



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103517957 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 15

(21) 申请号 201180070558. 1

(22) 申请日 2011. 04. 11

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2013. 10. 31

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2011/031884 2011. 04. 11

(87) PCT国际申请的公布数据
W02012/141675 EN 2012. 10. 18

(71) 申请人 阿利桑那化学公司
地址 美国佛罗里达

(72) 发明人 格雷·A·阿斯特罗格斯
乔治·A·罗科 阿沛·德斯潘德
史蒂文·C·加伊布雷思

(74) 专利代理机构 北京明和龙知识产权代理有
限公司 11281
代理人 郁玉成

(51) Int. Cl.
C09F 1/04 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

用于非织造物的松香酯

(57) 摘要

本发明涉及具有适当颜色、颜色稳定性和 / 或气味使得可用于非织造物应用的松香酯、由松香酯制得的非织造产品和 / 或包含松香酯的非织造产品以及制造和使用所述松香酯和产品的方法。

1. 一种制造松香酯的方法,所述方法包括:
 - (A) 使具有 PAN 异构体的松香与歧化反应试剂接触以提供 PAN 数小于 45 的松香,从而提供经歧化反应的松香;
 - (B) 使所述经歧化反应的松香与加合反应试剂接触以将所述 PAN 数进一步降低,从而提供经加合反应的松香;
 - (C) 使所述经加合反应的松香与多羟基型多元醇接触以形成松香酯。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述歧化反应试剂包含选自苯酚硫化物、金属、碘、碘化物和硫化物中的至少一种,并且所述加合反应试剂被选择为通过狄尔斯-阿尔德反应或烯反应而与松香的 PAN 异构体反应。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述歧化反应试剂包含选自 2, 2'- 硫代双酚、3, 3'- 硫代双酚、4, 4'- 硫代双(间苯二酚)和 t, t'- 硫代双(连苯三酚)、4, 4'- 硫代双(6-叔丁基-间-甲酚)和 4/4'- 硫代双(6-叔丁基-邻-甲酚)硫代双萘酚、2, 2'- 硫代-双酚、3, 3'- 硫代-双酚、钇、镍、铂、碘、碘化铁、硫化铁中的至少一种。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述加合反应试剂包含选自富马酸、马来酸酐、丙烯酸、不饱和酸和酸酐中的至少一种。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述多羟基型多元醇包含小于 20 重量%的季戊四醇。
6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中,所述多羟基型多元醇包含选自由乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1, 3-丙二醇、丙三醇、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘露糖醇和山梨糖醇组成的组中的至少一种。
7. 根据权利要求 5 所述的方法,其中,所述多羟基型醇包含选自由丙三醇和三羟甲基丙烷组成的组中的至少一种。
8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述松香酯具有相对于由 100% 的季戊四醇制得的比较松香酯而言小于 80% 的气味强度。
9. 一种制造松香酯的方法,所述方法包括:
 - (A) 使 PAN 数小于 45 的松香与加合反应试剂接触以进一步降低 PAN 数,从而提供经加合反应的松香;
 - (B) 使所述经加合反应的松香与多羟基型多元醇接触以形成松香酯。
10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中,所述加合反应试剂被选择为通过通过狄尔斯-阿尔德反应或烯反应而与松香的 PAN 异构体反应。
11. 根据权利要求 9 所述的方法,其中,所述加合反应试剂包含选自富马酸、马来酸酐、丙烯酸、不饱和酸和酸酐中的至少一种。
12. 根据权利要求 9 所述的方法,其中,所述多羟基型多元醇包含小于 20 重量%的季戊四醇。
13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,所述多羟基型多元醇包含选自由乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1, 3-丙二醇、丙三醇、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘露糖醇和山梨糖醇组成的组中的至少一种。
14. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,所述多羟基型醇包含选自由丙三醇和三羟甲基丙烷组成的组中的至少一种。

