



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 120129717 A

(43) 申请公布日 2025.06.10

(21) 申请号 202380076312.8

(22) 申请日 2023.11.30

(30) 优先权数据

2022-203100 2022.12.20 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/042848 2023.11.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/135269 JA 2024.06.27

(71) 申请人 DIC株式会社

地址 日本

(72) 发明人 野口崇史 田尻裕辅

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 朱丹

(51) Int.Cl.

C08L 27/06 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

C08G 63/40 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

氯乙烯树脂用增塑剂、氯乙烯树脂组合物及其成形品

(57) 摘要

本发明提供凝固点低、能够对氯乙烯树脂成型品赋予耐热性和耐寒性这两者的氯乙烯树脂用增塑剂。具体而言,所述氯乙烯树脂用增塑剂是以碳原子数2~18的二醇、碳原子数4~14的脂肪族二羧酸、以及碳原子数4~18的一元醇和/或碳原子数2~21的一元羧酸作为反应原料的聚酯,上述二醇包含1,5-戊二醇和碳原子数3~18的具有支链的亚烷基链的亚烷基二醇,上述二醇中的上述1,5-戊二醇的含有比例为5~90摩尔%的范围。

1. 一种氯乙烯树脂用增塑剂,其是以碳原子数2~18的二醇、碳原子数4~14的脂肪族二羧酸、以及碳原子数4~18的一元醇和/或碳原子数2~21的一元羧酸作为反应原料的聚酯,

所述二醇包含1,5-戊二醇和碳原子数3~18的具有支链的亚烷基链的亚烷基二醇,所述二醇中的所述1,5-戊二醇的含有比例为5摩尔%~90摩尔%的范围。

2. 根据权利要求1所述的氯乙烯树脂用增塑剂,其凝固点为15°C以下。

3. 根据权利要求1或2所述的氯乙烯树脂用增塑剂,其中,所述亚烷基二醇为选自1,2-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇和3-甲基-1,5-戊二醇中的1种以上。

4. 根据权利要求1或2所述的氯乙烯树脂用增塑剂,其中,所述碳原子数4~14的脂肪族二羧酸为选自己二酸和癸二酸中的1种以上。

5. 根据权利要求1或2所述的氯乙烯树脂用增塑剂,其中,所述一元醇为选自辛醇、2-乙基己醇和异壬醇中的1种以上。

6. 根据权利要求1或2所述的氯乙烯树脂用增塑剂,其中,所述一元羧酸为选自2-乙基己酸、氢化椰子油脂肪酸和月桂酸中的1种以上。

7. 根据权利要求1或2所述的氯乙烯树脂用增塑剂,其中,所述聚酯的数均分子量为500~4,000的范围。

8. 一种氯乙烯树脂组合物,其包含权利要求1或2所述的氯乙烯树脂用增塑剂和氯乙烯树脂。

9. 根据权利要求8所述的氯乙烯树脂组合物,其中,所述氯乙烯树脂用增塑剂的含量相对于所述氯乙烯树脂100质量份而言为10质量份~150质量份的范围。

10. 一种成形品,其为权利要求8所述的氯乙烯树脂用组合物的成形品。

11. 一种层叠体,其为氨基甲酸酯树脂层与氯乙烯树脂层的层叠体,所述氯乙烯树脂层包含权利要求1或2所述的氯乙烯树脂用增塑剂。

氯乙烯树脂用增塑剂、氯乙烯树脂组合物及其成形品

技术领域

[0001] 本发明涉及氯乙烯树脂用增塑剂、氯乙烯树脂组合物及其成形品。

背景技术

[0002] 氯乙烯树脂(PVC)是代表性的塑料之一,出于赋予柔软性、低温特性等性能、且使热成形加工性变得容易的目的,通常添加增塑剂使氯乙烯树脂柔软后使用。

[0003] 对于氯乙烯树脂中使用的增塑剂,要求相容性、耐寒性、耐热性等各种性能,已知有邻苯二甲酸酯、己二酸酯、偏苯三酸酯等多元酸的高级烷基酯。其中,从价格和性能平衡的观点出发,通常使用邻苯二甲酸酯作为氯乙烯树脂用增塑剂。

[0004] 汽车用仪表盘通常包含氨基甲酸酯树脂层与氯乙烯树脂层的层叠体结构,但在该仪表盘这样的要求耐热性的用途中,若为邻苯二甲酸酯增塑剂,则耐热性不充分,使用聚酯系增塑剂来代替该邻苯二甲酸酯增塑剂(例如专利文献1)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平3-66727号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 二醇使用1,5-戊二醇而得的聚酯系增塑剂能够对所得到的成形品赋予耐热性和耐寒性,另一方面,聚酯的凝固点变高,因此,在用于汽车用仪表盘的情况下,存在增塑剂的一部分结晶化和渗出而损害增塑化性能的问题。如果增塑剂的增塑化性能因该结晶化和渗出而受损,则在安全气囊展开时氯乙烯树脂层成为硬的碎片而飞散,车内有可能变得危险。

[0010] 本发明要解决的课题在于提供凝固点低、能够对氯乙烯树脂成型品赋予耐热性和耐寒性这两者的氯乙烯树脂用增塑剂。

[0011] 本发明要解决的另一课题在于提供增塑剂的渗出被抑制、能够显示出耐热性和耐寒性这两者的氯乙烯树脂组合物的成型品。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现,作为使用包含1,5-戊二醇的特定二醇而得的聚酯的氯乙烯树脂用增塑剂显示出低的凝固点,能够对所得到的成形品赋予充分的耐热性和耐寒性,从而完成了本发明。

[0014] 即,本发明涉及下述氯乙烯树脂用增塑剂等。

[0015] 1. 一种氯乙烯树脂用增塑剂,其是以碳原子数2~18的二醇、碳原子数4~14的脂肪族二羧酸、以及碳原子数4~18的一元醇和/或碳原子数2~21的一元羧酸作为反应原料的聚酯,

[0016] 上述二醇包含1,5-戊二醇和碳原子数3~18的具有支链的亚烷基链的亚烷基二醇,

- [0017] 上述二醇中的上述1,5-戊二醇的含有比例为5~90摩尔%的范围。
- [0018] 2. 根据1中记载的氯乙烯树脂用增塑剂,其凝固点为15°C以下。
- [0019] 3. 根据1或2中记载的氯乙烯树脂用增塑剂,其中,上述亚烷基二醇为选自1,2-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇和3-甲基-1,5-戊二醇中的1种以上。
- [0020] 4. 根据1~3中任一项记载的氯乙烯树脂用增塑剂,其中,上述碳原子数4~14的脂肪族二羧酸为选自己二酸和癸二酸中的1种以上。
- [0021] 5. 根据1~4中任一项记载的氯乙烯树脂用增塑剂,其中,上述一元醇为选自辛醇、2-乙基己醇和异壬醇中的1种以上。
- [0022] 6. 根据1~5中任一项记载的氯乙烯树脂用增塑剂,其中,上述一元羧酸为选自2-乙基己酸、氢化椰子油脂肪酸和月桂酸中的1种以上。
- [0023] 7. 根据1~6中任一项记载的氯乙烯树脂用增塑剂,其中,上述聚酯的数均分子量为500~4,000的范围。
- [0024] 8. 一种氯乙烯树脂组合物,其包含1~7中任一项记载的氯乙烯树脂用增塑剂和氯乙烯树脂。
- [0025] 9. 根据8中记载的氯乙烯树脂组合物,其中,上述氯乙烯树脂用增塑剂的含量相对于上述氯乙烯树脂100质量份而言为10~150质量份的范围。
- [0026] 10. 一种成形品,其为8或9中记载的氯乙烯树脂用组合物的成形品。
- [0027] 11. 一种层叠体,其为氨基甲酸酯树脂层与氯乙烯树脂层的层叠体,
- [0028] 上述氯乙烯树脂层包含1~7中任一项记载的氯乙烯树脂用增塑剂。
- [0029] 发明效果
- [0030] 根据本发明,可提供凝固点低、能够对氯乙烯树脂成型品赋予耐热性和耐寒性这两者的氯乙烯树脂用增塑剂。
- [0031] 根据本发明,可提供增塑剂的渗出被抑制、能够显示出耐热性和耐寒性这两者的氯乙烯树脂组合物的成型品。

