



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104271653 B

(45)授权公告日 2017.04.19

(21)申请号 201380023380.4

(22)申请日 2013.05.02

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104271653 A

(43)申请公布日 2015.01.07

(30)优先权数据

1254086 2012.05.03 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.11.03

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2013/050967 2013.05.02

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/164545 FR 2013.11.07

(73)专利权人 罗盖特公司

地址 法国莱斯特朗

(72)发明人 T·费龙 M·索博桑斯基

H·维亚尔 B·布赖特沙伊德尔

J·瓦格纳

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈长会 徐一琨

(51)Int.Cl.

C08K 5/00(2006.01)

C08L 27/06(2006.01)

C08K 5/10(2006.01)

C08K 5/1535(2006.01)

C07D 493/04(2006.01)

C07C 69/80(2006.01)

C07C 69/003(2006.01)

C07C 69/74(2006.01)

C07C 69/75(2006.01)

(56)对比文件

US 2007027242 A1,2007.02.01,第【0079】，

【0087】段,权利要求1-9,以及实施例1.

CN 101328183 A,2008.12.24,说明书第2页

第2-3段,第2页最后1段至第3页第1段.

US 2007027242 A1,2007.02.01,第【0079】，

【0087】段,权利要求1-9,以及实施例1.

CN 101328183 A,2008.12.24,说明书第2页

第2-3段,第2页最后1段至第3页第1段.

审查员 杜亚梅

(54)发明名称

包括基于一种或多种低分子量1,4:3,6-双脱水己糖醇酯的胶凝促进剂的增塑剂组合物

(57)摘要

本发明涉及一种能快速增塑聚合物的组合物,相对于(A)和(B)的总质量,该组合物包括:按质量计为0.1%与99%之间的至少一种1,4:3,6-双脱水己糖醇酯(A),其摩尔质量在255与345g.mol⁻¹之间变化,并且选自异山梨醇、异甘露糖醇和异艾杜糖醇单酯类及双酯类;和按质量计1%与99.9%之间的至少一种化合物(B),其摩尔质量大于345g.mol⁻¹,并且选自1,4:3,6-双脱水己糖醇酯类、环己烷多羧酸酯类、邻苯二甲酸酯类以及甘油酯类。本发明还涉及一种使用成分

(A)和(B)制造增塑物品的方法,并且涉及酯类化合物(A)作为聚合物胶凝促进剂的用途。

1. 一种组合物, 相对于 (A) 和 (B) 的总重量, 该组合物包括:
 - 按重量计 0.1% 至 99% 的至少一种 1,4:3,6-双脱水己糖醇酯 (A), 其摩尔质量范围是从 $255\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 选自异山梨醇、异甘露糖醇和异艾杜糖醇单酯类以及双酯类;
 - 按重量计 1% 至 99.9% 的至少一种化合物 (B), 其摩尔质量大于 $345\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 选自:
 - 选自异山梨醇、异甘露糖醇和异艾杜糖醇单酯类及双酯类的 1,4:3,6-双脱水己糖醇酯类, 其中这些单酯类以及双酯类的 1,4:3,6-双脱水己糖醇酯基团是包括 1 至 24 个碳原子的基团;
 - 环己烷多羧酸酯类;
 - 邻苯二甲酸酯类;
 - 甘油酯类。
2. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中所述单酯类以及双酯类的 1,4:3,6-双脱水己糖醇酯基团是包括 6 至 12 个碳原子的基团。
3. 如权利要求 1 所述的组合物, 其中该 1,4:3,6-双脱水己糖醇酯 (A) 的酯基为包括从 2 至 8 个碳原子的基团。
4. 如权利要求 1-3 中任一项所述的组合物, 其中该酯 (A) 的酯基团为烷基。
5. 如权利要求 1-3 中任一项所述的组合物, 其中该酯 (A) 选自 1,4:3,6-双脱水己糖醇二丙酸酯类, 1,4:3,6-双脱水己糖醇二丁酸酯类, 1,4:3,6-双脱水己糖醇二异丁酸酯类, 1,4:3,6-双脱水己糖醇二戊酸酯类, 1,4:3,6-双脱水己糖醇二异戊酸酯类, 1,4:3,6-双脱水己糖醇二己酸酯类, 1,4:3,6-双脱水己糖醇丙酸丁酸酯类, 1,4:3,6-双脱水己糖醇丙酸异丁酸酯类, 1,4:3,6-双脱水己糖醇丙酸戊酸酯类, 1,4:3,6-双脱水己糖醇丙酸异戊酸酯类, 1,4:3,6-双脱水己糖醇丙酸己酸酯类, 1,4:3,6-双脱水己糖醇丁酸异丁酸酯类, 1,4:3,6-双脱水己糖醇丁酸戊酸酯类, 1,4:3,6-双脱水己糖醇丁酸异戊酸酯类, 1,4:3,6-双脱水己糖醇丁酸己酸酯类, 1,4:3,6-双脱水己糖醇异丁酸戊酸酯类, 1,4:3,6-双脱水己糖醇异丁酸己酸酯类, 1,4:3,6-双脱水己糖醇戊酸己酸酯类及 1,4:3,6-双脱水己糖醇异戊酸己酸酯类。
6. 如权利要求 1-3 中任一项所述的组合物, 其中该酯 (A) 是一种 1,4:3,6-双脱水己糖醇二戊酸酯或一种 1,4:3,6-双脱水己糖醇二己酸酯。
7. 如权利要求 1-3 中任一项所述的组合物, 其中该 1,4:3,6-双脱水己糖醇酯 (A) 是一种异山梨醇酯。
8. 如权利要求 1-3 中任一项所述的组合物, 其中该化合物 (B) 是一种 1,4:3,6-双脱水己糖醇二酯或一种环己烷多羧酸酯。
9. 如权利要求 1-3 中任一项所述的组合物, 其中该化合物 (B) 是一种 1,4:3,6-双脱水己糖醇二酯。
10. 如权利要求 1-3 中任一项所述的组合物, 其中该化合物 (B) 是一种异山梨醇二酯。
11. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的组合物, 其中 (A) 的量占 (A) 和 (B) 总重量的 0.5% 至 50%。
12. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的组合物, 其中 (A) 的量占 (A) 和 (B) 总重量的 1% 至 25%。
13. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的组合物, 其中 (A) 的量占 (A) 和 (B) 总重量的 2% 至

