



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102675767 B

(45) 授权公告日 2015.07.08

(21) 申请号 201110054155.X

李立民等.《木糖醇(C5-9)酸酯的研制及其

(22) 申请日 2011.03.08

应用》.《化学世界》.1995, 第 632-633 页.

(73) 专利权人 保龄宝生物股份有限公司

审查员 杨宇

地址 251200 山东省禹城市高新区东外
环路 1 号保龄宝生物股份有限公司

(72) 发明人 刘宗利 王乃强 栾庆民 李方华
滕慧

(51) Int. Cl.

C08L 27/06(2006.01)

C08K 5/04(2006.01)

C08K 5/103(2006.01)

C08K 5/1545(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1451027 A, 2003.10.22, 全文.

WO 2006133120 A1, 2006.12.14, 全文.

CN 101426845 A, 2009.05.06, 全文.

EP 1264853 A2, 2002.12.11, 实施例 6、14 和
说明书第 [0028] 段.

梁智等.《化学工业中山梨醇的应用》.《化
工中间体》.2002, (第 12 期), 第 24-26 页.

权利要求书1页 说明书2页

(54) 发明名称

一种新型 PVC 增塑剂

(57) 摘要

本法名涉及一种新型 PVC 增塑剂, 具体指利
用赤藓糖醇废母液和硬脂酸作原料, 氢氧化钠做
催化剂, 反应生产的混合酯。该混合酯具有化学性
能稳定, 产品加工性能好, 同时安全环保, 成本低
廉等优势, 完全能作为一种替代苯二甲酸二辛脂
的可降解增塑剂。

1. 一种 PVC 增塑剂, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 将赤藓糖醇生产中产生的废母液与硬脂酸混合, 在混合后的原料中加入 0.5%~1.5% 的氢氧化钠催化剂后, 升温至 100℃~130℃, 并不断搅拌, 使反应物充分混合; 升温至 200~220℃, 并开始抽真空, 排除其中的水分, 控制反应时间为 2~3h, 至酸价小于 3 时停止反应, 即可得 PVC 增塑剂;

(2) 所制得的 PVC 增塑剂, 其外观呈黑色液体, 酸度 ≤ 3mg KOH/g, 羟价 ≤ 7mg KOH/g, 25℃ 的黏度为 200~300cps, 20/20℃ 条件下的比重为 1.4~1.5, 热重损失 ≤ 1%。

2. 如权利要求 1 所述的 PVC 增塑剂, 其特征在于, 所述的赤藓糖醇生产中产生的废母液中含有赤藓糖醇、甘油和少量的葡萄糖, 其含量为赤藓糖醇 40%~50%, 甘油含量 4%~8%, 葡萄糖含量 2%~5%。

一种新型 PVC 增塑剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型 PVC 增塑剂,特别是一种用来塑化合成树脂如 PVC 的增塑剂。

背景技术

[0002] 聚氯乙烯 PVC 树脂是我国重要的塑料生产原料,2009 年产能 1780.5 吨,实产 915.49 万吨。用树脂配合 40%~50% 的增塑剂,才能制成各种塑料制品。目前国内增塑剂产量 150 万吨,95% 是邻苯二甲酸酯二辛酯 DOP 类增塑剂。由于原材料辛醇上涨等因素,DOP 价格华东每吨 13800~14000 元,华南 13500~13700 元,华北 13600~13700 元。增塑剂在 PVC 塑料加工、合成橡胶、涂料、粘合剂、化工合成等许多领域都有广泛的应用。增塑剂中邻苯二甲酸酯类增塑剂用量最大,占据了增塑剂的 50% 以上的市场份额。我国该类增塑剂主要有邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸酯二庚酯 (DBP)、邻苯二甲酸酯二异葵酯 (DIDP) 和邻苯二甲酸酯二异辛酯 (DIOP),这些增塑剂普遍存在成本高且不环保的缺点,同时对人类的健康产生严重的威胁,所以欧盟自 2007 年 1 月开始禁止在儿童玩具和用品中使用 DBP 邻苯二甲酸二丁酯,DOP 邻苯二甲酸酯二辛酯类增塑剂,限制使用 DINP, DIDP, DNOP。美日也相继出台对食品包装及消费品中增塑剂的限制法规。

[0003] 欧盟已批准并成熟应用的可降解增塑剂有柠檬酸三乙酯、三丁酯,乙酸柠檬酸三乙酯,三丁酯及衍生物,他们和 PVC 均有较好的相容性。此外羟基脂肪族所酸酯,如 12-羟基硬脂酸三甘油酯,2-羟基辛酸丁酯,已在农业、园林、食品包装、购物袋、书写材料、垃圾袋、医疗器械、服装等生物降解聚酯制品中得到应用。