具体实施方式

- [0032] 以下,对本发明的一个实施方式进行说明。本发明并不限于以下的实施方式,可以在不损害本发明效果的范围内加以适当变更来实施。
- [0033] [氯乙烯树脂用增塑剂]
- [0034] 本发明的氯乙烯树脂用增塑剂是以碳原子数2~18的二醇、碳原子数4~14的脂肪族二羧酸、以及碳原子数4~18的一元醇和/或碳原子数2~21的一元羧酸作为反应原料的聚酯。
- [0035] 在此,“反应原料”是构成本发明的聚酯的原料的含义,并且是不包括不构成聚酯的溶剂、催化剂的含义。
- [0036] 在本发明中,作为反应原料的碳原子数2~18的二醇包含1,5-戊二醇和碳原子数3~18的具有支链的亚烷基链的亚烷基二醇,该二醇中的1,5-戊二醇的含有比例为5~90摩尔%的范围。
- [0037] 关于使1,5-戊二醇的含有比例的范围为上述范围,适当调整反应原料的投入量即

可。

[0038] 作为本发明的氯乙烯树脂用增塑剂的聚酯能够使凝固点为15°C以下,能够抑制增塑剂的结晶化。在此,“凝固点”是通过实施例中进行的方法进行测定而得的值。

[0039] 以下,有时将作为本发明的氯乙烯树脂用增塑剂的聚酯简称为“本发明的聚酯”。

[0040] 上述碳原子数2~18的二醇优选为碳原子数2~18的亚烷基二醇或碳原子数2~18的氧亚烷基二醇。

[0041] 作为上述碳原子数2~18的亚烷基二醇,可举出乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇(新戊二醇)、1,5-戊二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇(3,3-二羟甲基戊烷)、2-正丁基-2-乙基-1,3-丙二醇(3,3-二羟甲基庚烷)、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、环己烷二甲醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,12-十八烷二醇等。

[0042] 上述碳原子数2~18的氧亚烷基二醇例如是将上述碳原子数2~18的亚烷基二醇的碳原子之一置换为氧原子而得的物质,可举出二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇等。

[0043] 在本发明中,就作为反应原料的二醇而言,包含1,5-戊二醇和碳原子数3~18的具有支链的亚烷基链的亚烷基二醇,该二醇中的1,5-戊二醇的含有比例为5~90摩尔%的范围。

[0044] 作为反应原料的二醇中的1,5-戊二醇的含有比例的下限为5摩尔%以上,优选为10摩尔%以上、15摩尔%以上、20摩尔%以上、25摩尔%以上或30摩尔%以上。

[0045] 同样地,作为反应原料的二醇中的1,5-戊二醇的含有比例的上限为90摩尔%以下,优选为85摩尔%以下、80摩尔%以下、75摩尔%以下、60摩尔%或55摩尔%以下。

[0046] 1,5-戊二醇的含有比例优选为10~80摩尔%的范围,更优选为20~60摩尔%的范围。

[0047] 关于1,5-戊二醇,能够获取源自生物资源的物质,通过适当选择1,5-戊二醇以外的反应原料,能够使本发明的氯乙烯树脂用增塑剂成为生物质度高的增塑剂。

[0048] 作为碳原子数3~18的具有支链的亚烷基链的亚烷基二醇(以下,有时简称为“支链亚烷基二醇”),可举出1,2-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇等。

[0049] 作为反应原料的二醇中的支链亚烷基二醇的含有比例的下限没有特别限定,例如为10摩尔%以上,优选为30摩尔%以上,更优选为50摩尔%以上。

[0050] 同样地,作为反应原料的二醇中的支链亚烷基二醇的含有比例的上限没有特别限定,例如为95摩尔%以下,优选为90摩尔%以下,更优选为70摩尔%以下,进一步优选为50摩尔%以下。

[0051] 作为反应原料的二醇包含1,5-戊二醇和支链亚烷基二醇即可,也可以包含除了1,5-戊二醇和支链亚烷基二醇以外的二醇。

[0052] 作为反应原料的二醇例如可以实质上由1,5-戊二醇和支链亚烷基二醇构成。在此,“实质上由……构成”是指作为反应原料的二醇中的1,5-戊二醇和支链亚烷基二醇的合计含量为80摩尔%以上、90摩尔%以上或95摩尔%以上,优选作为反应原料的二醇仅由1,5-戊

二醇和支链亚烷基二醇构成。

[0053] 上述碳原子数4~14的脂肪族二羧酸优选为碳原子数4~14的亚烷基二羧酸,更优选为碳原子数6~12的亚烷基二羧酸。

[0054] 作为上述碳原子数4~14的亚烷基二羧酸,例如可举出琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二甲酸(十二烷二酸)、环己烷二甲酸、六氢邻苯二甲酸等。这些之中,更优选己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸,进一步优选己二酸、癸二酸,特别优选己二酸。

[0055] 作为本发明的聚酯的反应原料的碳原子数4~14的亚烷基二羧酸可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0056] 上述碳原子数4~18的一元醇优选为碳原子数4~18的脂肪族一元醇。

[0057] 作为上述碳原子数4~18的脂肪族一元醇,可举出丁醇、庚醇、己醇、环己醇、庚醇、辛醇、2-乙基己醇、异壬醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、十二烷醇等。

[0058] 作为本发明的聚酯的反应原料的上述碳原子数4~18的一元醇可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0059] 上述碳原子数2~21的一元羧酸优选为碳原子数2~21的脂肪族一元羧酸。

[0060] 作为上述碳原子数2~21的脂肪族一元羧酸,例如可举出乙酸、己酸、2-乙基己酸、辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、花生酸等。

[0061] 上述碳原子数2~21的一元羧酸也可以是氢化植物油脂肪酸。作为该氢化植物油脂肪酸,可举出氢化椰子油脂肪酸、氢化棕榈仁油脂肪酸、氢化棕榈油脂肪酸、氢化橄榄油油脂肪酸、氢化蓖麻油脂肪酸、氢化菜籽油油脂肪酸等。这些是分别对由椰子、棕榈仁、棕榈、橄榄、蓖麻、菜籽得到的油剂进行分解和加氢而得到的物质,并且均为包含碳原子数8~21的脂肪族一元羧酸的2种以上的长链脂肪族一元羧酸的混合物。

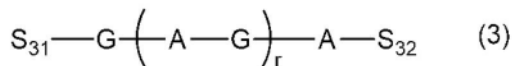
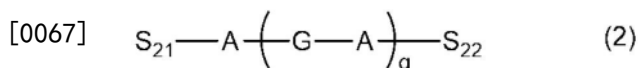
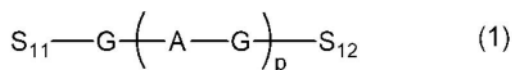
[0062] 需要说明的是,也可以在不损害本发明效果的范围内使用未进行加氢的上述植物油脂肪酸。另外,植物油脂肪酸不限于上述。

[0063] 本发明的聚酯以碳原子数2~18的二醇、碳原子数4~14的脂肪族二羧酸、以及碳原子数4~18的一元醇和/或碳原子数2~21的一元羧酸作为反应原料、并且上述二醇包含1,5-戊二醇和碳原子数4~18的具有支链的亚烷基链的亚烷基二醇即可,也可以在不损害本发明效果的范围内使用这些以外的反应原料。

