



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113354516 A

(43) 申请公布日 2021.09.07

(21) 申请号 202110769263.9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2021.07.07

C07C 41/16 (2006.01)

C07C 43/178 (2006.01)

(71) 申请人 浙江皇马科技股份有限公司

地址 310000 浙江省绍兴市上虞区杭州湾  
上虞经济技术开发区

申请人 浙江皇马尚宜新材料有限公司  
浙江皇马特种表面活性剂研究院有  
限公司  
浙江绿科安化学有限公司

(72) 发明人 张美军 金一丰 王马济世  
王胜利 贺丽丹

(74) 专利代理机构 广州三环专利商标代理有限  
公司 44202

代理人 谢晓华

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种甘油醚类气干剂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种甘油醚类气干剂的制备方法,属于有机化合物合成技术领域。该制备方法包括如下步骤:先将甘油和催化剂加入反应釜内,然后分步加入碱金属氢氧化物水溶液和卤代烯烃,在一定温度下进行反应,每步反应结束后,去除下层水相和固体,取上层有机相继续参与下一步反应,蒸馏后即得。本发明通过相转移催化剂催化反应进行,可促进传质传热,有利于产品分布变窄,通过本发明的制备方法得到的产品中二醚的含量达到93%以上,成本低、无有机溶剂,适合工业化生产。

1. 一种甘油醚类气干剂的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

S1、将甘油和催化剂加入反应釜中,向反应釜内加入质量浓度为35~50%的氢氧化钾水溶液,搅拌并升温至50~100℃,将卤代烯烃滴入釜内,滴加结束后继续反应1-3h,停止搅拌并静置分层,去除下层水相和固体,保留有机相;

S2、向反应釜内加入质量浓度为35~50%的氢氧化钠水溶液,搅拌并升温至50~100℃,将与步骤S1等量的卤代烯烃滴入釜内,滴加结束后继续反应1-3h,停止搅拌并静置分层,去除下层水相和固体;

S3、取上层有机相,加入pH调节剂中和至pH为6.5~7.0,蒸馏出低沸物后,再减压蒸馏,即得目标产物。

2. 根据权利要求1所述的甘油醚类气干剂的制备方法,其特征在于:步骤S1中催化剂的加入量为甘油质量的0.8~2%。

3. 根据权利要求1或2所述的甘油醚类气干剂的制备方法,其特征在于:所述催化剂为苄基三甲基溴化铵、四丁基溴化铵、四丁基氯化铵、三辛基甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基溴化铵中的一种。

4. 根据权利要求1所述的甘油醚类气干剂的制备方法,其特征在于:所述氢氧化钾水溶液中氢氧化钾用量为甘油摩尔量的1.05倍;所述氢氧化钠水溶液中氢氧化钠用量为甘油摩尔量的1.05~1.2倍。

5. 根据权利要求1所述的甘油醚类气干剂的制备方法,其特征在于:所述步骤S1和S2中所用到的卤代烯烃总量为甘油摩尔量的2.05~2.4倍。

6. 根据权利要求1或5所述的甘油醚类气干剂的制备方法,其特征在于:所述步骤S1和S2中所用到的卤代烯烃为烯丙基氯、烯丙基溴、甲基烯丙基氯、甲基烯丙基溴中的一种。

