



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98106654.2

[43]公开日 1998年10月28日

[11] 公开号 CN 1197097A

[22]申请日 98.4.17

[30]优先权

[32]97.4.18 [33]FI[31]971663

[71]申请人 阿里佐纳化学公司

地址 芬兰奥卢

[72]发明人 M·K·卡尔沃

[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
代理人 王 杰

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 气味水平低的妥尔油松香酯的制备方法

[57]摘要

本发明涉及一种制备具有低气味水平的妥尔油松香酯的方法，该方法包括酯化步骤，其中利用多元醇酯化妥尔油松香以便形成含有妥尔油松香酯的产物，对该产品进行蒸发，从产物中除去气味成分和其它挥发性成分，所述蒸发在短路蒸发器中进行，该蒸发器具有蒸发表面且在该表面附近有一冷凝器，待去除的蒸发成分在冷凝器上冷凝，由此从蒸发器中回收具有低气味水平的妥尔油松香酯。

权 利 要 求 书

1. 一种制备具有低气味水平的妥尔油松香酯的方法，该方法包括酯化步骤，其中利用多元醇酯化妥尔油松香形成含有妥尔油松香酯的产物，其特征在于将由酯化得到的产品进行蒸发，从产物中除去气味成分和其它挥发性成分，所述蒸发在短路蒸发器中进行，该蒸发器具有蒸发表面且在该表面附近有一冷凝器，待去除的蒸发成分在冷凝器上冷凝，由此从蒸发器中回收具有低气味水平的妥尔油松香酯。
2. 根据权利要求1的方法，其特征在于在蒸发器中使用的压力范围为大约0.1-20mbar，优选大约0.2-4mbar，且蒸发表面的温度范围为大约150-280℃，优选大约220-260℃。
3. 根据权利要求1或2的方法，其特征在于酯化的松香为妥尔油松香或通过本身公知的方法改进的妥尔油松香。
4. 根据权利要求3的方法，其特征在于松香的软化点为大约55-75℃，优选大约65-70℃。
5. 根据上述权利要求中任一项的方法，其特征在于用于酯化的多元醇为甘油或季戊四醇。
6. 根据上述权利要求中任一项的方法，其特征在于用于酯化反应的多元醇与松香的比例为大约0.9-1.1:1，在酯化过程中产物酸值降至大约35-15的水平，优选大约28-20。
7. 根据上述权利要求中任一项的方法，其特征在于在蒸发步骤中从产物中分离出大约5-20%重量主要由中性物、脂肪酸和松香的混合物组成的物质。

8. 根据上述权利要求中任一项的方法, 其特征在于由蒸发得到的妥尔油松香酯的酸值为大约 0.2-10, 优选大约 2-6。

说 明 书

气味水平低的妥尔油松香酯的制备方法

本发明涉及制备适用于所需应用领域的气味水平低的妥尔油松香酯的方法。

妥尔油是以脂肪酸盐形式，作为硫酸盐纸浆法的副产物得到的；所述妥尔油在蒸馏之前由硫酸酸化。在蒸馏过程中，沥青、松香和脂肪酸作为主要馏分被分离出来。所述松香主要含有二萜结构的三环 C_{20} 一元羧酸，其在妥尔油松香中的比例通常在85-95%数量级；其余部分由脂肪酸和中性物组成，它们是各种类型的酸酐、酚、甾醇、二萜醇或醛。作为硫酸盐法的结果，妥尔油松香也可以含有少量的各种有机硫化合物（总硫量大约为1000ppm），这被认为会使得妥尔油松香具有典型的、有些令人不快的气味，显然有别于如松香的气味。

上述松香的一种应用是将其进一步精炼成赋予粘合剂以粘性的添加剂。这些粘合剂松香最常见地为聚合松香或松香酯，可通过多元醇如季戊四醇、甘油或二醇与松香酸反应得到。典型地，松香酯的制备是在熔融状态和很高温度的（250-300℃）下以间歇法进行的。为了加速反应，一般可使用催化剂；为了实现充分完全的酯化反应一般需要相对于化学计量过量约15-20%的多元醇（McSweeney, E. E.; Arlt, H. G., Jr.; Russell, J., 编辑, Tall Oil and its Uses - II, Pulp Chemical Association, Inc., New York (1987)）。反应过程是通过确定酸值而进行的；对于松香，其酸值范围典型地为160-180 mg KOH/g 数量级，而对于作为最终产物的松香酯，其酸值范围为5-15 mg KOH/g。工业生产规模的反应时间典型地为20-30小时，其中包括数小时的水蒸气汽提时间，所述汽提通常是在最后步骤进行的。在以水蒸气蒸馏的方法中，汽提的目的在于从反应产物中去除任何中性物以及特别是存在于松香中的有气味的成分。这还可导致产物软化点上升，正是所需的性能。但是，与水蒸气一起进行汽提无法像就松香酯的用途而论所需要的那样完全去除中性物和有气味的成分。近几年来，在进行妥尔油松香酯与由松香制得的相应的酯或与为了相同的用途而销售的烃

