



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105658750 A

(43) 申请公布日 2016.06.08

(21) 申请号 201480057439.6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014.09.26

C09F 1/04(2006.01)

(30) 优先权数据

C08L 93/04(2006.01)

61/883,793 2013.09.27 US

B01D 15/00(2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016.04.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/057691 2014.09.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/048426 EN 2015.04.02

(71) 申请人 阿利桑那化学公司

地址 美国佛罗里达

(72) 发明人 保罗·A·威廉斯

劳埃德·A·纳尔逊

雷切尔·C·塞弗伦斯

(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

权利要求书4页 说明书24页

(54) 发明名称

制造松香酯的方法

(57) 摘要

本文提供了制造松香酯的方法。所述方法包括使松香与微孔性吸附剂接触。使用微孔性吸附剂例如活性炭进行的处理可以改善所述松香酯的颜色(例如,降低所述松香酯的纯加德纳色度至少1个加德纳色度单位)、降低所述松香酯中的硫的浓度(例如,降低所述松香酯中的硫的浓度至少50ppm)、或者它们的组合。还描述了通过本文所述的方法制得的松香酯及其使用方法。

1. 一种制造松香酯的方法,所述方法包括:
 - (a)使用醇对松香进行酯化,从而形成松香酯;和
 - (b)使所述松香酯流动通过具有 $500\text{m}^2/\text{g}$ 至 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积 of 微孔性吸附剂。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述松香包含选自由妥尔油松香、脂松香、木松香或者它们的组合组成的组的松香。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述松香包含妥尔油松香。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中,所述松香酯包含以所述松香酯的总重量计为至少75重量%的酯化松香酸。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中,所述松香酯基本不含溶剂。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中,所述松香酯在 25°C 具有 1000cP 或者更低的粘度。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中,步骤(b)包括使所述松香酯流动通过包含所述微孔性吸附剂的固定相。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的方法,其中,所述微孔性吸附剂具有范围为 $0.05\text{mL}/\text{g}$ 至 $0.4\text{mL}/\text{g}$ 的微孔体积。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其中,所述微孔性吸附剂具有范围为 $0.1\text{mL}/\text{g}$ 至 $1.25\text{mL}/\text{g}$ 的中孔体积。
10. 根据权利要求1至9中任一项所述的方法,其中,所述微孔性吸附剂具有范围为 $0.1\text{mL}/\text{g}$ 至 $0.7\text{mL}/\text{g}$ 的大孔体积。
11. 根据权利要求1至10中任一项所述的方法,其中,所述微孔性吸附剂包含活性炭。
12. 根据权利要求11所述的方法,其中,步骤(b)包括使所述松香酯流动通过包含所述活性炭的固定相,并且,其中所述固定相进一步包含另外的碳质材料。
13. 根据权利要求11所述的方法,其中,步骤(b)包括使所述松香酯流动通过包含所述活性炭的固定相,并且,其中所述固定相进一步包含另外的非碳质吸附剂。
14. 根据权利要求13所述的方法,其中,所述另外的非碳质吸附剂包含二氧化硅。
15. 根据权利要求11至14中任一项所述的方法,其中,所述活性炭包含颗粒状活性炭。
16. 根据权利要求11至15中任一项所述的方法,其中,所述活性炭包含具有不同的平均孔尺寸的两种或者两种以上的活性炭的共混物。
17. 根据权利要求1至16中任一项所述的方法,其中,使所述松香酯在高温流动通过所述微孔性吸附剂。
18. 根据权利要求17所述的方法,其中,所述高温的范围为 150°C 至 280°C 。
19. 根据权利要求17或18所述的方法,其中,所述高温的范围为 180°C 至 240°C 。
20. 根据权利要求17至19中任一项所述的方法,其中,所述高温的范围为 200°C 至 220°C 。
21. 根据权利要求1至20中任一项所述的方法,其中,使所述松香酯以有效地将所述松香酯的纯加德纳色度降低至少10%的流速流动通过所述微孔性吸附剂。
22. 根据权利要求1至21中任一项所述的方法,其中,使所述松香酯以有效地将所述松香酯的纯加德纳色度降低至少1个加德纳色度单位的流速流动通过所述微孔性吸附剂。
23. 根据权利要求1至22中任一项所述的方法,其中,使所述松香酯以有效地将所述松

香酯的纯加德纳色度降低1至2.5个加德纳色度单位的流速流动通过所述微孔性吸附剂。

24. 根据权利要求1至23中任一项所述的方法,其中,所述松香酯包含硫,并且其中使所述松香酯以有效地将所述松香酯中的硫浓度降低至少50ppm的流速流动通过所述微孔性吸附剂。

25. 根据权利要求1至24中任一项所述的方法,其中,在惰性气氛下使所述松香酯流动通过所述微孔性吸附剂。

26. 根据权利要求1至25中任一项所述的方法,其中,所述微孔性吸附剂被布置在固定床反应器中。

27. 根据权利要求1至26中任一项所述的方法,其中,所述微孔性吸附剂具有一定体积,并且使所述松香酯以一定流速流动通过所述微孔性吸附剂;并且其中所述体积和所述流速有效地获得1.5小时或者更长的空床接触时间。

28. 根据权利要求1至27中任一项所述的方法,其中,所述醇包含多元醇。

29. 根据权利要求28所述的方法,其中,所述多元醇选自自由乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1,3-丙二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、二季戊四醇、甘露醇、以及它们的组合组成的组。

30. 根据权利要求1至29中任一项所述的方法,所述方法进一步包括对所述松香酯进行氢化,从而形成氢化的松香酯。

31. 根据权利要求30所述的方法,其中,所述氢化的松香酯包含至少70重量%的酯化的脱氢枞酸和酯化的二氢枞酸,并且其中所述酯化的脱氢枞酸与所述酯化的二氢枞酸的重量比为1.3:1至1:2.5。

32. 根据权利要求31所述的方法,其中,所述氢化的松香酯包含至少80重量%的酯化的脱氢枞酸和酯化的二氢枞酸。

33. 根据权利要求31或32所述的方法,其中,所述酯化的脱氢枞酸与所述酯化的二氢枞酸的重量比为1.3:1至1:1.6。

34. 根据权利要求31至33中任一项所述的方法,其中,所述酯化的脱氢枞酸与所述酯化的二氢枞酸的重量比为1.2:1至1:1.5。

35. 根据权利要求30至34中任一项所述的方法,其中,所述氢化的松香酯具有4或者更低的加德纳色度。

36. 根据权利要求30至35中任一项所述的方法,其中,所述氢化的松香酯具有1.5或者更低的加德纳色度。

37. 根据权利要求30至36中任一项所述的方法,其中,所述氢化的松香酯在被加热至160°C的温度3小时的一段时间时保持5或者更低的加德纳色度。

38. 根据权利要求30至37中任一项所述的方法,其中,所述氢化的松香酯包含小于400ppm的硫。

39. 根据权利要求1至38中任一项所述的方法,所述方法进一步包括在所述酯化步骤(a)之前对所述松香进行歧化。

40. 一种制造松香酯的方法,所述方法包括:

(a)使用醇对松香进行酯化,从而形成松香酯;和

(b)使所述松香酯与微孔性吸附剂接触,所述微孔性吸附剂具有500m²/g至2000m²/g的

表面积、0.05mL/g至0.4mL/g的微孔体积、0.1mL/g至1.25mL/g的中孔体积以及0.1mL/g至0.7mL/g的大孔体积。

41. 根据权利要求40所述的方法,其中,所述微孔性吸附剂包含活性炭。

42. 一种制造松香酯的方法,所述方法包括:

- (a) 使用醇对松香进行酯化,从而形成松香酯;和
- (b) 使所述松香酯流动通过包含活性炭的固定相。

43. 一种组合物,所述组合物包含:

- (a) 松香酯,所述松香酯包含至少70重量%的酯化的脱氢枞酸和酯化的二氢枞酸,其中所述酯化的脱氢枞酸与所述酯化的二氢枞酸的重量比为1.3:1至1:2.5;以及
- (b) 具有500m²/g至2000m²/g的表面积微孔性吸附剂。

44. 根据权利要求42所述的组合物,其中,所述微孔性吸附剂包含活性炭。

45. 一种氢化的松香酯,所述氢化的松香酯通过包括如下步骤的方法制得:

- (a) 使用醇对松香进行酯化,从而形成松香酯;
- (b) 使所述松香酯流动通过包含活性炭的固定相;和
- (c) 对所述松香酯进行氢化,从而形成氢化的松香酯。

46. 一种降低松香酯的加德纳色度的方法,所述方法包括使所述松香酯流动通过包含活性炭的固定相。

47. 一种制造松香酯的方法,所述方法包括:

- (a) 使松香流动通过包含活性炭的固定相;和
- (b) 使用醇对松香进行酯化,从而形成松香酯。

48. 根据权利要求47所述的方法,所述方法进一步包括对所述松香酯进行氢化,从而形成氢化的松香酯。

49. 根据权利要求47或48所述的方法,所述方法进一步包括在步骤(a)之前对所述松香进行歧化。

50. 根据权利要求47至49中任一项所述的方法,其中,所述松香包含选自自由妥尔油松香、脂松香、木松香或者它们的组合组成的组的松香。

51. 根据权利要求47至50中任一项所述的方法,其中,所述松香包含妥尔油松香。

52. 根据权利要求47至51中任一项所述的方法,其中,步骤(a)包括使所述松香流动通过包含微孔性吸附剂的固定相。

53. 根据权利要求47至52中任一项所述的方法,其中,所述微孔性吸附剂具有范围为0.05mL/g至0.4mL/g的微孔体积。

54. 根据权利要求47至53中任一项所述的方法,其中,所述微孔性吸附剂具有范围为0.1mL/g至1.25mL/g的中孔体积。

55. 根据权利要求47至54中任一项所述的方法,其中,所述微孔性吸附剂具有范围为0.1mL/g至0.7mL/g的大孔体积。

56. 根据权利要求47至55中任一项所述的方法,其中,所述微孔性吸附剂包含活性炭。

57. 根据权利要求56所述的方法,其中,步骤(a)包括使所述松香流动通过包含所述活性炭的固定相,并且,其中所述固定相进一步包含另外的碳质材料。

58. 根据权利要求56所述的方法,其中,步骤(a)包括使所述松香流动通过包含所述活

性炭的固定相,并且,其中所述固定相进一步包含另外的非碳质吸附剂。

59. 根据权利要求58所述的方法,其中,所述另外的非碳质吸附剂包含二氧化硅。

60. 根据权利要求56至59中任一项所述的方法,其中,所述活性炭包含颗粒状活性炭。

61. 根据权利要求56至60中任一项所述的方法,其中,所述活性炭包含具有不同的平均孔尺寸的两种或者两种以上的活性炭的共混物。

62. 根据权利要求47至61中任一项所述的方法,其中,使所述松香在高温流动通过所述微孔性吸附剂。

63. 根据权利要求62所述的方法,其中,所述高温的范围为150°C至280°C。

64. 根据权利要求62或63所述的方法,其中,所述高温的范围为180°C至240°C。

65. 根据权利要求62至64中任一项所述的方法,其中,所述高温的范围为200°C至220°C。

66. 根据权利要求47至65中任一项所述的方法,其中,使所述松香以有效地将所述松香的纯加德纳色度降低至少10%的流速流动通过所述微孔性吸附剂。

67. 根据权利要求47至66中任一项所述的方法,其中,使所述松香以有效地将所述松香的纯加德纳色度降低至少1个加德纳色度单位的流速流动通过所述微孔性吸附剂。

68. 根据权利要求47至67中任一项所述的方法,其中,使所述松香以有效地将所述松香的纯加德纳色度降低1至2.5个加德纳色度单位的流速流动通过所述微孔性吸附剂。

69. 根据权利要求47至68中任一项所述的方法,其中,所述松香包含硫,并且其中使所述松香以有效地将所述松香中的硫浓度降低至少50ppm的流速流动通过所述微孔性吸附剂。

70. 根据权利要求47至69中任一项所述的方法,其中,在惰性气氛下使所述松香流动通过所述微孔性吸附剂。

71. 根据权利要求47至70中任一项所述的方法,其中,所述微孔性吸附剂被布置在固定床反应器中。

72. 根据权利要求47至71中任一项所述的方法,其中,所述微孔性吸附剂具有一定体积,并且使所述松香以一定流速流动通过所述微孔性吸附剂;并且

其中所述体积和所述流速有效地获得1.5小时或者更长的空床接触时间。

73. 根据权利要求47至72中任一项所述的方法,其中,所述醇包含多元醇。

74. 根据权利要求73所述的方法,其中,所述多元醇选自由乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1,3-丙二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、二季戊四醇、甘露醇、以及它们的组合组成的组。

