

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C09F 1/04

## [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96122925. X

[45]授权公告日 2001年8月1日

[11]授权公告号 CN 1069105C

[22]申请日 1996.10.4 [24]颁证日 2001.2.3  
[21]申请号 96122925. X  
[73]专利权人 张运明  
地址 530004 广西南宁市广西大学 725 信箱  
[72]发明人 张运明  
[56]参考文献  
CN1097448A 1995. 1. 18 109F1/04  
审查员 王守彦

权利要求书 1 页 说明书 2 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 一种制备歧化松香的方法

[57]摘要

一种将松香溶于溶剂中,在较低的温度下,进行催化歧化的新方法。溶剂可以是直链或环状烷烃(C<sub>9-12</sub>烷烃)。反应完成后,过滤后所得催化剂可直接重复使用,滤液经蒸馏除去溶剂,即得色泽浅,不皂化物含量少的歧化松香。溶剂不参加歧化反应,故可重复使用。产品产率高(97—98.5%),催化剂钨的消耗低,产品质量好。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种制备歧化松香的方法,其特征是将松香溶于  $C_{9-12}$  的直链或环状烷烃的溶剂中在  $140-240^{\circ}\text{C}$  温度下进行歧化反应,使用钨炭催化剂,其用量为钨:松香 =  $0.008-0.02:100$  (重量比),反应液过滤所得到的催化剂可以直接重复使用 3—4 次,故降低了钨的损耗,滤液通过蒸馏以回收溶剂,溶剂不参与反应,因而也可重复使用,从而避免了分馏回收损耗,

2. 根据权利要求 1 的制备歧化松香的方法,其特征是使用溶剂,溶剂为  $C_{9-12}$  直链或环状烷烃,其用量为松香:溶剂 =  $100:150-40$  (wt),

3. 根据权利要求 1 的制备歧化松香的方法,其特征在于反应温度较低,在  $140-240^{\circ}\text{C}$  之间。





分子量更小的降解反应产物，占产品的 8~10%wt。而在较低温度下（特别是温度 $\leq 210^{\circ}\text{C}$ 时），松香溶于溶剂中进行歧化反应，其降解反应较为温和，主要降解产物只有一种，那就是脱乙烯基树脂酸  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{COOH}$  (分子量 276.42)，其量占产品的 6~8%(wt)，其它分子量较小的产物含量极少。而歧化反应的主要产物，脱氢枞酸，二氢枞酸，四氢枞酸，均与传统产品相差不多，脱羧产物枞烯也有 4~6%wt。从右旋海松酸型树脂酸生成的脱乙烯基树脂酸含有羧基，是可以皂化的，而其他降解产物又极少，所以不皂化物含量在 3~5%wt，与歧化反应前没有明显的变化。反应过程中没有“松香油”排出。因而产率较高可达 97~98.5%。产品色泽较浅。因而可以使用二级松香制得一级歧化松香（实施例 2）。

新方法的工艺流程以框图表述见说明书附图 2。

苏联曾经研究过纯枞酸在有机溶剂中，在钯炭催化剂存在下于  $140\sim 220^{\circ}\text{C}$  进行歧化反应的机理(CA93:28058)，但忽略了对松香中另一重要成分右旋海松型树脂酸(占松香重量的 15~25%)在歧化反应中变化的研究。同时使用的原料是纯枞酸，不是松香，进行的是反应机理(理论)研究，没有对工艺流程进行探讨，也没有提到产率的高低及催化剂的消耗及重复使用问题。日本研究过松香在烯烃溶剂中进行歧化反应以制取脱氢枞酸含量特高(60~70%wt)的歧化松香(JP6381181)，其理想温度为  $220\sim 280^{\circ}\text{C}$ ，产率为 92~96%，所用的溶剂为烯烃，在歧化反应过程中帮助枞酸脱氢，因而有相当一部分烯烃反应后变成了烷烃，为保持其脱氢效果，溶剂不能完全循环使用，而需要通过分馏后再循环。该专利目的是为了制备脱氢枞酸含量特高的歧化松香，以便将脱氢枞酸分离出来，作为医药及化工产品的中间体。没有提到催化剂是否能直接重复使用。本发明实施例如下：