类树脂比较时，这种产品性能确实已变成了一个非常显著的质量判据。松香酯的典型气味是由松节油残余物得来的，所述类型松香含有比妥尔油松香更大的气味。另一方面，在松香的处理过程中没有使用含硫化学品，因此在其中不形成产生令人不快的气味的相应有机硫化合物。特别地，松香酯的所需用途包括用于保健品和食品包装品的热熔粘合剂，以及包括作为口香糖混合物粘合剂的松香甘油酯的用途。

气味水平与产品中挥发性有机化合物的浓度（VOC）有关；VOC是一可由与气味强度比较的测定结果表示的量，所述VOC只能够主观测定。因此，下文表示了与相应的常规产品比较，由本发明方法制得的松香酯中的VOC浓度的降低。

松香的酯化已被公认为是一种化学反应，数十年来，出现了大量与其相关的出版物和专利。但是，目的在于改进方法及产品质量的新发明仍在不断地产生；特别地，过去的10-15年授权了大量目的在于改善松香酯颜色的专利。作为典型的实例，对于一般公开的改进产品性能的酯化反应和各种催化剂及其它添加剂，人们可提及如美国专利3 780 013、4 548 746、4 659 514和4 962 186及其引作参考的专利文献。我们还没有发现从松香酯中去除气味成分的出版物，但可以有理由引用英国专利1 296 480，该专利公开了一种降低妥尔油松香颜色和气味成分的方法。在该方法中，为了将颜色和气味成分转变成重馏分，首先将松香在240-280℃温度下进行2-8小时的热处理，然后将热处理过的松香进行再蒸馏，从而以馏出液形式回收具有较浅颜色和气味水平低的松香，并以蒸馏残渣的形式回收所述重馏分。作为技术选择，当考虑到所获得的松香的进一步精炼时，反应器中的独立加热步骤和再蒸馏进行得非常缓慢，且成本昂贵。

本发明涉及制备气味水平低的妥尔油松香酯的方法，该方法包括酯化步骤，其中利用多元醇酯化妥尔油松香以便形成含有妥尔油松香酯的产物，所述方法的特征在于将由酯化得到的产品进行蒸发，从产品中除去气味成分和其它挥发性成分，所述蒸发在短路蒸发器中进行，该蒸发器具有蒸发表面且在其附近有一冷凝器，被去除的蒸发成分在冷凝器上冷凝，由此从蒸发器中回收具有低气味水平的妥尔油松香酯。

本发明用于制备松香酯的方法一般适用于松香酯，特别适用于环球软

化点 (ASTM E28-92) 高于 70 °C 的松香酯。用于制备具有所述软化点范围的松香酯的最常用的多元醇包括甘油和季戊四醇。所使用的起始松香可以是软化点范围大约为 55-75 °C 的妥尔油松香, 但优选软化点范围为大约 65-70 °C。比常规松香级别低的松香 (即软化点更低的松香) 也可用作起始松香。以各种方法改进的松香也是适宜的起始物质。已知的松香改性方法包括松香与通过 Diels-Alder 机理反应的化学物质完成二聚和强化作用, 最常用的化学物质为富马酸和马来酸酐。

酯化反应优选在催化剂存在下进行, 适宜的催化剂包括常用的酯化反应的催化剂, 如对甲苯磺酸、aliphosphorous acid, 或某些市购特殊催化剂, 如 Irganox 1425 或 Irganox B551 (制造商为 Ciba-Geigy)。在化学上 Irganox 1425 为双 [一乙基 (3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基) 膦酸] 钙, Irganox B551 为前者与 Irganox 415 (4, 4'-硫代双 [2-(1, 1-二甲基乙基)-5-甲基苯酚]) 的 1:1 混合物。当然为了提高热稳定性, 也可向产物中加入其它常用的添加剂, 如抗氧化剂。

根据一个优选的实施方案, 多元醇的量基本上与松香相当, 此时的多元醇与松香的比例优选为大约 0.9-1.1:1。这与常规酯化反应相比存在明显差异, 其中典型地使用过量 15-20% 的多元醇。

根据本发明, 所述酯化反应是以公知的方式进行的, 直至酸值降至大约 15-35 的水平, 优选大约 20-28 的范围。在工业规模的生产设备中, 酯化至酸值为 5-10 的反应将在比常规酯化反应短得相当多的时间内完成, 大约 13-17 小时; 这是由于仅在酸值达到 30-25 之后, 反应进程将会显著地减慢。

