

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **031568**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.01.31

(21) Номер заявки
201690572

(22) Дата подачи заявки
2014.09.09

(51) Int. Cl. *C09D 5/34* (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/01 (2006.01)
C08K 5/101 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
C08L 71/00 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)

(54) ПЛАСТИФИКАТОР ДЛЯ МАСТИК И КЛЕЕВ И СОДЕРЖАЩИЕ ЕГО КОМПОЗИЦИИ

(31) **FR1358730**

(32) **2013.09.11**

(33) **FR**

(43) **2016.08.31**

(86) **PCT/EP2014/069160**

(87) **WO 2015/036389 2015.03.19**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ТОТАЛЬ МАРКЕТИНг СЕРВИС (FR)

(72) Изобретатель:
Барден Франк (FR), Бауэр Торстен (DE)

(74) Представитель:
Харин А.В., Котов И.О., Буре Н.Н. (RU)

(56) **WO-A1-0183640**
FR-A1-2910477
US-A1-2001044486
WO-A1-2007006489
WO-A1-2010103244

(57) Изобретение относится к композиции пластификатора для мастик и клеев. Пластификатор согласно изобретению содержит по меньшей мере одну углеводородсодержащую фракцию, имеющую температуру кипения от 230 до 400°C и возникающую в результате атмосферной перегонки и/или вакуумной перегонки неочищенной нефти с последующей по меньшей мере одной гидроочисткой, гидрокрекингом, каталитическим крекингом и гидродепарафинизацией, или фракцию, возникающую в результате преобразования биомассы, которая получена из биологического сырья, выбранного из группы, состоящей из растительных масел, животных жиров, рыбьего жира и их смесей; где биологическое сырье дополнительно подвергается сначала стадии гидродеоксигенации для удаления соединений, содержащих кислород, фосфор и серу, с осуществлением гидрогенизации oleфиновых связей и затем стадии изомеризации полученного продукта; по меньшей мере один сложный моноэфир жирной кислоты и менее чем 1 мас.% фталатов. Изобретение также относится к композициям мастики и клея, содержащим указанный пластификатор.

031568 B1

031568 B1

Область техники

Изобретение относится к композиции углеводородсодержащих текучих сред, которую можно использовать в качестве пластификатора при получении мастик и клеев.

Настоящее изобретение относится к пластификатору без фталатов, с низким содержанием летучих органических соединений (или VOC) и также частично содержащему соединения возобновляемого источника.

Предшествующий уровень техники

В строительных материалах используют многочисленные продукты, например, для напольных покрытий, мастик или также санитарных герметиков. Добавление пластификаторов является общепринятым в определенных семействах мастик, таких как гибридные мастики (на основе сил-модифицированных полимеров), акриловые мастики, полиуретановые мастики, пластизолях (ПВХ (поливинилхлорид) -паста) и определенных клеях. Пластификатор представляет собой молекулу или олигомер в твердом состоянии или в более или менее вязком жидком состоянии, добавляемый в композиции разных типов веществ для того, чтобы сделать их более гибкими, более устойчивыми, более упругими или более удобными в обращении.

Идеальный пластификатор совместим с полимерной матрицей для предотвращения явлений миграции, обладает низкой летучестью, может быть только с трудом экстрагирован жидкостями, которые будут находиться в контакте с пластифицированным материалом, он эффективен в отношении определенных свойств, таких как гибкость, ударная прочность, холодостойкость, теплостойкость, и имеет хорошее удельное электрическое сопротивление. Он не становится окисленным и остается нетоксичным, не имеющим запаха, бесцветным и недорогим.

Фталаты представляют собой продукты, очень часто используемые в качестве пластификатора. Но давление со стороны возрастающих жестких требований ограничивает их применение во многих странах вследствие их опасности для здоровья человека. Таким образом, альтернативы их применению в настоящее время являются необходимыми и очень востребованными.

С другой стороны, новые нормативные ограничения, накладываемые ограничениями по летучим органическим соединениям или VOC в строительных материалах, также должны учитываться. Фактически, данные соединения имеют склонность к испарению и/или деградации либо немедленно, либо со временем, и к тому, чтобы являться источником выбросов, которые часто являются токсичными для окружающей среды и, более конкретно, для здоровья человека и животных. Данные выбросы, воздействуя на повседневную жизнь, представляют собой значительный источник загрязнения внутри домов, офисных помещений и административных зданий и любого замкнутого пространства с ограниченной вентиляцией. Данные выбросы могут быть наиболее значительными при применении данных материалов, но также может иметь место долговременный эффект вследствие остаточной летучести, сохраняющейся в течение длительного времени, или даже связанный с постепенной деградацией покрытия или композиции клея или мастики.

Углеводородсодержащие текучие среды типа газойля, керосина или уайт-спирит также можно использовать в качестве вторичного пластификатора в разных композициях, включая полимеры или смолы. Это справедливо в случае мастик или ПВХ-паст.