20%。

14. 如权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中(A)的量占(A)和(B)总重量的4%至19%。

15. 一种聚合物浆料,包括一种聚合物粉末与如权利要求1至14之一所述的组合物的一种共混物。

16. 如权利要求1至14之一所述的组合物用以增塑一种聚合物的用途。

17. 如权利要求15所述的浆料,其中该聚合物选自乙烯基聚合物,聚氨酯,聚酯类,纤维素聚合物,淀粉,丙烯酸类聚合物,聚乙酸酯类,聚酰胺类或这些聚合物的共混物。

18. 如权利要求17所述的浆料,其中所述乙烯基聚合物是聚氯乙烯。

19. 如权利要求15所述的浆料,其中该聚合物是聚氯乙烯。

20. 如权利要求16所述的用途,其中该聚合物选自乙烯基聚合物,聚氨酯,聚酯类,纤维素聚合物,淀粉,丙烯酸类聚合物,聚乙酸酯类,聚酰胺类或这些聚合物的混合物。

21. 如权利要求20所述的用途,其中所述乙烯基聚合物是聚氯乙烯。

22. 如权利要求16所述的用途,其中该聚合物是聚氯乙烯。

23. 一种生产基于增塑聚合物组合物的物品的方法,该增塑聚合物组合物包括一种聚合物(C)以及如权利要求1至14之一所定义的组合物中的成分(A)和(B);所述方法包括:

- 一个选择该酯(A)、该化合物(B)和该聚合物(C)的阶段;
- 一个将这些成分(A)、(B)和(C)引入一个混合器系统中的阶段,其中(A)和(B)的引入量处于如权利要求1至14之一所定义的组合物中成分(A)和(B)的比例中;
- 一个将这些成分(A)、(B)和(C)混合的阶段;
- 一个加热该共混物的阶段;
- 一个将该共混物成形为一物品的形式的阶段;

最后,一个获得包括一种增塑聚合物组合物的所述物品的阶段;

可能的是将这些成分(A)、(B)和(C)引入该混合器的该阶段分开进行或者通过这些成分的共混进行、并且可能同时进行或者循序进行;

可能的是将这些混合及加热阶段同时进行或者循序进行。

24. 如权利要求23所述的方法,其中该共混阶段是一个热机械共混阶段,并且该阶段的该混合器系统是一个用于热塑性塑料的混合器。

25. 如权利要求23所述的方法,其中所述混合器选自捏合机、巴斯混合器、开炼机和挤压机。

26. 如权利要求23至25中任一项所述的方法,其中该成形阶段是一个压延阶段。

27. 如权利要求23至25中任一项所述的生产该物品的方法,其特征在于:

- 进行共混这些成分(A)、(B)和(C)这个阶段是为了形成一种聚合物浆料;
- 该成形阶段是一个涂覆、浸渍、搪塑或旋转模制这种聚合物浆料的阶段,是为了形成一种预成型物品;
- 该加热阶段是一个对所述预成型物品进行固化的阶段,该阶段可在该成形阶段期间或者之后进行,是为了形成该物品。

28. 如权利要求23至25中任一项所述的方法,其特征在于该成形阶段是一个在一支架上进行的涂覆阶段,并且该加热阶段是一个在该涂覆阶段之后进行的固化阶段。

29. 如权利要求23至25中任一项所述的生产方法,其特征在于该聚合物选自乙烯基聚合物,聚氨酯,聚酯类,纤维素聚合物,淀粉,丙烯酸类聚合物,聚乙酸酯类,聚酰胺类以及这些聚合物的混合物。

30. 如权利要求29所述的生产方法,其特征在于所述乙烯基聚合物是聚氯乙烯。

31. 如权利要求23至25中任一项所述的生产方法,其特征在于该聚合物是聚氯乙烯。

32. 如权利要求23至25中任一项所述的方法,其特征在于将这些成分(A)、(B)和(C)按重量比例引入该混合器系统中,使得每100份聚合物(C), (A)和(B)的总量范围为从1至900份。

33. 如权利要求32所述的方法,其特征在于每100份聚合物(C), (A)和(B)的总量范围为从10至120份。

34. 1,4:3,6-双脱水己糖醇酯(A)作为聚合物胶凝促进剂的用途,该酯(A)的摩尔质量范围为从255至345g.mol⁻¹,并选自异山梨醇、异甘露糖醇和异艾杜糖醇单酯类及双酯类。

包括基于一种或多种低分子量1,4:3,6-双脱水己糖醇酯的胶凝促进剂的增塑剂组合物

发明领域

[0001] 本发明的主题是一种组合物,将其作为一种用于聚合物的增塑剂的用途,该组合物包括至少一种1,4:3,6-双脱水己糖醇酯以及一种有增塑剂作用的第二化合物。本发明的另一方面涉及该1,4:3,6-双脱水己糖醇酯用作聚合物胶凝促进剂的用途。

现有技术

[0002] 因为合成聚合物有诸多优点,自上世纪以来,合成聚合物的使用已经在很多应用中变得广泛。

[0003] 然而,这些聚合物会显现出很多缺点,例如,特别是它们的机械性能可能对于某些用途是不足的。例如,它们在环境温度下会显现出非常低的断裂伸长率或可能不是非常地抗冲击。