75. 一种非氢化的妥尔油松香酯,所述非氢化的妥尔油松香酯包含500ppm或者更少的硫。

76. 根据权利要求50所述的非氢化的妥尔油松香酯,其中,所述非氢化的妥尔油松香酯包含400ppm或者更少的硫。

制造松香酯的方法

技术领域

[0001] 本申请主要涉及制造松香酯的方法。

背景技术

[0002] 松香酯,包括衍生自多元醇的松香酯,已经为人所知超过50年(参见例如授予Bent等人的美国专利No.1,820,265)。松香酯一般由松香(其主要是称为松香酸的同分异构的C₂₀三环单羧酸)与醇(例如丙三醇或者季戊四醇)的反应形成。所得到的松香酯用作各种应用的添加剂,所述应用包括用作例如热熔性和压敏粘合剂中的增粘剂、橡胶和各种塑料的改性剂、合成橡胶的乳化剂、口香糖的基础原料、涂料组合物例如交通漆料和油墨中的树脂、以及造纸的施胶剂。

[0003] 虽然适合于很多应用,但是很多现有的松香酯不具有适合于特殊应用的适当性能。特别是,很多可以商购获得的松香酯具有颜色(例如黄色或者黄褐色)和/或具有不可接受的高硫含量。因此,仍然需要表现出改善的颜色(例如无色或者几乎无色)和降低的硫含量的松香酯。

发明内容

[0004] 本文提供制造松香酯的方法。所述方法包括使松香酯与微孔性吸附剂例如活性炭接触。所述微孔性吸附剂可以具有500m²/g至2000m²/g的表面积。使用微孔性吸附剂进行的处理能够改善所述松香酯的颜色(例如,降低所述松香酯的纯加德纳色度至少1个加德纳色度单位)、降低所述松香酯中的硫的浓度(例如,降低所述松香酯中的硫的浓度至少50ppm)、或者它们的组合。

[0005] 在一些实施方式中,制造松香酯的所述方法包括:(a)使用醇对松香进行酯化,从而形成松香酯;和(b)使所述松香酯流动通过具有500m²/g至2000m²/g的微孔性吸附剂。方法可以进一步包括对所述松香酯进行氢化从而形成氢化的松香酯、在所述酯化反应之前对所述松香进行歧化、或者它们的组合。

[0006] 酯化步骤(a)可以包括使松香与适当的醇和可选的酯化反应催化剂接触,并且允许所述松香和所述醇在适当的条件下反应一段时间,从而形成粗制松香酯。所述松香可以包含妥尔油松香、脂松香、木松香或者它们的混合物。在某些实施方式中,所述松香包含妥尔油松香。在某些实施方式中,所述醇包含多元醇。所述多元醇可以选自由乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1,3-丙二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、甘露醇、以及它们的组合。

[0007] 随后可以使所述松香酯流动通过微孔性吸附剂。所述微孔性吸附剂可以包括活性炭、金属氧化物如氧化铝、氧化锆和二氧化硅,大网孔离子交换树脂、泡沸石、微孔性粘土或者它们的组合。在某些情况中,所述微孔性吸附剂包括具有0.05mL/g至0.4mL/g的微孔体积、0.1mL/g至1.25mL/g的中孔体积、0.1mL/g至0.7mL/g的大孔体积、或者它们的组合。在某些实施方式中,所述微孔性吸附剂包含活性炭例如颗粒状的活性炭(GAC)。

[0008] 在一些实施方式中,使所述松香酯流动通过包含所述微孔性吸附剂的固定相。所述固定相可以被布置在任何适当的容器例如固定床反应器中,使得便于使用所述微孔性吸附剂处理所述松香酯。所述松香酯的流速、所述微孔性吸附剂的体积、和/或所述微孔性吸附剂的组成可以被选择为提供具有特定用途所期望的化学和物理性质的松香酯。例如,可以使所述松香酯以有效地将所述松香酯的纯加德纳色度降低至少10%的流速流动通过所述微孔性吸附剂。在一些实施方式中,可以使所述松香酯以有效地将所述松香酯的根据 ASTM D1544-04(2010)中所述的方法测得的纯加德纳色度降低至少1个加德纳色度单位(例如,将所述松香酯的纯加德纳色度降低1至2.5个加德纳色度单位)的流速流动通过所述微孔性吸附剂。在一些实施方式中,可以使所述松香酯以有效地将所述松香酯中的硫浓度降低至少10%的流速流动通过所述微孔性吸附剂。在一些实施方式中,所述微孔性吸附剂的体积和所述松香酯流动通过所述微孔性吸附剂的流速被选择成提供至少1.5小时的空床接触时间。

[0009] 还提供了制造松香酯的方法,所述方法包括:(a)使松香流动通过微孔性吸附剂;和(b)使用醇对所述松香进行酯化,从而形成松香酯。这些方法可以进一步包括对所述松香酯进行氢化从而形成氢化的松香酯、在使用所述微孔性吸附剂(例如,活性炭)对所述松香进行处理之前,即在步骤(a)之前对所述松香进行歧化、或者它们的组合。

[0010] 还描述了通过本文所述的方法制得的松香酯及其使用方法。

具体实施方式

[0011] 本文提供制造松香酯的方法。所述方法包括使松香酯与微孔性吸附剂例如活性炭接触。所述微孔性吸附剂可以具有 $500\text{m}^2/\text{g}$ 至 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。使用微孔性吸附剂进行的处理能够改善所述松香酯的颜色(例如,降低所述松香酯的纯加德纳色度至少1个加德纳色度单位)、降低所述松香酯中的硫的浓度(例如,降低所述松香酯中的硫的浓度至少50ppm)、或者它们的组合。

[0012] 可以以任何适当的方式使所述松香酯与所述微孔性吸附剂接触。例如,所述松香酯和所述微孔性吸附剂可以组合形成浆料。所述微孔性吸附剂在所述浆料中所存在的量以所述浆料中存在的所述松香酯的重量计可以为0.01重量%至15重量%。在某些实施方式中,所述微孔性吸附剂在所述浆料中所存在的量以所述浆料中存在的所述松香酯的重量计可以为0.1重量%至5重量%。在一些情况中,所述浆料包含以所述浆料的总重量计可以为至少75重量%的松香酯(例如,至少80重量%的松香酯、至少85重量%的松香酯、或者至少90重量%的松香酯)。在某些实施方式中,所述浆料基本不含溶剂(即,所述浆料含有以所述浆料的总重量计为小于1重量%的溶剂)。使所述松香酯与所述微孔性吸附剂接触还可以包括使所述松香酯流动通过所述微孔性吸附剂,如下文更加详细讨论的那样。所述松香酯和所述微孔性吸附剂可以在适当的条件(例如,高温)接触有效地降低所述松香酯的加德纳色度(例如,将所述松香酯的纯加德纳色度降低至少1个加德纳色度单位)的一段时间、有效地降低所述松香酯中的硫浓度(例如,将所述松香酯中的硫浓度降低至少50ppm)的一段时间、或者它们的组合。

[0013] 在一些实施方式中,制造松香酯的所述方法包括:(a)使用醇对松香进行酯化,从而形成松香酯;和(b)使所述松香酯流动通过微孔性吸附剂。所述微孔性吸附剂可以具有

500m²/g至2000m²/g的表面积。方法可以进一步包括对所述松香酯进行氢化从而形成氢化的松香酯、在所述酯化反应之前对所述松香进行歧化、或者它们的组合。

[0014] 酯化步骤(a)可以包括使松香与适当的醇接触,并且允许所述松香和所述醇在适当的条件下反应一段时间,从而形成所述粗制松香酯。用于使松香酯化的适当的反应条件在本领域中是已知的。参见例如授予Douglas等的美国专利No.5,504,152,在此通过参引方式将其全部内容引入本文。用于使松香酯化的适当的反应条件可以根据很多因素进行选择,所述因素包括反应物的性质(例如,所述松香的化学和物理性质、所述醇的种类等)以及期望所得松香酯所具有的化学和物理性质。例如,松香可以通过将该松香与醇的热反应进行酯化。酯化可以包括使松香与所述醇在高温(例如在大于30℃至250℃的温度)接触。在一些实施方式中,酯化步骤(a)可以包括使熔融松香与醇以及可选的酯化反应催化剂接触适合于形成所述松香酯的一段时间。在一些情况中,所述酯化反应包括使所述松香与醇和可选的酯化反应催化剂接触有效地提供具有15或者更低的酸值的松香酯的一段时间。

[0015] 可以在所述酯化反应中使用任何适当的松香。松香,也称为松香树脂(colophony)或者希腊沥青(Pix *græca*),是植物一般是针叶树如松树(例如长叶松(*Pinus palustris*)和加勒比松(*Pinus caribaea*)的固体烃分泌物。松香可以包括松香酸的混合物,且所述松香的精确组成部分地随植物物种而变化。松香酸是C₂₀稠环单羧酸,其带有含有双键的三个稠合的六碳环的核心并且所述双键的数量和位置有变化。松香酸的例子包括枞酸、新枞酸、脱氢枞酸、二氢枞酸、海松酸,左旋海松酸,山达海松酸,异海松酸和长叶松酸。天然的松香一般包含七种或者八种松香酸的混合物以及少量的其他组分。

[0016] 松香可以商购获得,并且可以从松树通过蒸馏油树脂(脂松香是蒸馏的残留物)、通过提取松树根枝(木松香)或通过分馏妥尔油(妥尔油松香)来获得。可以在所述酯化反应中使用任何类型的松香,包括妥尔油松香、脂松香和木松香以及它们的混合物。在某些实施方式中,所述松香包含妥尔油松香。松香可以作为用于形成松香酯的原料使用,如从商业来源或者天然来源获得的松香。可以商购获得的松香的示例包括妥尔油松香例如可以从Arizona Chemical商购获得的SYLVAROS®90和SYLVAROS®NCY。作为选择,在将松香用作用于形成所述松香酯的原料之前,可以对松香进行一个或者多个纯化步骤(例如低压蒸馏、萃取和/或结晶)。

[0017] 任何适当的醇,包括一元醇、二元醇和其他多元醇,都可以在酯化反应中使用。适当的醇的示例包括丙三醇、季戊四醇、二季戊四醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、山梨糖醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、2-乙基己醇、二丙三醇、三季戊四醇、C₈-C₁₁支化的或者非支化的烷基醇和C₇-C₁₆支化的或者非支化的芳基烷基醇。在某些实施方式中,所述醇是多元醇。例如,所述多元醇可以选自由乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1,3-丙二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、二季戊四醇、甘露醇、以及它们的组合组成的组。在一些实施方式中,多于一种的醇被用于所述酯化反应。在某些实施方式中,在酯化反应中使用季戊四醇和一种或者多种额外的醇,所述一种或者多种额外的醇选自由丙三醇、二季戊四醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、三羟甲基丙烷以及它们的组合组成的组。

[0018] 相对于松香的量,在酯化反应中采用的醇的量可以变化,这取决于所述醇的性质以及期望所得松香酯所具有的化学和物理性质。在一些实施方式中,所述松香以过量提供,

以产生具有低羟基数量的所得松香酯。例如,所述醇的量可以提供成使得相对于所存在的松香的量,在反应中存在少于摩尔当量的羟基的量。在其他一些实施方式中,所述醇以过量提供,从而产生具有低酸值的所得松香酯。

[0019] 如本领域已知的那样,可以向所述酯化反应添加催化剂、溶剂、漂白剂、稳定剂和/或抗氧化剂。适当的催化剂、溶剂、漂白剂、稳定剂和抗氧化剂在本领域中是已知的,并且描述在例如美国专利No.2,729,660、3,310,575、3,423,389、3,780,013、4,172,070、4,548,746、4,690,783、4,693,847、4,725,384、4,744,925、4,788,009、5,021,548和5,049,652中。在一些实施方式中,在有些实施方式中,所述酯化反应包括在酯化反应催化剂存在的情况下使所述松香与所述醇接触。适当的酯化反应催化剂在本技术领域是已知的,并且包括路易斯酸和布伦斯台德酸-洛里酸(Brønsted-Lowry acid)。适当的酯化反应催化剂的示例包括酸性催化剂例如乙酸、对甲苯磺酸和硫酸;碱金属氢氧化物如氢氧化钙;金属氧化物如氧化钙、氧化镁和氧化铝;以及其他金属盐如氯化铁、甲酸钙和钙磷酸盐(例如,二-乙基(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)磷酸钙,Irganox®1425)等。

[0020] 所述酯化反应还可以包括在活性炭存在的情况下使松香与所述醇接触。在一些实施方式中,所述酯化反应可以包括在存在活性炭并且不存在另外的酯化反应催化剂的情况下使所述松香与所述醇接触。适当的活性炭可以通过商购获得,例如以商标名为NORIT®从Cabot Norit Americas, Inc商购获得。为了促使所述酯化反应完成,可以使用标准的方法例如蒸馏和/或施加真空从反应器中将水去除。