#### 实施例 1:

一级松香(黄 12.5, 红 1.5)550g, 加市售 200#溶剂油(主要成分为  $\text{C}_{9-10}$  烷烃)450g, 钯炭催化剂(5%Pd/c)1.568g, 加入到反应釜中, 抽去空气, 充以氮气, 在  $200^{\circ}\text{C}$  反应 3 小时, 反应物经过滤和真空蒸馏除去催化剂及溶剂, 得歧化松香 539g, 产率 98%, 色泽黄 17.2, 红 2.1, 酸价 171.2, 软化点  $78^{\circ}\text{C}$ , 不皂化物 2.9%, 枞酸 0.023%, 去氢枞酸 52.0%, 符合特级歧化松香标准。

#### 实施例 2:

二级松香(黄 21, 红 1.8)450g, 加 200#溶剂油 370g, 钯炭催化剂(5%Pd/c)0.90g, 加入到反应釜中, 抽去空气, 充以氮气, 在  $200^{\circ}\text{C}$  反应 3.5 小时, 反应物经过滤和真空蒸馏除去催化剂及溶剂, 得歧化松香 438g, 产率 97.3%, 色泽黄 38.3, 红 3.4, 酸价 166, 软化点  $77^{\circ}\text{C}$ , 不皂化物 5.1%, 枞酸 0%, 去氢枞酸 48.15%, 为一级歧化松香。

#### 实施例 3:

将一级松香 500 克, 蒎烷 600 克, 钯炭催化剂(5%Pd/c)2.0 克加入釜中, 抽去空气, 充以氮气, 在  $173\sim 179^{\circ}\text{C}$  反应 4 小时, 反应物经过滤除去催化剂, 并经真空蒸馏除去溶剂, 即得歧化松香 490 克, 色泽为黄 20, 红 2.1, 枞酸 0.44%, 去氢枞酸 52.1%, 酸价 172, 不皂化物 4.3%, 软化点  $77.3^{\circ}\text{C}$ 。

## 说明书附图

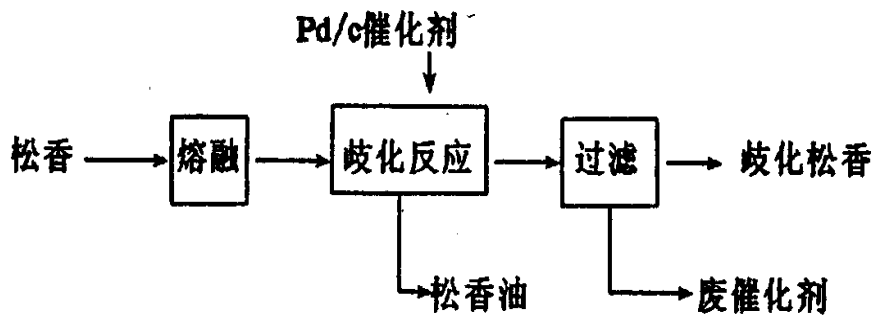


图1 现有制备歧化松香的流程框图

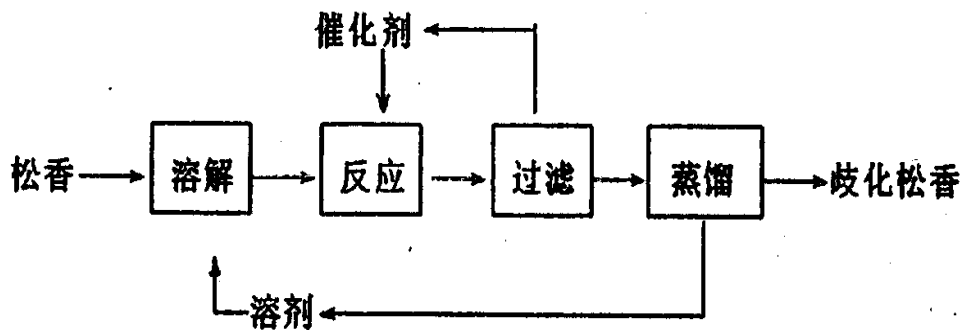


图2 新方法制歧化松香的流程框图