



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104387417 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 04

(21) 申请号 201410666159. 7

(22) 申请日 2014. 11. 20

(71) 申请人 茂名市科达化工有限公司

地址 525000 广东省茂名市茂名石化工业区
管委办办公楼 402 室

(72) 发明人 吴亚郡 杨春洪 陈小平 陈东庆
王世琴

(74) 专利代理机构 茂名市穗海专利事务所
44106

代理人 李好琚

(51) Int. Cl.

C07F 9/145(2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种环保型抗氧化剂三亚磷酸酯的制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种环保型抗氧化剂三亚磷酸酯的制备方法,该方法包括如下步骤:a、将 2, 4- 二叔丁基苯酚、溶剂和催化剂加入反应釜内, 2, 4- 二叔丁基苯酚与催化剂的质量比为 1:(0.02 ~ 0.4), 溶剂加入量为 2, 4- 二叔丁基苯酚质量的 1.0 ~ 3.5 倍;b、在氮气保护下, 升温至 40 ~ 60℃, 将三氯化磷加入反应釜内, 三氯化磷与 2, 4- 二叔丁基苯酚的质量比为 (0.1 ~ 0.25):1;c、加热至 70 ~ 150℃, 反应 1 ~ 5h, 停止通氮, 减压蒸出溶剂, 得结晶物;d、然后加入少量异丙醇过滤洗涤结晶物, 得粗三(2, 4- 二叔丁基苯基) 亚磷酸酯; 催化剂为强碱性阴离子树脂。本发明与传统制备方法相比较, 所用催化剂为固体催化剂, 便于操作和重生回收利用, 同时避免了污染环境。

1. 一种环保型抗氧化剂三亚磷酸酯的制备方法,其特征在于,该方法包括如下步骤:

a、将 2,4-二叔丁基苯酚、溶剂和催化剂加入反应釜内,2,4-二叔丁基苯酚与催化剂的质量比为 1:(0.02~0.4),溶剂加入量为 2,4-二叔丁基苯酚质量的 1.0~3.5 倍;

b、在氮气保护下,升温至 40~60℃,将三氯化磷加入反应釜内,三氯化磷与 2,4-二叔丁基苯酚的质量比为(0.1~0.25):1;

c、加热至 70~150℃,反应 1~5h,停止通氮,减压蒸出溶剂,得结晶物;

d、然后加入少量异丙醇过滤洗涤结晶物,得粗三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯;

其中,步骤 b 和步骤 d 均在搅拌的情况下进行;溶剂为苯、甲苯、二甲苯中的一种;催化剂为强碱性阴离子树脂。

2. 如权利要求 1 所述的一种环保型抗氧化剂三亚磷酸酯的制备方法,其特征在于,2,4-二叔丁基苯酚与强碱性阴离子树脂的质量比为 1:0.06。

3. 如权利要求 1 所述的一种环保型抗氧化剂三亚磷酸酯的制备方法,其特征在于,溶剂加入量为 2,4-二叔丁基苯酚质量的 2.0 倍。

4. 如权利要求 1 所述的一种环保型抗氧化剂三亚磷酸酯的制备方法,其特征在于,三氯化磷与 2,4-二叔丁基苯酚的质量比为 0.15:1。

5. 如权利要求 1 所述的一种环保型抗氧化剂三亚磷酸酯的制备方法,其特征在于,步骤 b 中,升温至 50℃。

6. 如权利要求 1 所述的一种环保型抗氧化剂三亚磷酸酯的制备方法,其特征在于,步骤 c 中,加热至 110℃。

7. 如权利要求 1 所述的一种环保型抗氧化剂三亚磷酸酯的制备方法,其特征在于,强碱性阴离子树脂为 717 强碱性阴离子树脂,在使用前进行活化处理。

8. 如权利要求 1 所述的一种环保型抗氧化剂三亚磷酸酯的制备方法,其特征在于,进一步将步骤 d 所得用环己烷重结晶,过滤洗涤干燥得精制三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。

9. 如权利要求 1 所述的一种环保型抗氧化剂三亚磷酸酯的制备方法,其特征在于,该催化剂使用后的再生方法:

将该催化剂用去离子水清洗去除颗粒杂质,然后用去离子水浸泡 2h,再用 1mol/h 的氢氧化钠溶液浸泡 24h,即得。

一种环保型抗氧剂三亚磷酸酯的制备方法

[0001]

技术领域

[0002] 本发明涉及一种三亚磷酸酯的制备方法,具体说是一种环保型抗氧剂三亚磷酸酯的制备方法。

背景技术

[0003] 亚磷酸酯类是聚烯烃加工主要的辅助抗氧剂,与其它类型辅助抗氧剂相比较,亚磷酸酯类抗氧剂单独作为聚烯烃抗氧剂的作用不大,但能与多种助剂协同使用,尤其是与酚类抗氧剂配合使用,能赋予聚合物优良的加工稳定性、耐热稳定性、色泽改良性和持久耐候性,能够适应当今世界塑料加工的高温化趋势。

目前,三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯合成采用2,4-二叔丁基苯酚和三氯化磷在催化剂作用下酯化的方法。合成三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯的催化剂有三乙胺、二甲亚砷、硫代乙酰胺、三苯基膦和溴化乙基三苯基磷等,均为液体碱性催化剂。液体碱性催化剂的用量小,易于操作,但因存在一定的毒性,后期处理困难,也不利于回收再生,同时易造成污染。

