



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103936696 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 23

(21) 申请号 201410183332. 8

(22) 申请日 2014. 04. 30

(71) 申请人 江阴市向阳科技有限公司

地址 214421 江苏省无锡市江阴市华士镇向阳路 8-5 号

(72) 发明人 李祥庆 许振良 夏正柱 蔡建国  
李双

(74) 专利代理机构 北京同辉知识产权代理事务所  
(普通合伙) 11357

代理人 刘洪勋

(51) Int. Cl.

C07D 303/42(2006. 01)

C07D 301/12(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种环氧脂肪酸甲酯增塑剂的生产方法

(57) 摘要

本发明公开了一种环氧脂肪酸甲酯增塑剂的生产方法,该方法依次按如下步骤进行:(1) 在反应釜中设置冷却水内盘管,使冷却水内盘管与反应釜外侧的外隔套循环冷却管形成双循环冷却系统;(2) 将脂肪酸甲酯和有机酸投入反应釜中,加热升温,开启搅拌并运行双循环冷却系统,升温到 45-55℃后停止加热;(3) 打开冷却水阀,以 50-65g/s 的速度滴加双氧水,反应液温度控制在 45-55℃,滴加时间为 2-3 小时;(4) 滴加结束后,保温回流 2-3 小时,得到增塑剂粗产品;(5) 对增塑剂粗产品依次进行热水清洗、中和、减压蒸馏脱水,停止搅拌并关闭双循环冷却系统,即得环氧脂肪酸甲酯增塑剂。该方法安全稳定、生产周期短、节能环保。

1. 一种环氧脂肪酸甲酯增塑剂的生产方法,其特征在于,依次按如下步骤进行:
  - (1) 在反应釜中设置冷却水内盘管,使冷却水内盘管与反应釜外侧的外隔套循环冷却管形成双循环冷却系统;
  - (2) 将脂肪酸甲酯和有机酸投入反应釜中,加热升温,开启搅拌并运行所述双循环冷却系统,升温到 45-55℃后停止加热;
  - (3) 打开冷却水阀,以 50-65g/s 的速度滴加双氧水,反应液温度控制在 45-55℃,滴加时间为 2-3 小时;
  - (4) 双氧水滴加结束后,保温回流 2-3 小时,得到增塑剂粗产品;
  - (5) 对增塑剂粗产品依次进行热水清洗、中和、减压蒸馏脱水,停止搅拌并关闭所述双循环冷却系统,即得环氧脂肪酸甲酯增塑剂。
2. 根据权利要求 1 所述的一种环氧脂肪酸甲酯增塑剂的生产方法,其特征在于,所述有机酸的加入量占脂肪酸甲酯质量的 10% -12%。
3. 根据权利要求 1 所述的一种环氧脂肪酸甲酯增塑剂的生产方法,其特征在于,所述双氧水的加入量占脂肪酸甲酯质量的 36% -40%。
4. 根据权利要求 1 所述的一种环氧脂肪酸甲酯增塑剂的生产方法,其特征在于,所述的有机酸为甲酸。
5. 根据权利要求 1 所述的一种环氧脂肪酸甲酯增塑剂的生产方法,其特征在于,所述冷却水内盘管与外隔套循环冷却管接于同一个冷却水管道。
6. 根据权利要求 1 所述的一种环氧脂肪酸甲酯增塑剂的生产方法,其特征在于,所述双循环冷却系统冷却后形成的热水用于所述 (5) 中对增塑剂粗产品的热水清洗。
7. 根据权利要求 1 所述的一种环氧脂肪酸甲酯增塑剂的生产方法,其特征在于,所述 (5) 中的中和是将增塑剂粗产品中的 pH 值调至 6.5-6.8。
8. 根据权利要求 7 所述的一种环氧脂肪酸甲酯增塑剂的生产方法,其特征在于,所述中和采用的中和剂为纯碱或碳酸钙。

## 一种环氧脂肪酸甲酯增塑剂的生产方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及增塑剂制备领域,特别是一种环氧脂肪酸甲酯增塑剂(即生物增塑剂)的生产方法。

### 背景技术

[0002] 增塑剂是塑料工业中常见的助剂之一,常见的品种有 DOP、DBP 等,其主要作用是在降低材料的玻璃化温度和塑料成型加工时的熔体黏度,但是,许多增塑剂以石油为原料,含有毒性,不利用环保要求。

