



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104125980 B

(45) 授权公告日 2016.06.08

(21) 申请号 201380007902.1

*C07D 303/42*(2006.01)

(22) 申请日 2013.01.28

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/596,432 2012.02.08 US

CN 102007176 A, 2011.04.06,

CN 102007176 A, 2011.04.06,

WO 2011041372 A1, 2011.04.07,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014.08.04

审查员 杜亚梅

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/023362 2013.01.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/119402 EN 2013.08.15

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 M·芒德拉 A·戈什-达斯蒂达

R·F·伊顿 L·付 R·M·坎贝尔

B·M·贝尔

(74) 专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事

务所(特殊普通合伙) 11484

代理人 陈静

(51) Int. Cl.

*C08K 5/00*(2006.01)

权利要求书1页 说明书20页

(54) 发明名称

增塑剂组合物和制备增塑剂组合物的方法

(57) 摘要

本申请涉及增塑剂组合物,包含增塑剂组合物的聚合物组合物,和涂布有聚合物组合物的导体。所述增塑剂组合物包括包含环氧化脂肪酸烷基酯的第一增塑剂和包含环氧化天然油的第二增塑剂。所述增塑剂组合物,第一增塑剂,和/或第二增塑剂可经受一个或多个颜色减淡处理过程,例如蒸馏,过滤,和/或过氧化物处理。

1. 一种增塑剂组合物,包括:  
包含环氧化脂肪酸烷基酯的第一增塑剂;和  
包含环氧化天然油的第二增塑剂,其中所述第一增塑剂基于所述第一增塑剂整体重量包含浓度小于0.1重量百分比的脂肪酸二聚物。
2. 权利要求1所述的增塑剂组合物,其中所述环氧化脂肪酸烷基酯的至少一部分是甲酯,其中所述环氧化天然油是环氧化大豆油。
3. 权利要求1或2所述的增塑剂组合物,其中所述第一增塑剂的所述脂肪酸二聚物的浓度为小于0.02重量百分比,基于所述第一增塑剂整体重量。
4. 权利要求1或2所述的增塑剂组合物,其中所述第一和第二增塑剂的存在量以第一增塑剂与第二增塑剂的重量比为10:90至90:10。
5. 权利要求1或2所述的增塑剂组合物,其中所述第一增塑剂具有在190°C热老化60分钟小于100的APHA值。
6. 一种聚合物组合物,包括聚合物树脂和权利要求1或2所述的增塑剂组合物。
7. 权利要求6所述的聚合物组合物,其中所述聚合物树脂是聚氯乙烯。
8. 一种制造经处理的增塑剂的方法,所述方法包括:
  - (a)将第一增塑剂和第二增塑剂组合以形成增塑剂组合物,其中所述第一增塑剂包含环氧化脂肪酸烷基酯,其中所述第二增塑剂包含环氧化天然油;和
  - (b)使所述第一增塑剂经受颜色减淡处理过程,所述颜色减淡处理过程包括在所述组合步骤(a)之前,蒸馏所述第一增塑剂的至少一部分;  
其中在所述蒸馏步骤(b)之后,所述第一增塑剂基于所述第一增塑剂整体重量包含浓度小于0.1重量百分比的脂肪酸二聚物。
9. 权利要求8所述的方法,其中所述环氧化脂肪酸烷基酯是环氧化脂肪酸甲酯,其中所述环氧化天然油是环氧化大豆油。
10. 权利要求8所述的方法,其中所述蒸馏在120至180°C的温度范围进行。
11. 权利要求10所述的方法,其中所述第一增塑剂在所述颜色减淡处理过程后在190°C热老化60分钟具有小于100的APHA值。
12. 权利要求8所述的方法,其中在190°C热老化所述增塑剂组合物和未经步骤(b)的任何所述颜色减淡处理过程的相同参照增塑剂组合物60分钟,所述增塑剂组合物的APHA值小于所述相同参照增塑剂组合物的APHA值。

## 增塑剂组合物和制备增塑剂组合物的方法

[0001] 相关申请参考

[0002] 本申请要求获得2012年2月8日提交的美国临时申请61/596,432的权益。

### 技术领域

[0003] 本发明的各种实施方式涉及源于天然油的增塑剂(例如,来自于生物源的油)。本发明的其他方面有关制备该增塑剂的方法。

### 背景技术

[0004] 增塑剂是添加到聚合物树脂中以赋予柔软性和柔韧性的化合物或化合物的混合物。邻苯二甲酸二酯(也称为“邻苯二甲酸酯”)在很多柔韧性聚合物产品中是已知的增塑剂,所述聚合物产品例如由聚氯乙烯(PVC)和其它乙烯基聚合物形成的聚合物产品。常用的邻苯二甲酸酯增塑剂的实例包括,邻苯二甲酸二异壬基酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、邻苯二甲酸二-2-乙基己基酯、邻苯二甲酸二辛基酯和邻苯二甲酸二异癸基酯。用于高温应用的其它常用增塑剂是偏苯三酸酯和己二酸聚酯。增塑剂混合物通常用于获得最佳性质。

[0005] 邻苯二甲酸酯增塑剂最近处于公共利益组织的严格审查之下,这些组织关注邻苯二甲酸酯的负面环境影响和对处于邻苯二甲酸酯环境中的人类(特别是儿童)的潜在不利健康影响。

[0006] 环氧化大豆油甲酯(例如,环氧化脂肪酸甲酯,或“eFAME”)可用作聚氯乙烯(“PVC”)和其他聚合物(天然橡胶,丙烯酸酯等)的增塑剂或可替换地,它可在增塑剂混合物(例如与环氧化大豆油(“ESO”))中用作主要的或次要的增塑剂。然而,eFAME通常包含增塑剂组合物中可能引起变色的各种杂质。因此,期望在所述增塑剂中有所改进。

### 发明内容

[0007] 一种实施方式是增塑剂组合物,包括:包含环氧化脂肪酸烷基酯的第一增塑剂;和包含环氧化天然油的第二增塑剂,其中所述第一增塑剂基于所述第一增塑剂整体重量包含浓度小于0.1重量百分数的脂肪酸二聚物。

[0008] 另一实施方式是制造经处理的增塑剂的方法,所述方法包括:

[0009] (a)将第一增塑剂和第二增塑剂组合以此形成增塑剂组合物,其中所述第一增塑剂包含环氧化脂肪酸烷基酯,其中所述第二增塑剂包含环氧化天然油;和

[0010] (b)使所述第一增塑剂,所述第二增塑剂,和/或所述增塑剂组合物经受一个或多个颜色减淡处理过程以此制造所述经处理的增塑剂,

[0011] 其中所述颜色减淡处理过程选自由以下组成的组:

[0012] (i)将所述第一增塑剂,第二增塑剂,和/或所述增塑剂组合物的至少一部分与过氧化物接触;

[0013] (ii)过滤所述第一增塑剂,第二增塑剂,和/或所述增塑剂组合物的至少一部分;

[0014] (iii)在所述组合步骤(a)之前蒸馏所述第一增塑剂的至少一部分;和

[0015] (iv)它们中的两个或多个混合处理。

### 具体实施方式

[0016] 本发明的各种实施方式涉及源于天然油的增塑剂。在一个或多个实施方式中,所述增塑剂包括环氧化天然油(“eNO”)。另外,所述增塑剂包括已经环氧化和酯化形成环氧化脂肪酸烷基酯(“eFAAE”)的天然油。在制备所述增塑剂时,eNO,eFAAE,和/或它们的组合物可经受一个或多个颜色处理过程。所述增塑剂可与不同的聚合物树脂一起使用和用于制备各种制造制品。

### [0017] 增塑剂

[0018] 本申请提供了一种由环氧化脂肪酸烷基酯和环氧化天然油组成的增塑剂。增塑剂是一种能降低聚合物树脂(增塑剂添加到该聚合物树脂中,其典型地为热塑性树脂)的模量和拉伸强度,和提高柔韧性,伸长率,冲击强度和撕裂强度的物质。增塑剂还可降低聚合物树脂的熔点,降低了聚合物树脂(增塑剂添加到该聚合物树脂中)的玻璃化转变温度和提高了可加工性。在一种实施方式中,本发明的增塑剂是不含邻苯二甲酸酯的增塑剂,或是另外的邻苯二甲酸酯含量为零或基本为零。

[0019] 所述增塑剂包括环氧化脂肪酸烷基酯。酯的烷基部分可以是,例如,甲基基团,乙基基团,丙基基团,或2-乙基己基基团。在一种实施方式中,环氧化脂肪酸烷基酯是环氧化脂肪酸甲酯(或“eFAME”)。“环氧化脂肪酸甲酯”是带有至少一个环氧基团的C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>(饱和的或不饱和的)的羧酸甲酯。“环氧基团”是三元环醚(又称作环氧乙烷或环氧烷烃),其中氧原子连接到已彼此键接的两个碳原子中的每一个。通常用过氧羧酸或其它过氧化物来进行环氧化反应。

[0020] 本发明的增塑剂还包括环氧化天然油(“eNO”)。“天然油”,如本申请所使用,是由脂肪酸甘油三酯组成的油和源于微生物(藻类,细菌),植物/蔬菜,和/或种子。在一实施方式中,所述天然油包括转基因的天然油。在另一实施方式中,所述天然油不包括石油衍生的油。适宜的天然油非限定性实例包括牛油,低芥酸含量菜籽油,蓖麻油,玉米油,鱼油,亚麻籽油,棕榈油,菜籽油,红花油,大豆油,向日葵油,妥尔油,桐油,和它们的任意组合。

[0021] 术语“环氧化天然油”,如本申请所使用,是一种天然油,其中至少一个脂肪酸部分包含至少一个环氧基团。可以借助于天然油与过氧羧酸和/或其他过氧化物的反应发生环氧化。

[0022] 适宜的eNO非限定性实例包括环氧化海藻油,环氧化牛油,环氧化低芥酸菜籽油,环氧化蓖麻油,环氧化玉米油,环氧化鱼油,环氧化亚麻籽油,环氧化棕榈油,环氧化油菜籽油,环氧化红花油,环氧化大豆油,环氧化向日葵油,环氧化松油,环氧化桐油,和它们的任意组合物。

[0023] 在一种实施方式中,所述环氧化天然油是环氧化大豆油(“eSO”)。

[0024] 在一种实施方式中,所述增塑剂包含以重量比eNO(例如,eSO)与eFAAE(例如,eFAME)的相对量为大于(“>”)0:小于(“<”)100至<100:>0,更典型地从10:90至90:10,更典型地从20:80至80:20,和甚至更典型地从30:70至70:30的范围。重量比基于增塑剂的总重。

[0025] 在一种实施方式中,所述增塑剂可经受一个或多个的颜色减淡处理过程。所述颜色减淡处理过程包括蒸馏,过滤,用过氧化物处理和它们中的两个或多个的混合处理。

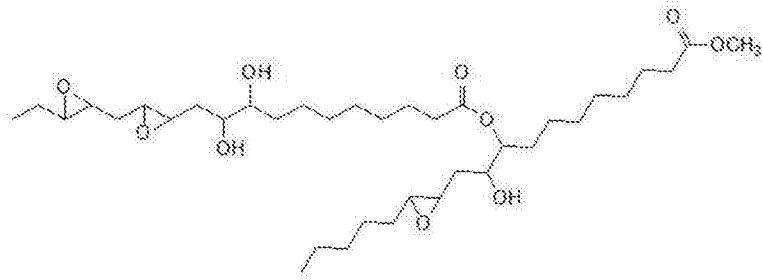
[0026] 在一种实施方式中,颜色减淡处理包括在将eFAAE(例如,eFAME)与eNO结合前蒸馏上述eFAAE。可使用传统的蒸馏技术进行蒸馏。例如,可用转膜蒸发器(“WFE”)和冷凝器来进行蒸馏。在一种实施方式中,可用在120°C至180°C,140°C至170°C,或150°C至160°C的温度范围的WFE进行蒸馏。所述冷凝器可具有20°C的温度。

