



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102459219 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 16

(21) 申请号 201080028042. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 06. 22

C07D 317/10 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/219, 098 2009. 06. 22 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 12. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/039554 2010. 06. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02010/151558 EN 2010. 12. 29

(71) 申请人 赛格提斯公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 B · D · 马伦 T · J · 马伦

M · D · 斯考特 F · 荆

V · 拜达纳拉扬纳 S · 萨利富诺

(74) 专利代理机构 北京市铸成律师事务所

11313

代理人 田强

权利要求书 7 页 说明书 26 页

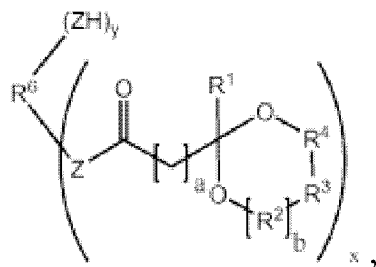
(54) 发明名称

缩酮化合物及其用途

(57) 摘要

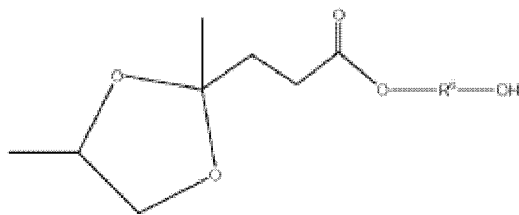
本发明提供适于用作有机聚合物组合物的组分各种酯化烷基缩酮酯或羟基烷基缩酮酯产物。所述缩酮酯是在烷基缩酮酯和 / 或羟基烷基缩酮酯与多元醇、氨基醇、多胺和 / 或多元羧酸之间的某些酯基转移反应中产生。所述产物是用于各种有机聚合物,特别是聚氯乙烯塑料溶胶的极佳增塑剂。所述产物也是用于许多润滑应用中的良好润滑剂。

1. 一种具有对应于结构 I 的结构的化合物

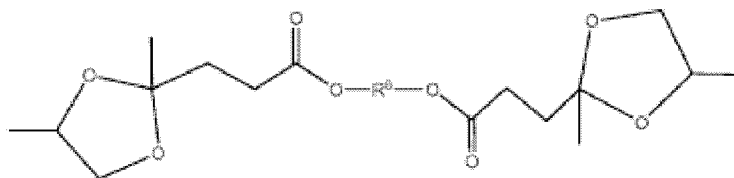


其中 a 是 0 至 12; b 是 0 或 1; 各 R^1 独立地是氢、烃基或取代的烃基; 各 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地是亚甲基、烷基亚甲基或二烷基亚甲基, x 至少是 1, y 是 0 或正数并且 $x+y$ 至少是 2; R^6 是烃基或取代的烃基, 各 Z 独立地是 $-O-$ 、 $-NH-$ 或 $-NR-$, 其中 R 是烃基或取代的烃基。

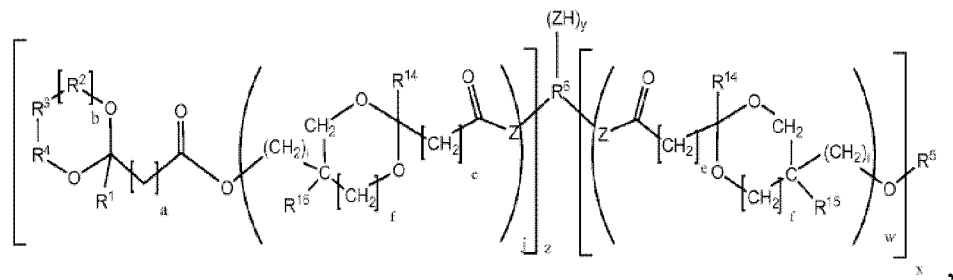
2. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中各 Z 是 $-O-$ 。
 3. 根据权利要求 1 或 2 所述的化合物, 其中 y 是 0 至 2, x 至少是 2。
 4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的化合物, 其中所有 a 都是 2, 并且所有 R^1 都是甲基。
 5. 根据权利要求 4 所述的化合物, 其中 y 是 0, x 是 2。
 6. 根据权利要求 4 所述的化合物, 其中 y 是 1, x 是 1。
 7. 一种根据权利要求 1 所述的化合物, 其具有结构



8. 一种根据权利要求 1 所述的化合物, 其具有结构:

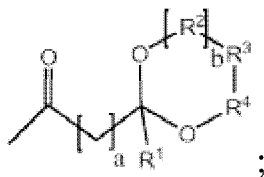


9. 一种根据权利要求 1-8 中任一项所述的化合物, 其中 R^6 含有一个或多个醚基或酯基。
 10. 一种根据权利要求 1-8 中任一项所述的化合物, 其中 R^6 是 C_2-C_6 烷基。
 11. 一种包含两种或更多种的根据权利要求 1 所述的化合物的混合物。
 12. 一种具有根据结构 II 的结构的化合物



各 R^1 独立地是氢、烃基或取代的烃基; 各 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地是亚甲基、烷基亚甲基或二

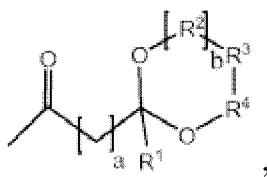
烷基亚甲基; R^5 是氢或



R^6 是烃基或取代的烃基; 各 R^{14} 和 R^{15} 独立地是氢、烃基或取代的烃基; 各 Z 独立地是 $-O-$ 、 $-NH-$ 或 $-NR-$, 其中 R 是烃基或取代的烃基, 各 a 和各 e 独立地是 0 至 12; 各 b 和各 f 独立地是 0 或 1; 各 i 是 0 或 1; 各 j 是 0 至 100; w 是 1 至 100, x 至少是 1, y 是 0 或正数, 并且 z 是 0 或正数, 条件是当 R^5 是氢时, z 至少是 1。

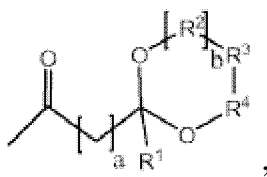
13. 根据权利要求 12 所述的化合物, 其中各 Z 是 $-O-$ 。

14. 根据权利要求 12 或 13 所述的化合物, 其中 R^5 是



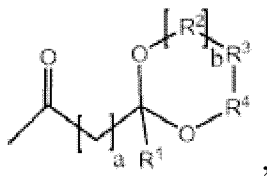
$J = 0$, z 至少是 1, 并且 w 是 1 至 15。

15. 根据权利要求 12 或 13 所述的化合物, 其中 R^5 是



$z = 0$, $x = 1$, 并且 w 是 1 至 15。

16. 根据权利要求 12 或 13 所述的化合物, 其中 R^5 是



$z = 0$, x 大于 1, 并且 w 是 1 至 15。

17. 根据权利要求 12 或 13 所述的化合物, 其中 R^5 是氢, j 是 0 至 15, 并且 z 至少是 1。

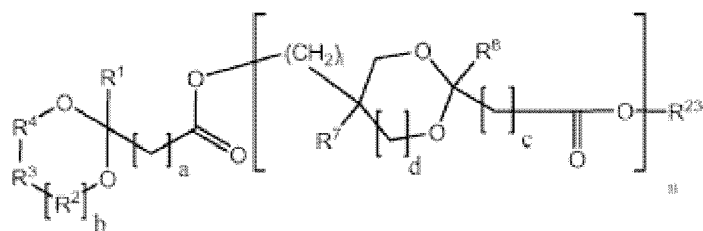
18. 根据权利要求 12-17 中任一项所述的化合物, 其中所有 a 是 2, 并且所有 R^1 和 R^{14} 是甲基。

19. 根据权利要求 12-18 中任一项所述的化合物, 其中 R^6 含有一个或多个醚基或酯基。

20. 一种根据权利要求 12 所述的包含至少两种化合物的混合物。

21. 一种包含至少一种根据权利要求 1 所述的化合物和至少一种根据权利要求 12 所述的化合物的混合物。

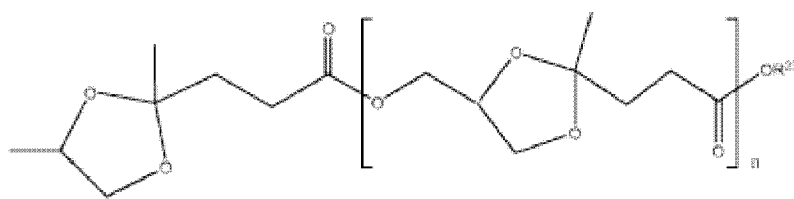
22. 一种具有根据结构 III 的结构化合物



其中 a 是 0 至 12; b 是 0 或 1; i 是 0 或 1; 各 R^1 独立地是氢、烃基或取代的烃基; R^2 、 R^3 和 R^4 各独立地是亚甲基、烷基亚甲基或二烷基亚甲基, 各 R^7 和各 R^8 独立地是氢、烃基或取代的烃基; 各 R^{23} 是具有介于 1 个碳原子与 36 个碳原子之间的烃基或取代的烃基; c 是 0 至 12; d 是 0 或 1; 并且 n 是 1 至 100 的数。

23. 根据权利要求 22 所述的化合物, 其中 n 是 1 至 15, a 和所有的 c 是 2, R^1 和 R^8 是甲基, 并且 R^{23} 是烷基。

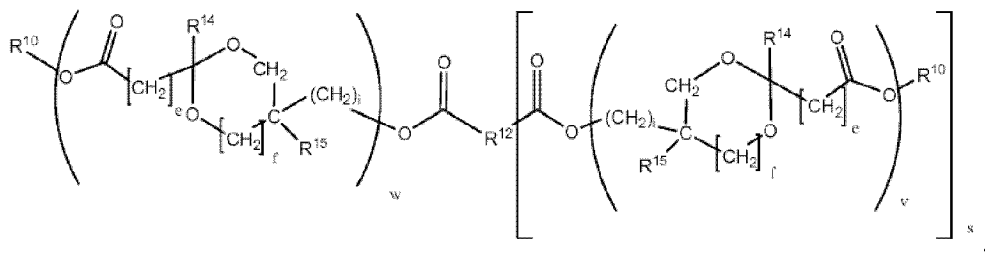
24. 根据权利要求 23 所述的化合物, 其具有结构



25. 一种包含至少两种根据权利要求 22 所述的不同化合物的混合物。

26. 一种包含至少一种根据权利要求 22 所述的化合物和至少一种根据权利要求 1 或权利要求 12 所述的化合物的混合物。

27. 一种具有对应于结构 IV 的结构的化合物



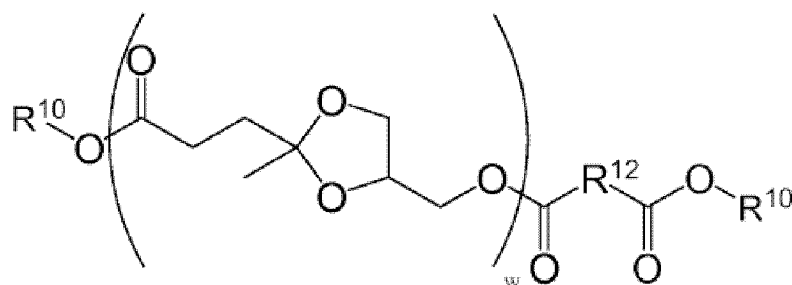
其中各 e 独立地是 0 至 12; 各 f 独立地是 0 或 1; 各 i 独立地是 0 或 1; 各 R^{10} 独立地是烃基或取代的烃基; 各 R^{14} 和各 R^{15} 独立地是氢、烃基或取代的烃基; R^{12} 是共价键、烃基或取代的烃基; w 是 1 至 100 的数, v 是 0 至 100 的数, s 至少是 1。

28. 根据权利要求 27 所述的化合物, 其中 s 是 1 至 3。

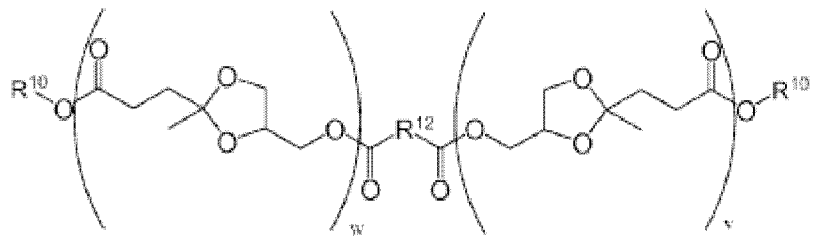
29. 根据权利要求 25 所述的化合物, 其中 s 是 1。

30. 根据权利要求 27-29 中任一项所述的化合物, 其中 v = 0。

31. 根据权利要求 27 所述的化合物, 其具有结构



32. 根据权利要求 27 所述的化合物,其具有结构

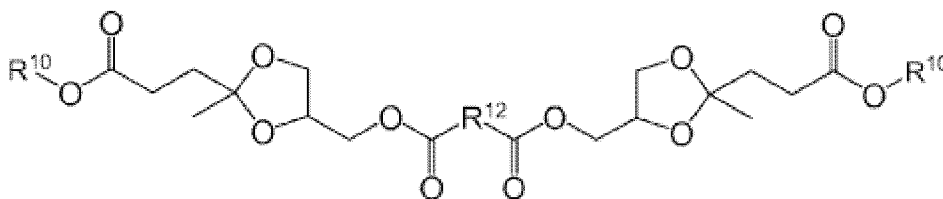


其中 v 至少是 1。

33. 根据权利要求 32 所述的化合物,其中 $w+v \geq 3$ 。

34. 根据权利要求 33 所述的化合物,其中 w 和 v 各自是 1 至 10。

35. 根据权利要求 27 所述的化合物,其具有结构



36. 一种包含至少两种根据权利要求 27 所述的化合物的混合物。

37. 一种包含至少一种根据权利要求 27 所述的化合物和至少一种根据权利要求 1 所述的化合物,至少一种根据权利要求 12 所述的化合物或至少一种根据权利要求 22 所述的化合物的混合物。

38. 一种包含根据权利要求 1-10 中任一项所述的化合物和有机聚合物的组合物。

39. 一种包含根据权利要求 11-16 中任一项所述的化合物和聚合物的组合物。

40. 一种包含根据权利要求 22-24 中任一项所述的化合物和聚合物的组合物。

41. 一种包含根据权利要求 27-35 中任一项所述的化合物和聚合物的组合物。

42. 一种包含根据权利要求 11、20、21、25、26、36 或 37 中任一项所述的混合物和聚合物的组合物。

43. 根据权利要求 38-42 中任一项所述的组合物,其具有的玻璃化转变温度比所述聚合物的玻璃化转变温度低至少 5°C 。

44. 根据权利要求 38-42 所述的组合物,其具有的玻璃化转变温度比所述聚合物的玻璃化转变温度低至少 30°C 。

45. 根据权利要求 38-44 中任一项所述的组合物,其中所述化合物或混合物构成所述化合物或混合物与所述聚合物的总重量的 0.1 至 90%。

46. 根据权利要求 38-45 中任一项所述的组合物,其中所述聚合物是热塑性的。

47. 根据权利要求 38-45 中任一项所述的组合物,其中所述聚合物是热固性的。

48. 根据权利要求 38-47 中任一项所述的组合物,其中所述聚合物包含聚氯乙烯、聚羟基链烷酸酯、聚乳酸、聚苯乙烯、聚氨基甲酸酯、聚脲、聚脲-氨基甲酸酯、聚碳酸酯、丙烯酸类聚合物、苯乙烯-丙烯酸聚合物、乙烯基-丙烯酸聚合物、乙烯-乙酸乙烯酯聚合物、聚酯、聚酰胺、聚醚、聚丁二烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚乙酸乙烯酯、弹性体、或其均聚物、或其无规、接枝或嵌段共聚物、或其共混物或混合物。

