

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 6/02

C09D 5/00 C09J 11/08

C09K 3/10



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410057865.8

[43] 公开日 2005年3月23日

[11] 公开号 CN 1597724A

[22] 申请日 2004.8.20

[21] 申请号 200410057865.8

[30] 优先权

[32] 2003.8.22 [33] DE [31] 10338559.2

[71] 申请人 德古萨公司

地址 联邦德国杜塞尔多夫

[72] 发明人 W·安德雷尤斯基 A·温宁

P·格勒克纳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 李连涛 马崇德

权利要求书4页 说明书8页

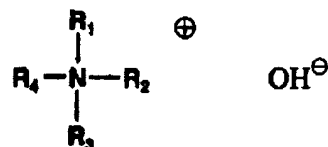
[54] 发明名称 酮甲醛树脂的制备方法

[57] 摘要

一种用于制备酮甲醛树脂，尤其是制备苯乙酮-甲醛树脂和环己酮-甲醛树脂的方法，该树脂含水量低和热稳定性高，而且抗变黄，其制备方法及其应用。

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

1. 一种制备酮甲醛树脂的方法，该方法通过
- A) 至少一种酮
和
- 5 B) 多聚甲醛
- C) 在0.01 - 1.5摩尔%以水或醇溶液形式的氢氧化四乙铵作为
催化剂存在下，在20 - 200℃的温度下进行反应。
2. 按照权利要求1的方法，其特征在于
- 10 反应分三个阶段进行：
阶段1：在20 - 100℃，优选30 - 80℃温度下，在催化剂存在下
将多聚甲醛加成到酮上，
阶段2：借助添加催化剂在50 - 120℃下脱水并缩合，
阶段3：在120 - 200℃，优选140 - 180℃的温度下脱除催化剂。
- 15 3. 按照权利要求1的方法，其特征在于
反应分二阶段(省略阶段2)进行：
阶段1：在20 - 100℃温度下，在催化剂存在下，将多聚甲醛加成
到酮上，并同时缩合和脱水，
阶段3：在温度120 - 200℃，优选140 - 180℃之间脱除催化剂。
- 20 4. 按照前述权利要求中至少一项的方法，其特征在于
所用酮是脂肪族酮和/或脂环族酮。
5. 按照权利要求4的方法，其特征在于
单独采用环己酮、苯乙酮、甲基异丁基酮(MIBK)、甲基乙基酮
(MEK)、三甲基环己酮和异佛尔酮，或采用其混合物。
- 25 6. 按照前述权利要求中至少一项的方法，其特征在于
所用催化剂是通式如下的化合物



其中， $R_1 - R_4$ 同时或各自独立是直链的或支链的 $C_1 - C_5$ 烷基。

7. 按照前述权利要求至少一项的方法，其特征在于

采用氢氧化四乙铵。

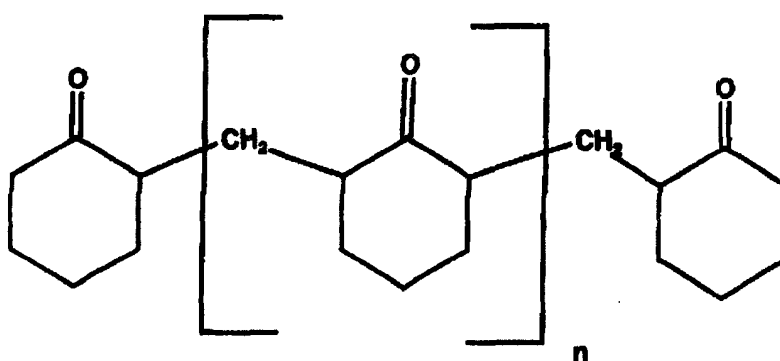
8. 按照前述权利要求至少一项的方法，其特征在于采用该催化剂的15 -40%的水或醇溶液。

