[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07C 29/86
C07C 29/16

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98810172.6

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1134390C

[22] 申请日 1998.9.29 [21] 申请号 98810172.6
[30] 优先权
[32] 1997.10.16 [33] US [31] 08/951,607
[86] 国际申请 PCT/US98/20353 1998.9.29
[87] 国际公布 WO99/20586 英 1999.4.29
[85] 进入国家阶段日期 2000.4.14
[71] 专利权人 国际人造丝公司
地址 美国得克萨斯州
[72] 发明人 C·苏泼利 R·W·劳莱尔
G·C·西曼
审查员 侯 曜

[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 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 对浅色相三羟甲基丙烷制备工艺的改进

[57] 摘要

所公开的是一种浅反应色相粗三羟甲基丙烷(TMP)的制备工艺。TMP 一般是借正丁醛与甲醛在碱性溶液中的缩合来进行制备的。然后将混合物浓缩并流经提取器。已发现提取器中含有高浓度的浅色相 TMP，并且可通过将有机/水/TMP 的热滑流从提取器中取出，让混合物冷却并分相而得到。在分相过程中，从水相中回收得到酸洗色相一般约等于或小于 5GU 的 TMP。公开了单和多级提取器的应用。

ISSN1008-4274

1. 一种浅反应色相三羟甲基丙烷的制备工艺，包含从三羟甲基丙烷与有机溶剂和水的热单相溶液中回收粗三羟甲基丙烷，让溶液冷却并分成至少两个相，并从水相回收三羟甲基丙烷。

2. 权利要求 1 的工艺，其中回收三羟甲基丙烷的酸洗色相约为 5GU 或更小。

3. 权利要求 2 的工艺，其中所得的回收三羟甲基丙烷的酸洗色相为 3 Gardner 单位或更小，而邻苯二甲酸酐色相为 70 APHA 或更小。

4. 权利要求 3 的工艺，其中回收三羟甲基丙烷的酸洗色相为 1Gardner 单位或更小，而邻苯二甲酸酐色相为 50 APHA 或更小。

5. 权利要求 1 的工艺，其中回收三羟甲基丙烷的邻苯二甲酸酐色相小于 5GU，而天然色相则小于 100 APHA。

6. 权利要求 1 的工艺，其中有机溶剂选择自乙醚、甲基叔丁基醚、二丙醚、乙基叔丁基醚、二乙二醇二甲醚、醋酸乙酯、醋酸丁酯、异丁醇及 C_1～C_4 酸的乙二醇或丙二醇酯等。

