



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107106933 B

(45)授权公告日 2020.04.14

(21)申请号 201680004771.5

(72)发明人 纳威恩·苏德哈尔萨恩

(22)申请日 2016.01.05

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107106933 A

代理人 胡秋玲 郑霞

(43)申请公布日 2017.08.29

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

B01D 17/00(2006.01)

62/104,302 2015.01.16 US

C07C 67/48(2006.01)

C07C 67/58(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.06.30

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/012103 2016.01.05

CN 1257472 A, 2000.06.21,

CN 102030634 A, 2011.04.27,

US 2010312005 A1, 2010.12.09,

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/114944 EN 2016.07.21

WO 2014072987 A1, 2014.05.15,

US 2010249441 A1, 2010.09.30,

(73)专利权人 阿彻丹尼尔斯米德兰德公司
地址 美国伊利诺斯州

审查员 高秋菊

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

增塑剂的纯化

(57)摘要

增塑剂通过与聚结过滤器接触以进行离子、金属、一元醇和多元醇的去除来纯化。所得的纯化的增塑剂组合物由于其低水平的减少PVC效用的杂质而适用于PVC中。

1. 一种用于纯化环氧化酯增塑剂组合物的方法,包括:
使含有至少一种选自由金属离子、一元醇和多元醇组成的组的杂质的增塑剂组合物与聚结过滤器接触以进行相分离成富含杂质的相和纯化的增塑剂流出物相;
其中在该纯化的增塑剂流出物相中至少一种杂质的含量减少。
2. 如权利要求1所述的方法,进一步包括回收该纯化的增塑剂流出物相。
3. 如权利要求1或权利要求2所述的方法,其中该纯化的增塑剂流出物相的特征在于40ppm或更少的至少一种选自下组的金属离子的含量,该组由以下各项组成:钠、铁、钙、磷、锌、硼、钼和铝。
4. 如权利要求1所述的方法,其中该纯化的增塑剂流出物相的特征在于10ppm或更少的至少一种选自下组的金属离子的含量,该组由以下各项组成:钠、铁、钙、磷、锌、硼、钼和铝。
5. 如权利要求1所述的方法,其中该纯化的增塑剂流出物相的特征在于将至少一种金属离子含量减少至低于ICP光谱仪的检测限,其中在与该聚结过滤器接触之前该增塑剂的金属离子含量高于该ICP光谱仪的检测限。
6. 如权利要求1所述的方法,其中该纯化的增塑剂流出物相的特征在于至少一种一元醇的含量的减少。
7. 如权利要求6所述的方法,其中该纯化的增塑剂流出物相的特征在于两种或更多种一元醇的含量总和的减少,其中该一元醇的含量总和的减少是30%或更多。
8. 如权利要求6所述的方法,其中该纯化的增塑剂流出物相的特征在于一元醇的含量总和的减少,其中两种或更多种一元醇的含量总和的减少是60%或更多。
9. 如权利要求6所述的方法,其中该纯化的增塑剂流出物相的特征在于小于0.5%的一元醇的含量总和。
10. 如权利要求6所述的方法,其中该一元醇包括至少一个选自下组的成员,该组由以下各项组成:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、烯丙醇、异丁醇、异戊醇、正戊醇、异戊醇-2-乙基己醇、烷氧基烷醇、甲氧基丙醇、乙氧基丙醇、丙氧基丙醇、异丙氧基丙醇、3-甲氧基-2-甲基丙醇、苄基和四氢糠醇。
11. 如权利要求1所述的方法,其中该纯化的增塑剂流出物相的特征在于多元醇的含量总和的减少。
12. 如权利要求11所述的方法,其中该多元醇的含量总和的减少是20%或更多。
13. 如权利要求11所述的方法,其中该多元醇的含量总和的减少是40%或更多。
14. 如权利要求11所述的方法,其中该纯化的增塑剂流出物相的特征在于小于0.25%的多元醇的含量总和。
15. 如权利要求11所述的方法,其中该多元醇包括至少一个选自下组的成员,该组由以下各项组成:具有2个或更多个游离羟基的直链或支链多羟基化烷烃、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、丁二醇、丙三醇、1,2,4-三羟基丁烷、季戊四醇、木糖醇、核糖醇、山梨糖醇、甘露醇、半乳糖醇、异己糖醇、异山梨醇、脱水山梨糖醇、二丙三醇和聚丙三醇。
16. 如权利要求1所述的方法,其中使该含有至少一种杂质的增塑剂组合物与聚结过滤器接触以进行相分离是没有附加的加热而进行的。
17. 如权利要求1所述的方法,其中使该含有至少一种杂质的增塑剂组合物与聚结过滤器接触以进行相分离是在环境温度下进行的。

18. 一种组合物, 包含根据权利要求1-17中任一项所述的方法纯化的至少一种纯化的增塑剂流出物相。

增塑剂的纯化

[0001] 本申请要求于2015年1月16日提交的美国临时专利申请号62/104,302的优先权。

[0002] 发明背景

[0003] 本发明总体上涉及用于纯化增塑剂组合物的方法。更确切地说,本发明涉及用于纯化环氧化酯增塑剂的方法。

[0004] 此类环氧化脂肪酸酯作为用于不同增塑聚合物组合物和最终用途(包括用于醇酸树脂、氨基树脂、环氧树脂(通常酚类材料)、酚醛树脂、聚苯乙烯、聚氨酯、聚(乙烯醇)以及不饱和聚酯)的基于可再生来源的或可再生来源衍生的增塑剂来使用近来已引起相当大的兴趣。具体地说,此类材料已经在聚卤乙烯组合物的使用中得以研究。

