



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106946697 A

(43)申请公布日 2017.07.14

(21)申请号 201710221680.3

(22)申请日 2017.04.06

(71)申请人 珠海市高栏联合新材料有限公司

地址 519000 广东省珠海市南水镇南港西
路596号10栋一楼101-20房

(72)发明人 黄涛 任海澜

(51)Int.Cl.

C07C 67/08(2006.01)

C07C 69/76(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种合成偏苯三酸三辛酯的方法

(57)摘要

本发明公开了一种合成偏苯三酸三辛酯的方法,涉及高分子技术领域,包括氧化反应获得偏苯三甲酸、偏苯三甲酸与辛醇的酯化反应获得偏苯三酸三辛酯以及偏苯三酸三辛酯的萃取提纯共三个工艺过程,本发明以偏三甲苯为原料,在氧化制备偏苯三甲酸阶段不经分离提纯,直接将生成的偏苯三甲酸与辛醇反应,合成偏苯三甲酸三辛酯,一步法合成偏苯三甲酸三辛酯,减少了合成步骤,也避免了使用价格昂贵、腐蚀性强的偏苯三甲酸酐,大幅降低合成偏苯三甲酸三辛酯的成本。

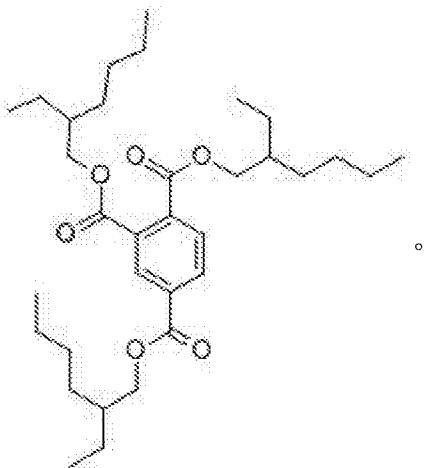
1. 一种合成偏苯三酸三辛酯的方法,其特征在于,包括下述步骤:

(1) 将偏三甲苯、冰醋酸、醋酸钴、溴化钠、无水乙酸钠按摩尔比1:35:0.2:0.1:0.05投入反应釜中,反应3-6小时,并控制反应温度为160-220℃;

(2) 将反应后获得的产物加入到辛醇中继续进行酯化反应2-8小时,并控制反应温度为120-220℃;

(3) 待步骤(2)的反应结束后,反应混合物经有机溶剂萃取,即可获得高纯度的偏苯三酸三辛酯。

2. 根据权利要求1所述的一种合成偏苯三酸三辛酯的方法,其特征在于:所述偏苯三酸三辛酯的化学式如下:



3. 根据权利要求2所述的一种合成偏苯三酸三辛酯的方法,其特征在于:所述步骤(2)中辛醇为正构辛醇和异构辛醇。

4. 根据权利要求1所述的一种合成偏苯三酸三辛酯的方法,其特征在于:所述步骤(1)的反应釜中氧化反应空气流速0.05-0.15m³/h。

5. 根据权利要求4所述的一种合成偏苯三酸三辛酯的方法,其特征在于:所述反应釜中氧化反应空气流速0.08m³/h,反应温度185℃。

6. 根据权利要求1所述的一种合成偏苯三酸三辛酯的方法,其特征在于:所述步骤(2)中酯化反应温度为140-210℃。

7. 根据权利要求1所述的一种合成偏苯三酸三辛酯的方法,其特征在于:所述辛醇与偏三甲苯的摩尔比为3.0:0.1-3.0:1.0。

8. 根据权利要求1所述的一种合成偏苯三酸三辛酯的方法,其特征在于:所述步骤(2)中还加入有钛酸正丁酯、钛酸异丁酯、苯磺酸、甲磺酸以及三氟甲磺酸中的任意一种作为催化剂,催化剂用量与辛醇摩尔比为1.0:30-1.0:10。

一种合成偏苯三酸三辛酯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子技术领域,具体涉及一种合成偏苯三酸三辛酯的方法。

背景技术

[0002] 偏苯三甲酸三辛酯,简称TOTM,又称偏苯三甲酸三(2-乙基己基)酯,由于其低挥发性、良好耐热性、低迁移性和高绝缘性等特点,已被广泛用作聚氯乙烯、聚乙烯共聚物、硝酸纤维素、乙基纤维素等塑料的增塑剂。

[0003] 制造偏苯三甲酸三辛酯的工艺流程为,首先以偏苯三甲酸酐和2-乙基己醇为原料经催化,在硫酸或废硫酸催化剂存在下发生酯化反应,得到粗产物;粗产物经中和、脱醇和脱色得到成品。

[0004] 然而由于偏苯三甲酸酐价格昂贵,同时由于其易升华,导致运输和使用中的种种不便,也导致偏苯三甲酸三辛酯的成本提高。进而增加了用户的使用成本,也限制了这类材料的更广泛的应用。因此,开发低成本合成工艺是偏苯三甲酸三辛酯生产方亟待解决的问题。

