



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105254808 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201510639397. 3

(22) 申请日 2015. 09. 30

(71) 申请人 宁波职业技术学院

地址 315800 浙江省宁波市经济技术开发区
新大路 1069 号

申请人 恒河材料科技股份有限公司

(72) 发明人 孙向东 王斌 陈亚东 李爱元
徐迪静

(74) 专利代理机构 杭州君度专利代理事务所
(特殊普通合伙) 33240

代理人 杜军

(51) Int. Cl.

C08F 240/00(2006. 01)

C08F 6/08(2006. 01)

C08F 6/10(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种改性石油树脂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种改性石油树脂的制备方法,其具体制备方法如下:(1) 将间戊二烯、异戊二烯、四氢茛及单烯烃组分按质量比 1 : (0 ~ 0.3) : (0.1 ~ 0.5) : (0.7 ~ 1.2) 均匀混合后得到配料 A ;(2) 在带有搅拌器的反应釜内,预先投入占反应总物料质量 40 ~ 60wt% 的溶剂,再加入总物料质量 0.1 ~ 2.5wt% 的 Friedel-Crafts 反应催化剂,然后匀速加入配料 A,令反应物料在 -10 ~ 80℃ 温度下反应 1 ~ 3h,得到聚合树脂液。本发明由四氢茛改性获得改性碳五石油树脂,在气味、热稳定性等性能上均有明显改善。

1. 一种改性石油树脂的制备方法,其特征在于,其具体制备方法如下:

(1) 将间戊二烯、异戊二烯、四氢茛及单烯烃组分按质量比 1 : (0 ~ 0.3) : (0.1 ~ 0.5) : (0.7 ~ 1.2) 均匀混合后得到配料 A;

(2) 在带有搅拌器的反应釜内,预先投入占反应总物料质量 40 ~ 60wt% 的溶剂,再加入总物料质量 0.1 ~ 2.5wt% 的 Friedel-Crafts 反应催化剂,然后匀速加入配料 A,令反应物料在 -10 ~ 80℃ 温度下反应 1 ~ 3h,得到聚合树脂液;

(3) 上述聚合树脂液先以浓度 5wt% 的 NaOH 溶液进行碱洗脱除催化剂,再用清水反复洗涤至中性,得到浅黄色、澄清的石油树脂液;

(4) 石油树脂液于 210 ~ 250℃ 下进行水蒸气蒸馏,从而脱除溶剂和低聚物,得到改性碳五石油树脂。

2. 根据权利要求 1 所述的一种改性石油树脂的制备方法,其特征在于,步骤 (1) 中单烯烃为双戊烯、异戊烯、异丁烯、二异丁烯、环戊烯、1-戊烯、1-己烯、1-癸烯、乙烯基环己烷、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、2,4,4-三甲基-1-戊烯中的一种或几种的混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的一种改性石油树脂的制备方法,其特征在于,步骤 (2) 中所述溶剂为 C5 ~ C10 饱和烃类中的任意一种或多种混合。

4. 根据权利要求 1 所述的一种改性石油树脂的制备方法,其特征在于,步骤 (2) 中 Friedel-Crafts 反应催化剂为 AlCl_3 、 AlBr_3 、 BF_3 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 、 TiCl_4 、 SnCl_4 中的一种。

5. 根据权利要求 1 所述的一种改性石油树脂的制备方法,其特征在于,步骤 (4) 中水蒸气蒸馏中水蒸气的压力为 0.09 ~ 0.12MPa,温度 220 ~ 230℃,停留时间 0.5 ~ 0.75h。

一种改性石油树脂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及石油树脂的改性制备领域,具体是一种改性石油树脂的制备方法。

背景技术

[0002] 碳五石油树脂是以乙烯裂解副产物 C5 馏分为主要原料,经 Friedel-Crafts 催化剂催化聚合获得的中低分子量聚合物,其分子结构主要由脂肪族单体聚合组成,因此碳五石油树脂又被称为脂肪族石油树脂。此类树脂具有酸值低、混溶性好、耐水、耐乙醇和耐化学药品腐蚀等特性,并有可调节黏性和热稳定性好等特点,因此被广泛应用于橡胶和胶粘剂的增黏剂以及高固含量涂料、交通漆、油墨、造纸等行业。

[0003] 近年来,随着石油树脂领域的发展,碳五石油树脂经不同方法的改性或混炼得到各类新型石油树脂,以适应市场对产品性能应用及经济成本需求。

[0004] 陈均志等利用 C5 石油树脂与石蜡相近的碳数结构、与油品有很好的相溶性的特点,用马来酸酐和引发剂对其进行改性,用以制成柴油流动改进剂。傅建松采用 C5 单烯烃馏分间戊二烯石油树脂进行改性,使树脂在保证原有较高软化点下,树脂拥有较窄的分子量分布和较低的熔融黏度。US5128426 [P] 内,Yamasaki 认为使用异戊二烯改性剂制备间戊二烯石油树脂时若工艺条件不当容易产生凝胶,通过延长无水 $AlCl_3$ 引发剂在有机溶剂中的分散时间,增加投料时间可得到溶解性好,软化点高于 $100^\circ C$, Z 均分子量 (M_z) 小于 2.7 的树脂。王世雄在文章内提到以单烯烃调节间戊二烯树脂的软化点及旋转黏度,生产多样树脂。