15. 根据权利要求9所述的方法,其中,所述松香酯具有相对于由100%的季戊四醇制得的比较松香酯而言小于80%的气味强度。

16. 一种松香酯组合物,所述组合物具有相对于由100%的季戊四醇制得的比较松香酯而言小于80%的气味强度。

17. 根据权利要求16所述的组合物,所述组合物具有相对于由100%的季戊四醇制得的比较松香酯而言小于60%的气味强度。

18. 根据权利要求16所述的组合物,所述组合物具有相对于由100%的季戊四醇制得的比较松香酯而言小于55%的气味强度。

19. 根据权利要求16所述的组合物,所述组合物具有相对于由100%的季戊四醇制得的比较松香酯而言小于50%的气味强度。

20. 一种包含松香酯组合物的粘合剂,所述松香酯组合物具有相对于由100%的季戊四醇制得的比较松香酯而言小于80%的气味强度。

21. 根据权利要求20所述的粘合剂,其中,所述组合物包含相对于由100%的季戊四醇制得的比较松香酯而言小于60%的气味强度。

22. 根据权利要求20所述的粘合剂,其中,所述组合物包含相对于由100%的季戊四醇制得的比较松香酯而言小于55%的气味强度。

23. 根据权利要求20所述的粘合剂,其中,所述组合物包含相对于由100%的季戊四醇制得的比较松香酯而言小于50%的气味强度。

24. 一种包含粘合剂的非织造产品,所述粘合剂包含松香酯组合物,所述松香酯组合物具有相对于由100%的季戊四醇制得的比较松香酯而言小于80%的气味强度。

25. 根据权利要求24所述的产品,其中,所述气味强度相对于由100%的季戊四醇制得的比较松香酯而言小于60%。

26. 根据权利要求24所述的产品,其中,所述气味强度相对于由100%的季戊四醇制得的比较松香酯而言小于55%。

27. 根据权利要求24所述的产品,其中,所述气味强度相对于由100%的季戊四醇制得的比较松香酯而言小于50%。

用于非织造物的松香酯

[0001] 相关申请数据

[0002] 不适用。

技术领域

[0003] 本发明涉及松香酯、由松香酯制得的产品或包含松香酯的产品，以及制备和使用这些松香酯或产品的方法。在另一个方面，本发明涉及可用于非织造应用中的松香酯，由松香酯制得的非织造产品和 / 或包含松香酯的非织造产品，以及制备和使用这些松香酯和产品的方法。甚至在另一个方面中，本发明涉及具有合适的颜色、颜色稳定性和 / 或气味以使它们可用于非织造应用中的松香酯，由松香酯制得的非织造产品和 / 或包含松香酯的非织造产品，以及制备和使用这些松香酯和产品的方法。

背景技术

[0004] 目前，松香酯不能被接受用于非织造粘合剂行业中。作为一个非限制性的例子，作为构造一次性婴儿尿布所使用的粘合剂的使用。大多数情况下，对于在非织造应用中的利用而言被最为普遍接受的是氢化烃树脂基增粘剂。虽然对于为什么松香酯不能被接受用于在非织造粘合剂应用中有很多原因，但是目前主要的原因是，过去和现在的妥尔油松香基松香酯既没有颜色、颜色稳定性，又没有用于非织造粘合剂的低气味。

[0005] 在普林斯顿实验室 (Princeton laboratories) 的顶空 GC-MS 研究表明，在松香酯中存在大量的具有强烈恶臭的成分。以低至几乎不能检测到的水平存在的这些恶臭的化学物种中的一些物种是低分子量的醛和羧酸。在所述顶空研究后不久在普林斯顿完成的另外工作已经表明，由环己烷二甲醇 (CHDM, cyclohexane dlmethanol) 制得的松香酯和相应的热熔粘合剂具有显著改善的气味。然而，问题是，CHDM 基松香酯具有过低的软化点 (SP) 以至于无法有效地应用在大多数热熔粘合剂中。参见 1998 年 2 月和 1996 年 4 月 5 日发布的普林斯顿技术中心质谱实验室报告 (Princeton Technology Center Mass Spectrometry Laboratory Reports)。

[0006] 在 1981 年 11 月 24 日授予 Matsuo 等的美国专利 No. 4, 302, 371 公开了一种稳定的松香酯和压敏粘合剂以及基于它们的热熔组合物。制备具有较高软化点的这种稳定的松香酯的方法包括使松香发生歧化反应并纯化，将所得到的纯化的经歧化反应的松香与三价以上的多羟基型醇酯化以得到具有 65°C 至 140°C 的软化点 (根据环法和球法) 的松香酯。所得到的松香酯具有优良的耐热性和耐老化性以及高的软化点，并且适合用作压敏粘合剂组合物和热熔组合物的增粘剂。

[0007] 在 1986 年 4 月 29 日授予 Johnson, Jr. 等的美国专利 No. 4, 585, 584 公开了一种用于制备具有改善的颜色的松香酯的方法。在活性炭存在的情况下制备的季戊四醇的妥尔油松香酯具有改进的较浅的颜色。

[0008] 在 1987 年 2 月 17 日授予 Thomas 等的美国专利 No. 4, 643, 848 公开了一种改性的松香酯制剂。公开了当以非常少的量使用时，次膦酸 (也称为次磷酸) 用作催化剂加快了

松香与不饱和二元酸的反应以形成用于随后与多羟基型醇的酯化反应的改性松香。根据该发明的方法,在次膦酸存在的情况下,松香与不饱和二元酸如马来酸酐或富马酸在约 180°C 至约 220°C 的温度反应。当随后对改性松香进行酯化时,松香酯展示出改善的颜色、软化点以及粘度(在特定溶液中)。

[0009] 在 1987 年 4 月 14 日授予 Durkee 的美国专利 No. 4, 657, 703 公开了一种改善妥尔油松香酯的颜色的方法。改善妥尔油松香酯的颜色的所述方法包括以下顺次步骤:(a) 在路易斯酸催化剂存在的情况下加热和搅拌妥尔油松香以形成混合物,(b) 蒸馏该混合物以提供一种妥尔油松香馏出物,和(c) 在苯酚硫化物化合物存在的情况下将所述妥尔油松香馏出物与多元醇酯化酯化。由此制得的改善的妥尔油松香酯可用于制造各种产品,如纸和纺织品胶料、用于聚烯烃膜的增塑剂、油漆、清漆、热熔粘合剂和压敏粘合剂。

[0010] 在 1992 年 11 月 10 日授予 Johnson, Jr. 的美国专利 No. 5, 162, 496 公开了一种用于制备浅色松香酯的方法。亚磷酸酯和苯酚硫化物的催化组合加快和介导了松香与多羟基型醇的酯化反应,得到具有许多有利特性特别是用作热熔粘合剂的增粘剂的有利特性的酯化松香。