49. 根据权利要求 38-48 中任一项所述的组合物,其中所述组合物在胶乳、分散液或乳液中形成分散相。

50. 根据权利要求 38-48 中任一项所述的组合物,其中所述化合物与所述聚合物熔融共混或溶液共混。

51. 根据权利要求 38-48 中任一项所述的组合物,其中所述组合物是塑料溶胶。

52. 根据权利要求 51 所述的组合物,其中所述化合物的至少一部分在液相的所述塑料溶胶中。

53. 根据权利要求 38-52 中任一项所述的组合物,其进一步包含一种或多种交联剂、辅助剂、着色剂、防污剂、增韧剂、溶剂、填充剂、金属颗粒、气味净化剂、润滑剂、热稳定剂、包括 UV 稳定剂的光稳定剂、阻燃添加剂、颜料、发泡剂、加工助剂、抗冲改性剂、聚结溶剂、抗氧化剂,或其中任何两种或更多种的组合。

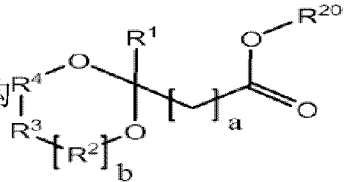
54. 根据权利要求 45-61 中任一项所述的组合物,其进一步包含一种或多种选自以下组成的组的添加剂:邻苯二甲酸二烷基酯、三甲基戊二醇二异丁酸酯、间苯二甲酸二烷基酯、对苯二甲酸二烷基酯、邻苯二甲酸烷基苄酯、己二酸二烷基酯、苯三甲酸三烷基酯、柠檬酸烷基三烷基酯、壬二酸二烷基酯、戊二酸二烷基酯、癸二酸二烷基酯、环己烷二羧酸二烷基酯、季戊四醇酯、甘油酯、脂肪酸甘油三酯、脂肪酸酯、二苯甲酸乙二醇酯、环氧化大豆油,及其混合物。

55. 一种包含根据权利要求 38-54 中任一项所述的组合物的制品。

56. 一种用于使聚合物增塑的方法,其包括使聚合物和增塑量的至少一种根据权利要求 1 所述的化合物、至少一种根据权利要求 12 所述的化合物、至少一种根据权利要求 22 所述的化合物或至少一种根据权利要求所述 27 的化合物或其中两种或更多种的混合物熔融共混或溶液共混。

57. 根据权利要求 56 所述的方法,其中化合物构成所述化合物和所述聚合物的总重量的 0.1 至 90%。

58. 一种用于制备根据权利要求 1 所述的酯或酰胺化合物的方法,其包括:

a. 使包含 (A) 具有结构  的一种或多种烷基缩酮酯、(B) 催化剂

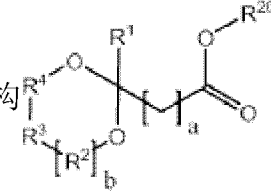
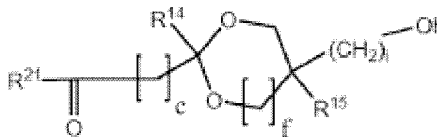
和 (C) 具有结构 $R^6(OH)_t$ 的多元醇或具有结构 $R^6(NRH)_t$ 或 $R^6(NH_2)_t$ 的多胺的试剂接触,其中 R 是烃基或取代的烃基;和

b. 进行反应以形成醇和根据权利要求 1 所述的化合物,其中 $t = x+y$,并且 R^{20} 是具有最多 36 个碳原子的烃基或取代的烃基。

59. 根据权利要求 58 所述的方法,其中试剂 (C) 是具有结构 $R^6(OH)_t$ 的多元醇。

60. 根据权利要求 59 所述的方法,其中 t 是 2 并且所述烷基缩酮酯与所述多元醇的摩尔比在 2 : 1 至 10 : 1 的范围内。

61. 一种用于制备根据权利要求 12 所述的酯或酰胺化合物的方法,包括:

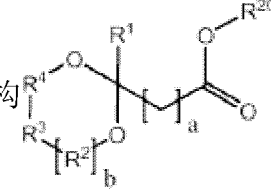
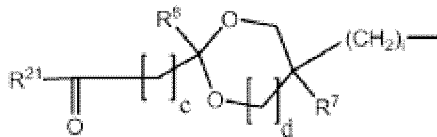
a. 使包含 (1) 具有结构  的一种或多种烷基缩酮酯、(2) 具有结构  的一种或多种羟基烷基缩酮酯、(3) 催化剂和 (4) 具有结构 $R^6(OH)_t$ 的多元醇或具有结构 $R^6(NRH)_t$ 或 $R^6(NH_2)_t$ 的多胺的试剂接触, 其中 R 是烃基或取代的烃基; 和

b. 进行反应以形成醇和根据权利要求 12 所述的化合物, 其中 $t = x+y+z$, 并且 R^{20} 和 R^{21} 各独立地是具有最多 36 个碳原子的烃基或取代的烃基。

62. 根据权利要求 61 所述的方法, 其中试剂 (C) 是具有结构 $R^6(OH)_t$ 的多元醇。

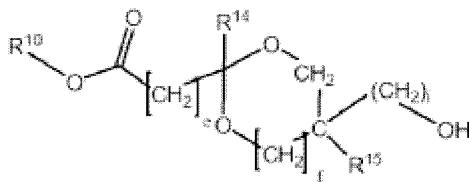
63. 根据权利要求 62 所述的方法, 其中 t 是 2 并且每摩尔总量的多元醇和羟基烷基缩酮酯提供 2 至 10 摩尔的烷基缩酮酯。

64. 一种用于制备酯化合物的方法, 其包括:

a. 使包含 (1) 具有结构  的一种或多种烷基缩酮酯、(2) 具有结构  的一种或多种羟基烷基缩酮酯, 和 (3) 催化剂的试剂接触; 和

b. 进行反应以形成醇和根据权利要求 22 所述的酯化合物, 其中 R^{20} 和 R^{21} 各独立地是具有最多 12 个碳原子的烃基或取代的烃基。

65. 一种制备酯化合物的方法, 其包括: 使包含 (1) 具有结构

 的一种或多种羟基烷基缩酮酯、(2) 多元羧酸的全酯或偏酯和 (3) 催化剂的试剂接触; 和, 进行反应以形成所述酯化合物和醇, 其中 e 是 0 至 12; f 和 i 各独立地是 0 或 1, 各 R^{10} 独立地是烃基或取代的烃基; 各 R^{14} 和各 R^{15} 独立地是氢、烃基或取代的烃基。

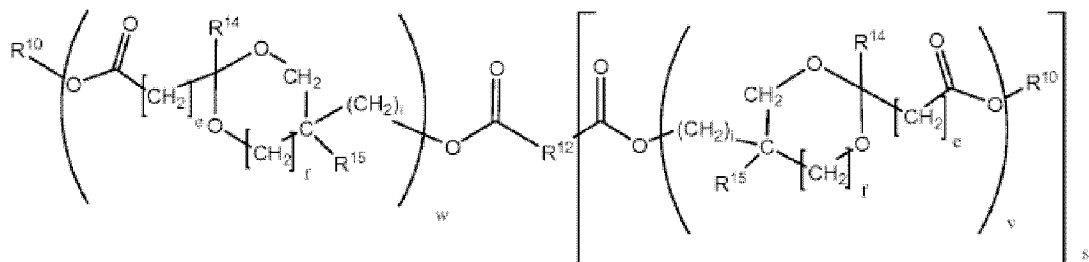
66. 根据权利要求 65 所述的方法, 其中试剂 (2) 是二羧酸的二酯并且每摩尔二羧酸的二酯接触至少 1 摩尔羟基烷基缩酮酯。

67. 根据权利要求 66 所述的方法, 其中所述试剂进一步包含不同于羟基烷基缩酮酯的酯-醇、多元醇、二醇或其中任何两种或更多种的混合物。

68. 根据权利要求 65-67 中任一项所述的方法, 其中所述催化剂选自包括钛、铝、锆、

钠、钾、镁、钙、锶或锡的有机金属或无机化合物。

69. 根据权利要求 65-68 中任一项所述的方法,其中所述酯具有对应于 IV 的结构



其中各 e 独立地是 0 至 12;各 f 独立地是 0 或 1;各 i 独立地是 0 或 1;各 R¹⁰ 独立地是烃基或取代的烃基;各 R¹⁴ 和各 R¹⁵ 独立地是氢、烃基或取代的烃基;R¹² 是烃基或取代的烃基;w 是 1 至 100 的数,v 是 0 至 100 的数,并且 s 至少是 1。

70. 一种根据权利要求 69 制备的酯。

71. 一种制备权利要求 1 所述的化合物的方法,其包括:

a. 使包含对应于 的结构的化合物与包含对应于 R⁶(OH)_t 的结构多元醇

反应,以形成水和包含对应于 的结构的化合物;

b. 添加包含对应于 的结构的化合物;

和 c. 进行反应以形成水和具有对应于权利要求 1 的结构的化合物,其中 a、b、R¹、R²、R³、R⁴ 和 R⁶ 如权利要求 1 中所界定,x 至少是 1,y 是 0 或正数并且 t = x+y。

72. 一种包含抗氧化剂和根据权利要求 1、权利要求 12、权利要求 22 或权利要求 27 所述的化合物的润滑剂组合物。

73. 一种润滑至少两个接触面的方法,其包括将根据权利要求 71 所述的润滑剂组合物引入所述两个接触面之间。

缩酮化合物及其用途

[0001] 本申请要求 2009 年 6 月 22 日提交的美国临时专利申请第 61/219,098 号的优先权。

技术领域

[0002] 公开了基于氧代羧酸酯的 1,2- 和 1,3- 链烷二醇及 1,2- 和 1,3- 链烷三醇缩酮的新颖化学组合物,以及这些组合物作为用于有机聚合物的增塑剂和作为润滑剂的用途。

背景技术

[0003] 氧代羧酸酯的 1,2- 丙二醇缩酮是已知的。例如, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1597311.html> 公开了乙酰丙酸乙酯的 1,2- 丙二醇缩酮,且美国专利公开第 2006/0165622 号中公开了乙酰乙酸乙酯的 1,2- 丙二醇缩酮。

[0004] 氧代羧酸酯的其它缩酮包括基于各种 1,2- 链烷二醇(诸如乙二醇)的那些缩酮,或基于 1,3- 链烷二醇(诸如 1,3- 丙二醇或 1,3- 丁二醇)的那些缩酮。

[0005] 国际专利公布第 WO 2009/032905 号和美国专利公布第 2008/0242721 号公开了三醇(诸如甘油、1,1,1- 三羟甲基丙烷或 1,1,1- 三羟甲基乙烷)与各种氧代羧酸的酯(包括乙酰丙酸烷基酯、乙酰乙酸烷基酯和丙酮酸烷基酯)的反应产物。这些化合物的特征均在于每分子具有一个游离羟基和一个羧酸酯、羧酸或羧酸盐。

[0006] 许多已知的增塑剂化合物来源于不可再生的石油或天然气衍生的原料。邻苯二甲酸酯(特别是邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二(2- 乙基己基)酯和邻苯二甲酸二异壬酯)是工业上适用于增塑许多制剂的重要增塑剂;更常见的制剂包括含有聚氯乙烯(PVC)的那些制剂。由于使用邻苯二甲酸酯会带来风险,因此近来针对邻苯二甲酸酯施加了监管压力(美国环境保护署报告:邻苯二甲酸酯行动计划(Phthalates Action Plan)-2009 年 12 月 30 日)以寻找替代品。需要增塑剂替代品来增塑制剂而不对人、动物和环境产生危险。

[0007] 需要提供基于非邻苯二甲酸酯的增塑剂,或更一般来说,需要提供来自非石油原料的增塑剂。希望此类材料能大量地、经济地合成。

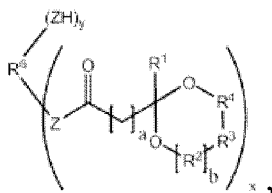
[0008] 许多润滑液都均基于具有潜在环境危害的矿物油。这些制剂已广泛使用数十年。一些需要润滑剂的应用包括需要含有氯化石蜡的高性能金属加工液的金属加工。然而,由于对工作人员和环境的危害,近来已对氯化石蜡的使用产生了质疑。在需要高性能润滑和极高压力/耐磨的金属加工中,先前对使用非氯化替代品的尝试均告于失败。

[0009] 需要基于可再生的生物质原料的高性能、经济、环境安全的润滑液。希望此类润滑剂能容易获得、节约成本并且对传递关键的润滑/耐磨性质没有危害。

发明内容

[0010] 本发明的一个方面是具有对应于结构 I 的结构的化合物

[0011]

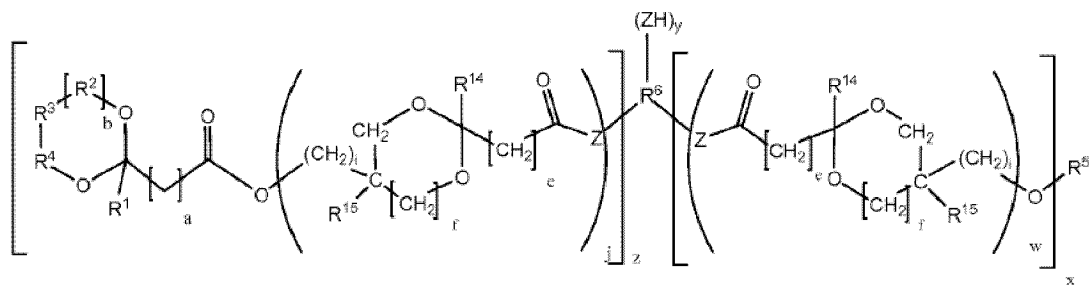


[0012] 其中 a 是 0 至 12 ; b 是 0 或 1 ; 各 R¹ 独立地是氢、烃基或取代的烃基 ; 各 R²、R³ 和 R⁴ 独立地是亚甲基、烷基亚甲基或二烷基亚甲基, x 至少是 1, y 是 0 或正数并且 x+y 至少是 2 ; R⁶ 是烃基或取代的烃基, 且各 Z 独立地是 -O-、-NH- 或 -NR-, 其中 R 是烃基或取代的烃基。

[0013] 在另一方面,本发明是包含至少两种根据结构 I 的不同化合物的混合物。

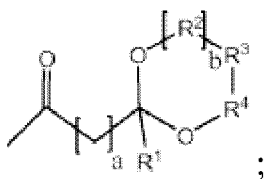
[0014] 在另一方面,本发明是具有根据结构 II 的结构的化合物

[0015]



[0016] 各 R^1 独立地是氢、烃基或取代的烃基 ; 各 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地是亚甲基、烷基亚甲基或二烷基亚甲基 ; R^5 是氢或

[0017]

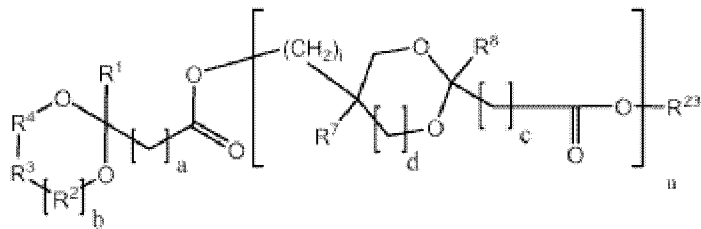


[0018] R^6 是烃基或取代的烃基 ;各 R^{14} 和 R^{15} 独立地是氢、烃基或取代的烃基 ;各 Z 独立地是 -O-、-NH- 或 -NR-, 其中 R 是烃基或取代的烃基, 各 a 和各 e 独立地是 0 至 12 ;各 b 和各 f 独立地是 0 或 1 ;各 i 是 0 或 1 ;各 j 是 0 至 100 ;w 是 1 至 100 ;x 至少是 1, y 是 0 或正数, z 是 0 或正数, 条件是当 R^5 是氢时, z 至少是 1。