[0004] 并且,也许有必要在熔融阶段改变这些聚合物的特性,特别是为了能在涂覆方式的转变过程中或在压延中采用这些聚合物。也就是说,该聚合物有必要超过其自身熔点或胶凝温度,这样,该聚合物在胶凝状态下显现出适合于成形方法的粘度以便能恰当地转变该聚合物。

[0005] 为了能够在更多不同的应用中使用这些聚合物,也有必要改良它们的特性,举例来说是为了使它们更加柔韧或更加抗冲击或还让它们拥有一个更加柔和的外观。

[0006] 为此,这些聚合物可以与“增塑剂类”共混。

[0007] “增塑剂”应理解为是指以足够的量与一种聚合物共混时,具有降低所述聚合物的玻璃转变温度的作用的任何产品。

[0008] 通过降低该聚合物的玻璃转变温度转变温度,增加了该聚合物的柔韧性并且改良了这种增塑的聚合物的机械性能。因此,在将一种增塑剂添加到一种聚合物组合物时,通常会观察到杨氏模量的减小、断裂应力的减小和/或断裂应变的增加。

[0009] 该聚合物的这些改良的特性进而使该聚合物可用于更多应用,例如软片或软膜中。

[0010] 在加工塑料的过程中,增塑剂通常与该聚合物共混,这就使聚合物软化温度的降低成为可能。

[0011] 该混合可以通过不同的加工方法进行。

[0012] 在聚氯乙烯(PVC)的情况中,例如,通过各种用于热塑材料转变的技术,并且尤其是通过挤压、压延或者还有增塑溶胶型方法的涂覆,该共聚物可以转变成一种物品。

[0013] 为了获得这个热塑性共混物,通过将能量以一种温度和机械能的方式引入这个系统,将PVC与增塑剂共混。在挤压或捏合的情况下,该共混是在封闭系统中进行。在滚动共混的情况下,该共混是在开放式系统中进行。随后,该聚合物可通过例如热成形或压延方法成形。通常,一个干共混阶段在热机械共混阶段前进行。

[0014] 根据增塑溶胶方法,通常进行共混以形成一种PVC浆料;随后,该浆料通过涂覆或

模制阶段成形,其中,在该阶段中,在烤箱中加热该浆料以形成该部分。

[0015] 无论什么方法,有必要恰当地融化或者胶凝该聚合物以便该聚合物的成形能够令人满意,并且由此能够确保在加工结束时形成的物品具有良好的特性。

[0016] 对所有这些用于从PVC制造多种热塑性共混物的方法来说,通常使用邻苯二甲酸酯类族的增塑剂。至今,这些增塑剂仍然是非常普遍的邻苯二甲酸二辛酯或邻苯二甲酸二异壬酯。这些增塑剂对聚合物的增塑非常有效并且容易在市场上以较低价格买到。

[0017] 然而,由于邻苯二甲酸酯的毒性问题,近年来,其他增塑剂已经开发出来,例如环己烷多羧酸及其衍生物,其已经构成了专利申请W000/78853和W0 99/32427的主题。举例来说,可以提及在Hexamoll®品牌下巴斯夫(BASF)出售的1,2-环己二羧酸的二异壬酯。

[0018] 作为其他增塑剂,还可以提及甘油酯衍生物,例如Grindsted®,其从甘油和蓖麻油中获取并由丹尼斯克(Danisco)出售。这些增塑剂显现出从源于生物的产品中获取的优势。

[0019] 在文件W0 99/45060中已经描述了1,4:3,6-双脱水己糖醇衍生物用作聚合物增塑剂的用途。这些衍生物没有显现出邻苯二甲酸酯的毒性问题。另外,这些增塑剂显现了至少部分是来源于生物的优势。

[0020] 用这些衍生物增塑的聚合物的机械性能优异,并且与那些用邻苯二甲酸酯类增塑剂获取的聚合物的机械性能相似。

[0021] 在调查研究情况下,本申请人公司已经发现这些化合物的一些显现出增塑聚合物相对较慢的缺点,这就有必要使用更高的热机械能来使聚合物成形。这也意味着长的转变时间,并因此导致了生产率的损失。

[0022] 在已经提及的邻苯二甲酸酯、环己烷多羧酸衍生物和甘油酯衍生物用作增塑剂的时候,也观察到了这个相同的问题。为了应对增塑速率低的问题,通常在加工过程中使用胶凝促进剂,又称增塑促进剂,其被本领域的技术人员以快速熔融剂的术语所熟知。这些化合物通常在加工过程中与增塑剂组合使用。

[0023] 不致力于任何一种理论,本申请人公司通过物质快速渗透到该聚合物并且进入该聚合物链间这样的事实说明了胶凝促进效果。因此,聚合物分子网络很快变得“松垮”,这就使增塑剂快速胶凝以及更加容易地将增塑剂引入聚合物链间成为可能,这具有更加快速地制造增塑的聚合物的效果。

[0024] 该方法的结果是该聚合物可以转变得更快和/或消耗更少的热机械能。

[0025] 作为已知的胶凝促进剂的实例,可以提及邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP),甘油醋酸酯或工业品Jayflex™ MB 10(单苯甲酸异癸酯),其由埃克森美孚(Exxon Mobil)出售,或增塑剂®9500(2-单苯甲酸乙基己酯),其由福禄(Ferro)出售。

[0026] 这些促进剂的一个缺点是在加工过程中,这些促进剂的使用通常导致挥发性有机化合物(以下称VOC)的较大量释放。

[0027] 在使用开放式共混系统的方法中,例如压延方法或增塑溶胶涂覆方法,这种释放会更加严重,因为根据这些加工形式生产产品的过程中放出了大量挥发性物质。

[0028] 此外,可能已经观察到普遍使用的胶凝促进剂在使用由塑料形成的物品的过程中有“迁移”出所形成的物品的趋势。也可以说是该产品渗出。这导致形成的塑料加速UV老化