制备方法的下一步骤是在所谓的短路蒸发器中处理酯化产物, 其中将松香酯送入安装有特殊转子的圆筒柱中, 将进料液体在圆筒体内表面上散布成一层薄膜。通过抽吸, 在蒸发器中产生适宜的真空, 大约 0.1-20mbar, 最优选大约 0.2-4mbar, 由此蒸发由妥尔油松香衍生、存在于松香酯中的中性物质和脂肪酸及未反应的松香。蒸发表面的温度典型地为大约 150-280 °C, 最优选大约 220-260 °C。挥发性成分的冷凝发生在位于圆筒中部的指形冷冻器上; 这是一个分别冷却的馏出物冷凝器。由于蒸发表面与冷凝器表面之间的距离大大小于使用基于外侧冷凝器的常规设备时的情形, 所以

这种类型的蒸发设备具有迅速冷凝馏出成分的优点。本发明所描述的设备能够获得良好的真空水平，这是达到所需蒸发要求的先决条件。通过分开的连接管线，可从短路蒸发器中获得馏出物流和实际产物。在蒸发器中处理得到的松香酯是非常典型的，其酸值降至大约 0.2-10 的水平，最优选降至大约 2-6 的范围，这低于以常规方式制得的松香酯的典型地为 8-15 的酸值。与此同时，其软化点上升到高于在含水蒸气的反应器中以常规方式汽提酯的水平。如果酸值降至大约 0.5-3 的水平，则季戊四醇酯的软化点可升至大约 103-108 °C 的水平；相应地，如果酸值为大约 4-6 的数量级，其软化点将升至大约 98-102 °C。在短路蒸发器中进行处理几乎不会使松香酯褪色，这也是热熔粘合剂产品的重要性能。当然，馏出物的组成也依据所选择的蒸发条件（蒸发表面的真空和温度，以及进料量）而有所不同，但中性成分的比例典型地为 30-50% 数量级，其余由脂肪酸和未反应的松香组成。馏出物的量典型地大约为进料量的 5-20%（重量）。产物中气味降低及其低 VOC 含量是由于在短路蒸发中分离的成分在产物本身中的浓度大大降低的缘故。

借助于下列实施例和比较试验，本发明将得到更详细的描述。除非另外指明，百分比是指重量百分比。

实施例

下文给出了两个利用本发明方法进行松香甘油酯和松香季戊四醇酯的实验室规模制备的实施例。

实施例 1

将软化点为 61 °C、酸值为 172.0 且非皂化成分含量为 7.8% 的 200g 妥尔油松香置入安装有温度计和搅拌器的适宜玻璃烧瓶。在氮气气氛、于大约 180 °C 下熔化松香，向反应器中加入催化剂（0.8g 市购 Irganox B551 (Ciba-Geigy) 催化剂），之后立即逐步加入 18g 甘油。所述反应器安装有回流冷凝器，其中大约 120 度冷凝油在内循环，由此允许在酯化反应中释放出的水离开反应器，同时防止甘油的蒸发。将反应混合物的温度升至 275 °C 并保持 2 小时，甘油酯的酸值降至 20.9，软化点为 69 °C。将产物冷却

至 220 ℃，接着将其送入外罩温度为 240 ℃且压力为 0.2mbar 的短路蒸发器中。进料速率为 200ml/h，转子的旋转速度为 200。分离的馏出物量为 15%，酸值为 108.3，馏出物中的中性成分比例出人意料地高，为 36.3，这表明产物本身中的中性物残渣已降至一个很低的水平。当在蒸发过程中作为产物得到的松香酯的酸值降至 0.8 时，其软化点出人意料地升至 89 ℃。由方法 ASTM D 509-70 测定的起始松香颜色为 XA-X，而产物的颜色为 X-WW，这表明产物在蒸发器中颜色变得稍深。

实施例 2

通过使用前述实施例中的设备，只是该设备中没有回流冷凝器，经向烧瓶中分批加入软化点为 69 ℃且酸值为 177.5 的 200g 松香，制备季戊四醇酯。在 210-240 ℃下，加入作为催化剂的 0.4g Ciba-Geigy 增白剂 Irganox 415 和 0.8g 催化剂 Irganox 1425 及 24g 季戊四醇。在 280 ℃下进行酯化反应 3 小时，酸值降至 18.4，测定的软化点为 92 ℃。进一步地，在实施例 1 描述的条件中进行蒸发制得季戊四醇酯；其酸值为 2.0，软化点为 107 ℃及颜色为 WW-WG。馏出物的收率为 11.5%，酸值为 126.0，非皂化成分的含量为 29.3%。令人惊奇的是，在该实施例中，软化点在蒸发处理过程中增加了 15 ℃且馏出物中的中性物含量很高。