[0019] 在另一方面,本发明是包含至少两种根据结构 II 的不同化合物的混合物。

[0020] 在另一方面,本发明是具有根据结构 III 的结构的化合物

[0021]

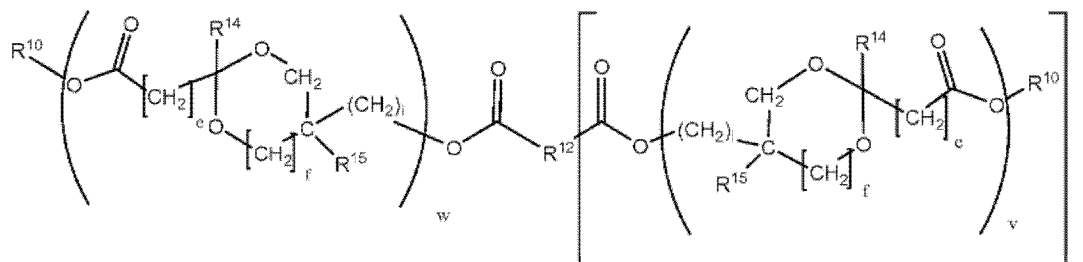


[0022] 其中 a 是 0 至 12 ; b 是 0 或 1 ; i 是 0 或 1 ; 各 R¹ 独立地是氢、烃基或取代的烃基 ; 各 R²、R³ 和 R⁴ 独立地是亚甲基、烷基亚甲基或二烷基亚甲基, 各 R⁷ 和各 R⁸ 独立地是氢、烃基或取代的烃基 ; 各 R²³ 是具有介于 1 个碳原子与 12 个碳原子之间的烃基或取代的烃基 ; c 是 0 至 12 ; d 是 0 或 1 ; n 是 1 至 100 的数。

[0023] 在另一方面,本发明是包含至少两种根据结构 III 的不同化合物的混合物。

[0024] 在另一方面,本发明是具有对应于 IV 的结构化合物

[0025]



[0026] 其中各 e 独立地是 0 至 12; 各 f 独立地是 0 或 1; 各 i 独立地是 0 或 1; 各 R^{10} 独立地是烷基或取代的烷基; 各 R^{14} 和各 R^{15} 独立地是氢、烷基或取代的烷基; R^{12} 是共价键、烷基或取代的烷基; w 是 1 至 100 的数、 v 是 0 至 100 的数, s 至少是 1。

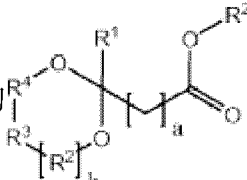
[0027] 在另一方面,本发明是包含至少两种具有结构 IV 的化合物的混合物。

[0028] 在另一方面,本发明是选自具有结构 I 的化合物、具有结构 II 的化合物、具有结构 III 的化合物和具有结构 IV 的化合物的两种或更多种化合物的混合物。

[0029] 本发明的其它方面是包含具有结构 I、结构 II 或结构 III 或结构 IV 或其中两种或更多种的任何组合的化合物以及聚合物的组合物。

[0030] 本发明也是一种用于增塑聚合物的方法,其包括使聚合物和增塑量的至少一种具有结构 I 的化合物、至少一种具有结构 II 的化合物、至少一种具有结构 III 的化合物、至少一种具有结构 IV 的化合物或具有结构 I、II、III、IV 或 V 的两种或更多种化合物的混合物熔融共混或溶液共混。

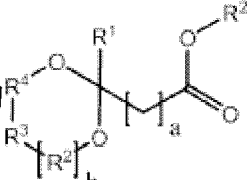
[0031] 在另一方面,本发明是一种用于制备根据结构 I 的酯或酰胺化合物的方法,包括:

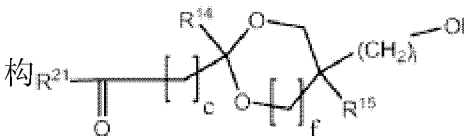
[0032] a. 使包含 (A) 具有结构  的一种或多种烷基缩酮酯、(B) 催化剂

和 (C) 具有结构 $R^6(OH)_t$ 的多元醇或具有结构 $R^6(NRH)_t$ 或 $R^6(NH_2)_t$ 的多胺的试剂接触,其中 R 是烷基或取代的烷基;和

[0033] b. 进行反应以形成醇和根据权利要求 1 的化合物,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 Z 、 a 、 b 、 x 、 y 和 z 都如上文的定义, $t = x + y$, 并且 R^{20} 是具有最多 36 个碳原子的烷基或取代的烷基。

[0034] 本发明也制备具有结构 II 的酯化合物,该制备包括:

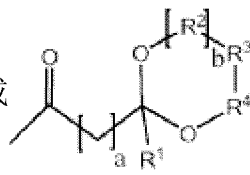
[0035] a. 使包含 (1) 具有结构  的一种或多种烷基缩酮酯、(2) 具有结

构  的一种或多种羟基烷基缩酮酯、(3) 催化剂和 (4) 具有结构 $R^6(OH)_t$ 的多元醇或具有结构 $R^6(NRH)_t$ 或 $R^6(NH_2)_t$ 的多胺的试剂接触,其中 R 是烷基或取

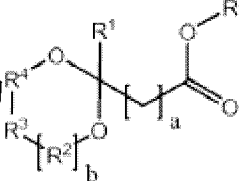
代的烃基 ; 和

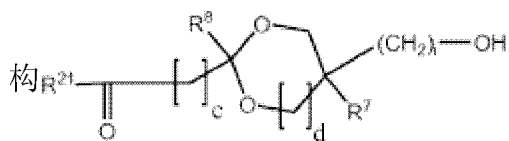
[0036] b. 进行反应以形成醇和具有结构 II 的化合物, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^{14} 、 R^{15} 、 Z 、 a 、 b 、 e 、 f 、 i 、 j 、 w 、 x 、 y 、 z 以及 n 都如上文的定义, $t = x+y+z$, 并且 R^{20} 和 R^{21} 各独立地是具有

最多 12 个碳原子的烃基或取代的烃基, R^5 是氢或



[0037] 本发明的另一方面是用于制备具有结构 III 的酯化合物的方法, 包括:

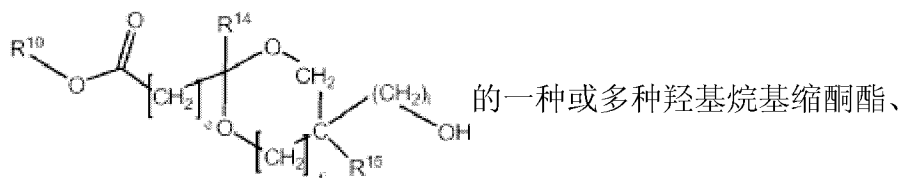
[0038] a. 使包含 (1) 具有结构  的一种或多种烷基缩酮酯、(2) 具有结

构  的一种或多种羟基烷基缩酮酯, 和 (3) 催化剂的试剂

接触 ; 和

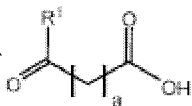
[0039] b. 进行反应以形成醇和具有结构 III 的化合物, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 、 R^{23} 、 a 、 b 、 c 、 d 和 n 都如上文的定义, 并且 R^{20} 和 R^{21} 各独立地是具有最多 12 个碳原子的烃基或取代的烃基。

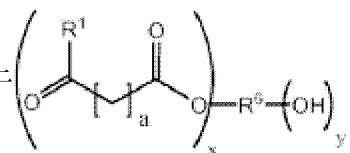
[0040] 本发明的另一方面是一种制备酯的方法, 其包括使包含 (1) 具有结构

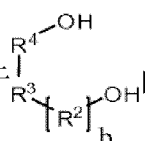


[0041] (2) 多元羧酸的全酯或偏酯和 (3) 催化剂的试剂接触 ; 以及进行反应以形成酯化合物和醇, 其中 e 是 0 至 12 ; f 是 0 或 1, i 是 0 或 1, 各 R^{10} 独立地是烃基或取代的烃基 ; 各 R^{14} 和各 R^{15} 独立地是氢、烃基或取代的烃基。

[0042] 在另一方面, 本发明是一种制备结构 I 的化合物的方法, 包括:

[0043] a. 使包含对应于  的结构的化合物与包含对应于 $R^6(OH)_t$ 的结构的

多元醇在催化剂存在下反应以形成水和包含对应于  的结构的化合物 ;

[0044] b. 添加包含对应于  的结构的化合物 ;

[0045] 和 c. 进行反应以形成水和具有对应于权利要求 1 的结构的化合物, 其中 a 、 b 、 R^1 、

R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^6 都如权利要求 1 中的定义, x 至少是 1, y 是 0 或正数并且 $t = x+y$ 。

[0046] 本发明也是包含抗氧化剂和具有结构 I、II、III、IV 的化合物或两种或更多种此类化合物的混合物的润滑剂组合物。本发明也是一种用于润滑至少两个接触面的方法, 所述方法包括将根据权利要求 70 的润滑剂组合物引入两个接触面之间。

[0047] 虽然本发明不限于任何特定的制备方法, 但是结构 I 的产物对应于多元醇、氨基醇或多胺与氧代羧酸酯的某些 1,2- 和 / 或 1,3- 链烷二醇缩酮的反应产物。氧代羧酸酯的 1,2- 和 1,3- 链烷二醇缩酮在本文中有时称为“烷基缩酮酯”。每当量由多元醇、氨基醇或多胺提供的羟基或氨基最多可反应 1 摩尔烷基缩酮酯。所述多元醇、氨基醇或多胺最优选是双官能的, 但可使用具有两个以上羟基和 / 或氨基的多元醇、氨基醇和多胺。

[0048] 结构 I 中的 x 和 y 的值取决于多元醇、氨基醇或多胺上的羟基或氨基的数目, 每摩尔多元醇、氨基醇或多胺的烷基缩酮酯的摩尔数, 以及反应趋向完成所进行的程度。较高量的烷基缩酮酯有利于达到较低的 y 值和较高的 x 值。

[0049] 在结构 I 中, y 优选是 0 至 2, x 优选至少是 2。结构 I 中的所有 a 优选都是 2, 并且所有 R^1 优选都是甲基。在结构 I 的某些实施方案中, 所有 Z 都是 $-O-$, y 是 0, 并且 x 是 2; 这些产物对应于 2 摩尔烷基缩酮酯与 1 摩尔二醇的反应。在某些其它实施方案中, 所有 Z 都是 $-O-$, y 是 1, 并且 x 是 1; 这些产物对应于 1 摩尔烷基缩酮酯与 1 摩尔二醇的反应。

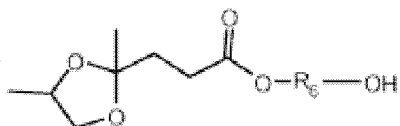
[0050] 当 Z 是 $-O-$ 时, R^6 对应于具有结构 $R^6(OH)_t$ (其中 $t = x+y$) 的多元醇在脱去羟基之后的残基。两个羟基不应与同一碳原子键合。适当的多元醇包括烷二醇, 诸如乙二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇和 1,6- 己二醇, 1,4- 环己二醇、甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、赤藓醇、蔗糖、异山梨醇、山梨糖醇、双酚-A、2,3- 二溴丁烯-1,4- 二醇、1,4- 苯二甲醇、1,4- 苯二酚 (对苯二酚)、2- 丁炔-1,4- 二醇、3- 己炔-3,5- 二醇和其它含炔烃多元醇, 诸如 Air Products and Chemicals 以商品名 Surfynol™ 市售的那些含炔烃多元醇。其它适当的多元醇含有醚基; 这些多元醇包括二醇醚, 诸如二乙二醇醚、三乙二醇醚、二丙二醇醚、三丙二醇醚。其它适当的含醚多元醇包括端羟基聚醚, 诸如聚 (环氧乙烷)、聚 (环氧丙烷)、环氧乙烷-环氧丙烷共聚物和丁二醇聚合物; 这些含醚多元醇可具有最多 6000, 优选最多 1000, 更优选最多 150 的分子量。所述多元醇可含有酯键; 这些多元醇包括通过二醇与二羧酸 (或其衍生物) 的缩合反应或逐步增长聚合反应形成的那些多元醇, 包括二甘醇和邻苯二甲酸或邻苯二甲酸酐的聚酯。 R^6 基团优选含有 2 至 24, 特别是 2 至 12 或 2 至 6 个碳原子。

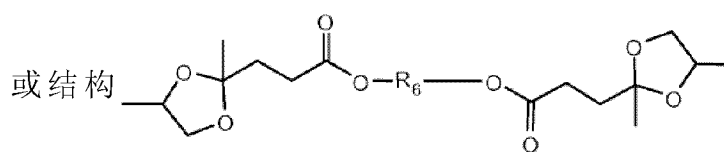
[0051] 当所有 Z 都是 $-NR-$ 或 $-NH-$ 时, R^6 对应于具有结构 $R^6(NRH)_t$ 或 $R^6(NH_2)_t$ (其中 $t = x+y$) 的多胺在脱去氨基之后的残基。两个氨基不应与同一碳原子有键合。适当的多胺的实例包括肼、乙烷-1,2- 二胺、1,6- 己二胺、丁-2- 烯-1,4- 二胺、二甲双胍、丁烷-1,4- 二胺、丙烷-1,2- 二胺、哌嗪、2,2,4- 三甲基-1,6- 己二胺、2,4,4- 三甲基-1,6- 己二胺、苯-1,3- 二胺、2- 甲苯-1,3- 二胺、4- 氯苯-1,3- 二胺以及具有两个胺基的端氨基聚醚, 诸如以商品名 JEFFAMINE® (Huntsman Corp.; Salt Lake City, UT) 出售的那些端氨基聚醚; 二胺, 诸如以商品名 ELASTAMINE® (Huntsman Corporation) 出售的那些二胺、苯二胺、亚甲基双 (苯胺)、二乙基甲苯二胺和类似物。

[0052] 当结构 I 中的 Z 基团包括至少一个 $-O-$ 和至少一个 $-NH-$ 或 $-NR-$ 键时, R^6 对应于氨基醇在脱去羟基和伯或仲氨基之后的残基, 其中羟基、伯或仲氨基的总数等于 $x+y$ 。适当

的氨基醇的实例包括 2-氨基乙醇、3-氨基丙-1-醇、异丙醇胺、2-氨基丙-1-醇、2-氨基丁-1-醇、2-氨基-3-甲基丁-1-醇、2-氨基-4-甲基戊-1-醇、6-氨基己-1-醇、1-氨基-3-氯丙-2-醇、7-氨基双环[2.2.2]辛-8-醇、2-氨基吡啶-3-醇、2-氨基-4-苯基苯酚、5-氨基萘酚-1-醇和 4-(4-氨基苯基)苯酚。

[0053] 在本文中的结构 I-IV 中,“取代”的烃或烃基可含有在形成具有结构 I-IV 的各种产物的反应条件下不与羧酸酯基、羟基或氨基反应的任何取代基。因此,所述取代基应排除诸如以下的基团:羟基、伯或仲氨基、巯基、羧酸或其盐或酯、羧酸卤化物、含硫或含磷的酸、异氰酸酯和类似基团。此外,所述取代基团另外也不应干扰形成具有结构 I-IV 的各种产物的反应。尤其适当的取代基包括羰基、卤素、叔胺基、醚、砜等。

[0054] 根据结构 I 的某些特定化合物包括具有结构 

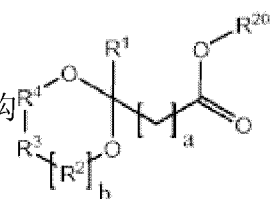
或结构  的那些化合物,具体来说,其中 R^6

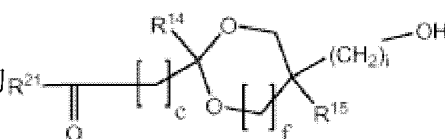
是 $-(CH_2)_m$, 其中 m 是 2 至 18, 特别是 2、3、4 或 6。