及热老化,这就产生了减小该塑料机械性能的后果。当该物品表面是包装,并且当内容物被污染物质污染,或还有当这些物品放置在建筑物内尤其是托儿所或医院内时,那么,这种物品表面散发污染物质是更加成问题的。

[0029] 文件US 2007/0027242在实例中描述了用作增塑剂的邻苯二甲酸酯的共混物,该共混物包括邻苯二甲酸酯类及包括7个碳原子的饱和醇的酯类(摩尔质量等于 $362\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$),该共混物还包括邻苯二甲酸酯类及包括10个碳原子的饱和醇的酯类(摩尔质量等于 $446\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)。从包括7个碳原子的饱和醇生产的酯类用作胶凝促进剂。提出的该组合物的优点是与包括作为胶凝促进剂的最常见化合物例如邻苯二甲酸二丁酯或邻苯二甲酸二异丁酯的组合物相比较,该组合物相对不挥发。然而,该增塑共混物在增塑速率方面并不是完全令人满意。并且,本申请人公司已经可以能够证实(见实例):当 C_7 邻苯二甲酸酯与除邻苯二甲酸酯以外的其他类型的增塑剂组合时,例如与1,4:3,6-双脱水己糖醇二酯或者环己烷多羧酸酯组合时,该 C_7 邻苯二甲酸酯用作胶凝促进剂效果不大。

[0030] 因此,仍然有必要找到使用特定化合物的新方法,这样使得尽可能最好地解决所有这些问题成为可能并且在已经描述的特性中建立良好的折衷。

[0031] 最后,一些增塑剂,尤其是一些1,4:3,6-双脱水己糖醇衍生物,会显现出大约 0°C 的凝固点。因此,在这些增塑剂的存储期间(这可发生于室外以及由此极低的零下温度下),该凝固点可能会成为问题,事实上甚至是完全不可接受的,因为之后该增塑剂很难处理。

[0032] 为了使在不良天气条件下存储这些增塑剂成为可能,因此,有必要找到可以增塑聚合物的组合物,并且这些组合物在零下 10°C 甚至是零下 15°C 的时候仍然是液态的。

[0033] 因此,除了找到新方法,找到新组合物往往是必要的,其中,这些组合物使得尽可能最好地解决上述所有问题成为可能。

[0034] 发明概述

[0035] 本申请人公司已经具备找到特定组合物的声望,其中,该特定组合物在使得应对上述各种问题成为可能的同时,也使得非常高效地对聚合物进行增塑变得可能。

[0036] 这个增塑组合物包括充当胶凝促进剂的化合物(A)和充当增塑剂的化合物(B)。

[0037] 因此,本发明的一个主题是一种组合物,该组合物包括:

[0038] 按重量计从0.1%至99%的至少一种1,4:3,6-双脱水己糖醇酯(A),其摩尔质量范围为从255至 $345\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$,并且选自异山梨醇、异甘露糖醇和异艾杜糖醇单酯类及双酯类;

[0039] 和按重量计从1%至99.9%的至少一种化合物(B),其摩尔质量大于 $345\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$,并选自:

[0040] 环己烷多羧酸酯类;

[0041] 邻苯二甲酸酯类;

[0042] 甘油酯类。

[0043] 根据一些替代形式,根据本发明的组合物还具有显现出比已知的增塑剂组合物更好的耐寒性的优点。这在组合物中的化合物(B)是1,4:3,6-双脱水己糖醇酯的情况下尤为适用。

[0044] 本发明还涉及用于生产一种基于增塑聚合物组合物的物品的方法,该增塑聚合物组合物包括一种聚合物(C)和包括根据本发明的(A)和(B)的组合物。该方法包括以下阶段:

[0045] 一个选择该酯(A)、该化合物(B)和该聚合物(C)的阶段;

[0046] 一个将这些成分(A)、(B)和(C)引入混合器系统中的阶段,其中(A)和(B)的引入量处于如本发明的组合物所定义的比例中;

[0047] 一个将这些成分(A)、(B)和(C)混合的阶段;

[0048] 一个加热该共混物的阶段;

[0049] 一个将该共混物成形为一物品的形式的阶段;

[0050] 最后,一个获得包括该增塑聚合物组合物的所述物品的阶段;

[0051] 可能的是将这些成分(A)、(B)和(C)引入该混合器这一阶段可能分开进行或者通过这些成分的共混进行、并且可能同时进行或者循序进行;可能的是将这些混合及加热阶段同时进行或者循序进行。

[0052] 现在将在说明的其余部分详细描述本发明。

[0053] 附图简要说明

[0054] 图1指示粘度随着包括聚氯乙烯和胶凝促进剂的聚合物浆料的温度变化。

[0055] 发明详细说明

[0056] 根据本发明的方法和组合物都使用该化合物(A)和(B),现在将对该化合物(A)和(B)进行详细的描述。

[0057] 该化合物(A)是一种1,4:3,6-双脱水己糖醇酯(A),其摩尔质量范围为从255至 $345\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$,并选自异山梨醇、异甘露糖醇或异艾杜糖醇单酯类及双酯类。

[0058] 该酯(A)的酯基都被选定为使摩尔质量(A)范围为从255至 $345\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这个酯基能由羧酸产生,也就是说能通过一种羧酸和该1,4:3,6-双脱水己糖醇的一个醇官能团反应得到。例如,如果该酸是戊酸,该酯基是一种戊酸酯基。有利的是,这些1,4:3,6-双脱水己糖醇酯基是包括从2至8个碳原子的基团,也就是说与该1,4:3,6-双脱水己糖醇反应的酸包括从2至8个碳原子。