7. 权利要求 6 的工艺，其中有机溶剂是醋酸乙酯、乙醚或甲基叔丁基醚。

8. 权利要求 7 的工艺，其中溶剂是醋酸乙酯。

9. 权利要求 1 的工艺，其中将热三羟甲基丙烷/有机/水相冷却并在 25-50°C 下分相。

10. 权利要求 1 的工艺，其中在单相溶液分相后向有机相中添加水，并从有机相回收三羟甲基丙烷。

11. 权利要求 10 的工艺，其中向有机相中添加约 1-4wt%的水，基于总体积。

12. 权利要求 10 或 11 的工艺，其中借助单级提取器让三羟甲基丙烷/有机溶剂/水混合物分相。

13. 权利要求 10 或 11 的工艺，其中借助多级提取器让三羟甲基

丙烷/有机溶剂/水混合物分相。

14. 权利要求 10 或 11 的工艺，其中至少借助一个单级提取器和一个多级提取器让三羟甲基丙烷/有机溶剂/水混合物分相。

15. 权利要求 14 的工艺，其中在进到多级提取器之前先除掉一部分有机溶剂。

对浅色相三羟甲基丙烷制备工艺的改进

本发明涉及三羟甲基丙烷（TMP）的制备，更特别是获得浅色相的粗 TMP。

本发明涉及浅反应色相（本文中与“浅色相”通用）粗三羟甲基丙烷（TMP）的制备工艺。

三羟甲基丙烷是在氢氧化物强碱如苛性钠溶液的存在下，借助正丁醛与甲醛的缩合和交叉坎尼扎罗反应而进行制备的。可通过在水溶液与醋酸乙酯、异丁醇、醋酸丁酯等 TMP 用有机溶剂之间配分产物，从反应溶液中分离出 TMP。然后比如借蒸馏从有机层中提取出 TMP。从有机层提取出 TMP 并进一步从 TMP 中消除碱性的另外一种方法是，添加入一种 TMP 不溶的第二类溶剂，其量要足以分离水相但不足以析出 TMP，除掉水层并随后借蒸馏除掉第一类溶剂。典型地，第二类溶剂是非极性溶剂，比如二甲苯。静置 TMP/第二类有机溶剂的混合物并滗析得到析出的 TMP。可参见 Palmer 等的 U.S. Pat. 3,956,406。一般这些工艺制备的产物其酸洗色相约为 5～10Gardner 单位（GU）或邻苯二甲酸酐色相约为 100～300 APHA。迄今为止，通过萃取、沥滤或进一步纯化掉 TMP 制备反应过程中生成的发色杂质，现有技术已经制备出反应色相浅的 TMP。

Cheung 在 U.S. Pat. 5,603,835 中公开了一种工艺，萃取 TMP 制备反应过程中生成的发色杂质，此工艺包含以一种发色体可溶但 TMP 不溶的有机溶剂萃取纯化成品 TMP。据报道萃取得到产率大于约 85% 的酸洗色相约为 3 Gardner 单位或更小的 TMP 产品。据报道 TMP 产品的邻苯二甲酸酐色相也小于约 100 APHA。

浅色相 TMP 并不等于高纯 TMP。TMP 酸洗色相的测定是，以有机溶剂萃取 TMP，然后以硫酸洗涤萃取物并利用比如比色计监测反应色相而得到 Gardner 单位（GU）值。一般借助（重）结晶等方法来提

高/增加TMP样品的纯度。重结晶可除去甲醛和丁醛反应中生成的盐，但不一定能除掉TMP产品中存在的发色体杂质。Palmer（US'406）制备出纯度增加的TMP样品，而Cheung（US'835）制备出色相提高的TMP。US'406和US'835都涉及到一种针对所需TMP产品的萃取工艺。

其它工艺已制备出酸洗色相约为5-6Gardner单位的产品。但是，对许多的应用而言，希望得到酸洗色相或其它比色分析值尽可能低的TMP产品，并且这种浅色相是以经济可行的方式获得的。因此现有技术仍在继续探求浅色相TMP的制备方法。

公开的是一种产率至少是30%的浅色相TMP的制备工艺，其酸洗色相小于约5并优选小于约3GU。TMP一般是借助正丁醛和甲醛在碱性溶液中的缩合进行制备的。然后混合物流经一个提取器。提取器液相中已发现含有高浓度的浅色相粗TMP，并且可通过将溶剂/水/TMP的热物料从提取器中取出，在加或不加水的情况下让混合物冷却并分相而得到。在分相过程中，从水相中回收得到酸洗色相一般小于5的TMP。可选再从有机相中回收得到TMP或浅色相TMP。本发明工艺制备的TMP其邻苯二甲酸酐色相典型地也小于约100 APHA，最常见是0.1-50 APHA。另外，回收TMP的邻苯二甲酸酐色相小于5GU，而天然色相则小于100APHA。本发明工艺与现有技术的不同之处在于，得到的并不是随后不得不再以常用方法萃取、沥滤或纯化的TMP固体成品，而是浅色相的粗TMP。粗TMP指的是，经本发明处理后（即萃取和蒸馏后）得到的TMP。

按照本发明，提供了一种酸洗色相和天然色相约等于或小于5(最典型地小于3）GU而邻苯二甲酸酐色相小于约100 APHA、最典型为0-50 APHA的TMP的制备工艺。此工艺包含，经由让溶液分成至少两个独立相并从有机相或水相回收三羟甲基丙烷的方法，从TMP与有机溶剂和水的单相溶液中回收三羟甲基丙烷。

