



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110760266 A

(43)申请公布日 2020.02.07

(21)申请号 201910741668.4

(22)申请日 2019.08.12

(71)申请人 德庆华彩合成树脂有限公司

地址 526600 广东省肇庆市德庆县德城镇
朝阳西路245号

(72)发明人 解洪柱 彭之文 江勇军 张云辉

(74)专利代理机构 广州恒华智信知识产权代理
事务所(普通合伙) 44299

代理人 唐一鸣

(51)Int.Cl.

C09F 1/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种水溶性富马酸改性松香树脂及其制备方法

(57)摘要

一种水溶性富马酸改性松香树脂及其制备方法,该方法包括以下步骤:(1)松香脱色:称取松香,装入反应釜,加入水,加热至松香熔化;将温度保持在160-170℃,向反应釜中通入氮气,加入脱色剂蒽醌,升温至270℃恒温反应4小时;松香:水:脱色剂的质量比为100:2:0.1;(2)加成反应:将温度保持在170℃,向反应釜中加入富马酸,升温至210-230℃反应4小时;松香:富马酸质量比为100:20-21;(3)酯化反应:向反应釜中加入季戊四醇,在200-230℃反应3-5小时;松香:季戊四醇的质量比为100:10-12。本发明以蒽醌作为脱色剂,具有易于使用、脱色效果好的优点;同时还具有良好的溶解性,可作为水性或醇溶性油墨的连接料,满足水基体系油墨的需求。

1. 一种水溶性富马酸改性松香树脂的制备方法,其特征在于:所述方法包括以下步骤:

(1) 松香脱色:称取松香,装入反应釜,装好搅拌器、回流冷凝器及加热装置,加入水,加热至松香熔化;将温度保持在160-170℃,开动搅拌器,向反应釜中通入氮气,加入脱色剂蒽醌,升温至270℃恒温反应4小时;松香:水:脱色剂的质量比为100:2:0.1;

(2) 加成反应:将温度保持在170℃,向反应釜中加入富马酸,升温至210-230℃反应4小时;松香:富马酸质量比为100:20-21;

(3) 酯化反应:向反应釜中加入季戊四醇,在200-230℃反应3-5小时,每隔1小时取样测试甲醇、乙醇胺及氨水溶解性及酸值,指标合格即刻出料;松香:季戊四醇的质量比为100:10-12。

2. 如权利要求1所述的一种水溶性富马酸改性松香树脂的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中,蒽醌为粉体状,制得的松香色泽(铁钴)为1-2。

3. 如权利要求1所述的一种水溶性富马酸改性松香树脂的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中,加成反应温度为210℃,反应时间为4小时。

4. 如权利要求1所述的一种水溶性富马酸改性松香树脂的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中,制得的产品指标为酸值 $\geq 160\text{mg KOH/g}$,软化点 $\geq 135^\circ\text{C}$,色泽2-3。

5. 如权利要求1所述的一种水溶性富马酸改性松香树脂的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中,酯化反应温度为215℃,酯化反应时间为3小时。

6. 一种采用如权利要求1所述方法制备得到的水溶性富马酸改性松香树脂。

7. 如权利要求6所述的一种水溶性富马酸改性松香树脂,其特征在于:酸值: $\geq 160\text{mg KOH/g}$;软化点(环球法): $\geq 135^\circ\text{C}$;色泽(铁钴):2-3;甲醇溶解度(%):2000%以上;氨水溶解:合格;乙醇胺溶解:合格。

一种水溶性富马酸改性松香树脂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及改性松香树脂领域,尤其涉及一种水溶性富马酸改性松香树脂及其制备方法。

背景技术

[0002] 长久以来,环境问题已困扰着人类的发展,国家对环境保护的要求越来越高,近年来,人们对环境保护的意义越来越了解,相对的开始对于传统的溶剂型油墨所带来的环境污染问题也愈加重视。为了保护人们的身心健康和实现国家环保目标,包装行业用油墨也逐步向水基体系发展,由于溶剂型油墨含有大量的有害物质(有机化合物VOCs)对人体极其有害,使得水性油墨的研制尤为重要。水性油墨对连接料的溶解性水性或醇溶性具有很高的要求。