[0059] 优选地,该酯(A)的酯基是一种烷基,也就是说该酯是通过1,4:3,6-双脱水己糖醇与一种或多种饱和单羧酸反应获得的。该烷基基团可以是一种环烷基、直链烷基或支链烷基基团。优选地,该烷基基团是直链的或支链的,非常优选是直链的。

[0060] 该酯(A)可以选自1,4:3,6-双脱水己糖醇二丙酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇二丁酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇二异丁酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇二戊酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇二异戊酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇二己酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇丙酸丁酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇丙酸异丁酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇丙酸戊酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇丙酸异戊酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇丙酸己酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇丁酸异丁酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇丁酸戊酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇丁酸异戊酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇丁酸己酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇异丁酸戊酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇异丁酸异戊酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇异丁酸己酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇戊酸己酸酯类及1,4:3,6-双脱水己糖醇异戊酸己酸酯类。

[0061] 非常优选地,该酯(A)是一种1,4:3,6-双脱水己糖醇二戊酸酯或一种1,4:3,6-双脱水己糖醇二己酸酯,优选为一种1,4:3,6-双脱水己糖醇二戊酸酯。

[0062] 优选地,该1,4:3,6-双脱水己糖醇酯(A)是一种异山梨醇酯。

[0063] 酯基为烷基的这些酯类特别有效,尤其是它们优选的替代形式。由于异甘露糖醇、

异艾杜糖醇和异山梨醇能分别从甘露醇、艾杜醇和山梨醇中获取,其中甘露醇、艾杜醇和山梨醇自身都是从淀粉中获取的,所以本发明中使用的1,4:3,6-双脱水己糖醇酯类还显现了以下优点:1,4:3,6-双脱水己糖醇酯类是部分源于生物,如果使用一种源于生物,1,4:3,6-双脱水己糖醇酯类事实上甚至是完全源于生物的。

[0064] 根据本发明的组合物包括至少一种酯(A),也就是说,该组合物可以包括上文描述的酯类(A)的共混物。

[0065] 这些酯类是已知的并且能通过1,4:3,6-双脱水己糖醇和至少一种羧酸的酯化反应获得。该羧酸可以是乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、己酸、庚酸和辛酸。举例来说,在已经提及的文件W099/45060中呈现了这些酯类的合成。

[0066] 根据本发明,该化合物(B)是一种化合物,其摩尔质量大于 $345\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$,并且选自:

[0067] 选自异山梨醇、异甘露糖醇和异艾杜糖醇单酯类及双酯类的1,4:3,6-双脱水己糖醇酯类,其中异山梨醇、异甘露糖醇和异艾杜糖醇单酯类以及双酯类的1,4:3,6-双脱水己糖醇酯基团是包括1至24个碳原子的基团,优选是包括6至12个碳原子的基团;

[0068] 环己烷多羧酸酯类;

[0069] 邻苯二甲酸酯类;

[0070] 甘油酯类。

[0071] 这些化合物(B)必须被选定为使摩尔质量大于 $345\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。举例来说,该化合物(B)的摩尔质量的范围可以为从350至 $1000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$,优选从390至 $600\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

[0072] 根据本发明的组合物包括至少一种化合物(B),也就是说,它可以包括本发明中使用的这些化合物(B)的一种共混物。

[0073] 有利的是,该化合物(B)是一种1,4:3,6-双脱水己糖醇二酯或者是一种环己烷多羧酸酯。

[0074] 根据该化合物(B)是一种1,4:3,6-双脱水己糖醇二酯的优选替代形式,该1,4:3,6-双脱水己糖醇酯(B)非常优选是一种异山梨醇酯。

[0075] 优选地,该酯(B)的酯基是一种烷基,也就是说该酯通过1,4:3,6-双脱水己糖醇和一种或多种饱和单羧酸反应获得。该烷基基团可以是一种环烷基、直链烷基或支链烷基基团。优选地,该烷基基团是直链的或支链的,非常优选是直链的。

[0076] 该1,4:3,6-双脱水己糖醇酯的该酯基或这些酯基包括从1至24个碳原子,也就是说,与该1,4:3,6-双脱水己糖醇反应的酸包括从1至24个碳原子。有利的是,该酯基或这些酯基包括从4至16个碳原子,优选为从5至11个碳原子,例如从6至12个碳原子,非常优选从7至10个碳原子。

[0077] 该酯(B)可选自1,4:3,6-双脱水己糖醇二庚酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇二辛酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇二壬酸乙酯,1,4:3,6-双脱水己糖醇二癸酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇双十一酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇双十二酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇庚酸乙酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇庚酸辛酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇庚酸壬酸乙酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇庚酸癸酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇庚酸十一酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇庚酸十二酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇辛酸戊酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇辛酸异戊酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇辛酸己酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇辛酸壬酸乙酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇辛酸癸酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇辛酸十

一酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇辛酸十二酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇壬酸丁酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇壬酸戊酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇壬酸异戊酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇壬酸己酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇壬酸癸酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇壬酸十一酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇壬酸十二酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇癸酸丁酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇癸酸戊酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇癸酸异戊酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇癸酸己酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇癸酸十一酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇癸酸十二酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇十一酸丁酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇十一酸戊酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇十一酸异戊酸酯类,1,4:3,6-双脱水己糖醇十一酸己酸酯类和1,4:3,6-双脱水己糖醇十一酸十二酸酯类。

[0078] 对于酯(A)而言,酯(B)能够通过1,4:3,6-双脱水己糖醇和一种羧酸或者这些酸的共混物之间发生的酯化反应制得。

[0079] 作为羧酸的实例,可以提及丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、十二烷酸、十三烷酸、十四烷酸、十五烷酸或十六烷酸。