9. 按照前述权利要求至少一项的方法，其特征在于该反应在无溶剂下进行。

5

10. 按照前述权利要求至少一项的方法，其特征在于制备通式如下的化合物：

0型

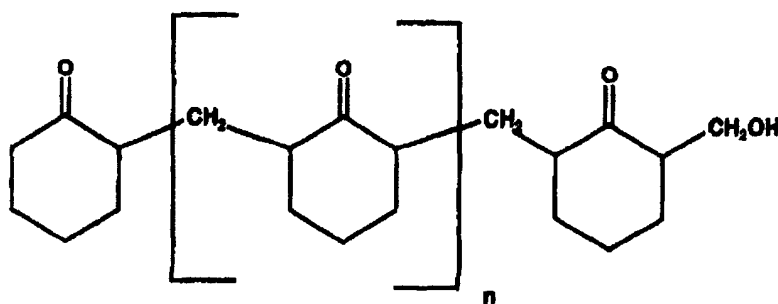


10

$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.$

11. 按照前述权利要求1-9中至少一项的方法，其特征在于制备通式如下的化合物：

1型

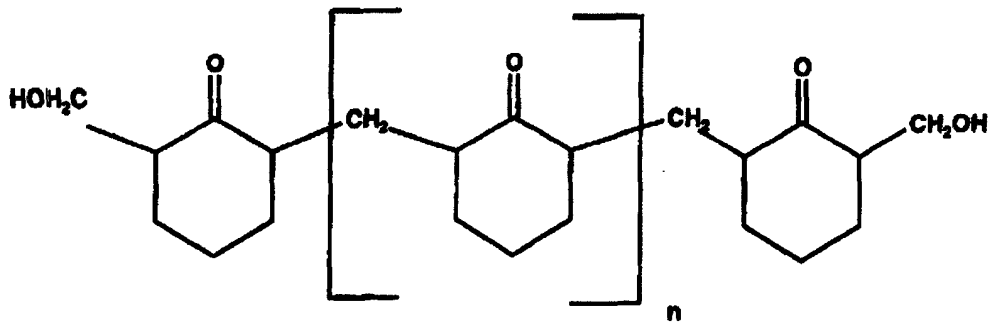


15

$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.$

12. 按照前述权利要求1-9中至少一项的方法，其特征在于制备通式如下的化合物：

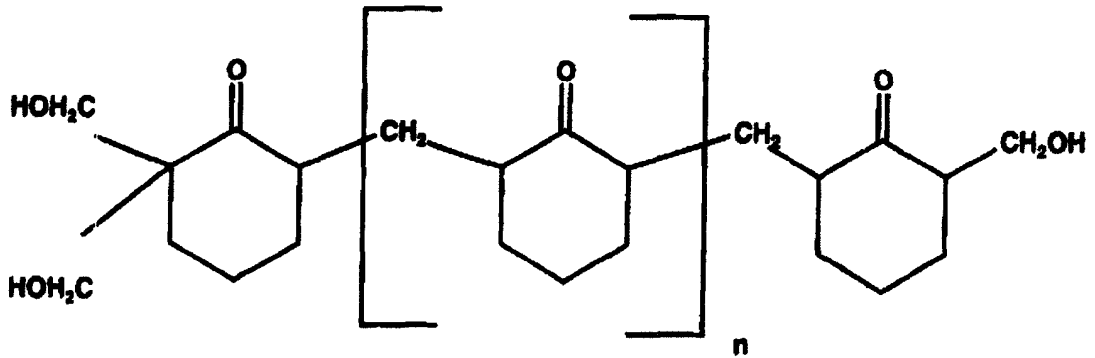
2型



$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.$

13. 按照前述权利要求1至9中至少一项的方法, 其特征在于制备通式如下的化合物:

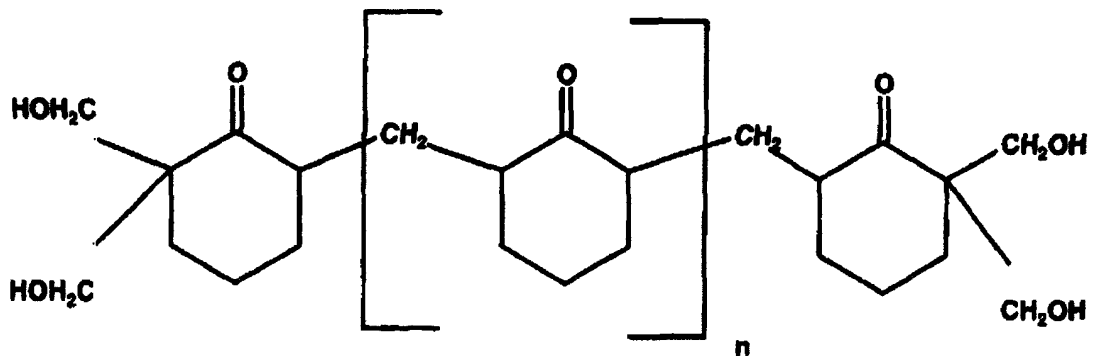
5 3型



$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.$

14. 按照前述权利要求1至9中至少一项的方法, 其特征在于制备通式如下的化合物:

10 4型

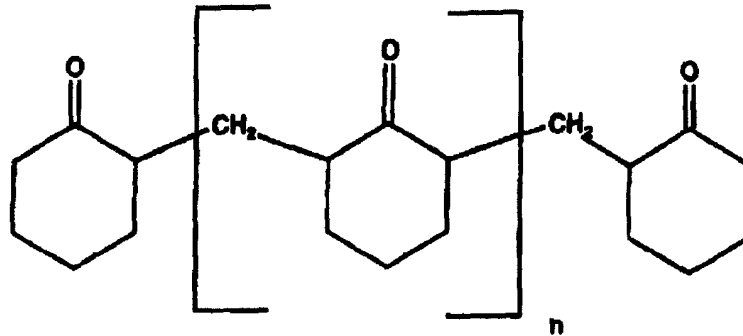


$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.$

15. 按照权利要求1-14中至少一项的方法, 其特征在于制备0至4型的任何混合物.

16. 环己酮-甲醛树脂，其通式为：

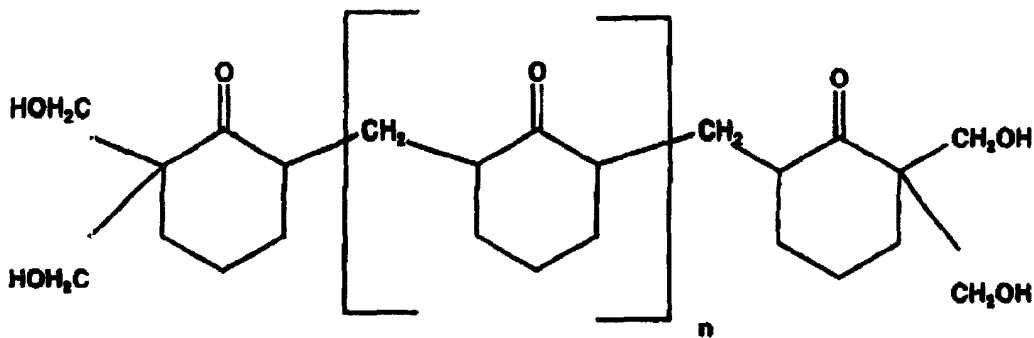
0型



$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.$

5 17. 环己酮-甲醛树脂，其通式为：

4型



$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.$

10 18. 按照权利要求16或17的环己酮-甲醛树脂的应用，用作为在涂料、印刷油墨、颜料膏及着色膏、母炼胶、圆珠笔芯油、墨水、抛光剂、粘合剂、密封剂和绝缘材料中的主要成分，基础组分或附加组分。

15 19. 按照权利要求18的应用，用作为在涂料、印刷油墨、颜料膏及着色膏、母炼胶、圆珠笔芯油、墨水、抛光剂、粘合剂、密封剂和绝缘材料中的主要成分，基础组分或附加组分并用异氰酸酯和异氰酸酯衍生物作为交联剂。

20. 按照权利要求18的应用，用作为在涂料、印刷油墨、颜料膏及着色膏、母炼胶、圆珠笔芯油、墨水、抛光剂、粘合剂、密封剂和绝缘材料中的主要成分，基础组分或附加组分并用胺树脂作交联剂。

酮甲醛树脂的制备方法

技术领域

- 5 本发明涉及用于制备酮甲醛树脂的方法，尤其用于制备苯乙酮-甲醛树脂和环己酮-甲醛树脂的方法，该树脂含水量低，热稳定性高而且抗变黄，和涉及它们的生产和使用方法。