[0021] 随后可以使所述松香酯流动通过微孔性吸附剂。所述微孔性吸附剂可以可选地包括溶剂,以便于流动通过所述微孔性吸附剂。在一些实施方式中,所述松香酯包含很少溶剂或者基本不包含溶剂。例如,在一些实施方式中,所述松香酯包含以所述松香酯的总重量计为少于25重量%(少于20重量%、少于15重量%、少于10重量%、或者少于5重量%)的溶剂。在一些实施方式中,流动通过所述微孔性吸附剂的所述松香酯中的酯化松香酸的浓度以所述松香酯的总重量计为75重量%或者更多(例如,至少80重量%的酯化松香酸、至少85重量%的酯化松香酸、或者至少90重量%的酯化松香酸)。在一些实施方式中,流动通过所述微孔性吸附剂的所述松香酯基本不含有溶剂(例如,所述松香酯包含以所述松香酯的总重量计少于1重量%的溶剂)。在某些实施方式中,流动通过所述微孔性吸附剂的所述松香酯在25°C具有1000cP或者更低的粘度。

[0022] 可以在高温使所述松香酯流动通过所述微孔性吸附剂。在一些实施方式中,可以在如下温度使所述松香酯流动通过所述微孔性吸附剂:至少150°C(例如,至少160°C、至少170°C、至少180°C、至少190°C、至少200°C、至少210°C、至少220°C、至少230°C、至少240°C、至少250°C、至少260°C、或者至少270°C)。在一些实施方式中,可以在如下温度使所述松香酯流动通过所述微孔性吸附剂:280°C或者更低(例如,270°C或者更低、260°C或者更低、250°C或者更低、240°C或者更低、230°C或者更低、220°C或者更低、210°C或者更低、200°C或者更低、190°C或者更低、180°C或者更低、170°C或者更低、或者160°C或者更低)。

[0023] 可以在范围为从任意上述最小值到任意上述最大值的温度使所述松香酯流动通过所述微孔性吸附剂。例如,可以在150°C至280°C(例如,180°C至240°C、或者200°C至220°C)的温度范围使所述松香酯流动通过所述微孔性吸附剂。

[0024] 在某些实施方式中,可以在240°C至280°C的温度范围使所述松香酯流动通过所述

微孔性吸附剂,例如活性炭。在这些实施方式中,可以在使所述松香酯流动通过所述微孔性吸附剂的同时对所述松香酯进行歧化。在一些实施方式中,可以以有效地诱导以所述松香酯的总重量计为5重量%至20重量%的歧化反应(例如,6重量%至15重量%的歧化反应、或者6重量%至10重量%的歧化反应)的流速,在240℃至280℃的温度范围使所述松香酯流动通过所述微孔性吸附剂(例如,活性炭)。

[0025] 所述微孔性吸附剂可以是能够用作吸附剂并且由此降低所述松香酯的色度、所述松香酯中的硫的浓度、或者它们的组合的任何适当的微孔性材料。各种微孔性吸附剂在本技术领域是已知的,并且包括活性炭、金属氧化物例如氧化铝、氧化锆和二氧化硅,大网孔离子交换树脂、泡沸石和微孔性粘土。

[0026] 所述微孔性吸附剂可以具有高的表面积。在一些实施方式中,所述微孔性吸附剂具有如下表面积:大于500m²/g(例如,大于600m²/g、大于700m²/g、大于800m²/g、大于900m²/g、大于1000m²/g、大于1100m²/g、大于1200m²/g、大于1300m²/g、大于1400m²/g、大于1500m²/g、大于1600m²/g、大于1700m²/g、大于1800m²/g、或者大于1900m²/g)。在一些实施方式中,所述微孔性吸附剂具有如下表面积:2000m²/g或者更低(例如,1900m²/g或者更低、1850m²/g或者更低、1800m²/g或者更低、1750m²/g或者更低、1700m²/g或者更低、1650m²/g或者更低、1600m²/g或者更低、1550m²/g或者更低、1500m²/g或者更低、1450m²/g或者更低、1400m²/g或者更低、1350m²/g或者更低、1300m²/g或者更低、1250m²/g或者更低、1200m²/g或者更低、1150m²/g或者更低、1100m²/g或者更低、1050m²/g或者更低、1000m²/g或者更低、950m²/g或者更低、900m²/g或者更低、850m²/g或者更低、800m²/g或者更低、750m²/g或者更低、700m²/g或者更低、650m²/g或者更低、600m²/g或者更低、或者550m²/g或者更低)。

[0027] 所述微孔性吸附剂可以具有范围从任意上述最小值到任意上述最大值的表面积。例如,所述微孔性吸附剂可以具有如下表面积:500m²/g至2000m²/g(例如,750m²/g至2000m²/g、1000m²/g至2000m²/g、1000m²/g至1750m²/g、或者1000m²/g至1500m²/g)。

[0028] 所述微孔性吸附剂可以具有不同的孔隙度。所述微孔性吸附剂可以包括微孔(具有小于2nm的直径的孔隙)、中孔(具有2nm至50nm的直径的孔隙)、大孔(具有大于50nm的直径的孔隙)、或者它们的组合。所述微孔性吸附剂的孔隙度可以以存在于所述材料中的微孔、中孔、大孔或者它们的组合的体积来表征。

[0029] 在一些实施方式中,所述微孔性吸附剂包含至少0.05mL/g的微孔(例如,至少0.1mL/g、至少0.15mL/g、至少0.2mL/g、至少0.25mL/g、至少0.3mL/g、或者至少0.35mL/g)。在一些实施方式中,所述微孔性吸附剂包含0.4mL/g或者更低(例如,0.35mL/g或者更低、0.3mL/g或者更低、0.25mL/g或者更低、0.2mL/g或者更低、0.15mL/g或者更低、或者0.1mL/g或者更低)的微孔。所述微孔性吸附剂包含的微孔体积的范围可以从上述任意最小值到上述任意最大值。例如,所述微孔性吸附剂可以包含0.05mL/g至0.4mL/g(例如,0.1mL/g至0.3mL/g)的微孔体积。

[0030] 在一些实施方式中,所述微孔性吸附剂包含至少0.1mL/g(例如,至少0.15mL/g、至少0.2mL/g、至少0.25mL/g、至少0.3mL/g、至少0.35mL/g、至少0.4mL/g、至少0.45mL/g、至少0.5mL/g、至少0.55mL/g、至少0.6mL/g、至少0.65mL/g、至少0.7mL/g、至少0.75mL/g、至少0.8mL/g、至少0.85mL/g、至少0.9mL/g、至少0.95mL/g、至少1.0mL/g、至少1.05mL/g、至少1.10mL/g、至少1.15mL/g、或者至少1.20mL/g)的中孔。在一些实施方式中,所述微孔性吸附

剂包含1.25mL/g或者更少(例如,1.20mL/g或者更少、1.15mL/g或者更少、1.10mL/g或者更少、1.05mL/g或者更少、1.0mL/g或者更少、0.95mL/g或者更少、0.9mL/g或者更少、0.85mL/g或者更少、0.8mL/g或者更少、0.75mL/g或者更少、0.7mL/g或者更少、0.65mL/g或者更少、0.6mL/g或者更少、0.55mL/g或者更少、0.5mL/g或者更少、0.45mL/g或者更少、0.4mL/g或者更少、0.35mL/g或者更少、0.3mL/g或者更少、0.25mL/g或者更少、0.2mL/g或者更少、或者0.15mL/g或者更少)的中孔。所述微孔性吸附剂包含的中孔体积的范围可以从上述任意最小值到上述任意最大值。例如,所述微孔性吸附剂可以包含0.1mL/g至1.25mL/g(例如,0.2mL/g至1.25mL/g、0.75mL/g至1.25mL/g、0.1mL/g至1.0mL/g、或者0.2mL/g至0.9mL/g)的中孔体积。

[0031] 在一些实施方式中,所述微孔性吸附剂包含至少0.1mL/g(例如,至少0.15mL/g、至少0.2mL/g、至少0.25mL/g、至少0.3mL/g、至少0.35mL/g、至少0.4mL/g、至少0.45mL/g、至少0.5mL/g、至少0.55mL/g、至少0.6mL/g、或者至少0.65mL/g)的大孔。在一些实施方式中,所述微孔性吸附剂包含0.7mL/g或者更少(例如,0.65mL/g或者更少、0.6mL/g或者更少、0.55mL/g或者更少、0.5mL/g或者更少、0.45mL/g或者更少、0.4mL/g或者更少、0.35mL/g或者更少、0.3mL/g或者更少、0.25mL/g或者更少、0.2mL/g或者更少、或者0.15mL/g或者更少)的大孔。所述微孔性吸附剂包含的大孔体积的范围可以从上述任意最小值至上述任意最大值。例如,所述微孔性吸附剂可以包含0.1mL/g至0.7mL/g(例如,0.2mL/g至0.6mL/g、或者0.25mL/g至0.55mL/g)的大孔体积。

[0032] 在一些实施方式中,所述微孔性吸附剂包含的微孔体积大于中孔体积或者大孔体积。在其他一些实施方式中,所述微孔性吸附剂包含的中孔体积大于微孔体积或者大孔体积。在其他一些实施方式中,所述微孔性吸附剂包含的大孔体积大于微孔体积或者中孔体积。

[0033] 在一些情况中,所述微孔性吸附剂中的微孔体积与所述微孔性吸附剂中的中孔体积的比例为1:7.5至2:1。例如,所述微孔性吸附剂中的微孔体积与所述微孔性吸附剂中的中孔体积的比例可以为1:5、1:3.6、1:2、或者1.5:1。在一些情况中,所述微孔性吸附剂中的中孔体积与所述微孔性吸附剂中的大孔体积的比例为1:2至1:0.25。例如,所述微孔性吸附剂中的中孔体积与所述微孔性吸附剂中的大孔体积的比例可以为1:1.25、1:0.6、或者1:1。在一些情况中,所述微孔性吸附剂中的微孔体积与所述微孔性吸附剂中的大孔体积的比例为1:5至1:0.7。例如,所述微孔性吸附剂中的微孔体积与所述微孔性吸附剂中的中孔体积的比例可以为1:3、1:2.2、1:2、或者1:0.83。

[0034] 在某些实施方式中,所述微孔性吸附剂包含活性炭。活性炭是已经经过处理形成大的内部表面积和孔体积的碳的微晶非石墨形式。这些特性以及其他变量包括表面积和使得具有表面化学反应性的官能团可以根据需要进行选择,以影响所述活性炭的吸附性。

[0035] 适当的活性炭可以使用本领域已知的方法由各种碳质原材料制得,其中的每一种材料给予所得活性炭特定的品质。例如,活性炭可以由褐煤、煤炭(coal)、骨头、木材,泥炭,纸厂废物(木质素)以及其他碳质材料例如果壳来制得。活性炭可以使用本领域已知的各种方法由碳质原材料形成,所述方法包括物理活化(例如,将碳质原材料碳化然后氧化)和化学活化。

[0036] 可以使用各种形式的活性炭,包括粉末状活性炭(PAC;含有尺寸小于1.0mm的细颗

粒或者粉末活性炭的颗粒形式活性炭)、颗粒状活性炭(GAC)、挤出活性炭(EAC;与粘合剂熔融并且挤出成各种形状的粉末状活性炭)、珠状活性炭(BAC)、以及活性炭纤维。适当形式的活性炭可以根据它们的所期望的催化活性水平和工艺因素(例如容易分离)进行选择。适当的活性炭包括木质PAC,例如**NORIT®CA1**、**NORIT®CA3**、**DARCO®KB-G**和**DARCO®KB-M**;木质GAC,例如**NORIT®C GRAN**;煤炭PAC,例如**NORIT®PAC 200**;煤炭GAC,例如**NORIT®GAC 300**;以及衍生自其他碳源的蒸汽活化PAC,例如**DARCO®G-60**,所有这些都从Cabot Norit Americas, Inc.商购获得。