[0005] 聚氯乙烯(PVC),最常见的卤乙烯聚合物,以硬质的、基本上未增塑的形式并且以增塑的PVC形式找到了商业应用。硬质PVC(本发明未涉及)被用于管道系统、管道以及其中需要高的化学耐受性,但不需要柔性或可挠性的类似物。另一方面,除了用作皮革代用品并且作为用于软体家具的布罩,汽车座椅和其他物品之外,增塑PVC在薄膜、薄片、线和线缆覆盖物、模制品、传送带、玩具和软管中找到了应用。

[0006] 广义地说,增塑剂是与聚合物如聚氯乙烯(下文中,PVC)组合以赋予该聚合物柔性、可伸展性和可加工性或这些属性的一些组合(如特定最终用途所需要的)的材料。1951年,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)将普遍接受的增塑剂定义发展为被结合在材料(通常塑料或弹性体)中以增加其柔性、可加工性或膨胀性的物质或材料。经常地,使用主增塑剂和辅增塑剂的组合,其中这些辅增塑剂本身不起作用以赋予该PVC这些所希望的属性,但用于改进这种或这些主增塑剂的有效性并且任选地为这些材料被结合到其中的PVC组合物提供其他特征。

[0007] 历史上,大部分主PVC增塑剂已经是石油衍生的邻苯二甲酸酯和苯甲酸酯化合物,邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸二异壬酯是值得注意的实例。然而,此类石油衍生的增塑剂的生产和使用经常是昂贵的(因为石油的定价和利用率上的波动),并且是越来越可能保持这种状况,因为石油储量减少了并且确保新的供应被证明为更昂贵和困难。此外,某些石油衍生的邻苯二甲酸酯增塑剂由于它们破坏人类内分泌活性的潜在性已引起了担忧,并且在多个国家已经建立起法规控制以解决这些担忧。

[0008] 未改性的可再生来源衍生的油如三酰甘油酯油大体上与PVC树脂是不可兼容的,但可再生来源衍生的油的某些改性的衍生物(如环氧化大豆油(ESO))与PVC树脂是可兼容的并且已经被积极研究作为基于石油的增塑剂的一种成本更低的、可再生来源衍生的替代物来使用,同时作为主增塑剂和辅增塑剂来使用。从可再生来源,如可再生来源衍生的动物、藻类、微生物或植物(包括蔬菜)的油开发有用的增塑剂的兴趣也从以下的期望中部分得以发展:此类材料将不太可能对与在其组成中要求增塑剂的产品相接触的人造成生理干扰或其他损伤。近年来,其结果是,在文献和市场中已经引入了多种不同的基于可再生来源的PVC增塑剂。增塑剂化合物可以单独使用或以各种混合物使用,包括本领域已知的许多其他增塑剂,如二羧酸、柠檬酸的酯,以及芳香族二羧酸的酯(例如,邻苯二甲酸酯)。特别有用的是包含由具有用于增塑PVC的高度环氧化的环氧化甘油三酯制备的增塑剂化合物的混合

物。此类环氧化甘油三酯可以典型地通过环氧化大豆油和环氧化亚麻籽油例示,而其他环氧化的可再生来源衍生的油也是有用的。在此类配制品中,环氧化脂肪酸片段通过充当酸性聚合物分解产物的清除剂提供了所希望的稳定作用。增塑剂化合物对制成各种工业物品和消费物品是有用的,这些物品包括地板材料、用于建筑物的外部和内部的壁板元件、窗框、柔性管和刚性管、管道系统、增强软管、人造革、消费物品的包装、内部和外部汽车零件、电子设备箱、各种单层膜和多层膜、乙烯基办公用品、增塑溶胶等。

[0009] 本发明的纯化的环氧化酯增塑剂可以通过酯基转移或酯交换以及根据本发明的纯化方法来制成,用于随后用作各种各样的聚合物(包括卤化聚合物、酸官能化聚合物、酸酐官能化聚合物、和丁腈橡胶)中的主增塑剂或辅增塑剂。一种示例性卤化聚合物是PVC聚合物,其中如在此使用的“PVC”或“聚氯乙烯”被理解为覆盖氯乙烯与典型地最高达20%的共聚单体(如醋酸乙烯酯、丙烯、乙烯、马来酸二乙酯、富马酸二甲酯和其他烯键式不饱和共聚单体)的均聚物和共聚物的范围。其他卤化聚合物的实例包括:聚卤乙烯聚合物、氯化的聚烯烃类和氯化橡胶。适合的酸官能化的聚合物包括需要增塑作用以便减少玻璃化转变或者改进韧性的丙烯酸官能化的聚合物,以及丙烯酸聚合物和其他聚合物。

[0010] 当用作主增塑剂时,该纯化的环氧化脂肪酸酯可以优选占按聚合物组合物的重量计的至少百分之20,更优选将占按聚合物组合物的重量计的至少百分之30,并且最优选将占按聚合物组合物重量计的至少百分之50。合适的组合物可以包含增塑溶胶。