背景技术

- 10 已知在碱性催化剂或酸类存在下可使酮或酮类的混合物与醛类反应生成树脂产品。例如，可以由环己酮与甲基环己酮的混合物制备树脂(Ulimann百科全书 卷12, 第551页)。环己酮和甲醛反应，产生硬树脂，硬树脂在涂料工业中已得到了应用。

- 制备这类产品的方法被描述于例如以下专利之中：US 2,540,885, US 2,540,886; DD 12433, DE 13 00 256, DE 28 31 15 613, DD 123481 和 DE 12 56 898。

- 按照DE 28 31 613, 缩聚产品是在碱性催化剂存在下，按酮与醛总量计，用0.005-10摩尔%的相转移催化剂，由脂肪族或环状酮或这些酮的混合物与脂族醛而获得的。其所披露的方法仅能提供软化点很高因而分子量高的树脂，这对本领域技术人员是已知的。由于这些树脂的一种用途是在涂料工业中用于降低溶剂含量，所以这样的高分子量是尤其不利的。此外对本领域技术人员也已知的是，环己酮甲醛树脂过高的分子量会丧失其广泛的溶解性能。此外，对本领域技术人员已知的是，按照所述这些方法的树脂，其不挥发性成份少，这对热稳定性可能有不利影响，而且所述方法的收率也低。

- 25 也已知的是，优选在碱性条件下，甲基酮与环酮加成至甲醛上，形成相应的羟甲基化合物(阶段1)。与pH及温度相关，这种羟甲基化合物脱水形成相应的乙烯基酮类(阶段2)。在碱性条件下，乙烯基酮类又通过Michael加成机理加成到酮的活性氢上，产生酮-甲醛树脂作为最终产品(阶段3)。

- 30 在迄今所用方法中，采用的甲醛为30-37%的水溶液。催化剂由50%氢氧化钠水溶液，或氢氧化钾水溶液，或碱液和相转移催化剂的混合物组成。

利用水溶液和，例如利用氢氧化钠的水溶液，在以下几个方面大大限制了这种方法

5 - 酮在水中溶解度有限，所以要达到足够的反应速率，必须使用大量甲醇或乙醇作为增溶剂。这些溶剂降低了时空收率，导致废水/废气问题，还不得不再进行昂贵地处理。

- 利用氢氧化钠溶液作为催化剂，只能通过尤其费时的洗涤步骤处理。例如，用乙酸进行必要中和，会产生乙酸钠，又另外追加了更昂贵的废水成本。

发明内容

10 本发明的目的在于找出消除上述缺点的方法。尤其，这种方法应该一方面具有较高的时空收率，同时大大降低溶剂和水的用量。

令人惊奇地是，现已发现了一种用于制备酮-甲醛树脂的方法，其中用100%甲醛替代甲醛水溶液，市场上可提供的100%甲醛是多聚甲醛或三聚甲醛。此外，已经发现适用于这种方法的催化剂是氢氧化四低级烷基(C₁-C₄)铵，尤其氢氧化四乙铵，尤其是其15-40%的水或醇溶液形式。本发明的催化剂可以通过蒸馏的方法脱除，但是它要有阶段1所必须的足够高的碱度，尤其是对阶段2和3必须的。

本发明提供了一种制备酮-甲醛树脂的方法，该方法通过使

20 A) 至少一种酮，

和

B) 多聚甲醛

C) 在0.01-1.5摩尔%的氢氧化四烷基铵的水或醇溶液作为催化剂存在下，在20-200℃的温度下进行反应。

25 在优选实施方案中，本发明提供了一种方法，其特征在于该反应按三个阶段进行：

阶段1：在催化剂存在下，在20-100℃，优选30-80℃温度下，将多聚甲醛加成到酮上，

阶段2：借助添加催化剂在50-120℃下脱水和缩聚，

阶段3：在120-200℃，优选在140-180℃温度下，脱除催化剂，

30 以及还提供一种方法，其特征在于

该反应分为二阶段进行(省略阶段2)：

阶段1：在催化剂存在下，在20-100℃温度下，将多聚甲醛加成到

酮上，同时缩聚和脱水，

阶段3：在120-200℃，优选140-180℃温度下脱除催化剂。

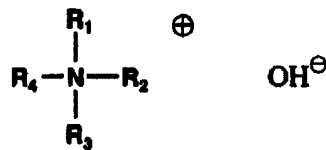
按照本发明可单独使用或以混合物使用的酮是环己酮、苯乙酮、甲基异丁基酮(MIBK)、甲乙酮(MEK)，三甲基环己酮与异佛尔酮。