[0037] 在一些实施方式中,所述活性炭包含颗粒状活性炭(GAC)。所述GAC可以具有根据美国标准网筛系列(United States Standard Sieve Series)为4日至325目的颗粒尺寸。例如,所述GAC可以具有根据美国标准网筛系列为4目或者更低的颗粒尺寸,其中,至少99.5%的所述活性炭低于该上限(例如,颗粒尺寸为5目或者更低、颗粒尺寸为6目或者更低、颗粒尺寸为7目或者更低、颗粒尺寸为8目或者更低、颗粒尺寸为10目或者更低、颗粒尺寸为12目或者更低、颗粒尺寸为14目或者更低、颗粒尺寸为16目或者更低、颗粒尺寸为18目或者更低、颗粒尺寸为20目或者更低、颗粒尺寸为25目或者更低、颗粒尺寸为30目或者更低、颗粒尺寸为35目或者更低、颗粒尺寸为40目或者更低、颗粒尺寸为45目或者更低、颗粒尺寸为50目或者更低、颗粒尺寸为60目或者更低、颗粒尺寸为70目或者更低、颗粒尺寸为80目或者更低、颗粒尺寸为100目或者更低、颗粒尺寸为120目或者更低、颗粒尺寸为140目或者更低、颗粒尺寸为170目或者更低、颗粒尺寸为200目或者更低、颗粒尺寸为230目或者更低、或者颗粒尺寸为270目或者更低)。在一些实施方式中,所述GAC可以具有根据美国标准网筛系列为至少325目的最小颗粒尺寸,其中至少99.5重量%的活性炭大于这个下限值(例如,最小颗粒尺寸为至少270目、最小颗粒尺寸为至少230目、最小颗粒尺寸为至少200目、最小颗粒尺寸为至少170目、最小颗粒尺寸为至少140目、最小颗粒尺寸为至少120目、最小颗粒尺寸为至少100目、最小颗粒尺寸为至少80目、最小颗粒尺寸为至少70目、最小颗粒尺寸为至少60目、最小颗粒尺寸为至少50目、最小颗粒尺寸为至少45目、最小颗粒尺寸为至少40目、最小颗粒尺寸为至少35目、最小颗粒尺寸为至少30目、最小颗粒尺寸为至少25目、最小颗粒尺寸为至少20目、最小颗粒尺寸为至少18目、最小颗粒尺寸为至少16目、最小颗粒尺寸为至少14目、最小颗粒尺寸为至少12目、最小颗粒尺寸为至少10目、最小颗粒尺寸为至少8目、最小颗粒尺寸为至少7目、最小颗粒尺寸为至少6目、或者最小颗粒尺寸为至少4目)。

[0038] 所述GAC具有的平均颗粒尺寸的范围可以从任意上述最小颗粒尺寸值任意上述最大颗粒尺寸。其中,至少99.5%的所述活性炭具有的颗粒尺寸在所述最小颗粒尺寸至所述最大颗粒尺寸之间。在一些实施方式中,所述GAC具有的名义网目尺寸为44x325(例如,10x20、12x20、12x40、40x80、80x325、或者10x325目的名义网目尺寸)。

[0039] 所述活性炭中的微孔体积:所述活性炭中的中孔体积:所述活性炭中的大孔体积的比例可以为1.5:1:1.25。在一个实施方式中,所述活性炭包含具有0.3mL/g的微孔、0.2mL/g的中孔、以及0.25mL/g的大孔的蒸汽活化烟煤活性炭。

[0040] 所述活性炭中的微孔体积:所述活性炭中的中孔体积:所述活性炭中的大孔体积的比例可以为1:5:3。在一个实施方式中,所述活性炭包含具有0.1mL/g的微孔、0.5mL/g的中孔、以及0.3mL/g的大孔的蒸汽活化褐煤活性炭。

[0041] 所述活性炭中的微孔体积:所述活性炭中的中孔体积:所述活性炭中的大孔体积

的比例可以为1:2:2。在一个实施方式中,所述活性炭包含具有0.2mL/g的微孔、0.4mL/g的中孔、以及0.4mL/g的大孔的蒸汽活化泥煤活性炭。

[0042] 所述活性炭中的微孔体积:所述活性炭中的中孔体积:所述活性炭中的大孔体积的比例可以为1:3.6:2.2。在一个实施方式中,所述活性炭包含具有0.25mL/g的微孔、0.9mL/g的中孔、以及0.55mL/g的大孔的蒸汽活化木质活性炭。

[0043] 活性炭吸附小和中度尺寸分子的能力可以通过测量该活性炭的亚甲蓝吸附量水平进行定量评价。在一些实施方式中,所述活性炭具有以g/100g度量的如下亚甲蓝吸附量:至少20g/100g(例如,至少21g/100g、至少22g/100g、至少23g/100g、至少24g/100g、至少25g/100g、至少26g/100g、或者至少27g/100g)。在一些实施方式中,所述活性炭具有如下亚甲蓝吸附量:28g/100g或者更少(例如,27g/100g或者更少、26g/100g或者更少、25g/100g或者更少、24g/100g或者更少、23g/100g或者更少、22g/100g或者更少、或者21g/100g或者更少)。

[0044] 所述活性炭具有的亚甲蓝吸附量的范围可以从上述任意最小值至上述任意最大值。例如,所述活性炭可以具有20g/100g至28g/100g(例如,20g/100g至25g/100g)的亚甲蓝吸附量。

[0045] 活性炭可以表现出各种表面化学性质。作为用于活化所述活性炭的制造工艺的结果,所述活性炭可以为碱性、中性或者酸性。在一些实施方式中,用作所述酯化反应中的催化剂的所述活性炭为酸性(即,使用ASTM D3838-05中所述的方法测得的所述活性炭的水提取物的pH小于7)。在一些实施方式中,用作所述酯化反应中的催化剂的所述活性炭的水提取物的使用ASTM D3838-05中所述的方法测得的pH为8.0或者更低(例如,7.5或者更低、7.0或者更低、6.5或者更低、6.0或者更低、5.5或者更低、5.0或者更低、4.5或者更低、4.0或者更低、3.5或者更低、3.0或者更低、2.5或者更低、或者2.0或者更低)。在一些实施方式中,用作所述酯化反应中的催化剂的所述活性炭的水提取物的使用ASTM D3838-05中所述的方法测得的pH为至少1.5(例如,至少2.0、至少2.5、至少3.0、至少3.5、至少4.0、至少4.5、至少5.0、至少5.5、至少6.0、至少6.5、至少7.0、或者至少7.5)。

[0046] 在一些实施方式中,使所述松香酯流动通过包含所述微孔性吸附剂(例如活性炭)的固定相。所述固定相可以被布置在任何适当的容器中以便于使用所述微孔性吸附剂处理所述松香酯。在一些情况中,所述固定相被布置在固定床反应器中。在这些实施方式中,使所述松香酯在酯化反应之后流动通过所述固定床反应器。可以使所述松香酯组合物在惰性气氛下例如氮气气氛下流动通过所述固定相。可以施加压力以促使所述松香酯移动通过所述固定相,且可以改变所施加的压力以控制所述松香酯通过所述固定相的流速。所述固定相可以包含单种微孔性吸附剂活或者两种或者两种以上的微孔性吸附剂的混合物。在某些实施方式中,所述固定相包含具有不同平均颗粒尺寸的两或两个以上的活性炭的共混物。在一些实施方式中,所述固定相包含活性炭以及一种或者多种另外的组分。例如,所述固定相可以进一步包括另外的碳质材料(例如泥煤)、另外的非碳质微孔性吸附剂(例如,二氧化硅、沸石、粘土、氧化铝、或者它们的组合)、或者它们的组合。

[0047] 所述松香酯与所述微孔性吸附剂的接触时间可以通过计算空床接触时间(EBCT)来限定。所述微孔性吸附剂的所述EBCT可以通过下式定义:

$$[0048] \quad EBCT = \frac{(7.48 \times V)}{Q}$$

[0049] 其中,EBCT是所述微孔性吸附剂的以分钟表示的空床接触时间;V是所述微孔性吸附剂的以立方英尺表示的体积;并且Q是所述松香酯通过所述微孔性吸附剂的以加仑/分钟表示的流速。在一些实施方式中,所述微孔性吸附剂的体积和所述松香酯通过所述微孔性吸附剂的流速有效地实现如下空床接触时间:1.5小时或者更长(例如,2小时或者更长、2.5小时或者更长、3小时或者更长、4小时或者更长、5小时或者更长、6小时或者更长、8小时或者更长、10小时或者更长、12小时或者更长、18小时或者更长、或者24小时或者更长)。

[0050] 可以以有效地降低所述松香酯的根据ASTM D1544-04(2010)中所述的方法测得的纯加德纳色度的流速使所述松香酯流动通过是微孔性吸附剂。例如,在一些实施方式中,可以以有效地使所述松香酯的纯加德纳色度降低至少10(例如,至少15%、至少20%、至少25%、至少30%、至少35%、至少40%、至少45%、至少50%、或者更多)的流速使所述松香酯流动通过所述微孔性吸附剂。可以以有效地使所述松香酯的根据ASTM D1544-04(2010)中所述的方法测得的纯加德纳色度降低至少1个加德纳色度单位的流速使所述松香酯流动通过是微孔性吸附剂。在某些实施方式中,可以以有效地使所述松香酯的纯加德纳色度降低1至2.5个加德纳色度单位的流速使所述松香酯流动通过是微孔性吸附剂。

[0051] 可以以有效地降低所述松香酯中的硫和/或含硫化合物的浓度的流速使所述松香酯流动通过是微孔性吸附剂。所述松香酯的所述硫含量可以使用ASTM D5453-05中所述的标准方法通过ANTEK®9000硫分析仪测得。例如,在一些实施方式中,可以以有效地使所述松香酯中的硫的浓度降低至少10%(例如,至少15%、至少20%、至少25%、至少30%、至少35%、至少40%、至少45%、至少50%、或者更多)的流速使所述松香酯流动通过所述微孔性吸附剂。可以以有效地使所述松香酯中的硫的浓度降低至少50ppm(例如,至少100ppm、至少150ppm、至少200ppm、至少250ppm、或者至少300ppm)的流速使所述松香酯流动通过所述微孔性吸附剂。

[0052] 所述松香酯流动通过所述微孔性吸附剂的适当流速可以根据多种因素进行选择,所述因素包括期望所得松香酯的性质(例如,期望所述松香酯中的硫和/或含硫化合物的浓度、期望所述松香酯的加德纳色度、或者它们的组合)、在与所述微孔性吸附剂接触之前所述松香酯的性质(例如,在与所述微孔性吸附剂接触之前所述松香酯中的硫和/或含硫化合物的浓度、在与所述微孔性吸附剂接触之前所述松香酯的加德纳色度、或者它们的组合)、期望的所述微孔性吸附剂的空床接触时间、所述微孔性吸附剂的体积以及它们的组合)。在一些实施方式中,方法可以包括在与所述微孔性吸附剂接触之前测量所述松香酯的加德纳色度和/或所述松香酯中的硫和/或含硫化合物的浓度和/或在与所述微孔性吸附剂接触之后测量所述松香酯的加德纳色度和/或所述松香酯中的硫和/或含硫化合物的浓度、以及调节所述松香酯通过所述微孔性吸附剂的流速直到实现加德纳色度的期望降低量、硫和/或含硫化合物的浓度的期望降低量、或者它们的组合。在一些实施方式中,制造松香酯的所述方法可以进一步包括使所述松香酯氢化,从而形成氢化的松香酯。所述氢化反应可以包括使所述松香酯与氢化反应催化剂在适当的条件下接触一段时间以形成氢化的松香酯。使松香酯氢化的方法在本领域中是已知的。氢化反应可以使用氢化反应催化剂进行,所述氢化

反应催化剂例如为异质氢化反应催化剂(例如,钯催化剂如碳上支撑Pd(Pd/C)、铂催化剂如PtO₂、镍催化剂如雷尼镍(Ra-Ni)、铑催化剂或者钌催化剂等)。在一些情况中,基于所述粗制松香酯的总重量计,所述氢化反应催化剂的量可以为0.25重量%至5重量%。用于氢化反应的氢源可以是氢(H₂)或者能够在反应条件下生成氢的化合物,如甲酸、异丙醇、环己烯、环己二烯、二酰亚胺或者肼。

[0053] 所述氢化反应可以在高温、高压或者它们的组合进行。例如,所述氢化反应可以在如下温度进行:150℃至300℃(例如,180℃至280℃、180℃至240℃、200℃至280℃或者220℃至260℃)。所述氢化反应可以在如下压力进行:250psi至2000psi(例如,250psi至1450psi、250psi至650psi或者350psi至550psi)。所述氢化反应可以在将所述松香酯与微孔性吸附剂接触之前、接触过程中和/或接触之后进行。在某些实施方式中,所述氢化反应可以在将所述松香酯与微孔性吸附剂接触之后进行。

[0054] 可选的是,在所述氢化反应中可以存在溶剂。在某些实施方式中,在所述氢化反应中氢化的所述松香酯包含少于25重量%的溶剂。在一些实施方式中,在所述氢化反应中氢化的所述松香酯中的酯化松香酸的浓度以所述松香酯的总重量计为75重量%或者更多。在一些实施方式中,在所述氢化反应中氢化的所述松香酯基本不包含溶剂(例如,所述松香酯包含以所述松香酯的总重量计少于1重量%的溶剂)。在某些实施方式中,在所述氢化反应中氢化的所述松香酯在25℃具有1000cP或者更低的粘度。