[0005] 中国专利申请号为CN201410134707.1公开了一种偏苯三酸三辛酯的生产方法,为通过控制原料偏苯三酸酐的质量,生产过程中采用氮气保护,在完成了二酯化反应且脱去了反应副产的水的条件下加入少量的钛酸酯类催化剂以使酯化反应进行完全,使合成出来的产品不需中和或仅需加少量的中和剂,即可能使产品不需经过活性炭吸附脱色就可在色度、酸值等指标方面达到产品标准对于优等品的要求,从而避免由于活性炭微小颗粒的存在影响色度以及因为大量中和剂的加入、大量的盐残留在产品中而导致产品在下游应用中出现问题。但是该方法工艺复杂,操作步骤繁琐,成本较高。

[0006] 中国专利申请号为CN201210393584.4也公开了一种偏苯三酸三辛酯的催化合成方法,所述方法采用固体氧化物为催化剂,催化效果良好,是一种创新的催化合成新工艺,催化剂可循环使用,且得到的偏苯三酸三辛酯色泽浅,具有高体积电阻率。本发明所述方法采用非酸催化,生产过程中不需要进行中和水洗操作,从而简化了后处理工序,生产过程中无废水排出,是清洁生产工艺,符合国家对化工产业鼓励节能减排的相关产业政策要求。但是该种方法的偏苯三酸三辛酯的转化率不高,合成速度慢,影响力生产进度。

发明内容

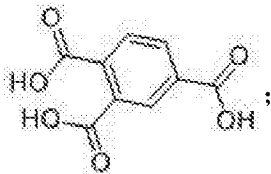
[0007] 本发明所要解决的问题是提供一种方法简单、合成转换率高且操作便捷的偏苯三酸三辛酯的合成方法。

[0008] 为了实现上述目的,本发明采取的技术方案为:所提供的一种合成偏苯三酸三辛酯的方法,包括下述步骤:

(1) 将偏三甲苯、冰醋酸、醋酸钴、溴化钠、无水乙酸钠按摩尔比1:35:0.2:0.1:0.05投入反应釜中,反应3-6小时,并控制反应温度为160-220℃;

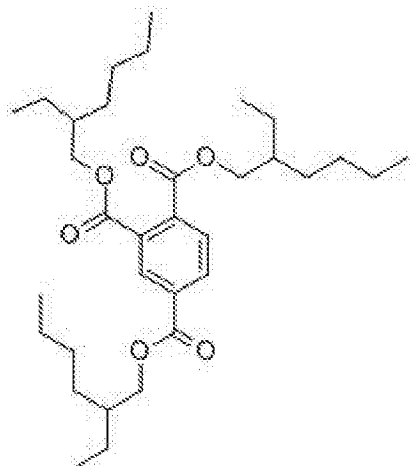
(2) 将反应后获得的产物,即偏苯三甲酸加入到辛醇中继续进行酯化反应2-8小时,并

控制反应温度为120-220℃,所述偏苯三甲酸的化学式为:



(3)待步骤(2)的反应结束后,反应混合物经有机溶剂萃取,即可获得高纯度的偏苯三甲酸三辛酯。

[0009] 进一步地,所述偏苯三甲酸三辛酯的化学式如下:



[0010] 进一步地,所述步骤(2)中辛醇为正构辛醇和异构辛醇。

[0011] 进一步地,所述步骤(1)的反应釜中氧化反应空气流速0.05-0.15m³/h。

[0012] 进一步地,所述反应釜中氧化反应空气流速0.08m³/h,反应温度185℃。

[0013] 进一步地,所述步骤(2)中酯化反应温度为140-210℃。

[0014] 进一步地,所述辛醇与偏三甲苯的摩尔比为3.0:0.1-3.0:1.0。

[0015] 进一步地,所述步骤(2)中还加入有钛酸正丁酯、钛酸异丁酯、苯磺酸、甲磺酸以及三氟甲磺酸中的任意一种作为催化剂,催化剂用量与辛醇摩尔比为1.0:30-1.0:10。

[0016] 本发明的有益效果:

(1)本发明革除了传统合成方法中使用的偏苯三甲酸酐原料,一步法合成偏苯三甲酸三辛酯,减少了合成步骤,也避免了使用价格昂贵、腐蚀性强的偏苯三甲酸酐;反应结束后,反应混合物经有机溶剂萃取,通过简单的分离就可得到较高纯度的偏苯三甲酸三辛酯;

(2)采用本发明可节省合成步骤,大幅降低合成偏苯三甲酸三辛酯的成本;并且在偏三甲苯反应放出的热量可以用作酯化反应,降低酯化反应的能耗,节约能源。

具体实施方式

[0017] 为使本发明实现的技术手段、创作特征、达成目的与功效易于明白了解,下面结合具体实施方式,进一步阐述本发明。

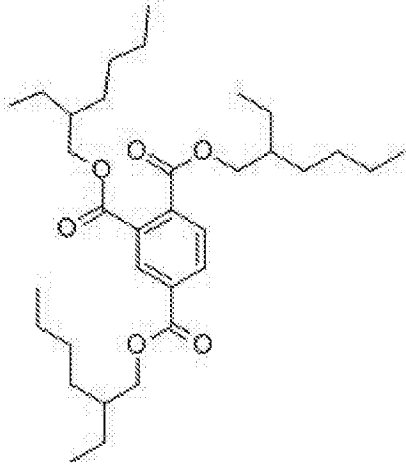
[0018] 实施例1:

一种合成偏苯三甲酸三辛酯的方法,包括下述步骤:

(1)将偏三甲苯、冰醋酸、醋酸钴、溴化钠、无水乙酸钠按摩尔比1:35:0.2:0.1:0.05投入反应釜中,反应5小时,并控制反应温度为185℃,空气流速0.08m³/h;

(2) 将反应后获得的产物加入到辛醇中继续进行酯化反应5小时,并控制反应温度为120℃,所述辛醇为正构辛醇和异构辛醇;

(3) 待步骤(2)的反应结束后,反应混合物经有机溶剂萃取,即可获得高纯度的偏苯三酸三辛酯,所述偏苯三酸三辛酯的化学式如下:



在本实施例中,所述辛醇与偏三甲苯的摩尔比为3.0:0.1。

[0019] 在本实施例中,所述步骤(2)中还加入有钛酸正丁酯作为催化剂,催化剂用量与辛醇摩尔比为1.0:30。

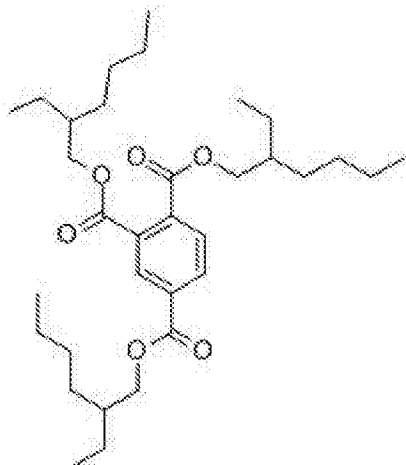
[0020] 实施例2:

一种合成偏苯三酸三辛酯的方法,包括下述步骤:

(1) 将偏三甲苯、冰醋酸、醋酸钴、溴化钠、无水乙酸钠按摩尔比1:35:0.2:0.1:0.05投入反应釜中,反应3小时,并控制反应温度为220℃,空气流速0.15m³/h;

(2) 将反应后获得的产物加入到辛醇中继续进行酯化反应2小时,并控制反应温度为220℃,所述辛醇为正构辛醇和异构辛醇;

(3) 待步骤(2)的反应结束后,反应混合物经有机溶剂萃取,即可获得高纯度的偏苯三酸三辛酯,所述偏苯三酸三辛酯的化学式如下:



在本实施例中,所述辛醇与偏三甲苯的摩尔比为3.0:0.5。

[0021] 在本实施例中,所述步骤(2)中还加入有钛酸异丁酯作为催化剂,催化剂用量与辛醇摩尔比为1.0:20。

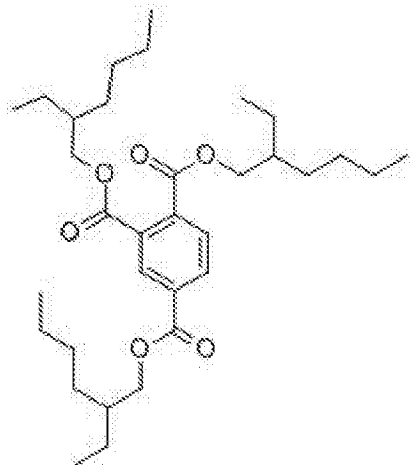
[0022] 实施例3:

一种合成偏苯三酸三辛酯的方法,包括下述步骤:

(1) 将偏三甲苯、冰醋酸、醋酸钴、溴化钠、无水乙酸钠按摩尔比1:35:0.2:0.1:0.05投入反应釜中,反应6小时,并控制反应温度为160℃,空气流速0.05m³/h;

(2) 将反应后获得的产物加入到辛醇中继续进行酯化反应8小时,并控制反应温度为160℃,所述辛醇为正构辛醇和异构辛醇;

(3) 待步骤(2)的反应结束后,反应混合物经有机溶剂萃取,即可获得高纯度的偏苯三酸三辛酯,所述偏苯三酸三辛酯的化学式如下:



在本实施例中,所述辛醇与偏三甲苯的摩尔比为3.0:1.0。

[0023] 在本实施例中,所述步骤(2)中还加入有苯磺酸作为催化剂,催化剂用量与辛醇摩尔比为1.0:10。

[0024] 本发明中还可采用甲磺酸、三氟甲磺酸作为催化剂使用。

[0025] 显然本发明具体实现并不受上述方式的限制,只要采用了本发明的方法构思和技术方案进行的各种非实质性的改进,或未经改进将本发明的构思和技术方案直接应用于其它场合的,均在本发明的保护范围之内。