(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103710154 A
(43)申请公布日 2014.04.09

(21)申请号 201310710440.1

(22)申请日 2013.12.20

(71)申请人 浙江嘉澳环保科技股份有限公司
地址 314500 浙江省嘉兴市桐乡经济开发区一期工业区崇福大道761号

(72)发明人 沈健 傅俊红

(74)专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司 33224
代理人 胡红娟

(51)Int.Cl.
C11C 3/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种分子改性环氧脂肪酸甘油酯的制备方法及产品

(57)摘要

本发明公开了一种分子改性环氧脂肪酸甘油酯的制备方法，包括：(1)将环氧脂肪酸甘油三酯、脂肪酶和水混合，进行水解反应，得到环氧脂肪酸单甘油酯、二甘油酯、三甘油酯的混合物；(2)利用分子蒸馏将所得混合物分离纯化，得到环氧脂肪酸单甘油酯和二甘油酯；(3)将得到的环氧脂肪酸单甘油酯和二甘油酯进行乙酰化反应或者甲酰化反应，得到分子改性环氧脂肪酸甘油酯。本发明还公开了由上述方法制备得到的产品。本发明采用环氧脂肪酸甘油三酯为原料，使得环氧脂肪酸甘油三酯中酯基部分水解，然后再进行酰基化反应，得到的环氧脂肪酸甘油酯的分子结构中同时含有长链和短链的甘油酯，具有塑化效率高、相容性好、闪点高、且不易迁移的优点。

CN 103710154 A

1. 一种分子改性环氧脂肪酸甘油酯的制备方法，包括：

（1）将环氧脂肪酸甘油三酯、脂肪酶和水混合，进行水解反应，反应温度为 20-80℃，反应时间 6-18 小时，得到环氧脂肪酸单甘油酯、环氧脂肪酸二甘油酯、环氧脂肪酸三甘油酯的混合物；

（2）利用真空下分子蒸馏将步骤（1）所得混合物分离纯化，截取温度为 150-300℃的馏分，得到环氧脂肪酸单甘油酯和环氧脂肪酸二甘油酯的混合物；

（3）将步骤（2）得到的环氧脂肪酸单甘油酯和环氧脂肪酸二甘油酯进行乙酰化反应或者甲酰化反应，后处理，得到分子改性环氧脂肪酸甘油酯。

2. 根据权利要求 1 所述的分子改性环氧脂肪酸甘油酯的制备方法，其特征在于，所述的环氧脂肪酸甘油三酯为环氧大豆油、环氧菜籽油、环氧棉籽油或环氧棕榈油。

3. 根据权利要求 2 所述的分子改性环氧脂肪酸甘油酯的制备方法，其特征在于，所述的脂肪酶为小麦胚芽脂肪酶或猪胰腺脂肪酶。

4. 根据权利要求 3 所述的分子改性环氧脂肪酸甘油酯的制备方法，其特征在于，所述的脂肪酶为小麦胚芽脂肪酶；所述的脂肪酶的加入量为环氧脂肪酸甘油三酯重量的 1%-5%。

5. 根据权利要求 1 所述的分子改性环氧脂肪酸甘油酯的制备方法，其特征在于，所述的环氧脂肪酸甘油三酯与水的重量比为 1:0.2-1.6。

6. 根据权利要求 1 所述的分子改性环氧脂肪酸甘油酯的制备方法，其特征在于，所述的水解反应的反应温度为 20-50℃；所述的水解反应的反应时间为 8-12 小时。