[0011] 可以配制所得增塑聚合物组合物,应注意,以常规方式在所有其他方面中,除了本发明的纯化的环氧化酯之外,包括结合各种种类的添加剂。当该纯化的环氧化酯在优选实施例中用作主/辅增塑剂体系的主增塑剂时,例如,可以添加基于可再生地辅增塑剂和热稳定剂如环氧化大豆油,或者可以将作为紫外吸收剂、填料、抗氧化剂、抗静电剂、防雾剂、颜料、染料、交联助剂等等的用于改进热稳定性、润滑性或耐气候性中的一种或多种特性的其他辅增塑剂(包括基于石油的增塑剂)或其他添加剂结合到这些组合物中。本发明的纯化的环氧化酯还可以在有些实施例中与其他主增塑剂如酞酸二辛酯、其他邻苯二甲酸酯、柠檬酸酯、苯甲酸酯、偏苯三酸酯、以及其他脂肪二酯组合来使用,不过优选地本发明的增塑的聚合物组合物将不包括任何添加的邻苯二甲酸酯并且将实质上包括仅基于可再生地或基于生物的增塑剂。

[0012] 根据本发明待纯化的环氧化酯增塑剂通过已知路径合成。例如,在2014年4月24日作为美国专利申请公开号2014/0113999公开的“Reduced Color Epoxidized Esters from Epoxidized Natural Fats and Oils[来自环氧化天然脂肪和油的减少颜色的环氧化酯]”的共同转让的共同未决的美国专利申请序列号14/125,602中,其内容以其全文通过引用结合在此,减少颜色的环氧化脂肪酸酯(如环氧化大豆油脂肪酸甲酯,EMS)是由环氧化天然脂肪或油(如环氧化大豆油,ESO)通过在酯基转移方法中或在酯交换方法中包含硼氢化物制成的。

[0013] 在另一个实例中,在2014年9月4日作为美国专利申请公开号US 2014/0249322公开的“Making Epoxidized Esters from Epoxidized Natural Fats and Oils[由环氧化天然脂肪和油制备环氧化酯]”公开的共同转让的共同未决的美国专利申请序列号14/350,590中,其内容以其全文通过引用结合在此,环氧化酯是使用低水分脂肪和油通过酯基转移方法制成的。产物经受相分离,并且与不采用低水分进料的方法相比,可以采用减少的摩尔

过量的醇。

[0014] 在另一个实例中,在2014年4月22日发布的共同转让的美国专利号8,703,849 “Processes for Making High-Purity Renewable Source-Based Plasticizers and Products Made Therefrom[用于制备高纯度的基于可再生来源的增塑剂的方法以及由其制成的产品]”中,其内容以其全文通过引用结合在此,我们描述了用于由在环结构中包括5至7个成员的醇(在特性上无论是环状的、杂环的还是芳香族的)制成某些高纯度不饱和脂肪酸酯的方法,然后这些酯能够被环氧化(根据第二方面)以产生用于聚卤乙烯聚合物并且特别地用于PVC的基于可再生来源的增塑剂。增塑剂可以作为主增塑剂以甚至增塑溶胶水平容易地结合到PVC内,并提供了增塑的PVC组合物,这些组合物进而在某些方面中展示了改进且出人意料的性能。

[0015] 虽然先前已经描述或建议了不饱和脂肪酸的环氧化苄酯用于增塑PVC,参见例如美国专利号3,377,304(环氧化大豆油脂肪酸苄酯)和英国专利号GB 1,049,100,但是已知的制备那些苄酯和随后的增塑剂的方法导致PVC组成限制和性能特征,这已经不幸地将此类材料的用途仅仅限制为辅增塑剂和热稳定剂。

[0016] 我们发现,通过制备指示的不饱和脂肪酸酯(包括,当然,大豆油脂肪酸苄酯),无论通过使在环结构中包括5至7个成员的醇与具有低残留单甘油酯和二甘油脂的不饱和脂肪酸低级烷基酯反应还是通过使这些醇与具有相应低的单酰甘油酯和二酰甘油酯含量的不饱和脂肪酸进料反应,可以克服这些限制。

[0017] 增塑剂的一个非常重要的属性是增塑剂的纯度。在增塑剂合成后,常见的杂质包括金属、离子、一元醇如甲醇或苄醇、以及多元醇如丙三醇。增塑剂中的杂质在增塑剂和由其制成的产品中带来若干问题。杂质可能赋予增塑剂气味或颜色。金属和离子是尤其有问题的增塑剂杂质;它们可以干扰它们被结合到其中的塑料的电特性,如它们的电绝缘能力。聚合物微晶间隙的非均匀性是塑化PVC中污染离子的结果:“离子移动通过存在于在聚合物微晶之间的非结晶部分中的自由空间。取决于聚合物的特性或结晶条件,自由空间具有非均匀的尺寸分布。自由空间的尺寸的均匀性或非均匀性影响离子运动,并且因此它还影响聚合物固体的电特性。”(“Study of motion of impurity ions making influence on electrical properties of polymer solids in low frequency range[杂质离子的运动对聚合物固体在低频率范围内电特性的影响的研究],”Anada,Y.,Advanced Materials Research[先进材料研究],740,630-635,2013(反式科技出版物有限公司(Trans Tech Publications Ltd.)))。在PVC增塑溶胶中,PVC颗粒的电化电势(ζ 电势)与增塑剂渗出有关。(“An attempt to describe nonspecific interactions of polymer-polymer type in the plastisol dispersions of poly(vinyl chloride)[描述了聚合物-聚合物类型在聚(氯乙烯)的增塑溶胶分散体中的非特异性相互作用的尝试],”Makarewicz,E.,Colloid and Polymer Science[胶体和聚合物科学]267(9),803-7,1989)。PVC颗粒的 ζ 电势进而被包含在这些颗粒中的离子杂质影响,这些离子杂质来源于添加剂。这在最终产品中可能是非常重要的,因为在增塑剂中至少量的酸或醇杂质的存在可以减少该增塑剂的效率。(http://www.plastemart.com/Plastic-Technical-Article.asp?LiteratureID=1602&Paper=essential-compounding-chemicals-used-with-PVC-resin-primary-secondary-plasticiser-heat-light-stabilisers,2014年7月3日访问的)。

