



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101973884 A

(43) 申请公布日 2011.02.16

(21) 申请号 201010291271.9

(22) 申请日 2010.09.26

(71) 申请人 昆山合峰化工有限公司

地址 215321 江苏省昆山市玉山镇长江南路

(72) 发明人 程正勇

(74) 专利代理机构 昆山四方专利事务所 32212

代理人 盛建德

(51) Int. Cl.

*C07C 69/76* (2006.01)

*C07C 67/08* (2006.01)

*B01J 31/02* (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

偏苯三甲酸三异壬酯的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种偏苯三甲酸三异壬酯的制备方法,步骤如下:反应釜内加入比例 1 : 3.5 ~ 1 : 4.5mol 的偏苯三甲酸酐与异壬醇及偏苯三甲酸酐重量的 0.1 ~ 0.3% 的活性炭,搅拌升温到 185 ~ 195℃,加入偏苯三甲酸酐重量的 0.05 ~ 0.2% 的催化剂,继续升温到 185 ~ 245℃ 反应 3 ~ 4 小时,酸值控制在 0.50mgKOH/g 以下,负压脱醇至无回,加入质量百分比浓度为 10 ~ 15% 的氢氧化钠溶液,使酸值控制在 0.07mgKOH/g 以下;通水为共沸剂进行脱醇精制;降温到 150℃,加入成品总质量 0.07 ~ 0.2% 的烘干后的活性白土混合均匀后过滤,本发明无污染、低能耗、工艺时间短、效率高,生产的产品质量好。

1. 一种偏苯三甲酸三异壬酯的制备方法,其特征为:其制备方法如下:

步骤一:将偏苯三甲酸酐与异壬醇按 1 : 3.5mol ~ 1 : 4.5mol 的比例形成的物料,及按偏苯三甲酸酐重量的 0.1% ~ 0.3% 的活性炭加入反应釜内,搅拌升温;

步骤二:混合物继续升温到 185℃ ~ 195℃ 时,加入偏苯三甲酸酐重量的 0.05% ~ 0.2% 的钛酸四丁酯与钛酸四异丙酯的混合物作为催化剂,钛酸四丁酯与钛酸四异丙酯的质量比例为:1 : 1 ~ 1 : 4;

步骤三:继续升温反应,当温升达到 185℃ ~ 245℃ 时,反应 3 ~ 4 小时,使釜内充分彻底反应,反应物酸值控制在 0.50mgKOH/g 以下;

步骤四:负压脱醇至视镜内无回流;

步骤五:配制质量百分比浓度为 10% ~ 15% 的氢氧化钠溶液,使物料的酸值控制在 0.07mgKOH/g 以下;

步骤六:将水通入反应釜作为共沸剂进行脱醇精制;

步骤七:降温到 150℃,加入成品总质量 0.07% ~ 0.2% 的烘干后的活性白土到反应釜内混合均匀;

步骤八:过滤土过滤得偏苯三甲酸三异壬酯。

2. 根据权利要求 1 所述的偏苯三甲酸三异壬酯的制备方法,其特征为:所述步骤五中用反应生成的酯化水和氢氧化钠配制质量百分比浓度为 10% ~ 15% 的氢氧化钠溶液。

3. 根据权利要求 1 所述的偏苯三甲酸三异壬酯的制备方法,其特征为:所述步骤六中将应生成的酯化水进行分层去除油层,分层去除油层后的酯化水通入反应釜作为共沸剂。

4. 根据权利要求 1 所述的偏苯三甲酸三异壬酯的制备方法,其特征为:所述步骤八中,过滤前将成品总质量 0.08% ~ 0.2% 的硅藻土加入反应釜内充分搅拌。

## 偏苯三甲酸三异壬酯的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种增塑剂的制备方法,特别涉及一种偏苯三甲酸三异壬酯的制备方法。

### 背景技术

[0002] 偏苯三酸酯的挥发性、耐抽出性和耐迁移性均具有类似聚酯增塑剂的优点,同时,它的相容性、加工性和低温性能等又类似于单体邻苯二甲酸酯,所以它兼具单体增塑剂和聚合增塑剂两者的优点,其作为耐热、耐久性增塑剂被广泛应用,目前主要应用于 105℃ 级电缆料中,而作为偏苯三酸酯的代表偏苯三酸三辛酯 (TOTM) 在某些领域特别是 UL62 或 UL1581 所要求的具备老化特性和耐热性的电线电缆制品中是无法满足要求的,而偏苯三甲酸三异壬酯 (TINTM) 相对于偏苯三酸三辛酯 (TOTM) 具有如下特点:

[0003] 1. 偏苯三甲酸三异壬酯 (TINTM) 与偏苯三酸三辛酯 (TOTM) 的加工条件相似,可作为主增塑剂使用;

[0004] 2. 偏苯三甲酸三异壬酯 (TINTM) 的分子量比偏苯三酸三辛酯 (TOTM) 大,挥发速度低于偏苯三酸三辛酯 (TOTM);

[0005] 3. 偏苯三甲酸三异壬酯 (TINTM) 的耐热性及老化性能好于偏苯三酸三辛酯 (TOTM);

[0006] 因此偏苯三甲酸三异壬酯 (TINTM) 更为适合用于要求具备抗老化特性和耐热性的电线电缆制品中,然而目前偏苯三甲酸三异壬酯 (TINTM) 的生产中能源消耗较大,反应产生大量污水,环境污染严重。

### 发明内容

[0007] 为了弥补以上不足,本发明提供了一种偏苯三甲酸三异壬酯的制备方法,其方法简单,操作方便,节约能源,环境污染小。

[0008] 本发明为了解决其技术问题所采用的技术方案是:一种偏苯三甲酸三异壬酯的制备方法,其制备方法如下:

[0009] 步骤一:将偏苯三甲酸酐与异壬醇按 1 : 3.5mol ~ 1 : 4.5mol 的比例形成的物料,及按偏苯三甲酸酐重量的 0.1% ~ 0.3% 的活性炭加入反应釜内,搅拌升温,在反应过程中就进行脱色,减去脱色步骤所带来的能源浪费,

[0010] 步骤二:混合物继续升温到 185℃ ~ 195℃ 时,加入偏苯三甲酸酐重量的 0.05% ~ 0.2% 的钛酸四丁酯与钛酸四异丙酯的混合物作为催化剂,钛酸四丁酯与钛酸四异丙酯的质量比例为:1 : 1 ~ 1 : 4;

[0011] 步骤三:继续升温反应,当温升达到 185℃ ~ 245℃ 时,反应 3 ~ 4 小时,使釜内充分彻底反应,反应物酸值控制在 0.50mgKOH/g 以下;

[0012] 步骤四:负压脱醇至视镜内无回流;

[0013] 步骤五:配制质量百分比浓度为 10% ~ 15% 的氢氧化钠溶液,使物料的酸值控制

在 0.07mgKOH/g 以下；

[0014] 步骤六：将水通入反应釜作为共沸剂进行脱醇精制；

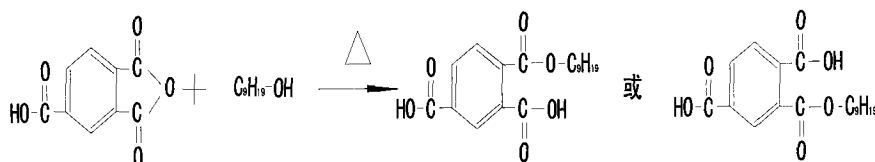
[0015] 步骤七：降温到 150℃，加入成品总质量 0.07%~0.2% 的烘干后的活性白土到反应釜内混合均匀；

[0016] 步骤八：过滤土过滤得偏苯三甲酸三异壬酯。

[0017] 本发明化学反应机理如下：

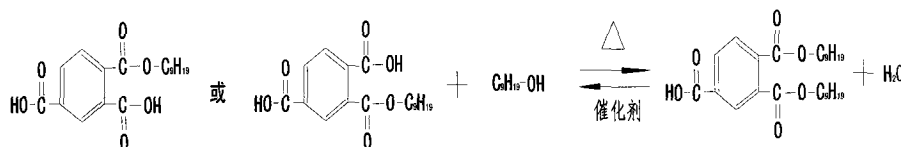
[0018] 第一步：首先一分子偏苯三甲酸酐与一分子异壬醇形成单酯，此反应不需要催化剂，该步化学反应方程式如下：

[0019]



[0020] 第二步：单酯在催化剂作用下与另一个异壬反应生成双酯，该步化学反应方程式如下：

[0021]



[0022] 第三步：双酯在催化剂作用下与另一个异壬反应生成三酯，该步化学反应方程式如下：

[0023]