7. 根据权利要求 1 所述的分子改性环氧脂肪酸甘油酯的制备方法，其特征在于，所述的真空下分子蒸馏纯化的条件为：

（1）首先在真空度 100-300Pa，将温度小于 150℃的馏分去掉；

（2）然后截取真空度 10-100Pa，温度 150-300℃的馏分，得到环氧脂肪酸单甘油酯和环氧脂肪酸二甘油酯的混合物。

8. 一种分子改性环氧脂肪酸甘油酯，其特征在于，所述的分子改性环氧脂肪酸甘油酯由权利要求 1 ～ 7 所述的任一制备方法制备得到。

9. 根据权利要求 8 所述的分子改性环氧脂肪酸甘油酯，其特征在于，所述的分子改性环氧脂肪酸甘油酯中，按照重量百分比计算，包括如下组分：

环氧脂肪酸甘油二酯 65%-80%

环氧脂肪酸单甘油酯 20%-35%。

10. 根据权利要求 8 所述的分子改性环氧脂肪酸甘油酯，其特征在于，所述的分子改性环氧脂肪酸甘油酯中，按照重量百分比计算，包括如下组分：

环氧脂肪酸甘油二酯 68.5%-75.1%

环氧脂肪酸单甘油酯 20.1%-28.6%

环氧脂肪酸甘油三酯 2.9%-4.8%。

一种分子改性环氧脂肪酸甘油酯的制备方法及产品

技术领域

[0001] 本发明属于精细化工技术领域，具体是涉及一种分子改性环氧脂肪酸甘油酯的制备方法及产品。

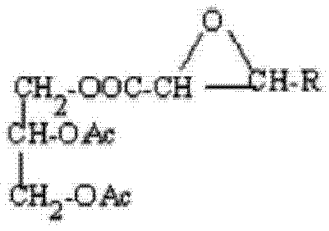
背景技术

[0002] 目前，环氧类增塑剂一般指环氧大豆油、环氧棕榈油、环氧菜籽油、环氧棉籽油等环氧甘油三酯化合物和环氧脂肪酸甲酯及其复合物等。环氧大豆油分子结构中一般是长链甘油三酯，环氧脂肪酸甲酯分子结构中含有长链脂肪酸甲酯。环氧类增塑剂具有环保、使用范围广泛等特点，环氧大豆油具有分子量大、闪点高、热稳定性好、耐迁移性好等优点，但存在塑化效率不高，与 PVC 的相容性不好等缺点；环氧脂肪酸甲酯具有塑化效率高、与 PVC 相容性好、制品手感好等优点，但存在闪点较低，在加工温度较高时产生大量烟气的缺点，限制了环氧脂肪酸甲酯的应用。

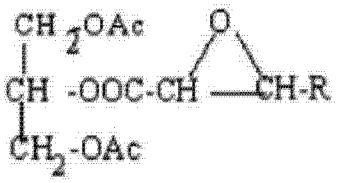
[0003] 使用过程中可以将环氧大豆油和环氧脂肪酸甲酯复合，能起到一定的中和作用，例如公开号为 CN102666696A 的专利文献公开了一种乙酰基化的甘油酯和它们与环氧化的脂肪酸酯的共混物，该文献采用将包含乙酰基化的甘油酯的第一增塑剂和包括环氧化的脂肪酸酯的第二增塑剂混合，制成新的增塑剂，以解决增塑剂的安全性问题。但是，按照上述文献制备增塑剂过程中，需要将乙酰基化的甘油酯与环氧化的脂肪酸酯混合，混合过程中仍存在环氧脂肪酸甲酯挥发的技术问题，仍然不能改变混合物中环氧脂肪酸甲酯在高温下的挥发的安全性技术问题。

[0004] 为进一步解决增塑剂与 PVC 相容性和安全性问题，公开号为 CN102285946A 的专利文献公开了一种二乙酰环氧植物油酸甘油酯，其通式为 (I) 或 (II)，它比环氧大豆油稳定性好，流动性好，分子量低，与塑料 PVC 的相溶性好，是一种新型的性质优良的无毒塑料增塑剂：

[0005]



或



(I) (II)

[0006] 其中，R 为植物油中 20 个碳原子以下的脂肪酸。

[0007] 上述文献还公开了从植物油出发合成二乙酰环氧植物油酸甘油酯的方法，首先用植物油与甘油在催化剂作用下进行酯交换，得到植物油酸单甘油酯，然后再乙酰化合成二乙酰植物油酸甘油酯，最后在甲酸和双氧水的环境中进行环氧化反应，合成得到二乙酰环氧植物油酸甘油酯。该方法在安全性和与 PVC 相容性问题上有了一定的改进。但是，该方