通过正丁醛与甲醛在强碱如氢氧化钠存在下的反应而典型地制备TMP。甲酸盐(如果采用氢氧化钠则是甲酸钠)与TMP同时生成。将过量的碱中和之后，一般以溶剂萃取就可从含有甲酸盐和已中和碱

的水溶液中回收 TMP，所用的溶剂比如醋酸乙酯、异丁醇、醋酸丁酯等。然后从有机溶剂相中比如借蒸馏而分离出 TMP。

目前已经发现，此溶剂萃取相中含有易于析出并再分相的高浓度浅色相 TMP，两相都可作进一步的处理。已发现当操作温度高于约 150°F（66°C）时，TMP 在提取塔中与有机溶剂和水共处一相。进一步发现，让水层与提取器有机物料在较低的温度下分开，就可得到浅色相 TMP。冷却混合物，让其分相。然后从水相中分离出浅色相的 TMP。

已发现在有机/水性 TMP 物料中添加水，会增加水相的体积以及浅反应色相 TMP 的有效回收量。

在温度超过约 150°F（66°C）时，含 TMP 的物料与有机溶剂及其它现存组份共处一相。在约 32-212°F（0-100°C）并最优选约 77-122°F（25-50°C）的工艺温度下，TMP 典型地冷却并从提取器溶剂混合物中分离出来。提取器有机溶剂包括化学品如乙醚、甲基叔丁基醚、二丙醚、乙基叔丁基醚、二乙二醇二甲醚（DIGLYME）、醋酸乙酯、异丁醇、醋酸丁酯和 C_1～C_4 酸的乙二醇或丙二醇酯等。优选的溶剂包括乙醚、甲基叔丁基醚和醋酸乙酯，最优选的是甲基叔丁基醚和醋酸乙酯。一般地，向含 TMP 的物料中添加足以增强分相并增加水相体积的水量，这一般指的是水添加量占总体积约为 1～4%的情况。

撇去溶剂不管，萃取物料主要包含体积约占 77%的 TMP，以及痕量的 EPDO、MCF、NPG、BMLF、DTMP、MELF、水以及约 3%的未知物。

简称:

EPDO — 2-乙基-1,3-丙二醇

MCF — TMP 单环缩甲醛

NPG — 新戊二醇

BMLF — TMP 双（单线）缩甲醛

DTMP — 双三羟甲基丙烷

MELF — TMP 甲基（单线）缩甲醛

萃取后，冷却 TMP 的热物料，并且如果需要的话可添加水。然后

经回收线处理有机相，而经成品线处理水相。以常用方法从水层回收 TMP。

在一个从水相回收 TMP 的实施方案中，以一个四级的循环系统对含有 TMP、甲酸钠、水和杂质的水性浑析物料进行处理。塔 1 涉及到水—有机溶剂气提塔的应用，其中物料优选从塔顶于大气压下进料，塔顶馏出物温度约为 140-158°F（60-70°C）而塔底温度约为 248-266°F（185-195°C）。

将初级塔（溶剂气提塔）的剩余物料引入到所谓真空闪蒸塔或塔 2 的二级塔中。对塔 2 而言，物料优选在压力约为 6mmHg 而预加热器温度约为 158-176°F（70-80°C）的条件下从塔顶进料，塔顶馏出物温度约为 365-383°F（185-195°C）而塔底温度约为 401-419°F（205-215°C）。二级塔一般起到从工艺中除掉重尾份（比如 DTMP、BMLF）的作用。

以塔顶馏出物的形式离开塔 2 后，TMP 物料（约 90%TMP）进入塔 3 的近似中段，其起到进一步浓缩 TMP 并除掉任何所含残余重尾份杂质的作用。一般以约 1mmHg 真空压力下的塔顶馏出物作为产品，塔的塔顶馏出物温度约为 284-320°F（140-160°C）而塔底温度约为 401-419°F（205-215°C）。从塔 3 中除去重尾份残液，而含有大部分 TMP 的塔顶馏出物可作进一步加工之用。