7. 根据权利要求1所述的甘油醚类气干剂的制备方法,其特征在于:所述步骤S1和S2中卤代烯烃的滴加时间为1.5~3.5h。

8. 根据权利要求1所述的甘油醚类气干剂的制备方法,其特征在于:所述步骤S3中的pH调节剂为磷酸。

9. 一种甘油醚类气干剂,其特征在于:其采用权利要求1~8中任一项所述的制备方法制得的。

10. 根据权利要求9所述的甘油醚类气干剂,其特征在于:所述气干剂中二醚化合物的质量含量不低于93%。

## 一种甘油醚类气干剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机化合物合成技术领域,具体涉及一种甘油醚类气干剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 不饱和聚酯树脂的固化为自由基共聚反应,固化时由于空气中的氧气在聚合反应中起阻聚作用而引起漆面表面发粘。烯丙基存在着自动阻聚作用,基团中与C=C相连的碳原子上的氢很容易与氧阻效应产生的过氧自由基反应,生成聚合物的氢过氧化物,这种结构可以产生很强的自由基,使反应继续进行,生成高分子化合物,从而避免氧阻不干、发粘的现象,且作用明显。多元醇烯丙基醚(甘油二烯丙基醚和三羟甲基丙烷二烯丙基醚)是合成气干不饱和聚酯树脂的关键原料。甘油二烯丙基醚作为一种可用于设计、合成不同性能的树脂的气干剂,其可使树脂表面干燥更快,打磨性能更优,因其成本低廉和应用性能更佳,甘油二烯丙基醚更多地被作为合成气干不饱和聚酯树脂的关键原料。甘油醚类气干剂一般为甘油烯丙基醚气干剂或甘油甲基烯丙基醚气干剂,其工业化产品通常为三种组分的混合物,包括:甘油单烯丙基醚或甘油单甲基烯丙基醚,以下简称单醚;甘油二烯丙基醚或甘油二甲基烯丙基醚,以下简称二醚;甘油三烯丙基醚或甘油三甲基烯丙基醚,以下简称三醚;其中甘油二烯丙基醚或甘油二甲基烯丙基醚的气干性最佳。

[0003] 目前,工业上生产甘油二烯丙基醚一般以威廉姆森合成法为基础:甘油、碱金属氢氧化物和烯丙基氯为反应原料,季铵盐作为相转移催化剂,在有机溶剂中进行醚化反应。该方法合成的产物中二醚含量不高,而且由于使用了有机溶剂,增加了溶剂回收再利用的成本和反应的安全风险。

### 发明内容

[0004] 为了克服现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种成本低、无有机溶剂、产品中二醚含量占93%以上的甘油醚类气干剂的制备方法。

[0005] 为解决上述问题,本发明所采用的技术方案如下:

[0006] 一种甘油醚类气干剂的制备方法,其包括以下步骤:

[0007] S1、将甘油和催化剂加入反应釜中,向反应釜内加入质量浓度为35~50%的氢氧化钾水溶液,搅拌并升温至50~100℃,将卤代烯烃滴入釜内,滴加结束后继续反应1-3h,停止搅拌并静置分层,去除下层水相和固体,保留有机相;

[0008] S2、向反应釜内加入质量浓度为35~50%的氢氧化钠水溶液,搅拌并升温至50~100℃,将与步骤S1等量的卤代烯烃滴入釜内,滴加结束后继续反应1-3h,停止搅拌并静置分层,去除下层水相和固体;

[0009] S3、取上层有机相,加入pH调节剂中和至pH为6.5~7.0,蒸馏出低沸物后,再减压蒸馏,即得目标产物。

[0010] 作为本发明优选的实施方式,步骤S1中催化剂的加入量为甘油质量的0.8~2%。

[0011] 进一步地,所述催化剂为苄基三甲基溴化铵、四丁基溴化铵、四丁基氯化铵、三辛基甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基溴化铵中的一种。

[0012] 作为本发明优选的实施方式,所述氢氧化钾水溶液中氢氧化钾用量为甘油摩尔量的1.05倍;所述氢氧化钠水溶液中氢氧化钠用量为甘油摩尔量的1.05~1.2倍。

[0013] 作为本发明优选的实施方式,所述步骤S1和S2中所用到的卤代烯烃总量为甘油摩尔量的2.05~2.4倍。

[0014] 进一步地,所述步骤S1和S2中所用到的卤代烯烃为烯丙基氯、烯丙基溴、甲基烯丙基氯、甲基烯丙基溴中的一种。

[0015] 进一步地,所述步骤S1和S2中卤代烯烃的滴加时间为1.5~3.5h。

[0016] 作为本发明优选的实施方式,所述步骤S3中的pH调节剂为磷酸。

[0017] 本发明的目的之二在于提供一种甘油醚类气干剂,其是采用权利要求1~8中任一项所述的制备方法制得的。

[0018] 进一步地,所述气干剂中二醚化合物的质量含量不低于93%。

[0019] 相比现有技术,本发明的有益效果在于:

[0020] 本发明的制备方法通过将甘油和卤代烯烃的反应分两步进行并控制具体的工艺操作和参数,可促进传质传热,有利于产品分布变窄,使得产品中二醚相对含量提高,达到93%以上,工业化前景高。

### 具体实施方式

[0021] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细说明。

[0022] 一种甘油醚类气干剂的制备方法,其包括以下步骤:

[0023] S1、将甘油和催化剂加入反应釜中,向反应釜内加入质量浓度为35~50%的氢氧化钾水溶液,搅拌并升温至50~100℃,将卤代烯烃滴入釜内,滴加结束后继续反应1-3h,停止搅拌并静置分层,去除下层水相和固体,保留有机相;