[0080] 这些化合物(B)可以通过在该1,4:3,6-双脱水己糖醇和一种或不同的羧酸之间进行酯化反应获得。在该二醇的两个醇官能团中只有一个通过酯化作用已经发生反应的情况下,该酯是一种单酯。在该二醇的两个醇官能团都已经在一个酯化反应中发生反应的情况下,该酯是一种二酯。该1,4:3,6-双脱水己糖醇酯优选地是一种二酯。根据这个实施例,该1,4:3,6-双脱水己糖醇二酯可以包括多个不同的酯基,也就是说,该二酯是用两种不同的酸获得的。

[0081] 在已经提及的文件W0 99/45060中也描述了这些1,4:3,6-双脱水己糖醇酯类的合成。

[0082] 环己烷多羧酸的酯类是已知的,并且例如描述于申请W0 99/32427或申请W0 00/78853中。在它们的摩尔质量超过了 $345\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的条件下,申请W0 00/78853中第5页第14行到第12页第9行提到的环己烷多羧酸的酯类可以用作化合物(B)。

[0083] 优选的是使用环己烷二羧酸的酯类,并且尤其是该酸的二酯类。使用1,2-环己烷二羧酸的酯类是有利的。优选地,环己烷多羧酸的酯类为二异壬酯类,例如像1,2-环己烷二羧酸的二异壬酯。后者在 Hexamol[®]品牌下由巴斯夫(BASF)销售。这些化合物可以用一种已知的方式通过环己烷多羧酸和一种醇之间的反应获得或者通过对邻苯二甲酸酯的氢化作用获得。

[0084] 邻苯二甲酸的酯类(或邻苯二甲酸酯类)也是熟知的增塑剂。举例来说,它们可以是邻苯二甲酸二辛酯或者邻苯二甲酸二异壬酯。这些化合物可以通过邻苯二甲酸和一种醇之间的反应获得。

[0085] 甘油酯类是已知的,并且可以是例如丹尼斯克(Danisco)在 Grinsted[®]品牌下出售的甘油酯类。这些化合物(B)可以通过在甘油和一种羧酸之间进行酯化反应获得,例如,这种羧酸是已经提及的用于生产1,4:3,6-双脱水己糖醇酯类的羧酸中的一种。

[0086] 需要指明的是,与1,4:3,6-双脱水己糖醇或甘油反应的该羧酸或这些羧酸被选定为使该化合物(B)显现的摩尔质量大于 $345\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。同样,需要指明的是,与环己烷多羧酸或者邻苯二甲酸反应的该醇或者醇类被选定为使酯类化合物(B)显现的摩尔质量大于

345g.mol⁻¹。

[0087] 有利的是,根据本发明的组合物包括相对于组合物总重量至少为50%的(A)和(B),优选至少80%,更优选至少90%,并且仍然更优选至少95%。非常有利的是,本发明的组合物由(A)和(B)组成。

[0088] 根据本发明的方法和组合物,有利的是,相对于(A)和(B)的总重量,按重量计(A)的量在0.1%到99%的范围内,更为有利地是从0.5%到50%。

[0089] 当相对于(A)和(B)的总重量,按重量计(A)的量在从1%延伸到25%的范围内时,有利地为从2%到20%的范围,例如从4%到19%的范围,根据本发明的方法和组合物的优点尤为显著。

[0090] 根据本发明的组合物,其是一种可以快速增塑聚合物的增塑组合物,另外,该组合物具有耐寒性非常好的优点。

[0091] 本发明的另外一个主题是根据本发明的组合物增塑一种聚合物(C)的用途。

[0092] 本发明的另外一个主题是一种增塑聚合物的方法,其特征在于该方法包括将所述聚合物与根据本发明的该组合物共混的阶段。

[0093] 本发明的另外一个主题是一种降低聚合物玻璃转变温度的方法,其特征在于该方法包括将所述聚合物与根据本发明的该组合物共混的阶段。

[0094] 该共混优选利用机械能进行,是为了将该组合物和该聚合物充分共混。

[0095] 待增塑的聚合物(C)可选自乙烯基聚合物,例如聚氯乙烯、聚氨酯、聚酯类、纤维素聚合物、淀粉、丙烯酸类聚合物、聚乙酸酯类、聚酰胺类或这些聚合物的多种共混物。有利地,它是乙烯基聚合物,优选是聚氯乙烯。根据本发明,聚氯乙烯应理解为是指包括氯乙烯的氯乙烯均聚物或共聚物,例如醋酸乙烯/氯乙烯共聚物。

[0096] 因此,获得的聚合物是一种通过包括(A)和(B)的组合物增塑的聚合物。对于本领域的技术人员,这意为将聚合物(C)和包括(A)和(B)的组合物充分混合。将自然呈液态的成分(A)和(B)引入固态聚合物链之间,并且这产生了一种由固相组成的增塑的聚合物。

[0097] 在将其与(A)和(B)共混之前,聚合物(C)可处于任何形式,例如处于颗粒或者粉末形式。

[0098] 本发明的另外一个主题是一种聚合物浆料,该聚合物浆料包括聚合物粉末和根据本发明的组合物的共混物。这种浆料通常称为增塑溶胶,并且其可能通过下文中描述的方法形成物品。优选地,粉末颗粒的平均直径是在1与30μm之间,例如1与20μm之间。在聚氯乙烯的情况下,这种类型的粉末可以通过乳液或微悬浮液制备PVC获得。这种浆料通常通过聚合物(C)的粉末与(A)和(B)的机械共混获得,优选为不加热。

[0099] 在共混过程中,聚合物(C)分解,并且聚合物颗粒的平均直径减小。该增塑溶胶中的颗粒的平均直径通常大约为0.5至30μm,例如0.5至20μm。因此,获得的这些共混物称为增塑溶胶,其流动性取决于成分(A)、(B)和(C)的量。常规地,这些增塑溶胶在涡轮式快速混合器、行星混合器或低速混合器中制备,其中这些混合器为卧式Z形浆叶行星混合器(horizontal Z-blade planetary mixer)。