[0005] 四氢茛 (THI), 又称 3a, 4, 7, 7a- 四羟基茛, 是一种乙叉降冰片烯 (ENB) 生产工艺中的副产物。其分子中的碳五环和碳六环内均有双键,且结构类似茛 (Indene), 可作为石油树脂的共聚单体。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种胶粘性能好、气味和热稳定性优异的改性石油树脂的制备方法。

[0007] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0008] 一种改性石油树脂的制备方法,其具体制备方法如下:

[0009] (1) 将间戊二烯、异戊二烯、四氢茛及单烯烃组分按质量比 1 : (0 ~ 0.3) : (0.1 ~ 0.5) : (0.7 ~ 1.2) 均匀混合后得到配料 A;

[0010] (2) 在带有搅拌器的反应釜内,预先投入占反应总物料质量 40 ~ 60wt% 的溶剂,再加入总物料质量 0.1 ~ 2.5wt% 的 Friedel-Crafts 反应催化剂,然后匀速加入配料 A,令反应物料在 $-10 \sim 80^\circ C$ 温度下反应 1 ~ 3h,得到聚合树脂液;

[0011] (3) 上述聚合树脂液先以浓度 5wt% 的 NaOH 溶液进行碱洗脱除催化剂,再用清水反复洗涤至中性,得到浅黄色、澄清的石油树脂液;

[0012] (4) 石油树脂液于 $210 \sim 250^\circ C$ 下进行水蒸气蒸馏,从而脱除溶剂和低聚物,得到

改性碳五石油树脂。

[0013] 作为本发明进一步的方案：步骤(1)中单烯烃为双戊烯、异戊烯、异丁烯、二异丁烯、环戊烯、1-戊烯、1-己烯、1-癸烯、乙烯基环己烷、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、2,4,4-三甲基-1-戊烯中的一种或几种的混合物。

[0014] 作为本发明再进一步的方案：步骤(2)中所述溶剂为C5~C10饱和烃类中的任意一种或多种混合。

[0015] 作为本发明再进一步的方案：步骤(2)中Friedel-Crafts反应催化剂为AlCl₃、AlBr₃、BF₃、BF₃·Et₂O、TiCl₄、SnCl₄中的一种。

[0016] 作为本发明再进一步的方案：步骤(4)中水蒸气蒸馏中水蒸气的压力为0.09~0.12MPa,温度220~230℃,停留时间0.5~0.75h。

[0017] 与现有技术相比,本发明的有益效果是：

[0018] (1) 本发明以C5烯烃为主要原料,经四氢茛(THI)改性获得改性碳五石油树脂。本发明中THI单体在聚合中主要是其结构碳五环和碳六环内的双键在Friedel-Crafts催化剂作用下与间戊二烯和异戊二烯单体发生双烯加成反应,形成稳定树脂分子结构；

[0019] (2) 由于空间位阻影响,四氢茛(THI)在树脂聚合物中通常处于基团末端,从而使分子末端环结构比率增加,产生类似芳烃基团的极性,从而使其与橡胶、SIS树脂等胶黏剂基材相容性改善,优化了胶粘性能；

[0020] (3) 通过四氢茛(THI)和单烯烃在聚合中的协同链转移作用,石油树脂的平均分子量较低、分子量分布窄,其胶粘性能较好；

[0021] (4) 由四氢茛(THI)改性获得改性碳五石油树脂,在气味、热稳定性等性能上均有明显改善。

具体实施方式

[0022] 下面将结合本发明实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0023] 实施例1

[0024] 本发明实施例中,一种改性石油树脂的制备方法,其具体制备方法如下：

[0025] (1) 将间戊二烯、异戊二烯、四氢茛(THI)及单烯烃组分按质量比1:0:0.1:0.7均匀混合后得到配料A,其中单烯烃可以是双戊烯、异戊烯、异丁烯、二异丁烯、环戊烯、1-戊烯、1-己烯、1-癸烯、乙烯基环己烷、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、2,4,4-三甲基-1-戊烯等低分子量单烯烃中的一种或几种的混合物；

[0026] (2) 在带有搅拌器的反应釜内,预先投入占反应总物料质量40wt%的溶剂,再加入总物料质量0.1wt%的Friedel-Crafts反应催化剂,然后匀速加入配料A,令反应物料在-10℃温度下反应1h,得到聚合树脂液,聚合树脂液是固含量为25~55%的石油树脂溶液,所述溶剂为C5~C10饱和烃类中的任意一种或多种混合,所用Friedel-Crafts反应催化剂可以是AlCl₃、AlBr₃、BF₃、BF₃·Et₂O、TiCl₄、SnCl₄中的一种；