[0027] 在一种实施方式中,颜色减淡处理包括过滤所述eNO,eFAAE和/或混合的增塑剂组合物的至少一部分。可使用通常的过滤技术进行过滤。适宜的过滤介质的示例性实例包括Magnesol D-60<sup>TM</sup>(得自The Dallas Group of Americ,Inc),Pure Flow B-80<sup>TM</sup>(得自Oil Dri Corporation of America),活性氧化铝(得自Sigma-Aldrich或Delta adsorbents),漂白土类粘土(得自Sigma-Aldrich购买),和珍珠岩(例如,PF-60,得自The Schundler Company)。在一种实施方式中,在升高的温度(例如,40°C)下将增塑剂或混合增塑剂与过滤介质搅拌一段时间(例如,60分钟)。术语“升高的温度”,如本申请所使用,表示高于环境温度的任意温度。其后,用例如,1微米(“ $\mu\text{m}$ ”)的滤纸盖在11 $\mu\text{m}$ 的滤纸上,抽真空以加快过滤的方式过滤所述混合物。

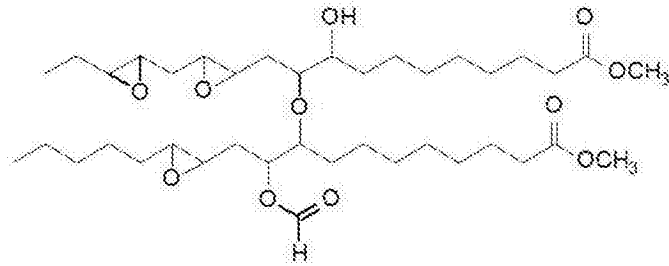
[0028] 在一种实施方式中,颜色减淡处理包括将所述eNO,eFAAE和/或混合增塑剂组合物的至少一部分与过氧化物接触。在不同实施方式中,可用浓度基于过氧化物溶液和增塑剂混合重量为1至3wt%过氧化物溶液处理增塑剂或增塑剂混合物。接着搅拌混合物一段时间(例如,60分钟)。所述过氧化物可是现有技术中已知的任意过氧化物。过氧化物一般具有 $\text{R}^1\text{OOR}^2$ 的结构,其中 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 可是相同或不同,和可以是氢,脂肪族或芳族基团。在不同实施方式中,过氧化物溶液可以是过氧化氢(“ $\text{H}_2\text{O}_2$ ”)。所述过氧化物溶液可以是,例如,以重量计30%的水溶液。

[0029] 在不同实施方式中,所述经处理的增塑剂的eFAAE(例如,eFAME)包含浓度基于eFAAE整体重量小于0.1,小于0.05,或小于0.02重量百分比的脂肪酸二聚物。脂肪酸二聚物的含量可由色谱分析确定,如下面测试程序中所记载的。脂肪酸二聚物包括具有两个结合的脂肪酸脂族链的分子。所述脂肪酸的脂族链可以是饱和的,不饱和的,和/或环氧化的。脂肪酸二聚物非限定性的实例包括具有如下结构的分子:

(a)

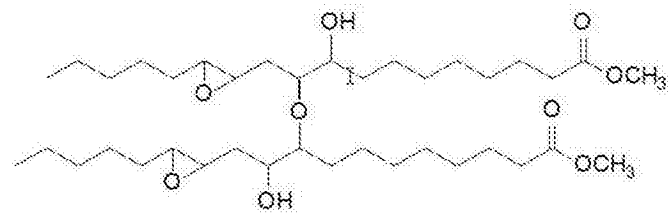


(b)

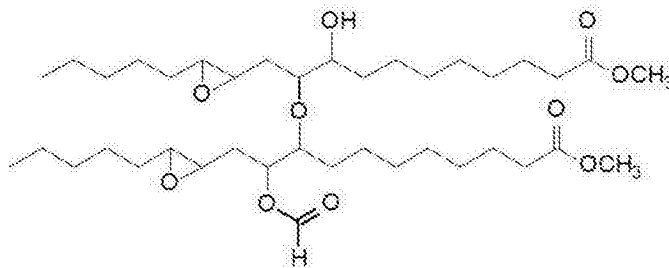


(c)

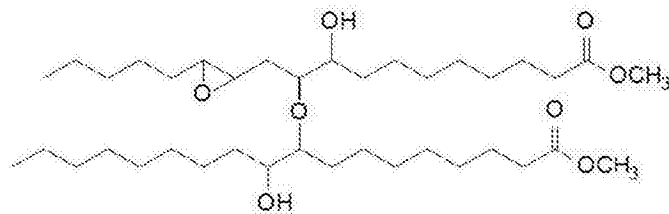
[0030]



(d)



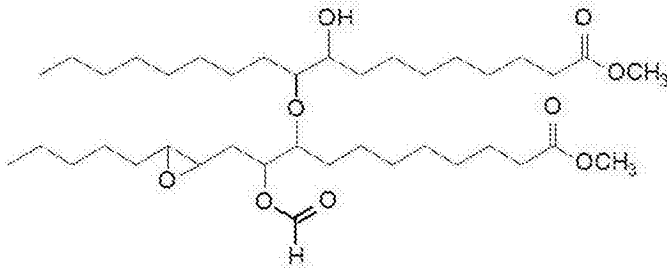
(e)



和

(f)

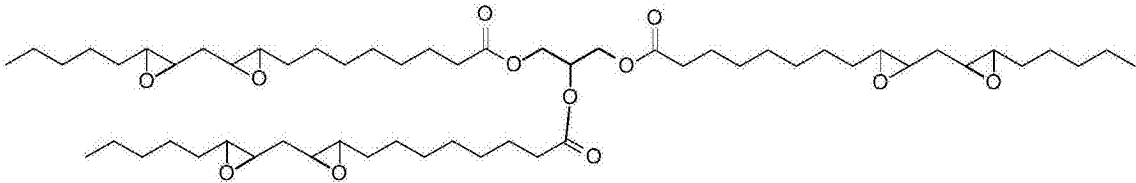
[0031]