[0018] 环氧化酯增塑剂中另一种潜在的杂质来源是特征环氧乙烷环。考虑作为用于环氧化酯的起始材料的环氧化可再生来源衍生的脂肪或油中的环氧化物官能度的不稳定性致使这些环氧化物易于形成不希望的副产物。这种高度反应性环容易打开,并示出了环氧乙烷的典型反应。环氧乙烷环化合物对酸催化的反应是高度敏感的。它们还易于与醇、胺、羧基、亚胺、酚和无机氰酸酯反应。 (“Epoxidation Products of Fatty Acids, Alkyl Fatty Acid Esters and Glycerides, etc. as Chemical Intermediates and Plasticizer/Stabilizers for Polymers, Resins and Rubbers [脂肪酸、烷基脂肪酸酯和甘油酯等的环氧化产物作为化学中间体和增塑剂/稳定剂用于聚合物、树脂和橡胶], 第I部分” Lower, E.S., SOFW Journal [SOFW杂志] 121 (4) 278, 280-2 1995)。

[0019] 由环氧化物的水解或重排并且由脂肪酸链的交联引起的副产物的问题是环氧化酯增塑剂中的杂质的公认来源 (2013年5月7日发布的美国专利号US 8,436,042,其内容以其全文通过引用结合在此)。

[0020] 因此,由于杂质对组合物 (包括它们被结合到其中的PVC塑料) 的特性的不成比例的负面影响,经常花费相当大的努力来从增塑剂中去除杂质。不幸地,已知的增塑剂纯化的途径是麻烦且昂贵的。由于存在少量的有机酸,增塑剂经常是微酸性的。甚至在低浓度下,增塑剂中的酸侵蚀增塑剂并在暴露于轻微加热时将引起PVC变色。洗涤 (用水萃取) 经常在用于合成增塑剂的反应器容器中在工业规模上进行。洗涤工艺是昂贵的,并且消耗可用于增塑剂生产中的有价值的反应器时间。讽刺地,水洗涤还产生了大量的废洗涤水,从而通过与使用可再生来源衍生的增塑剂促进的非常价值相反运行而减少工艺可持续性。

[0021] 金属离子及其相应盐引起PVC的降解 (包括光降解),是在PVC中众所周知地有问题的。金属盐污染物通过充当过氧基的分解的敏化剂或通过UV照射下产生自由基来增加PVC的光敏性。增塑剂中的典型的离子污染物和金属污染物包括钠、铁、钙、磷、锌、硼、钼和铝。

[0022] 增塑剂纯化的一个实例在美国专利号US 3,070,608 (1962年12月25日发布的,转让给斯威夫特公司 (Swift&Company)) 中传授,这要求用“大量的水”萃取环氧酸的甲酯 (实例1,第3栏,第4行);洗涤去除“过量的醇、甘油和甲醇钠催化剂” (实例4,第4栏,第20-23行)。随后的干燥还是必要的。使用大量的水被认为是麻烦且昂贵的。

[0023] 增塑剂纯化的另一个实例在美国专利申请公开号US 8,802,877 (2014年8月12日发布的;转让给NPC Industrias Quimicas Ltda) 中传授。在本申请中,产物混合物纯化要求数个步骤:

[0024] “在酯基转移反应结束时,发生纯化步骤,通过该纯化步骤倾析并分离所形成的甘油。然后将反应混合物用酸中和、洗涤并取决于在随后生产中重新获得且重新使用的醇类型在从120℃至220℃变化的温度下用蒸汽并且在离散真空 (最高达约600mmHg [80kPa]) 下汽提 (醇去除过程)。在醇去除过程后,过滤产物。” (第7栏第4-12行)

[0025] 高温蒸汽汽提可以引起形成热相关的缺陷,如颜色缺陷,并且如此多步骤的执行被认为是麻烦且昂贵的。

[0026] 增塑剂纯化的又一个实例在欧洲专利申请公开号EP2 070 980 (2009年6月17日公开的,转让给Nexoleum Bioderivados Ltda.) 中陈述。在形成环氧化大豆油脂肪酸乙酯增塑剂之后,如下在分离漏斗中进行相分离:

[0027] “在反应结束时,在分离漏斗中将水相与油相分离。该油相含有环氧化酯和甲酸。油相的洗涤根据在酯基转移之后对于乙酯的洗涤所描述的程序进行加工;尽管水需要被预热至50℃,并且洗涤程序应被重复,直到所有甲酸已被消除。”第3页第47-51行

[0028] 用预热至50℃的水重复洗涤的执行被认为是麻烦且昂贵的。

[0029] 增塑剂纯化的另一个实例在美国专利申请公开号US2013/203907(2013年8月8日公开的;转让给阿科玛公司(Arkema, Inc.))中传授。用一个或两个水洗涤步骤去除过氧化氢和甲酸来从环氧化增塑剂中去除残留的钠、钙和/或镁离子、污染物和有害反应副产物。然后使组合物在全真空下经受蒸汽汽提和干燥(实例1, US2013/203907的[0043])。高温蒸汽汽提可能引起形成热相关的缺陷,如颜色缺陷。