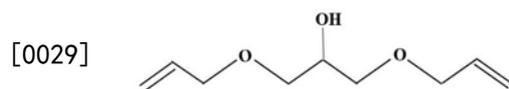
[0024] S2、向反应釜内加入质量浓度为35~50%的氢氧化钠水溶液,搅拌并升温至50~100℃,将与步骤S1等量的卤代烯烃滴入釜内,滴加结束后继续反应1-3h,停止搅拌并静置分层,去除下层水相和固体;

[0025] S3、取上层有机相,加入pH调节剂中和至pH为6.5~7.0,蒸馏出低沸物后,再减压蒸馏,即得目标产物。

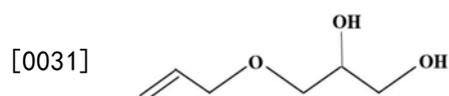
[0026] 根据所选用的卤代烯烃的不同,通过本发明的制备方法所制得的产品为甘油烯丙基醚或甘油甲基烯丙基醚。

[0027] 具体地,甘油烯丙基醚产品中各组分结构如下:

[0028] (1) 甘油二烯丙基醚(主成分):

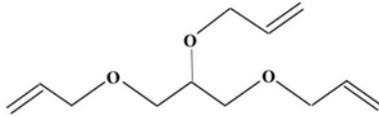


[0030] (2) 甘油单烯丙基醚:



[0032] (3) 甘油三烯丙基醚:

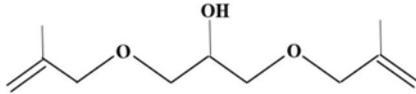
[0033]



[0034] 具体地,甘油甲基烯丙基醚产品中各组分结构如下:

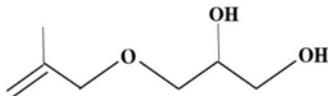
[0035] (1) 甘油二甲基烯丙基醚(主成分):

[0036]



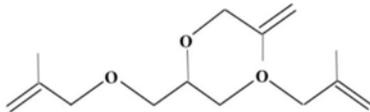
[0037] (2) 甘油单甲基烯丙基醚:

[0038]



[0039] (3) 甘油三甲基烯丙基醚:

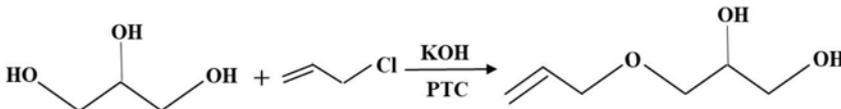
[0040]



[0041] 现以甘油二烯丙基醚的合成为例,给出如下反应方程式:

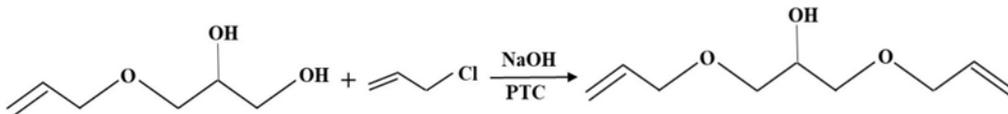
[0042] 第一步主反应:

[0043]



[0044] 第二步主反应:

[0045]



[0046] 实施例1

[0047] 将92.1g (1mol) 甘油、0.74g四丁基溴化铵加入到压力反应釜内,通过计量滴加罐压入168.0g质量浓度为35%的氢氧化钾(1.05mol)水溶液,开启搅拌,升温至70℃,滴入91.8g烯丙基氯,滴加时间约1.5h,滴加结束后,继续反应1.5h,停止搅拌并静置分层,再通过分液器将下层盐水和固体分离出反应釜;开启搅拌,通过计量滴加罐压入93.4g质量浓度为45%的氢氧化钠水溶液,升温至70℃,滴入91.8g烯丙基氯,滴加时间约2h,滴加结束后,继续反应1.5h,停止搅拌并静置分层,再通过分液器将下层盐水和固体分离出反应釜,加入适量磷酸中和至pH为6.5-7.0,在105℃、-0.095MPa下蒸馏出低沸物后,再升温至120-150℃,于35~100毫米汞柱下减压蒸馏出产品。

[0048] 气相色谱检测产品的分布为:甘油单烯丙基醚占0.9%、甘油二烯丙基醚占96.0%、甘油三烯丙基醚占3.1%。经过1H-NMR检测,产品的丙烯基含量为89ppm。