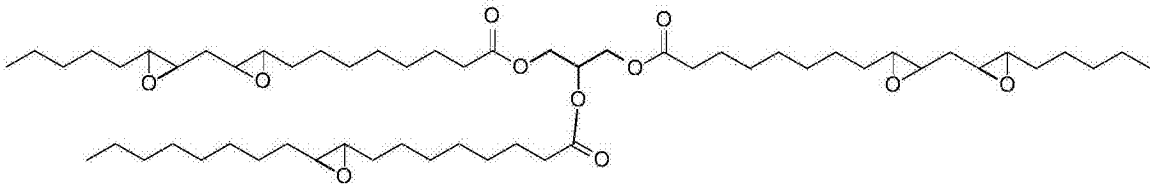
[0032] 在不同的实施方式中,所述经处理增塑剂的eFAAE(例如,eFAME)包含浓度基于eFAAE整体重量小于0.1,小于0.05,或小于0.02重量百分比的脂肪酸三聚物。脂肪酸三聚物的含量可由色谱分析确定,如记载在下面的测试程序。所述脂肪酸三聚物包括具有三个组合的脂肪酸脂族链的分子(例如,甘油三酸酯)。所述脂肪酸的脂族链可以是饱和的,不饱和的,和/或环氧化的。脂肪酸三聚物非限定性实例包括具有如下结构的分子:

[0033]

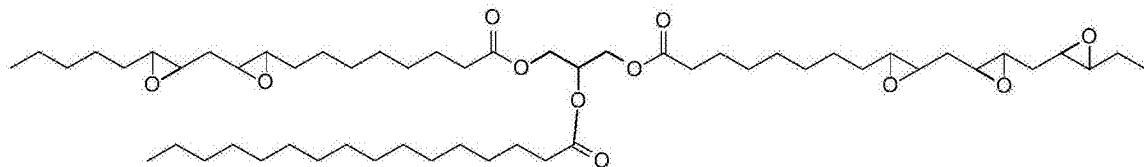
(g)



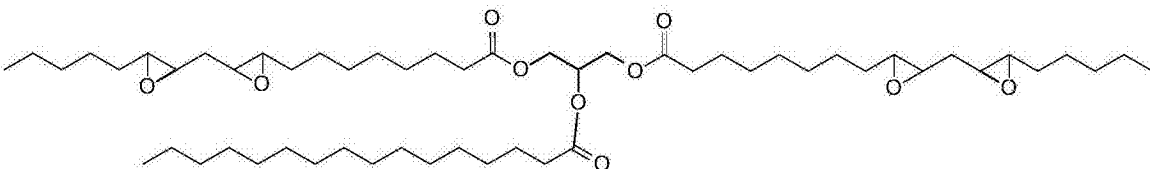
(h)



(i)

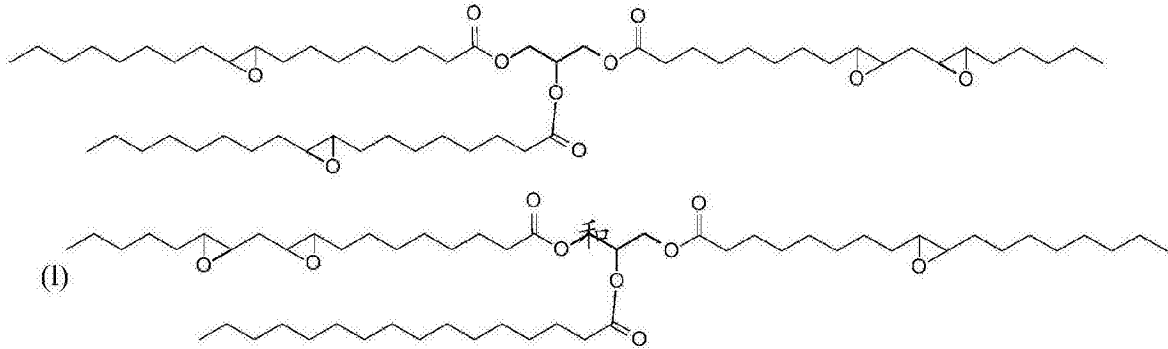


(j)



(k)

[0034]



[0035] 在不同的实施方式中,所述经处理增塑剂的eFAAE(例如,eFAME)包含基于eFAAE整体重量的,组合浓度总量小于0.1,小于0.05,或小于0.02重量百分比的脂肪酸二聚物和脂肪酸三聚物。

[0036] 在不同的实施方式中,所述经处理的eFAAE,经处理的eNO,和/或经处理的它们的组合在190°C热老化60分钟可具有小于100,小于90,小于80,小于70,小于60,小于50,小于40,或小于30的美国公共卫生协会(“APHA”)颜色指数值。根据下面实施例中记载的程序进行热老化。根据ASTM标准E1209和E313APHA确定APHA颜色。

[0037] 聚合物组合物

[0038] 本申请提供了一种聚合物组合物。在一种实施方式中,提供的聚合物组合物包括聚合物树脂和上面公开的本发明增塑剂。

[0039] 适宜的聚合物树脂非限定性的实施例包括聚硫醚,聚氨酯,丙烯酸类树脂,表氯醇,腈橡胶,氯磺酸化聚乙烯,氯化聚乙烯,聚氯乙烯,丁苯橡胶,天然橡胶,合成橡胶,EPDM橡胶,基于丙烯的聚合物,基于乙烯的聚合物和氯乙烯树脂。术语“基于丙烯的聚合物”,如本申请所使用,是一种包含大部分重量百分比的已聚合的丙烯单体(基于可聚合单体总量),和任选地可包含至少一种已聚合的共聚单体的聚合物。术语“基于乙烯的聚合物”,如本申请所使用,是一种包含大部分重量百分比的已聚合的乙烯单体(基于可聚合单体总量),和任选地可包含至少一种已聚合的共聚单体的聚合物。

[0040] 术语“氯乙烯树脂”,如本申请所使用,是氯乙烯聚合物,例如聚氯乙烯(“PVC”),或诸如氯乙烯/醋酸乙烯酯共聚物,氯乙烯/偏二氯乙烯共聚物,氯乙烯/乙烯共聚物或将氯乙烯接枝到乙烯/醋酸乙烯酯共聚物上制备的共聚物那样的氯乙烯共聚物。所述氯乙烯树脂还包括上述氯乙烯聚合物或氯乙烯共聚物与其他可混容或相容的聚合物的聚合物共混物,所述其他可混容或相容的聚合物包括但不限于氯化聚乙烯,热塑性聚氨酯,烯炔聚合物例如甲基丙烯酰基聚合物或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物。