[0064] 本发明的聚酯的反应原料优选实质上由碳原子数2~18的二醇、碳原子数4~14的脂肪族二羧酸、以及碳原子数4~18的一元醇和/或碳原子数2~21的一元羧酸构成,更优选仅由碳原子数2~18的二醇、碳原子数4~14的脂肪族二羧酸、以及碳原子数4~18的一元醇和/或碳原子数2~21的一元羧酸构成。

[0065] 本发明的聚酯包含选自p的值彼此不同的下述式(1)所示的化合物的混合物、q的值彼此不同的下述式(2)所示的化合物的混合物、以及r的值彼此不同的下述式(3)所示的化合物的混合物中的1种以上。

[0066] [化学式1]



[0068] (上述式(1)~(3)中,

[0069] G为碳原子数2~18的二醇残基。

[0070] A为碳原子数2~12的脂肪族二羧酸残基。

[0071] S_{11} 和 S_{12} 各自独立地为碳原子数1~20的一元羧酸残基。

[0072] S_{21} 和 S_{22} 各自独立地为碳原子数4~18的一元醇残基。

[0073] S_{31} 为碳原子数1~20的一元羧酸残基。

[0074] S_{32} 为碳原子数4~18的一元醇残基。

[0075] p、q和r各自独立地为整数。)

[0076] 在本发明中,所谓的“羧酸残基”,表示除去羧酸所具有的羧基后剩余的有机基团。需要说明的是,关于“羧酸残基”的碳原子数,设为不包括羧基中的碳原子。

[0077] 在本发明中,所谓的“醇残基”,表示从醇中除去羟基后剩余的有机基团。

[0078] 在本发明中,所谓的“二醇残基”,表示从二醇中除去羟基后剩余的有机基团。

[0079] G的碳原子数2~18的二醇残基是与作为本发明的聚酯的反应原料的碳原子数2~18的二醇对应的基团。

[0080] A的碳原子数2~12的脂肪族二羧酸残基是与作为本发明的聚酯的反应原料的碳原子数4~14的脂肪族二羧酸对应的基团。

[0081] S_{11} 、 S_{12} 和 S_{31} 的碳原子数1~20的一元羧酸残基是与作为本发明的聚酯的反应原料的碳原子数2~21的一元羧酸对应的基团。

[0082] S_{21} 、 S_{22} 和 S_{32} 的碳原子数4~18的一元醇残基是与作为本发明的聚酯的反应原料的碳原子数4~18的一元醇对应的基团。

[0083] p、q和r各自的上限没有特别限定,例如为30。

[0084] p的平均值例如为3~20的范围,q的平均值例如为3~20的范围,r的平均值例如为3~20的范围。

[0085] 需要说明的是,p、q和r的平均值可以根据聚酯的数均分子量来确认。

[0086] 关于本发明的聚酯,优选上述式(1)所示的化合物的p=0的成分、上述式(2)所示的化合物的q=0的成分和上述式(3)所示的化合物的r=0的成分的合计以凝胶渗透色谱法测定中的面积比率计为0.5~3.0质量%的范围。

[0087] 本发明的聚酯的数均分子量(Mn)例如为500~6,000,优选为500~4,000,更优选为1,000~4,000,进一步优选为1,000~3,700。

[0088] 本发明的聚酯的数均分子量(Mn)通过实施例记载的方法来确认。

[0089] 本发明的聚酯的酸值优选为2.0以下,更优选为1.0以下。

[0090] 本发明的聚酯的羟值优选为15以下,更优选为10以下。

- [0091] 本发明的聚酯的粘度优选为7,000mPa·s以下,更优选为5,000mPa·s以下。
- [0092] 本发明的聚酯的酸值、羟值和粘度通过实施例记载的方法来确认。
- [0093] [氯乙烯树脂用增塑剂的制造方法]
- [0094] 本发明的氯乙烯树脂用增塑剂可以通过使碳原子数2~18的二醇(该二醇包含1,5-戊二醇和碳原子数4~18的具有支链的亚烷基链的亚烷基二醇,该二醇中的1,5-戊二醇的含有比例为5~90摩尔%的范围)与碳原子数4~14的脂肪族二羧酸、以及碳原子数4~18的一元醇和/或碳原子数2~21的一元羧酸进行反应而合成聚酯来制造。
- [0095] 上述式(1)所示的聚酯例如可以通过下述所示的方法得到。
- [0096] 方法1:将构成式(1)所示的聚酯的各残基的一元羧酸、二羧酸和二醇一并地投入,使它们进行反应的方法。
- [0097] 方法2:使构成式(1)所示的聚酯的各残基的二羧酸与二醇在羟基的当量比羧基的当量更多的条件下进行反应,得到在主链的末端具有羟基的聚酯后,使所得到的聚酯树脂与构成S₁₁和S₁₂的一元羧酸进行反应的方法。
- [0098] 上述式(2)所示的聚酯例如可以通过下述所示的方法得到。
- [0099] 方法3:将构成式(2)所示的聚酯的各残基的一元醇、二羧酸和二醇一并地投入,使它们进行反应的方法。
- [0100] 方法4:使构成式(2)所示的聚酯的各残基的二羧酸与二醇在羧基的当量比羟基的当量更多的条件下进行反应,得到在主链的末端具有羧基的聚酯后,使所得到的聚酯与构成S₂₁和S₂₂的一元醇进行反应的方法。
- [0101] 上述式(3)所示的聚酯例如可以通过下述所示的方法得到。
- [0102] 方法4:将构成式(3)所示的聚酯的各残基的一元醇、一元羧酸、二羧酸和二醇一并地投入,使它们进行反应的方法。
- [0103] 方法5:使构成式(3)所示的聚酯的各残基的二羧酸与二醇在羧基的当量与羟基的当量相同的条件下进行反应,得到在主链的末端分别具有羧基和羟基的聚酯后,使所得到的聚酯与构成S₃₁和S₃₂的一元醇和一元羧酸进行反应的方法。
- [0104] 在聚酯的合成中,上述反应可以根据需要在酯化催化剂的存在下在例如180~250℃的温度范围内进行酯化反应5~25小时。
- [0105] 需要说明的是,酯化反应的温度、时间等条件没有特别限定,适当设定即可。
- [0106] 作为上述酯化催化剂,例如可举出钛酸四异丙酯、钛酸四丁酯等钛系催化剂;二丁基氧化锡等锡系催化剂;对甲苯磺酸等有机磺酸系催化剂等。
- [0107] 上述酯化催化剂的使用量适当设定即可,通常,相对于反应原料的总量100质量份,优选为0.001~0.1质量份的范围。
- [0108] 所得到的聚酯优选进一步进行汽提处理。
- [0109] 上述汽提处理是使水蒸气与所得到的聚酯接触而除去聚酯中所含的未反应成分、催化剂和低分子成分的处理。
- [0110] 汽提处理例如通过使所得到的聚酯通过具备喷出水蒸气的多孔板的汽提塔中来实施,汽提处理温度例如可以为100~180℃的范围,汽提处理压力可以设定为0.005~0.03STMkg/hr/kg的范围。汽提时间例如可以在2~10小时的范围内设定。
- [0111] [氯乙烯树脂组合物]

[0112] 本发明的氯乙烯树脂组合物含有本发明的氯乙烯树脂用增塑剂以及氯乙烯树脂。在本发明中,氯乙烯树脂包括氯乙烯的均聚物、偏二氯乙烯的均聚物、以氯乙烯作为必须成分的共聚物、以偏二氯乙烯作为必须成分的共聚物等。