[0030] 在共同转让的美国专利申请公开号US2014/113999中,在用柠檬酸的溶液中和、三次或四次反复水洗涤、在无水硫酸镁上干燥、过滤、并真空干燥过夜之后,获得了具有如通过ASTM D1209确定的90或更少的Pt-Co黑曾颜色的环氧化大豆油脂肪酸甲酯。

[0031] 在增塑剂纯化的另一个实例中,在(<http://www.plastemart.com/Plastic-Technical-Article.asp?LiteratureID=1602&Paper=essential-compounding-chemicals-used-with-PVC-resin-primary-secondary-plasticiser-heat-light-stabilisers>, 2014年7月3日访问的)提出了双蒸馏以补救增塑剂中的气味问题。然而,使该增塑剂经受双蒸馏可能引起形成热相关的缺陷,如颜色缺陷。

[0032] 在一个方面,本发明解决了提供一种用于纯化环氧化酯增塑剂组合物的方法的这种需要。该方法是简单并且连续的,并且不要求蒸馏中使用的高温。

发明内容

[0033] 本发明涉及以下发现:从可再生来源衍生的增塑剂中去除离子和其他杂质可以进行,而没有以上指出的缺点中的任一种。更特别地,根据本发明的方法,总体上通过聚结来纯化增塑剂。在本发明的方法中,可以纯化增塑剂,而没有现有技术的麻烦且昂贵的途径。可以进行这些增塑剂组合物的纯化,而不暴露于热、真空、萃取/洗涤步骤、剧烈搅拌、冗长的相分离时间、或蒸汽。

具体实施方式

[0034] 环氧化大豆油脂肪酸甲酯(CAS号68082-35-9)是用于通过本发明的方法纯化的合适的增塑剂的实例。

[0035] 用于本发明中的其他合适的候选物包括衍生自环氧化酯的增塑剂,如乙酰丙酸酯增塑剂和当归内酯增塑剂,如在2013年5月7日发布的美国专利号US 8,436,042中陈述的,其内容以其全文通过引用结合在此;蔬菜油衍生的增塑剂,如在2004年9月28日发布的美国专利号US 6,797,753中披露的,其内容以其全文通过引用结合在此;主增塑剂和辅增塑剂,在2009年8月20日发布的美国专利号US 8,557,139中披露的,其内容以其全文通过引用结合在此;不受阻的多元醇增塑剂,如在2013年2月23日发布的美国专利号US 8,383,708中披露的,其内容以其全文通过引用结合在此;部分酯基转移的环氧化生物酯,如在2014年1月7日发布的美国专利号US 8,623,947中披露的,其内容以其全文通过引用结合在此;以及用于非PVC塑料中的增塑剂,如在美国专利号US 6,869,985(2005年3月22日发布的)、US 7,

256,223 (2007年8月14日发布的) 以及US 7,354,656 (2008年4月8日发布的) 中披露的用于基于聚乳酸的聚合物材料的增塑剂,其所有内容以其全文通过引用结合在此。该解决方案还可以应用于其他PVC增塑剂,包括邻苯二甲酸酯、烯丙基磷酸酯、二烷基醚二酯、三羧酸酯、环氧化油、环氧化酯、聚酯、聚乙二醇二酯、烷基、烯丙基醚二酯、脂肪族二酯、烷基醚单酯、柠檬酸酯、二羧酸酯、蔬菜油、甘油酯、FDCA酯、异己糖醇酯,以及用于常规的聚氯乙烯应用中的其他增塑剂,或通过生产金属或离子副产物或同样使用水中和步骤的方法生产的任何增塑剂。

[0036] 如在此使用的术语“环氧化天然油”是其中至少一个脂肪酸部分含有至少一个环氧基的天然油。甚至呈甲酯(如大豆油脂肪酸甲酯)形式的来自可再生来源衍生的油的不饱和脂肪酸酯的环氧化典型地产生环氧基(还被称为缩水甘油基)或环氧乙烷环,替换脂肪酸主链中的双键。合适的环氧化可再生来源衍生的油的非限制性实例包括环氧化藻类油、环氧化微生物油、环氧化动物脂肪(如环氧化牛脂油和环氧化鱼油)、环氧化植物油、环氧化芥花油、环氧化蓖麻油、环氧化玉米油、环氧化亚麻籽油、环氧化棕榈油、环氧化菜籽油、环氧化红花油、环氧化大豆油、环氧化向日葵油、环氧化妥尔油、环氧化桐油及其任何组合。