[0011] 在 1996 年 4 月 2 日授予 Schluenz 等的美国专利 No. 5, 504, 152 公开了松香的酯化。用于将松香和多元醇酯化的方法包括在漂白性混合物存在的情况下使松香与多元醇在酯化条件下接触以制备松香酯,所述漂白性混合物包含碱土次磷酸盐和次磷酸两者,优选还包含机硫化物。所述方法能够生产具有小于约 5 的加德纳色号(Gardner neat)的颜色的松香酯。优选的漂白性混合物包含约 0.01% 至约 0.10% 的碱土次磷酸盐和约 0.10% 至约 0.15% 的活性次磷酸,其中所述量基于松香的重量。最优选的碱土次磷酸盐是次磷酸钙。说明书还描述了由松香酯制备粘合剂的方法。

[0012] 在 1998 年 11 月 3 日授予 Whalen 的美国专利 No. 5, 830, 992 公开了浅色的、颜色稳定的松香酯及其制备方法。浅色并且颜色稳定的松香酯通过在双(单乙基(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)膦酸钙存在的情况下使多羟基型醇与当量过量的松香反应来制备。当将次膦酸加入到反应混合物中时,制得浅色并且颜色稳定的松香酯,而不管松香或多元醇是否当量过量,不过优选的是松香为当量过量。优选的是包括苯酚硫化物化合物(如 Vultac. RTM2)和双(单乙基(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)膦酸钙,并且在松香和多羟基型醇反应混合物的酸值下降至约 100 之后以递增方式添加次膦酸。优选将过量的松香于约 275°C 与产品混合物分离。

[0013] 在 1999 年 10 月 19 日授予 Karvo 的美国专利 No. 5, 969, 092 公开了具有低气味水平的妥尔油松香酯的制备。这种具有低气味水平的妥尔油松香酯的制备方法包括使妥尔油松香与多元醇酯化以形成含有妥尔油松香酯的产物的酯化步骤,并且对该产物进行蒸发以从该产物中除去气味组分和其它挥发性组分,该蒸发在短路径蒸发器(short-path evaporator)中进行,所述蒸发器包括蒸发表面和在该表面附近的冷凝器,在冷凝器上,被汽化以加以去除的组分将凝结,于是从蒸发器回收具有低气味水平的妥尔油松香酯。

[0014] 在 2003 年 5 月 13 日授予 Frihart 等的美国专利 No. 6, 562, 888 公开了浅色的松香酯和粘合剂组合物。这些松香酯是浅色的并且颜色稳定,可以通过使松香与含有两个以上彼此相互隔开至少 4 个碳原子的羟基的有机化合物反应来制得。适当地选择酯化催化剂和抗氧化剂,松香酯可以用作增粘剂,并且可配制成粘合剂组合物。所述粘合剂组合物将进

一步包含适当的粘合剂聚合物。

[0015] 在 2007 年 8 月 16 日公布的 W02007092250 和在 2007 年 8 月 2 日公布的美国公报 20070179277 (均属于 Anthony Dallavia) 公开了具有低色 (low color) 的松香酯及其制备方法。用于制备浅色松香酯树脂的方法 (优选基于妥尔松香) 在小于 10 重量 % 的酸官能有机化合物存在的情况下进行, 并且避免了对使用化学计量过量的松香酸或化学计量过量的多元醇羟基的需要。该方法允许在低色松香酯的制备中使用较低色或较暗的妥尔油松香。

