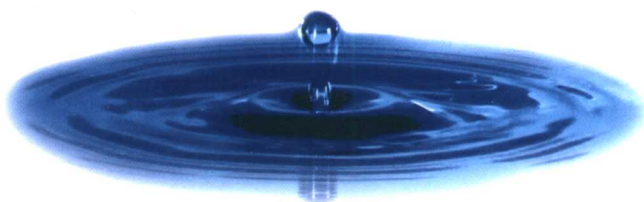


Lǜ Sè Qīng Gōng Zhù Jì

绿色

◆ 汪多仁 编著

轻工助剂



 科学技术文献出版社

绿色轻工助剂

汪多仁 编著

科学技术文献出版社

Scientific and Technical Documents Publishing House

北 京

图书在版编目(CIP)数据

绿色轻工助剂/汪多仁编著.-北京:科学技术文献出版社,2006.2
ISBN 7-5023-5216-3

I. 绿… II. 汪… III. 助剂-无污染工艺 IV. TQ047.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 158724 号

出 版 者 科学技术文献出版社

地 址 北京市复兴路 15 号(中央电视台西侧)/100038

图书编辑部电话 (010)58882909,(010)58882959(传真)

图书发行部电话 (010)68514009,(010)68514035(传真)

邮 购 部 电 话 (010)58882952

网 址 <http://www.stdph.com>

E-mail: stdph@istic.ac.cn

策 划 编 辑 孙江莉

责 任 编 辑 杨 光

责 任 校 对 赵文珍

责 任 出 版 王杰馨

发 行 者 科学技术文献出版社发行 全国各地新华书店经销

印 刷 者 利森达印务有限公司

版 (印) 次 2006 年 2 月第 1 版第 1 次印刷

开 本 850×1168 32 开

字 数 266 千

印 张 11

印 数 1~5000 册

定 价 18.00 元

© 版权所有 违法必究

购买本社图书,凡字迹不清、缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换。

(京)新登字 130 号

内 容 简 介

本书系统介绍了采用最新绿色技术生产的轻工助剂,包括香精香料、水性产品、改性硅产品、纺织印染助剂、表面活性剂、生物活性产品、清洁产品等的理化性质、制备工艺技术、质量标准及实际应用。

本书是化学轻工行业开发人员、学生的必备工具书和实用指南。

科学技术文献出版社是国家科学技术部系统惟一一家中央级综合性科技出版机构,我们所有的努力都是为了使您增长知识和才干。



科学技术文献出版社方位示意图

前 言

21 世纪是生态环保的世纪,日益增长的绿色市场需求使生态环保新产品的开发前景十分诱人。

随着社会工业化进步的同时,工业的清洁生产是刻不容缓的重要课题。革新现有技术和产品的最好办法就是大力减少或消除造成环境污染的有害原料、副产品及部分产品,开发从源头根除环境污染的绿色生态环保技术,实现“零排放”的循环利用策略。

在工业生产上,应开发从源头根除环境污染的绿色生态技术,积极采取有力措施制止有毒原材料进入生产体系,并在全部排放物和废物离开生产过程以前减少它们的数量和毒性。这对产品而言,是在减少产品在整个生产周期中对人类及环境的影响。将废物减量化、资源化、无害化,或消灭于生产过程之中。为此,同时对环境和人体无害的生产新工艺将会获得快速发展。在生态绿色 21 世纪中,要使高新技术获得快速发展与取得共识,则首先应重在绿色生态工艺,可以说,没有高新生态绿色技术就没有产品生命。这是大势所趋,也是未来世界的发展方向。世界上发达国家设置的绿色壁垒说明,要使高新技术产品占有世界经济市场,不发展绿色产品是不行的。

