(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 101802115 A
(43)申请公布日 2010.08.11

(21)申请号 200880107899.X
(22)申请日 2008.09.11
(30)优先权数据
07075826.3 2007.09.20 EP
(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.03.19
(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2008/007463 2008.09.11
(87)PCT申请的公布数据
WO2009/036920 EN 2009.03.26
(71)申请人 禾逊专业化学公司
地址 美国俄亥俄
(72)发明人 J·哈森 I·克塞拉尔
(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 柳冀
(51)Int.Cl.
C09F 1/04(2006.01)
C09D 11/00(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 2 页

(54)发明名称

水基二聚松香及其制造方法

(57)摘要

本发明涉及一种在极低水平的二聚酸催化剂存在下制备在水中可分散的二聚松香的方法。本发明还涉及其作为增粘树脂（固态或在水中）和油墨树脂的用途，以及包含该松香树脂的粘合剂组合物和油墨组合物。

CN 101802115 A

1. 在作为催化剂的羧化磺酸和 / 或烷基取代的芳基磺酸衍生物存在下生产二聚松香的方法，其中该烷基基团具有至少 5 个碳原子。

2. 权利要求 1 的方法，其中，该二聚松香通过碱金属盐或有机胺中和并随后分散在水中并且任选地存在表面活性剂。

3. 权利要求 1 的方法，其特征在于，该催化剂选自羧化磺酸衍生物并且以 0.1 至 1 重量百分比的水平用于松香。

4. 权利要求 1 至 3 的方法，其中，该催化剂选自磺基琥珀酸、5- 磺基水杨酸、5- 磺基间苯二甲酸或 4- 磺基邻苯二甲酸及其混合物，以 0.1 至 1 重量百分比的水平用于松香，其中优选 5- 磺基水杨酸。

5. 权利要求 1 的方法，其中，该催化剂为烷基取代的芳基磺酸衍生物，其中该烷基具有至少 5 个碳原子，该催化剂以 1 至 5 重量百分比的水平用于松香。

6. 权利要求 5 的方法，其特征在于，该催化剂为戊基苯磺酸衍生物、己基苯磺酸衍生物、庚基苯磺酸衍生物、辛基苯磺酸衍生物、壬基苯磺酸衍生物、癸基苯磺酸衍生物、十二烷基苯磺酸衍生物、十二烷基二苯基二磺酸衍生物或其组合，优选以 3 重量百分比用于松香的十二烷基苯磺酸。

7. 权利要求 6 的方法，其中，该二聚松香通过碱金属盐、有机胺或氨水中和，随后分散在水中。

8. 根据权利要求 1 至 7 制备的二聚松香作为固态的或水中的增粘树脂的用途。

9. 根据权利要求 1 至 7 制备的二聚松香作为单体来改性用于油墨应用的树脂的用途。

10. 根据权利要求 1 至 7 制备的二聚松香在粘合剂组合物和油墨组合物中的用途。

水基二聚松香及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在极低水平的二聚酸催化剂存在下制备在水中可分散的二聚松香的方法。本发明还涉及其作为增粘树脂（固态或在水中）和油墨树脂的用途，以及包含该松香树脂的粘合剂组合物和油墨组合物。

背景技术

[0002] 已经发表了松香的许多二聚方法。以前的方法记载了将强无机酸如硫酸用作催化剂，见美国专利 2,136,525、2,108,982、2,307,641、2,328,681、2,515,218、2,251,806、2,532,120 和 4,105,462。