[0113] 在氯乙烯树脂是以氯乙烯作为必须成分的共聚物或以偏二氯乙烯作为必须成分的共聚物的情况下,作为能够共聚的共聚单体,例如可举出乙烯、丙烯、1-丁烯等 α -烯烃;丁二烯、异戊二烯等共轭二烯;乙烯醇、苯乙烯、丙烯腈、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、富马酸、富马酸酯、马来酸、马来酸酯、马来酸酐、丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯、3-甲基-3-丁烯-1-醇(日文:イソプレノール)等。

[0114] 氯乙烯树脂的聚合度通常为300~5,000,优选为400~3,500,更优选为700~3,000。通过氯乙烯树脂的聚合度在该范围,从而可得到耐热性高的成形品,且能够制成加工性优异的氯乙烯树脂组合物。

[0115] 氯乙烯树脂可以利用公知的方法制造,例如可举出:在油溶性聚合催化剂的存在下的悬浮聚合、在水性介质中在水溶性聚合催化剂的存在下的乳液聚合等。

[0116] 氯乙烯树脂可以使用市售品。作为氯乙烯系树脂的市售品,可举出TH-640、TH-700、TH-800(以上为Taiyo Vinyl株式会社制);S-1004、S-1008、PSH-10(以上为株式会社KANEKA制);TK-700、TK-800、TK-1300(以上为Shin-Etsu Polymer株式会社制);ZEST800Z、ZEST1000Z、ZEST1300Z(以上为SHINDAI-ICHI VINYL株式会社制)等。

[0117] 从与氯乙烯树脂的相容性等观点出发,本发明的氯乙烯树脂组合物中的本发明的氯乙烯树脂用增塑剂的含量相对于氯乙烯树脂100质量份而言优选为10~150质量份的范围,更优选为30~120质量份的范围,进一步优选为50~120质量份的范围,特别优选为70~120质量份的范围。

[0118] 本发明的氯乙烯树脂组合物含有氯乙烯树脂和本发明的氯乙烯树脂用增塑剂即可,也可以含有本发明的氯乙烯树脂用增塑剂以外的增塑剂(其他增塑剂)、其他添加剂等。

[0119] 作为上述其他增塑剂,例如可举出二乙二醇二苯甲酸酯等苯甲酸酯;邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二-2-乙基己酯(DOP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸二(十一烷基)酯(DUP)、邻苯二甲酸二(十三烷基)酯(DTDP)等邻苯二甲酸酯;对苯二甲酸双(2-乙基己基)酯(DOTP)等对苯二甲酸酯;间苯二甲酸双(2-乙基己基)酯(DOIP)等间苯二甲酸酯;均苯四酸四-2-乙基己酯(TOPM)等均苯四酸酯;己二酸二-2-乙基己酯(DOA)、己二酸二异壬酯(DINA)、己二酸二异癸酯(DIDA)、壬二酸二-(2-乙基己基)酯、壬二酸二异辛酯、壬二酸二正己酯等壬二酸衍生物等脂肪族二元酸酯;磷酸三-2-乙基己酯(TOP)、磷酸三甲苯酯(TCP)等磷酸酯;季戊四醇等多元醇的烷基酯;通过己二酸等二元酸与二醇的聚酯化而合成的分子量800~4,000的聚酯;环氧化大豆油、环氧化亚麻仁油等环氧化酯;六氢邻苯二甲酸二异壬酯等脂环式二元酸;二癸酸1,4-丁二醇酯等脂肪酸二醇酯;乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC);将固体石蜡、正构石蜡氯化而得的氯化石蜡;氯化硬脂酸酯等氯化脂肪酸酯;油酸丁酯等高级脂肪酸酯。

[0120] 其他增塑剂中,优选使用选自偏苯三酸酯增塑剂和癸二酸衍生物增塑剂中的1种以上。

[0121] 作为上述偏苯三酸酯增塑剂,可举出偏苯三酸三甲酯、偏苯三酸三乙酯、偏苯三酸三正丙酯、偏苯三酸三正丁酯、偏苯三酸三正戊酯、偏苯三酸三正己酯、偏苯三酸三正庚酯、

偏苯三酸三正辛酯、偏苯三酸三正壬酯、偏苯三酸三正癸酯、偏苯三酸三正十一烷基酯、偏苯三酸三正十二烷基酯、偏苯三酸三正十三烷基酯、偏苯三酸三正十四烷基酯、偏苯三酸三正十五烷基酯、偏苯三酸三正十六烷基酯、偏苯三酸三正十七烷基酯、偏苯三酸三正硬脂酯、偏苯三酸三正烷基酯(在此,偏苯三酸三正烷基酯所具有的烷基的碳原子数在一分子中可以相互不同。)等构成酯的烷基为直链状的直链状偏苯三酸酯;

[0122] 偏苯三酸三异丙酯、偏苯三酸三异丁酯、偏苯三酸三异戊酯、偏苯三酸三异己酯、偏苯三酸三异庚酯、偏苯三酸三异辛酯、偏苯三酸三-(2-乙基己基)酯、偏苯三酸三异壬酯、偏苯三酸三异癸酯、偏苯三酸三异十一烷基酯、偏苯三酸三异十二烷基酯、偏苯三酸三异十三烷基酯、偏苯三酸三异十四烷基酯、偏苯三酸三异十五烷基酯、偏苯三酸三异十六烷基酯、偏苯三酸三异十七烷基酯、偏苯三酸三异十八烷基酯、偏苯三酸三烷基酯(在此,偏苯三酸三烷基酯所具有的烷基的碳原子数在一分子中可以相互不同。)等构成酯的烷基为支链状的支链状偏苯三酸酯等。

[0123] 作为上述癸二酸衍生物增塑剂,可举出癸二酸二正丁酯、癸二酸二-(2-乙基己基)酯、癸二酸二异癸酯、癸二酸二-(2-丁基辛基)酯等。

[0124] 上述其他增塑剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0125] 上述其他增塑剂中,从得到良好的拉伸伸长率、耐寒性的观点出发,优选偏苯三酸酯、癸二酸衍生物。

[0126] 当在本发明的氯乙烯树脂组合物中使用上述其他增塑剂时,就该其他增塑剂的含量而言,相对于本发明的氯乙烯树脂用增塑剂100质量份,例如为10~300质量份的范围,优选为20~200质量份的范围。

[0127] 作为上述其他添加剂,例如可例示阻燃剂、稳定剂、稳定化助剂、着色剂、加工助剂、填充剂、抗氧化剂(抗老化剂)、紫外线吸收剂、光稳定剂、润滑剂、抗静电剂、交联助剂等。

[0128] 作为上述阻燃剂,例如例示有氢氧化铝、三氧化铋、氢氧化镁、硼酸锌等无机系化合物;磷酸甲苯基二苯酯、磷酸三氯乙酯、磷酸三氯丙酯、磷酸三(二氯丙基)酯等磷系化合物;氯化石蜡等卤素系化合物等。

[0129] 在将阻燃剂配合于氯乙烯树脂组合物的情况下,其配合量通常相对于氯乙烯树脂100质量份而言为0.1~20质量份的范围。

[0130] 作为上述稳定剂,例如例示有硬脂酸锂、硬脂酸镁、月桂酸镁、蓖麻油酸钙、硬脂酸钙、月桂酸钡、蓖麻油酸钡、硬脂酸钡、辛酸锌、月桂酸锌、蓖麻油酸锌、硬脂酸锌等金属皂化合物;双-2-乙基己基巯基乙酸二甲基锡、马来酸二丁基锡、双丁基马来酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡等有机锡系化合物;硫醇铋化合物;氧化镧、氢氧化镧等含有镧系元素的化合物等。