[0041] 在一种实施方式中,氯乙烯树脂是PVC。

[0042] 在一种实施方式中,聚合物组合物包括40wt%至50wt%的PVC,5wt%至20wt%的eFAAE,5wt%至20wt%的eNO,和大于0wt%至35wt%的填料。

[0043] 添加剂

[0044] 所述聚合物组合物可包括一种或多种下述任选的添加剂:填料,阻燃剂,热稳定剂,防滴剂,着色剂,润滑剂,低分子量聚乙烯,受阻胺光稳定剂,紫外光吸收剂,固化剂,促进剂,阻聚剂,加工助剂,偶联剂,抗静电剂,成核剂,滑爽剂,粘度控制剂,增粘剂,抗结块剂,表面活性剂,填充油,酸清除剂,金属减活剂,和它们的任意组合。

[0045] 在一种实施方式中,所述增塑剂组合物包含PVC,本申请的增塑剂,填料(碳酸钙,粘土,二氧化硅,和它们的任意组合),金属皂类稳定剂(硬脂酸锌或含Ca, Zn, Mg, Sn和它们的任意组合的混合金属稳定剂),含酚或相关的抗氧化剂和加工助剂。

[0046] 涂布的导体

[0047] 本申请提供了一种涂布的导体。所述涂布的导体包括导体和导体上的涂层,所述涂层由上述聚合物组合物形成。

[0048] “导体”,如本申请所使用,是用于导热,导光和/或导电的一个或多个线材或纤维。导体可以是单线材/纤维或多线材/纤维和可以是成股的形式或管状的形式。适宜导体的非限定性实例包括诸如银,金,铜,碳和铝那样的金属。所述导体还可是由玻璃或塑料制成的光学纤维。

[0049] 涂布的导体可以是软质的,半硬质的,或硬质的。所述涂层(也指“护套“或”外皮“或”绝缘层“)是在金属导体上或导体周围的另一聚合物层上。

[0050] 定义

[0051] 如本申请使用的,术语“和/或”,当用在两个或多个术语的列表中时,意思是所列术语的任一个可单独使用或使用两个或多个所列术语的任意组合。例如,如果组合物描述为包含组分A,B,和/或C,那么该组合物可以只包含A;只包含B;只包含C;包含A和B的组合;包含A和C的组合;包含B和C的组合;或A,B,和C的组合。

[0052] “天然油”的意思是源自一种或多种生物源(例如,种子,蔬菜,鱼,动物脂肪,细菌,或藻类)的油,而不是源自石油或其他矿物源的油。

[0053] “环氧化”的意思是形成环氧化物(也称为环氧乙烷或环氧烷烃)的过程。

[0054] “脂肪酸”的意思是由通常包含4至24个碳原子和端基为羧基(-COOH)的脂族链组成的羧酸。所述脂肪酸可以是饱和的,不饱和的,支化的或非支化的,和可以包括或不包括一个或多个羟基。

[0055] “环氧化脂肪酸酯”的意思是具有至少一个脂肪酸酯部分的化合物,所述化合物包含至少一个环氧基。

[0056] “线材”的意思是单股导电金属,例如,铜或铝,或单股光学纤维。

[0057] “线缆”的意思是护套(例如,绝缘层或保护外套)内的至少一根线材或光学纤维。典型地,线缆是通常在同一绝缘层和/或保护夹套中的捆扎在一起的两根或多根线材或光学纤维。所述护套中单个的线材或纤维可以是裸露的,包覆的或隔绝的。复合线缆可既包含电线又包含光学纤维。所述线缆可设计用于低的,中等的,和/或高的电压。典型的线缆设计在美国专利5,246,783,6,496,629和6,714,707中有详细说明。

[0058] 测试方法

[0059] APHA颜色测量

[0060] 根据ASTM标准E1209和E313,BYK Gardner LCS III™仪器测量液体的颜色,在APHA单元中测量。搭建台式仪器和执行校准检查以保证仪器在规范内工作。用以下列出的拟定草案测量样品颜色:

[0061] ●设定LCS III以测量Hazen/Alpha指数;

[0062] ●测量经注射器(10ml)注入到单个校准比色皿中的每个样品;

[0063] ●将每个装填好比色皿放入到LCS III内和按下测试按钮;生成Hazen/Alpha数

值。记录这个数值，将样品移走和放回到LCS III内以再次测量(记录数据)。重复做第三次测量(记录数据)。

[0064] ●移走装填好的比色皿和放置在一旁；重新设定LCS III以测量黄度指数，测量相同比色皿的黄度指数(记录三次测量结果)。

[0065] 热老化

[0066] 在190℃的II型对流烘箱中加热每个增塑剂样品。以以下实施例中所给出的时间间隔收集样品和放置在桌面上冷却。24小时后，测量每个样品的APHA值。

[0067] 蒸馏

[0068] eFAME的蒸馏方法：样品1a-e

[0069] 用一个2英寸的分子蒸馏器，在下面的条件下对样品脱气：

[0070] 表1：脱气(Pass 1)

[0071]

转膜蒸发器(“WFE”)温度(℃)	120
系统压力(托)	8.000
冷凝器温度(℃)	15
清扫器速度(rpm)	400
蒸馏回收量(g)	0.0
残余回收量(g)	975.0
总回收量(g)	975.0
取样时间(min)	140
进料速率(g/hr)	418
蒸馏回收量(wt%)	0.0
残留回收量(wt%)	100.0

[0072] 用来自Pass 1的残留蒸汽作为Pass 2中蒸馏的进料。

[0073] 表2：蒸馏(Pass 2)

[0074]

样品	1a	1b	1c	1d	1e
WFE温度(℃)	150	160	170	140	145
系统压力(托)	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
冷凝器温度(℃)	20	20	20	20	20
清扫器速度(rpm)	400	400	400	400	400
蒸馏回收量(g)	105.0	138.0	111.0	80.0	101.0
残余回收量(g)	40.0	25.0	6.0	100.0	40.0
总回收量(g)	145.0	163.0	117.0	180.0	141.0
取样时间(min)	20	25	20	28	26
进料速率(g/hr)	435	391	351	386	325
蒸馏回收量(wt%)	72.4	84.7	94.9	44.4	71.6
残留回收量(wt%)	27.6	15.3	5.1	55.6	28.4