[0055] 根据结构 I 的化合物可在相应的多元醇、氨基醇或多胺与相应的烷基缩酮酯之间的酯基转移反应或酯氨解反应中制备。或者,根据结构 I 的化合物可通过使氧代羧酸与多元醇、氨基醇或多胺反应形成酯或酰胺,然后使所得产物与 1,2- 或 1,3- 链烷二醇(诸如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、1,2-己二醇、1,3-己二醇等)缩酮化来制备。缩酮反应可根据国际专利公布第 WO 2009/048874 号或美国专利公布第 2008/0242721 号中描述的方法方便地进行。

[0056] 通常从所述合成方法中获得产物的混合物。例如,反应产物常常含有具有各种 x 和 y 值的材料的混合物。优选不多于 25 摩尔百分比的产物代表 y 是 1 或更大的化合物。在起始多元醇是二醇的特别优选的情况下,优选至少 75 摩尔的产物是其中 x 是 2 并且 y 是 0 的物质。

[0057] 对应于结构 II 的化合物是对应于结构 $R^6(OH)_t$ 的多元醇、具有结构 $R^6(NRH)_t$ 或

$R^6(NH_2)_t$ (其中 $t = x+y+z$) 的氨基醇或多胺、具有结构  的一种或多种烷基

缩酮酯,和具有结构  的氧代羧酸酯的一种或多种三醇缩酮

的反应产物,

[0058] 其中变量如之前的定义。 R^6 为上文针对结构 I 所述。三醇与氧代羧酸酯的缩酮在本文中有时称为“羟基烷基缩酮酯”。适用的烷基缩酮酯起始物料的一些实例包括乙酰丙酸乙酯的 1,2-丙二醇缩酮、乙酰丙酸丙酯的 1,3-丙二醇缩酮、乙酰丙酸丁酯的 1,2-丙二醇

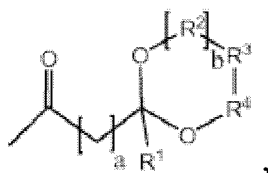
缩酮、乙酰丙酸乙酯的 1,3- 丙二醇缩酮和乙酰丙酸乙酯的 1,2- 乙二醇缩酮。适用的羟基烷基缩酮酯起始物料的一些实例包括乙酰丙酸甲酯的 1,2- 甘油缩酮、乙酰丙酸乙酯的 1,2- 甘油缩酮、乙酰乙酸甲酯的 1,2- 甘油缩酮和乙酰乙酸乙酯的 1,2- 甘油缩酮。美国专利公布第 2008/0242721 号和国际专利公布第 WO 2009/048874 号中描述了用于制备此类烷基缩酮酯和羟基烷基缩酮酯的适用方法,所述专利在此以引用方式全部并入本文。

[0059] 结构 II 中的 j 、 w 、 x 、 y 和 z 的值取决于以下因素,包括:多元醇、氨基醇或多胺上的羟基或氨基的数目,每摩尔多元醇、氨基醇或多胺的烷基缩酮酯的摩尔数、每摩尔多元醇、氨基醇或多胺的羟基烷基缩酮酯的摩尔数,以及反应趋向完成所进行的程度。较高量的烷基缩酮酯有利于达到较低的 y 值。较高量的羟基烷基缩酮酯有利于达到较低的 y 值,和较高的 x 和 z 的值和 / 或较高的 j 和 w 的值。

[0060] 当结构 II 中的 j 或 w 大于 1 时,已发生羟基烷基缩酮酯的一定量的自缩合反应(“低聚反应”)。

[0061] 在具有结构 II 的化合物的某些实施方案中, R^5 是

[0062]



[0063] 并且 (a) $j = 0$, z 至少是 1, 并且 w 是 1 至 15, (b) $z = 0$, $x = 1$, 并且 w 是 1 至 15 或 (c) $z = 0$, x 大于 1, 并且 w 是 1 至 15。在具有结构 II 的化合物的某些其它实施方案中, R^5 是氢, j 是 0 至 15, 并且 z 至少是 1。在具有结构 II 的化合物的某些实施方案中(包括刚才提到的那些特定实施方案),各 Z 是 $-O-$ 。

[0064] 在结构 II 中(包括在之前段落中提到的特定实施方案), a 和所有 e 优选都是 2, 所有 R^1 和 R^8 优选都是甲基, R^{14} 优选是烷基,特别是具有最多 4 个碳原子的烷基。任何上述实施方案中的 R^6 可包括醚基或酯基。

[0065] 根据结构 II 的化合物可在相应的多元醇、氨基醇或多胺、相应的烷基缩酮酯与相应的羟基烷基缩酮酯之间的酯基转移反应中制备。在某些实施方案中,将所有这三种材料合并,并且单步反应以形成结构 II 的材料。在其它实施方案中,化合物是在依次添加试剂的一锅法中形成;在这种情况下,羟基烷基缩酮酯可对反应进行“饥饿态”进料以使低聚反应最小化。在其它实施方案中,使多元醇、氨基醇或多胺与羟基烷基缩酮酯首先反应以形成中间体,然后使该中间体与烷基缩酮酯反应。在另一其它实施方案中,当结构 II 中的 j 和 / 或 w 的值大于 1 时,羟基烷基缩酮酯可在预备步骤中低聚化,然后使低聚化的材料与其它起始物料或与通过多元醇、氨基醇和 / 或多胺与烷基缩酮酯的反应形成的中间体反应。羟基烷基缩酮酯的低聚反应也可在羟基烷基缩酮酯与其它起始物料反应的同时进行。

[0066] 通常也从所述合成方法中获得产物的混合物。例如,反应产物常常含有具有各种 j 、 w 、 x 、 y 和 z 值的材料的混合物。

来酸、富马酸、丁二酸、琥珀酸、十二烷酸和十八烷二酸。在某些实施方案中,适当的二酯包括己二酸二乙酯、癸二酸二乙酯、琥珀酸二乙酯、己二酸二甲酯、己二酸二丁酯、己二酸二辛酯、邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸丁基苄酯。

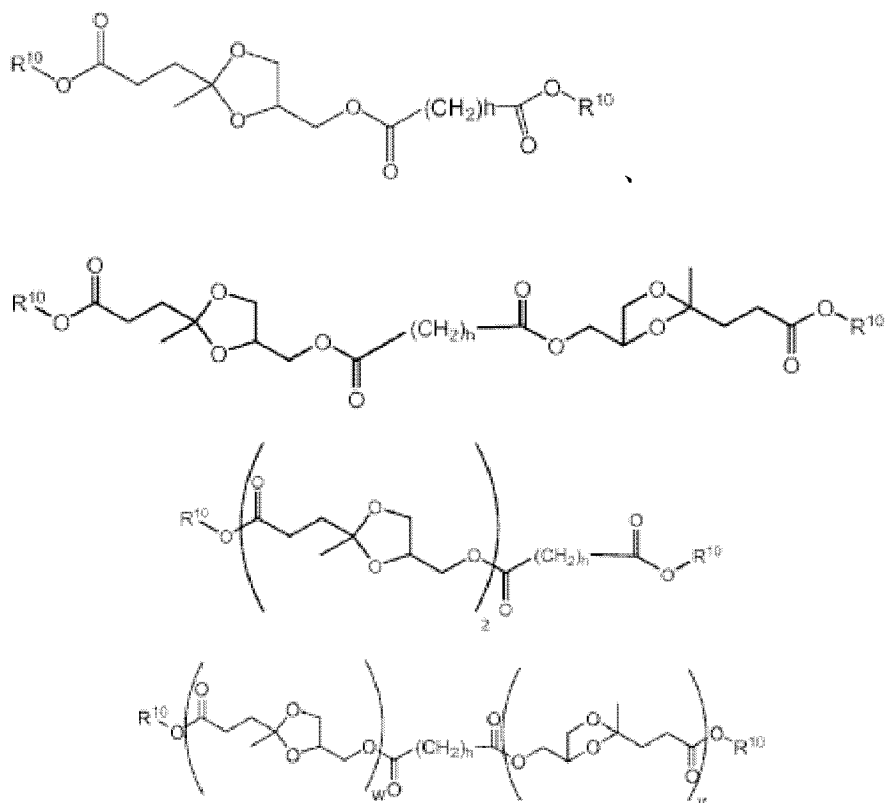
[0076] 对于结构 II,适当的羟基烷基酯包括上述那些羟基烷基酯。

[0077] 在结构 IV 中,w,s 和 v 的值取决于以下因素,包括:羧酸全酯或偏酯上的羧酸或羧酸酯基团的数目、每摩尔羧酸全酯或偏酯的羟基烷基缩酮酯的摩尔数,以及反应趋向完成所进行的程度。较高量的羟基烷基缩酮酯有利于达到较高的 w,s 和 v 值。s 优选是 1 至 7,更优选是 1 至 3,最优选是 1。w 和 v 可各是 1 至 100,优选是 1 至 10。在某些实施方案中,w 和 v 各是 1。在其它实施方案中,w+v 至少是 3。在其它实施方案中,v = 0。当 w = 1,v = 0 并且 s = 1 时,产物对应于羟基烷基缩酮酯与二羧酸单酯或二酯的 1 : 1 反应产物。当 w = v = s = 1 时,产物对应于羟基烷基缩酮酯与二羧酸单酯或二酯的 2 : 1 反应产物。当 w 和 v 之一或都大于 1 时,结构 IV 的材料的分子量的范围可为 200 至 40,000 道尔顿,但优选是 300 至 3000 道尔顿。

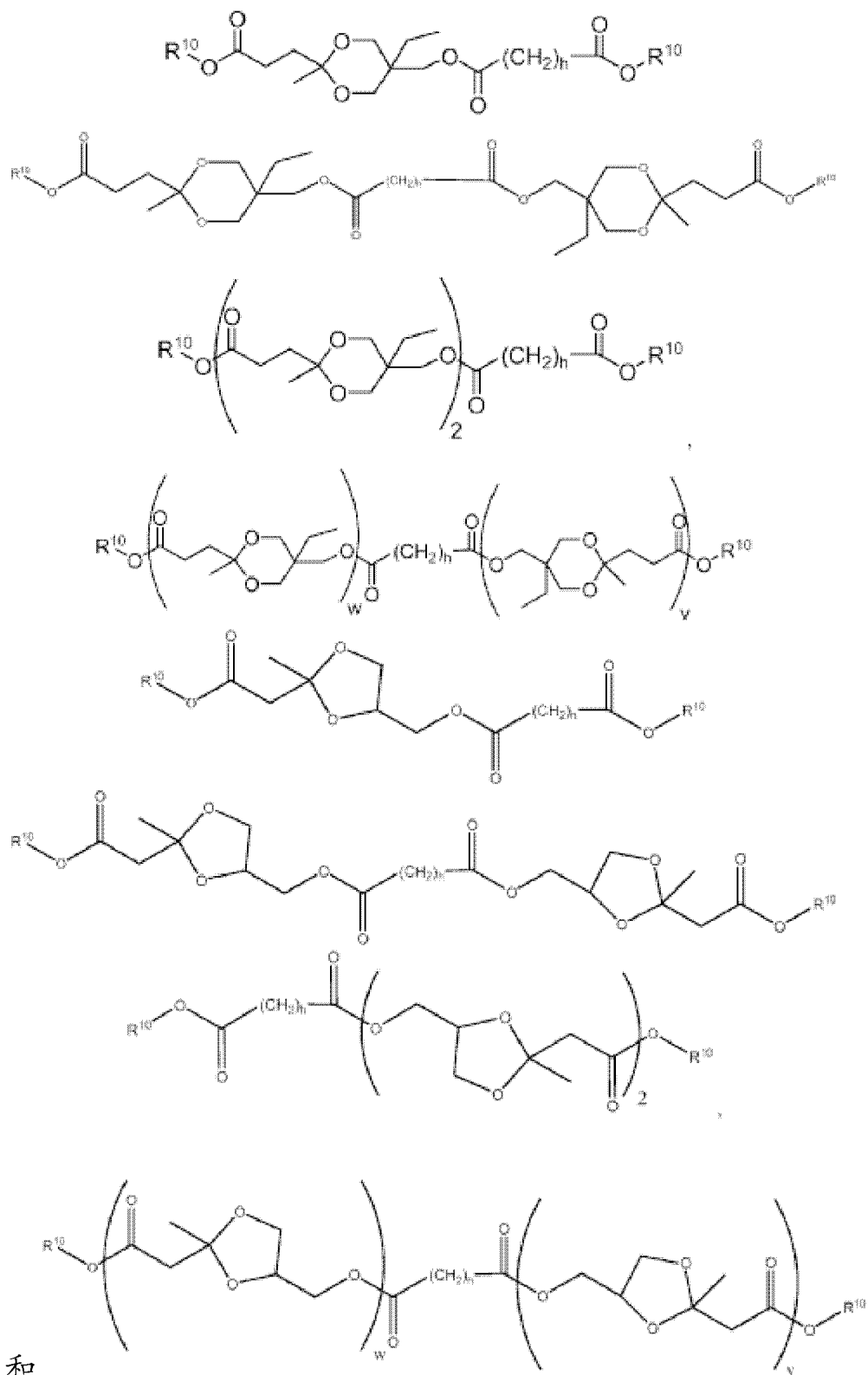
[0078] 在结构 IV 中,各 e 的值优选是 1 或 2,各 R¹⁴ 优选是甲基,各 R¹⁵ 优选是具有最多 3 个碳原子的烷基。各 R¹⁰ 优选是 C₁₋₈ 烷基,更优选是 C₂₋₄ 烷基。

[0079] 具有结构 IV 的适用化合物的特定实例包括

[0080]



[0081]



[0082] 其中 $h = 0$ 至 34, 优选 2、3、4 或 6, 各 R^{10} 独立地是 C_1 - C_{12} 烷基, 优选 C_1 - C_4 烷基, 或最多 12 个碳原子的芳烃或烷基芳烃。

[0083] 根据结构 IV 的化合物可在相应的多元羧酸全酯或偏酯与相应的羟基烷基缩酮酯之间的酯基转移反应中制备。在某些实施方案中, 将所述材料合并, 并且单步反应以形成结构 IV 的材料。在其它实施方案中, 当结构 IV 中的 n 值大于 1 时, 羟基烷基缩酮酯可在预备步骤中低聚化, 然后使低聚化的材料与多元羧酸全酯或偏酯反应。羟基烷基缩酮酯的低聚

反应也可在材料与多元羧酸全酯或偏酯反应的同时进行。如前所述,羟基烷基缩酮酯的低聚反应可通过在反应条件下将所述材料对反应进行“饥饿态”进料而最小化或阻止。

[0084] 在某些实施方案中,为了形成具有结构 IV 的反应产物,使用相对于多元羧酸全酯或偏酯化学计量过量的羟基烷基缩酮酯。在某些情况下,在一种或多种酯基转移反应中,每摩尔羧酸酯使用约两当量的羟基烷基缩酮酯。在其它实施方案中,在形成化合物 IV 的反应中每当量的多元羧酸酯使用大于约 2 并且最多 100 当量的羟基烷基缩酮酯。该摩尔比可介于约 2.1 至 50 : 1 或约 2.2-5 : 1 之间。在其它实施方案中,使用小于 2 : 1 的羟基烷基缩酮酯与多元羧酸全酯或偏酯的摩尔比,尽管在反应没有完全转化的情况下可使用更高的比例。在某些其它实施方案中,希望获得羟基烷基缩酮酯和多元羧酸全酯或偏酯的 1 : 1 反应产物,使用每摩尔羟基烷基缩酮酯约 1 至 10 当量的多元羧酸酯。