[0131] 在将稳定剂配合于氯乙烯树脂组合物的情况下,其配合量通常相对于氯乙烯树脂100质量份而言为0.1~20质量份的范围。

[0132] 作为上述稳定化助剂,例如例示有亚磷酸三苯酯、亚磷酸单辛基二苯酯、亚磷酸三癸酯等亚磷酸酯系化合物;乙酰丙酮、苯甲酰丙酮等 β -二酮化合物;甘油、山梨糖醇、季戊四醇、聚乙二醇等多元醇化合物;高氯酸钡盐、高氯酸钠盐等高氯酸盐化合物;水滑石化合物;沸石等。

[0133] 在将稳定化助剂配合于氯乙烯树脂组合物的情况下,其配合量通常相对于氯乙烯树脂100质量份而言为0.1~20质量份的范围。

[0134] 作为上述着色剂,例如例示有炭黑、硫化铅、白碳、钛白、锌钡白、氧化铁红、硫化锑、铬黄、铬绿、钴蓝、钼橙。

[0135] 在将着色剂配合于氯乙烯树脂组合物的情况下,其配合量通常相对于氯乙烯树脂100质量份而言为1~100质量份的范围。

[0136] 作为上述加工助剂,例如例示有流动石蜡、聚乙烯蜡、硬脂酸、硬脂酸酰胺、亚乙基双硬脂酸酰胺、硬脂酸丁酯、硬脂酸钙等。

[0137] 在将加工助剂配合于氯乙烯树脂组合物的情况下,其配合量通常相对于氯乙烯树脂100质量份而言为0.1~20质量份的范围。

[0138] 作为上述填充剂,例如例示有碳酸钙、二氧化硅、氧化铝、粘土、滑石、硅藻土、铁氧化物等金属氧化物;玻璃、碳、金属等的纤维和粉末;玻璃球、石墨、氢氧化铝、硫酸钡、氧化镁、碳酸镁、硅酸镁、硅酸钙等。

[0139] 在将填充剂配合于氯乙烯树脂组合物的情况下,其配合量通常相对于氯乙烯树脂100质量份而言为1~100质量份的范围。

[0140] 作为上述抗氧化剂,例如例示有2,6-二叔丁基苯酚、四[亚甲基-3-(3,5-叔丁基-4-羟基苯酚)丙酸酯]甲烷、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮等酚系化合物;烷基二硫化物、硫代二丙酸酯、苯并噻唑等硫系化合物;亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸二苯基异癸酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯等磷酸系化合物;二烷基二硫代磷酸锌、二芳基二硫代磷酸锌等有机金属系化合物等。

[0141] 在将抗氧化剂配合于氯乙烯树脂组合物的情况下,其配合量通常相对于氯乙烯树脂100质量份而言为0.2~20质量份的范围。

[0142] 作为上述紫外线吸收剂,例如除了水杨酸苯酯、水杨酸对叔丁基苯酯等水杨酸酯系化合物;2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮、2-羟基-4-正甲氧基二苯甲酮等二苯甲酮系化合物;5-甲基-1H-苯并三唑、1-二辛基氨基甲基苯并三唑等苯并三唑系化合物以外,还例示有氰基丙烯酸酯系化合物等。

[0143] 在将紫外线吸收剂配合于氯乙烯树脂组合物的情况下,其配合量通常相对于氯乙烯树脂100质量份而言为0.1~10质量份的范围。

[0144] 作为上述光稳定剂,可例示受阻胺系的光稳定剂。具体而言,例如例示有双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯和甲基1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基癸二酸酯(混合物)、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)[[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]甲基]丁基丙二酸酯、癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-1(辛氧基)-4-哌啶基)酯及1,1-二甲基乙基过氧化氢与辛烷的反应产物、4-苯甲酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇与高级脂肪酸的酯混合物、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四甲酸酯、四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四甲酸酯、琥珀酸二甲酯与4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的缩聚物、聚{(6-(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基)}(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}六亚甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}、二丁胺·1,3,5-三嗪·N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-六亚甲基二胺与N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁胺的缩聚物、N,N',N'',

N''-四-(4,6-双-(丁基-(N-甲基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)氨基)-三嗪-2-基)-4,7-二氮杂癸烷-1,10-二胺等。

[0145] 在将光稳定剂配合于氯乙烯树脂组合物的情况下,其配合量通常相对于氯乙烯树脂100质量份而言为0.1~10质量份的范围。

[0146] 作为上述润滑剂,例如例示有硅酮、流动石蜡、固体石蜡、硬脂酸金属盐、月桂酸金属盐等脂肪酸金属盐;脂肪酸酰胺、脂肪酸蜡、高级脂肪酸蜡等。

[0147] 在将润滑剂配合于氯乙烯树脂组合物的情况下,其配合量通常相对于氯乙烯树脂100质量份而言为0.1~10质量份的范围。

[0148] 作为上述抗静电剂,例如例示有烷基磺酸盐型、烷基醚羧酸型或二烷基磺基琥珀酸盐型的阴离子性抗静电剂;聚乙二醇衍生物、脱水山梨糖醇衍生物、二乙醇胺衍生物等非离子性抗静电剂;烷基酰胺胺型、烷基二甲基苄基型等季铵盐、烷基吡啶鎓型的有机酸盐或盐酸盐等阳离子性抗静电剂;烷基甜菜碱型、烷基咪唑啉型等两性抗静电剂等。

[0149] 在将抗静电剂配合于氯乙烯树脂组合物的情况下,其配合量通常相对于氯乙烯树脂100质量份而言为0.1~10质量份的范围。

[0150] 作为上述交联助剂,可举出四乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯二烯丙基邻苯二甲酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四甲基丙烯酸酯、三甲氧基乙氧基乙烯基硅烷等多官能单体。

[0151] 在将交联助剂配合于氯乙烯树脂组合物的情况下,其配合量通常相对于氯乙烯树脂100质量份而言为0.5~30质量份的范围。

[0152] 本发明的氯乙烯树脂组合物可以通过公知的方法制造。

[0153] 例如,本发明的氯乙烯树脂组合物可以通过使用搅拌机、行星式混合机、班伯里密炼机等混炼机将氯乙烯树脂、本发明的氯乙烯树脂用增塑剂和任意成分(上述其他增塑剂和上述其他添加剂)进行混合来制备。

[0154] 通过采用真空成形、压缩成形、挤出成形、压延成形、压制成形、吹塑成形、粉体成形、粉末搪塑成形(日文:パウダースラッシュ成形)等公知的成形方法对本发明的氯乙烯树脂组合物进行成形,从而可得到成形品。

[0155] 使用本发明的氯乙烯树脂组合物而得到的成形品例如可以用于绝缘胶带、绝缘片、布线连接器、导线被覆材料、自来水管等管、管用的接头、导雨水管等导水管、窗框壁板、平板、波纹板、汽车下车身涂层、仪表盘、仪表板、控制台、门板、地毯(日文:アンダーカーペット)、后备箱板、门饰板等汽车装饰材料、各种皮革类、装饰片、农业用膜、食品包装用膜、各种发泡制品、软管、医疗用管、食品用管、冰箱用垫片、包装类、壁纸、地板材料、靴子、窗帘、鞋底、手套、止水板、玩具、装饰板、血袋、输液袋、防水罩、垫子类、挡水片、土木片、屋面材料、防水片、工业用胶带、玻璃膜、擦涂器等。

[0156] [氨基甲酸酯/氯乙烯层叠体]