5 但是，优先使用苯乙酮和环己酮。

按本发明方法使用的多聚甲醛也可以是30-37%的甲醛水溶液，不过因此损失了高时空收率。

聚合型的甲醛被称为多聚甲醛，它是当甲醛水溶液通过蒸发而被浓缩时形成的，而且通过提供热量或借助酸的作用它可被可逆离解为单体。当甲醛溶液长期贮存或经硫酸浓缩时，它会形成一种细晶状无色的线性聚氧化亚甲基二醇，其通式为 $H-(O-CH_2)_n-OH$ ，此处 $n = 8-100$ (多聚甲醛)。

按照本发明，可以采用氢氧化四烷基铵作为催化剂。原则上适宜的是如下通式的所有化合物：



15

其中， R_1-R_4 相同或各自独立为直链的或支链的 C_1-C_3 -烷基。在本发明的优选实施方案中，采用氢氧化四乙铵。

一般说来，在按照本发明方法中，采用的催化剂为15-40%的水或醇溶液。

20 一般说来，所述方法可在20-200℃温度下进行。可以在溶剂中操作，或优选不用溶剂操作。与起始材料相关，反应总时间为30-300分钟。时空收率为80-99%。

25 将酮直接与多聚甲醛混合，并在室温下或在略高的温度下，利用氢氧化四烷基铵作为催化剂使之转化为羟甲基化合物。在此反应完成后---可通过温度不再升高识别---，在50-120℃下任选通过另外添加催化剂完成脱水和缩聚。蒸馏除去反应生成的水，使缩合进行完全。然后升高温度，在140-180℃下使催化剂破坏。当在尾气流中用湿pH试纸检测不再呈碱性反应时，此反应完成。所得树脂是非常浅色和热稳定的，而且在高温下挥发性也低。

所推荐的方法具有下述优点:

- 时空收率高,
- 不用有机辅助溶剂,
- 没有由于蒸馏脱除催化剂而产生的废水,
- 5 - 由于组分有效转化造成高的收率,
- 可选择性地制备不同类型的树脂,
- 大大降低了运行时间。

优选在两阶段或三阶段中实施该方法。当按三阶段进行时, 步骤如下:

10 阶段1: 在20 - 100℃, 优选30 - 80℃的温度下, 在催化剂存在下将多聚甲醛加成到酮上;

阶段2: 在50 - 120℃下脱水和缩合;

阶段3: 在120 - 200℃温度下, 优选140 - 180℃温度下脱除催化剂。

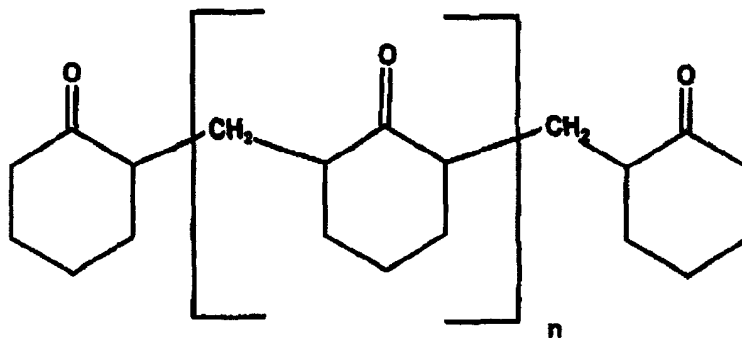
15 对于两阶段的方法, 其步骤一般如下:

阶段1: 在20 - 100℃的温度下, 在催化剂存在下, 将多聚甲醛加成到酮上并同时缩合和脱水,

阶段3: 在120 - 200℃, 优选140 - 180℃的温度下脱除催化剂。

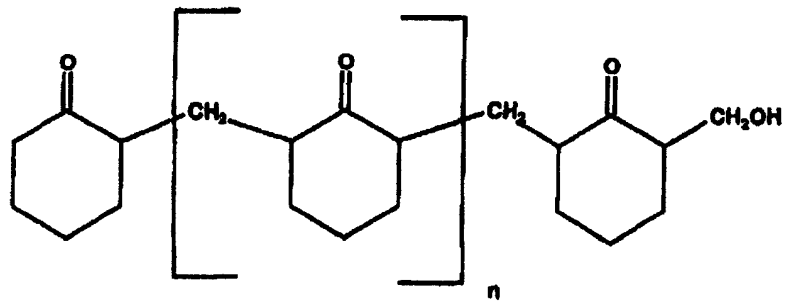
20 通过按照本发明的方法可制备四种不同类型的树脂。对这些类型说明如下:

0型



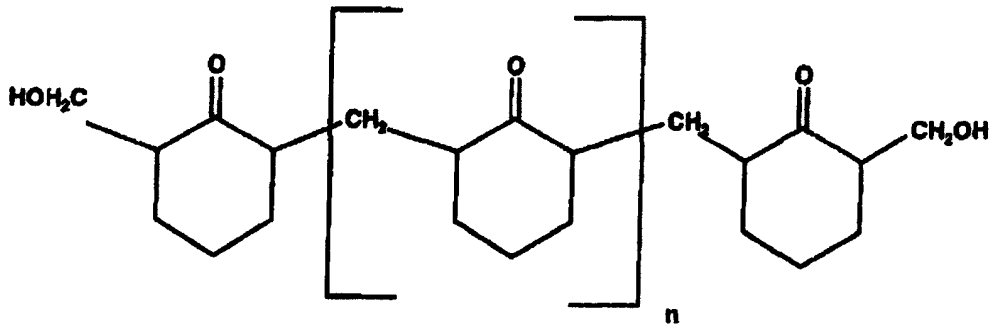
$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.$