[0016] 在本说明书中引用的所有的专利、申请和出版物在此引入作为参考。

[0017] 然而, 尽管具有上述优点, 但是在本领域中仍存在对松香酯、来自松香酯的产品以及制造和使用这些树脂和产品的需要。

[0018] 还存在的另一种需要是已发现在非织造应用可接受的基于氢化烃树脂的增粘剂的替代粘合剂。

[0019] 在本领域中还存在的又一个需要是具有对于例如非织造应用而言合适的颜色、颜色稳定性和 / 或气味的松香酯。

[0020] 在本领域中, 仍存在对增粘剂的其他需要。

[0021] 在本领域中的又一个需要是为粘合剂提供增加的粘度稳定性的用于 EVA 包装粘合剂的增粘剂。

[0022] 在本领域中, 对用于比使用氢化烃树脂基增粘剂具有较低成本的带有低色的压敏粘合剂 (PSA) 的新型增粘剂也仍然存在需要。

[0023] 还有, 在本领域中, 对用于以低成本提供改善的粘度稳定性的装订用粘合剂的新型增粘剂也仍存在需要。

[0024] 对于本领域的技术人员而言, 在阅读本说明书包括其附图和权利要求之后, 本领域中的这些和其他需求将变得明了。

发明内容

[0025] 本发明的各种实施方式可以实现或者没有达到以下目标中一个或者多个目的。

[0026] 本发明的一个目的是提供松香酯、来自松香酯的产品、制造和使用这些树脂酯和产品的需要。

[0027] 本发明的另一个目的是提供已发现在非织造应用中可接受的氢化烃树脂基增粘剂的替代粘合剂。

[0028] 本发明的另一目的是提供带有合适的颜色、颜色稳定性和 / 或气味的松香酯。

[0029] 本发明的另一个目的是提供增粘剂。

[0030] 本发明的另一个目的是提供用于为 EVA 包装粘合剂提供粘度稳定性的用于该粘合剂的增粘剂。

[0031] 本发明的另一个目的是提供用于具有比使用氢化烃树脂基增粘剂低的成本的带有低色的用于压敏粘合剂 (PSA) 的增粘剂。

[0032] 本发明的另一个目的是提供用于以低成本提供低色和改善的粘度稳定性的用于装订用粘合剂的增粘剂。

[0033] 对于本领域的技术人员而言, 在阅读本说明书包括其附图和权利要求之后, 本领域

域中的这些和其他目的将变得明了。

[0034] 根据本发明的一个实施方式,提供了制备松香酯的方法。所述方法可以以任意顺序包括以下步骤中的任何一个或多个步骤:使具有 PAN 异构体的松香与歧化反应试剂接触以提供 PAN 数小于 45 的松香,从而提供经歧化反应的松香;使所述经歧化反应的松香与加合反应试剂接触以将所述 PAN 数进一步降低,从而提供经加合反应的松香;和/或使所述经加合反应的松香与多羟基型多元醇接触以形成松香酯。

[0035] 根据本发明的另一个实施方式,还提供了制备松香酯的方法。所述方法可以以任意顺序包括以下步骤中的任何一个或多个步骤:使 PAN 数小于 45 的松香与加合反应试剂接触以进一步降低所述 PAN 数,从而提供经加合反应的松香;和/或使所述经加合反应的松香与多羟基型多元醇接触以形成松香酯。

[0036] 根据本发明的另一个实施方式,还提供了一种松香酯组合物,所述组合物具有相对于由 100% 的季戊四醇制得的比较松香酯而言小于 80% 的气味强度。

[0037] 根据本发明的又一个实施方式,还提供了一种包含松香酯组合物的粘合剂,所述组合物具有相对于由 100% 的季戊四醇制得的比较松香酯而言小于 80% 的气味强度。

[0038] 根据本发明的又一个实施方式,还提供了一种包含粘合剂的非织造产品,所述粘合剂包含松香酯组合物,所述松香酯组合物具有相对于由 100% 的季戊四醇制得的比较松香酯而言小于 80% 的气味强度。

具体实施方式

[0039] 在本发明的某些非限制性实施方式的实践中,已经开发出一种方法来合成具有较低的气味、较淡的颜色和/或改善的颜色稳定性(与现有技术相比)的松香酯。本发明的松香酯组合物的某些实施方式在高达 150°C 的温度具有显著改善的颜色稳定性,和/或这些组合物在高达 150°C 的温度老化时为热熔粘合剂提供了优异的热稳定性。得到的这些松香酯的某些适合使用在传统的包装和压敏粘合剂中,并且不像传统的松香酯那样,它们还可以用于气味和颜色敏感的应用,如非织造粘合剂(尿布构造粘合剂)或其他高端包装粘合剂中。

[0040] 在本发明的实践中,用于提供低气味的 RE 粘合剂的可能方法包括使用季戊四醇(PE)之外的多元醇,使用多元醇的混合物,或者通过使用一种或者多种其他类型的多元醇替代松香酯制剂中的部分或者全部的 PE 以显著降低所述 PE 的含量。

[0041] 具体而言,本发明的一个非限制性实施方式提供了基于多元醇组分(其可能是多元醇的共混物,该共混物的一个非限制性的例子包括丙三醇和 PE)的富马酸改性酯。这些实施方式中的一些实施方式可以提供较浅的颜色和较低的气味(与商业 SYLVALITE™ 松香酯相比),并且在升高的温度刺激性仓库条件老化或储存时还可以提供优异的颜色稳定性和粘度稳定性。

[0042] 本发明的一些实施方式将提供具有较低初始颜色和较低老化颜色(与商业粘合剂相比)的粘合剂。本发明的一些实施方式提供了与商业粘合剂相比在老化时较小的粘度变化。作为一个非限制性的例子,由本发明的松香酯的一些实施方式制得的粘合剂的粘度变化在 350F 老化 96 小时后为小于 5%、4%、3%、2% 或 1%。

[0043] 本发明的某些实施方式可以利用部分歧化反应步骤。还注意到的是,松香颜色在

此步骤过程中可以降低,不过最终的酯可以不必在颜色上是异常地浅。

[0044] 应当理解的是,用于松香歧化反应的方法和试剂是众所周知的,并且可以利用任何合适的歧化反应方法和试剂,而且本发明并不局限于任何特定的方法或试剂。当然,可以使用一个或多个歧化反应方法和试剂。合适的歧化反应方法和试剂的非限制性例子提供在 US3, 423, 389、US4, 302, 371 和 US4, 657, 703, 其全部内容在此通过参考方式引入。

[0045] 歧化反应试剂可能分为若干类。本发明的一些实施方式利用各种苯酚硫化物类型的试剂。作为具体的非限制性例子, ROSINOX™(聚-叔丁基苯酚二硫化物,可以从 Arkema, Inc. 获得)、LOWINOX™ TBM-6(4, 4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲基苯酚,可以从 Chemtura 获得)、ETHANOX™323(壬基苯酚二硫化物低聚物,可以从 Albemarle Corp. 获得)和 / 或 VULTAC™2(戊基苯酚二硫化物聚合物,可以从 Sovereign Chemical Co. 获得)。

