬林溶液縮合。縮合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

反應結束及蒸餾掉易沸成分後將 2.35 kg Hycar^(R) CTBN 1300 x 13 加入酚醛清漆中。

實例 11

層壓製件之製造

製造層壓製件時，將一塊玻璃纖維織物 (Interglas Style 7781 296 g/m²) 浸漬於一樹脂或實例 1 至 10 之混合物的溶液 (65-67%，溶劑為甲基乙基酮) 中 (樹脂含量 40⁺² 重量百分比)。在 3 分鐘內 130°C 下製成一個預浸物。

堆疊八層一樹脂系統預浸物，在 135°C 下以 75 分鐘時間利用一個壓製機將其壓成 2 mm 厚的層壓製件。

依據 DIN 53452 測試層壓製件在室溫及 80°C 下的抗彎強度，

依據 DAN 432 測試層壓製件的層間抗剪強度 (ILS)，

依據 DAN 406 測試層壓製件的抗剝強度，

依據 UL94-V 測試層壓製件的可燃性。

所有樹脂系統的可燃性皆以 V-O 分級。結果列於表 1 中。

表1

各實例樹脂 之層壓製件	室溫下之 抗彎強度 [MPa]	80°C下之 抗彎強度 [MPa]	室溫下 之ILS [MPa]	80°C下 之ILS [MPa]	抗剝強度 [N]
1	439	372	39	34	410
2	510	485	45	41	480
3	478	428	33	28	422
4	373	304	29	24	381
5	300	210	14	12	50
6	458	410	38	28	389
7	542	503	47	41	467

五、發明說明(7)

8	421	387	39	27	350
9	533	427	30	23	358
10	336	223	16	11	82

實例 12

純樹脂之拉伸

在真空下將含溶劑的樹脂溶液澆鑄成厚度各為 2 mm 的薄層。再於 135℃ 下以 75 分鐘的時間使樹脂硬化。然後依據 DIN 53 452 (彎曲測試) 測定最大拉伸。得到之結果列於表 2。

表 2

各實例之樹脂	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
拉伸 %	7.6	9.8	7.7	5.3	1.1	5.8	6.2	5.8	5.7	1.2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 撓性化酚醛樹脂，其製造及應用方法)

本發明撓性化酚醛樹脂含有具官能基之橡膠，該橡膠存在於酚醛縮合產物中。本發明撓性化酚醛樹脂之製造方法為，使酚化合物及3-20重量百分比之具官能基橡膠與醛進行一個習知的縮合反應。

德文發明摘要(發明之名稱： FLEXIBILISIERTE PHENOLHARZE,
VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG
UND VERWENDUNG)

Die erfindungsgemäßen flexibilisierten Phenolharze enthalten funktionelle Gruppen enthaltende Kautschuke, die in die Phenol-Aldehyd-Kondensationsprodukte eingebaut sind. Sie werden hergestellt, indem die phenolische Verbindung und 3-20 Gew.-% funktionelle Gruppen enthaltener Kautschuk mit Aldehyd einer an sich bekannten Kondensationsreaktion unterworfen werden.

六、申請專利範圍

1. 一種撓性化酚醛樹脂，其特徵為具羥基、羧基、胺基或環氧基的橡膠存在於酚醛縮合產物中。
2. 根據申請專利範圍第1項之撓性化酚醛樹脂，其中撓性化酚醛樹脂含有3-20重量百分比，以所使用酚為基準，之具官能基橡膠。
3. 一種製造撓性化樹脂之方法，其特徵為：使酚化合物及3-20重量百分比之具官能基橡膠與醛進行一個習知的縮合反應。
4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中縮合反應在鹼性或氨的環境中進行。
5. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中縮合反應在酸性環境中進行。
6. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中酚-醛分子比在1：1.5至3之間。
7. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中酚-醛分子比在2：1至1：1之間。
8. 根據申請專利範圍第1或2項之撓性酚醛樹脂，係用於人員輸送方面所使用纖維層合材料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

煩請委員注意，本案修正後是否變更實質內容

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

1. 一種撓性化酚醛樹脂，其特徵為具羥基、羧基、胺基或環氧基的橡膠存在於酚醛縮合產物中。
2. 根據申請專利範圍第1項之撓性化酚醛樹脂，其中撓性化酚醛樹脂含有3-20重量百分比，以所使用酚為基準，之具官能基橡膠。
3. 一種製造撓性化樹脂之方法，其特徵為：使酚化合物及3-20重量百分比之具官能基橡膠與醛進行一個習知的縮合反應。
4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中縮合反應在鹼性或氨的環境中進行。
5. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中縮合反應在酸性環境中進行。
6. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中酚-醛分子比在1：1.5至3之間。
7. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中酚-醛分子比在2：1至1：1之間。
8. 根據申請專利範圍第1或2項之撓性酚醛樹脂，係用於人員輸送方面所使用纖維層合材料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

煩請委員注意，本案修正後是否變更實質內容

經濟部中央標準局員工消費合作社印製