[0004] 赤藓糖醇相较于一般糖醇更是一种优良的天然绿色健康糖品,它也是糖醇类产品中唯一的无热量糖醇(热量仅为 0.2~0.4Kcal/g);不吸湿,即使在 90% 的空气湿度下也不会吸湿;高耐受量,正常机体最大耐受量 50g/d;不被突变链球菌利用,抗龋齿及保护肝脏。基于以上特性,赤藓糖醇在高档食品、儿童食品、适合肥胖症人群的食品、医药糖衣及矫味剂、抗 HIV 医药、化工、化妆品、糖尿病人食品药品等行业具有广阔的应用前景。

[0005] 赤藓糖醇的开发与生产,符合国家产业政策要求,是国家食品工业、农产品加工业、高技术产业、产业结构调整重点指导产品以及新兴生物制品,是国家鼓励发展的高科技战略性新兴产业产品。

[0006] 赤藓糖醇生产过程中产生大量的赤藓糖醇废母液,经测量其中所含固形物可达 50%,主要有赤藓糖醇、葡萄糖和甘油。本项目的主要技术原理为:利用赤藓糖醇废母液中所含的甘油、赤藓糖醇、葡萄糖在氢氧化钠的催化作用下,与硬脂酸反应生成的硬脂酸混合酯,以此作为生产聚氯乙烯 PVC 的增塑剂。

发明内容

[0007] 1. 发明目的

[0008] 本发明的目的旨在提供一种新型 PVC 增塑剂,该增塑剂由赤藓糖醇废母液与硬脂酸通过酯化反应生成,完全能作为一种替代苯二甲酸二辛酯的可降解的增塑剂。一方面能

充分利用赤藓糖醇生产中产生的废母液,减少废母液的排放,有利于保护生态环境,另一方面,可以变废为宝,延伸产业链,增加经济效益。

[0009] 2. 技术解决方案

[0010] 作为一种新型 PVC 增塑剂,本产品以赤藓糖醇生产中产生的废母液和硬脂酸为原料,在氢氧化钠为催化剂的作用下制备而成的产物。其中赤藓糖醇废母液中含有赤藓糖醇、甘油和少量的葡萄糖,其含量为赤藓糖醇 40%~50%,甘油含量 4%~8%,葡萄糖含量 2%~5%。氢氧化钠催化剂的用量为 0.5%~1.5%。本发明的增塑剂外观呈黑色液体,酸价 (KOH-mg/g) $\leqslant 3$, 羟价 (KOH-mg/g) $\leqslant 7$, 黏度 (cps, 25°C) 200~300, 比重 (20/20°C) 1.4~1.5, 热重损失 (%) $\leqslant 1$ 。

[0011] 本发明采用如下方法制备:取赤藓糖醇废母液与硬脂酸混合,加入氢氧化钠催化剂,升温至 100°C~130°C,并不断搅拌,使反应物充分混合,然后升温至 200~220°C,并开始抽真空,排除其中的水分,控制反应时间为 2~3h,至酸价小于 3 时停止反应,即可得 PVC 增塑剂。

[0012] 3. 技术效果

[0013] 利用赤藓糖醇废母液和硬脂酸作原料,氢氧化钠做催化剂,通过改进生产工艺,生产的混合酯化学性能稳定,产品加工性能好,同时没有潜在的危险性,安全环保,可以完全替代传统使用的邻苯二甲酸酯类增塑剂。同时充分利用了赤藓糖醇生产中产生的废母液,减少污染物排放,符合循环经济发展的要求,同时延伸了赤藓糖醇生产链,增加了经济效益,又降低了增塑剂的成本。

[0014] 4. 产品竞争力分析

[0015] 本产品由于利用赤藓糖醇生产中的废母液做原料,成本低廉,与其他增塑剂相比,成本低,具有很强的价格优势。

具体实施方式

[0016] 实施例 1

[0017] 取赤藓糖醇废母液 800 克,硬脂酸 407 克,升温至 100~120°C,并不断搅拌,待充分溶解混合后,加入氢氧化钠 12.07 克,升温至 200~220°C,抽真空,排除其中的水分,控制反应时间为 2~3h,至酸价小于 3 时停止反应,即可得 PVC 增塑剂。

[0018] 实施例 2

[0019] 取赤藓糖醇废母液 30 千克,硬脂酸 7.65 千克,升温至 100~120°C,并不断搅拌,待充分溶解混合后,加入氢氧化钠 188 克,升温至 200~220°C,抽真空,排除其中的水分,控制反应时间为 2~3h,至酸价小于 3 时停止反应,即可得 PVC 增塑剂。

[0020] 实施例 3

[0021] 取赤藓糖醇废母液 100 千克,硬脂酸 101.96 千克,升温至 100~120°C,并不断搅拌,待充分溶解混合后,加入氢氧化钠 3.03 千克,升温至 200~220°C,抽真空,排除其中的水分,控制反应时间为 2~3h,至酸价小于 3 时停止反应,即可得 PVC 增塑剂。