[0046] 合适的歧化反应试剂的其它非限制性例子一般包括硫代双萘酚。合适的非限制性的例子包括但不限于:2, 2'-硫代双酚、3, 3'-硫代双酚、4, 4'-硫代双(间苯二酚)和 t, t'-硫代双(连苯三酚)、4, 4'-硫代双(6-叔丁基-间-甲酚)和 4/4'-硫代双(6-叔丁基-邻-甲酚)、硫代双萘酚、2, 2'-硫代-双酚、3, 3'-硫代-双酚等。

[0047] 合适的歧化反应试剂的其他非限制性例子包括金属(其非限制性例子包括但不限于:钯、镍、铂)或碘或碘化物(其非限制性例子包括但不限于:碘化铁)或硫化物(其非限制性的例子包括但不限于像硫化铁)。

[0048] 在一些实施方式中,歧化反应之前的松香可以具有约 50 的 PAN 数。如本文所用的 PAN 数是松香中的松香酸(其为长叶松酸、枞酸、新枞酸)的百分数的总和。在本发明的一些实施方式中,歧化反应将导致最终的 PAN 数为约 20 至 25。在本发明的其它一些实施方式中,歧化反应将导致最终的 PAN 数为 15 至 30。另外在本发明的其它一些实施方式中,歧化反应将导致最终的 PAN 数为 10 至 40。歧化反应可能会导致最终的 PAN 数为 0.1、1、2、5、10、15、20、25、35、35、40 或 45,或者为在以上数值中的任意两个数值之间和 / 或从以上数值中的任意两个数值中的一个数值到另一个数值的范围。

[0049] 本发明的一些实施方式在经歧化反应的松香中展现颜色改善并且由所述松香制得的酯展现出改善的抗氧化性,并发现富马酸加合丙三醇 / 季戊四醇酯可以展现出改善的气味和颜色稳定性。本发明的某些实施方式可以提供合适的低气味的浅色松香酯,该松香酯可以通过采用工艺和合成条件的适当组合而适合用于在非织造物粘合剂中。

[0050] 如在现有技术中众所周知的那样,松香酯可以使用松香、催化剂、漂白剂、多羟基型多元醇(也称作为多元醇)、稳定剂和 / 或抗氧化剂来制备。所述催化剂、稳定剂和 / 或漂白剂如本领域中所描述的那样是已知的,例如,在美国专利 2729660、3310575、3423389、3780013、4172070、4548746、4690783、4693847、4725384、4744925、4788009、5021548 和 5049652 中所描述的。

[0051] 一般来说,用于制备本发明的松香酯的方法可以包括使松香优选熔融松香与多元醇接触。

[0052] 在本发明的方法中可以使用的松香的合适的实例可以包括但不限于:脂松香、木松香或妥尔油松香或它们的任意子集或混合物。优选的松香是妥尔油松香。在一些实施方式中,妥尔油松香可以是主要由 C20 稠环一元羧酸烃组成的异构体混合物,并且其典型地可以为左旋海松酸、枞酸、海松酸、脱氢枞酸。在本发明中,所用的松香的量会取决于最终应

用而有所不同。

[0053] 脂松香、木松香、妥尔油松香和其他松香本身可以直接使用在本发明的方法中，或者可以在使用在本发明的方法中之前进行其他处理。例如，松香材料可以在使用在本方法之前受到蒸馏、歧化、氢化、或聚合，或者这些处理和 / 或其他处理的一些组合处理。

[0054] 多羟基型多元醇，有时也被称作多元醇，作为本方法中采用的另外的反应物，也是众所周知的。这样的化合物的例子是乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1, 3- 丙二醇、丙三醇、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘露糖醇和山梨糖醇。本发明的一些实施方式可以利用上述多元醇的两种或更多种多元醇的组合。作为一个非限制性例子，一些实施方式可以使用丙三醇、季戊四醇和三羟甲基丙烷中的两种或更多种的组合。

[0055] 本发明的一些实施方式将利用季戊四醇和至少 1、2、3、4、5 种或更多种其它多元醇的多元醇组合，所述多元醇组合的一个非限制性的例子包括季戊四醇与丙三醇或三羟甲基丙烷中 (TMP) 中的至少一种。组合可以作为季戊四醇和其他多元醇的混合物进行添加，或者组合可以按季戊四醇然后其他多元醇顺次添加的方式进行添加，或者先添加所述一种或者更多种多元醇然后添加季戊四醇。因此，本发明的一些实施方式可以采用季戊四醇然后至少 1、2、3、4、5 种或更多种其它多元醇的顺次添加方式，其非限制性的例子包括季戊四醇然后丙三醇、季戊四醇然后三羟甲基丙烷、季戊四醇然后丙三醇再然后三羟甲基丙烷、季戊四醇然后三羟甲基丙烷再然后丙三醇、或季戊四醇然后是丙三醇和三羟甲基丙烷的混合物。本发明的一些实施方式可以采用添加如下混合物的方式：季戊四醇和丙三醇的混合物、季戊四醇和三羟甲基丙烷的混合物、季戊四醇和丙三醇以及三羟甲基丙烷的混合物。