[0100] 有利的是,成分(A)、(B)和(C)处于按重量计的比例以使得(A)和(B)的总量范围按每100份聚合物(C)计为从1至900份,有利地(A)和(B)为从5至150份,优选地为从10至120份。它们可以通过任何恰当的方式引入该混合器系统,例如,通过进料斗或者手动引入。

[0101] 在聚合物浆料的情况中,对于增塑剂的量而言优选的是,按每100份聚合物粉末计,(A)和(B)范围是从30至80份。

[0102] 在增塑的聚合物组合物中,除了使用成分(A)、(B)和(C),可能还会使用可任选的添加剂。这些添加剂可选自稳定剂(包括紫外线稳定剂)、填充剂、染料、色素类、发泡剂、乳化剂、降粘剂除了(A)、增稠剂、脱模剂、消光剂、粘合剂、抗静电剂、杀真菌剂以及芬芳剂。各添加剂的量被选定为在方法的加工过程中或对于最终获得的该物品引入所希望的特性。这些添加剂可直接引入该组合物中或作为共混物引入该组合物中。可任选的添加剂的量的范围按每100份聚合物(C)计通常为从1至600份,通常为从2至80份。

[0103] 仍然根据本发明,有可能通过使用一种用于生产基于增塑聚合物组合物的物品的方法来生产包括增塑聚合物组合物的物品,该增塑聚合物组合物包括聚合物(C)和包括如本发明的组合物中使用的成分(A)和(B)。这种方法包括:

[0104] 一个选择该酯(A)、该化合物(B)和该聚合物(C)的阶段;

[0105] 一个将这些成分(A)、(B)和(C)引入一个混合器系统中的阶段,其中(A)和(B)的引入量如上文面描述的本发明的组合物所定义的比例中;

[0106] 一个将这些成分(A)、(B)和(C)混合的阶段;

[0107] 一个加热该共混物的阶段;

[0108] 一个将该共混物成形为一物品的形式的阶段;

[0109] 最后,一个获得包括该增塑聚合物组合物的所述物品的阶段;

[0110] 可能的是将这些成分(A)、(B)和(C)引入该混合器的该阶段分开进行或者通过这些成分的共混进行、并且可能同时进行或者循序进行;

[0111] 可能的是将这些混合及加热阶段同时进行或者循序进行。

[0112] 有利的是,将成分(A)和(B)通过根据本发明的组合物引入该混合器系统中。

[0113] 根据本发明的方法的第一替代形式,该方法包括一个热机械共混阶段。

[0114] 根据第一替代形式,该热机械共混阶段在一个混合器系统中进行,其中该混合器系统是一种用于热塑性塑料的混合器。这种混合器可选自捏合机、巴斯混合器、开炼机以及挤压机。

[0115] 成分(A)和(B)能以一种或多种母料的形式引入。

[0116] 该热机械共混阶段在一个与聚合物(C)转变温度相适的温度下进行。举例来说,在热机械共混过程中,该共混物的温度对于PVC来说优选在60℃与200℃之间。

[0117] 对于热机械共混,可以使用在任何形式类型下的聚合物。

[0118] 根据第一替代形式,有利的是,将这些成分(A)、(B)和(C)干共混的初始阶段在热机械共混前进行。这种干共混能在一个简易的机械混合器内进行。

[0119] 根据这个替代形式,当该成形阶段是一个压延阶段时,根据本发明的方法是特别有利的。这是因为压延在压延机内进行,该压延机是一种开放式系统。实际上,在该方法中VOC的释放量与那些不使用化合物(A)而使用其他胶凝促进剂的方法中VOC的释放量相比特别低时的情况下,该方法是特别有利的。

[0120] 有利的是,该物品也可以用其他方法成形,尤其是通过注射成型、挤出和注射成型、模制、挤出成型、热成型、挤压成型、挤压包覆或挤压吹塑。可能会使用共挤压技术,以便形成多层物品。

[0121] 根据第二替代形式,使用具有上述聚合物浆料的增塑溶胶类型的一种方法,以便形成根据本发明的物品。

[0122] 在这种方法中,该成形阶段是一个涂覆、浸渍、搪塑或旋转模制这种聚合物浆料的阶段,这样有可能形成一种预成型物品。

[0123] 该方法的加热阶段是对所述预成型物品进行固化的阶段,该阶段可在使该预成型物品成形的过程中进行(这是在例如浸渍、搪塑或旋转模制的情况)或者在使该预成型物品成形的阶段后进行(这是在例如涂覆的情况)。该固化阶段可在60℃到300℃之间的温度下进行,例如在100℃到250℃之间。它可在空气或者可控气氛下进行,例如在惰性气氛下。

[0124] 优选地,使该物品成形的阶段是一个将该聚合物浆料涂覆在一支架上的阶段,其中该涂覆在固化所述涂覆的支架的阶段之前进行。该涂覆阶段可以在织物支架、合成聚合物或纸张上进行。

[0125] 该涂覆可以使用任何涂覆头进行,例如使用一种刮刀或者一种滚筒。

[0126] 根据第一替代从属形式,这种涂覆可以是如上文描述的“支架涂覆”,根据第二替代从属形式,这种涂覆可以是“无支架涂覆”。在后面的情况中,可在固化后撤除对涂覆的支架的支撑,并且该方法还包括一个随后的支架分离阶段,以便形成增塑聚合物的膜或片。这样一种支架可由硅酮处理的纸张制成。