[0085] 如前所述,通常从所述合成方法中获得产物的混合物。例如,反应产物常常含有具有各种 w、v 和 s 值的材料的混合物。在某些实施方案中,获取的产物混合物包括其中 w 和 s 都是 1, v 是 0 的物质,以及其中 w、s 和 v 全都是 1 的物质。在某些实施方案中,这种混合物的至少 75 重量%,更优选至少 85 重量%是其中 w、s 和 v 全都是 1 的物质。在其它实施方案中,这种混合物含有不多于所述混合物的 10 重量%或不多于所述混合物的 5 重量%的其中 w、s 和 v 全都是 1 的物质。

[0086] 根据结构 I-IV 的某些化合物可作为光学和 / 或几何异构体存在。在此类情况下,任何异构体都是适当的。

[0087] 用来形成结构 I-IV 的化合物的酯基转移反应可在惰性溶剂(诸如己烷、甲苯、二氯苯和类似溶剂)存在下进行。在其它实施方案中,反应是在无溶剂情况下进行。在某些实施方案中,反应是在使缩合共产物(即,大多数情况下是醇,但在某些情况下是水)从反应混合物蒸发的温度和压力条件下进行,其中蒸气被冷凝并进而被除去。为了完成反应,在某些实施方案中,使用介于约 60°C 与 300°C 之间的温度;在其它实施方案中,使用约 100°C 至 250°C 的温度;在其它实施方案中,使用约 160°C 至 240°C 的温度。在某些实施方案中,为有助于缩合副产物(即,醇或水)的除去,将反应容器中的压力降至大气压力以下。在某些实施方案中,为了有助于副产物醇的除去,用氮气对反应混合物喷气或吹扫。

[0088] 上述各种反应通常是在催化剂存在下进行。虽然用于反应的催化剂的选择在本公开的范围内不受特别地限制,但是一组优选的实施方案使用金属催化剂,例如基于钛、铝、锆或锡的催化剂,诸如四异丙醇钛($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$),或辛酸亚锡(II),或有机锆酸盐。其它适当的催化剂是(例如)由 Wilmington, DE 的 DuPont de Nemours and Co. 公司以商标 Tyzor[®] 出售的有机钛酸盐和锆酸盐。在某些实施方案中,使用一种以上的催化剂物质;因此,可以混合物形式来使用诸如上述的那些催化剂的一种或多种催化剂的共混物从而催化具有结构 I-IV 的化合物的形成。

[0089] 在某些实施方案中,可使用诸如无机碱的催化剂,包括甲醇钠、乙醇钠、乙酸钙和甲醇钾。可使用有机铵和有机磷催化剂,诸如氢氧化四甲铵、四丁基氢氧化磷和乙酸盐。在缩酮和酯化反应中可使用强酸催化剂,包括樟脑磺酸或硫酸。催化剂是以适合于催化反应的量来使用。在实施方案中,使用的有机金属催化剂的量以试剂总重量的重量计为约 5 至 50,000ppm,或以试剂总重量计约 10 至 500ppm。

[0090] 在某些实施方案中,催化剂被合并到固相载体材料中,或合并到固相载体材料上,

或与固相载体材料共价结合。树脂珠、膜、多孔碳粒子、沸石材料和其它固相载体材料可由在实施方案中共价结合或强烈地吸附到固相载体的一个或多个表面上的催化部分来官能化。

[0091] 在某些实施方案中,希望在反应完成之后使催化剂去活化。去活化适用的实施方案是(例如)要使用蒸馏或高温处理或应用的情况。去活化是通过任何适宜的技术完成;所述方法不受去活化方法的特别限制。去活化材料的实例包括亚磷酸盐化合物,诸如基于水和苯酚的化合物(诸如IRGAFOS® 168 和PEP-Q®,或IRGANOX® MD1024(BASF®; Ludwigshafen am Rhein, Germany));和羧酸,诸如水杨酸和类似物。

[0092] 本文中描述的各种合成反应均可分批或以连续方式进行,这取决于设备、规模和其它反应参数。反应容器可由任何适当的材料制成。在某些实施方案中,在添加催化剂之前,试剂使用任何适当的技术来干燥。在实施方案中,干燥是通过将反应容器加热至约60°C -110°C并且施加5-20Torr的真空经至少约一小时完成;在其它实施方案中,是用干燥惰性气体(诸如氮气或氩气)连续地吹扫过容器而不是施加真空。在某些实施方案中,在向容器添加催化剂之前分析试剂中的水份含量。在其它实施方案中,试剂是在添加到反应容器之前分别干燥并且通过封闭体系(诸如通过导管或管道)引入容器,这样在将试剂引入容器期间不会夹带水或空气。

[0093] 催化剂可分批或以连续方式向容器添加。在实施方案中,在添加催化剂期间,试剂处于与干燥期间使用的相同的温度。在其它实施方案中,在添加催化剂之前,试剂被预热到目标温度(例如在以上指定的范围)。在某些实施方案中,添加催化剂之后,使用真空除去在添加期间带入的任何空气。在其它实施方案中,催化剂是通过封闭体系引入容器,诸如通过在将试剂引入容器期间不会夹带水或空气的导管或管道来引入容器。在实施方案中,反应是在惰性气体覆盖或惰性气体喷气下进行,并且使用任何适当的搅拌方式搅拌。

[0094] 在实施方案中,反应是在小于约2小时内完成;在其它实施方案中,反应是在约1小时与12小时之间完成;在其它实施方案中,反应是在约2至8小时内完成。在某些实施方案中,反应中的限制性试剂是通过使用加料漏斗、计量泵或工业中已知的其它装置逐渐地计量加入。在实施方案中,试剂的计量是在催化剂的添加之后或期间开始,并且在反应是以连续方法完成的情况下特别适用。

[0095] 如果需要,粗反应产物可使用任何适当的技术纯化,其中之一是蒸馏。蒸馏可在减压下或氮气喷气辅助下进行。优选以最小化热历程的方式进行蒸馏。因此,该步骤优选在低于降解、产生颜色或发生另一个副反应的温度下进行,或如果使用此类温度,那么蒸馏应该在使产物对此类温度的暴露时间最小化的条件下进行。在某些实施方案中,希望纯化期间的温度保持在200°C或低于200°C。在其它实施方案中,希望纯化期间的温度保持在175°C或低于175°C。诸如刮膜蒸发、降膜蒸发和膜渗透蒸发的技术是适用的。纯化是在催化剂预先去活化或未预先去活化的条件下进行。

[0096] 在获得反应产物的混合物的某些情况下,为了获得富含(或甚至由其组成)特定的化合物或化合物的混合物的产物,可能希望从反应产物的混合物中分离一种或多种反应产物。这可通过任何适当的技术进行,包括蒸馏、溶剂萃取、色谱法和类似技术。

[0097] 根据结构I-IV的化合物在也含有有机聚合物的组合物中是适用组分。非常广泛范围的有机聚合物都是适用的,当然取决于特定的应用。有机聚合物可以是热固性的或热

塑性的。

[0098] 根据结构 I-VI 的许多化合物具有至少 $12(\text{MPa})^{1/2}$ 的布兰德溶解度参数 (Hildebrand Solubility Parameter, “HSP”), 较为通常的是 12 至 $20(\text{MPa})^{1/2}$ 。此类化合物倾向于与具有约 $16(\text{MPa})^{1/2}$ 或更大的布兰德溶解度参数 (“HSP”) 的有机聚合物是非常相容的, 因此优选的组合物是那些具有约 $16(\text{MPa})^{1/2}$ 或更大的布兰德溶解度参数 (“HSP”) 的有机聚合物。这些物质的良好相容性倾向于使具有结构 I-IV 的化合物难以从组合物中萃取, 也使组合物渗出或浸出增塑剂材料的可能性更小。

[0099] 在诸如己烷、肥皂水和矿物油中可萃取性可根据 ASTM D 1239 步骤来评定; 对于本发明的优选组合物, 该测试的重量损失优选不大于 2%, 更加优选不大于 1%。增塑剂从制品的迁移导致增塑剂对环境的暴露增加。增加的暴露导致粘合剂失效、与制品接触的材料破裂和与制品接触的液体受到污染。另外, 从制品中迁移出可导致硬化、性能损失和 T_g 增加。

[0100] 适当的有机聚合物的一些实例包括聚氯乙烯、聚(偏氯乙烯)、聚羟基链烷酸酯、聚乳酸、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚氨基甲酸酯或脲、丙烯酸类聚合物、苯乙烯-丙烯酸聚合物、乙烯基-丙烯酸聚合物、乙烯-乙酸乙烯酯聚合物、聚酯、聚酰胺、聚醚、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯聚合物、聚乙酸乙烯酯、聚(丁酸乙烯酯)、聚缩酮酯和其共聚物、纤维素塑料、热塑性弹性体或其无规、接枝或嵌段共聚物或其混合物。

[0101] 根据结构 I-IV 的化合物通常是可再生的基于生物的原料, 其中“基于生物的”是如在 ASTM D6866 中定义的使用。因而, 这些化合物提供用基于生物的材料代替石油为主的产物的机会。该基于生物的化合物可与基于生物的有机聚合物共混以形成也是基于生物的聚合物组合物。一种此类聚合物是聚乳酸或 PLA。根据任何结构 I-IV 的化合物对于 PLA 都是良好的增塑剂。与其它相容性增塑剂相比, 化合物 I-IV 往往在 PLA 中具有高稳定性。

[0102] 根据结构 I-IV 的化合物可使用任何适当的技术(诸如机械共混或混合、熔融共混、溶液共混等)合并到有机聚合物组合物中。当有机聚合物是热固性的时, 化合物可共混到一种或多种前体材料中, 随后将其固化或另外聚合以形成热固性聚合物。

[0103] 含有根据结构 I-IV 中任何结构的化合物和有机聚合物的组合物可呈以下形式: 均匀共混物、一种组分在另一种组分中的分散体, 或在某些情况下, 为有机聚合物以聚合物粒子形式分散于其中的连续液相。根据结构 I-IV 中任何结构的化合物和有机聚合物的混合物可在乳液中形成分散相, 或在充当连续液相的另一种材料中形成分散液, 胶乳即是这种情况。

[0104] 具有结构 I-IV 的化合物和有机聚合物的相对量可显著地变化。在多个实施方案中, 有机聚合物可构成聚合物和结构 I-IV 的化合物总重量的 10 至 99.9%、30 至 96%、65 至 90% 或 40 至 60%。

[0105] 当与有机聚合物共混时, 根据结构 I-IV 的化合物经常表现增塑功能。当具有结构 I-IV 的化合物要表现该功能时, 其优选在室温下是液体, 或如果在室温是下固体, 那么其具有低于室温(经常是 0°C 或 -20°C) 的玻璃化转变温度和/或软化温度。增塑是通过组合物的 T_g 降低(与纯的有机聚合物相比)和或软化或增韧效应(分别通过肖氏硬度的降低和/或弯曲模量的降低表示)来表明。通常, 通过 DSC 按照 ASTM D3418 或其它 DSC 方法测量, 有机聚合物和具有结构 I-IV 中任何结构的化合物的组合物会具有比纯的聚合物的 T_g

至少低 5℃、至少低 15℃、至少低 30℃或至少低 50℃的 T_g 。一种适用的通用程序如下：使用 20℃/min 的缓变率，在带有制冷冷却和 TA Thermal Advantage 软件 (TA Instruments ;New Castle, Delaware) 或等同物的 TA Q200 仪器上评定样品。样品是从室温缓变至 210℃，接着迅速的淬火。然后以 20℃/min 的速率将样品再加热至 210℃。在第二次扫描时测量玻璃化转变温度。

[0106] 当用来表现增塑功能时，具有结构 I-IV 中任何结构的化合物优选在 25℃下具有小于约 500 厘泊 (cP) 的粘度。在 25℃的粘度可以是约 1cP 至 250cP；或约 50cP 至 200cP。低的粘度使得不需（例如）通过预热或添加稀释剂或溶剂来降低粘度就可容易地配混到一种或多种聚合物组合物中，使诸如塑料溶胶的糊状物的形成成为可能。

[0107] 在某些实施方案中，至少一部分的化合物 I-IV 是在塑料溶胶的液相中。本文中使用的术语“塑料溶胶”意思是聚合物粒子在随着热量的增加形成固体、柔性、增塑的聚合物产物增塑乳液中的可流动混悬液。虽然可使用其它聚合物粒子，但是优选的聚合物相是聚氯乙烯。根据本发明的塑料溶胶可含有 10 至 90 重量%的具有结构 I-IV 的化合物。在实施方案中，聚合物塑料溶胶被倒入模具中或倒入表面上，随后增加的热量使混悬液形成固体、柔性的物质。在此类实施方案中，增塑剂产生“熔融”是重要的，就讨论的目的来说，意思是指塑料溶胶的聚合物粒子约束被增塑剂的作用所破坏，导致聚合物在分子尺度上的混合，其中所述作用在固态持续。根据结构 I-IV 的化合物经常作为“快速熔融增塑剂”而起良好作用，意思是指其缩短塑料溶胶的聚合物粒子约束破坏和发生混合所需要的时间，降低塑料溶胶的聚合物粒子约束破坏和混合发生需要的温度，或两者。

[0108] 根据本发明的塑料溶胶适用于片材或膜、地板、帐篷、防水布、涂层织物（诸如汽车内饰）、在汽车底盘涂料中、在模具和其它消费品中的制备。塑料溶胶也用于医疗用途（诸如血液袋）和多层片材和膜、盆、鞋袜、织物涂层、玩具、地板产品和壁纸。塑料溶胶通常含有每 100 份的分散聚合物粒子 40 至 200 重量份、更通常 50 至 150 重量份、更通常 70 至 120 重量份、更通常 90 至 110 重量份的增塑剂。PVC 塑料溶胶通常是由通过乳液聚合产生的 PVC 制备。

[0109] 在某些实施方案中，根据结构 I-IV 的化合物是含在每 100 份 PVC 含有 40 至 200 重量份、或 50 至 150 重量份、或 70 至 120 重量份、或 90 至 110 重量份化合物的 PVC 塑料溶胶组合物中。此类塑料溶胶组合物倾向于具有稳定的粘度；当在约 20℃至 25℃之间的温度下贮存时，经过 14 天时间其粘度倾向于增加小于约 200%，或当在约 20℃至 25℃之间的温度贮存 5 天时，增加小于约 100%，优选小于 70%，更优选小于 50%。

[0110] 在本申请公开的另一个实施方案中，提供一种制备韧性 PVC 制品的方法，借此从每 100 重量份 PVC 含有 40 至 200 重量份、或 50 至 150 重量份、或 70 至 120 重量份、或 90 至 110 重量份增塑剂组合物（含有一种或多种化合物 I-IV）的塑料溶胶形成一个层，并且随后通过施加热量将所述层熔融。

[0111] 根据本发明的塑料溶胶可进一步含有一种或多种其它增塑剂，诸如二苯甲酸二甘醇酯、邻苯二甲酸丁基苄酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二异癸酯、其它邻苯二甲酸二烷基酯、二苯甲酸二丙二醇酯，诸如可以从 Bayer AG 以 MESAMOLL™ (Leverkusen, Germany) 获得的芳族磺酸十五烷基磺酸酯的苯基甲苯基酯、柠檬酸酯，诸如柠檬酸三丁基乙酯、磷酸三-2-乙基己基酯、磷酸三辛酯，诸如磷酸 2-乙基己

基-异癸酯、磷酸二-2-乙基己基苯酯、磷酸三苯酯和磷酸三甲苯酯和类似物。

[0112] 一般来说,根据本发明的聚合物组合物可进一步包括一种或多种交联剂、辅助剂、着色剂、防污剂、增韧剂、溶剂、填充剂、金属颗粒、气味净化剂、润滑剂、热稳定剂、光稳定剂(包括UV稳定剂)、阻燃添加剂、颜料、发泡剂、加工助剂、抗冲改性剂、聚结溶剂,或其组合物。