下列实施例揭示了根据本发明方法以实验批量进行季戊四醇酯的工业规模制备。

实施例 3

在氮气气氛下，将 9500kg 的融化松香分批加入到反应器中，所述松香的测定软化点为 65 ℃。在 205-210 ℃温度下，加入 35kg Irganox B551，之后立即逐步加入 1050kg 季戊四醇，在加料过程中温度维持在 195 ℃以上。

在向反应器中通入一些冲洗氮气的同时，温度被平稳地升至 275 ℃。在测定作为时间函数的酸值时进行酯化反应。当酸值降低的速率显著地减慢（降至每小时小于 3 个单元）时，将反应混合物冷却至 255 ℃，将产物泵入短路蒸发器中。从加料至排空反应器的时间为 13 小时。这一反应阶段

的软化点被升至 84 ℃，蒸发前的酯的酸值为 23.9。将酯送入短路蒸发器的速率为 2200kg/h；所述蒸发器的外罩温度为 240 ℃，压力大约为 1mbar。最终产物的收率为蒸发器进料的 85.8%。常规分析如下：酸值为 5.5；软化点为 100 ℃；颜色为 XC-XB。馏出物的酸值为 102。

气味水平的比较试验

为了测定通过使用短路蒸发器制得的酯的气味水平，利用嗅觉试验进行气味测定。所述试验采用了五位气味评审员，它们接受过专门训练。

处理气味试样：将十中抽一的 50g 待试松香酯置于小心消毒过的棕色广口一升玻璃烧瓶中，该烧瓶安装有毛玻璃塞；向松香酯中注入 50ml 蒸馏水。将封口的烧瓶置于沸腾水浴中两小时，之后将烧瓶放在分开的气味实验室中的 60 ℃热板上半小时。

进行试验：试验包括了五种不同的试样，选择的试验者通过利用鼻子吸入暂时打开的试样烧瓶中的气体而进行感觉评定。作为结果，每位试验者按照气味水平增加的顺序摆放试样。利用统计方法计算全部试验结果，将每位试验者的结果与平均值进行比较；如果某个试验者的相关系数低于某一水平，则将该试验者的结果从最终结果中排除。当至少四个试验者的评审结果达到适宜的与平均值相关的值时，则可认为评审员的气味测定结果是可靠的。利用 1 至 5 的数值范围描述测定试样中的气味相对强度，气味水平最低的试样对应于最低的数值，气味水平最高的试样对应于最高的数值。

对于该试验，从由本发明新方法制得的松香酯中选择两种季戊四醇酯（A、B）和一种甘油酯（C），以及作为对照由常规步骤（即酯化反应，最后进行水蒸气汽提）制得的两种甘油酯，其中一种是所谓的粘合剂松香级别的松香（D），另一种为可用于口香糖混合物的食品级松香（E）。下表显示了试验的结果，其中五位试验者都被接受用于最终结果的计算，因此结果可被认为是可靠的。

| 试样 | 松香酯 | 气味水平 (1-5) |
|----|------------|-----------------|
| A | 季戊四醇酯, 新方法 | 1.4 |
| B | 季戊四醇酯, 新方法 | 1.8 |
| C | 甘油酯, 新方法 | 3.4 |
| D | 甘油酯, 粘合剂级 | 3.6 |
| E | 甘油酯, 口香糖级 | 4.8 |

根据该结果, 由本发明方法制得的松香酯的气味水平低于作为对照组的甘油酯的气味水平, 后者选自代表被测性能水平最高的产品。

测定气味水平的另一方法是确定产物中挥发性化合物的量, 即所谓的VOC浓度, 该浓度与能觉察到的气味相关。为了测定这种性能, 我们实验室采用了一种方法, 其中将 20g 待试产物称入一小铝模中, 然后将试样保持在 180 °C 的对流炉上 5 小时。在加热处理之后, 通过称重确定试样质量的减少, 重量损失以百分数表示。由常规方法制得的甘油酯和季戊四醇酯与由蒸发方法制得的松香酯一起进行试验。在对不同试样的研究中测定了下列重量损失:

| 试样 | 松香酯 | 压力损失/ % (5 h/180 °C) |
|----|------------|---------------------------|
| A | 季戊四醇酯, 新方法 | 0.12 |
| B | 季戊四醇酯, 新方法 | 0.17 |
| C | 甘油酯, 新方法 | 0.20 |
| D | 甘油酯, 常规等级 | 1.15 |
| E | 甘油酯, 常规等级 | 1.40 |

由这些压力损失测定结果可清楚地看到, 在由本发明新方法制得的妥尔油松香酯中, 挥发性成分的残渣明显减少。