[0055] 为了获得具有特定用途所期望的化学和物理性质的松香酯,制造本文所述的松香酯的方法除了所述酯化反应和可选的氢化反应之外,还可以可选地进一步包括一个或者多个额外的处理步骤。在一些实施方式中,将在所述酯化反应中进行酯化的所述松香、在所述酯化反应中获得的所述松香酯和/或在所述氢化反应中获得的所述氢化的松香酯可以进行进一步的处理以例如降低所述松香、所述松香酯和/或所述氢化的松香酯的PAN数、以影响存在所述松香、所述松香酯和/或所述氢化的松香酯中的各种松香酸和/或松香酸酯的重量比、以影响所得松香酯和/或所述氢化的松香酯的羟基数、以影响所得松香酯和/或所述氢化的松香酯的酸值、或者它们的组合。适当的额外处理步骤在本领域中是已知的,并且可以包括额外的氢化反应步骤(例如,预氢化反应)、脱氢反应、歧化反应、二聚化反应和强化反应(fortification)。在某些实施方式中,在所述酯化反应之前,使用一种或者多种这些方法处理松香,以改善所得松香酯的化学和物理性质。在化学上允许的情况下,还可以将这些方法与所述酯化反应结合进行、在所述酯化反应之后但是在所述氢化反应之前进行、在所述氢化反应之后进行或者它们的组合,将这些方法与所述酯化反应结合进行,以获得具有所期望的化学和物理性质的松香酯和/或氢化的松香酯,如下文更加详细讨论的那样。

[0056] 在某些实施方式中,制造所述松香酯的方法可以进一步包括在所述酯化反应之前将所述松香进行歧化。松香歧化反应将枞酸二烯部分转化为脱氢枞酸和二氢枞酸部分。歧化反应的方法在本领域中是已知的,并且可以包括加热松香,加热松香通常在一种或者多种歧化试剂存在的条件下进行。用于将松香进行歧化的适当方法描述在例如美国专利No. 3,423,389、4,302,371和4,657,703中,在此通过参引方式将它们全部引入本文。

[0057] 可以使用各种适当的歧化试剂。适当的歧化试剂的示例包括硫代二萘酚,包括2,2'-硫代二萘酚、3,3'-硫代二萘酚、4,4'-硫代二(间苯二酚)和t,t'-硫代二(邻苯三酚)、4,4'-15-硫代二(6-叔丁基-间甲酚)和4/4'-硫代二(6-叔丁基-邻甲酚)硫代二萘酚、2,2'-硫

代-双酚、3,3'-硫代-双酚;金属,包括钇、镍和铂;碘或者碘化物(例如,碘化铁);硫化物(例如,硫化铁);和以及它们的组合。在某些实施方式中,松香使用苯酚硫化物型歧化试剂进行歧化。适用的苯酚硫化物型歧化试剂的例子包括聚-叔丁基苯酚二硫化物(可以以**ROSINOX®**的商标名从Arkema, Inc.商购获得)、4,4'-硫代二(2-叔丁基-5-甲基苯酚(可以以**LOWINOX®**TBM-6的商标名从Chemtura商购获得)、壬基苯酚二硫化物低聚物(例如可以以**ETHANOX®**TM323的商标名从Albemarle Corp.商购获得的那些)、以及戊基苯酚二硫化物聚合物(例如可以以**VULTAC®**2的商标名从Sovereign Chemical Co.商购获得的那些)。

[0058] 在某些实施方式中,所述松香在所述酯化反应之前进行歧化。在这些实施方式中,可以使用歧化的松香或者部分歧化的松香作为所述酯化反应的原料。在一些情况中,可以在所述酯化反应的过程中进行歧化反应或者进一步的歧化反应。例如,可以原位产生歧化或者部分歧化的松香然后在一锅合成法中将其酯化至松香酯。

[0059] 可选的是,可以强化所述松香、松香酯和/或氢化的松香酯以改善所得松香酯的化学和物理性质。在一些实施方式中,在所述酯化反应之前强化松香以改善所得松香酯是化学和物理性质。松香的强化包括所述松香中的松香酸的共轭双键体系的化学改性,从而提供具有与强化前相比较低的PAN数和较高的分子量。在本领域中已知有很多适当的化学改性和相关化学方法。例如,可以通过使用亲双烯体例如 α, β -不饱和有机酸或者这种酸的酸酐通过松香酸的狄尔斯-阿尔德反应或者烯加成反应对松香进行强化。适当的亲双烯体的示例包括马来酸、富马酸、丙烯酸、衍生自这些酸的酯和马来酸酐。

[0060] 可选的是,方法可以包括一个或者多个处理步骤以影响所得松香酯的羟基数、以影响所得松香酯的酸值、或者它们的组合。如果需要,可以在酯化反应之后(例如在所述酯化反应之后但是在任何氢化反应之前,或者在所述氢化反应之后)对松香酯进行化学改性,以提供具有较低的羟基数的松香酯。这个过程可以包括使用本领域中已知的合成方法在酯化反应之后对所述松香酯或者氢化的松香酯中的残留羟基部分进行化学改性。例如,所述松香酯或者氢化的松香酯可以与酰化剂(例如,羧酸或者其衍生物如酸酐)反应。参见例如授予Ruckel的美国专利No. 4,380,513。所述松香酯或者氢化的松香酯中的残留羟基部分还可以与亲电子试剂如异氰酸盐(酯)反应,从而产生相应的氨基甲酸酯衍生物。参见例如授予Ruckel的美国专利No. 4,377,510。能够用于与残留的羟基部分反应的其他适当的亲电子试剂包括烷基化试剂(例如甲基化试剂如硫酸二甲酯)。如果需要,在酯化反应之后(例如在所述酯化反应之后但是在任意氢化反应之前,或者在所述氢化反应之后),可以从所述松香酯或者氢化的松香酯中除去未反应的松香以及其他挥发性组分,这可以例如通过蒸汽喷射、惰性气体如氮气喷射、刮膜蒸发、短程蒸发以及真空蒸馏进行。通过从所述松香酯或者氢化的松香酯中除去过量的松香(即,松香酸),可以降低所得松香酯的酸值。

[0061] 还提供用于制备松香酯的方法,所述方法可以包括:(a)使松香流动通过微孔性吸附剂(例如,活性剂);和(b)使用醇对所述松香进行酯化,从而形成所述松香酯。所述微孔性吸附剂可以具有 $500\text{m}^2/\text{g}$ 至 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。在一些实施方式中,可以在 240°C 至 280°C 的温度范围使所述松香流动通过所述微孔性吸附剂(例如,活性炭),以在酯化反应之前诱导所述松香的歧化反应。例如,可以在 240°C 至 280°C 的温度范围并且以有效地诱导以所述松香的总重量计为5重量%至20重量%的歧化反应(例如,6重量%至15重量%的歧化反应、或

者6重量%至10重量%的歧化反应)的流速使所述松香流动通过所述微孔性吸附剂(例如,活性炭)。这些方法可以进一步包括在使用所述微孔性吸附剂(例如,活性炭)处理所述松香之前即在步骤(a)之前对所述松香进行歧化、对所述松香酯进行氢化以形成氢化的松香酯、或者它们的组合。

[0062] 还提供了制造低硫的非氢化妥尔油松香酯的方法。制造低硫的非氢化妥尔油松香酯的方法可以包括:(a)使妥尔油松香流动通过微孔性吸附剂(例如,活性炭);和(b)使用醇对所述妥尔油松香进行酯化,从而形成妥尔油松香酯。这些方法可以进一步包括在使用所述微孔性吸附剂对所述妥尔油松香进行处理之前(即,在步骤(a)之前)对所述妥尔油松香进行歧化。在这些方法中,可以以有效地使所述松香酯中的硫的浓度降低至少50ppm(例如,至少100ppm、至少150ppm、至少200ppm、至少250ppm、或者至少300ppm)的流速使所述妥尔油松香流动通过所述微孔性吸附剂(例如,活性炭)。这些方法可以用来制造包含如下的量的硫的非氢化妥尔油松香酯:500ppm或者更低的硫(例如,450ppm或者更低的硫、400ppm或者更低的硫、350ppm或者更低的硫、300ppm或者更低的硫、250ppm或者更低的硫、或者200ppm或者更低的硫)。

[0063] 本文提供的方法可以用来制造这样的松香酯,该松香酯显示出改善的颜色(例如,所述松香酯可以具有8.5或者更低的纯加德纳色度)、改善的氧化稳定性(例如,所述松香酯在130°C能够显示出至少30分钟的氧化诱导时间)、改善的颜色稳定性(例如,所述松香酯在被加热至160°C的温度3小时的一段时间能够显示出小于10%的纯加德纳色度变化)、降低的硫含量(例如,所述松香酯能够包含小于400ppm的硫)、或者它们的组合。

[0064] 所述松香酯可以具有低的PAN数。松香酯的PAN数是指存在于所述松香酯中的二烯枞酸(尤其是长叶松酸、枞酸和新枞酸)以所述松香酯的总重量计的重量百分比。本文使用的术语“PAN数”特指松香酯中的长叶松酸、枞酸和新枞酸部分根据ASTM D5974-00(2010)中所述的方法测得的重量百分比的总和。在一些实施方式中,所述松香酯可以具有根据ASTM D5974-00(2010)中所述的方法测得的如下PNA数:15.0或者更小(例如,14.5或者更小、14.0或者更小、13.5或者更小、13.0或者更小、12.5或者更小、12.0或者更小、11.5或者更小、11.0或者更小、10.5或者更小、10.0或者更小、9.5或者更小、9.0或者更小、8.5或者更小、8.0或者更小、7.5或者更小、7.0或者更小、6.5或者更小、6.0或者更小、5.5或者更小、5.0或者更小、4.5或者更小、4.0或者更小、3.5或者更小、3.0或者更小、2.5或者更小、2.0或者更小、1.5或者更小、或者1.0或者更小)。

[0065] 所述松香酯可以包含以所述松香酯的总重量计为至少70重量%的酯化的脱氢枞酸和酯化的二氢枞酸(例如,至少75重量%的酯化的脱氢枞酸和酯化的二氢枞酸、至少80重量%的酯化的脱氢枞酸和酯化的二氢枞酸、至少85重量%的酯化的脱氢枞酸和酯化的二氢枞酸、至少90重量%的酯化的脱氢枞酸和酯化的二氢枞酸、至少95重量%的酯化的脱氢枞酸和酯化的二氢枞酸)。

[0066] 在某些情况中,所述松香酯在酯化之后还没有被氢化。在一些实施方式中,所述松香酯中的酯化的脱氢枞酸和酯化的二氢枞酸的重量比为1:0.25或者更少(例如,1:0.30或者更少、1:0.35或者更少、1:0.40或者更少、1:0.45或者更少、1:0.50或者更少、1:0.55或者更少、1:0.60或者更少、1:0.65或者更少、1:0.70或者更少、或者1:0.75或者更少)。在一些实施方式中,所述松香酯中的酯化的脱氢枞酸和酯化的二氢枞酸的重量比为至少1:0.80

(例如,至少1:0.75、至少1:0.70、至少1:0.65、至少1:0.60、至少1:0.55、至少1:0.50、至少1:0.45、至少1:0.40、至少1:0.35、或者至少1:0.30)。所述松香酯中的酯化的脱氢枞酸和酯化的二氢枞酸的重量比的范围可以从任意上述最小值到任意上述最大值。例如,所述松香酯中的酯化的脱氢枞酸和酯化的二氢枞酸的重量比的范围可以为1:0.80至1:0.25(例如,1:0.70至1:0.35、1:0.65至1:0.40、或者1:0.55至1:0.40)。

[0067] 在某些情况中,所述松香酯是氢化的松香酯。在一些实施方式中,所述松香酯中的酯化的脱氢枞酸和酯化的二氢枞酸的重量比为1.3:1或者更少(例如,1.25:1或者更少、1.2:1或者更少、1.15:1或者更少、1.1:1或者更少、1.05:1或者更少、1:1或者更少、1:1.05或者更少、1:1.1或者更少、1:1.15或者更少、1:1.2或者更少、1:1.25或者更少、1:1.3或者更少、1:1.35或者更少、1:1.4或者更少、1:1.45或者更少、1:1.5或者更少、1:1.55或者更少、1:1.6或者更少、1:1.65或者更少、1:1.7或者更少、1:1.75或者更少、1:1.8或者更少、1:1.85或者更少、1:1.9或者更少、1:1.95或者更少、1:2或者更少、1:2.05或者更少、1:2.1或者更少、1:2.15或者更少、1:2.2或者更少、1:2.25或者更少、1:2.3或者更少、1:2.35或者更少、1:2.4或者更少、1:2.45或者更少、1:2.5或者更少、或者1:2.55或者更少)。在一些实施方式中,所述松香酯中的酯化的脱氢枞酸和酯化的二氢枞酸的重量比为至少1:2.6(例如,至少1:2.55、至少1:2.5、至少1:2.45、至少1:2.4、至少1:2.35、至少1:2.3、至少1:2.25、至少1:2.2、至少1:2.15、至少1:2.1、至少1:2.05、至少1:2、至少1:1.95、至少1:1.9、至少1:1.85、至少1:1.8、至少1:1.75、至少1:1.7、至少1:1.65、至少1:1.6、至少1:1.55、至少1:1.5、至少1:1.45、至少1:1.4、至少1:1.35、至少1:1.3、至少1:1.25、至少1:1.2、至少1:1.15、至少1:1.1、至少1:1.05、至少1:1、至少1:0.95、至少1:0.9、至少1:0.85、至少1:0.8、至少1:0.75、至少1:0.7、至少1:0.65、至少1:0.6、至少1:0.55、至少1:0.5、至少1:0.45、至少1:0.4、至少1:0.35、或者至少1:0.30)。