[0113] 适用的、任选的添加剂包括(但不限于)三甲基戊二醇二异丁酸酯、间苯二甲酸二烷基酯、对苯二甲酸二烷基酯、邻苯二甲酸烷基苄酯、己二酸二烷基酯、苯三甲酸三烷基酯、柠檬酸烷基三烷基酯、壬二酸二烷基酯、戊二酸二烷基酯、癸二酸二烷基酯、环己烷二羧酸二烷基酯、磺酸二烷基酯、季戊四醇酯、甘油酯、脂肪酸酯、二苯甲酸乙二醇酯、环氧化大豆油,任何在国际专利申请第PCT/US08/79337号或第PCT/US09/40841号中描述的添加剂,或任何这些其它添加剂的混合物。在实施方案中,一种或多种烷基、二烷基或三烷基基团是正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一基、正十二基、辛酰基、环己基、2-乙基己基、异丁基、异戊基、异己基、异庚基、异辛基、异壬基、异癸基、异十二基,或其混合物。在实施方案中,烷基是乙酰基或正丁酰基。在实施方案中,二醇是乙二醇、丙二醇、二甘醇或二丙二醇醚。在实施方案中,其它添加剂是作为与一种或多种化合物I-IV的共混物存在。

[0114] 此外,可存在于本发明的聚合物组合物的任选的材料包括(例如),一种或多种溶剂(包括聚结溶剂)、交联剂、着色剂(染料或颜料)、防污剂(诸如抗真菌、抗菌或抗病毒剂)、增韧剂、胶粘剂、其它聚合物、填充剂、稀释剂、粘度调节剂、金属颗粒、气味净化剂、辅助剂、润滑剂、热稳定剂、光稳定剂(包括UV稳定剂)、阻燃添加剂、发泡剂、加工助剂、抗冲改性剂,或其组合物。所述其它材料给予组合物各种功能要素,所述组合物的性质取决于组合物预期的用途,例如即将在以下描述的一种或多种制品中。

[0115] 本发明的聚合物组合物可用于形成各种制品。本文中使用的“制品”是具有并入本公开的一种或多种组合物的分散形状(诸如管、膜、片材或纤维)的制品;在某些实施方案中,制品可来源于经受一种转化(诸如凝固或一种或多种溶剂的蒸发)的组合物以产生最终制品。在某些实施方案中,制品大体上是由本发明的聚合物组合物形成;在其它实施方案中,本发明的聚合物组合物只形成制品的一部分,诸如一层。

[0116] 制品可由本发明的聚合物组合物通过广泛的制备方法形成,包括例如,涂布、浇铸、挤出、复合挤压、型材挤压、吹塑、热成型、注塑、共注塑、反应注塑、碾磨或编织。当聚合物包括PVC时,例如,在某些实施方案中,制品是罩壳、管、电缆、金属编织层、纤维、织物、非织物、膜、窗型材、地面遮盖物、墙座、汽车用品、医疗用品、玩具、包装容器、适用于瓶子的螺旋盖或塞、垫圈、密封膏、膜、合成革用品、胶带背衬或服饰。在某些实施方案中,罩壳是用于电气设备的罩壳。在某些实施方案中,医疗用品是医用管或医用包。在某些实施方案中,膜是屋顶膜、复合膜、用于夹层安全玻璃的膜或包装膜。在某些实施方案中,包装容器是食品或饮料容器。在某些实施方案中,密封膏是用于密封玻璃。在某些实施方案中,汽车用品是座椅蒙皮、仪表盘、靠臂、头靠、变速器防尘罩、座椅花键、隔音板、窗户封条、四轮马车顶、密封剂、卡车防水布、门板、用于控制台和工具箱的盖罩、边饰层压薄膜、地垫、导线绝缘、车身防擦条、底盘涂料、橡胶密封圈或垫圈。

[0117] 在某些实施方案中,制品包含两个或两个以上层,结构I-IV中任何结构的化合物

构造或包含于至少一个层中。在另一个实施方案中,制品在至少一个层中包含含有一种或多种化合物 I-IV 的组合物。在某些此类实施方案中,其它两个相邻层含有不具有对应于化合物 I-IV 的增塑剂;在各种实施方案中,增塑剂包括其它添加剂。此类添加剂的一些实例包括邻苯二甲酸二烷基酯、三甲基戊二醇二异丁酸酯、间苯二甲酸二烷基酯、对苯二甲酸二烷基酯、邻苯二甲酸烷基苄酯、己二酸二烷基酯、苯三甲酸三烷基酯、柠檬酸烷基三烷基酯、壬二酸二烷基酯、戊二酸二烷基酯、癸二酸二烷基酯、环己烷二羧酸二烷基酯、季戊四醇酯、甘油酯、脂肪酸甘油三酯、脂肪酸酯、二苯甲酸乙二醇酯、环氧化大豆油,和其混合物。

[0118] 根据本发明的某些聚合物组合物用作粘合剂,包括粘合膜或粘合涂层。此类粘合剂可包括(例如)聚(乙酸乙烯酯)或乙酸乙烯酯共聚物乳液。

[0119] 在某些实施方案中,化合物 I-IV 在指甲油制剂中用作增塑剂。在另一个实施方案中,化合物 I 或 II 在这些制剂中可用作溶剂和/或共溶剂。在指甲油制剂中适用的聚合物包括硝化纤维素、对甲苯磺酰胺-甲醛等。

[0120] 根据任何结构 I-IV 的化合物也用作润滑剂或润滑剂组合物的组分。在某些实施方案中,两种或更多种此类化合物的共混物或混合物用作润滑剂或润滑剂组合物的组分。润滑剂通常包括至少一种抗氧化剂,其通常构成润滑剂组合物的 0.1 至 5,特别是 0.1 至 2 重量%。润滑剂被施加在两个接触面之间以在两个表面之间提供润滑性能。

[0121] 根据本发明的润滑剂可用作(例如),诸如压缩机油、工业用油(耐磨的、循环的、混合的、采棉机的、汽缸的、边缘涂层密封的、电气的可生物降解的润滑剂)、引擎用油、自动变速器油、汽车齿轮润滑剂、金属加工用油和 R&O 涡轮机油。本公开的化合物 I-IV 可与一种或多种其它润滑剂(诸如,一种或多种矿物油、聚 α -烯烃、二价酸酯、多元醇酯、烷基化芳烃、聚烷撑二醇、磷酸酯、植物油等)作为共混物使用。润滑剂制剂可进一步包括耐磨和特高压剂、防腐蚀剂和防锈剂、除垢剂、分散剂、摩擦调节剂、降凝剂、密封膨胀剂、粘度调节剂、消泡剂、金属减活剂等。实施例 5 的产物的倾点分别是根据(起泡特性-程序 I、II 和 II) 和 ASTM D97 评定。

[0122] 用作润滑剂或用于润滑剂制剂的化合物 I-IV 优选具有不高于 0°C 的倾点,优选不高于 -20°C(根据 ASTM D97 测量)。所述化合物优选显示极好的抗起泡沫能力(由 ASTM D892 IP 146 表示),并且优选在试样上吹 5 和 10 分钟之后都显示小于 1mL 的泡沫体积。在大量的操作期间,低起泡可产生更好的润滑膜和稳定的油压。此外,低泡沫润滑剂可在具有高容量或压力的高性能油泵系统中产生更好的性能。

具体实施方式

[0123] 以下实施例进一步说明和描述本公开的化合物和其应用而不限其范围。除非另外指出,否则所有份和百分比是以重量计。

[0124] 实施例 1

[0125] 将 32.8g(0.15mol) 乙酰丙酸乙酯的甘油缩酮(Et-LGK)(98.2%) 和 91.0g(0.45mol) 乙酰丙酸乙酯的 1,2-丙二醇缩酮(Et-LPK)(0.14% 乙酰丙酸乙酯和不可检出的丙二醇)装入 250mL 三颈圆底烧瓶。将烧瓶的内容物在真空下(6 托)搅拌并且加热至 110°C。向烧瓶中添加 9.7 μ L 四异丙醇钛。保持氮气吹扫并且将烧瓶的内容物加热至 230°C,期间形成液体冷凝物。将反应混合物冷却冷却至 110°C,使用约 4 托的减压完成

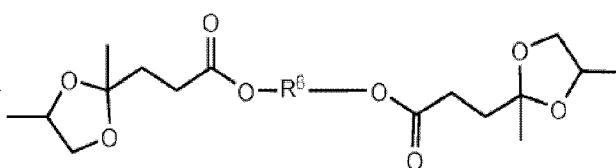
第二液体的蒸馏。当收集不到其它馏出物时使反应混合物冷却至环境温度。

[0126] 产物是对应于结构 III 的化合物的混合物, 其中 a 和 c 是 2, b 是 0, d 是 0, i 是 1, R^1 和 R^8 都是甲基, R^3 是 $\text{CH}(\text{CH}_3)$, R^4 是亚甲基, R^7 是氢, R^{23} 是乙基。对于约 48.6% 的材料, n 的值是 1; 对于 26.8% 的材料, n 的值是 2; 对于 12.2% 的材料, n 的值是 3; 对于 8.2% 的材料, n 的值是 4。产物含有 4.3% 的残留 Et-LGK 和 Et-LPK。

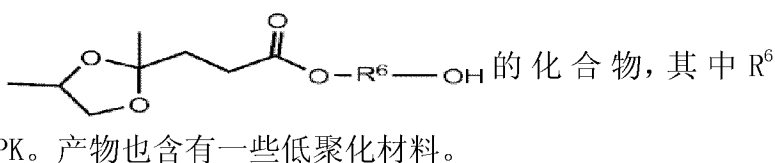
[0127] 实施例 2

[0128] 将 18.02g (0.2mol) 1,4-丁二醇 (BDO) Sigma Aldrich Company, St. Louis, MO) 和 121.35g (0.6 摩尔) 乙基-LPK (Et-LPK) (0.14% 乙酰丙酸乙酯和未检出的丙二醇) 装入 250mL 三颈圆底烧瓶。将烧瓶的内容物在 6 托的压力下搅拌同时加热至 90°C。然后向烧瓶添加 3.22 μL 四异丙醇钛。保持氮气吹扫并且将烧瓶的内容物加热至 200°C 并保持 3 小时, 期间形成冷凝物。使反应混合物冷却至 110°C, 在约 7 托减压下完成第二液体的蒸馏。减压保持到收集不到其它馏出物为止。使烧瓶冷却至环境温度并且使压力平衡至大气压力。

[0129] 反应产物含有约 87.2% 的对应于



的化合物, 约 1.1% 的对应于



的化合物, 其中 R^6 是 $-(\text{CH}_2)_4-$, 和约 0.6% 的乙基-LPK。产物也含有一些低聚化材料。

[0130] 实施例 3-4 和比较样品 1

[0131] 以每百份 PVC 50 份增塑剂将实施例 1 的产物与聚氯乙烯 (PVC), $M_n = 55,000$, $M_w = 97,000$) 预先混合。在连续的氮气 (N_2) 吹扫下将预混物在 165°C -170°C 下运行的双螺杆挤出机中分别共混 10 分钟以形成实施例 3。实施例 4 是以相同的方式制备, 不同的是用实施例 2 的产物代替实施例 1 的产物。

[0132] 所得共混物的肖氏硬度 A (Shore A Hardness) 是按照 ASTM D2240 测量。 T_g 是使用标准的 DSC 技术测量。实施例 3 具有 -9.7°C 的 T_g 和 81.5 的肖氏硬度 A。实施例 4 具有 -8.0°C 的 T_g 和 78.8 的肖氏硬度 A。PVC 本身具有 67.2°C 的 T_g 。

[0133] 实施例 5

[0134] 将 12.74kg (63 摩尔) Et-LPK 和 1.89kg (20.97 摩尔) 1,4-丁二醇 (Sigma-Aldrich Company ;St. Louis, Missouri) 装入 5 加仑 Parr Model 4557 反应器 (Parr Instrument Co., Moline, Illinois)。将反应器的内容物在 52 托压力下以 50rpm 搅拌; 循环冷却器在 -10°C 下运行, 高温循环器在 70°C 下运行。将反应混合物用干燥氮气吹扫约 16 小时。然后对反应器施加 4-5 托的真空约 2 小时。将 0.358g (1.26 毫摩尔) 异丙醇钛 (IV) (Sigma-Aldrich Company, St. Louis, Missouri) 与 4mL Et-LPK 混合并且添加到反应器中。将反应混合物用干燥氮气吹扫约 20 分钟, 接着经过设定在 200°C 下的高温循环器。

[0135] 将反应器的内容物加热至约 200°C 并保持 3 小时, 期间收集冷凝物。在约 97.2% 的转化率时, 通过降低高温循环器设定值至 200°C, 将反应器用施加的 20-25 托的真空冷却。通过对反应器施加约 5 托的真空继续蒸馏, 直到停止形成冷凝物。通过 GC-FID 分析反应器的内容物。然后重新开始蒸馏并且如上所述继续, 直到随后的分析显示乙基-LPK 的浓度小

于约 1.0%。当蒸馏完成时,将反应器冷却至环境温度。

[0136] 反应产物含有约 90.77%的根据结构 I 的材料,其中 a 是 2, b 是 0, x 是 1, y 是 1, R^1 是 $-\text{CH}_3$, R^3 是 $\text{CH}(\text{CH}_3)$, R^4 是亚甲基, R^6 是 $-(\text{CH}_2)_4-$, 各 Z 是 $-\text{O}-$ 。

[0137] 实施例 6

[0138] 将 12.54kg (62 摩尔) Et-LPK、3.38kg (15.48 摩尔) Et-LGK 和 2.95g IRGAFOS[®] 168 (Ciba AG, Basel, Switzerland) 装入 5 加仑反应器。将反应器的内容物在 52 托的压力下以 50rpm 搅拌约 16 小时,循环冷却器设定在 -10°C ;高温循环器在 70°C 下运行。对反应器施加 4-5 托的真空约 2 小时。将 0.358g (1.26 毫摩尔) 异丙醇钛 (IV) 与 4mLEt-LPK 混合并且添加到反应器中。然后将反应混合物用干燥氮气吹扫约 20 分钟,接着是经过设定在 200°C 下的高温循环器。

[0139] 将反应器的内容物加热至约 200°C 并保持 6 小时,收集冷凝物。反应达到约 99.0% 的转化之后将 Et-LPK 和 Et-LGK 蒸馏出,直到其总浓度小于 1%。当蒸馏完成时,将反应器冷却至环境温度。

[0140] 产物是根据结构 III 的化合物的混合物,其中 a 和 c 都是 2, b 是 0, d 是 0, i 是 1, R^1 和 R^8 都是甲基, R^3 是 $\text{CH}(\text{CH}_3)$, R^4 是亚甲基, R^7 是氢, R^{23} 是乙基。其中 n 是 1、2、3 或大于 3 的物质分别占所述组合物的 49.60%、28.35%、13.01% 和 8.32%。

[0141] 实施例 7-8

[0142] 将 100 份混悬液等级 PVC 粉末 (Type 2095 Georgia Gulf Corporation, Atlanta, GA) 与 2.5 份稳定剂 (ThermChek-SP175, Ferro Corporation, Cleveland, Ohio) 共混,然后与 5 份环氧化大豆油共混。

[0143] 然后将所得混合物与 50 份实施例 5 的产物共混形成实施例 7。共混在轨道式混合机 (orbital mixer) 上进行约 5 分钟。将混合物转移到 27mm BRABENDER[®] (型号 #DR2051) PolySpede 双螺杆挤出机 (C.W. BRABENDER[®] Instruments, Inc., South Hackensack, New Jersey) 的加料斗中。将材料在 150°C 下以 65rpm 的旋转速度经由 2mm 杆模挤出。将所述材料通过水浴冷却并且进料至 Brabender 造粒机。