[0157] 上述汽车用仪表盘包含氯乙烯树脂层与氨基甲酸酯树脂层的层叠体部分,使用本发明的氯乙烯树脂组合物而得到的成形品特别适宜于该层叠体的氯乙烯树脂层。

[0158] 以下,将包含本发明的氯乙烯树脂用增塑剂的氯乙烯树脂层与氨基甲酸酯树脂层的层叠体称为“本发明的层叠体”,对各层进行说明。

[0159] 上述氯乙烯树脂层是将上述本发明的氯乙烯树脂组合物成形而得的,氯乙烯树脂

组合物中所含有的成分和成形方法如上所述。

[0160] 氯乙烯树脂层的厚度任意地设定即可,例如为0.2~2.0mm,优选为0.5~1.5mm。

[0161] 上述氨基甲酸酯树脂层是包含聚氨酯泡沫的层,可以使用含有多元醇、多异氰酸酯、交联剂、催化剂、发泡剂、整泡剂等的泡沫原料来形成。

[0162] 上述多元醇没有特别限定,可以使用在聚氨酯泡沫的制造中所用的公知的多元醇。作为该多元醇的具体例,可举出聚丙二醇(PPG)、聚乙二醇(PEG)、聚氧四亚甲基二醇(PTMG)等聚醚多元醇;聚酯多元醇、聚合物多元醇等,优选聚醚多元醇、聚合物多元醇。

[0163] 多元醇可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0164] 作为多异氰酸酯,可以并用二苯基甲烷二异氰酸酯(以下,存在简记为“MDI”的情况)系和甲苯二异氰酸酯(以下,存在简记为“TDI”的情况)系。

[0165] 作为MDI系,可举出2,2'-MDI、2,4'-MDI、4,4'-MDI、多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯、以及它们的氨基甲酸酯改性物等。

[0166] 作为TDI系,可举出2,4-TDI、2,6-TDI、以及它们的碳二亚胺改性体等。

[0167] 作为上述交联剂,可以没有特别限定地使用通常用于聚氨酯泡沫的制造的交联剂。作为该交联剂,可以使用低分子量醇、低分子量胺、低分子量氨基醇等分子量小于500且具有至少2个活性氢基的化合物。上述交联剂优选为与异氰酸酯基的反应缓慢的低分子量氨基醇,更优选为二乙醇胺。

[0168] 交联剂可以仅使用1种,也可以并用2种以上。

[0169] 在将多元醇设为100质量份的情况下,交联剂的配合量优选为10质量份以下,特别优选为5质量份以下(通常为1质量份以上)。

[0170] 作为上述催化剂,可以没有特别限定地使用通常用于聚氨酯泡沫的制造的催化剂。作为该催化剂,可以使用叔胺、二氮杂双环烯烃化合物及其盐、有机金属化合物等,优选叔胺。

[0171] 作为上述叔胺,可举出三亚乙基二胺、三乙胺、三正丁胺、双(2-二甲基氨基乙基)醚、N,N,N',N'-四甲基六亚甲基二胺、1,2-二甲基咪唑等。作为有机金属化合物,可举出锡、铅、锆等各种金属与辛酸、环烷酸等有机酸的金属盐、例如二月桂酸二丁基锡、二乙酰丙酮二丁基锡、四乙酰丙酮锆等。这些催化剂可以仅使用1种,也可以并用2种以上。在将多元醇设为100质量份的情况下,催化剂的配合量优选为0.03~2.0质量份,特别优选为0.03~1.5质量份。如果催化剂的配合量为0.03~2.0质量份,则泡沫原料的固化容易,成形性也良好。

[0172] 作为上述发泡剂,可以没有特别限定地使用通常用于聚氨酯泡沫的制造的发泡剂。作为发泡剂,大多使用水,除了该水以外,例如还可举出非活性低沸点溶剂和反应性发泡剂这2种。

[0173] 作为上述非活性低沸点溶剂,可举出二氯甲烷、氢氯氟烃、氢氟烃、异戊烷等。

[0174] 作为上述反应性发泡剂,可举出在高于室温的温度下分解而产生气体的例如偶氮化合物等。这些发泡剂可以仅使用1种,也可以并用2种以上。在将多元醇设为100质量份的情况下,发泡剂的配合量优选为1.0~5.0质量份,特别优选为1.5~4.0质量份。如果发泡剂的配合量为1.0~5.0质量份,则成为独立气泡型的泡沫,并且也不会泡沫表面产生凹陷等。

[0175] 作为上述整泡剂,可以没有特别限定地使用通常用于聚氨酯泡沫的制造的整泡剂。作为该整泡剂,可举出聚二甲基硅氧烷/聚环氧烷嵌段共聚物和乙烯基硅烷/聚亚烷基多元醇共聚物等。

[0176] 上述整泡剂可以仅使用1种,也可以并用2种以上。

[0177] 在将多元醇设为100质量份的情况下,上述整泡剂的配合量优选为3.0质量份以下,特别优选为2.0质量份以下(通常为0.5质量份以上)。

[0178] 在成为氨基甲酸酯树脂层的聚氨酯泡沫的制造中,可以根据需要地使用抗氧化剂、紫外线吸收剂等抗老化剂、碳酸钙、硫酸钡等填充剂、内部脱模剂、阻燃剂、增塑剂、着色剂、抗霉剂等各种添加剂和助剂。

[0179] 聚氨酯泡沫层的形成方法没有特别限定,例如可以通过以下方式形成:利用真空成形法等,在异氰酸酯指数为70~140、特别是80~120的条件下向上模与下模之间的空间注入泡沫原料,使其反应,并使其固化。另外,也可以根据需要对泡沫原料和/或成形模具进行加热,促进反应、固化。此外,可以通过以下方式形成:使用至少1个混合头,向优选涂布有脱模剂的模具间的空间注入泡沫原料,通常例如在常温至70°C左右的温度范围内使其反应,并使其发泡、固化。

[0180] 氨基甲酸酯树脂层的厚度任意地设定即可,例如为5~15mm,优选为7~12mm。

[0181] 实施例

[0182] 以下,通过实施例和比较例,对本发明进行具体说明。

[0183] 需要说明的是,本发明并不限定于下述实施例。

[0184] 在本申请实施例中,酸值、粘度和凝固点的值是通过下述方法进行评价而得的值。

[0185] <酸值的测定方法>

[0186] 通过依据JIS K0070-1992的方法进行测定。

[0187] <粘度的测定方法>

[0188] 通过依据JIS K6901-1986的方法进行测定。

[0189] <凝固点的测定方法>

[0190] 通过依据ASTM D7346的方法进行测定。

[0191] 在本申请实施例中,聚酯的数均分子量是基于GPC测定并进行聚苯乙烯换算而得的值,测定条件如下所述。

[0192] [GPC测定条件]

[0193] 测定装置:东曹株式会社制高速GPC装置“HLC-8320GPC”

[0194] 柱:东曹株式会社制“TSK GURDCOLUMN SuperHZ-L”+东曹株式会社制“TSK gel SuperH2M-M”+东曹株式会社制“TSK gel SuperH2M-M”+东曹株式会社制“TSK gel SuperHZ-2000”+东曹株式会社制“TSK gel SuperHZ-2000”

[0195] 检测器:RI(差示折射计)

[0196] 数据处理:东曹株式会社制“EcoSEC Data Analysis版本1.07”

[0197] 柱温:40°C

[0198] 展开溶剂:四氢呋喃

[0199] 流速:0.35mL/分钟

[0200] 测定试样:将使试样7.5mg溶解于10ml的四氢呋喃并用微孔过滤器对得到的溶液

进行过滤而得的物质作为测定试样。

[0201] 试样注入量:20 μ l

[0202] 标准试样:按照上述“HLC-8320GPC”的测定手册,使用分子量已知的下述单分散聚苯乙烯。

[0203] (单分散聚苯乙烯)

[0204] 东曹株式会社制“A-300”

[0205] 东曹株式会社制“A-500”

[0206] 东曹株式会社制“A-1000”

[0207] 东曹株式会社制“A-2500”

[0208] 东曹株式会社制“A-5000”