[0037] 环氧化可再生来源衍生的脂肪或油可以衍生自可再生来源衍生的动物、藻类、微生物或植物(包括蔬菜)来源。优选地,该环氧化可再生来源衍生的脂肪或油是蔬菜或种子油,例如,大豆油、亚麻籽油、玉米油、向日葵油、芥花油、菜籽油、椰子油、棕榈仁油、棕榈油、棉籽油、花生油、橄榄油、妥尔油、红花油、基因改性的油、以及它们的衍生物和混合物。优选地,该油是一种选自以上组的多不饱和油。最优选地,该多不饱和油具有低的C18:3或更高的脂肪酸。尽管具有足够低水平的C18:3或更高的脂肪酸的任何多不饱和油适合于本发明的方法,优选地,该油是红花油、向日葵油或玉米油。优选的油含有小于约百分之2的C18:3或更高的多不饱和脂肪酸。更优选地,这些油含有小于约百分之1的C18:3或更高的多不饱和脂肪酸。还优选的是含有小于约百分之2的亚麻酸的多不饱和油。更优选地,该亚麻酸含量是小于约百分之1。可再生来源衍生的环氧化酯的合适实例包括环氧化大豆油脂肪酸甲酯和环氧化大豆油脂肪酸苜酯。应理解的是,“大豆油脂肪酸酯”是羧酸酯部分,其指的是任何天然存在的或随后精制的脂肪酸及其酯的混合物,其中脂肪酸包括棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸等。

[0038] 环氧化可再生来源衍生的增塑剂可以使用聚结器进行纯化。该聚结器允许连续室温流动以从增塑剂中去除金属、离子和醇杂质,而没有使该增塑剂暴露于热、真空、萃取/洗涤步骤、剧烈搅拌、冗长的相分离时间、或蒸汽。该纯化的增塑剂作为纯化的流出物离开该聚结器,并且这些杂质通过另一个出口去除。

[0039] 本发明设想从环氧化酯增塑剂组合物中去除的杂质包括离子、金属、一元醇和多元醇。

[0040] 增塑剂中的典型的离子污染物和金属污染物包括钠、铁、钙、磷、锌、硼、钼和铝。

[0041] 一元醇是具有从1至12个碳原子的直链或支链的伯或仲单烷醇或烷氧基烷醇。一元醇的特性特征是存在单一游离的羟基。烷醇的实例是甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、烯丙醇、异丁醇、异戊醇、苄基、正戊醇、异戊醇2-乙基己醇。一羟基醇可以是环形、直链或支链化合物的伯醇、仲醇或叔醇。烷氧基烷醇是具有从3至12个碳原子的伯醇或仲醇,其中具有从1至8个碳原子的直链、支链或环状烷氧基位于羟基的邻位,并且包括甲氧

基丙醇、乙氧基丙醇、丙氧基丙醇、异丙氧基丙醇、以及3-甲氧基-2-甲基丙醇。此类烷氧基烷醇典型地是通过用烷醇打开烷基环氧乙烷衍生的。烷氧基烷醇的另一个合适的实例是经由糠醛的氢化容易获得的四氢糠醇。

[0042] 多元醇是具有2个或更多个游离羟基的直链或支链多羟基化烷烃。典型的实例是乙二醇、1,2-丙二醇和1,3-丙二醇、丁二醇异构体、丙三醇、1,2,4-三羟基丁烷、季戊四醇、木糖醇、核糖醇、山梨糖醇、甘露醇和半乳糖醇。多元醇可任选地含有一个或多个醚键,并且此类多元醇的合适实例是异己糖醇,如异山梨醇、脱水山梨糖醇异构体、二丙三醇和聚丙三醇。

[0043] 在本发明的一个实施例中,本发明包括一种用于纯化增塑剂组合物的方法,该方法包括:使含有至少一种选自由离子、金属、一元醇和多元醇组成的组的杂质的增塑剂组合物与聚结过滤器接触以进行相分离成富含杂质的相和纯化的增塑剂流出物相;其中在该纯化的增塑剂流出物相中至少一种杂质的含量减少。在另一个实施例中,获得了一种包含根据该方法纯化的至少一种增塑剂组合物的组合物。

[0044] 在另一个实施例中,本发明进一步包括回收该纯化的增塑剂流出物相。

[0045] 在又另一个实施例中,该纯化的增塑剂流出物相的特征在于40ppm或更少的至少一种选自下组的金属或离子的含量,该组由以下各项组成:钠、铁、钙、磷、锌、硼、钼和铝。在另一个实施例中,该纯化的增塑剂流出物相的特征在于10ppm或更少的至少一种选自下组的金属或离子的含量,该组由以下各项组成:钠、铁、钙、磷、锌、硼、钼和铝。在又另一个实施例中,该纯化的增塑剂流出物相的特征在于将至少一种金属或离子含量减少至低于ICP光谱仪的检测限,其中在与该聚结过滤器接触之前该增塑剂的金属或离子含量高于该ICP光谱仪的检测限。

[0046] 在另一个实施例中,该纯化的增塑剂流出物相的特征在于至少一种一元醇的含量的减少。在还另一个实施例中,该纯化的增塑剂流出物相的特征在于两种或更多种一元醇的含量总和的减少,其中该一元醇的含量总和的减少是30%或更多。在另一个实施例中,该纯化的增塑剂流出物相的特征在于两种或更多种一元醇的含量总和的减少,其中该一元醇的含量总和的减少是60%或更多。

[0047] 在又另一个实施例中,该纯化的增塑剂流出物相的特征在于小于0.5%的一元醇的含量总和。

[0048] 在另一个实施例中,该一元醇包括至少一个选自下组的成员,该组由以下各项组成:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、烯丙醇、异丁醇、异戊醇、正戊醇、异戊醇2-乙基己醇、烷氧基烷醇、甲氧基丙醇、乙氧基丙醇、丙氧基丙醇、异丙氧基丙醇、3-甲氧基-2-甲基丙醇、苄基和四氢糠醇。

[0049] 在又另一个实施例中,该纯化的增塑剂流出物相的特征在于在多元醇的含量总和减少。在另一个实施例中,该多元醇的含量总和的减少是20%或更多。在还另一个实施例中,该多元醇的含量总和的减少是40%或更多。