[0003] 还记载了使用磺化聚合物（美国专利 4,414,146）或卤化甲烷磺酸（美国专利 4,339,377 和 4,172,070）的替代方法。

[0004] 在美国专利 2,375,618、2,492,146、4,536,333 中，其它替代方法记载了将甲酸用作催化剂。

[0005] 现有技术使用包括最后清洗及催化剂去除步骤的工艺，这增加了工艺的复杂性和成本。

发明内容

[0006] 本发明的一个目的是提供一种利用可以以极低水平使用的催化剂和 / 或有助于随后的产品应用从而不需要昂贵的清洗及催化剂去除步骤的催化剂的方法。

[0007] 本发明通过使用羧化磺酸作为催化剂来生产二聚松香解决了上述缺点。该方法由于本发明的催化剂的高活性而不需要催化剂去除。

[0008] 本发明还涉及包含根据本方法制造的二聚松香增粘剂的粘合剂组合物。

[0009] 本发明进一步涉及包含作为组分 (building block) 的该二聚松香的、用于油墨应用的树脂。

[0010] 本发明还涉及包含基于该二聚松香的油墨树脂的油墨组合物。

[0011] 本发明的生产二聚松香的方法基于作为催化剂的羧化磺酸。在一种实施方案中，将羧化磺酸衍生物如磺基琥珀酸、5- 磺基水杨酸或 4- 磺基邻苯二甲酸以 0.1 至 1 重量百分比作为催化剂用于松香。在优选方法中，将 4- 磺基水杨酸用作催化剂。该催化剂可留在最终产物中或任选地用碱如氢氧化钾或胺中和。

[0012] 随后用于水基分散体如水基增粘剂的二聚松香的本发明生产方法基于作为催化剂的磺化表面活性剂。

[0013] 水基分散体如水基增粘剂的生产确实需要表面活性剂来帮助乳化过程并稳定最终的分散体。磺化表面活性剂是众所周知的表面活性剂并广泛用于许多应用。在本实施方案的方法中，磺化表面活性剂被用作催化剂来生产二聚松香。该催化剂不需要分离步骤并且可以以 1 至 5 重量百分比的较高水平用于松香，这是制备水基增粘剂的配方中典型的表面活性剂水平。在随后的乳化过程中，只需要添加诸如氢氧化钾或胺的碱来生产水基增粘

剂分散体。磺化表面活性剂起到双重作用。首先，作为松香二聚催化剂，然后在随后的中和之后形成制备水基增粘剂的乳化剂。

[0014] 在本方法的优选的实施方案中，使用大约 3 重量百分比的十二烷基苯磺酸。该方法产生大约 30％的二聚松香。用三乙醇胺中和之后制备出随后的增粘剂分散体。

具体实施方式

[0015] 实施例 1

[0016] 将 1000 克中国脂松香和 20 克 4- 磺基邻苯二甲酸在 135℃加入玻璃反应器中之后，搅拌该内容物并保持 4 小时。然后将该混合物加热至 160℃并保持另外 4 小时。

[0017] 分析：软化点：92℃ (R&B)；酸值：150 毫克 KOH/ 克；颜色（甲苯，50％）：Gardner 7；

[0018] 二聚松香 (GPC；RI 检测器）：41％。

[0019] 实施例 2

[0020] 将 1000 克中国脂松香和 38 克十二烷基苯磺酸在 140℃加入玻璃反应器中之后，搅拌该内容物并保持 4 小时。

[0021] 分析：软化点：84℃ (R&B)；酸值：152 毫克 KOH/ 克；颜色（甲苯，50％）：Gardner 8；

[0022] 二聚松香 (GPC；RI 检测器）：29％。

[0023] 实施例 3

[0024] 将 1000 克实施例 2 的松香树脂在 110℃在钢制烧杯中熔化。在搅拌的同时，添加 25 克三乙醇胺。在搅拌的同时，在 15 分钟时间内加入水 (60℃）。冷却最终的分散体。

[0025] 分析：固体 52％；粘度 240mpas；

[0026] 颗粒大小（平均）：0.28 微米；pH 值：7.5。

[0027] 比较实施例

[0028] 使用对甲苯磺酸的实验（与实施例 2 的 38 克十二烷基苯磺酸等摩尔量）。

[0029] 实施例 4

[0030] 将 1000 克妥尔油松香 (TOR) 和 20 克对甲苯磺酸在 135℃加入玻璃反应器中之后，搅拌该内容物并保持 4 小时。

[0031] 温度提高到 150℃并保持另外 1 小时。

[0032] 添加 13 克 KOH 的水溶液 (50％）。

[0033] 分析：软化点：83℃ (R&B)；酸值：146 毫克 KOH/ 克；二聚松香 (GPC；RI 检测器）：22％。

[0034] 实施例 5

[0035] 将 1000 克实施例 4 的松香树脂在 110℃在钢制烧杯中熔化。在搅拌的同时，在 15 分钟时间内加入 1000 克 60℃的水。

[0036] 冷却该内容物。

[0037] 分析：没有乳化或转化点的迹象。存在两相，其中一个为固态松香树脂而另一个为水。