化学产品的绿色生产技术是在正确降低环境成本的原则下,发展无污染与具有重大社会及环境效益的“绿色工业”,使其达到实现良好的和现实的经济效益与深远的社会效益,作

为一种可持续发展的科学技术,这是现阶段时代发展的必须,也是一种新概念的突破和高科技的体现。

绿色轻工产品与人民生活健康和国民经济各部门的发展息息相关,必须在进一步推进现代工业生产与各行业协调同步发展的同时,加速开发绿色产品的应用进程,通过设计绿色化的反应条件,以达到全程化“绿色”高新轻工产品的水平,这是占领现代市场的前提。

以纺织化学工业为例,在实施结构调整中必须以保护环境作为基本原则,大力开展资源综合利用,达到实现“绿色”纺织化工生产的全过程,以保护生态平衡。同时,可获得出口国外的“通行证”,进一步发展参与国外市场竞争,使国内外产品的市场开发得以稳步进行。

高新技术发展与应用新型纺织原材料是 21 世纪纺织业的重要课题之一。应用新型环保、功能纤维开发纺织、针织品是市场的需要,是保护人类健康、保护环境的需要,是增强竞争力和提高经济效益的需要。印染加工是全球全面改善生态环境的一个方面,必须长期努力,彻底解决污染问题;今后绿色印染加工不仅要有计划做到从纤维原料、纺织印染到服装生产整个行业的清洁生产。最后还要扩大到纺织产品和加工中废弃物的处理。

我国应加快发展纺织助剂工业,提高纺织助剂的产量和质量,调整产品结构,努力提高产品的科技含量,增强我国纺织助剂产品在国际贸易中的竞争能力。

纺织助剂工业的发展与纺织工业的发展紧密相关。我国纺织工业年产量以 3.3% 的速度发展,2005 年纺织纤维的产量为 1 300 万吨,因此纺织助剂的需求也将随之增长,年均增长速度为 8%,2005 年的产量可达到 38 万吨。

石油和天然气是不可再生的能源,为保证经济的持续发展,各国都在积极寻找和开发可再生能源,使现代物质文明高度发达。石油原料并非取之不尽,终有一天会枯竭,人类要继续向更高的文明方向发展,就必须寻求可用的其他原料,这是实现国民经济持续发展的重要一环。

我国是世界上的农业大国,有着世界上得天独厚的丰富的农业、副业产品的原料资源,这些资源在我国,还远没有被开发。实现原料向农副产品转变在我国具有十分有利的条件,更应优先实现这一转变,通过生物合成和副产品的深加工以得到与石油相近的代用品,可以采用全新的绿色工艺,从而从根本上治理环境污染,开发绿色产品将会具有广阔的发展前景。

我国轻工业必须采用绿色技术,绿色技术是更高品级的高新技术;轻工业用助剂必须向高效、低毒、复合型、无害化方向发展,满足全球环保的要求;继续研制、开发新品种、新剂型以求发展。

绿色化学及清洁生产工艺的出现为改变我国传统工艺资源、能源利用率低、三废排放量大、环境污染严重的现状提供了机遇,同时也对我国的纺织化学工业甚至各行业提出了巨大的挑战。只有正确面对这种机遇和挑战,才能在 21 世纪实现我国工业产品的现代化、无害化。

为适应 21 世纪——绿色世纪的发展要求,全书的宗旨在于提出采用最新的绿色技术进行生产,这些技术包括工程生物技术、电化学法、酶催化、非光气法、新催化剂的制备、纳米、复合催化剂等,更新产品生产中的后处理工艺和采用膜分离等,这些在 21 世纪技术领域中已占有举足轻重的地位。

绿色化学及清洁生产工艺的提出及其发展将会对我国乃至世界的化工及其相关行业产生重大的影响,这种影响将是全

方位的和深远的,它必将带来工业产业的一次历史性革命。

新经济时代,客户的需求不再仅限于对产品的批量性需求,而且还增加了小批量、多元化的要求。这就要求我们必须针对市场需求的变化来调整自身的生产结构,变大批量为大小批量都可生产,甚至为客户的特殊需求定制生产服务而不是产品,将商品变成客户所需的服务,从而提高附加值。本书旨在与生产实践相结合,普及与提高并重,国内外技术兼收并蓄,并推荐开发与人民生活密切相关的专用化学品。本书可供石油化工、化学工业、精细化工、日用化工、食品工业、农业、医药、纺织印染业、皮革化工业、造纸印刷业等所有相关行业的人员和大中专有志于新产品开发的人员学习和使用。也可为相关行业的管理技术人员、供销人员等提供参考。