Но их применение в настоящее время ограничено их более низкой совместимостью в полимере по сравнению с фталатами. Явления поверхностной миграции, вытекания и дефектов внешнего вида поверхности, которые были отмечены, мешают производству составов без фталатов, содержащих только углеводородсодержащие текучие среды.

Вследствие возрастающих нормативных ограничений требуется техническое решение для того, чтобы сделать возможным замещение фталатов в стабильных и экономически выгодных получениях строительных материалов с низким содержанием VOC.

В US 2001/044486 раскрыта композиция пластификатора, содержащая полимер на основе поливинилхлорида, пластификатор, включающий i) первичный пластификатор, выбранный из C_6 - C_{14} -сложных диалкильных эфиров фталевой кислоты, сложных алкилбензиловых эфиров фталевой кислоты, бензоатов бифункциональных полиолов, бензоатов трифункциональных полиолов, сложных эфиров фенола и алкилсульфокислоты, арилфосфатов, алкиларилфосфатов, C_4 - C_{14} -сложных диэфиров алифатических C_4 - C_{10} -дикарбоновых кислот, полимерных пластификаторов, полученных из диолов и дикарбоновых кислот, и их смесей; ii) вторичный пластификатор, включающий C_{1-2} -алкильный моноэфир жирной кислоты, содержащей по меньшей мере 12 атомов углерода; а также добавку, выбранную из наполнителей. Процентное содержание фталатов в раскрытом в указанном документе пластификаторе составляет до 88 мас. %.

В WO 2007/006489 раскрыто применение биодизеля в качестве пластификатора полимерных композиций. Эти полимеры могут быть простыми полиэфирами, содержащими две концевые функциональные группы силанового типа, или полиуретанами, содержащими две концевые функциональные группы силанового типа. Биодизель получают посредством реакции трансэтерификации между триглицеридами и спиртом. Продукты, образующиеся в результате реакции трансэтерификации, представляют собой глицерин и сложные метиловые эфиры жирных кислот. При этом указанные продукты обязательно содер-

жат атомы кислорода. Таким образом, одной из основных целей заявителя является предложение композиции, которая может быть использована в качестве пластификатора, не содержащего фталаты, для получения строительных материалов и материалов, предназначенных для сектора автомобилестроения, таких как мастики, пластизолы и определенные типы клеев.

Другая цель заявителя заключается в получении композиции, которую можно использовать в качестве пластификатора со свойствами, заключающимися в отсутствии VOC, для получения строительных материалов, материалов на основе смол или материалов, используемых в секторе автомобилестроения, таких как мастики, пластизолы и определенные типы клеев.

Другая цель заявителя заключается в предложении композиции, которую можно использовать в качестве пластификатора, совместимого с применением для получения мастик, пластизолов и клеев.

Другая цель заявителя заключается в предложении композиции, которую можно использовать в качестве пластификатора, делающего возможным получение мастик, пластизолов и клеев, обладающих удовлетворительным отверждением, в частности, согласно стандарту DIN (Немецкий институт по стандартизации) ISO (Международная организация по стандартизации) 7619 (для мастик).

Другая цель заявителя заключается в предложении композиции, которую можно использовать в качестве пластификатора, делающего возможным получение мастик, пластизолов и клеев, которые не демонстрируют вытекание.

Другая цель заявителя заключается в предложении композиции, которую можно использовать в качестве пластификатора, делающего возможным приготовление мастик, пластизолов и клеев, обладающих удовлетворительным высыханием, т.е. высыханием меньше чем через 24 ч для пленки толщиной 2 мм.

Другая цель заявителя заключается в предложении композиции, которую можно использовать в качестве пластификатора, делающего возможным получение мастик, пластизолов и клеев, обладающих подходящей вязкостью, т.е. вязкостью, находящейся в интервале от 2000 до 8000 Па·с.

Другая цель заявителя заключается в предложении композиции, которую можно использовать в качестве пластификатора, делающего возможным получение мастик, пластизолов и клеев, имеющих удовлетворительное время пленкообразования, т.е. время пленкообразования при температуре окружающей среды, находящееся в интервале от 5 до 45 мин.

Другая цель заявителя заключается в предложении композиции, которую можно использовать в качестве пластификатора, делающего возможным получение мастик, пластизолов и клеев, обладающих хорошим сопротивлением сдвигу согласно стандарту DIN EN (европейский стандарт) 14293 (для мастик).

Другая цель заявителя заключается в предложении композиции, которую можно использовать в качестве пластификатора, делающего возможным получение мастик, пластизолов и клеев, имеющих подходящий модуль упругости согласно стандарту DIN 53504 и согласно стандарту DIN 52455-1 (для мастик).

Другая цель заявителя заключается в предложении композиции, которую можно использовать в качестве пластификатора, делающего возможным получение мастик, пластизолов и клеев, имеющих хороший предел прочности на разрыв согласно стандарту DIN 53504 (для мастик).

Другая цель заявителя заключается в предложении композиции, которую можно использовать в качестве пластификатора, делающего возможным получение мастик, пластизолов и клеев, имеющих удовлетворительное относительное удлинение при разрыве согласно стандарту DIN 53504 (для мастик).