[0024] 作为本发明的进一步改进，所述步骤五中用反应生成的酯化水和氢氧化钠配制质量百分比浓度为 10%~15% 的氢氧化钠溶液。

[0025] 作为本发明的进一步改进，所述步骤六中将应生成的酯化水进行分层去除油层，分层去除油层后的酯化水通入反应釜作为共沸剂。

[0026] 用酯化水作为汽提水，利用反应物料自身的温度来使水变成蒸汽，节省把水变成蒸汽的能源，同时避免了因汽提精制工艺带来的废水量的增加，还节省了水的用量。

[0027] 作为本发明的进一步改进，所述步骤八中，过滤前将成品总质量 0.08%~0.2% 的硅藻土加入反应釜内充分搅拌，这样过滤速度快，节省过滤时间。

[0028] 本发明的有益技术效果是：本发明采用无硫酸催化合成工艺，不用传统的硫酸催化，而用钛酸酯作为催化剂，无污染，产品质量好，过量的醇可重复利用；本发明采用无溶剂带水法，利用过量醇与水的氢键作用快速地形成二元共沸物将生成水脱离反应系统；本发明把脱色步骤与反应步骤合并，省去脱色步骤，缩短工艺时间提高效率，降低能耗；本发明通过用氢氧化钠代替碳酸钠作为碱来中和半成品，活性白土来调节体积电阻系数，成品体

积电阻系数调节和操作方便;本发明用反应生成的酯化水作为中和用水及汽提水,减少了用蒸汽汽提而增加的废水量,利用反应体系自身的温度使进入的酯化水瞬间汽化作为汽提水降低使水变为蒸汽而导致的热能耗用。

### 具体实施方式

[0029] 实施例一:在  $16\text{m}^3$  的不锈钢反应釜内投入偏苯三甲酸酐 3000Kg, 异壬醇 7875Kg(投料比例为 1 : 3.5mol), 活性炭 4.5Kg, 搅拌升温, 混合物升温到  $185^\circ\text{C}$  时, 加入质量比例为 1 : 1 的钛酸四丁酯与钛酸四异丙酯混合催化剂 3Kg, 继续在  $185^\circ\text{C} \sim 240^\circ\text{C}$  反应 4 小时, 负压脱醇, 加入质量百分比浓度为 10% 的氢氧化钠溶液进行中和, 使混合物酸性值达到  $0.07\text{mgKOH/g}$  以下, 酯化水经分层去除油层处理, 将处理后的酯化水作为共沸剂通入反应釜脱醇精制, 反应物降温到  $150^\circ\text{C}$ , 加入 10Kg 烘干后的活性白土及 20Kg 硅藻土搅拌 30 分钟, 过滤得成品。

[0030] 实例例二:在  $16\text{m}^3$  的不锈钢反应釜内投入偏苯三甲酸酐 3000Kg, 异壬醇 9000Kg(投料比例为 1 : 4.0mol), 活性炭 4.5Kg, 搅拌升温, 混合物升温到  $190^\circ\text{C}$  时, 加入质量比例为 1 : 2.5 的钛酸四丁酯与钛酸四异丙酯混合催化剂 4Kg, 继续在  $190^\circ\text{C} \sim 240^\circ\text{C}$  反应 3.5 小时, 负压脱醇, 用质量百分比浓度为 10% 的氢氧化钠溶液进行中和, 使混合物酸性值达到  $0.07\text{mgKOH/g}$  以下, 酯化水经分层去除油层处理, 将处理后的酯化水作为共沸剂通入反应釜脱醇精制, 降温到  $150^\circ\text{C}$ , 加入 10Kg 烘干后的活性白土及 20Kg 硅藻土搅拌 30 分钟, 过滤得成品。

[0031] 实例例三:在  $16\text{m}^3$  的不锈钢反应釜内投入偏苯三甲酸酐 3000Kg, 异壬醇 10125Kg(投料比例为 1 : 4.5mol), 活性炭 4.5Kg, 搅拌升温, 混合物升温到  $195^\circ\text{C}$  时, 加入质量比例为 1 : 4 的钛酸四丁酯与钛酸四异丙酯混合催化剂 5Kg, 继续在  $195^\circ\text{C} \sim 240^\circ\text{C}$  反应 3.0 小时, 负压脱醇, 用质量百分比浓度为 10% 的氢氧化钠溶液进行中和, 使混合物酸性值达到  $0.07\text{mgKOH/g}$  以下, 酯化水经分层去除油层处理, 将处理后的酯化水作为共沸剂通入反应釜脱醇精制, 降温到  $150^\circ\text{C}$ , 加入 10Kg 烘干后的活性白土及 20Kg 硅藻土搅拌 30 分钟, 过滤得成品。