[0075] TeFAME的蒸馏方法：样品2a-e

[0076] 用一个2英寸的分子蒸馏器,在下面的条件下对样品脱气:

[0077] 表3:脱气(Pass 1)

[0078]

WFE温度(°C)	120
系统压力(托)	8.000
冷凝器温度(°C)	15
清扫器速度(rpm)	400
蒸馏回收量(g)	3.0
残余回收量(g)	980.0
总回收量(g)	983.0
取样时间(min)	110
进料速率(g/hr)	536
蒸馏回收量(wt%)	0.3
残留回收量(wt%)	99.7

[0079] 用来自Pass 1的残留蒸汽作为Pass 2中蒸馏的进料。

[0080] 表4:蒸馏(Pass 2)

[0081]

样品	2a	2b	2c	2d	2e
WFE温度(°C)	140	145	150	160	170
系统压力(托)	0.063	0.065	0.064	0.067	0.065
冷凝器温度(°C)	20	20	20	20	20
清扫器速度(rpm)	400	400	400	400	400
蒸馏回收量(g)	143.0	154.0	122.0	145.0	148.0
残余回收量(g)	37.0	33.0	13.0	10.0	7.0
总回收量(g)	180.0	187.0	135.0	155.0	155.0
取样时间(min)	22	22	17	19	20
进料速率(g/hr)	491	510	476	489	465
蒸馏回收量(wt%)	79.4	82.4	90.4	93.5	95.5
残留回收量(wt%)	20.6	17.6	9.6	6.5	4.5

[0082] 电学性能测试

[0083] 用Baur DTL C<sup>TM</sup>油检测器测量电学性能。在测试每个液体前,用庚烷彻底清洁介电测试电池。接着校对空电池以获得空电池容量和检查污染程度。所述电池内充满测试液,并被加热到适宜的测试温度,典型地为25°C。根据ASTMD 924先测量 $\epsilon_r$ 和 $\tan\delta$ ,其中测试电压为2000V(1000V/mm)。在 $\epsilon_r$ 和 $\tan\delta$ 之后,测量直流电阻率以防止极化对随后测量造成的任何影响。按照ASTM D1169测量电阻率,其中先施加500V正极电压和测量电阻率,接着对电池放电,然后用负极性测量。接着以两次读数的平均值报告数据。色谱分析

[0084] 用具有下列条件的气相色谱(“GC”)系统分析样品:

[0085] 仪器:Agilent 6890 GCTM

[0086] 色谱柱:RTx-Biodiesel TGT(MRestek),15m x 0.32mm x 0.1- $\mu$ m膜

- [0087] 注射:Split,Restek precision double wool liner
- [0088] 注射体积:1.0 $\mu$ L
- [0089] 探测:火焰离子化(FID)
- [0090] 载体气体:He
- [0091] 载体压强:8psi,恒压
- [0092] 分流流速:123mL/min
- [0093] 分流比:40
- [0094] 氢气:30mL/min
- [0095] 空气:350mL/min
- [0096] 补充流量:25mL/min
- [0097] 注射器温度:340 $^{\circ}$ C
- [0098] 探测器温度:350 $^{\circ}$ C
- [0099] 温度程序:起始温度:60 $^{\circ}$ C下1min.
- [0100] 升温速率:15 $^{\circ}$ C/min
- [0101] 最终温度:350 $^{\circ}$ C下20min
- [0102] 数据系统:Thermo Atlas v 8.2
- [0103] 过滤
- [0104] 对于100mL的样品尺寸,在40 $^{\circ}$ C下用过滤介质搅拌样品60分钟。其后,用1微米(“ $\mu$ m”)的滤纸盖在11 $\mu$ m的滤纸上过滤溶液,抽真空加速过滤。过滤介质如下:
- [0105] MagnesolD-60<sup>TM</sup>(得自Dallas Group of America,Inc)-合成硅酸镁
- [0106] Pure Flow B-80<sup>TM</sup>漂白土(得自Oil Dri Corporation of America)-蒙脱土类粘土与漂白土类粘土和少量石英的混合物。
- [0107] 活性氧化铝(得自Sigma-Aldrich)-氧化铝,具有表面积高于200m<sup>2</sup>/g的高成孔率。由氢氧化铝制得。
- [0108] 漂白土类粘土(得自Sigma-Aldrich)-精炼:100%天然产自开矿采石场(纤维棒石和蒙脱石矿物的共生体)。典型的矿物含量:氧化硅(70.85%);蓝宝石水晶(14.06%);氧化镁(5.71%);氧化铁(5.34%),氧化钙(1.62%)。
- [0109] 珍珠岩PF-60<sup>TM</sup>(得自The Schundler Company)-珍珠岩基本上是无定型的水玻璃火山岩流纹质组合物,主要由熔化的钠钾硅酸铝组成。
- [0110] 过氧化物处理
- [0111] 如下指出的,将1或3wt%的过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)溶液添加到纯增塑剂样品中,并用电磁搅拌棒和搅拌器搅拌约60分钟。过氧化氢的重量百分数基于纯增塑剂样品和过氧化氢的总重。在一个罐中进行反应。
- [0112] 实施例
- [0113] 实施例1-蒸馏样品的初始颜色分析
- [0114] 样品1组合物是未蒸馏的eFAME对比样品。根据上面概述的程序蒸馏eFAME样品1a至1e。在蒸馏之前,根据下面通常的环氧化程序制备环氧化样品。如果最初的原材料是脂肪酸甲酯(“FAME”),那么环氧化形成eFAME;如果最初的原材料是大豆油,那么环氧化形成ESO。

[0115] 典型地,分别按1:2:0.5的比例混合酯或大豆油,过氧化物,和甲酸。在配有机械搅拌器,冷凝器和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>控制加入滴管的三颈圆底烧瓶中称取50g酯(或大豆油)和对应量的甲酸。在30°C以400rpm的速度搅拌酯和甲酸的混合物。以10mL/hr的速率添加计算量的过氧化氢(30或50wt%),接着依赖于反应放热,慢慢升高速率至需要的流动速率。加料过程一般在一个小时内完成。然后将反应温度升高至40或50°C,继续反应直至环氧乙烷氧值不再升高。停止搅拌,分层。用水先洗涤油层,接着用稀释的氢氧化钾洗涤,再用水或盐水洗涤。然后在真空下干燥所述油层。