法的选择性不高，且需要另外添加甘油作为原料，增加了制备成本。

发明内容

[0008] 本发明提供了一种分子改性环氧脂肪酸甘油酯的制备方法，该方法采用环氧甘油三酯为原料，采用脂肪酶为催化剂，大大提高了目标产物的选择性，且避免了环氧脂肪酸甲酯易挥发的问题，适于工业化生产。

[0009] 本发明还提供了一种由上述方法制备得到的分子改性环氧脂肪酸甘油酯，该环氧脂肪酸甘油酯的分子结构中同时含有长链和短链的甘油酯，同时兼具长链甘油三酯和环氧脂肪酸甲酯的优点，具有塑化效率高、相容性好、闪点高、且不易迁移的优点。

[0010] 一种分子改性环氧脂肪酸甘油酯的制备方法，包括：

[0011] (1)将环氧脂肪酸甘油三酯、脂肪酶和水混合，进行水解反应，反应温度为20-80℃，反应时间6-18小时，得到环氧脂肪酸单甘油酯、环氧脂肪酸二甘油酯、环氧脂肪酸三甘油酯的混合物；

[0012] (2)利用真空下分子蒸馏将步骤(1)所得混合物分离纯化，真空度100-300Pa，温度小于为150℃得到的馏分去掉，截取真空度10-100Pa、温度150-300℃的馏分，得到环氧脂肪酸单甘油酯和环氧脂肪酸二甘油酯的混合物；

[0013] (3)将步骤(2)得到的环氧脂肪酸单甘油酯和环氧脂肪酸二甘油酯进行乙酰化反应或者甲酰化反应，后处理，得到分子改性环氧脂肪酸甘油酯。

[0014] 本发明使用的环氧脂肪酸甘油三酯可选择常见的市购产品，也可采用利用现有方法将脂肪酸甘油三酯环氧化得到。常见的环氧脂肪酸甘油三酯一般包括环氧大豆油、环氧棕榈油、环氧菜籽油，作为优选，所述的环氧脂肪酸甘油三酯为环氧大豆油。

[0015] 作为优选，所述的脂肪酶可选择小麦胚芽脂肪酶或猪胰腺脂肪酶。作为进一步优选，所述的脂肪酶为小麦胚芽脂肪酶；所述的脂肪酶的加入量为环氧脂肪酸甘油三酯重量的1%-5%。所述的环氧脂肪酸甘油三酯与水的重量比为1:0.2-1.6；作为进一步优选，所述的环氧脂肪酸甘油三酯与水的重量比为1:0.3-0.6。

[0016] 作为优选，所述的水解反应的反应温度为20-50℃；所述的水解反应的反应时间为8-12小时，在该反应温度和反应时间条件下，环氧脂肪酸甘油三酯能够在脂肪酶的作用下，有选择性的生成环氧脂肪酸单甘油酯、环氧脂肪酸二甘油酯。

[0017] 步骤(2)中，采用真空分子蒸馏进行分离时，为进一步提高产品中环氧脂肪酸单甘油酯、环氧脂肪酸二甘油酯的含量，作为优选，截取温度为170-220℃、真空度为20-50Pa的馏分。在该条件下收集的馏分中环氧脂肪酸单甘油酯、环氧脂肪酸二甘油酯的含量一般在95%以上。

[0018] 步骤(3)中，当对得到的环氧脂肪酸单甘油酯和环氧脂肪酸二甘油酯进行乙酰化反应时，乙酰化反应所用的乙酰化试剂可选择冰醋酸、乙酰氯、乙酰酐；乙酰化反应所用的催化剂可选用硫酸、对甲苯磺酸、酸性离子交换树脂。所述的乙酰化试剂按照与步骤(2)得到的产物的摩尔比为1.1-1.8:1的量加入，所述的催化剂的加量为步骤(2)得到的产物的重量的0.1%-1.0%，乙酰化反应的反应温度在60-100℃，进一步优选为60-85℃，乙酰化时间0.5-3小时，反应得到浅黄色油状物乙酰化环氧脂肪酸甘油酯。