[0003] 随着塑料工业对环保要求的提高,近年来常采用环氧脂肪酸甲酯作为新型增塑剂使用。环氧脂肪酸甲酯又称生物增塑剂,是天然植物油和醇类酯化后经环氧化制成的,是一种使用广泛的聚氯乙烯无毒增塑剂,挥发性低,可以代替传统的以石油为原料制成的毒性增塑剂,满足了增塑剂的环保要求。现有的环氧脂肪酸甲酯生产方法,是以搪玻璃或不锈钢材质为反应容器,原料是:脂肪酸甲酯、甲酸、双氧水、催化剂,在催化剂的存在下,甲酸与双氧水反应生成过氧甲酸,过氧甲酸立即与脂肪酸甲酯中的不饱和双键反应,生成环氧脂肪酸甲酯。环氧化反应一般使用浓硫酸为催化剂,双氧水需要在搅拌情况下缓慢滴加,滴加完毕后还要进行长时间的保温回流,整个过程大约持续 18-20 小时,生产周期过长,此外浓硫酸和甲酸是中强酸,成品酸值很难控制,所排污水量大、生产成本低,此外由于环氧化反应是快速放热反应,一旦反应液温度控制不当还会易引起反应物外溢。

[0004] 总的来说,现有技术中的环氧脂肪酸甲酯增塑剂的生产存在如下缺陷:(1) 反应生成时间长,生产成本较高;(2) 生成副产物多,质量不稳定;(3) 工艺不易控制,具有不安全因素;(4) 当加入催化剂时环氧值降低,影响产品的增塑效果,且工艺复杂,废水多。

### 发明内容

[0005] 为解决上述技术问题中的缺陷,提供了一种安全稳定、生产周期短、节能环保、低成本环氧脂肪酸甲酯增塑剂的生产方法。

[0006] 本发明提供的一种环氧脂肪酸甲酯增塑剂的生产方法,依次按如下步骤进行:

[0007] (1) 在反应釜中设置冷却水内盘管,使冷却水内盘管与反应釜外侧的外隔套循环冷却管形成双循环冷却系统;

[0008] (2) 将脂肪酸甲酯和有机酸投入反应釜中,加热升温,开启搅拌并运行所述双循环冷却系统,升温到 45-55℃后停止加热;

[0009] (3) 打开冷却水阀,以 50-65g/s 的速度滴加双氧水,反应液温度控制在 45-55℃,滴加时间为 2-3 小时;

[0010] (4) 双氧水滴加结束后,保温回流 2-3 小时,得到增塑剂粗产品;

[0011] (5) 对增塑剂粗产品依次进行热水清洗、中和、减压蒸馏脱水,停止搅拌并关闭所述双循环冷却系统,即得环氧脂肪酸甲酯增塑剂。

[0012] 所述“外隔套循环冷却管”指套设于反应釜釜体外侧的冷却管,在釜体外侧起到循

环冷却的作用。由于“外隔套循环冷却管”与“冷却水内盘管”能从外、内同时起到循环冷却作用，故将其组成称为“双循环冷却系统”。

[0013] 所述有机酸的加入量占脂肪酸甲酯质量的 10% -12%

[0014] 所述双氧水的加入量占脂肪酸甲酯质量的 36% -40%。

[0015] 优选地，所述的有机酸为甲酸，但不限于此，例如还可以采用冰醋酸等有机酸。

[0016] 所述冷却水内盘管与外隔套循环冷却管接于同一个冷却水管道，即冷却水内盘管与外隔套循环冷却管通过同一冷却水管道供给冷却水，使设备运行更加高效。

[0017] 所述双循环冷却系统冷却后形成的热水用于所述步骤 (5) 中对增塑剂粗产品的热水清洗。

[0018] 所述 (5) 中的中和是将增塑剂粗产品中的 pH 值调至 6.5-6.8。

[0019] 所述中和采用的中和剂为纯碱或碳酸钙。

[0020] 本发明提供一种环氧脂肪酸甲酯增塑剂的生产方法，具有如下有益效果：

[0021] (1) 由于采用了内盘管与外隔套冷却管组成的双循环冷却系统，大幅缩短了生产时间，提高了生产效率，节约了成本。

[0022] (2) 双循环冷却系统缩短了生产时间，也就避免了因工艺流程过程长导致的产生大量副产品的现象，所得产品副产品少、质量稳定，同时也在一定程度上保证了生产流程易于控制，提高了生产的安全性和稳定性。

[0023] (3) 由于不加入酸碱催化剂，减少了工艺废水，且产品的环氧值有所升高，质量好。

[0024] (4) 环氧增塑剂初产品水洗，使用回收循环冷却水所废弃的热水，减少污水处理负担，同时也降低了生产成本。

### 具体实施方式

[0025] 为了使本技术领域的人员更好地理解本发明的技术方案，下面结合具体实施方式对本发明作进一步的详细说明。

[0026] 实施例 1.