[0050] 在一个实施例中,该纯化的增塑剂流出物相的特征在于小于0.25%的多元醇的含量总和。

[0051] 在另一个实施例中,该多元醇包括至少一个选自下组的成员,该组由以下各项组成:具有2个或更多个游离羟基的直链或支链多羟基化烷烃、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二

醇、丁二醇、丙三醇、1,2,4-三羟基丁烷、季戊四醇、木糖醇、核糖醇、山梨糖醇、甘露醇、半乳糖醇、异己糖醇、异山梨醇、脱水山梨糖醇、二丙三醇和聚丙三醇。

[0052] 在又一个实施例中,使该含有至少一种杂质的增塑剂组合物与聚结过滤器接触以进行相分离是没有附加的加热而进行的。在一个实施例中,使该含有至少一种杂质的增塑剂组合物与聚结过滤器接触以进行相分离是在环境温度下进行的。在另一个实施例中,本发明包括一种组合物,该组合物包含根据在此列举的方法纯化的至少一种纯化的增塑剂流出物相。

[0053] 在又一个实施例中,本发明包括一种用于纯化环氧化酯增塑剂组合物的方法,该方法包括使含有至少一种选自自由离子、金属、一元醇和多元醇组成的组的杂质的环氧化酯增塑剂组合物与聚结过滤器接触以进行相分离成富含杂质的相和纯化的环氧化酯增塑剂流出物相,其中在该纯化的环氧化酯增塑剂流出物相中至少一种杂质的含量减少。

[0054] 通过以下实例进一步展示本发明:

[0055] 实例1

[0056] 环氧化大豆油脂肪酸甲酯的合成 基本上如在上述共同未决的美国专利申请公开号US2014/249322中描述的合成环氧化大豆油脂肪酸甲酯。将1000克环氧化大豆油在90摄氏度的水浴中借助于旋转蒸发器干燥持续1小时。将干燥的ESO与275克无水甲醇一起加入到夹套式玻璃反应器中。当加入溶解于甲醇钠(3克)/甲醇(25克)溶液中的1克硼氢化钠的混合物时,将该混合物在55摄氏度下搅拌。在搅拌下该反应在55度下继续持续约60分钟,此时加入约10克柠檬酸在30mL甲醇中的溶液。在旋转蒸发器中在真空下去除过量的甲醇。

[0057] 用于聚结的准备 然后将反应器内容物移动至分液漏斗中并且允许相分离。移除含丙三醇的下层并且用300毫升去离子水将上层洗涤一次。在相分离后,移除水性下层,并且在旋转蒸发器上在真空下干燥环氧化酯反应产物上层。该环氧化酯反应产物是明显浑浊/混浊的。确定在该环氧化酯产物(环氧化大豆油脂肪酸甲酯,EMS)与丙三醇之间的界面张力(IFT);IFT值是8.5达因/cm。

[0058] 环氧化大豆油脂肪酸甲酯的纯化 通过使环氧化酯反应产物在室温(环境温度)下以100mL/min穿过液体/液体聚结器过滤器装置而使该环氧化酯反应产物与PhaseSepTMY分离柱(颇尔公司(Pall Corporation),华盛顿港,纽约州)接触。

[0059] 进行相分离以产生两个相:1)富含杂质的相,和2)包含纯化的环氧化酯增塑剂的相。收集分离的相。该纯化的环氧化酯增塑剂相是清澈的并且完全没有未纯化的环氧化酯反应产物的可见浑浊/混浊。使用Spectro Arcos ICP光谱仪(克莱沃公司(Kleve),德国)量化该纯化的环氧化酯增塑剂相中的离子和金属。表1中给出了未经处理的环氧化酯反应产物以及在穿过该聚结过滤器后的纯化的环氧化酯增塑剂的组成。所有离子和金属单位是mg/kg (PPM)。

[0060] 表1. 未经处理的环氧化酯反应产物以及在穿过聚结过滤器后的纯化的环氧化酯增塑剂的组成

[0061]

离子/金属杂质	环氧化酯反应产物	纯化的环氧化酯增塑剂	杂质减少
Na	46.0	未检测到 (ND)	完全的
Fe	97.7	未检测到	完全的
Ca	17.8	5.24	70%
P	8.73	未检测到	完全的
Zn	6.39	未检测到	完全的
B	2.52	未检测到	完全的
Mo	1.58	未检测到	完全的
Al	0.391	未检测到	完全的
总离子和金属 (PPM)	181.08	5.24	97%
甲醇 (wt %)	1.24	0.48	61%
丙三醇 (wt %)	0.38	0.2	47%

[0062] 该纯化的环氧化酯增塑剂相比于该未经处理的环氧化酯反应产物是实质上更少浑浊的。出人意料地,该纯化的环氧化大豆油脂肪酸甲酯增塑剂(聚结器流出物)中的离子和金属的含量含有仅仅百万分之5.24的钙,并且是完全纯化不含该进料中的其他离子和金属污染物(该方法的检测限对于P和Mo是0.05ppb并且对于剩余的离子和金属是0.01ppb)。在金属/离子杂质(97%减少)、一元醇(甲醇,61%)、多元醇(丙三醇,47%)上,该纯化的环氧化大豆油脂肪酸甲酯增塑剂显著减少。