发明内容

[0004] 为克服三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯合成液体碱性催化剂不易回收再生和污染大的不足,本发明提供一种环保型抗氧剂三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯的制备方法。

[0005] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:

一种环保型抗氧剂三亚磷酸酯的制备方法,该方法包括如下步骤:

a、将2,4-二叔丁基苯酚、芳烃物质和催化剂加入反应釜内,2,4-二叔丁基苯酚与催化剂的质量比为1:(0.02~0.4),芳烃加入量为2,4-二叔丁基苯酚质量的1.0~3.5倍;

b、在氮气保护下,升温至40~60℃,将三氯化磷加入反应釜内,三氯化磷与2,4-二叔丁基苯酚的质量比为(0.1~0.25):1;

c、加热至70~150℃,反应1~5h,停止通氮,减压蒸出芳烃物质,得结晶物;

d、然后加入少量异丙醇过滤洗涤结晶物,得粗三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯;

其中,步骤b和步骤d均在搅拌的情况下进行;芳烃物质为苯、甲苯、二甲苯中的一种;催化剂为强碱性阴离子树脂。

[0006] 在本发明中,2,4-二叔丁基苯酚与强碱性阴离子树脂的质量比优选为1:0.06;芳烃加入量优选为2,4-二叔丁基苯酚质量的2.0倍;三氯化磷与2,4-二叔丁基苯酚的质量比优选为0.15:1,在此范围内,收率最为理想。

[0007] 上述中,进一步将步骤d所得用环己烷重结晶,过滤洗涤干燥得精制三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。

[0008] 该催化剂使用后的再生方法:

将该催化剂用去离子水清洗去除颗粒杂质,然后用去离子水浸泡 2h,再用 1mol/h 的氢氧化钠溶液浸泡 24h,即得。

[0009] 采用强碱性阴离子树脂作为三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯合成的催化剂,因强碱性阴离子树脂是固体催化剂,故反应操作简易,后期处理方便,污染少,该催化剂可以多次重复使用,如果活性下降,且可以再生循环利用。

[0010] 本发明的有益效果是,提供一种环保型的三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯合成方法,有益于绿色经济,可望提供更经济、优质的三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。

具体实施方式

[0011] 实施例一:

a、将 2,4-二叔丁基苯酚 100g、甲苯 350 g 和已活化的 717 强碱性阴离子树脂 2.0g 加入反应釜内;b、在氮气保护下,升温至 50℃,将三氯化磷 25g 加入反应釜内;c、加热至 110℃,反应 1.5h,停止通氮,减压蒸出甲苯,得结晶物;d、然后加入少量异丙醇过滤洗涤结晶物,得粗三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯;e、用环己烷重结晶,过滤洗涤干燥得精制三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。其中,步骤 b 和步骤 d 均在搅拌的情况下进行。得到的化合物为白色结晶粉末状产品,计算收率为 83%。

[0012] 实施例二:

a、将 2,4-二叔丁基苯酚 100g、甲苯 200 g 和已活化的 717 强碱性阴离子树脂 6.0g 加入反应釜内;b、在氮气保护下,升温至 50℃,将三氯化磷 15g 加入反应釜内;c、加热至 110℃,反应 1.5h,停止通氮,减压蒸出甲苯,得结晶物;d、然后加入少量异丙醇过滤洗涤结晶物,得粗三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯;e、用环己烷重结晶,过滤洗涤干燥得精制三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。其中,步骤 b 和步骤 d 均在搅拌的情况下进行。得到的化合物为白色结晶粉末状产品,计算收率为 95%。

[0013] 实施例三:

a、将 2,4-二叔丁基苯酚 100g、甲苯 200 g 和已活化的 717 强碱性阴离子树脂 10g 加入反应釜内;b、在氮气保护下,升温至 50℃,将三氯化磷 20g 加入反应釜内;c、加热至 110℃,反应 1.5h,停止通氮,减压蒸出甲苯,得结晶物;d、然后加入少量异丙醇过滤洗涤结晶物,得粗三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯;e、用环己烷重结晶,过滤洗涤干燥得精制三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。其中,步骤 b 和步骤 d 均在搅拌的情况下进行。得到的化合物为白色结晶粉末状产品,计算收率为 89%。

[0014] 实施例四:

a、将 2,4-二叔丁基苯酚 100g、甲苯 100g 和已活化的 717 强碱性阴离子树脂 40g 加入反应釜内;b、在氮气保护下,升温至 50℃,将三氯化磷 10g 加入反应釜内;c、加热至 110℃,反应 1.5h,停止通氮,减压蒸出甲苯,得结晶物;d、然后加入少量异丙醇过滤洗涤结晶物,得粗三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯;e、用环己烷重结晶,过滤洗涤干燥得精制三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯。其中,步骤 b 和步骤 d 均在搅拌的情况下进行。得到的化合物为白色结晶粉末状产品,计算收率为 73%。

[0015] 实施例五:实施例 1 至 4 中如果催化剂使用后的活性下降,直接过滤回收,用去离子水清洗去除颗粒杂质,然后用去离子水浸泡 2h,再用 1mol/h 的氢氧化钠溶液浸泡 24h,便

可再生使用。