[0209] 东曹株式会社制“F-1”

[0210] 东曹株式会社制“F-2”

[0211] 东曹株式会社制“F-4”

[0212] 东曹株式会社制“F-10”

[0213] 东曹株式会社制“F-20”

[0214] 东曹株式会社制“F-40”

[0215] 东曹株式会社制“F-80”

[0216] 东曹株式会社制“F-128”

[0217] 东曹株式会社制“F-288”

[0218] (实施例1:聚酯增塑剂A的合成)

[0219] 在反应容器中,将己二酸292g(2.00摩尔)、1,2-丙二醇26g(0.34摩尔)、1,5-戊二醇141g(1.36摩尔)、2-乙基己醇105g(0.81摩尔)、作为酯化催化剂的钛酸四异丙酯0.02g投入到带温度计、搅拌器和回流冷凝器的内容积2升的四口烧瓶中,在氮气流下一边搅拌一边阶段性地升温至230 $^{\circ}$ C。在230 $^{\circ}$ C继续加热直到酸值成为4以下,将生成的水连续地除去。反应后,在230~200 $^{\circ}$ C将过量的2-乙基己醇减压蒸馏除去,由此得到了445g的聚酯增塑剂A(Mn为1,522,酸值0.2,粘度790mPa \cdot s(25 $^{\circ}$ C),凝固点6 $^{\circ}$ C)。

[0220] (实施例2:聚酯增塑剂B的合成)

[0221] 在反应容器中,将己二酸292g(2.00摩尔)、1,2-丙二醇64g(0.85摩尔)、1,5-戊二醇88g(0.85摩尔)、正辛醇105g(0.81摩尔)、作为酯化催化剂的钛酸四异丙酯0.02g投入到带温度计、搅拌器和回流冷凝器的内容积2升的四口烧瓶中,在氮气流下一边搅拌一边阶段性地升温至230 $^{\circ}$ C。在230 $^{\circ}$ C继续加热直到酸值成为4以下,将生成的水连续地除去。反应后,在230~200 $^{\circ}$ C将过量的正辛醇减压蒸馏除去,由此得到了441g的聚酯增塑剂B(Mn为1,582,酸值0.5,粘度770mPa \cdot s(25 $^{\circ}$ C),凝固点-22 $^{\circ}$ C)。

[0222] (实施例3:聚酯增塑剂C的合成)

[0223] 在反应容器中,将己二酸292g(2.00摩尔)、2-甲基-1,3-丙二醇107g(1.19摩尔)、1,5-戊二醇53g(0.51摩尔)、正辛醇105g(0.81摩尔)、作为酯化催化剂的钛酸四异丙酯0.02g投入到带温度计、搅拌器和回流冷凝器的内容积2升的四口烧瓶中,在氮气流下一边搅拌一边阶段性地升温至230 $^{\circ}$ C。在230 $^{\circ}$ C继续加热直到酸值成为4以下,将生成的水连续地除去。反应后,在230~200 $^{\circ}$ C将过量的正辛醇减压蒸馏除去,由此得到了448g的聚酯增塑剂

C (Mn为1,515,酸值0.2,粘度780mPa·s (25°C),凝固点-19°C)。

[0224] (实施例4:聚酯增塑剂D的合成)

[0225] 在反应容器中,将己二酸292g (2.00摩尔)、1,2-丙二醇101g (1.33摩尔)、1,5-戊二醇139g (1.33摩尔)、氢化椰子油脂肪酸174g (0.85摩尔)、作为酯化催化剂的钛酸四异丙酯0.02g投入到带温度计、搅拌器和回流冷凝器的内容积2升的四口烧瓶中,在氮气流下一边搅拌一边阶段性地升温至230°C。在230°C继续加热直到酸值成为4以下,将生成的水连续地除去,由此得到了575g的聚酯增塑剂D (Mn为1,621,酸值0.3,粘度766mPa·s (25°C),凝固点10°C)。

[0226] (实施例5:聚酯增塑剂E的合成)

[0227] 在反应容器中,将癸二酸404g (2.00摩尔)、1,2-丙二醇61g (0.80摩尔)、1,5-戊二醇83g (0.80摩尔)、2-乙基己醇130g (1.00摩尔)、作为酯化催化剂的钛酸四异丙酯0.02g投入到带温度计、搅拌器和回流冷凝器的内容积2升的四口烧瓶中,在氮气流下一边搅拌一边阶段性地升温至230°C。在230°C继续加热直到酸值成为4以下,将生成的水连续地除去。反应后,在230~200°C将过量的2-乙基己醇减压蒸馏除去,由此得到了570g的聚酯增塑剂E (Mn为1,560,酸值0.3,粘度588mPa·s (25°C),凝固点-2°C)。

[0228] (实施例6:聚酯增塑剂F的合成)

[0229] 在反应容器中,将癸二酸404g (2.00摩尔)、1,2-丙二醇61g (0.80摩尔)、1,5-戊二醇83g (0.80摩尔)、正辛醇130g (1.00摩尔)、作为酯化催化剂的钛酸四异丙酯0.02g投入到带温度计、搅拌器和回流冷凝器的内容积2升的四口烧瓶中,在氮气流下一边搅拌一边阶段性地升温至230°C。在230°C继续加热直到酸值成为4以下,将生成的水连续地除去。反应后,在230~200°C减压蒸馏除去过量的正辛醇,由此得到了572g的聚酯增塑剂F (Mn为1,435,酸值0.6,粘度506mPa·s (25°C),凝固点4°C)。

[0230] (实施例7:聚酯增塑剂G的合成)

[0231] 在反应容器中,将癸二酸303g (1.50摩尔)、1,2-丙二醇143g (1.88摩尔)、1,5-戊二醇22g (0.21摩尔)、氢化椰子油脂肪酸162g (0.79摩尔)、作为酯化催化剂的钛酸四异丙酯0.02g投入到带温度计、搅拌器和回流冷凝器的内容积2升的四口烧瓶中,在氮气流下一边搅拌一边阶段性地升温至230°C。在230°C继续加热直到酸值成为4以下,将生成的水连续地除去,由此得到了523g的聚酯增塑剂G (Mn为1,390,酸值0.2,粘度590mPa·s (25°C),凝固点14°C)。

[0232] (比较例1:聚酯增塑剂A'的合成)

[0233] 在反应容器中,将己二酸292g (2.00摩尔)、1,2-丙二醇6.4g (0.10摩尔)、1,5-戊二醇166g (1.60摩尔)、2-乙基己醇109g (0.84摩尔)、作为酯化催化剂的钛酸四异丙酯0.02g投入到带温度计、搅拌器和回流冷凝器的内容积2升的四口烧瓶中,在氮气流下一边搅拌一边阶段性地升温至230°C。在230°C继续加热直到酸值成为4以下,将生成的水连续地除去。反应后,在230~200°C将过量的2-乙基己醇减压蒸馏除去,由此得到了452g的聚酯增塑剂A' (Mn为1,588,酸值0.3,粘度703mPa·s (25°C),凝固点26°C)。

[0234] (比较例2:聚酯增塑剂B'的合成)

[0235] 在反应容器中,将己二酸292g (2.00摩尔)、1,4-丁二醇77g (0.85摩尔)、1,5-戊二醇88g (0.85摩尔)、2-乙基己醇109g (0.84摩尔)、作为酯化催化剂的钛酸四异丙酯0.02g投

入到带温度计、搅拌器和回流冷凝器的内容积2升的四口烧瓶中,在氮气流下一边搅拌一边阶段性地升温至230°C。在230°C继续加热直到酸值成为4以下,将生成的水连续地除去。反应后,在230~200°C将过量的2-乙基己醇减压蒸馏除去,由此得到了452g的聚酯增塑剂B' (Mn为1,518,酸值0.3,粘度650mPa·s(25°C),凝固点34°C)。