Другая цель заявителя заключается в предложении композиции, которую можно использовать в качестве пластификатора, делающего возможным получение мастик, пластизолов и клеев, обладающих удовлетворительным упругим восстановлением согласно стандарту DIN EN ISO 7389 (для мастик).

Краткое описание изобретения

Изобретение относится к пластификатору для мастик и клеев, содержащему:

i) по меньшей мере одну углеводородсодержащую фракцию, имеющую температуру кипения от 230 до 400°C и возникающую в результате атмосферной перегонки и/или вакуумной перегонки неочищенной нефти с последующей по меньшей мере одной гидроочисткой, гидрокрекингом, каталитическим крекингом и гидродепарафинизацией, или фракцию, возникающую в результате преобразования биомассы, которая получена из биологического сырья, выбранного из группы, состоящей из растительных масел, животных жиров, рыбьего жира и их смесей; где биологическое сырье дополнительно подвергают сначала стадии гидродеоксигенации (HDO) для удаления соединений, содержащих кислород, фосфор и серу, в то же время осуществляя гидрогенизацию олефиновых связей, и затем стадии изомеризации полученного таким образом продукта; и

ii) по меньшей мере один сложный моноэфир жирной кислоты; и

iii) менее чем 1 мас.% фталатов.

Предпочтительно изобретение относится к пластификатору для мастик и клеев, содержащему:

a) по меньшей мере одну углеводородсодержащую фракцию;

b) по меньшей мере один сложный моноэфир жирной кислоты и

v) менее чем 1 мас.% фталатов.

Предпочтительно углеводородсодержащая фракция имеет кинематическую вязкость при 40°C от 2 до 22 мм²/с согласно стандарту ASTM (Американское общество по материалам и их испытаниям) D445.

Предпочтительно углеводородсодержащая фракция имеет температуру текучести, находящуюся в интервале от -50 до 10°C согласно стандарту ASTM D97.

Предпочтительно углеводородсодержащая фракция имеет содержание ароматических соединений, измеренное посредством УФ (ультрафиолетовое излучение), составляющее менее 300 млн⁻¹, предпочтительно менее 200 млн⁻¹ и даже более предпочтительно менее 100 млн⁻¹.

Предпочтительно сложный моноэфир жирной кислоты представляет собой C₁₄₋₁₈ сложный метиловый эфир жирной кислоты.

Предпочтительно массовое отношение сложного моноэфира жирной кислоты к углеводородсодержащей фракции или фракции, возникающей в результате преобразования биомассы, составляет от 5:95 до 75:25, предпочтительно от 10:90 до 60:40, более предпочтительно от 20:80 до 45:55, даже более предпочтительно от 30:70 до 40:60.

Предметом данного изобретения также является композиция мастики, включающая в себя по меньшей мере один полимер, выбранный из группы, состоящей из простого полиэфира, содержащего две концевые функциональные группы силанового типа, полиуретана, содержащего две концевые функциональные группы силанового типа, поливинилхлорида, полиамида или их смеси;

пластификатор, как описано выше;

по меньшей мере один сшивающий агент.

Согласно одному из воплощений указанная композиция мастики дополнительно содержит по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из загустителя, наполнителя, катализатора сшивания и смолы, повышающей клейкость, или их смеси.

Согласно одному из воплощений указанная композиция содержит от 10 до 50 мас.% указанного полимера, предпочтительно от 20 до 30%.

Согласно одному из воплощений указанная композиция содержит от 10 до 30 мас.% пластификатора, предпочтительно от 10 до 25%.

Согласно одному из воплощений композиция представляет собой композицию клея, содержащую: по меньшей мере один полимер, выбранный из группы, состоящей из полиэтилена, полипропилена, полиамида и сополимера этилена с винилацетатом;

пластификатор, как описано выше;

смоле, повышающую клейкость.

Подробное описание изобретения

Пластификатор согласно изобретению содержит по меньшей мере одну углеводородсодержащую фракцию или фракцию, возникающую в результате преобразования биомассы; по меньшей мере один сложный моноэфир жирной кислоты и менее чем 1 мас.% фталатов.

Предпочтительно пластификатор согласно изобретению содержит по меньшей мере одну углеводородсодержащую фракцию.

Под углеводородсодержащей фракцией согласно изобретению подразумевается фракция, возникающая в результате атмосферной перегонки и/или вакуумной перегонки неочищенной нефти, предпочтительно возникающая в результате атмосферной перегонки с последующей вакуумной перегонкой.

Углеводородсодержащая фракция согласно изобретению также подвергается стадиям гидроочистки, гидрокрекинга или каталитического крекинга.

Углеводородсодержащая фракция согласно изобретению также предпочтительно подвергается стадиям деароматизации и возможно десульфуризации.

Углеводородсодержащая фракция согласно изобретению также подвергается стадии гидродепарафинизации.

Предпочтительно сырье, полученное после стадии или стадий перегонки, представляет собой сырье газойль, причем данное сырье газойль подвергается стадиям гидроочистки, гидрокрекинга, каталитического крекинга или гидродепарафинизации, возможно с последующими стадиями деароматизации и возможно десульфуризации.