TMP（约 94%TMP）进入塔 4，一种为最后处理并除掉剩余杂质而设的轻尾份去除（整理）塔。以收集塔 4 的剩余物料作为浅色相 TMP 成品，任何轻尾份杂质（包括 MCF、EPDO 和 NPG）都以塔顶馏出物的形式除掉。典型地，以约 1mmHg 真空压力下的剩余物料作为 TMP，塔顶馏出物温度约为 284-320°F（140-160°C）而塔底温度约为 401-419°F（200-215°C）。

根据本发明的现有工艺，从萃取物料的水层中回收得到约 99%的 TMP。最终 TMP 产品的色相经测定为小于 5GU，典型地小于 3GU。

在一个可选的实施方案中，可如本文所述对萃取物料的有机相进行处理以回收 TMP，其中在单相溶液分相后向有机相中添加水，其量要足以保证进一步分相，优选地添加约 1－4wt%的水，基于总体积计。从萃取物料的有机相中回收得到约 98%的 TMP。

通过再度加水以及/或提取器物料或有机相温度的进一步降低，可提高对浅色相粗 TMP 的回收。

基于上述工艺的色相测试结果见下:

表 I

色相测试结果

	Aq. TMP	Organic TMP#1	Organic TMP#2	CA TMP
AW 色相	1.5	6.4	6.3	6-10
NH（Pt/Co）	2.2	3.4	4.7	<5
PA（AHPA）	0	163	70	50-200
PA(w/o N_2喷雾)	1	1	1	1

市售（CA）TMP 指的是以传统大生产工艺生产的 TMP 成品，涉及对所得 TMP 成品进行萃取、沥滤或进一步的纯化。

上述单位: AW 色相 = GU; PA（w/o N_2喷雾）= GU。

简称: Aq = 水性; Organic = 醋酸乙酯有机相; AW = 酸洗; NC= 天然色相; PA =邻苯二甲酸酐色相; CA= 市售。

Gardner 单位与 APHA 的对应值见表 II。

表 II

酸洗试验 Gardner 单位	邻苯二甲酸酐反应色相试验（APHA）
0-1	0-40
4-5	70-100
6-7	170-200
8-10	200-300

萃取可借新的或回收的生产用溶剂来进行。虽然批量或连续式的萃取操作都适用于本发明，优选借助一种配备有内循环物料的连续式萃取操作来实施本工艺。

影响浅色相 TMP 回收的参数包括温度、水含量、溶剂量、接触时间和级数。比如，温度降低或多加水时回收率增加。

可在约 32°F（0°C）～约 212°F（100°C），优选约 77°F（25°C）～约 122°F（50°C）的温度下实施本发明工艺之连续式单向物料萃取操作。以高达约 100%，优选约 30%～约 50%的产率从水相中回收浅色相 TMP。

本工艺描述的是，借助从萃取物料到有机相和水相的单级分相操作以浅反应色相 TMP 的形式回收部分 TMP 产品。前面已经讨论了如何通过进一步降低温度和/或添加更多的水来增加浅反应色相 TMP 的回收体积。除此之外，将单级分相操作扩充为多级分相操作则会显著提高回收率。提取器物料在多级提取器中以水逆流萃取则会显著提高浅反应色相 TMP 的回收体积。可将逆流提取器设计成有能力回收 90%或更多浅反应色相产品形式的 TMP。在多级萃取工艺的一个实施方案中，在第一级提取器中冷却后立即让有机相向前进入到第二级提取器中，其中第二级提取器是一种多级逆流提取器。有机相与水接触而萃取出更多的浅色相 TMP。如果需要的话，比如可借蒸发来除掉一部分溶剂而降低向多级提取器有机进料的速度。