[0027] (3) 上述聚合树脂液先以浓度 5wt% 的 NaOH 溶液进行碱洗脱除催化剂,再用清水反复洗涤至中性,得到浅黄色、澄清的石油树脂液;

[0028] (4) 石油树脂液于 210℃ 下进行水蒸气蒸馏,从而脱除溶剂和低聚物,得到改性碳五石油树脂,水蒸气蒸馏的压力 0.09MPa,温度 220℃,停留时间 0.5h。

[0029] 实施例 2

[0030] 本发明实施例中,一种改性石油树脂的制备方法,其具体制备方法如下:

[0031] (1) 将间戊二烯、异戊二烯、四氢茛(THI)及单烯烃组分按质量比 1:0.15:0.3:0.95 均匀混合后得到配料 A,其中单烯烃可以是双戊烯、异戊烯、异丁烯、二异丁烯、环戊烯、1-戊烯、1-己烯、1-癸烯、乙烯基环己烷、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、2,4,4-三甲基-1-戊烯等低分子量单烯烃中的一种或几种的混合物;

[0032] (2) 在带有搅拌器的反应釜内,预先投入占反应总物料质量 50wt% 的溶剂,再加入总物料质量 1.3wt% 的 Friedel-Crafts 反应催化剂,然后匀速加入配料 A,令反应物料在 35℃ 温度下反应 2h,得到聚合树脂液,聚合树脂液是固含量为 25~55% 的石油树脂溶液,所述溶剂为 C5~C10 饱和烃类中的任意一种或多种混合,所用 Friedel-Crafts 反应催化剂可以是 AlCl₃、AlBr₃、BF₃、BF₃·Et₂O、TiCl₄、SnCl₄ 中的一种;

[0033] (3) 上述聚合树脂液先以浓度 5wt% 的 NaOH 溶液进行碱洗脱除催化剂,再用清水反复洗涤至中性,得到浅黄色、澄清的石油树脂液;

[0034] (4) 石油树脂液于 230℃ 下进行水蒸气蒸馏,从而脱除溶剂和低聚物,得到改性碳五石油树脂,水蒸气蒸馏的压力 0.105MPa,温度 225℃,停留时间 0.625h。

[0035] 实施例 3

[0036] 本发明实施例中,一种改性石油树脂的制备方法,其具体制备方法如下:

[0037] (1) 将间戊二烯、异戊二烯、四氢茛(THI)及单烯烃组分按质量比 1:0.3:0.5:1.2 均匀混合后得到配料 A,其中单烯烃可以是双戊烯、异戊烯、异丁烯、二异丁烯、环戊烯、1-戊烯、1-己烯、1-癸烯、乙烯基环己烷、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、2,4,4-三甲基-1-戊烯等低分子量单烯烃中的一种或几种的混合物;

[0038] (2) 在带有搅拌器的反应釜内,预先投入占反应总物料质量 60wt% 的溶剂,再加入总物料质量 2.5wt% 的 Friedel-Crafts 反应催化剂,然后匀速加入配料 A,令反应物料在 80℃ 温度下反应 3h,得到聚合树脂液,聚合树脂液是固含量为 25~55% 的石油树脂溶液,所述溶剂为 C5~C10 饱和烃类中的任意一种或多种混合,所用 Friedel-Crafts 反应催化剂可以是 AlCl₃、AlBr₃、BF₃、BF₃·Et₂O、TiCl₄、SnCl₄ 中的一种;

[0039] (3) 上述聚合树脂液先以浓度 5wt% 的 NaOH 溶液进行碱洗脱除催化剂,再用清水反复洗涤至中性,得到浅黄色、澄清的石油树脂液;

[0040] (4) 石油树脂液于 250℃ 下进行水蒸气蒸馏,从而脱除溶剂和低聚物,得到改性碳五石油树脂,水蒸气蒸馏的压力 0.12MPa,温度 230℃,停留时间 0.75h。

[0041] 对于本领域技术人员而言,显然本发明不限于上述示范性实施例的细节,而且在不背离本发明的精神或基本特征的情况下,能够以其他的具体形式实现本发明。因此,无论从哪一点来看,均应实施例看作是示范性的,而且是非限制性的,本发明的范围由所附权

利要求而不是上述说明限定,因此旨在将落在权利要求的等同要件的含义和范围内的所有变化囊括在本发明内。

[0042] 此外,应当理解,虽然本说明书按照实施方式加以描述,但并非每个实施方式仅包含一个独立的技术方案,说明书的这种叙述方式仅仅是为清楚起见,本领域技术人员应当将说明书作为一个整体,各实施例中的技术方案也可以经适当组合,形成本领域技术人员可以理解的其他实施方式。