Углеводородсодержащая фракция может представлять собой смесь углеводородсодержащих фракций, подвергающихся стадиям, описанным выше.

Углеводородсодержащая фракция, как описано выше, может иметь интервал отбора фракций DR (в °C) такой, что $230 \leq DR \leq 400$, и более предпочтительно такой, что $250 \leq DR \leq 380$. Углеводородсодержащая фракция может содержать одну или более чем одну фракцию с интервалами отбора фракций, находящимися в пределах интервала отбора фракций указанной фракции.

Углеводородсодержащая фракция согласно изобретению обычно содержит более 60 мас.% парафиновых соединений, предпочтительно более 65%, даже более предпочтительно более 70%.

Углеводородсодержащая фракция согласно изобретению обычно образована большей частью изопарафинов и меньшей частью нормальных парафинов. Предпочтительно углеводородсодержащая фракция содержит более 50 мас.% изопарафинов и менее 20 мас.% нормальных парафинов.

Углеводородсодержащая фракция согласно изобретению обычно содержит менее 50 мас.% нефтяных соединений, предпочтительно менее 40%, даже более предпочтительно менее 30%.

Углеводородсодержащая фракция согласно изобретению предпочтительно не содержит ароматических соединений. Под термином "не содержит" подразумевается предпочтительно углеводородсодержащая фракция, содержащая менее 300 млн⁻¹ ароматических соединений, предпочтительно менее 200 млн⁻¹, даже более предпочтительно менее 100 млн⁻¹ при измерении посредством УФ (ультрафиолетовое излучение) спектрометрии.

Предпочтительно углеводородсодержащая фракция согласно изобретению имеет содержание серы менее 10 млн⁻¹ и предпочтительно менее 2 млн⁻¹.

Углеводородсодержащая фракция согласно изобретению обычно имеет кинематическую вязкость при 40°C от 2 до 22 мм²/с, предпочтительно от 2 до 15 мм²/с и более предпочтительно от 3 до 13 мм²/с в соответствии со стандартом ASTM (Американское общество по материалам и их испытаниям) D445.

Углеводородсодержащая фракция согласно изобретению предпочтительно имеет температуру текучести согласно стандарту ASTM D97 от -50 до 10°C, предпочтительно от -40 до 0°C, даже более предпочтительно от -30 до -10°C.

Фракция, возникающая в результате преобразования биомассы, получена из биологического сырья, выбранного из группы, состоящей из растительных масел, животных жиров, рыбьего жира и их смесей. Соответствующее биологическое сырье может содержать следующее: масло из масличного рапса, масло канолы, рапсовое масло, талловое масло, подсолнечное масло, соевое масло, конопляное масло, оливковое масло, льняное масло, горчичное масло, пальмовое масло, масло земляного ореха, касторовое масло, кокосовое масло, животные жиры, такие как свиной жир, талловый или свиной почечный жир, переработанные пищевые жиры, сырье, полученное посредством генной инженерии, и биологическое сырье, полученное с помощью микроорганизмов, таких как водоросли и бактерии. Продукты конденсации, сложные эфиры и другие производные, полученные из биологического сырья, могут также служить в качестве сырья.

Затем получают растворитель биологического происхождения, используя способ, который включает, сначала, стадию гидродеоксигенации (HDO) для разрушения структуры входящих в состав биологических сложных эфиров или триглицеридов и для удаления соединений, содержащих кислород, фосфор и серу, в то же время осуществляя гидрогенизацию олефиновых связей. За этим следует изомеризация полученного таким образом продукта, что приводит к разветвлению углеводородной цепи и к улучшению свойств парафина при низких температурах. Например, для получения желаемых фракций возможно фракционировать продукт.

Углеводородсодержащая фракция согласно изобретению также имеет преимущество, заключающееся в легкой доступности на рынке, относительной экономичности в пределах ряда продуктов перегонки нефти или преобразования биомассы.

Пластификатор согласно изобретению также содержит по меньшей мере один сложный моноэфир жирной кислоты. Следует понимать, что он также может представлять собой смесь нескольких жирных кислот, причем каждая из жирных кислот является моноэтерифицированной.

Сложные эфиры жирных кислот получают посредством этерификации свободных жирных кислот или посредством трансэтерификации животных и/или растительных масел (или триглицеридов жирных кислот) спиртом. Во время этерификации или трансэтерификации небольшие количества жирных кислот могут оставаться в форме моноглицерида, диглицерида, триглицерида или в свободной форме.

Таким образом, даже если сложный моноэфир жирной кислоты согласно изобретению в основном находится в форме сложного моноэфира, он может содержать незначительные количества жирных кислот в форме моноглицерида, диглицерида, триглицерида или в свободной форме.

В частности, сложный моноэфир жирной кислоты согласно изобретению находится в форме сложного моноэфира, количество которого составляет более 80 мас.%, предпочтительно от 90 до 100%, более предпочтительно от 95 до 98%. В частности, количества жирных кислот в форме моноглицерида, диглицерида, триглицерида или в свободной форме являются незначительными и представляют не более 15 мас.% сложного моноэфира жирной кислоты согласно изобретению, предпочтительно не более 10%, более предпочтительно не более 6%, даже более предпочтительно не более 4%.