[0019] 步骤(3)中，当对得到的环氧脂肪酸单甘油酯和环氧脂肪酸二甘油酯进行甲酰化

反应时，甲酰化反应所用的甲酰化试剂可选择甲酰氯、甲醛、甲酸、甲酸酐、甲酸酯等。甲酰化反应所用的催化剂可选用硫酸、对甲苯磺酸、酸性离子交换树脂，所述的甲酰化试剂按照与步骤（2）的产物的摩尔比为 1.0-2.0:1 的量加入，室温下机械搅拌 20-30 分钟后，在 60-100℃下剧烈回流 2-8 小时。

[0020] 本发明还提供了一种由上述方法制备得到的分子改性环氧脂肪酸甘油酯。

[0021] 作为优选，所述的分子改性环氧脂肪酸甘油酯中，按照重量百分比计算，包括如下组分：

[0022] 环氧脂肪酸甘油二酯 65%-80%

[0023] 环氧脂肪酸单甘油酯 20%-35%。

[0024] 作为优选，所述的分子改性环氧脂肪酸甘油酯中，按照重量百分比计算，包括如下组分：

[0025] 环氧脂肪酸甘油二酯 68.5%-75.1%

[0026] 环氧脂肪酸单甘油酯 20.1%-28.6%

[0027] 环氧脂肪酸甘油三酯 2.9%-4.8%。

[0028] 与现有技术相比，本发明的有益效果体现在：

[0029] 本发明采用环氧脂肪酸甘油三酯为原料，经过酶催化反应，使得环氧脂肪酸甘油三酯中酯基部分水解，得到脂肪酸单甘油酯和二甘油酯，然后将部分水解的产物再进行小分子的酰基化反应，得到的环氧脂肪酸甘油酯的分子结构中同时含有长链和短链的甘油酯，同时兼具长链甘油三酯和环氧脂肪酸甲酯的优点，具有塑化效率高、相容性好、闪点高、且不易迁移的优点。

具体实施方式

[0030] 以下通过实施例更详细的介绍本发明的实施，但本发明并不仅仅局限于这些实施例，这些实施例不以任何方式限制本发明的范围。本发明制备的产品油脂中各类甘油酯的测定采用 HTCGC（高温毛细管气相色谱）法。样品 1 ～ 4 的制备方法具体如下，具体组成由表 1 所示，与环氧大豆油和环氧脂肪酸甲酯的具体性能对比如表 2 所示。

[0031] 实施例部分采用的环氧大豆油购于瑞安市中威油脂有限公司，指标如下：

[0032]

指标名称 \ 产品级别	合格品
色泽，(Pt-Co) 号≤	300
环氧值，% ≥	6.0
碘值，% ≤	8.0
酸值，mgKOH/g ≤	0.60
闪点，℃≥	270
密度，(20℃)/(g/cm3)	0.988-0.998
加热减量，% ≤	0.50

[0033] 实施例 1

[0034] 将 500 克环氧大豆油、10 克小麦胚芽脂肪酶、150 克水加入到三口圆底烧瓶中，在 40℃下反应 8 小时，反应后的混合物进行真空分子蒸馏，首先在真空度 200Pa，将温度小于 150℃的馏分去掉，然后截取 170℃，真空 50Pa 下的馏分，得到环氧脂肪酸单甘油酯和二甘油酯混合物。取 200 克环氧脂肪酸单甘油酯和二甘油酯的混合物，加 1 克硫酸和 18 克冰醋酸 70℃回流 40 分钟，水洗真空脱水，得到乙酰化环氧脂肪酸单甘油酯和二甘油酯 230.34 克，得率 95%。记为样品 1。

[0035] 实施例 2

[0036] 将 500 克环氧大豆油、25 克小麦胚芽脂肪酶、200 克水加入到三口圆底烧瓶中，在 50℃下反应 12 小时，反应后的混合物进行真空分子蒸馏，首先在真空度 250Pa，将温度小于 150℃的馏分去掉，然后截取 220℃，真空 40Pa 下的馏分，得到环氧脂肪酸单甘油酯和二甘油酯混合物。取 200 克环氧脂肪酸单甘油酯和二甘油酯的混合物，加 2 克对甲苯磺酸和 15 克冰醋酸 75℃回流 50 分钟，水洗真空脱水，得到乙酰化环氧脂肪酸单甘油酯和二甘油酯 236.4 克，得率 97.5%。记为样品 2。