[0144] 实施例 8 是使用来自实施例 6 的产物代替实施例 5 的产物以相同方式制备。

[0145] 将粒化挤出物进料至 Nissei 注塑机 (型号 # PS04E5A; Nissei-America, Inc., Gahanna, Ohio)。ASTM D638-90I 型拉力试棒 (tensile bar) 是在以下条件注塑成型:加热区 1-3 的设定温度是 165°C ,注射喷嘴的设定温度是 165°C ,模具温度是 25°C ,25% 旋转速度,53mm 注塑量,5% 背压,1.17 秒模具装料时间和 9 秒恢复时间,接着是在从模具除去拉力试棒之前的 15 秒冷却。

[0146] 在成型的拉力试棒中的增塑剂装载量是使用来自热重量分析 (TGA) 的重量损失数据确定的,热重量分析是使用带有 TA Thermal Advantage 软件的 TA Q50 (TA Instruments; New Castle, Delaware)。分析是通过在 30°C 下平衡样品接着以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的温度缓变升至 600°C 来进行。分析结果 (标记“增塑剂的实际重量百分比”) 在表 2 中展示。

[0147] 粒化挤出物的玻璃化转变温度 (T_g) 是使用带有制冷冷却和 TA Thermal Advantage 软件的 TA Q200 仪器按照 ASTM D-3418 测定。将在约 5 和 15mg 范围中的均匀样品置于 T-0 盘中并且用 T-0 盖子压盖。 T_g 值在表 2 中展示。

[0148] 肖氏硬度 A 测试是用 Durometer Type A (Instron, Norwood, Massachusetts) 按

ASTM D2240 规定在成型拉力试棒末端进行,其中外部宽度比标距宽度宽。不同的是在测试区域的成型拉力试棒的样品厚度是 3.2mm;在 15 秒之后获取读数。每个样品获得十个读数的平均值并且在表 2 中报告。

[0149] 可溶性材料的萃取是在己烷和 1%肥皂水两者中进行。己烷 (Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts) 是按收到的原样使用。1%肥皂水溶液是使用去离子水和 IVORY[®]剃须皂 (ProcterandGambleCo., Cincinnati, Ohio) 制备。测试五个成型拉力试棒并且记录各个的平均值。在成型拉力试棒获取萃取前和萃取后的质量测量。在环境温度将成型拉力试棒完全浸泡(悬挂在容器中)在萃取介质中。浸泡 24 小时之后,将样品从萃取介质除去;在干燥之前用去离子水冲洗肥皂溶液样品。在测量萃取后质量之前将所有样品风干 24 小时。样品的重量损失在表 2 中报告。

[0150] 表 2

实施例	增塑剂的实际重量百分比 (TGA) /来源	T _g (°C)	肖氏硬度 A	在己烷中 23 小时的重量损失百分比	在 1%肥皂溶液中 23 小时的重量损失百分比
7	30 (Ex. 5)	5	89	0	0
8	33 (Ex. 6)	7	93	0	0

[0152] 实施例 9-12

[0153] 实施例 9-12 所有都是以以下方式分别制备:将 43.62g (0.2mol) Et-LGK 和 80.90g (0.4mol) 己二酸二乙酯 (DEA) 装入 250ml 四颈圆底烧瓶,接着添加 0.0063g Irgafos[®] 168 (Ciba Corporation; Florham Park, New Jersey)。将烧瓶的内容物在氮气覆盖下在 60°C 搅拌。向烧瓶中添加 12 μl (微升) Ti(异丙醇)₄。将烧瓶的内容物加热至 110°C,在 3-5 托脱气约 5 分钟,并且用氮气回填。将反应混合物加热至 230°C,从反应中蒸馏出冷凝物直到完成。将烧瓶冷却至环境温度。反应混合物通过真空蒸馏纯化以除去残留起始物料。

[0154] 在各情况下的产物是根据结构 IV 的混合物,其中 e 是 2, f 是 0, i 是 1, R¹⁰ 是乙基, R¹² 是 -(CH₂)₄-, R¹⁴ 是甲基, R¹⁵ 是氢。各实施例 9-12 含有其中 s 是 1、v 是 0 和 w 是 1 的物质,其中 s 是 1、v 是 0 和 w 是 2 或 s 是 1、v 是 1 和 w 是 1 的物质,以及其中 s 是 1、v > 1 和 w > 2 的物质。它们所有都含有未反应的起始物料。那些物质的相对量在表 3 中指出。

[0155] 表 3

实施例	s 是 1, v 是 0 和 w 是 1, %	s 是 1, v 是 0 和 w 是 2 或 s 是 1, v 是 1 和 w 是 1, %	s 是 1, v > 1 和 w > 1, %	未反应的起始物料 (%)
9	49	23	28	0.4
10	58	23	18	1.5
11	42	25	32	1.2
12	48	18	8	24

[0157] 实施例 13

[0158] 将 191.91g (0.95mol) DEA 和 62.30g (0.24mol) 乙酰丙酸乙酯的三羟甲基丙烷缩酮 (Et-LTMPK) 装入 500ml 四颈圆底烧瓶中。Et-LTMPK 是根据在 WO 2007/062118 中列出的步

骤合成。伴有氮气吹扫下将反应混合物加热至 60℃并保持 12 小时。将 16 μ L 的 TPT 添加到烧瓶中,接着将混合物加热至 110℃。在 110℃,施加 20 托的真空 5min 并且用氮气回填,将反应温度升至 230℃。随着温度逐渐升至 260℃,收集到液体冷凝物。约 3 小时之后,将烧瓶的内容物冷却至环境温度。

[0159] 对应于结构 IV 的产物其中 e 是 2, f 是 1, i 是 1, R^{10} 是乙基, R^{12} 是 $-(CH_2)_4-$, R^{14} 是甲基, R^{15} 是乙基。实施例 13 含有 54.6% 的其中 s 是 1、v 是 0 和 w 是 1 的物质, 11.2% 的其中 s 是 1、v 是 0 和 w 是 2 或 s 是 1、v 是 1 和 w 是 1 的物质, 以及 3.2% 的其中 s 是 1、v > 1 和 w > 2 的物质。

[0160] 实施例 14

[0161] 将 26.63g (0.13mol) 乙酰丙酮酸乙酯的甘油缩酮 (根据 W02007/062118 合成) 和 105.37g (0.52mol) 己二酸二乙酯装入 250mL 三颈圆底烧瓶中, 在氮气吹扫下加热至 60℃并保持 12h, 然后将温度升至 110℃以及在 20 托的压力再经 2 小时。然后向烧瓶中添加 7.5 μ L 异丙醇钛 (IV), 并且用氮气回填; 将烧瓶加热至 230℃并保持 2.5 小时, 接着将温度升至 240℃再经 2 小时。将反应混合物冷却至环境温度。产物通过在 8 托和 125℃下并保持约 25 分钟蒸馏出未反应的起始物料来纯化。

[0162] 对应于结构 IV 的产物其中 e 是 1, f 是 0, i 是 1, R^{10} 是乙基, R^{12} 是 $-(CH_2)_4-$, R^{14} 是甲基, R^{15} 是氢。实施例 14 含有 36.7% 的其中 s 是 1、v 是 0 和 w 是 1 的物质, 19.4% 的其中 s 是 1、v 是 0 和 w 是 2 或 s 是 1、v 是 1 和 w 是 1 的物质, 以及 31.1% 的其中 s 是 1、v > 1 和 w > 2 的物质。

[0163] 实施例 15-16

[0164] 将 49.08g (0.225mol) Et-LGK 和 78.39g (0.45mol) 琥珀酸二乙酯 ((DESU) Sigma Aldrich; St. Louis, Missouri) 装入 250ml 四颈圆底烧瓶, 并且在恒定的氮气吹扫下加热至 60℃并保持 12 小时以干燥起始物料。向反应烧瓶中添加 13.5 μ L 的 TPT 并且将反应混合物加热至 110℃并保持 25 分钟, 接着在 5-8 托真空下脱气 5 分钟; 用氮气回填烧瓶, 并且加热至 210℃。收集并且监测冷凝物以测定反应物对产物的转化率。对应于结构 IV 的产物 (实施例 15) 其中 e 是 2, f 是 0, i 是 1, R^{10} 是乙基, R^{12} 是 $-(CH_2)_4-$, R^{14} 是甲基, R^{15} 是氢。实施例 15 含有 52% 的其中 s 是 1、v 是 0 和 w 是 1 的物质, 30% 的其中 s 是 1、v 是 0 和 w 是 2 或 s 是 1、v 是 1 和 w 是 1 的物质, 以及 17% 的其中 s 是 1、v > 1 和 w > 2 的物质。

[0165] 实施例 16 是以相同方式制备, 不同的是 Et-LGK 的量加倍并且反应时间延长至 45 分钟。对应于结构 IV 的产物其中 e 是 2, f 是 0, i 是 1, R^{10} 是乙基, R^{12} 是 $-(CH_2)_4-$, R^{14} 是甲基, R^{15} 是氢。实施例 16 含有 69% 的其中 s 是 1、v 是 0 和 w 是 1 的物质, 24% 的其中 s 是 1、v 是 0 和 w 是 2 或 s 是 1、v 是 1 和 w 是 1 的物质, 以及 7% 的其中 s 是 1、v > 1 和 w > 2 的物质。

[0166] 实施例 17-18

[0167] Et-LGK 和癸二酸二乙酯 ((DESE), Sigma Aldrich; St. Louis, Missouri) 在以上描述用于实施例 15-16 中类似地反应。反应温度是 230℃, 对于实施例 17 反应时间是 46 分钟, 对于实施例 18 反应时间是 35 分钟。Et-LGK 与癸二酸二乙酯的比例在实施例 17 中是 2 : 1, 在实施例 18 中是 4 : 1。

[0168] 对应于结构 IV 的实施例 17 的产物其中 e 是 2, f 是 0, i 是 1, R^{10} 是乙基, R^{12}

是 $-(\text{CH}_2)_8-$, R^{14} 是甲基, R^{15} 是氢。其含有 45% 的其中 s 是 1、v 是 0 和 w 是 1 的物质, 32% 的其中 s 是 1、v 是 0 和 w 是 2 或 s 是 1、v 是 1 和 w 是 1 的物质, 以及 21% 的其中 s 是 1、v > 1 和 w > 2 的物质。

[0169] 对应于结构 IV 的实施例 18 的产物其中 e 是 2, f 是 0, i 是 1, R^{10} 是乙基, R^{12} 是 $-(\text{CH}_2)_8-$, R^{14} 是甲基, R^{15} 是氢。其含有 73% 的其中 s 是 1、v 是 0 和 w 是 1 的物质, 20% 的其中 s 是 1、v 是 0 和 w 是 2 或 s 是 1、v 是 1 和 w 是 1 的物质, 以及 6% 的其中 s 是 1、v > 1 和 w > 2 的物质。

[0170] 实施例 19-21

[0171] 实施例 19-21 是如下制备。将 100 份混悬液等级的 PVC 粉末型 (Type 2095 Georgia Gulf Corporation) 与 2.5 份稳定剂 (ThermChek-SP175) 共混, 然后与 5 份环氧化大豆油共混。以预定的装载量添加实施例 9 的产物, 并且在带有桨叶的 Kitchen-aid 搅拌机中混合大约 5 分钟。在 150°C 将粉末转移至 27mm Brabender 双螺杆挤出机的加料斗中。使所有材料通过 2mm 杆模, 用水浴冷却并且粒化。将粒化的材料进料至带有三个加热区和 165°C 的喷嘴温度的 Nissei 注射成形机中。将模具温度设定在 25°C。旋转速度设定在 30%, 5mm 的注塑量, 使用 5% 的背压填充模具, 模具填充时间 1.01 秒且恢复时间是 11.5 秒。

[0172] 各实施例 19-21 的玻璃化转变温度是按照 ASTM D-3418 测定。拉力性质是按照 ASTM D638 测量。肖氏硬度 A 是在带有 3.2mm 厚度的成型试棒上在 15 秒 (ASTM D2240) 测量。结果在表 4 中指出。

[0173] 表 4

[0174]

实施例	增塑剂 装载量 (phr)	T_g (°C)	断裂 伸长率 (%)	在 100% 的 划线模量 (MPa)	肖氏 硬度 A
19	30.0	13	204	19.8	98
20	50.0	-16	332	7.9	84
21	70.0	-25	338	4.7	74

[0175] 在己烷、肥皂水和矿物油中的萃取 (在实施例 7-8 中描述) 是按照 ASTM D 1239 在各实施例 19-21 进行, 同时具有以下改变。样品没有预处理, 用 1.4L 容器来萃取, 将 5 份相同的样品浸泡在同一容器中。萃取结果在表 5 中呈现。

[0176] 表 5

[0177]

实施例	增塑剂 装载量 (phr)	重量损失 (%)		
		己烷	1% 肥皂水	矿物油
19	30	0	0	0
20	50	0.1	0.2	0.1
21	70	0.5	0.5	0.4

[0178] 实施例 22-23 和比较样品 2

[0179] 在配混之前, 将聚乳酸 (PLA) 树脂 (等级 4060D ; Nature Works, LLC ; Minnetonka, Minnesota) 在 40°C 在真空下干燥 4 小时。将 PLA 与实施例 12 的产物在 210°C 下于设定在 60rpm 的 Brabender 3 节斗式混合机 (3-piece bowl mixer) 中配混。将 PLA 树脂进料至斗式混合机混合 2 分钟, 接着添加实施例 12 的产物再混合 8 分钟。对于实施例 22, 添加 10

重量%的实施例 12 的产物;对于实施例 23,添加 20 重量%的实施例 12 的产物。在比较样品 2 中,不添加增塑剂。将配混样品在 40℃在真空下干燥 4 小时。将 Carver Model 4122 气动加热板压机 (Carver, Inc. ;Wabash, Indiana) 预热至 210℃。将样品在 210℃在没有压力下在气动加热板压机上加热 5 分钟,接着以 5000lbs 压力压 5 分钟。将样品在水浴中淬火并且使其升至室温。所有成型均是具有大约 0.075mm 厚度的透明、水白的膜。

[0180] 增塑剂从配混样品的迁移是使用以下步骤测量:用蓝色、红色和黑色 Sharpie® 记号笔标记 1 平方英寸的配混的熔融压膜;将样品置于指定条件下的控制加热和湿度的容器中,100 天之后评定油墨的变化。使用 1 至 5 级表示迁移行为(即,1(无)油墨无变化,2(非常轻微的)油墨边缘有小的变化,3(轻微的),油墨边缘有熔融,4(清晰的)触摸表面时有轻微的油性,和 5(非常清晰的)表面上有明显的油)。迁移结果在表 6 中报告。

[0181] 玻璃化转变温度 (T_g) 是使用上述一般步骤测定;结果如在表 6 中报告。

[0182] 表 6

名称	增塑剂重量百分比	T_g (°C)	40℃下干燥 100 天的迁移	25℃和 50% RH 下 100 天的迁移
比较 2	0	57	不适用	不适用
22	10	39	2	2
23	20	23	2	2

[0184] 实施例 24-25 和比较样品 3

[0185] 将 10 份 Ultra Talc 609((Talc) Specialty Minerals ;Bethlehem, PA) 与 100 份聚乳酸树脂 ((PLA) 等级 4032D ;Nature Works, LLC ;Minnetonka, Minnesota) 预混合。将该预混物在 210℃在 Brabender 3 节斗式混合机中配混,并且以 60rpm 混合 10 分钟以形成滑石粉填充的母料。将母料冷却并且磨碎。将母料与纯的 PLA 树脂(等级 4021D ;Nature Works, LLC ;Minnetonka, Minnesota) 以使干共混物含有 1 重量%滑石粉的比例干共混。将该干共混物与实施例 12 的产物在 210℃在 Brabender 中配混。玻璃化转变温度 (T_g) 和熔化温度 (T_m) 是按照在实施例 22-23 中列出的步骤测定。冷却结晶温度 (T_c) 是使用以下方法测定:将样品以 20℃ /min 的缓变从室温升至 210℃接着迅速的淬火,然后以 20℃ / 分钟进行从 25℃升至 210℃的第二缓变接着以 10℃ /min 的缓变从 210℃冷却至 25℃,冷却结晶温度 (T_c) 测定为在冷却扫描期间的结晶峰值最大值。热测量和迁移结果列于表 7 中。