В частности, сложный моноэфир жирной кислоты согласно изобретению содержит не более 5 мас.% жирных кислот в форме моноглицерида, предпочтительно не более 1%. В частности, сложный моноэфир жирной кислоты согласно изобретению содержит не более 5 мас.% жирных кислот в форме диглицерида, предпочтительно не более 2%. В частности, сложный моноэфир жирной кислоты согласно изобретению содержит не более 5 мас.% жирных кислот в форме триглицерида, предпочтительно не более 1%. В частности, сложный моноэфир жирной кислоты согласно изобретению содержит не более 6 мас.% жирных кислот в свободной форме, предпочтительно не более 3%.

Жирные кислоты сложного моноэфира жирной кислоты согласно изобретению обычно представляют собой жирные кислоты, содержащие от 6 до 24 атомов углерода, предпочтительно от 14 до 22 атомов углерода, более предпочтительно от 16 до 18 атомов углерода, причем жирные кислоты, содержащие 18 атомов углерода, представляют собой большинство жирных кислот.

Согласно одному из воплощений сложный эфир жирной кислоты не выбран из сложных эфиров глицерина и жирных кислот таллового масла.

Сложный моноэфир жирной кислоты согласно изобретению может представлять собой сложный C_1 - C_4 -алкилмоноэфир, такой как сложный метиловый моноэфир, сложный этиловый моноэфир, сложный н-пропиловый моноэфир, сложный н-бутиловый моноэфир, сложный втор-бутиловый моноэфир, сложный трет-бутиловый моноэфир. Предпочтительно сложный моноэфир представляет собой сложный метиловый моноэфир.

Предпочтительный сложный моноэфир жирной кислоты представляет собой сложный метиловый эфир жирной кислоты, зарегистрированный под номером CAS 67762-26-9.

Предпочтительно пластификатор согласно изобретению содержит от 5 до 75 мас.% сложного моноэфира жирной кислоты, более предпочтительно от 10 до 60%, даже более предпочтительно от 20 до 45%, даже более предпочтительно от 30 до 40%.

Согласно одному из воплощений пластификатор содержит от 45 до 75% углеводородсодержащей фракции или фракции, возникающей в результате преобразования биомассы.

Предпочтительно композиция пластификатора содержит от 25 до 95 мас.% углеводородсодержащей фракции или фракции, возникающей в результате преобразования биомассы, более предпочтительно от 40 до 90%, даже более предпочтительно от 55 до 80%, даже более предпочтительно от 60 до 70%.

Предпочтительно массовое отношение сложного моноэфира жирной кислоты к углеводородсодержащей фракции или фракции, возникающей в результате преобразования биомассы, находится в интервале от 5:95 до 75:25, предпочтительно от 10:90 до 60:40, более предпочтительно от 20:80 до 45:55, даже более предпочтительно от 30:70 до 40:60.

Пластификатор согласно изобретению не содержит соединений типа фталатов. Под термином "не содержит" согласно изобретению подразумевается пластификатор, содержащий менее 1 мас.% фталатов относительно массы пластификатора, предпочтительно менее 0,5%, более предпочтительно менее 0,1%, даже более предпочтительно менее 0,01%.

Пластификатор согласно изобретению обычно имеет кинематическую вязкость при 40°C от 5 до 22 мм²/с, предпочтительно от 5 до 15 мм²/с согласно стандарту ASTM D445.

Изобретение также относится к композиции мастики, содержащей по меньшей мере один полимер, выбранный из группы, состоящей из простого полиэфира, содержащего две концевые функциональные группы силанового типа, полиуретана, содержащего две концевые функциональные группы силанового типа, поливинилхлорида, полиамида или их смеси, композицию пластификатора, как описано выше, и по меньшей мере один сшивающий агент.

Предпочтительно полимер представляет собой простой полиэфир, содержащий две концевые функциональные группы силанового типа.

Преимущественно композиция мастики содержит от 10 до 50 мас.% указанного полимера, предпочтительно от 20 до 30%.

Преимущественно композиция мастики содержит от 10 до 30 мас.% указанной композиции пластификатора, предпочтительно от 10 до 25%.

Для того, чтобы удовлетворять механическим и физико-химическим требованиям, композиция мастики также стандартным образом может дополнительно содержать по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из загустителя, наполнителя, сшивающего агента и/или катализатора и смолы, повышающей клейкость, или их смеси.

Предметом изобретения также является композиция клея, предпочтительно композиция термопластичного клея, содержащая по меньшей мере один полимер, выбранный из группы, состоящей из полиэтилена, полипропилена, полиамида и сополимера этилена с винилацетатом, композицию пластификатора согласно приведенному выше описанию и смолу, повышающую клейкость.