[0049] 实施例2-4

[0050] 将A g (1mol) 甘油、B g催化剂加入到压力反应釜内,通过计量滴加罐压入C g质量浓度为D的氢氧化钾(1.05mol)水溶液,开启搅拌,升温至E℃,滴入F g卤代烯烃,滴加时间约M h,滴加结束后,继续反应G h,停止搅拌并静置分层,再通过分液器将下层盐水和固体

分离出反应釜;开启搅拌,通过计量滴加罐压入H g质量浓度为L的氢氧化钠水溶液,升温至I℃,滴入F g卤代烯烃,滴加时间约M h,滴加结束后,继续反应K h,停止搅拌并静置分层,再通过分液器将下层盐水和固体分离出反应釜,加入适量磷酸中和至pH=6.5-7.0,先在105℃、-0.095MPa下蒸馏出低沸物,再升温至120-150℃,35~100毫米汞柱下减压蒸馏出产品。通过气相色谱检测产品的分布,通过<sup>1</sup>H-NMR检测丙烯基含量,结果见表2。

[0051] 实施例1~4中各参数如表1所示。

[0052] 表1实施例1~4各参数

[0053]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
催化剂	四丁基溴化铵	四丁基氯化铵	十六烷基三甲基溴化铵	苄基三甲基溴化铵
卤代烯烃	烯丙基氯	烯丙基溴	甲基烯丙基氯	甲基烯丙基溴
A/g	92.1	92.1	92.1	92.1
B/g	0.74	1.11	1.47	1.84
C/g	168.0	117.0	130.9	147.0
D	35%	50%	45%	40%
E/℃	70	85	100	55
F/g	91.8	124	95	148.5
G/h	1.5	2.5	1.5	2
H/g	93.4	105	84	120
I/℃	70	85	100	55
K/h	1.5	2	3	1.5
L	45%	40%	50%	35%
M/h	2	2.5	1.5	3

[0054] 表2实施例1~4产物组成及丙烯基含量对比

[0055]

产物	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
单醚/%	0.9	1.4	1.9	2.0
二醚/%	96.0	95.2	94.8	94.2
三醚/%	3.1	3.4	3.3	3.8
丙烯基含量	89ppm	83ppm	117ppm	102ppm

[0056] 由表2可知,采用本发明的制备方法所制得的甘油烯丙基醚或甘油甲基烯丙基醚中的二醚含量均达到94%以上,且丙烯基的含量低于120ppm,可见,本发明的制备方法能够有效提高产品中的二醚含量,并能够有效抑制烯丙基的异构化。

[0057] 对比例1

[0058] 将实施例1中的“通过计量滴加罐压入168.0g (1.05mol) 质量浓度为35%的氢氧化钾水溶液”改为“通过计量滴加罐压入120.0g (1.05mol) 质量浓度为35%的氢氧化钠水溶液”,其他条件和操作步骤与实施例1相同。

[0059] 气相色谱检测产品的分布为:甘油单烯丙基醚占6.4%、甘油二烯丙基醚占90.3%、甘油三烯丙基醚占3.3%。经过<sup>1</sup>H-NMR检测,产品的丙烯基含量为85ppm。

[0060] 通过实施例1与对比例1的比较可知,将步骤S1中的氢氧化钠替换氢氧化钾后,产品中二醚的含量由96.0%降低至90.3%,说明该步骤中碱性金属氢氧化物的碱性强弱对产

品组成分布具有较大影响,该步骤的碱性降低会使产品中的二醚含量降低。

[0061] 对比例2

[0062] 将实施例1中的“通过计量滴加罐压入93.4g质量浓度为45%的氢氧化钠(1.05mol)水溶液”改为“通过计量滴加罐压入130.9g质量浓度为45%的氢氧化钾(1.05mol)水溶液”,其他条件和操作步骤与实施例1相同。

[0063] 气相色谱检测产品的分布为:甘油单烯丙基醚占6.4%、甘油二烯丙基醚占83.5%、甘油三烯丙基醚占10.1%。经过<sup>1</sup>H-NMR检测,产品的丙烯基含量为112ppm。

[0064] 通过实施例1与对比例2的比较可知,将步骤S2中的氢氧化钠替换氢氧化甲后,产品中二醚的含量由96.0%降低至83.5%,说明该步骤的碱性强弱对产品组成分布有重大影响,该步骤中的碱性增加促使产品中二醚含量降低、三醚含量增加,可见步骤S2中的碱性增加促使反应向三醚方向移动。