[0068] 所述松香酯中的酯化的脱氢枞酸和酯化的二氢枞酸的重量比的范围可以从任意上述最小值到任意上述最大值。例如,所述松香酯中的酯化的脱氢枞酸和酯化的二氢枞酸的重量比的范围可以为1.3:1至1:2.6(例如,1.3:1至1:2.5、1.3:1至1:1.6、或者1.2:1至1:1.5)。

[0069] 所述松香酯可以衍生自任何合适的醇,包括一元醇、二元醇和其他多元醇。适当的醇的示例包括丙三醇、季戊四醇、二季戊四醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、山梨糖醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、2-乙基己醇、双丙三醇酯、三季戊四醇、C₈-C₁₁支化或非支化的烷基醇、以及C₇-C₁₆支化或非支化的芳基烷基醇。在某些实施方式中,所述松香酯衍生自多元醇。例如,所述多元醇可以选自由如下多元醇组成的组: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、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、二季戊四醇、甘露醇、以及它们的组合。

[0070] 所述松香酯可以具有使用如在ASTM D5296-05中所述的凝胶渗透色谱法(GPC)测得的如下重均分子量:至少800g/mol(例如,至少850g/mol、至少900g/mol、至少950g/mol、至少1000g/mol、至少1050g/mol、至少1100g/mol、至少1150g/mol、至少1200g/mol、至少1250g/mol、至少1300g/mol、至少1350g/mol、至少1400g/mol、至少1450g/mol、至少1500g/mol、至少1550g/mol、至少1600g/mol、至少1650g/mol、至少1700g/mol、至少1750g/mol、至少1800g/mol、至少1850g/mol、至少1900g/mol、或者至少1950g/mol)。所述松香酯的共混物可以具有如下重均分子量:2000g/mol或者更少(例如,1950g/mol或者更少、1900g/mol或者

更少、1850g/mol或者更少、1800g/mol或者更少、1750g/mol或者更少、1700g/mol或者更少、1650g/mol或者更少、1600g/mol或者更少、1550g/mol或者更少、1500g/mol或者更少、1450g/mol或者更少、1400g/mol或者更少、1350g/mol或者更少、1300g/mol或者更少、1250g/mol或者更少、1200g/mol或者更少、1150g/mol或者更少、1100g/mol或者更少、1050g/mol或者更少、1000g/mol或者更少、950g/mol或者更少、900g/mol或者更少、或者850g/mol或者更少)。

[0071] 所述松香酯可以具有的重均分子量范围为从上述任意最小值到上述任意最大值。例如,所述松香酯可以具有的重均分子量的范围可以为800g/mol至2000g/mol(例如,900g/mol至1600g/mol、或者1000g/mol至1500g/mol)。

[0072] 所述松香酯可以具有改善的加德纳色度。在一些实施方式中,所述松香酯具有根据ASTM D1544-04(2010)中所述的方法测得的如下纯加德纳色度(neat Gardner color): 8.5或者更低(例如,8.0或者更低、7.5或者更低、7.0或者更低、6.5或者更低、6.0或者更低、5.5或者更低、5.0或者更低、4.5或者更低、4.0或者更低、3.5或者更低、3.0或者更低、2.5或者更低、2.0或者更低、1.5或者更低、1.0或者更低、或者0.5或者更低)。在一些实施方式中,所述松香酯是氢化的松香酯,并且所述氢化的松香酯具有根据ASTM D1544-04(2010)中所述的方法测得的如下纯加德纳色度:4.0或者更低(例如,3.5或者更低、3.0或者更低、2.5或者更低、2.0或者更低、1.5或者更低、1.0或者更低、或者0.5或者更低)。

[0073] 所述松香酯可以显示出改善的颜色稳定性。在一些实施方式中,所述松香酯在被加热至160℃的温度3小时的一段时间时,能够显示出根据ASTM D1544-04(2010)中所述的方法测得的如下纯加德纳色度的变化:小于10%(例如,小于9.5%的纯加德纳色度变化、小于9%的纯加德纳色度变化、小于8.5%的纯加德纳色度变化、小于8%的纯加德纳色度变化、小于7.5%的纯加德纳色度变化、小于7%的纯加德纳色度变化、小于6.5%的纯加德纳色度变化、小于6%的纯加德纳色度变化、小于5.5%的纯加德纳色度变化、小于5%的纯加德纳色度变化、小于4.5%的纯加德纳色度变化、小于4%的纯加德纳色度变化、小于3.5%的纯加德纳色度变化、小于3%的纯加德纳色度变化、小于2.5%的纯加德纳色度变化、小于2%的纯加德纳色度变化、小于1.5%的纯加德纳色度变化、或者小于1%的纯加德纳色度变化)。在某些实施方式中,所述松香酯的根据ASTM D1544-04(2010)中所述的方法测得的纯加德纳色度的变化保持基本不变(即,在所述松香酯被加热至160℃的温度3小时的一段时间时,显示出小于0.5%的纯加德纳色度变化)。

[0074] 所述松香酯还可以显示出改善的氧化稳定性。例如,在一些实施方式中,当1000ppm或者更少的抗氧化剂与所述松香酯组合存在时,所述松香酯在130℃能够显示出使用ASTM D5483-05(2010)中所述的方法测得的如下氧化诱导时间:至少10分钟(例如,至少15分钟、至少20分钟、至少25分钟、至少30分钟、至少35分钟、至少40分钟、至少45分钟、至少50分钟、至少55分钟、至少60分钟、至少65分钟、至少70分钟、至少75分钟、至少80分钟、至少85分钟、至少90分钟、至少95分钟、至少100分钟、至少105分钟、至少110分钟、至少115分钟、至少120分钟、至少125分钟、至少130分钟、至少135分钟、至少140分钟、至少145分钟、至少150分钟、至少155分钟、至少160分钟、至少165分钟、至少170分钟、至少175分钟、至少180分钟、至少185分钟、至少190分钟、或者至少195分钟)。在某些实施方式中,所述松香酯是氢化的松香酯,并且在1000ppm或者更少的抗氧化剂与所述氢化的松香酯组合存在时,所述氢化

的松香酯在130℃能够显示出使用ASTM D5483-05(2010)中所述的方法测得的如下氧化诱导时间:至少75分钟(例如,至少80分钟、至少85分钟、至少90分钟、至少95分钟、至少100分钟、至少105分钟、至少110分钟、至少115分钟、至少120分钟、至少125分钟、至少130分钟、至少135分钟、至少140分钟、至少145分钟、至少150分钟、至少155分钟、至少160分钟、至少165分钟、至少170分钟、至少175分钟、至少180分钟、至少185分钟、至少190分钟、或者至少195分钟)。在某些情况中,当1000ppm或者更少的抗氧化剂与所述松香酯或者所述氢化的松香酯组合存在时,所述松香酯或者所述氢化的松香酯在130℃能够显示出使用ASTM D5483-05(2010)中所述的方法测得的250分钟或者更短(例如200分钟或者更短)的氧化诱导时间。

[0075] 在一些实施方式中,所述松香酯包含小于1000ppm的抗氧化剂(例如,小于950ppm的抗氧化剂、小于900ppm的抗氧化剂、小于850ppm的抗氧化剂、小于800ppm的抗氧化剂、小于750ppm的抗氧化剂、小于700ppm的抗氧化剂、小于650ppm的抗氧化剂、小于600ppm的抗氧化剂、小于550ppm的抗氧化剂、小于500ppm的抗氧化剂、小于450ppm的抗氧化剂、小于400ppm的抗氧化剂、小于350ppm的抗氧化剂、小于300ppm的抗氧化剂、小于250ppm的抗氧化剂、小于200ppm的抗氧化剂、小于150ppm的抗氧化剂、小于100ppm的抗氧化剂、小于50ppm的抗氧化剂、或者小于10ppm的抗氧化剂)。

[0076] 可选的是,所述松香酯可以具有低的羟基数。在一些实施方式中,所述松香酯具有使用DIN 53240-2中提供的标准方法的改进方法(使用不同的溶剂四氢呋喃)测得的如下羟基数:5.0或者更少(例如,4.5或者更少、4.0或者更少、3.5或者更少、3.0或者更少、2.5或者更少、2.0或者更少、1.5或者更少、或者1.0或者更少)。所述羟基数表示为mg KOH/g松香酯样品。

[0077] 所述松香酯可以可选地具有低的酸值。在一些实施方式中,所述松香酯具有根据ASTM D465-05(2010)中所述的方法测得的如下酸值:10.0或者更低(例如,9.5或者更低、9.0或者更低、8.5或者更低、8.0或者更低、7.5或者更低、7.0或者更低、6.5或者更低、6.0或者更低、5.5或者更低、5.0或者更低、4.5或者更低、4.0或者更低、3.5或者更低、3.0或者更低、2.5或者更低、2.0或者更低、1.5或者更低、或者1.0或者更低)。所述酸值表示为mg KOH/g松香酯样品。

[0078] 所述松香酯可以可选地具有低的硫含量。在一些实施方式中,所述松香酯包含使用ASTM D5453-05中所述的标准方法测得的少于400ppm的硫(例如,少于350ppm的硫、少于300ppm的硫、少于250ppm的硫、或者少于200ppm的硫)。

[0079] 使用本文所述的方法制得的所述松香酯可以用于很多用途。例如,所述松香酯可以被加入到聚合组合物中作为例如增粘剂。所述聚合组合物可以包含松香酯和衍生自一种或者多种烯式不饱和单体的聚合物。在这种情况下,衍生自烯式不饱和单体的聚合物包括至少部分地衍生自所述烯式不饱和单体的聚合反应的聚合物。例如,衍生自烯式不饱和单体的聚合物可以通过例如包含所述烯式不饱和单体的单体混合物的自由基聚合获得。衍生自烯式不饱和单体的聚合物可以说包含通过所述烯式不饱和单体的聚合反应(自由基聚合)获得的单体单元。聚合组合物还可以包含本文所述的松香酯和衍生自一种或者多种烯式不饱和单体的两种或者两种以上的聚合物的共混物。在这些情况中,所述两种或者两种以上的聚合物的所述共混物可以是例如具有不同化学组成的两种或者两种以上聚合物和聚乙酸乙烯酯的共混物(例如,聚(乙烯-乙酸乙烯酯)共聚物;或者衍生自不同重量百分比

的乙烯和乙酸乙烯酯单体的两种聚(乙烯-乙酸乙烯酯)共聚物的共混物。

[0080] 所述聚合物可以是衍生自一种或者多种烯式不饱和单体的均聚物或者共聚物(例如,无规共聚物或者嵌段共聚物)。换言之,所述均聚物或者共聚物可以包括一种或者多种烯式不饱和单体的单体单元。所述聚合物可以是支化的聚合物或者共聚物。例如,所述聚合物可以是具有聚合主链和接枝至所述聚合主链的多个聚合侧链的接枝共聚物。在一些情况中,所述聚合物可以是这样的接枝聚合物,其具有具有第一化学组成的主链和接枝至所述聚合主链的在结构上不同于所述聚合主链(例如具有与所述聚合主链不同的化学组成)的多个聚合侧链。

[0081] 适当的烯式不饱和单体的示例包括:(甲基)丙烯酸酯单体、乙烯基芳香族单体(例如苯乙烯)、羧酸的乙烯酯、(甲基)丙烯腈、乙烯基卤化物、乙烯醚、(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酰胺衍生物、烯式不饱和脂肪族单体(例如乙烯、丁烯、丁二烯)、以及它们的组合。在此使用的术语“(甲基)丙烯酸酯单体”包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯单体。类似地,术语“(甲基)丙烯腈”包括丙烯腈、甲基丙烯腈等,而术语“(甲基)丙烯酰胺”包括丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等。

[0082] 适当的(甲基)丙烯酸酯单体包括具有3至6个碳原子的 α, β -单烯式不饱和单羧酸和二羧酸和具有1至20个碳原子的链烷醇的酯(例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸或者衣康酸与 C_1-C_{20} 、 C_1-C_{12} 、 C_1-C_8 、或者 C_1-C_4 链烷醇的酯)。例示性的(甲基)丙烯酸酯单体包括但不限于:丙烯酸酯甲酯、(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸乙基己基酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸2-甲基庚基酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯、巴豆酸烷基酯、乙酸乙烯酯、二正丁基马来酸酯、二辛基马来酸酯、乙酰基乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、乙酰基乙酰氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、羟乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙基酯、(甲基)丙烯酸四氢呋喃基酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、2-乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯,2-甲氧基(甲基)丙烯酸酯,2-(2-乙氧基乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、2-丙基庚基(甲基)丙烯酸酯、2-苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、异冰片基(甲基)丙烯酸酯、己内酯(甲基)丙烯酸酯胺、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、2,3-二(乙酰基乙酰氧基)丙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟丙基酯、甲基聚二醇(甲基)丙烯酸酯、3,4-环氧环己基甲基(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯以及它们的组合。