Композиции мастик и клеев согласно изобретению имеют выдающуюся особенность, заключающуюся в содержании менее 1 мас.% фталатов относительно массы композиции, предпочтительно менее 0,1%, предпочтительно менее 0,05%, более предпочтительно менее 0,01%, даже более предпочтительно менее 0,001%.

Композиции термопластичных мастик и клеев, как описано, представляют собой композиции без фталатов и с низким содержанием VOC для удовлетворения современным нормативным требованиям.

Примеры

В остальной части настоящего описания примеры настоящего изобретения приведены в качестве иллюстрации и ни в коем случае не предназначены для ограничения его объема.

Оценивали разные композиции гибридных мастик на основе силан-модифицированных полимеров (или SMP). Данные SMP мастики включают семейства продуктов ST-PE (силан-модифицированный полиэфир) и ST-PU (силан-модифицированный полиуретан).

Следующие примеры описывают композиции SMP мастик, содержащие разные пластификаторы, представленные ниже:

углеводородсодержащая фракция, прошедшая гидрокрекинг, такая как HYDROSEAL G3H или HYDROSEAL G400H, поставляемая на рынок TOTAL FLUIDES, сравнительный пример I;

гидродепарафинизированная углеводородсодержащая фракция, такая как HYDROSEAL G340H, поставляемая на рынок TOTAL FLUIDES, сравнительный пример 2;

диизодецилфталат (или DIDP) в качестве контроля для фталатов, сравнительный пример 3;

смесь сложных метиловых эфиров жирных кислот (FAME) + HYDROSEAL G3H или HYDROSEAL G340H или HYDROSEAL G400H, примеры согласно изобретению 4-7 в разных соотношениях.

В табл. 1 обобщены химические свойства ST-PE мастики, используемой для разных оценок.

Таблица 1

Композиция		
	масс. %	Химическая природа / Свойства
Полимер MS 203H	15	ST-PE / Полимер
Полимер MS 303H	10	ST-PE / Полимер
Пластификатор	17	См. также смеси, описанные в Таблице 2 ниже
Crayvallac SLX	4,5	РА (полиамидный)-воск / загуститель
Carbital 110S	51,1	Мел / наполнитель
SLX Активация; T>70°C Охлаждение до T<40°C		
Dynasilan VTMO	0,8	Винилтриметоксисилан / осушитель
Высыхание добавок в течение 1 часа		
Dynasilan AMMO	1,1	3-аминопропилметоксисилан / сшивающий агент
Охлаждение до T<30°C, сшивание на протяжении 30 минут		
TIB Kat 223	0,3	Диоктилтиндиэтанолат / Катализатор
Catalyst TIB Kat 422	0,2	Смесь диоктилтин-силан / Катализатор

В табл. 2 обобщены результаты, полученные для разных композиций мастик.

Таблица 2

Пример	Пластификатор	Соотношение компонентов пластификатора	Отверждение ⁽¹⁾	Вытекание ⁽²⁾	Внешний вид поверхности ⁽³⁾
1 сравнительный	17% HYDROSEAL G3H	-	хорошее	да (3 суток)	сухая
2 сравнительный	17% HYDROSEAL G340H	-	хорошее	да, сильное спустя 1 сутки (1 сут)	влажная
3 сравнительный	17% DIDP	-	хорошее	нет	сухая
4	8,5% EMAG / 8,5% HYDROSEAL G340H	50/50	хорошее	нет	сухая
5	8% EMAG / 9% HYDROSEAL G340H	47/53	хорошее	нет	сухая
6	5% EMAG / 12% HYDROSEAL G3H	29/71	хорошее	нет	сухая
7	7% EMAG / 10% HYDROSEAL G400H	41/59	хорошее	нет	сухая

⁽¹⁾ Отверждение мастики оценивают на ощупь, спустя 24 ч после ее нанесения.

⁽²⁾ Для оценки вытекания мастику наносят на индексную карточку типа Exacompta 13308E. После отверждения карточку периодически проверяют для того, чтобы посмотреть, мигрирует ли масло по направлению к индексной карточке.

⁽³⁾ Поверхностную влажность мастики оценивают визуально.

Результаты табл. 2 показывают, что все свойства композиции мастики являются такими же хорошими или даже лучше с пластификатором, содержащим углеводородсодержащую текучую среду, смешанную со сложным моноэфиром жирной кислоты. Отверждение мастики является удовлетворительным, влажности и вытекания не отмечают.

Табл. 3 содержит результаты, полученные для других композиций мастик с контролем в виде фталатов в качестве пластификатора (сравнительный пример 1а) и пластификатором согласно данному изобретению (пример 8 согласно изобретению).

Композиция примера 1а содержит 17% пластификатора, который представляет собой Jayflex DIDP. Композиция примера 8 содержит 17% пластификатора, который представляет собой смесь HYDROSEAL G340H и сложных метиловых эфиров жирных кислот (FAME). Процентные содержания по массе HYDROSEAL G340H и сложных метиловых эфиров жирных кислот (FAME) составляют 8 и 9% соответственно относительно массы композиции.