[0186] 表 7

名称	增塑剂重量百分比	T_g (°C)	T_m (°C)	冷却 T_c (°C)	40℃下干燥 100 天的迁移	25℃和 50% RH 下的迁移
C3	0	不确定	158	81	不适用	不适用
24	10	18	164	76	1	3
25	20	14	161	81	1	1

[0188] 实施例 26-33

[0189] 实施例 26-33 是如下制备。将 100 份混悬剂等级的 PVC 粉末型 (Type 2095 Georgia Gulf Corporation) 与 1.5 份稳定剂 (ThermChek-SP175) 共混,然后与 2.5 份环

氧化大豆油共混。实施例 9、10、12、14-18 的产物分别用作实施例 26-33 中的增塑剂。增塑剂是以 50phr 添加,并且在进料至 HAAKE PolyLab 挤出机 (Thermo Scientific ;Waltham, Massachusetts) 之前手工共混。将混合物在 165℃用 150rpm 同向旋转的螺杆熔融混合 10 分钟。配混的 PVC 混合物在 Carver Model 4122 气动加热板压机 (Carver, Inc. ;Wabash, Indiana) 中在 165℃熔融压成 1mm 厚度。使样品在没有压力下加热 5 分钟。逐步的施加和释放压力:1000lbs 压力、2500lbs 压力、4000lbs 压力。在 5000lbs 压力下将样品压 1 分钟。将样品在水浴中淬火并且使其回至室温。所有材料都是表面上没有粘性的透明、水白至淡黄色膜。

[0190] 按实施例 19-21 中列出的步骤用 3mm 总厚度的大量膜测量肖氏硬度 A。己烷萃取是在在室温下于 6mL 己烷中浸泡 24 小时的预先称重的一平方英寸 1mm 厚度上进行。然后将样品除去,轻轻拍干,并且使其平衡 24 小时。将样品称重以测定质量损失百分比。热量、硬度和萃取结果列于表 8 中。

[0191] 表 8

[0192]

实施例	增塑剂	肖氏硬度 A	T _g (°C)	在己烷中的质量损失 (%)
26	实施例 14	69	-27	6
27	实施例 12	79	-4	1
28	实施例 15	75	-23	3.6
29	实施例 16	78	-16	2
30	实施例 17	74	-29	10
31	实施例 18	72	-29	9
32	实施例 9	77	-17	3
33	实施例 10	81	-17	2

[0193] 实施例 34-35

[0194] 将聚乙酸乙烯酯 (PACE 383 Forbo Adhesives) 与实施例 11 的产物以 90 : 10 重量比熔融共混。粘度是用 Brookfield RVT 粘度计在 20rpm 和 25℃测量。所得增塑聚乙酸乙烯酯混合物称为实施例 34。实施例 35 是通过 90 份乙酸乙烯酯乙烯共聚物 (Duroset E-200 HV, Celanese Corporation) 与 10 份实施例 11 的产物熔融共混制备。所得共混物的粘度是在共混之后在 25℃测量,7 天之后在约 25℃再次测量。实施例 34 显示 6040cps 的初始粘度和 7 天之后的 6420cps 的粘度。实施例 35 显示 5500cps 的初始粘度和 7 天之后的 5600cps 的粘度。

[0195] 干膜性质是用 #16 绕线杆在玻璃板上施加 1.6mil 的湿膜之后观测的。玻璃板被浸没在水中以测定耐水性。稳固速度是通过用 #16 绕线杆对牛皮纸施加 1.6mil 湿膜测量的。将第二片牛皮纸施加到粘性膜的上面。稳固时间是根据扯下牛皮纸的上层后观测到纤维撕裂之前的时间来评定。所有材料都具有类似的稳固时间。开裂时间是通过用 #16 绕线杆对牛皮纸施加 1.6mil 湿膜评定。将复印纸以 5 秒时间间隔覆盖粘性膜。使粘合层干燥整夜。将纸条剥离以查看纤维撕裂。开裂时间定义为放置湿膜和观测到纤维撕裂的第一时间间隔之间的时间。

[0196] 实施例 34 形成没有表面粘性的坚韧、韧性膜。开裂时间是 20 秒。这些膜在水中很快变红并且再分散。实施例 35 形成带有表面粘性的软的、韧性膜。开裂时间是 35 秒。这些膜变红但没有再分散。

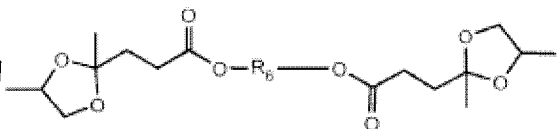
[0197] 为了比较, 实施例 34 重复两次, 用市售的增塑剂 (Benzoflex[®] LA-705 知 Benzoflex[®] 50, 两者都来自 Genovique, Rosemont, Illinois) 代替实施例 11 的材料。各提供与实施例 34 类似的结果。

[0198] 作为进一步比较, 实施例 35 重复两次, 用 Benzoflex[®] 50 材料或邻苯二甲酸二丁酯代替实施例 11 的产物。再次获得非常类似的结果。

[0199] 实施例 36

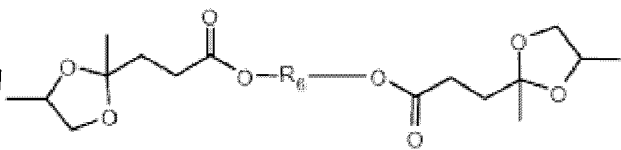
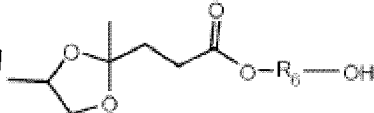
[0200] 将乙酰丙酸 (580.2g, 5.0mol)、1,3-丙二醇 (209.5g, 2.75mol) 和硫酸 (39.5mg, 22 μ L, 50ppm) 添加到空的 2 升四颈圆底烧瓶中, 在 170℃ 于氮气下搅拌 2 小时。收集 78% 的理论性挥发物之后, 将反应混合物置于减压下。48 分钟之后, 收集 97% 的理论性挥发物。将粗反应混合物冷却至室温。

[0201] 将粗反应混合物 (390.95g (1.44mol)) 和 1,2-丙二醇 (328.4g, 4.3mol; Brenntag) 添加到 1 升三颈圆底烧瓶中并且加热至 70℃, 在 10 托真空下搅拌 4 小时。4 小时之后, 收集 85% (44mL) 的理论性挥发物, 添加丙二醇 (93.2g, 1.22mol) 和硫酸催化剂 (18mg, 10 μ L); 在 80℃, 8 托真空下将反应混合物再搅拌 4 小时。收集其余的挥发物 (100mL) 并且将反应冷却至室温。用 20g 磷酸氢二钠中和粗产物并过滤。中和的滤液通过

蒸馏和己烷萃取纯化, 得到 297.4g 具有结构  的化合物, 其中 $R^6 = -(\text{CH}_2)_3-$ 。

[0202] 实施例 37

[0203] 将 7.61g (0.1mol) 1,3-丙二醇 ((PDO) Sigma Aldrich Company; St. Louis, Missouri) 和 44.50g (0.22mol) Et-LGK 装入 100mL 三颈圆底烧瓶。将烧瓶的内容物在 5 托的压力下搅拌同时加热至 90℃, 并且用氮气回填。伴有氮气吹扫下向烧瓶中添加 1.56 μ L 四异丙醇钛; 然后将烧瓶的内容物加热至 200℃。约 2.5 小时之后, 使反应混合物冷却至 104℃, 在约 5 托减压下蒸馏第二液体。减压保持到收集不到其它馏出物为止。使烧瓶冷却至环境温度并且回到大气压力。

[0204] 产物含有约 80.9% 的具有结构  的化合物和约 3.0% 的具有结构  的化合物, 其中在每种情况下 R^6 都是 $-(\text{CH}_2)_3-$ 。

[0205] 实施例 38-39 和比较样品 4

[0206] 在 200℃ 将 4.65g 聚乳酸 (PLA) (PLA 6062; NatureWorks LLC, Minnetonka, Minnesota) 进料至双螺杆配混机 (Haake MiniLab II, Thermo Scientific); 配混螺杆是以 150rpm 同向旋转。将来自实施例 5 的 0.35g 产物逐滴添加到配混机中的熔融 PLA 中并且共混 10 分钟; 挤出物是经由模面挤出并收集。产物被称为实施例 38。实施例 39 是以相同方式制备, 不同的是用实施例 6 的产物代替实施例 5 的产物。比较样品 4 是以相同方式

制备,但没有任何增塑剂。

[0207] 比较样品 4(纯的 PLA 树脂)显示 57℃的 T_g 和 162℃的 T_m 。实施例 38 显示 549℃的 T_g 和 163℃的 T_m 。实施例 39 显示 51℃的 T_g 和 163℃的 T_m 。

[0208] 实施例 40

[0209] 分别按照 ASTM D892IP 146(起泡特性-程序 I、II 和 II) 和 ASTM D97 评定实施例 5 的产物的起泡倾向和倾点。在 5 分钟和 10 分钟吹泡周期 (blowing period) 的结束时测定泡沫体积 (ml)。在所有情况下报告的泡沫体积都是 0ml。倾点是 -33℃。

[0210] 实施例 41

[0211] 将 Et-LPK (40.42g, 0.20mol)、乙二胺 (67mL, 1.00mol) 和乙二醇 (10 μ L) 装入 250mL 三颈圆底烧瓶中。将烧瓶的内容物加热至 120℃并保持 40 分钟,在 130℃经 15.25 小时,在 140℃经 6.74 小时。将反应混合物冷却至室温。粗产物含有 78% 的 Et-LPK : 乙二胺的 1 : 1 加成物和 12.5% 的 Et-LPK : 乙二胺的 2 : 1 加成物。

[0212] 实施例 42

[0213] 将 1258.28gm (5.76 摩尔) Et-LGK 和 198.26gm (2.2 摩尔) 1,4-丁二醇装入三颈圆底烧瓶中。将烧瓶的内容物加热至 70℃并保持 16 小时,并且用氮气回填。伴有氮气吹扫下向反应混合物中添加 73.5 μ L (0.25×10^{-3} 摩尔) 异丙醇钛;将烧瓶的内容物加热至 200℃并保持 6 小时。收集冷凝物,当收集 298.9gm 冷凝物时,将反应冷却并且通过 GPC 和 ^1H NMR 分析。产物是黄色粘性液体。产物是对应于结构 II 的化合物的混合物,其中 e 是 2, f 是 0, x 是 2, z 是 0, R^5 是氢, R^6 是 $-(\text{CH}_2)_4-$, R^{14} 是甲基, R^{15} 是氢。混合物含有约 14% 的具有约 1375 分子量的物质, 13% 的具有约 894 的分子量的物质, 21.5% 的具有约 682 的分子量的物质, 30% 的具有约 478 的分子量的物质, 19% 的具有约 303 的分子量的物质和少量的残留 Et-LGK。

[0214] 实施例 43

[0215] 将 129.68gm (0.28 摩尔) 实施例 42 的反应产物和 170.32gm (0.84 摩尔) 4-(2-甲基-1,4-二氧戊环-5-基) 戊酸乙酯装入三颈圆底烧瓶中。将烧瓶的内容物在氮气吹扫下加热至 70℃并保持 16 小时。伴有氮气吹扫下向反应混合物中添加 11 μ L (0.37×10^{-3} 摩尔) 异丙醇钛;将烧瓶的内容物加热至 210℃并保持 20 小时。收集到 25.2g 冷凝物,过量的单体在真空下在 200℃经 3 小时除去。

[0216] 实施例 44-46 和比较样品 4

[0217] 按照 ASTM D1203-A4 测定增塑剂从 PVC 圆盘向活性碳的迁移。测试是在 0.5mm 和 1.0 毫米厚的圆盘上进行;条件是在 70℃经 24 小时。邻苯二甲酸丁基苄酯是用于比较样品 4 的增塑剂。实施例 6 的产物用作实施例 44 的增塑剂;实施例 5 的产物用作实施例 45 的增塑剂;实施例 43 的产物用作实施例 46 的增塑剂。在该测试的的质量的损失表明从样品的迁移;因此,较小的绝对值表明更好的结果。结果如在表 9 中报告。

[0218] 表 9

[0219]

增塑剂		活性碳质量变化 (重量%), 0.5 mm厚圆盘	活性碳质量变化 (重量%), 1.0 mm厚圆盘
比较样品	4	-2.64	-1.81
实施例	44	-1.33	-0.88
实施例	45	-1.41	-0.99
实施例	46	-0.88	-0.52

[0220] 实施例 47-48

[0221] 通过用 Kitchen-Aid 混合机在低速共混 2min 同时缓慢地添加增塑剂来配制 62.5 重量%的 PVC-2095、1.9 重量%的 ThermChek-SP1363、3.1 重量%环氧化大豆油 (ESO)、3.1 重量%的十二烷酸乙酯、1.9 重量%的三甲基戊二醇二异丁酸酯和 27.5 重量%的增塑剂 (对于实施例 47 (实施例 5), 对于实施例 48 (实施例 6))。一旦形成糊状物, 将组合物再搅拌 5min。将组合物在 40°C 和 25mmHg 在真空烘箱中脱气并且浇铸在铝皿上。将样品在 165°C 置于 Carver Model 4122 气动加热板压机。使样品在没有压力下加热 10 分钟。样品形成固体韧性圆盘。

[0222] 实施例 49-52 和比较样品 5-6

[0223] 将含有指定量的单硬脂酸甘油酯 (GMS) (Alfa Aesar) 或聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) (Sabie Innovative Plastics, Valox 310) 的 4.65g 聚碳酸酯 (PC) (Sabie Innovative Plastics, Lexan 121R) 进料至指定温度下的双螺杆配混机 (Haake MiniLab II, Thermo Scientific) 中; 配混螺杆以 100rpm 同向旋转。将类似实施例 9-12 制备的增塑剂借助于吸管逐滴添加到在配混机中的熔融树脂中并且共混 10 分钟。该增塑剂含有 56% 的其中 s 是 1、v 是 0 和 w 是 1 的物质, 25% 的其中 s 是 1、v 是 0 和 w 是 2 或 s 是 1、v 是 1 和 w 是 1 的物质, 以及 11% 的其中 s 是 1、v > 1 和 w > 2 的物质。挤出物是经由模面挤出并且收集。实施例是通过 DSC 分析, 结果在表 10 中报告。各样品是根据以下概况操作: 1st 周期, 以 10°C /min 从 -80°C 加热至 200°C; 以 10°C /min 冷却至 -80°C; 2nd 周期, 以 10°C /min 加热至 200°C。T_g 值是由 DSC 操作的第二周期计算。

[0224] 表 10

[0225]

实施例	树脂	Wt % 增塑剂	Wt % GMS	配混 温度 (°C)	熔融压力 温度 (°C)	T _g (°C)
49	PC	10	0.13	270	270	105
50	PC	33.3	0.10	270	270	38
51	PBT	10	0	230	235	10
52	PBT	33.3	0	230	235	-66
比较 5	PC	0	0	270	270	142
比较 6	PBT	0	0	230	235	44

[0226] 本公开可适当地包含任何公开或列举的要素, 由这些要素组成或基本上由其组成。本文中说明性公开的本公开可在本文中明确公开的任何要素不存在的情况下适当地实践。上述各种实施方案仅以说明方式提供, 不应理解为对所附权利要求的限制。应认识到, 可在不遵循本文中说明和描述的示例性实施方案和应用和不脱离以下权利要求的真实精神和范围的情况下作出各种修改和改变。