[0083] 适当的乙烯基芳香族化合物包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和对甲基苯乙烯、 α -丁基苯乙烯、4-正丁基苯乙烯、4-正癸基苯乙烯、乙烯基甲苯以及它们的组合。适当的羧酸的乙烯酯包括包含不超过20个碳原子的羧酸的乙烯酯,例如月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯以及它们的组合。适当的乙烯基卤化物可以包括被氯、氟或溴取代的烯式不饱和化合物例如氯乙烯和偏二氯乙烯。适当的乙烯醚包括例如包含1至4个碳原子的醇的乙烯醚,例如乙烯基甲基醚或者乙烯基异丁基醚。具有2至8个碳原子和一个或者两个双键的脂肪烃包括例如具有2至8个碳原子和一个烯式双键的烃如乙烯,以及具有4至8个碳

原子和两个烯式双键的烃如丁二烯、异戊二烯和氯丁二烯。

[0084] 在一些实施方式中,衍生自一种或者两种烯式不饱和单体的所述聚合物包含乙烯和丙烯酸正丁酯的共聚物。在一些实施方式中,衍生自一种或者两种烯式不饱和单体的所述聚合物包括苯乙烯和来自异戊二烯和丁二烯的一种或者两种的共聚物。在某些实施方式中,衍生自一种或者两种烯式不饱和单体的所述聚合物包括茂金属催化的聚烯烃。适当的茂金属催化的聚烯烃的示例包括茂金属聚乙烯和茂金属聚乙烯共聚物,它们可以例如从 Exxon Mobil Corporation(商标名为EXACT®)和Dow Chemical Company(商标名为AFFINITY®)商购获得。

[0085] 在某些实施方式中,衍生自一种或者两种烯式不饱和单体的所述聚合物包括衍生自乙酸乙烯酯的聚合物。衍生自乙酸乙烯酯的所述聚合物包括至少部分地衍生自乙酸乙烯酯单体的聚合反应的聚合物。例如,衍生自乙酸乙烯酯的所述聚合物可以为乙酸乙烯酯的均聚物(即,聚乙酸乙烯酯,PVA)。衍生自乙酸乙烯酯的所述聚合物还可以是乙酸乙烯酯与一种或者多种另外的烯式不饱和单体的共聚物(例如,聚(乙烯-乙酸乙烯酯)共聚物,EVA)。在这些实施方式中,衍生自乙酸乙烯酯的所述聚合物可以衍生自不同量的乙酸乙烯酯,以提供具有适合于特定用途的化学和物理性质的聚合物。

[0086] 在一些实施方式中,所述松香酯包括多于一种类型的松香酯。例如,所述松香酯可以包括衍生自相同类型的松香和两种不同醇的两种松香酯(例如,妥尔油松香的季戊四醇酯和妥尔油松香的丙三醇酯)的混合物、衍生自相同的醇和两种不同类型的松香的两种松香酯(例如妥尔油松香的季戊四醇酯和脂松香的季戊四醇酯)的混合物、或者衍生自两种不同的醇和两种不同类型的松香的两种松香酯(例如妥尔油松香的季戊四醇酯和脂松香的丙三醇酯)的混合物。

[0087] 在一些情况中,所述聚合组合物可以是粘合剂制剂(例如,热熔性粘合剂制剂)、油墨制剂、涂料制剂、橡胶制剂、密封剂制剂、柏油制剂、或者路面标记制剂(例如热塑性道路标记制剂)。

[0088] 在某些实施方式中,所述组合物为热熔性粘合剂。在这些实施方式中,所述松香酯可以用作传统热熔性粘合剂制剂中的所有或者一部分增粘剂组分。衍生自一种或者多种烯式不饱和单体的所述聚合物(例如衍生自乙酸乙烯酯的聚合物,如EVA)、所述松香酯以及一种或者多种另外的组分可以以足以有效提供具有特定用途所需的特性的热熔性粘合剂的量存在。例如,衍生自一种或者多种烯式不饱和单体的所述聚合物(例如衍生自乙酸乙烯酯的聚合物,如EVA)可以占所述热熔性粘合剂组合物的10重量%至60重量%(例如,占所述热熔性粘合剂组合物的20重量%至60重量%、占所述热熔性粘合剂组合物的25重量%至50重量%、或者占所述热熔性粘合剂组合物的30重量%至40重量%)。所述松香酯可以占所述热熔性粘合剂组合物的20重量%至50重量%(例如,占所述热熔性粘合剂组合物的25重量%至45重量%、或者占所述热熔性粘合剂组合物的30重量%至40重量%)。

[0089] 所述热熔性粘合剂可以进一步包括一种或者多种另外的组分,包括另外的增粘剂、蜡、稳定剂(例如抗氧化剂和UV稳定剂)、增塑剂(例如苯甲酸酯和邻苯二甲酸酯)、石蜡油、成核剂、光学增亮剂、颜料染料、闪光剂(glitter)、生物杀灭剂、阻燃剂、抗静电剂、防滑剂、防粘连剂、润滑剂和填充剂。在一些实施方式中,所述热熔性粘合剂进一步包含蜡。适当的蜡包括石蜡基蜡和费-托合成蜡。所述蜡以所述组合物的总重量计可以为所述热熔性粘

合剂组合物的10重量%至40重量%(例如为所述热熔性粘合剂组合物的20重量%至30重量%)。

[0090] 在某些实施方式中,所述组合物可以为热熔性粘合剂并且衍生自一种或者多种烯式不饱和单体的所述聚合物为EVA。在某些实施方式中,所述EVA可以衍生自以聚合形成所述EVA的所有单体的总重量计为10重量%至40重量%的乙酸乙烯酯(例如为17重量%至34重量%的乙酸乙烯酯)。

[0091] 在某些实施方式中,所述组合物为热塑性道路标记制剂。所述热塑性道路标记制剂可以包括以所述所述热塑性道路标记制剂的总重量计为5重量%至25重量%(例如以所述所述热塑性道路标记制剂计为10重量%至20重量%)的松香酯。所述热塑性道路标记制剂可以进一步包括衍生自一种或者多种烯式不饱和单体的聚合物(例如衍生自乙酸乙烯酯的聚合物,如EVA),该聚合物可以占所述热塑性道路标记制剂的0.1重量%至1.5重量%。所述热塑性道路标记制剂可以进一步包括颜料(例如1重量%至10重量%的二氧化钛)和玻璃珠子(例如,30重量%至40重量%)、以及填充剂(例如,碳酸钙,其可以将所述组合物的余量补足至100重量%)。所述热塑性道路标记制剂可以进一步包括油(例如,1重量%至5重量%的矿物油)、蜡(例如,1重量%至5重量%的石蜡基蜡或者费-托合成蜡)、稳定剂(例如,0.1重量%至0.5重量%的硬脂酸)、以及可选的除了本文所述的松香酯之外的其他聚合物和/或粘结剂。

[0092] 在一些实施方式中,通过将使用本文所述的方法制得的松香酯加入到所述聚合组合合物中,所述聚合组合合物能够显示出改善的热稳定性,包括高温老化(热老化)时的改善的粘度稳定性、热老化时的改善的颜色稳定性、或者它们的组合。

[0093] 在一些实施方式中,本文提供的所述聚合组合合物在177℃温浴96小时使用下文所述的改良的ASTM D4499-07方法分析时显示出小于10%的粘度变化(例如,少于9%的粘度变化、少于8%的粘度变化、少于7.5%的粘度变化、少于7%的粘度变化、少于6%的粘度变化、少于5%的粘度变化、少于4%的粘度变化、少于3%的粘度变化、少于2.5%的粘度变化、少于2%的粘度变化、或者少于1%的粘度变化)。在一些实施方式中,所述组合物在177℃温浴96小时后基本没有显示出粘度变化(即,粘度变化小于0.5%)。

[0094] 在一些实施方式中,本文提供的所述聚合组合合物在热老化时显示出颜色稳定性。在某些情况中,本文提供的所述聚合组合合物在被加热至177℃的温度96小时的一段时间时显示出5或者更少的加德纳色度单位的变化(例如,4.5或者更少、4.0或者更少、3.5或者更少、3.0或者更少、2.5或者更少、2.0或者更少、1.5或者更少、1.0或者更少、或者0.5或者更少)。

[0095] 本文提供的所述聚合组合合物可以用于各种用途,包括粘合剂(例如热熔性粘合剂)、油墨、涂料、橡胶、密封剂、柏油和热塑性道路标记物和路面你标记。在一些实施方式中,所述组合物是热熔性粘合剂,其例如与纸张和包装结合使用(例如,用于在组装和/或包装过程中粘附瓦楞纤维板盒子(box)和纸板箱(carton)的表面、用于制备自粘性标签、用于将标签施加至包装、或者用于其它用途例如书本粘合)、与非织造材料结合使用(例如在构建一次性尿布的过程中将非织造材料粘附至背片)、在粘带中使用、在服装中使用(例如,用于鞋袜组装中、或者用于多壁和专用手袋的组装中)、用于电器或电子粘合(例如用于固定电器设备中的部件或线缆)、用于一般的木材组装中(例如,在家具组装中或者门组装和磨

工(mill work)中使用)、以及用于其他工业组装(例如在器具组装中使用)。使用本文所述的方法制得的所述松香酯还可以用于各种其他用途,包括在口香糖原料中用作软化剂和增塑剂、在饮料(例如,柑橘风味的饮料)中用作增重剂和浑浊剂、用作表面活性剂、表面活性调节剂或者分散剂、用作蜡和蜡基抛光剂中的添加剂、用作化妆制剂(例如,睫毛膏)中的改性剂以及用作水泥中的固化剂。

[0096] 还提供了包含本文所述的松香酯和油的组合物。例示性的组合物可以包括25重量%至55重量%(例如,30重量%至50重量%)的本文所述的松香酯和45重量%至75重量%(例如,50重量%至70重量%)的油例如矿物油或者聚丁烯油。

[0097] 下文将通过非限定性说明将本公开内容的某些实施方式中的示例包括在内。

[0098] 实施例

[0099] 一般方法

[0100] 除非另有说明,否则使用如下方法表征所有材料。羟基数根据名称为“羟基值的测定-第二部分:方法和催化剂(Determination of Hydroxyl Value-Part2:Method with Catalyst)”的DIN 53240-2的改良方法(采用不同的溶剂四氢呋喃)确定,在此可以通过参引方式将其全部内容引入本文。使(溶解在四氢呋喃中的)松香酯在4-二甲基氨基吡啶(DMAP)存在的情况下与乙酸酐反应。将残留的乙酸酐水解并且使用氢氧化钾的醇溶液(0.5M)滴定所得的混合物。羟基数表示为mg KOH/g松香酯样品。酸值根据名称为“Naval Stores产品包括妥尔油和其他相关产品的酸值的标准测试方法(Standard Test Methods for Acid Number of Naval Stores Products Including Tall Oil and Other Related Products)”的ASTM D465-05(2010)中所描述的方法确定,在此可以通过参引方式将其全部内容引入本文。酸值表示为mg KOH/g松香酯样品。软化点根据名称为“通过环球测定装置测定来自Naval Stores的松香的软化点的标准测试方法(Standard Test Methods for Softening Point of Resins Derived from Naval Stores by Ring-and-Ball Apparatus)”的ASTM E28-99(2009)中描述的方法确定,在此可以通过参引方式将其全部内容引入本文。所有材料的加德纳色度根据名称为“透明液体的颜色的标准测试方法(加德纳色标)(Standard Test Method for Color of Transparent Liquids(Gardner Color Scale))”的ASTM D1544-04(2010)中所述的加德纳色标确定,在此可以通过参引方式将其全部内容引入本文。加德纳色度使用Dr Lange LICO® 200色度计测量。除非另有说明,否则所有的加德纳色度都使用纯样品测量。氧化诱导时间根据名称为“通过压力差示扫描量热法测定润滑脂的氧化诱导时间的标准测试方法(Standard Test Method for Oxidation Induction Time of Lubricating Greases by Pressure Differential Scanning Calorimetry)”的ASTM D5483-05(2010)所述的标准方法测量,在此可以通过参引方式将其全部内容引入本文。除非另有说明,否则氧化诱导时间使用550psi的氧在130℃测量。硫含量根据名称为“通过紫外线荧光法测定轻质烃、马达燃料和油的总硫的标准测试方法(Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence)”的ASTM D5453-05中所述的标准方法测量,在此可以通过参引方式将其全部内容引入本文。硫含量使用ANTEK® 9000硫分析仪测量。