Таблица 3

		Пример 1а	Пример 8
	Химическая природа / Свойства	Композиция DIDP (в масс. %)	Композиция EMAG/Hydroseal G340H (в масс. %)
Полимер MS 203H	Простой полиэфир с концевыми функциональными группами типа силана / Полимер	15	15
Полимер MS 303H	Простой полиэфир с концевыми функциональными группами типа	10	10
	силана / Полимер		
Irganox 1076	Стерически затрудненный фенольный антиоксидант	0,2	0,2
Jayflex DIDP	Диизодецилфталат / Пластификатор	17	-
Hydroseal G340H	Hydroseal / Пластификатор	-	8
EMAG	Сложный метиловый эфир жирной кислоты / Пластификатор	-	9
Crayvallac SLX	РА-воск / загуститель	5,5	5,5
Carbital 110S	Мел / наполнитель	49,9	49,9
Dynasilan VTMO	Винилтриметоксисилан / осушитель	0,8	0,8
Dynasilan AMMO	3-Аминопропилметоксисилан / сшивающий агент	1,1	1,1
Tegokat 223	Диоктилтиндиэтанолат / Катализатор	0,3	0,3
Tegokat 422	Смесь диоктилтин-силан / Катализатор	0,2	0,2
	Всего	100	100

Таблица 4

Механические свойства

	Пример 1а	Пример 8
Характеристики	DIDP	EMAG/G340H
Вязкость после 0 суток / 56 суток (в Па·с) (Внутренний способ)	6150 / 4800	4650 / 3450
Время пленкообразования (время выравнивания) после 0 суток / 56 суток (в мин) (Внутренний способ)	8 / 10	13 / 14
Твердость по Шору А после 28 суток при температуре окружающей среды (DIN ISO 7619)	28	28
Прочность на сдвиг (нанесение мастики на деревянный субстрат) EN 281 после 3 суток (в Н/мм ²) (DIN EN 14293)	0,795	0,717
Прочность на сдвиг (нанесение мастики на деревянный субстрат) EN 281 после 3 суток (в мм) (DIN EN 14293)	2,0	0,9
Модуль упругости при 100% (2 мм пленка) 3 суток / 28 суток (в Н/мм ²) (DIN 53504, S2)	0,44 / 0,46	0,33 / 0,40
Предел прочности на разрыв (2 мм пленка) 3 суток / 28 суток (в Н/мм ²) (DIN 53504, S2)	1,13 / 1,16	0,92 / 1,10
Относительное удлинение при разрыве при 3 сутках / 28 сутках (в %) (DIN 53504, S2)	1150 / 1150	1050 / 1000
Модуль упругости при 100% (цикл цементирующего вещества А) при температуре окружающей среды (в Н/мм ²) (DIN 52455-1)	0,536	0,527
Модуль упругости при 100% (цикл алюминия А) при температуре окружающей среды (в Н/мм ²) (DIN 52455-1)	0,518	0,494
Модуль упругости при 100% (цементирующее вещество В) при температуре окружающей среды (в Н/мм ²) (DIN 52455-1)	0,461	0,461
Модуль упругости при 100% (цикл цементирующего вещества В) при -20°C (в Н/мм ²) (DIN 52455-1)	0,513	0,728
Модуль упругости при 100% (цикл алюминия В) при температуре окружающей среды (в Н/мм ²) (DIN 52455-1)	0,511	0,474
Упругое восстановление при температуре окружающей среды (в %) (DIN EN ISO 7389-B)	64	78

Следует отметить, что механические свойства ST-PE мастики, содержащей композицию EMAG/HYDROSEAL G340H в качестве пластификатора, являются такими же хорошими или даже лучше, чем механические свойства мастики, содержащей DIDP в качестве пластификатора.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Пластификатор для мастик и клеев, содержащий:

i) по меньшей мере одну углеводородсодержащую фракцию, имеющую температуру кипения от 230 до 400°C и возникающую в результате атмосферной перегонки и/или вакуумной перегонки неочищенной нефти с последующей по меньшей мере одной гидроочисткой, гидрокрекингом, каталитическим крекингом и гидродепарафинизацией, или фракцию, возникающую в результате преобразования биомассы, которая получена из биологического сырья, выбранного из группы, состоящей из растительных масел, животных жиров, рыбьего жира и их смесей, где биологическое сырье дополнительно подвергается сначала стадии гидродеоксигенации (HDO) для удаления соединений, содержащих кислород, фосфор и серу, с осуществлением гидрогенизации олефиновых связей и затем стадии изомеризации полученного продукта;

ii) по меньшей мере один сложный моноэфир жирной кислоты;

iii) менее чем 1 мас.% фталатов.