全书提供的资料内容新颖、准确、翔实,并尽量保证各种产品的内容全面、实用,更好地体现出综述性、专用性、实用性、普及性、代表性。全书对拓展、普及化工产品的应用与开发具有重要的意义。全书提供的绿色产品,对环境保护,具有积极和进步的意义。

目 录

第一单元 香精与香料	(1)
一、乙基香兰素	(1)
二、吡啶类香料	(8)
三、三环异色满麝香	(16)
四、吐纳麝香	(24)
参考文献	(33)
第二单元 水性产品	(34)
一、蓖麻油基水性聚氨酯	(34)
二、水性环糊精	(43)
三、水性咪唑啉	(55)
参考文献	(61)
第三单元 改性硅产品	(63)
一、复合聚硅氧烷	(63)
二、氨基改性硅乳液	(75)
参考文献	(84)
第四单元 纺织印染料助剂	(86)
一、蒽醌系分散染料	(86)

二、酞菁	(101)
三、壳聚糖纺织化纤助剂	(112)
四、丙烯酸酯类黏合剂	(120)
五、丙烯酸酯纺织助剂	(130)
参考文献	(134)
第五单元 表面活性剂	(136)
一、咪唑啉	(136)
二、谷氨酸脂肪醇酯	(141)
三、烷基多糖苷	(150)
四、蔗糖多酯	(162)
五、单脂肪酸甘油酯	(170)
六、聚乙二醇双硬脂酸酯	(174)
七、茶皂素	(182)
八、茶多酚	(189)
九、脂肪酸甲酯磺酸钠	(208)
参考文献	(214)
第六单元 生物活性产品	(216)
一、纤维素酶	(216)
二、脂肪酶	(226)
三、生物微胶囊	(233)
四、生物柔软剂	(245)
参考文献	(252)

第七单元 清洁产品	(253)
一、过碳酸钠	(253)
二、过氧化氢	(264)
三、氰尿酸	(273)
参考文献	(280)
第八单元 其他	(281)
一、乳酸	(281)
二、柠檬酸	(292)
三、改性蜜胺树脂	(315)
四、乙二醛	(327)
五、聚乙二醇	(333)
参考文献	(340)

第一单元 香精与香料

一、乙基香兰素

1 理化性质

乙基香兰素即 3-乙氧基-4-羟基苯甲醛,别名乙基香兰草醛或乙基香兰草素、乙基凡尼林,为白色至微黄色针状结晶形粉末,微溶于水、乙醇、乙醚和氯仿中,在水、水-醇和有机溶剂中呈单斜方体。

乙基香兰素产品纯度 99%,熔点 77~78℃,闪点 146℃,沸点 285℃。

乙基香兰素基本无毒。大鼠的半致死量(LD_{50})为 1 590~2 000 mg/kg。吸入其蒸气基本上无害,但对皮肤及黏膜有局部刺激性。

2 工艺技术

乙基香兰素生产过程与香兰素大致相同,其合成方法有近 10 种。根据原料的不同,可分为黄樟素法、对甲酚法、对羟基苯甲醛法和乙基愈创木酚法。

2.1 对甲酚法

以对甲酚为原料,在由乙醇钠溶液存在下加入适量的钴盐催化剂,并通入氧气进行醛化反应制得乙基香兰素,产率为 55%~75%。

对甲酚法避免了有毒物质的使用,大大降低了三废的排放,是一条极具发展潜力的绿色生产路线,但产率尚待提高。

2.2 对羟基苯甲醛法

以对羟基苯甲醛为原料合成乙基香兰素。首先在氯仿溶液中,于 4~10℃下,将对羟基苯甲醛溴化为 3-溴-4-羟基苯甲醛;再以 DMF(二甲基甲酰胺)为溶剂,在氧化铜的存在下,使 3-溴-4-羟基苯甲醛与乙醇钠于 75℃下反应 3 h,制得乙基香兰素,其产率为 70%。