[0003] 同时现有技术中,松香通常采用草酸、硫磺、亚磷酸、碘化钾、次亚磷酸、硫酚类等脱色剂进行脱色,但是存在脱色效果差、工艺复杂等缺点,而松香脱色效果直接影响松香树脂的色泽,过深的色泽不利于后续油墨色彩的调配。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服上述现有技术的不足之处,而提供一种环保、高溶解性的水溶性富马酸改性松香树脂。与此相应,本发明还提供了制备上述水溶性富马酸改性松香树脂的方法。

[0005] 为实现上述目的,本发明采取的技术方案为:一种水溶性富马酸改性松香树脂的制备方法,其特征在于:所述方法包括以下步骤:

[0006] (1) 松香脱色:称取松香,装入反应釜,装好搅拌器、回流冷凝器及加热装置,加入水,加热至松香熔化;将温度保持在160-170℃,开动搅拌器,向反应釜中通入氮气,加入脱色剂蒽醌,升温至270℃恒温反应4小时;松香:水:脱色剂的质量比为100:2:0.1;

[0007] (2) 加成反应:将温度保持在170℃,向反应釜中加入富马酸,升温至210-230℃反应4小时;松香:富马酸质量比为100:20-21;

[0008] (3) 酯化反应:向反应釜中加入季戊四醇,在200-230℃反应3-5小时,每隔1小时取样测试甲醇、乙醇胺及氨水溶解性及酸值,指标合格即刻出料;松香:季戊四醇的质量比为100:10-12。

[0009] 进一步的,所述步骤(1)中,蒽醌为粉体状,制得的松香色泽(铁钴)为1-2。

[0010] 进一步的,所述步骤(2)中,加成反应温度为210℃,反应时间为4小时。

[0011] 进一步的,所述步骤(2)中,制得的产品指标为酸值 $\geq 160\text{mg KOH/g}$,软化点 $\geq 135^\circ\text{C}$,色泽2-3。

[0012] 进一步的,所述步骤(3)中,酯化反应温度为215℃,酯化反应时间为3小时。

[0013] 通过上述方法制备得到的水溶性富马酸改性松香树脂其特征在于:酸值: $\geq 160\text{mg KOH/g}$;软化点(环球法): $\geq 135^\circ\text{C}$;色泽(铁钴):2-3;甲醇溶解度(%):2000%以上;

氨水溶解:合格;乙醇胺溶解:合格。

[0014] 产品测试方法如下:

[0015] 1. 色泽按HG2-231-65进行测定;酸值按GB1668-81进行测定;软化点按 GB4507-84进行测定;

[0016] 2. 甲醇溶解度测定方法:称取10.0克试样加入到100ml三角烧瓶中,加入甲醇10.0克,沙浴加热,试样完全溶解,冷却至常温,调配成50% 的树脂溶液,取出试样5克,在25℃滴加甲醇至溶液混浊;甲醇溶解度(%) = 甲醇使用量(V) × 100 / 称取树脂液量(S);

[0017] 3. 氨水溶解性测定方法:称取5.00克试样装入50ml带玻璃塞的三角烧瓶中,加入纯水10.70克,加入25%的氨水1.24克,盖紧玻璃塞,常温下摇匀,待试样完全溶解后,确认PH值为8.7-8.9;观察其状态,透明、不固化、有流动性,视为合格;

[0018] 4. 乙醇胺溶解性测定方法:称取20.00克试样装入100ml带玻璃塞的三角烧瓶中,加入纯水24.00克和异丙醇6克,常温下摇匀,滴加乙醇胺,调整溶液的PH值为8.5;溶液清澈透明,即为合格。

[0019] 本发明的有益效果为:

[0020] 1. 该水溶性富马酸改性松香树脂采用粉体蒽醌作为脱色剂,具有易于使用、脱色效果好的优点。

[0021] 2. 该水溶性富马酸改性松香树脂具有良好的溶解性,可作为水性或醇溶性油墨的连接料,满足水基体系油墨的需求。

[0022] 3. 采用该水溶性富马酸改性松香树脂制得的水性油墨,具有墨膜坚硬、易交联、光泽好及溶剂释放性好的特点。

具体实施方式

[0023] 为更好地说明本发明的目的、技术方案和优点,下面将通过具体实施例对本发明作进一步说明。

[0024] 实施例

[0025] 本发明的一种水溶性富马酸改性松香树脂的制备方法包括以下步骤:

[0026] (1) 松香脱色:称取松香,装入反应釜,装好搅拌器、回流冷凝器及加热装置,加入水,加热至松香熔化;将温度保持在160-170℃,开动搅拌器,向反应釜中通入氮气,加入脱色剂蒽醌,升温至270℃恒温反应4小时;松香:水:脱色剂的质量比为100:2:0.1。

[0027] 现有技术中,通常采用草酸、硫磺、亚磷酸、碘化钾、次亚磷酸、硫酚类等脱色剂进行脱色,但是存在脱色效果差、工艺复杂等缺点。

[0028] 该实施例中蒽醌为粉体,具有易于使用、脱色效果好的优点;通过步骤(1),可将松香的色泽(铁钴)降低至为2-3。下面“表一”为不同脱色剂对松香脱色效果的比较试验数据。

[0029] 表一:脱色剂对松香脱色效果的比较试验

脱色剂型号	脱色剂质量比	反应条件	脱色时间 (h)	色泽 (铁钴)
Irganox 1076 (受阻酚类抗氧化剂)	0.1	270°C+氮气保护	4	3~4
DBHQ 2, 5-二特丁基对苯二酚	0.1	270°C+氮气保护	4	4~5
[0030] Irgafos168 (Ciba 精化) 亚磷酸酯三(2, 4-二特丁基苯基)酯	0.1	270°C+氮气保护	4	3~4
抗氧减色剂 GY-323 (烷基酚二硫化物低聚体)	0.1	270°C+氮气保护	4	3~4
蒽醌	0.1	270°C+氮气保护	4	2~3

[0031] (2) 加成反应:将温度保持在170°C,向反应釜中加入富马酸,升温至 210-230°C 反应4小时;松香:富马酸的质量比为100:20-21;

[0032] 所述步骤(2)中,制得的产品指标为酸值 $\geq 160\text{mg KOH/g}$,软化点 $\geq 135^\circ\text{C}$,色泽4-5

[0033] (3) 酯化反应:向反应釜中加入季戊四醇,在200-230°C 反应3-5小时,每隔1小时取样测试甲醇、乙醇胺及氨水溶解性及酸值,指标合格即刻出料;松香:季戊四醇的质量比为100:10-12。

[0034] 所述步骤(3)中,将酯化反应温度更加精确的控制215°C,酯化反应时间 3小时的情况下,产品的色泽、溶解性更佳。

[0035] 通过上述方法制备得到的水溶性富马酸改性松香树脂其特征在于:酸值: $\geq 160\text{mg KOH/g}$;软化点(环球法): $\geq 135^\circ\text{C}$;色泽(铁钴):2-3;甲醇溶解度(%):2000%以上;氨水溶解:合格;乙醇胺溶解:合格。

[0036] 实施例中,松香为国标二级;富马酸为工业一级;季戊四醇为工业优等品;催化剂为化学纯。

[0037] 产品测试方法如下:

[0038] 1. 色泽按HG2-231-65进行测定;酸值按GB1668-81进行测定;软化点按 GB4507-84进行测定;

[0039] 2. 甲醇溶解度测定方法:称取10.0克试样加入到100ml三角烧瓶中,加入甲醇10.0克,沙浴加热,试样完全溶解,冷却至常温,调配成50% 的树脂溶液,取出试样5克,在25°C滴加甲醇至溶液混浊;甲醇溶解度(%) = 甲醇使用量(V) \times 100 / 称取树脂液量(S);

[0040] 3. 氨水溶解性测定方法:称取5.00克试样装入50ml带玻璃塞的三角烧瓶中,加入纯水10.70克,加入25%的氨水1.24克,盖紧玻璃塞,常温下摇匀,待试样完全溶解后,确认PH值为8.7-8.9;观察其状态,透明、不固化、有流动性,视为合格;

[0041] 4.乙醇胺溶解性测定方法:称取20.00克试样装入100ml带玻璃塞的三角烧瓶中,加入纯水24.00克和异丙醇6克,常温下摇匀,滴加乙醇胺,调整溶液的PH值为8.5;溶液清澈透明,即为合格。

[0042] 最后所应当说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制,尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的实质和范围。