酸洗（AW）色相指的是硫酸洗涤色相试验。在此试验中，以甲苯从 TMP 中萃取出发色物并让此甲苯与硫酸反应。以比色计测试最终的色相，单位是 Gardner。

通过邻苯二甲酸酐与 TMP 在高温下的反应来测定邻苯二甲酸酐（PA）。以比色计测定产物聚合物呈现出的色相，单位是 APHA 或 Gardner。

TMP 的天然色相（NC）是 TMP 的视觉色相。典型地是 10wt%的 TMP 水溶液并记录成 APHA 单位。

色相试验

以硫酸洗涤色相试验测定 TMP 的酸洗色相。在试验中，以甲苯或环己烷萃取 TMP 熔体，接着以硫酸洗涤萃取物。以比色计监测反应色相，单位是 Gardner。

a. 供色相试验参考的标准

在实施色相试验过程中，采用的是亨特实验室三色相激励比色计

（ColorQuest #C4188）及软件（#CMR-884）。按照 ASTM 方法 D 1544-80，以 ASTM 液体标准作为校准依据。

b. 液池尺寸

色相表现出与液池尺寸有关。采用 10mm 比色杯液池以作比色分析之用。

c. 振荡

色相有赖于甲苯萃取物与酸振荡的强度。为保证两相间的充分混合，需要剧烈地振荡。

1. 20g TMP（精确到 0.1g，结晶或熔融状态）添加到 200ml 配衡烧杯中。添加 80g 试剂级甲苯（酸洗色相约为 1Gardner）。

2. 快速搅拌下将溶液于 60°C 加热 5min。采用电磁搅拌棒。当 60°C 所有的 TMP 都熔化后，开始计时。

3. 将 75ml（±1ml）的甲苯层转移到 250ml 分液漏斗中（滗析或移液）。以量筒向分液漏斗中添加 25ml（±1ml）浓硫酸。将分液漏斗剧烈振荡 30s，以保证各相混合均匀。静置 4min 以使溶液分相。溶液的温度应该约为 45±2°C。滗析出酸层（底层）。

4. 取足量的酸层加满 10mm*比色杯。以亨特实验室三色相激励比色计记录色相。借由特定的软件程序 ColorQuest #C4188，将数据取整并记为 Gardner 单位。此软件能把色度坐标从光谱透射比数据转换成 Gardner 单位。借 ASTM 标准溶液（如 K_2PtCl_6）和色相盘校正比色计。

* 可用 Gardner 管和比色仪代替比色计。

PA 色相试验

在反应温度 200°C 及反应时间 30min 的条件下，以邻苯二甲酸酐处理样品时显示出的色相强度，其测试过程在本试验方法中给予说明。

仪器

1. Gardner/Hellige 清漆比色仪。

2. 10mm*Gardner 管。

3. 蜡或石蜡浴——能将温度有效地控制在 200±5°C 并带搅拌的恒温蜡浴。

4. 振动混合器。

5. 计时器。

试剂

邻苯二甲酸酐（99%）。

注意：邻苯二甲酸酐的质量对色相反应有影响。建议选用 Aldrich 的邻苯二甲酸酐。

步骤

1. 取 3.00g 样品放在试管中，并添加 3.00g 邻苯二甲酸酐试剂。以软木塞轻轻塞住试管。

2. 将试管悬在保温 200±5°C 的蜡浴中。计时器定为 30min。试管留在蜡浴中直到溶液熔化并变清（约 10min）。这时，戴上手套，从浴中拿出样品并擦去过多的蜡。立即将试管放在振动混合器上并搅拌 20s 或者是直到样品充分混合。对所有样品都重复此步骤。

3. 混合后，试管放在蜡浴中一直等到 30min 的反应时间到来。反应时间结束后，拿出样品并擦掉过多的蜡。

4. 样品冷至室温 30min。

5. 擦拭样品试管的外部，以去掉样品制备或反应过程中残留的任何物质。

6. 样品试管插入比色仪中，样品色相与一个参考色相*对比，读出样品色相。

* Cheung 等以 Bausch and Lomb Spectronic 20 代替比色仪，取得了 APHA 值。

天然色相试验（Pt/Co）

仪器：1）亨特实验室三色相激励比色计（ColorQuest）及计算机。

2）比色计液池，光程长度 20mm。

试剂及用料

1. 仪器空白用 I 型去离子水。

2. 标定仪器透射零点用黑板。

3. 钴-铂颜色标准。

步骤

1. 开始校正仪器（即比色计）。

2. 如下制备比色分析用 TMP:

TMP（10%溶液）

1. 将 10ml 的热 TMP 倒入加有 90ml 温水的 100ml 量筒中。

2. 塞住量筒并振荡样品，直到形成均匀的溶液。

3. 在比色计中分析样品。

为进一步对本发明进行说明，提供了如下的非限定性实施例。百分数都是重量百分数，除非另有说明。

实施例

实施例 1

通过如下步骤来降低纯 TMP 的反应色相。含有 30%粗 TMP、60%醋酸乙酯及 10%水的溶液，取 17.000g 从 149°F（65°C）冷却到 77°F（25°C）。在冷却至室温的过程中，溶液分为两层。水层与有机层在 77°F（25°C）分离。然后经如下步骤从二层之一回收 TMP。借旋转蒸发在 158°F（70°C）和 1mmHg 下除掉溶剂。借 320°F（160°C）和 1mmHg 下的批量式真空蒸馏，得到纯 TMP（>98%）的塔顶馏出物产品。从水层回收的 TMP 酸洗色相等于或小于 5Gardner 单位。但是，从有机层得到的 TMP 酸洗色相等于或小于 10Gardner 单位。

表 III

于 77°F（25°C）分离的 TMP 层的组成

	EtOAc	TMP	MELF	BMLF	MCF	未知物	H_2O
水层	15.8	31.0	0.2	0.6	未检出	2.0	50.4
有机层	90.3	4.3	0.1	0.2	未检出	0.4	4.7

实施例 2

与实施例 1 分离工艺的条件相同，只是采用了一种双塔连续式纯化系统，得到酸洗色相相当低的 TMP。

借旋转蒸发除掉溶剂后，首先将从水和有机层（分别为 90%和 70%）得到的粗 TMP 进行纯化，除去重尾份，然后以真空蒸馏掉轻尾份。从两层得到的剩余物料就是 TMP。

以内径 2 英寸的 35 塔板夹套式 Oldershaw 塔除掉重尾份杂质（BMCF，DTMP）。此塔配有 300ml 的再沸器。再沸器、塔板 10、塔板 25 和塔板 35 上都安有温度计插孔。以 4g/min 从塔板 10 将粗 TMP 进料至塔中。从塔底除去重尾份（BMCF，DTMP）。然后将含有 94%TMP 和轻尾份杂质（MCF，EPDO，NPG）的塔顶馏出物以 4g/min 进料至内径 2 英寸并配有 300ml 再沸器的 35 塔板夹套式 Oldershaw 塔中。温度计插孔设在再沸器、塔板 10、塔板 25 和塔板 35 上。从塔顶馏出物中除掉轻尾份并从塔底得到纯的 TMP。

表 IV

从水相和有机相回收的 TMP 的组成及比色分析数据

	TMP	未知物	H_2O	AW*	PA*
水层	99.84	0.09	0.07	1	<1
有机层	99.27	0.66	0.07	7	2

* GU

实施例 3

于 104°F（40°C）向提取器有机物料中添加蒸馏去离子水（2wt%），以制得 TMP。混合物在 104°F（40°C）分相并按实施例 2 方法处理最终的液层。

表 V

借 104°F（40°C）再度加水而从水相和有机相回收的 TMP 的组成及比色分析数据

	TMP	未知物	H_2O	AW[1]	PA[1]
水层	99.66	0.16	0.18	1.5	1
有机层	98.64	1.09*	0.27	6.4	1

* 未知物包括痕量的 MCF 和 MELF

[1] = GU

下表给出的是从不同厂家获得的 TMP 的比色分析数据，所有的 TMP 都是借相似的常用方法来生产的。

表 VI

不同厂家 TMP 的比色分析数据

对比	AW（GU）	PA（APHA）	天然色相（GU）
A	4-8	50-90	<5
B	10	----	<5
C	6	----	<5
经本发明处理的 TMP 的实验室结果:			
水相	1-2	<1	2.2
EtAc*相	6-7	70-160	3.4-4.7
按常用方法制备的样品:			
	8-9	530	1

* EtAc = 醋酸乙酯