[0065] 对比例3

[0066] 将92.1g(1mol)甘油、0.74g四丁基溴化铵加入到压力反应釜内,通过计量滴加罐压入168.0g质量浓度为35%的氢氧化钾(1.05mol)水溶液,开启搅拌,升温至70℃,滴入91.8g烯丙基氯,滴加时间约1.5h,滴加结束后,继续反应1.5h,再通过计量滴加罐压入93.4g质量浓度为45%的氢氧化钠水溶液,升温至70℃,滴入91.8g烯丙基氯,滴加时间约2h,滴加结束后,继续反应1.5h,停止搅拌并静置分层,再通过分液器将下层盐水和固体分离出反应釜,加入适量磷酸中和至pH=6.5-7.0,先在105℃、-0.095MPa下蒸馏出低沸物,再升温至120-150℃,35~100毫米汞柱下减压蒸馏出产品。

[0067] 气相色谱检测产品的分布为:甘油单烯丙基醚占7.0%、甘油二烯丙基醚占87.2%、甘油三烯丙基醚占5.8%。经过<sup>1</sup>H-NMR检测,产品的丙烯基含量为95ppm。

[0068] 通过实施例1与对比例3的比较可知,如果步骤S1的反应过程中不将下层水相和固体分离出反应釜,产品中二醚的含量由96.0%降低至87.2%,原因是水相的存在会稀释碱液,对下一步反应的碱液浓度有所影响,不利于反应进行,而无机盐的存在则会传质传热效果。

[0069] 对比例4

[0070] 本对比例与实施例1的区别在于:直接对上层有机相进行蒸馏去除低沸物后再减压蒸馏。

[0071] 经过<sup>1</sup>H-NMR检测,产品的丙烯基含量为2850ppm。

[0072] 通过实施例1与对比例4的比较可知,是否对上层有机相中和对产品中丙烯基含量有较大影响。

[0073] 对比例5

[0074] 将92.1g(1mol)甘油、0.74g苄基三甲基溴化铵加入到压力反应釜内,通过计量滴加罐压入168.0g质量浓度为35%的氢氧化钾(1.05mol)水溶液,再通过计量滴加罐压入93.4g质量浓度为45%的氢氧化钠水溶液,开启搅拌,升温至70℃,滴入183.6g烯丙基氯,滴加时间约3.5h,滴加结束后,继续反应1.5h,停止搅拌并静置分层,再通过分液器将下层盐水和固体分离出反应釜,加入适量磷酸中和至pH为6.5-7.0,先在105℃、-0.095MPa下蒸馏出低沸物,再升温至120-150℃,35~100毫米汞柱下减压蒸馏出产品。

[0075] 气相色谱检测产品的分布为:甘油单烯丙基醚占8.7%、甘油二烯丙基醚占

79.8%、甘油三烯丙基醚占11.5%。经过<sup>1</sup>H-NMR检测,产品的丙烯基含量为124ppm。

[0076] 通过实施例1与对比例5的比较可知,反应过程一次性完成,且不除去固体盐和部分盐水的情况下,产品的组成分布不太理想,二醚含量仅有79.8%。

[0077] 综上所述,本发明的制备方法通过将甘油和卤代烯烃的反应分两步进行并控制具体的工艺操作和参数,可促进传质传热,有利于产品分布变窄,使得甘油二(甲基)烯丙基醚相对含量提高,达到94%以上,工业化前景高。本发明将反应分两步进行,先生成以甘油单(甲基)烯丙基醚为主的产物,再反应生成目标产物甘油二(甲基)烯丙基醚,有效避免了反应程度无法控制而出现三醚偏高、二醚偏低的问题。甘油易溶于水,醚化后的产物易溶于卤代烯烃、微溶于饱和氯化钠水溶液,催化剂易溶于卤代烯烃及醚化产物、微溶于饱和氯化钠水溶液,因此,在步骤S1中反应结束后去除下层水相和无机盐固体,可使得有机相中的催化剂含量几乎不变,而且通过将水分移出体系可以避免碱液被稀释,以免降低体系的碱浓度而对下一步反应构成影响,有利于反应进行,另一方面通过去除无机盐固体使得传质传热效果显著提高。蒸馏时的温度高达120-150℃,高温下残留的碱会促使烯丙基异构化,生成同分异构体,影响产品纯度、降低产品品质,因此步骤S3中采用磷酸中和可以抑制烯丙基异构化为丙烯基。

[0078] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。