

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810155330.2

[51] Int. Cl.

*C08L 61/14 (2006.01)*

*C08L 57/02 (2006.01)*

*C08G 8/34 (2006.01)*

*C09D 161/14 (2006.01)*

[43] 公开日 2009年3月11日

[11] 公开号 CN 101381505A

[22] 申请日 2008.10.27

[21] 申请号 200810155330.2

[71] 申请人 江苏三木化工股份有限公司

地址 214200 江苏省宜兴市官林镇三木路 85 号

[72] 发明人 杨树民 刘益明 杨敏辉 赵子千

[74] 专利代理机构 南京苏高专利商标事务所  
代理人 柏尚春

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

一种利用可再生资源生产的合成树脂及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种利用可再生资源生产的合成树脂及其制备方法，其工艺是：先将 50 ~ 74% 松香融化，然后降温至 140℃，加入 4 ~ 8% 苯酚，再降温至 95 ~ 99℃，缓慢加入 5 ~ 12% 甲醛，保温 3h，保温结束后，加入 0.04 ~ 0.08% 氧化锌，升温至 250℃，加入 6 ~ 13% 季戊四醇，继续升温至 263 ~ 265℃，保温，直至酸值 20mgKOH/g 以下，然后大量通气排除小分子，接着在 220℃ 加入 10 ~ 26% 浅色石油树脂，保温搅拌 0.5h，在 160℃ 时降温出料。本发明使用可再生资源松香来制备涂料用合成树脂，反应过程不使用任何催化剂，降低了最终成品的颜色。产品不但性能好于未改性的产品，而且成本大大降低。

1、一种利用可再生资源生产的合成树脂，其特征在于包括以下组分及含量：

组份	含量%（重量比）
松香	50~74%
苯酚	4~8%
甲醛	5~12%
季戊四醇	6~13%
氧化锌	0.04~0.08%
浅色石油树脂	10~26%

2、一种权利要求1所述合成树脂的制备方法，其特征在于先将50~74%松香在150~160℃融化，然后降温至140℃，加入4~8%苯酚，再降温至95~99℃，缓慢加入5~12%甲醛，并在此温度保温3h，保温结束后，加入0.04~0.08%氧化锌，升温至250℃，加入6~13%季戊四醇，继续升温至263~265℃，保温，直至酸值达到20 mgKOH/g以下，然后大量通气排除小分子，接着在220℃加入10~26%浅色石油树脂，保温搅拌0.5h，在160℃时降温出料。

## 一种利用可再生资源生产的合成树脂及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种利用可再生资源生产的合成树脂及其制备方法，属于装饰保护涂装领域。

### 背景技术

涂料用合成树脂生产所用的原材料多为石油的二次或三次加工产品，随着石油价格的暴涨，其下游产品也水涨船高，下游生产企业不堪重负，不得不走技术创新、节改代之路，以适应市场的需求。其中利用可再生资源生产涂料用树脂就是一种较好的出路。

松香属于可再生资源，用松香可以制备多种涂料用合成树脂，如松香改性酚醛树脂、涂料用松香甘油酯、松香季戊四醇酯、松香皂等。但由于技术和配方工艺的局限性使产品的用途比较单一，如松香改性酚醛树脂一般只用于酚醛漆或改性醇酸漆。而本发明浅色低成本石油树脂混拼松香改性酚醛树脂，既可做酚醛树脂底漆、面漆，改性醇酸漆、环氧漆，亦可与环氧树脂合用制备粉末涂料。

传统制备松香改性酚醛树脂所采用的工艺有两种。一种是两步法，即先把混合甲酚、二甲酚与甲醛在氢氧化钠存在下先制成酚醛浆，然后与松香进行加成反应。一种是一步法，即在有松香存在下以六次甲基四胺为催化剂，使酚类与甲醛缩合，然后在一定温度下，该缩合物与松香进行加成反应。这两种方法，最终都需以多元醇酯化而得到松香改性酚醛树脂。其中两步法工艺不易控制，因此导致产品质量不稳，而一步法对原材料质量

要求较高，产品质量较为稳定。

但在一步法中，由于酚类与甲醛缩合的过程中需要加入六次甲基四胺或其它胺类催化剂，因此导致最终产品颜色较深，通常都要接近12号。而同时随着原材料价格的飞速上涨，虽然用到大量可再生资源松香对酚醛树脂进行改性，但最终松香改性酚醛树脂的成本还是相当之高。

## 发明内容

本发明的目的在于克服上述现有技术的不足，提供一种价格低廉，颜色较浅，干燥速率更快，硬度、光泽、耐酸性、耐水性等性能都更好的石油树脂混拼松香改性酚醛树脂。

本发明目的的实现，与传统松香改性酚醛树脂相比主要改进是：在酚类与甲醛的缩合过程中，不使用任何催化剂；用廉价色浅的石油树脂对松香改性酚醛树脂产品进行共混改性。

本发明所述的一种利用可再生资源生产的合成树脂，包括以下组分及含量：

组份	含量%（重量比）
松香	50~74%
苯酚	4~8%
甲醛	5~12%
季戊四醇	6~13%
氧化锌	0.04~0.08%
浅色石油树脂	10~26%

本发明的制备工艺是：先将 50~74%松香在 150~160℃融化，然后降温至 140℃，加入 4~8%苯酚，再降温至 95~99℃，缓慢加入 5~12%甲醛，并在此温度保温 3h，保温结束后，加入 0.04~0.08%氧化锌，升温至 250℃，加入 6~13%季戊四醇，继续升温至 263~265℃，保温，直至酸值 20 mgKOH/g 以下，然后大量通气排除小分子，接着在 220℃加入 10~26%浅色石油树脂，保温搅拌 0.5h，在 160℃时降温出料。