[0056] 本发明的某些实施方式将采用丙三醇和 / 或三羟甲基丙烷和至少 1、2、3、4、5 种或更多种其它多元醇的组合。该组合可以作为丙三醇和 / 或三羟甲基丙烷与其他多元醇的混合物进行添加，或者该组合可以按丙三醇和 / 或三羟甲基丙烷然后其他多元醇顺次添加的方式进行添加，或者按所述一种或者更多种其他多元醇然后丙三醇的方式进行添加。因此，本发明的一些实施方式可以采用丙三醇和 / 或三羟甲基丙烷、至少 1、2、3、4、5 种或更多种其它多元醇然后丙三醇顺次添加的方式进行添加，其非限制性的例子包括丙三醇然后季戊四醇、三羟甲基丙烷然后季戊四醇、或者丙三醇和三羟甲基丙烷（一起添加或者顺次添加）然后季戊四醇。

[0057] 上文所述的多元醇组合可以包含等于或者低于如下重量百分比的季戊四醇（基于该组合中的多元醇的总重量）：0、0.001、0.01、0.1、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、17.5、20、或在上述数值中的任意两个数值之间的重量百分比和 / 或从上述数值中的任意两个数值中的一个数值至另一个数值的重量百分比。

[0058] 在酯化工序中采用的醇的量可以广泛地变化。然而，一般来说，基于松香的量，采用至少约等当量的多羟基型多元醇，其上限一般是超出该当量的约 50%。

[0059] 在本发明的一些实施方式中，松香可以在对醇进行收缩 (contracting) 之前进行加合反应步骤。在一些实施方式中，加合反应试剂可以被选择为通过狄尔斯 - 阿尔德反应 (Diels-Alder reaction) 或烯反应 (Ene reaction) 最容易与松香的 PAN 异构体反应。合适的加合反应试剂的非限制性例子包括但不限于不饱和羧酸或它们的等同物如酸酐。

[0060] 在本发明的一些实施方式中，在歧化反应步骤之后在松香中可以存在足量的 PAN

异构体以允许与加合反应试剂进行反应。在一些实施方式中,可能需要足够低的 PAN 异构体,因为在某些情况下在最终的松香酯中存在太多的未反应的 PAN 酸异构体(无论是游离的酸或酯化的酸)可能在储存时会导致氧化稳定性差,这可能导致差的颜色稳定性和差的气味。待进行加合反应的松香的适当的 PAN 数(即,加合反应前的 PAN 数)的非限制性例子包括 0.1、1、2、5、10、15、20、25、35、35、40 或 45,或者为在以上数值中的任意两个数值之间和/或从以上数值中的任意两个数值中的一个数值到另一个数值的范围。合适范围的非限制性例子包括但不限于:20 至 25、15 至 30、和 10 至 40。

[0061] 合适的加合反应试剂的非限制性例子包括但不限于:富马酸、马来酸酐、丙烯酸和其他的不饱和酸或它们的等同物如酸酐。

[0062] 在一些实施方式中,可以采用加合反应步骤中来进一步降低歧化反应之后留下的 PAN 松香异构体的水平。在一些实施方式中,加合反应步骤可能会增加松香酯的分子量和软化点。在一些实施方式中,这可以允许使用能够提供较低气味的酯但是还能够具有比 PE 酯低的软化点的其他多元醇例如丙三醇或者 TMP 来代替季戊四醇(PE)。作为一个非限制性的例子,富马酸加合的丙三醇酯可以具有与 PE 酯类似的软化点,并且可以用于类似的用途但是可以具有较强的抗氧化性和较低的气味。在一些实施方式中,部分歧化反应步骤可进一步提高抗氧化性,并且可以降低最终的松香酯的气味。对于一些实施方式,如下述实施例所示,较高水平的富马酸提供了较低气味的松香酯,如与标准商业 PE 松香酯比较时我们的气味小组所判断的那样。

[0063] 在一些实施方式中,所使用的加合反应试剂的重量百分比可以等于或者高于制剂的 0.1、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、5.5、6、10、20、30 重量%,或者在上述重量百分比中的任意两个之间的范围内或者在任意两个重量百分比中的一个到另一个的范围内。作为一个非限制性的例子,占制剂的约 2% 至 2.8% 的富马酸水平将所得到的松香酯的重均分子量 Mw 提高至约 1200 至 1600 道尔顿(与 PE 松香酯的约 900 至 1000 道尔顿相比)。对于一些实施方式,2.4% 至 2.8% 的富马酸可能是有利的。

[0064] 松香酯的一些实施方式可以展现出与 PE 松香酯相比减少了的气味强度。作为一些非限制性例子,松香酯的某些实施方式(其采用小于 100% 的 PE)的气味强度将具有的相对强度(相对于采用 100% 的 PE 的松香酯)等于或低于采用 100% 的 PE 的松香酯的 80%、75%、65%、60%、55%、50%、45%、40%、35%、30%,或者在上述相对强度中的任意两个之间的范围内或者在任意两个相对强度中的一个到另一个的范围内。气味强度按照如下实施例所示的那样进行确定。

[0065] 本发明的松香酯的一些实施方式可以用作热熔粘合剂中的增粘树脂以及用作印刷(例如高光泽杂志、广告和公司年度报告)中所用的低色、套印清漆中的粘合树脂。

[0066] 实施例

[0067] 下面的实施例以及在下面的表 1-6 中所示的结果通过在本发明的松香酯上进行的各种类型的试验和评价的结果来说明本发明的优点。

[0068] 实施例一般如下进行:

[0069] 在氮气、180°C 下于 2 升三颈瓶中融化 600g 的浅色(加德纳色号为 3.2)的妥尔油松香(SYLVAROS™ R 型 S)。

[0070] 向其中加入 3.53g 的 ROSINOX™ 歧化反应试剂,将所得的混合物加热至 275°C 2 小

- 时,以缓慢的氮气流通过反应器,同时使用注射泵向烧瓶中以 3.9 毫升 / 小时添加蒸馏水。
- [0071] 接下来,将烧瓶冷却到 180°C 并添加 19.77g (总加料的 2.8%) 的富马酸,将所得的混合物加热到 220°C 1 小时,然后冷却至 180°C。
- [0072] 此时,添加季戊四醇然后添加丙三醇,并将温度升高到 250°C。
- [0073] 一旦达到 250°C,加入 1.06g 的三-(壬基苯基)亚磷酸盐(或酯)(TNPP)。
- [0074] 1 小时后,将温度降至 180°C 过夜(13 小时)。
- [0075] 第二天早晨,将其加热至 250°C 2 小时。
- [0076] 反应器样品具有 85.2°C 的软化点,酸值为 24.5,加德纳色号为 2。
- [0077] 将反应物加热至 275°C,并使用氮气鼓泡 4 小时。
- [0078] 然后将反应物冷却,并添加 0.14g 的 50% 的 KOH 水溶液、0.99g 的 Irganox™1010 和 0.35g 的 Irganox™565。将 200°C 的树脂倒入锅中冷却。
- [0079] 最终分析:软化点为 98.3°C,酸值为 4.9,加德纳色号为 2+。
- [0080] 50°C 时本发明的松香酯的 5 个非限制性例子的气味小组评价与商业松香酯 SYLVALITE™ 松香酯进行比较,较低的数字表示气味强度较低。
- [0081] 实施例 1
- [0082] 如表 1 中所示,在一些本发明的实施方式中发现气味显著降低。
- [0083] 气味强度的试验方法概述如下:
- [0084] 1、称取 25g 的各树脂放入 8 盎司的广口瓶中。两个广口瓶装有两个实验测试树脂,并且第三广口瓶装有利标。
- [0085] 2、将树脂粉碎成粗粉以暴露出新鲜的表面区域。
- [0086] 3、将三个封口的广口瓶按随机顺序置于已预热到 (49+/-2°C) 的烘箱中。
- [0087] 4、将广口瓶标上编码,使得试验主体不知道每个样品的身份。
- [0088] 5、将样品在烘箱中平衡 2 小时。
- [0089] 6、我们的气味小组至少 5 位试验者(他们在闻松香酯样品方面有经验)评价样品组如下:
- [0090] 7、每一名小组成员简单地闻广口瓶,并根据气味的强度给各树脂分配 0 到 10 之间的一个数字。0 表示没有气味,10 表示极其强烈的气味。小组成员还可以写下气味的描述,但其数值仅反映气味的强度,而不是气味的特性。
- [0091] 8、在气味评价间隙,轻轻摇动被封口的样品组,并放回烤箱最少 30 分钟。
- [0092] 9、被 5 至 8 位气味评审成员评价后,对每个样品的气味强度值进行平均计算。计算每个样品的强度相对于标样的比例并与原始数据一起报告(标样=1.0)。
- [0093] 具体来说,样品 D 和 E 的富马酸含量最高, (“SYLVALITE™ 松香酯没有)。不受理论的限制,申请人推测,这种令人惊讶的情况可能是与气味减少有关的因素之一。一个非限制性的假设是,富马酸优先与最具活性的松香异构体反应,其可能也与气味产生有关。
- [0094] 表 1. 气味强度与富马酸加成反应水平(相对于 SYLVALITE™ 松香酯的气味强度)
- [0095] 于 SYLVALITE™ 松香酯的气味强度)

树脂	相对强度	富马酸 加成反应
E	0.45	2.8%
D	0.55	2.4%
A	0.55	2.2%
C	0.56	2.2%
B	0.59	2.0%
SYLVALITE™ 松香酯	1.00	0%

[0097] 实施例 2

[0098] 表 2 示出了试验树脂制剂的气味小组数据,所述试验树脂制剂采用恒定的 2% 富马酸 (FA) 加合反应和一致的工艺条件,但采用不同的水平的季戊四醇代替一些丙三醇。这些结果与在高温酯化反应工序期间产生的季戊四醇杂质或分解产物造成最终的酯的不愉快的气味的早期推测是吻合的。因此,这表明,对于一些实施方式,如果使用 PE,应该保持较低的水平以使所得到的松香酯的气味最小。

[0099] 表 2. 气味强度与季戊四醇水平

树脂 制剂	相对于 SYLVALITE™ 松香酯的气味强度	以总多元醇 的%表示的 PE	FA百分比 (%)
B	0.59	2	2.0
24	0.69	2	2.0
19	0.70	10	2.0
18	0.75	17.5	2.0
16	0.81	17.5	2.0
17	1.11	25.0	2.0