[0027] 在 3000L 反应釜中，将脂肪酸甲酯和甲酸（占脂肪酸甲酯质量的 10%）投入反应釜中，升温、开启搅拌并运行双循环冷却系统，升温到 45℃ 停止加热，打开冷却水阀，以 50g/s 的速度滴加双氧水（占脂肪酸甲酯质量的 36%），反应液温度控制在 45-55℃，滴加时间为 2 小时，双氧水滴加结束后保温回流 2 小时，确保环氧化反应充分，得到增塑剂粗产品，对增塑剂粗产品进行水洗、中和、减压蒸馏脱水 1.5 小时，停止搅拌并关闭双循环冷却系统，获得环氧脂肪酸甲酯增塑剂。

[0028] 上述双循环冷却系统指反应釜中加入不锈钢冷却水内盘管，与反应釜外侧的外隔套循环冷却管形成的冷却系统。其余实施例中的“双循环冷却系统”与上述解释相同，不再重复说明。

[0029] 冷却后形成的热水用于增塑剂粗产品水洗过程。

[0030] 其中中和过程，是使用纯碱或碳酸钙为酸性中和剂，pH 值调到 6.5-6.8。

[0031] 实施例 2.

[0032] 在 3000L 反应釜中，将脂肪酸甲酯和冰醋酸（占脂肪酸甲酯质量的 11%）投入反应釜中，升温、开启搅拌并运行双循环冷却系统，升温到 50℃ 停止加热，打开冷却水阀，以

55g/s 的速度滴加双氧水（占脂肪酸甲酯质量的 38%），反应液温度控制在 45-55℃，滴加时间为 2.5 小时，双氧水滴加结束后保温回流 2.5 小时，确保环氧化反应充分，得到增塑剂粗产品，对增塑剂粗产品进行水洗、中和、减压蒸馏脱水 1.5 小时，停止搅拌并关闭双循环冷却系统，获得环氧脂肪酸甲酯增塑剂。

[0033] 冷却后形成的热水用于增塑剂粗产品水洗过程。

[0034] 其中中和过程，是使用纯碱或碳酸钙为酸性中和剂，pH 值调到 6.5-6.8。

[0035] 实施例 3。

[0036] 在 3000L 反应釜中，将脂肪酸甲酯和冰醋酸（占脂肪酸甲酯质量的 12%）投入反应釜中，升温并开启搅拌并运行双循环冷却系统，升温到 55℃ 停止加热，打开冷却水阀，以 60g/s 的速度滴加双氧水（占甲酸甲酯质量的 40%），反应液温度控制在 45-55℃，滴加时间为 3 小时，双氧水滴加结束后保温回流 3 小时，确保环氧化反应充分，得到增塑剂粗产品，对增塑剂粗产品进行水洗、中和、减压蒸馏脱水 2.5 小时，停止搅拌并关闭双循环冷却系统，获得环氧脂肪酸甲酯增塑剂。

[0037] 冷却后形成的热水用于增塑剂粗产品水洗过程。

[0038] 其中中和过程，是使用纯碱或碳酸钙为酸性中和剂，pH 值调到 6.5-6.8。

[0039] 实施例 4。

[0040] 在 3000L 反应釜中，将脂肪酸甲酯和冰醋酸（占脂肪酸甲酯质量的 11%）投入反应釜中，升温并开启搅拌并运行双循环冷却系统，升温到 52℃ 停止加热，打开冷却水阀，以 65g/s 的速度滴加双氧水（占甲酸甲酯质量的 37%），反应液温度控制在 45-55℃，滴加时间为 2 小时，双氧水滴加结束后保温回流 3 小时，确保环氧化反应充分，得到增塑剂粗产品，对增塑剂粗产品进行水洗、中和、减压蒸馏脱水 2 小时，停止搅拌并关闭双循环冷却系统，获得环氧脂肪酸甲酯增塑剂。

[0041] 冷却后形成的热水用于增塑剂粗产品水洗过程。

[0042] 其中中和过程，是使用纯碱或碳酸钙为酸性中和剂，pH 值调到 6.5-6.8。

[0043] 实验例 1

[0044] 对实施例 1-4 所得的环氧脂肪酸甲酯增塑剂与传统加入催化剂（浓硫酸）所得的环氧脂肪酸甲酯增塑剂的环氧值进行测试，标准为《GBT1677-2008 增塑剂环氧值的测定》，结果见下表，表中的“对比例 1”是指加入催化剂（浓硫酸）所得的环氧脂肪酸甲酯增塑剂。

[0045]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1
环氧值（当量/100g）	4.3	4.5	4.5	4.2	3.4

[0046] 由上表对比可以看出，本发明由于不需加入催化剂，使得所得环氧脂肪酸甲酯增塑剂的环氧值较传统工艺有明显提升。

[0047] 以上对本发明所提供的一种环氧脂肪酸甲酯增塑剂的生产方法进行了详细介绍。本文中应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述，以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的核心思想。应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以对本发明进行若干改进和修饰。这些改进和修饰也应当落入

本发明权利要求的保护范围内。