[0101] 所述松香酯的同分异构体组成,包括PAN数和酯化的脱氢枞酸与酯化的二氢枞酸

的比例根据名称为“通过毛细管气相色谱法测定妥尔油级分产物中的脂肪和松香酸的标准测试方法(Standard Test Methods for Fatty and Rosin Acids in Tall Oil Fractionation Products by Capillary Gas Chromatography)”的ASTM D5974-00(2010)中所述的方法确定,在此可以通过参引方式将其全部内容引入本文。具体地说,将松香酯样品(1.00g)和10mL 2N的氢氧化钾(KOH)乙醇溶液添加至高压微波反应容器中。密封反应容器并且将其放入到Perkin Elmer **MULTIWAVE®** 3000微波系统的转子中。使样品在150℃在微波中皂化30分钟。微波辅助皂化完成后,将反应混合物转移至分离漏斗,添加稀盐酸以将pH降低至小于4。这将反应混合物中的松香皂转化为松香酸。通过乙醚萃取分离所得的松香酸。除去乙醚溶剂后,得到松香酸并根据ASTM D5974-00(2010)使用气体色谱法分析。

[0102] 使用活性炭对松香酯的处理

[0103] 使用活性炭吸附剂处理松香酯1(一种衍生自妥尔油松香和季戊四醇的松香酯,该松香酯的加德纳色度(纯)为5.1、氧化诱导时间为2.6分钟、并且硫浓度为384.4ppm)。使用活性炭进行的处理通过使松香酯1流动通过活性炭的固定相来进行。具体地说,使松香酯1在220℃、在氮气气氛下以1.5小时的EBCT横跨填充有**CALGON®** 1240GAC的固定碳床熔融通过。分析所得的经吸附的松香酯1而没有进一步的纯化,并且所述所得的经吸附的松香酯1显示出6.2的加德纳色度(纯)、2分钟的氧化诱导时间和400ppm的硫浓度。这些值可能稍有高估,因为有痕量的活性炭存在于被分析的经吸附的松香酯1的样品中。

[0104] 然后对所述经吸附的松香酯1进行氢化。将435g的经吸附的松香酯1加入到烧瓶中,并在氮气气氛下加热至180℃。将8.46g的5%Pd/C(2.0干重%的催化剂)加入到烧瓶中,此时使用氮气喷射烧瓶以除去湿气。将反应混合物加到Parr反应器中并且在氮气气氛下加热至260℃。在达到该温度之后,使用650psi氢气将反应器加压。保持压力直到氢化反应完成(2.5小时)。当没有必要增加氢气以保持Parr反应器中的压力为650psi时认为反应完成。然后将Parr反应器冷却至190℃,并且取出氢化的经吸附的松香酯1。氢化的经吸附的松香酯1表现出2.0的加德纳色度(纯)、44分钟的氧化诱导时间和184ppm的硫浓度。

[0105] 为了比较目的,使用上述的氢化程序对松香酯1进行氢化而没有使用活性炭进行的中间处理。在这种情况下,氢化反应时间为6小时。氢化的松香酯1表现出2.5的加德纳色度(纯)、46.9分钟的氧化诱导时间和182ppm的硫浓度。

[0106] 松香酯1、氢化的松香酯1、经吸附的松香酯1以及氢化的经吸附的松香酯1的同分异构体组成包括在表1中。如表1所示,在氢化之前使用活性炭对活性炭进行的处理在使松香酯具有类似性质的同时显著地降低了氢化反应时间。

[0107] 表1

		松香酯 1	氢化的松香酯 1	经吸附的 松香酯 1	氢化的经吸附 的松香酯 1
	氢化反应时间 (小时)		6		2.5
物理性质	加德纳色度 (纯)	5.1	2.5	6.2	2.0
	氧化诱导时间 (130 °C, 放热效应开始时间 (分钟))	2.6	46.9	2.0	44.0
	硫浓度 (ppm)	384.4	182	400	184
同分异构体组成 (重量百分比)	枞酸型	24.9	0.0	28.9	0.1
	海松酸型	13.8	0.0	14.4	2.9
	饱和松香酸	0.0	6.2	0.0	9.7
	脱氢枞酸	24.4	34.3	28.1	41.1
	二氢枞酸	7.8	53.5	6.7	39.8
	其他枞酸	9.4	0.0	11.5	0.7
	二次脱氢枞酸 (Secodehydroabietic acid)	0.0	0.0	0.8	0.5
	多不饱和松香酸	1.8	1.4	1.6	0.3
	脱羧松香	0.0	1.6	0.0	0.0
	未鉴定的松香异构体	3.5	0.5	5.8	1.7
	脂肪酸, 中性物 (neutrals), 松香顶 馏份 (rosin peaks)	3.8	2.5	2.3	3.1
	未洗脱物	10.7	15.9	11.0	7.4
	总重量%(通过 GC)	89.3	84.1	89.0	92.6

[0109] 使用活性炭吸附剂处理三种不同的松香酯(松香酯2,一种衍生自妥尔油松香和季戊四醇的加德纳色度(纯)为10.4并且硫浓度为460.5ppm的松香酯;松香酯3,一种衍生自妥尔油松香和季戊四醇的加德纳色度(纯)为6.6的松香酯;和松香酯4,加德纳色度(纯)为4.5的SYLVALITE®RE 100L)。使用活性炭进行的处理通过使所述松香酯流动通过活性炭的固定相来进行。具体地说,使所述松香酯在220°C、在氮气气氛下以1.5小时的EBCT横跨填充有活性炭A至H(A = CALGON® CAL 1240; B = NORIT® GAC 400; C = NORIT® C GRAN; D = DARCO® 1240; E = MEADWESTVACO® WV-B30; F = CALGON® CAL 1240-TR; G = CARBOCHEM® DC-40; H = NORIT® PK1-3)的固定碳床熔融通过。

[0110] 表2包括在使用各种活性炭处理后松香酯2至4的加德纳色度(纯)以及使用活性炭处理后的加德纳色度(纯)的变化。如表2所示,使用活性炭进行的处理将所述松香酯的纯加

德纳色度降低了0.5至1.7个加德纳色度单位。使用活性炭进行的处理还降低了所述松香酯的硫浓度。

[0111] 表2-使用活性炭对松香酯2至4进行的处理

[0112]

使用活性炭对松香酯 2 进行的处理			
活性炭	加德纳色度(纯)	Δ 加德纳色度	硫浓度 (ppm)
A	8.7	1.7	326.3
B	8.7	1.7	334.9
C	9.9	0.5	396
D	9.1	1.3	406
E	9.0	1.4	-
F	9.3	1.1	-
G	8.9	1.5	-
H	8.8	1.6	-
使用活性炭对松香酯 3 进行的处理			
吸附剂	加德纳色度(纯)	Δ 加德纳色度	硫浓度 (ppm)
A	5.5	1.1	-
使用活性炭对松香酯 4 进行的处理			
吸附剂	加德纳色度(纯)	Δ 加德纳色度	硫浓度 (ppm)
A	3.4	1.1	-

A = CALGON® CAL 1240; B = NORIT® GAC 400; C = NORIT® C GRAN; D = DARCO® 1240; E = MEADWESTVACO® WV-B30; F = CALGON® CAL 1240-TR; G = CARBOCHEM® DC-40; H = NORIT® PK1-3

[0113] 在不同的温度使用活性炭对松香酯进行的处理

[0114] 使用如上所述的不同活性炭吸附剂处理松香酯5(一种衍生自妥尔油松香和季戊四醇的加德纳色度(纯)为9.9的松香酯),不同的是温度从160℃变化至220℃。

[0115] 表3包括在使用各种活性炭处理后松香酯5的加德纳色度(纯)以及使用活性炭处理后的加德纳色度(纯)的变化。如表3所示,在较高的温度使用活性炭进行的处理导致加德纳色度下降。

[0116] 表3-在不同温度使用活性炭对松香酯5进行的处理

[0117]

温度 (°C)	活性炭	加德纳色度 (纯)	Δ 加德纳色度
160	C	10.6	1.1
180	C	8.8	1.1
180	D	8.5	1.4
220	A	7.4	2.5

C = NORIT® C GRAN; D = DARCO® 1240; A = CALGON® CAL 1240;

[0118] 使用活性炭以不同的接触时间对松香酯进行的处理

[0119] 使用上述方法以CALGON®1240GAC处理松香酯1,不同的是改变与所述活性炭接触的时间。

[0120] 表4包括在使用活性炭处理1.5小时和4.5小时后松香酯1的加德纳色度(纯)的变化。表4还包括使用活性炭处理前和处理后松香酯1的同分异构体组成的变化。如表4所示,将接触时间从1.5小时增加至4.5小时没有显著增加加德纳色度降低量。

[0121] 表4-使用活性炭以不同的接触时间对松香酯1进行的处理

[0122]

		松香酯 1	经吸附的松香酯 1	经吸附的松香酯 1
	接触时间 (小时)		1.5	4.5
	Δ 加德纳色度 (纯)	-	1.1	1.2
同分异构体组成 (重量百分比)	枞酸型	24.90	18.32	20.14
	海松酸型	13.80	10.27	10.68
	脱氢枞酸	24.40	27.86	25.79
	二氢枞酸	7.80	6.48	6.60
	其他枞酸	9.40	10.62	11.09
	二次脱氢枞酸	0.0	0.62	0.79
	多不饱和松香酸	1.80	2.06	2.64
	未鉴定的松香异构体	3.50	6.75	3.25
	脂肪酸、中性物、松香顶馏份	3.80	3.44	2.94
	未洗脱物	10.60	13.57	16.08
	总重量% (通过 GC)	89.40	86.43	83.92

[0123] 使用活性炭对松香酯进行的歧化

[0124] 使用上述方法以CALGON®1240GAC处理松香酯6(加德纳色度(纯)为9.9、软化点为100.3°C并且硫浓度为405ppm的一种妥尔油松香酯),不同的是处理温度为240°C。经吸附的松香酯6表现出的加德纳色度(纯)为7.4、软化点为94.1°C并且硫浓度为350ppm。

[0125] 表5还包括使用活性炭在240°C处理前和处理后松香酯6的同分异构体组成。如表5所示,在240°C使用活性炭对松香酯6进行的处理诱导所述松香酯的歧化反应,如所述松香酯

中的脱氢枞酸和二氢枞酸的重量比的上升和枞酸型酸的重量百分比的下降所示。

[0126] 表5-使用活性炭对松香酯6进行的歧化

		松香酯 6	经吸附的松香酯 6	Δ (%)
物理性质	Δ 加德纳色度 (纯)	9.9	7.4	
	软化点 (°C)	100.3	94.1	
	硫浓度 (ppm)	405	350	
同分异构体组成 (重量百分比)	枞酸型	31.8	23.8	-8.0
	海松酸型	13.8	12.8	-1.0
	脱氢枞酸	26.0	31.8	5.8
	二氢枞酸	5.7	7.2	1.5
	其他枞酸	12.9	10.8	-2.1
	二次脱氢枞酸	0.0	0.0	0.0
	多不饱和松香酸	1.1	1.2	0.1
	未鉴定的松香异构体	5.1	7.4	2.3
	脂肪酸、中性物、松香顶馏份	3.6	5.1	1.5

[0128] 所附权利要求书的组合物和方法的范围不受本文所述的具体组合物和方法所限制,而是拟阐述权利要求书的一些方面。功能上等同的任何组合物和方法都会落入权利要求书的范围内。除了本文所示和所述的那些组合物和方法之外,所述组合物和方法的各种改进也会落入所附权利要求书的范围之内。而且,虽然仅具体描述了本文所公开的某些代表性的组合物和方法步骤,但是所述组合物和方法步骤的其他组合也会落在所附权利要求书的范围之内,即使没有具体描述。因此,步骤、元素、组分或者组成的组合可能在本文中或多或少有明确的描述,但是,步骤、元素、组分或者组成的其他组合也包括在内,即使它们没有明确说明。

[0129] 本文使用的术语“包含”及其等同变化方式与“包括”及其各种变化方式以相同的意义使用,并且是开放式的而非限定性的术语。尽管术语“包含”和“包括”已经在本文中被用来描述各种实施方式,但是术语“基本由……组成”和“由……组成”可以被用来代替“包含”和“包括”以提供用于本发明的更具地的实施方式,并且是封闭式的。除了明确说明之处,在说明书和权利要求书中被用来表示几何形状、尺寸等的所有数字应当被理解为至少,而不是试图限制等同于权利要求书的范围的原则的用途,应当根据具有有效位数和普通舍入方法的数字来理解。

[0130] 除非另有说明,否则本文所使用的所有的科学和技术术语具有与所公开的本发明所属的技术领域的技术人员通常理解相同的意思。本文引用的公报和所引用的资料通过参引方式引入本文。