[0116] 样品2组合物是未蒸馏的TeFAME对比样品。根据上面概述的程序蒸馏TeFAME样品2a至2e。根据下面的通常程序制备TeFAME样品。在配有冷凝器和温度传感器的二颈圆底烧瓶中称取油酸(60g),甲醇或任意其他的醇(33.92g),和硫酸(1wt%的酸,0.6g)。在65°C的油浴和氮气流下加热反应混合物6小时。在一些反应中,反应过程会形成水,其可用甲苯共沸除去。反应后,用水和碳酸钾洗涤所述混合物以除去未反应的油酸,接着用水或盐水洗涤。用旋转蒸发器除去过量的醇。最终产品在真空下干燥。

[0117] 在蒸馏之后,按照上面概述的程序,分析每个样品的颜色。

[0118] 表5:蒸馏样品的初始颜色

[0119]

样品	WFE 温度 (°C)	平均颜色 (APHA)	标准偏差
1 组合物	-	8	1
1a	150	4	1
1b	160	4	2
1c	170	6	1
1d	140	3	1
1e	145	3	2
2 组合物	-	249	1

[0120]

2a	140	18	0
2b	145	19	1
2c	150	22	2
2d	160	31	2
2e	170	41	1

[0121] 实施例2-蒸馏样品的热老化颜色分析

[0122] 根据上面概述的热老化程序热老化实施例1中制备的每个样品。根据上面概述的程序分析每个样品的颜色

[0123] 表6:蒸馏样品的热老化颜色

[0124]

样品	WFE 温度 (°C)	热老化(@190°C) 时间 (min.)	平均颜色 (APHA)	标准偏差
1 组合物	-	0	8	1
1 组合物	-	10	10	1
1 组合物	-	25	11	1
1 组合物	-	45	32	2
1 组合物	-	60	112	1
1a	150	0	4	1
1a	150	10	7	1
1a	150	25	10	1
1a	150	45	15	1
1a	150	60	37	1
1b	160	0	4	2
1b	160	10	6	1
1b	160	25	11	1
1b	160	45	18	2
1b	160	60	48	1
1c	170	0	6	1
1c	170	10	9	1
1c	170	25	16	2
1c	170	60	78	1

[0125]

1d	140	0	3	1
1d	140	10	7	1
1d	140	25	10	2
1d	140	45	13	1
1d	140	60	27	1
1e	145	0	3	2
1e	145	10	10	1
1e	145	25	8	1
1e	145	45	14	2
1e	145	60	22	1
2 组合物	-	0	249	1
2 组合物	-	10	305	1
2 组合物	-	25	469	1
2 组合物	-	45	746	1
2 组合物	-	60	1000	0
2a	140	0	18	0
2a	140	10	19	1
2a	140	25	22	2
2a	140	45	24	1
2a	140	60	25	0
2b	145	0	19	1
2b	145	10	18	1
2b	145	25	25	1
2b	145	45	23	2
2b	145	60	27	1
2c	150	0	22	2
2c	150	10	21	1
2c	150	25	25	1
2c	150	45	32	1
2c	150	60	33	1

[0126]

2d	160	0	31	2
2d	160	10	30	1
2d	160	25	40	1
2d	160	45	56	1
2d	160	60	56	2
2e	170	0	41	1
2e	170	10	43	1
2e	170	25	51	1
2e	170	45	90	2
2e	170	60	85	2

[0127] 经热老化的所有蒸馏样品与未蒸馏的对照样品相比,显示出变浅的颜色,特别是在更长的老化时间(例如,60分钟)更是如此。

[0128] 实施例3-蒸馏样品的电学性能

[0129] 根据上面概述的电学性能测试程序分析实施例1中制备的每个样品。

[0130] 表7:蒸馏样品的电学性能

[0131]

样品	绝缘电阻 (Rho+)	绝缘电阻 (Rho-)	测试电压 (V)	测试温度 (°C)
1 组合物	6.67E+07	6.14E+07	500	25.2
1a	3.00E+08	3.29E+08	500	25.3
1b	1.94E+08	2.15E+08	499.8	25.2
1c	1.03E+08	1.07E+08	499.8	25.1
1d	5.11E+08	5.45E+08	500	25.3
1e	3.02E+08	3.24E+08	499.8	25.3
2 组合物	1.64E+08	1.66E+08	499.8	25.6
2a	4.44E+08	4.64E+08	499.8	25.1
2b	5.11E+08	5.14E+08	499.8	25.2
2c	3.26E+08	3.32E+08	500	25.3
2d	2.06E+08	2.10E+08	500	25.2
2e	1.54E+08	1.56E+08	499.8	25.5

[0132] 所述eFAME和TeFAME样品的蒸馏提高了除2e以外所有样品的绝缘电阻。

[0133] 样品4-蒸馏和对照eFAME样品的色谱分析

[0134] 如下制备用于注射的样品:称取100 $\mu$ L的样品和100 $\mu$ L的十五烷内标物到一个小玻璃瓶中。加入大约5mL的四氢呋喃(“THF”)和完全混合所得溶液。将该溶液等份的放入到2-mL自动采用瓶中,用GC条件和上面提到的样品1组合物和1a-e进行分析。

[0135] 表8:蒸馏和对照eFAME样品的色谱分析

[0136]

样品名	棕榈酸酯 (wt%) <sup>a</sup>	硬脂酸盐 (wt%)	单环氧基 (wt%)	双环氧基 (wt%)	三环氧基 (wt%)	二聚物 (wt%)	总量
1 组合物	10.69	4.60	22.51	49.03	8.63	0.53	95.98
残留样品 1a	0.18	0.10	3.85	55.34	22.66	2.74	84.87
残留样品 1b	0.05	0.08	2.40	28.49	32.05	7.99	71.06
残留样品 1c	0.04	0.07	2.19	19.32	24.36	16.48	62.46
残留样品 1d	0.02	0.25	13.79	60.76	12.99	1.28	89.09
残留样品 1e	0.01	0.04	4.76	55.01	21.25	2.62	83.69
蒸馏样品 1a	15.10	5.83	29.25	45.50	2.84	n.d. <sup>b</sup>	98.53
蒸馏样品 1b	12.19	4.73	24.55	49.71	4.91	n.d.	96.09
蒸馏样品 1c	11.45	4.44	23.16	49.06	6.45	n.d.	94.54
蒸馏样品 1d	25.19	9.46	34.37	31.84	1.35	n.d.	102.21
蒸馏样品 1e	15.63	5.98	29.34	44.59	2.55	n.d.	98.08