本发明的有益效果在于：

(1) 在酚类与甲醛的缩合过程中，不使用任何催化剂。事实证明最终产品的理化性能及应用性能都与加入催化剂制得的产品性能相一致，且其颜色较浅，小于 9 号。

(2) 用廉价色浅的石油树脂对松香改性酚醛树脂产品进行共混改性，最终产品不但性能好于未改性的产品（如干燥、硬度、光泽、耐酸性、耐水性等），而且成本大大的降低。

(3) 本发明浅色低成本石油树脂混拼松香改性酚醛树脂，既可做酚醛树脂底漆、面漆，改性醇酸漆、环氧漆，亦可与环氧树脂合用制备粉末涂料。

(4) 使用大量可再生资源松香来制备涂料用合成树脂，大大缓解了原材料价格的疯狂上涨及原料供应紧俏等问题。

### 具体实施方式

以下实施例含量均为重量百分比。

实施例 1：先将 30.51%松香于反应釜中在 150~160℃融化，开动搅拌，

加入剩余的 30.51%松香，待松香完全融化后，降温至 140℃，加入 6.35%苯酚，再降温至 95~99℃，缓慢加入 6.93%甲醛，并在此温度保温 3h，保温结束后，加入 0.07%氧化锌，升温至 250℃，加入 7.32%季戊四醇，继续升温至 263~265℃，保温，直至酸值 20 mgKOH/g 以下，然后大量通气排除小分子，接着在 220℃加入 18.31%浅色石油树脂，保温搅拌 0.5h，在 160℃时降温出料。

实施例 2：先将 27.10%松香于反应釜中在 150~160℃融化，开动搅拌，加入剩余的 27.10%松香，待松香完全融化后，降温至 140℃，加入 7.47%苯酚，再降温至 95~99℃，缓慢加入 8.91%甲醛，并在此温度保温 3h，保温结束后，加入 0.07%氧化锌，升温至 250℃，加入 6.48%季戊四醇，继续升温至 263~265℃，保温，直至酸值 20 mgKOH/g 以下，然后大量通气排除小分子，接着在 220℃加入 22.86%浅色石油树脂，保温搅拌 0.5h，在 160℃时降温出料。

实施例 3：先将 34.47%松香于反应釜中在 150~160℃融化，开动搅拌，加入剩余的 34.47%松香，待松香完全融化后，降温至 140℃，加入 5.47%苯酚，再降温至 95~99℃，缓慢加入 6.31%甲醛，并在此温度保温 3h，保温结束后，加入 0.07%氧化锌，升温至 250℃，加入 8.27%季戊四醇，继续升温至 263~265℃，保温，直至酸值 20 mgKOH/g 以下，然后大量通气排除小分子，接着在 220℃加入 10.94%浅色石油树脂，保温搅拌 0.5h，在 160℃时降温出料。

本发明所制得的松香改性酚醛树脂与市售各公司的松香改性酚醛树脂

及其配漆的技术指标对比如下表 1、2。

表 1 自制及市售各公司松香改性酚醛树脂技术指标

项目	本发明松香改性酚醛树脂	市售各公司松香改性酚醛树脂
外观（目测）	棕色透明固体	棕色透明固体
色泽（Fe-Co）	≤9	≤12
酸值 （mgKOH/g）	≤20	≤20
软化点（℃）	80~130	110~140

表 2 自制及市售各公司松香改性酚醛树脂成漆的数据对比

项目	试样①	试样②	试样③	试样④	试样⑤	试样⑥
表干 /h, 25℃	5.5	5.75	4.5	4.5	7.35	5
漆膜外观	平整光滑					
厚度/μm	19	20	20	/	38	14
耐冲击 /kg.cm	50	50	50	50	10	50
铅笔硬度 /H	3	2	3	2	3	3

柔韧性	1	1	1	1	1	1
/mm						
附着力	1	1	1	2	2	2
/级						
干燥时间	4.5	4.5	4	不干	4.5	4.5
/h, 60°C						
固化剂	650					

其中，各试样均采用松香改性酚醛树脂以相同比例与环氧树脂 6101 搭配。

试样①采用实施例 1 松香改性酚醛树脂；

试样②采用实施例 2 松香改性酚醛树脂；

试样③采用实施例 3 松香改性酚醛树脂；

试样④采用厦门一化工厂的松香改性酚醛树脂；

试样⑤采用浙江一化工厂的松香改性酚醛树脂；

试样⑥采用江西一化工厂的松香改性酚醛树脂。

根据应用结果：本发明松香改性酚醛树脂与环氧树脂 6101 搭配成漆具有更佳的使用性能。