[0063] 实例2

[0064] 基本上如实例1中描述的合成环氧化大豆油脂肪酸甲酯,除了将该EMS反应产物旋转蒸发以去除甲醇、然后直接进料到该聚结器中,而没有相分离、移除该水性下层并且干燥该环氧化酯反应产物上层的“用于聚结的准备”步骤以模仿没有这些步骤的连续过程。在旋转蒸发后,将该残余物分成两相。表2.1中示出了在这些相与该馏出物之间的丙三醇、甲醇、钠和硼的分布。

[0065] 表2.1. 在这些相与馏出物之间的组分的分布。

[0066]

相	丙三醇	甲醇	钠	硼
顶部物 (Tops)	6.5%	1.4%	4.7%	40.7%
底部物	93.5%	0.2%	95.3%	59.3%
馏出物	0.0%	98.5%	0.0%	0.0%

[0067] 为了模仿没有相分离的连续过程,将这两个相组合以形成混浊的悬浮液。使该悬浮液穿过在被建成为容纳2英寸/5cm聚结过滤器元件的不锈钢实验室规模的聚结器中的PhaseSep®A/S系列液体/液体聚结器元件LCS5FPS200966的2英寸/5cm部分。该聚结元件类似于先前使用的PhaseSep Y,但是被设计用于生物柴油工业。使混浊的上相以20mL/min穿过该聚结器,而不形成两个相。由于丙三醇在膜上的保留,收集清澈的单相,这没有模拟连续过程。

[0068] 为了模拟连续过程,通过使富丙三醇的下相穿过该膜,将5cm(2”)膜用丙三醇饱

和。将剩余的下相、上相和甲醇混合在一起并蒸发以去除甲醇。该残余物形成两个相并且使该混浊的上相穿过该聚结膜，导致形成两个相。在30分钟后，测试该上相。丙三醇、钠和硼的水平基本上无变化，但是用这种类型的聚结膜，甲醇的水平减少了大于50% (51.5%) (表2.2)。

[0069] 表2.2.在与PhaseSep® A/S系列液体/液体聚结器元件LCS5FPS200966接触之前和之后甲醇、丙三醇、钠和硼的水平。

[0070]

说明	甲醇	丙三醇	Na	B
	mg/kg	%w/w	mg/kg	mg/kg
之前	4603	0.299	11.1	2.0
之后	2237	0.269	13.6	3.6

[0071] 实例3

[0072] 环氧化大豆油脂肪酸苄酯的合成 在预示的实例中，基本上如实例1中描述的制备环氧化大豆油脂肪酸苄酯，除了苄醇代替甲醇之外。该产物被允许在真空下冷却至室温，并用柠檬酸溶液中和以产生含有显著体积苄醇的环氧化大豆油脂肪酸苄酯产物混合物。

[0073] 环氧化大豆油脂肪酸苄酯的纯化 基本上如在实例1中概述的使含有苄醇的环氧化大豆油脂肪酸苄酯产物混合物与聚结过滤器单元接触并且收集纯化的环氧化酯增塑剂相(环氧化大豆油脂肪酸苄酯,EBS)。该纯化的环氧化酯增塑剂EBS相中的金属和离子、苄醇和丙三醇的含量低于该未经处理的环氧化大豆油脂肪酸苄酯反应产物。该聚结器流出物相比于该未经处理的环氧化大豆油脂肪酸苄酯反应产物是实质上更少浑浊的。

[0074] 实例4

[0075] 环氧化大豆油脂肪酸乙酯的合成 在预示的实例中，基本上如实例1中描述的制备环氧化大豆油脂肪酸乙酯，除了乙醇代替甲醇之外。该产物被允许在真空下冷却至室温，并用柠檬酸溶液中和以产生含有显著体积乙醇的环氧化大豆油脂肪酸乙酯产物混合物。

[0076] 环氧化大豆油脂肪酸乙酯的纯化 基本上如在实例1中概述的使含有乙醇的环氧化大豆油脂肪酸乙酯产物混合物与聚结过滤器单元接触并且收集纯化的环氧化酯增塑剂相(环氧化大豆油脂肪酸乙酯,EES)。该纯化的环氧化酯增塑剂EBS相中的金属和离子、乙醇和丙三醇的含量低于该未经处理的环氧化大豆油脂肪酸乙酯反应产物。该纯化的环氧化酯增塑剂相比于该未经处理的环氧化大豆油脂肪酸乙酯反应产物是实质上更少浑浊的。

[0077] 实例5

[0078] 环氧化大豆油脂肪酸异戊酯的合成 在预示的实例中，基本上如实例1中描述的制备环氧化大豆油脂肪酸异戊酯，除了异戊醇代替甲醇之外。该产物被允许在真空下冷却至室温，并用柠檬酸溶液中和以产生含有显著体积异戊醇的环氧化大豆油脂肪酸异戊酯产物混合物。

[0079] 环氧化大豆油脂肪酸异戊酯的纯化 基本上如在实例1中概述的使含有异戊醇的环氧化大豆油脂肪酸异戊酯产物混合物与聚结过滤器单元接触并且收集纯化的环氧化酯增塑剂相(环氧化大豆油脂肪酸异戊酯,EIS)。该纯化的环氧化酯增塑剂EBS相中的金属和离子、异戊醇和丙三醇的含量低于该未经处理的环氧化大豆油脂肪酸异戊酯反应产物。该纯化的环氧化酯增塑剂相比于该未经处理的环氧化大豆油脂肪酸异戊酯反应产物实质上更少浑浊的。