在装有温度计、滴液漏斗、回流冷凝管及搅拌器的反应烧瓶中,加入 11 g 对羟基苯甲醛和 200 mL 甲醇,并加入乙酸甲酯 50 mL 作助溶剂。另取 50 mL 甲醇溶液向其中加入 5 mL 溴素,然后慢慢通入 7 g HCl,搅拌 1 h,使其充分反应生成氯化溴。以氯化溴代替溴素,在搅拌下慢慢将氯化溴滴加到烧瓶中,约 2 h 滴完,在常温下连续搅拌 0.5 h 后减压蒸出溶剂。将剩余产物用水重结晶,分出油层后,将滤液冷却,并减压抽滤,烘干得白色结晶物 3-溴-4-羟基苯甲醛 14.7 g,熔点 123~124.5℃,收率 91.3%,纯度 99.0%。

将 3-溴-4-羟基苯甲醛 30.1 g,20%乙醇钠的乙醇溶液 68 g 加入乙醇 50 mL,CuO 1.6 g 和 DMF 8.0 mL 的混合溶液中,用 N₂ 置换反应器内的空气,再升温至 130℃,反应 3 h 后蒸出溶剂。剩余物加入 100 mL 热水溶解,过滤,滤液冷却后加盐酸酸化至 pH 为 5,静置、过滤、干燥,得白色透明晶体乙基香兰素 21.2 g。收率

85.2%, 熔点 76~77 °C, 液相色谱分析纯度为 99.0%。

2.3 乙醛酸法

使乙基愈创木酚与乙醛酸在碱性条件下缩合, 控制反应温度为 30~40 °C, 生成中间体 3-乙氧基-4-羟基苯乙醇酸, 再用氧化铜和苛性钠水溶液加热氧化成乙基香兰素, 经蒸馏和重结晶得产品, 质量符合国家 QB-860 83 轻工部标准。

2.4 乙基愈创木酚法

生产乙基香兰素使用乙基愈创木酚(邻乙氧基苯酚)的新工艺, 关键是在邻乙氧基苯酚的对位上引入醛基和使用最适宜的相转移催化剂, 用电解法合成乙基香兰素是先合成 3-甲氧基羟基扁桃酸。

乙基愈创木酚法是以乙基愈创木酚与其他原料反应来制取乙基香兰素。以邻氯硝基苯或邻苯二酚为原料制备乙基愈创木酚的工艺已经较为成熟, 进而将乙基愈创木酚与甲醛、三氯乙醛、氯仿或乙醛酸等经过一系列反应生成乙基香兰素。

采用乙基愈创木酚-甲醛法(或乌洛托品法)制取乙基香兰素。首先是在 5~10 °C 下, 将 N, N' -二甲基苯胺亚硝化成对亚硝基- N, N' -二甲基苯胺(此步反应产率接近 100%), 再在催化剂(一种金属氧化物)的存在下, 使乙基愈创木酚和对亚硝基- N, N' -二甲基苯胺同乌洛托品产生的甲醛反应, 生成 1 分子的乙基香兰素和 1 分子的希夫碱; 然后将希夫碱进行水解, 生成另外 1 分子乙基香兰素。

采用乙基愈创木酚-三氯乙醛法制取乙基香兰素。首先是使乙基愈创木酚与三氯乙醛缩合得中间体 3-乙氧基-4-羟基苯基三氯甲基甲醇; 再用氮气保护, 用 DMF 作溶剂, 在 20~25 °C 下, 使 3-乙氧基-4-羟基苯基三氯甲基甲醇于氢氧化钠溶液中搅拌反应