[0236] (比较例3:聚酯增塑剂C'的合成)

[0237] 在反应容器中,将己二酸292g(2.00摩尔)、1,2-丙二醇129g(1.70摩尔)、2-乙基己醇109g(0.84摩尔)、作为酯化催化剂的钛酸四异丙酯0.02g投入到带温度计、搅拌器和回流冷凝器的内容积2升的四口烧瓶中,在氮气流下一边搅拌一边阶段性地升温至230°C。在230°C继续加热直到酸值成为4以下,将生成的水连续地除去。反应后,在230~200°C将过量的2-乙基己醇减压蒸馏除去,由此得到了421g的聚酯增塑剂C' (Mn为1,421,酸值0.5,粘度590mPa·s(25°C),凝固点-35°C)。

[0238] (氯乙烯树脂组合物(1)的制备)

[0239] 将氯乙烯树脂(聚合度1,000,ZEST1000Z,SHINDAI-ICHI VINYL株式会社制)100质量份、50质量份的所得到的聚酯增塑剂A、填充剂(Greg(日文:グレッグ)MP-677D(钙/锌系复合稳定剂),日辰贸易株式会社制)4质量份进行混合,得到了氯乙烯树脂组合物(1)。使用所得到的氯乙烯树脂组合物(1)进行以下的评价。将结果示于表1。

[0240] (增塑剂的增塑化性能的评价)

[0241] 用已加热至170°C的双辊机将所制备的氯乙烯树脂组合物(1)混炼10分钟后,使用可得到1.0mm厚的成形品的模具(1.0mm厚模具)以及已加热至170°C的压制机对混炼后的氯乙烯树脂组合物(1)进行成形,制作1.0mm厚的片材。

[0242] 对于所得到的片材,依据JISK6251:2010评价100%模量(伸长率100%时的拉伸应力)和断裂伸长率。具体而言,使用1.0mm厚的片材,在下述条件下实施拉伸试验,评价100%模量和断裂伸长率。将结果示于表1。

[0243] 需要说明的是,关于断裂伸长率,将由1.0mm厚片材拉伸断裂时的卡盘间距离减去初始的卡盘间距离20mm而得的值除以卡盘间距离20mm,并以百分率来表示。

[0244] 测定设备:Tensilon万能材料试验机(株式会社Orientec制)

[0245] 样品形状:哑铃状3号形

[0246] 卡盘间距离:20mm

[0247] 拉伸速度:200mm/分钟

[0248] 测定气氛:温度23度、湿度50%

[0249] 100%模量的值越低,表示使氯乙烯树脂增塑化的效果越高。另外,断裂伸长率越高,表示使氯乙烯树脂增塑化的效果越高。

[0250] (成形品的耐热性能的评价)

[0251] 用已加热至170°C的双辊机将所制备的氯乙烯树脂组合物(1)混炼10分钟后,使用可得到1.0mm厚的成形品的模具(1.0mm厚模具)以及已加热170°C的压制机对混炼后的氯乙烯树脂组合物(1)进行成形,制作1.0mm厚的片材。依据JISK6251:2010,由所制作的1.0mm厚的片材制作哑铃状3号形的哑铃试验片。

[0252] 对于所制作的哑铃试验片,依据JISK6257:2017进行136°C×168小时的热老化试验。分别测定热老化试验前后的哑铃试验片的质量,算出减量率((热老化试验前的质量—

热老化试验后的质量)/热老化试验前的质量)。将结果示于表1。

[0253] 减量率越小,则即使在热老化试验后聚酯增塑剂A也越停留在成形品内,越能够期待由聚酯增塑剂A带来的耐热性的效果。

[0254] 对于上述热老化试验后的哑铃试验片,与增塑化效果的评价时同样地操作而评价断裂伸长率,将热老化试验后的哑铃试验片的伸长率/热老化试验前的哑铃试验片的伸长率作为“伸长残留率”而进行评价。将结果示于表1。

[0255] 该伸长残留率越高,则即使热老化试验后也越能够保持增塑化效果,可以说是耐热性越优异的氯乙烯树脂组合物。

[0256] (成形品的低温柔软性的评价)

[0257] 用已加热至170°C的双辊机将所制备的氯乙烯树脂组合物(1)混炼10分钟后,使用可得到1.0mm厚的成形品的模具(1.0mm厚模具)以及已加热至170°C的压制机对混炼后的氯乙烯树脂组合物(1)进行成形,制作1.0mm厚的片材。

[0258] 对于所得到的片材,按照JISK6773:2007中规定的试验方法制作试验片,使用CLASH-BERG柔软温度测定试验机来评价柔软温度(单位:°C)。将结果示于表1。柔软温度越低,表示耐寒性越优异。

[0259] (增塑剂的相容性的评价)

[0260] 用已加热至170°C的双辊机将所制备的氯乙烯树脂组合物(1)混炼10分钟后,使用可得到1.0mm厚的成形品的模具(1.0mm厚模具)以及已加热至170°C的压制机对混炼后的氯乙烯树脂组合物(1)进行成形,制作1.0mm厚的片材。由该片材制作2张切断成5cm×5cm的大小的1.0mm厚的片材。将所制作的2张片材重叠,在70°C、相对湿度95%的条件下放置30天。然后,按照下述评价基准对片材的表面和片材彼此重叠的面的状态进行了评价。将结果示于表1。

[0261] ○:以目视对片材的表面和片材彼此重叠的面进行确认,无法确认到粉状、粘性状的异物(渗出),且即使用手指触摸片材的表面和片材彼此重叠的面也无法确认到渗出。

[0262] ×:以目视对片材的表面和片材彼此重叠的面进行确认,能够确认到渗出,或者用手指触摸片材的表面和片材彼此重叠的面而能够确认到渗出。

[0263] 使用表1所示的增塑剂来代替增塑剂A,除此以外,与实施例1同样地操作,制备氯乙烯树脂组合物,并进行评价。将结果示于表1。

[0264] [表1]

[0265]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	比较例1	比较例2	比较例3
增塑剂		增塑剂A	增塑剂B	增塑剂C	增塑剂D	增塑剂E	增塑剂F	增塑剂G	增塑剂A'	增塑剂B'	增塑剂C'
二醇中的1,5-戊二醇的比例 [mol%]		80	50	30	50	50	50	10	94	50	0
增塑剂凝固点 [°C]		6	-22	-19	10	-2	4	14	26	34	-35
增塑化效果	100%模量 [Mpa]	11.4	10.7	10.5	11.6	10.8	10.5	11.6	11.9	11.5	12.0
	伸长率 [%]	339	352	344	333	350	341	330	311	332	332
耐热性	热老化减量 [%]	3.2	2.6	2.7	2.8	1.8	1.6	2.1	2.2	2.3	4.1
	伸长残留率 [%]	102	100	102	99	98	101	102	101	101	101
耐寒性	低温柔软温度 [°C]	-20	-17	-19	-18	-20	-25	-22	-17	-16	-14
相容性		○	○	○	○	○	○	○	×	×	○

[0266] 根据表1的结果可以确认,对于使用了1,5-戊二醇和碳原子数3~18的支链亚烷基二醇而得的增塑剂而言,渗出被有效地抑制,并且也充分地得到了增塑化效果、耐热性和耐寒性。另一方面可知,1,5-戊二醇的量多的比较例1的增塑剂、以及虽然使用了1,5-戊二醇但未使用碳原子数3~18的支链亚烷基二醇的比较例2的增塑剂发生了渗出。

[0267] 另外可知,未使用1,5-戊二醇的比较例3的增塑剂与使用了1,5-戊二醇的实施例1-7和比较例1-2的增塑剂相比,耐热性和耐寒性差。