25 1型



$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.$

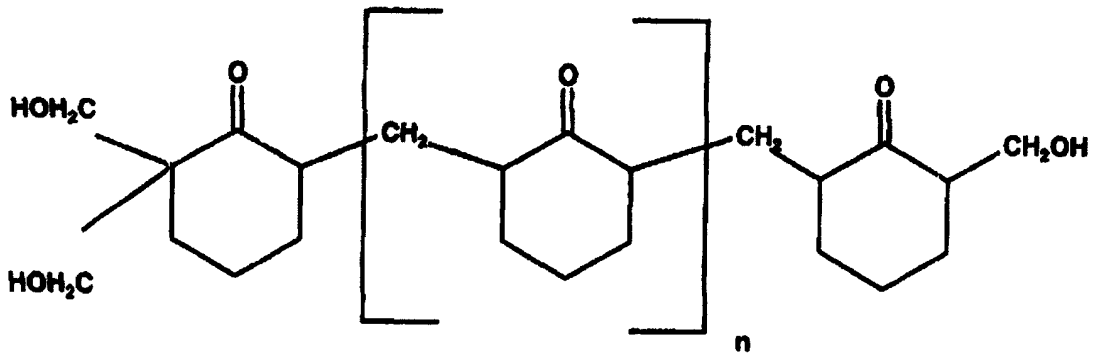
2型



$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.$

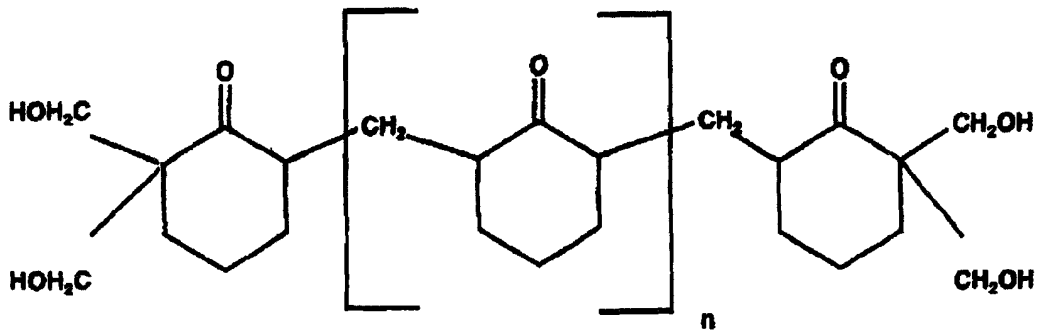
5

3型



$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.$

4型



$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.$

令人惊奇的是，已经发现，新的0型和4型是通过按照本发明方法首次可获得的。

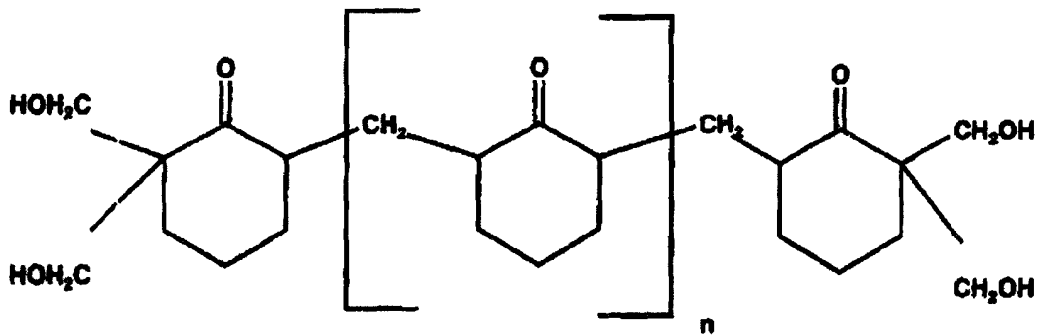
5 本发明因此提供了0型和4型的环己酮-甲醛树脂及其混合物，其通式如下：

0型



$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.$

10 和/或
4型



$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10.$

由环己酮及多聚甲醛得到的本发明树脂是通过按照本发明如上所述的方法制备的。

本发明方法的产物以及本发明的树脂(0型和4型)具有以下性能:

- 可溶于醇, 尤其溶于乙醇, 和/或芳烃, 尤其是二甲苯;
- 5 - 含水量在0.4重量%以下, 尤其在0.3重量%以下;
- 热稳定性高, 即在热负荷过程中变黄趋势小;
- 不易挥发组分的含量在99.4重量%以上(160℃下1小时);
- 玻璃化转变温度(或软化点)为10 - 110℃, 优选40 - 90℃, 更优选50 - 80℃;
- 10 - 羟基数为0 - 700毫克KOH/克, 优选在5 - 200毫克KOH/克;
- 摩尔质量或分子量, M_n 为300 - 5000克/摩尔, 优选400 - 900克/摩尔。

本发明制备的树脂及本发明的0型和4型的树脂是通用型的。它们可用作在涂料、印刷油墨、颜料膏及着色膏、母炼胶、圆珠笔芯油、
15 墨水、抛光剂、粘合剂、密封剂以及绝缘材料中的主成分, 基础组分或附加组分, 而且当羟基数足够时, 可与作为交联剂的异氰酸酯、异氰酸酯衍生物和/或氨基树脂一起应用。

本发明也提供0型和4型的环己酮-甲醛树脂的应用, 用作为在涂料、印刷油墨、颜料膏及着色膏、母炼胶、圆珠笔芯油、墨水、抛光
20 剂、粘合剂、密封剂及绝缘材料中的主成分, 基础组分或附加组分, 尤其是与作为交联剂的异氰酸酯、异氰酸酯衍生物和/或胺树脂一起应用。

具体实施方式

实施例

25 完成以下混合物, 其中环己酮及多聚甲醛被假定为100%纯:

	用量	摩尔
环己酮	196.00克	6
多聚甲醛	50.00克	5
氢氧化四乙铵(TEAH), 40%	7.5毫升	0.02

所得环己酮-甲醛树脂相当于0型。

先将环己酮和多聚甲醛装入500毫升的三颈烧瓶中。在氮气保护下

分多次加入7.5毫升的TEAH溶液。在60-90℃温度下进行缩合，直至温度不再升高并且pH值在8以上保持不变。

- 5 在缩合至此，加热混合物，蒸馏出反应生成的水。然后加热该混合物至180℃，在强烈搅拌下脱除催化剂。随着催化剂不断脱除，初期黄色至棕色的树脂变得越来越浅。冷却后得到214克(收率：87%)的浅色树脂。总反应时间是210分钟。

按照本发明方法的优点是：

- 10
- 收率高
 - 运行时间减少至-1/3
 - 无废水
 - 树脂热稳定。