2. Композиция мастики, содержащая:

а) по меньшей мере один полимер, выбранный из группы, состоящей из простого полиэфира, содержащего две концевые функциональные группы силанового типа, полиуретана, содержащего две концевые функциональные группы силанового типа, поливинилхлорида, полиамида или их смеси;

б) пластификатор, содержащий:

i) по меньшей мере одну углеводородсодержащую фракцию, имеющую температуру кипения от 230 до 400°C и возникающую в результате атмосферной и/или вакуумной перегонки неочищенной нефти с последующей по меньшей мере одной гидроочисткой, гидрокрекингом, каталитическим крекингом и гидродепарафинизацией, или фракцию, возникающую в результате преобразования биомассы, которая получена из биологического сырья, выбранного из группы, состоящей из растительных масел, животных жиров, рыбьего жира и их смесей, где биологическое сырье дополнительно подвергается сначала стадии гидродеоксигенации (HDO) для удаления соединений, содержащих кислород, фосфор и серу, с осуществлением гидрогенизации олефиновых связей и затем стадии изомеризации полученного продукта;

ii) по меньшей мере один сложный моноэфир жирной кислоты;

iii) менее 1 мас.% фталатов;

в) по меньшей мере один сшивающий агент.

3. Композиция мастики по п.2, дополнительно содержащая по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из загустителя, наполнителя, катализатора сшивания и смолы, повышающей клейкость, или их смеси.

4. Композиция мастики по п.2 или 3, где углеводородсодержащая фракция представляет собой деароматизированную и/или десульфуризованную углеводородсодержащую фракцию.

5. Композиция мастики по любому из пп.2-4, где углеводородсодержащая фракция имеет кинематическую вязкость при 40°C от 2 до 22 мм²/с согласно стандарту ASTM D445.

6. Композиция мастики по любому из пп.2-5, где углеводородсодержащая фракция имеет температуру текучести от -50 до 10°C согласно стандарту ASTM D97.

7. Композиция мастики по любому из пп.2-6, где углеводородсодержащая фракция имеет содержание ароматических соединений, измеренное посредством УФ (ультрафиолетовое излучение), менее 300 млн⁻¹, предпочтительно менее 200 млн⁻¹ и наиболее предпочтительно менее 100 млн⁻¹.

8. Композиция мастики по любому из пп.2-7, где сложный моноэфир жирной кислоты представляет собой сложный метиловый эфир C₁₄₋₁₈ жирной кислоты.

9. Композиция мастики по любому из пп.2-8, где массовое отношение сложного моноэфира жирной кислоты к углеводородсодержащей фракции или фракции, возникающей в результате преобразования биомассы, составляет от 5:95 до 75:25, предпочтительно от 10:90 до 60:40, более предпочтительно от 20:80 до 45:55, наиболее предпочтительно от 30:70 до 40:60.

10. Композиция клея, содержащая:

а) по меньшей мере один полимер, выбранный из группы, состоящей из полиэтилена, полипропилена, полиамида и сополимера этилена с винилацетатом;

б) пластификатор, содержащий:

i) по меньшей мере одну углеводородсодержащую фракцию, имеющую температуру кипения от 230 до 400°C и возникающую в результате атмосферной и/или вакуумной перегонки неочищенной нефти с последующей по меньшей мере одной гидроочисткой, гидрокрекингом, каталитическим крекингом и гидродепарафинизацией, или фракцию, возникающую в результате преобразования биомассы, которая получена из биологического сырья, выбранного из группы, состоящей из растительных масел, животных жиров, рыбьего жира и их смесей, где биологическое сырье дополнительно подвергается сначала стадии гидродеоксигенации (HDO) для удаления соединений, содержащих кислород, фосфор и серу, с осуществлением гидрогенизации олефиновых связей и затем стадии изомеризации полученного продукта;

ii) по меньшей мере один сложный моноэфир жирной кислоты;

- iii) менее чем 1 мас.% фталатов;
- в) смолу, повышающую клейкость.

11. Композиция клея по п.10, дополнительно содержащая по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из загустителя, наполнителя, сшивающего агента, катализатора сшивания или их смеси.

12. Композиция клея по п.10 или 11, где углеводородсодержащая фракция представляет собой деароматизированную и/или десульфуризованную углеводородсодержащую фракцию.

13. Композиция клея по любому из пп.10-12, где углеводородсодержащая фракция имеет кинематическую вязкость при 40°C от 2 до 22 мм²/с согласно стандарту ASTM D445.

14. Композиция клея по любому из пп.10-13, где углеводородсодержащая фракция имеет температуру текучести от -50 до 10°C согласно стандарту ASTM D97.

15. Композиция клея по любому из пп.10-14, где углеводородсодержащая фракция имеет содержание ароматических соединений, измеренное посредством УФ (ультрафиолетовое излучение), менее 300 млн⁻¹, предпочтительно менее 200 млн⁻¹ и наиболее предпочтительно менее 100 млн⁻¹.

16. Композиция клея по любому из пп.10-15, где сложный моноэфир жирной кислоты представляет собой сложный метиловый эфир C₁₄₋₁₈ жирной кислоты.

17. Композиция клея по любому из пп.10-16, где массовое отношение сложного моноэфира жирной кислоты к углеводородсодержащей фракции или фракции, возникающей в результате преобразования биомассы, составляет от 5:95 до 75:25, предпочтительно от 10:90 до 60:40, более предпочтительно от 20:80 до 45:55, наиболее предпочтительно от 30:70 до 40:60.