[0137] <sup>a</sup>以两次注射平均值填报的重量百分数

[0138] <sup>b</sup>未检测到

[0139] 实施例5-过滤样品的初始颜色分析

[0140] 按实施例1中概述的程序制备每个ESO和eFAME增塑剂的混合物,按照上面概述的程序制备5个过滤样品和使用下面重量配比:

[0141] 表9:过滤样品制备

[0142]

样品:	3a	3b	3c	3d	3e
ESO	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5
eFAME	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5
Magnesol D60	5	-	-	-	-
Pure Flow B-80	-	5	-	-	-
活性氧化铝	-	-	5	-	-
漂白土类粘土	-	-	-	5	-
珍珠岩PF-60	-	-	-	-	5

[0143] 根据上面概述的程序分析每个样品的颜色。样品3组合物是具有50/50wt/wt ESO和eFAME混合物的未过滤对比样品。

[0144] 表10:过滤样品的初始颜色

[0145]

样品	颜色(APHA)
3组合物	44

3a	30
3b	40
3c	32
3d	65
3e	54

[0146] 用Magnesol D60™, Pure Flow B-80™和活性氧化铝处理的样品按初始颜色顺序降低。

[0147] 实施例6-过滤样品的热老化颜色分析

[0148] 根据上面概述的热老化程序热老化实施例5中制备的每个样品。根据上面概述的程序分析每个样品的颜色。

[0149] 表11:过滤样品的热老化颜色

[0150]

样品	热老化(@190°C) 时间(min.)	平均颜色 (APHA)	标准偏差	经老化颜色加深百 分比(%)
3 组合物	0	44	2	0
3 组合物	10	54	1	24
3 组合物	15	74	2	70

[0151]

3 组合物	25	91	4	108
3 组合物	40	209	2	379
3 组合物	60	410	1	840
3 组合物	80	562	3	1187
3 组合物	100	577	3	1221
3a	0	22	3	0
3a	10	26	2	16
3a	25	19	1	-15
3a	40	61	3	172
3a	60	341	1	1428
3a	90	445	1	1894
3a	120	536	1	2299
3b	0	31	7	0
3b	10	36	2	17
3b	25	38	1	24
3b	40	64	4	108
3b	60	314	1	912
3b	90	437	1	1309
3b	120	549	2	1671
3c	0	30	1	0
3c	10	29	1	-2
3c	25	29	1	-3
3c	40	61	6	102
3c	60	303	1	909
3c	90	447	3	1390
3c	120	581	2	1837
3d	0	61	1	0
3d	10	63	2	3
3d	25	61	1	0
3d	40	97	1	59

[0152]

3d	60	365	1	495
3d	90	546	0	790
3d	120	674	4	998
3e	0	52	2	0
3e	10	53	1	2
3e	25	54	3	3
3e	40	92	1	75
3e	60	344	1	557
3e	90	509	7	873
3e	120	642	1	1126

[0153] 所有样品显示在升高热老化循环过程中颜色明显变浅,在190℃老化40分钟后颜色减少高达60%。

[0154] 实施例7-过氧化物处理的样品的热老化颜色分析

[0155] 根据上面记载的过氧化物处理方法制备如下样品。留下样品4组合物,5组合物,和6组合物未处理,将其作为对比例。过氧化物的重量百分比基于H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液和增塑剂的总重。

[0156] 表12:过氧化物处理样品的制备

样品	增塑剂类型	过氧化物处理量 (wt%)
4 组合物	eFAME	-
4a	eFAME	1
4b	eFAME	3
5 组合物	eFAME	-
5	eFAME	1
6 组合物	ESO	-
6	ESO	1

[0157] 根据上面概述的热老化程序热老化每个样品。根据上面概述的程序分析每个样品的颜色。

[0158] 表13:过氧化处理样品的热老化颜色

[0159]

[0160]

样品	热老化 (@190°C) 时间 (min.)	平均颜色 (APHA)	标准偏差	老化后颜色加 深百分比 (%)
4 组合物	0	85	0	0
4 组合物	10	95	3	11
4 组合物	25	117	2	38
4 组合物	40	143	1	69
4 组合物	60	195	6	129
4 组合物	90	264	4	211
4 组合物	120	265	1	212
4a	0	72	0	0
4a	10	77	2	6
4a	25	83	2	16
4a	40	79	2	10
4a	60	89	1	24
4a	90	238	1	230
4a	120	463	3	544
4b	0	80	3	0
4b	25	67	2	-16
4b	60	60	1	-25
4b	120	649	1	712
5 组合物	0	11	2	0
5 组合物	10	18	3	66
5 组合物	15	25	1	137
5 组合物	25	46	2	328
5 组合物	40	135	1	1163
5 组合物	60	294	4	2659
5 组合物	80	441	1	4031
5 组合物	100	460	1	4212

[0161]

5	0	7	1	0
5	10	10	1	41
5	25	14	0	91
5	40	30	2	314
5	60	265	1	3518
5	90	561	2	7550
5	120	929	3	12568
6 组合物	0	17	1	0
6 组合物	10	22	5	31
6 组合物	25	96	3	467
6 组合物	40	243	2	1327
6 组合物	60	658	2	3769
6 组合物	90	1000	0	5782
6 组合物	120	1000	0	5782
6	0	100	2	0
6	10	95	1	-5
6	25	89	3	-10
6	40	86	4	-14
6	60	96	3	-4
6	120	444	13	346

[0162] 在190℃热老化的初始循环(即,长至60分钟)过程中,可以看到样品4a, 4b, 和5与对比样品4组合物和5组合物相比颜色改善了。看到经过更长热老化循环的样品6与对比样品6组合物相比颜色改善了。