[0102] 实施例 3

[0103] 表 3 示出了方法中包括歧化反应步骤的本发明的某些实施方式的高耐氧化性。在 150°C 在空气中 24 小时,本发明的增粘树脂,特别是有利的制剂 C 和 D,显示比对照要少得多的颜色变暗。尽管所有实施方式不一定都这样,但是至少对于本实施例的实施方式,歧化反应在某些情况下提供了具有更有利的性能的树脂酯。因此,取决于所期望的最终用途,在某些情况下,可能希望需要歧化反应步骤。类似地,在 EVA 基粘合剂制剂中,本发明的增粘树脂的某些实施方式表现出比对照更好的颜色。

[0104] 表 3. 来自本发明的氧化稳定性和颜色改善

[0105]

样品		氧化性 DSC	初始	24 小时	24 小时 小色 增益	EVA	EVA/72 小时
		稳定性 (分钟)	颜色	150C	150C 增益	粘合剂 初始颜色	常温(At) 130C
SYLVALITE™ 松香酯	(Control RE)	13.2	2.5	4.1	1.6	2.8	3.1
#3	没有歧化反应 的新方法	7.9	2.7	7.0	4.3		
#13	新方法	37.6	2.2	3.5	1.3	1.2	1.5
#20	新方法	65.2	2.5	3.7	1.2	1.5	2.9
#21	新方法	45.7	2.9	3.5	0.6	2.0	2.7
A	新方法	55.7				1.2	2.3
C	新方法	53.4	2.2	2.4	0.2		
D	新方法	49.1	2.1	2.3	0.2	1.2	2.1

[0106] DSC= 差示扫描量热法。在氧化性 DSC 中,样品在 550psi 的氧气压力在 128°C 加热直至样品氧化(如其放热所示)。

[0107] EVA= 乙烯乙酸乙烯酯共聚物。

[0108] 实施方式 4

[0109] 表 4 示出在商业 SIS/ 氢化烃树脂增粘的粘合剂和使用松香酯增粘剂制得 SIS 粘合剂之间进行的比较。对于这些实施方式,采用可商购获得(亚利桑那化学(Arizona Chemical))的顶级季戊四醇松香酯制得的粘合剂和由没有进行歧化反应步骤的本发明的酯的某些实施方式制得的粘合剂表现出与商业粘合剂相似或更强的气味。然而,采用由本发明的某些实施方式的样品树脂制成的粘合剂被气味小组判断为具有比商业 SIS 粘合剂显著较低的气味。

[0110] 表 4. 使用新型松香酯增粘剂的 SIS 粘合剂与商业 SIS/ 烃树脂粘合剂的气味比较
[0111]

SIS 粘合剂制剂			
制造使用	注释		相对于商业 SIS/ 烃粘合剂的气味
商业 PE			
酯	对照		1.00
#1	没有歧化反应的新型树脂		1.00
#3	没有歧化反应的新型树脂		1.25
#9	新型树脂		0.75
#10	新型树脂		0.87

SIS = 苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物
低数值表示较低的气味强度

[0112] 实施方式 5

[0113] 还在基于苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)的用于标签用途的标准压敏粘合剂制

剂中对来自本发明的某些实施方式的松香酯 C 进行了评价。将结果与以标准商业松香酯即 SYLVALITE™ 松香酯获得的那些结果进行了比较。结果示于表 5 中。虽然本发明的松香酯显示出较低的环形快粘 (loop tack), 但是整体上其表现与商业松香酯相当或优于商业松香酯, 因此将有望成为对于这些粘合剂而言可接受的增粘剂。

[0114] 表 5. 使用松香酯 C 和商业 SYLVALITE™ 松香酯的基于 SIS 的 HMP SA 标签制剂的粘合性能

[0115]

	G'/G''	Tg	SAFT	环形快粘	剥离
	温度			(不锈钢)	(不锈钢)
松香酯C	81°C	11°C	139°F	7.5	7.2
SYLVALITE™ 松香酯	69°C	7°C	133°F	9.2	7.1

[0116]

[0117] 实施例 6

[0118] 还在基于 EVA 的标准热熔包装胶粘剂制剂中对来自本发明的松香酯 C 进行了评价。将热稳定性 (颜色和粘度稳定性) 的结果与以标准商业松香酯, 即 SYLVALITE™ 松香酯获得的那些结果进行了比较。结果示于表 6 中。采用本发明的松香酯制得的粘合剂表现出与商业产品相当的稳定性; 因此, 本发明的松香酯将有望成为对于这些粘合剂而言可以接受的增粘剂。

[0119] 表 6. 使用松香酯 C 和商业 SYLVALITE™ 松香酯的基于 EVA 的热容包装粘合剂制剂的粘合稳定性

[0120]

	初始 颜色	颜色 96h/350°F	初始 粘度	粘度 96h/350°F	变化百分比 粘度 96h/350°F
松香酯C	1.6	7.2	1010	1028	1.8
SYLVALITE™ 松香酯	1.8	6.7	993	1045	5.2

[0121] 本公开内容应当被理解为例示性的而不是对所附权利要求的范围和性质加以限制。本领域的技术人员在研究本公开内容包括使用用于这里所描述的元素的功效能和 / 或结构替代物, 使用用于这里所描述的连接的功效能连接, 和 / 或使用用于这里所描述的动作的功效能的动作之后, 将会明了各种改进和变化。任何非实质性的变化都应当被认为是处在所附的权利要求的范围之内。