[0037] 实施例 3

[0038] 将 500 克环氧大豆油、5 克小麦胚芽脂肪酶、300 克水加入到三口圆底烧瓶中，在 20℃下反应 10 小时，反应后的混合物进行真空分子蒸馏，首先在真空度 180Pa，将温度小于 150℃的馏分去掉，然后截取 180℃，真空 25Pa 下的馏分，得到环氧脂肪酸单甘油酯和二甘油酯混合物。取 200 克环氧脂肪酸单甘油酯和二甘油酯的混合物，加 2 克对甲苯磺酸和 27 克甲酸 60℃回流 180 分钟，水洗真空脱水，得到甲酰化环氧脂肪酸单甘油酯和二甘油酯 214.3 克，得率 97% 记为样品 3。

[0039] 实施例 4

[0040] 将 500 克环氧大豆油、12 克小麦胚芽脂肪酶、220 克水加入到三口圆底烧瓶中，在 45℃下反应 6 小时，反应后的混合物进行真空分子蒸馏，首先在真空度 200Pa，将温度小于 150℃的馏分去掉，然后截取 190℃，真空 20Pa 下的馏分，得到环氧脂肪酸单甘油酯和二甘油酯混合物。取 200 克环氧脂肪酸单甘油酯和二甘油酯的混合物，加 3 克对甲基苯磺酸和 13 克甲酸 85℃回流 120 分钟，水洗真空脱水，得到甲酰化环氧脂肪酸单甘油酯和二甘油酯 217.61 克，得率 98.5%。记为样品 4。

[0041] 利用 HTCGC（高温毛细管气相色谱）法对得到的样品 1- 样品 4 进行测试，结果如表 1 所示：

[0042] 表 1 分子改性环氧脂肪酸甘油酯中甘油酯种类及含量

[0043]

样品	环氧脂肪酸甘油三酯（%）	环氧脂肪酸甘油二酯（%）	环氧脂肪酸单甘油酯（%）
1	3.2	72.6	24.2
2	4.1	69.8	26.1
3	4.8	75.1	20.1
4	2.9	68.5	28.6

[0044] 由表 1 的结果可知，由本发明方法制备得到的环氧脂肪酸甘油酯中主要以环氧脂肪酸甘油二酯和环氧脂肪酸单甘油酯为主，两者的含量在 95% 以上。

[0045] 按照表 2 的配方制作 PVC 试片：在 170-175℃的双棍开炼机上炼制 5 分钟，放置室温下一天后进行性能测试。

[0046] 表 2

[0047]

品名	份数（g）
PVC	100

[0048]

样品	40
液体钙锌稳定剂	3

[0049] 按照 GB/T2411-2008 对得到的 PVC 试片进行邵氏硬度检测，按照水价法测试相容性，按照 GB/T1671-2008 测试闪点，按照 GB/T1660-2008 测试粘度，按照 GB/T1040-2006 拉伸强度测试塑化效率，检测结果如表 3 所示

[0050] 表 3 分子改性环氧脂肪酸甘油酯性能对比

[0051]

样品	与 PVC 相容性*a（水价法）ml	闪点（℃）	粘度（mPa·S）	邵氏 A 硬度	塑化效率*b
环氧大豆油	0.92	300	345.55	80	1.05
环氧甲酯	5.32	170	11.4	40	0.91
1	5.23	268	62.5	52	0.90
2	5.24	257	61.8	51	0.89
3	5.30	271	65.2	49	0.91
4	5.12	263	63.1	50	0.88

[0052] *a 注：该数值越高，说明与 PVC 的相容性更好。

[0053] *b 注：该数值越小，说明塑化效率越好

[0054] 从表 3 可以看出，本发明制备得到的分子改性环氧脂肪酸甘油酯与环氧大豆油相比，大大提高了与 PVC 的相容性，改善了环氧脂肪酸甲酯闪点低，加工时易发烟的状况，制品的粘度适中，制品较环氧大豆油的制品手感柔软，总之，新型分子改性环氧脂肪酸甘油酯兼具了环氧大豆油和环氧脂肪酸甲酯的优点，综合性能良好，是一种新型的环保型增塑剂。