[0127] 该固化阶段一般在一个烤炉中进行,例如隧道式烤炉。

[0128] 本发明的另外一个主题是一种包括可以通过本发明的方法获取的增塑聚合物组合物的物品。

[0129] 包括该增塑聚合物组合物的物品可以是任何类型的物品,例如膜、片、颗粒、楼面覆盖层、墙面涂料、涂塑布,尤其是人造革,该物品可用于例如鞋类、精美的皮革制品或家具、苫布、内衬、例如游泳池、百叶窗、软质容器、服装类商品、医疗产品、手套、靴子、密封、防护涂料、橱窗人体模特、玩具、例如球类或玩偶、管子、异形元件、尤其是窗户异形元件、或者汽车零部件,例如仪表板、座椅、罐体或头枕。这些部件可以是发泡或者膨胀的部件,也就是说其包括气囊。相反,它们还可以是固体部件。

[0130] 而且,本申请人公司还发现一些1,4:3,6-双脱水己糖醇酯化合物在加工过程中释放少量VOC的同时具备促进聚合物增塑或胶凝的能力。

[0131] 因此,本发明还涉及在聚合物成形方法中上述酯类(A)作为胶凝促进剂的用途。当一种化合物具有比邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)型增塑剂更快地将聚合物融化的能力时,通常认为该化合物是一种胶凝促进剂。一种测量它的简单方法就是形成一种来自60份化合物和100份聚合物粉末的第一共混物以及用板-板流变计测量该共混物随温度变化的粘度。为了测量该粘度变化,该共混物可存放在流变计内并且可以施加 10s^{-1} 的剪切速率以及一个 2° 的转动角。测量前,施加上述剪切速率将该共混物处理10分钟,随后,流变计内的温度升高,例如,温度以 5.7K/min 的速率升高;并且,测量该第一共混物的粘度直到该聚合物融化为止,并且其粘度达到 $10\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ 。重复该测试,在这期间使用与第一共混物相同的第二共混物,不同的是DINP替代了测试化合物。在第一共混物所处的温度比第二共混物所处的温度要低的条件下,如果包括测试化合物的第一共混物的粘度达到了 $10\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$,那么所测试的化合物是一种胶凝促进剂。

[0132] 形成该物品后,这些促进剂的另外一个优点在于与包括已知的胶凝促进剂的物品

相比较,在该物品的使用过程中观察到少量的渗出物。

[0133] 本发明的另外一个主题是一种用于促进包括聚合物和增塑剂的共混物胶凝的方法,其特征在于将根据本发明的一种1,4:3,6-双脱水己糖醇酯(A)加入所述共混物,其中该酯(A)的摩尔质量范围为从255至345g.mol⁻¹,并选自异山梨醇、异甘露糖醇和异艾杜糖醇单酯类及双酯类。

[0134] 现在,在以下的实例中将详细描述本发明的具体实施例。需要指明的是,这些特定的实例不会以任何方式限制本发明的范围。

[0135] 实例

[0136] 实例1:胶凝促进剂的挥发特性

[0137] 在以下实例中使用的胶凝促进剂:

[0138] IDV(根据本发明的胶凝促进剂):异山梨醇二戊酸酯,显现摩尔质量为314g.mol⁻¹;

[0139] DBP:酞酸二丁酯;

[0140] Jayflex™ MB 10:单苯甲酸异癸酯(埃克森美孚)(Exxon Mobil);

[0141] 增塑剂®9500:2-单苯甲酸乙基己酯(福禄)(Ferro)。

[0142] 制备以及测试

[0143] 这些胶凝促进剂的挥发度由通风烘箱中限定的停留时间后的在重量上的差异确定。在一个结晶皿中准确称出5g测试产品。随后,将该结晶皿放置在温度为180℃的通风烘箱内30分钟。一旦这个时间过后,将该结晶皿放置在一个干燥器内直至其冷却。随后,称量该结晶皿,然后根据以下公式计算挥发度:(初始增塑剂重量-烘箱中停留时间后的增塑剂重量)×100/初始增塑剂重量。

[0144] 关于测试产品的所得结果呈现在表1中。

[0145] 表1

[0146]	增塑剂	挥发度%
	IDV(根据本发明的促进剂)	11
	增塑剂®9500	93
	DBP	24
	Jayflex™ MB 10	40

[0147] 这些测试说明IDV挥发度非常低,与其他那些胶凝促进剂明显不同。因此,对于那些摩尔质量低的化合物来说,这不是常见的挥发度水平。因此,IDV在成形过程和其使用过程中还将有释放少量VOC的效应。

[0148] 令人惊讶的是,本申请人公司已能找到尽管挥发度非常低但仍具有促进聚合物胶凝的优异特性的产品,如下文中的实例2所示。

[0149] 实例2:促进聚合物胶凝的特性

[0150] 所使用的胶凝促进剂:

[0151] IDV(根据本发明的胶凝促进剂):异山梨醇二戊酸酯

[0152] Citrofol® B2:乙酰柠檬酸三丁酯(永本兹劳尔)(Jungbunzlauer)

[0153] Jayflex™ MB 10:单苯甲酸异癸酯(埃克森美孚)(Exxon Mobil)

[0154] DHP:包括7个碳原子(文件US 2007/0027242中使用的促进剂)的饱和醇的邻苯二甲酸二酯。

[0155] 增塑溶胶制剂是用如下产品制备的:

[0156] Solvin® 372NF:PVC乳液:100份

[0157] 胶凝促进剂:60份

[0158] Lankromark®>LZB 753:基于Ba/Zn的热稳定剂;2份

[0159] PVC的制备:

[0160] 2.1胶凝促进剂的评估

[0161] 将该胶凝促进剂与该热稳定剂同时引入一个包含PVC的塑料容器内。随后,用一个装有Rayneri型搅拌器叶片的电机慢速搅拌该制品。然后,将该共混速度增加到2000rev/min,持续150秒。随后,将该制品放置在真空下的一个干燥器内,以便去除制品中的气泡。由此得到的PVC浆料又称增塑溶胶。

[0162] 随后,使用一个Physica MCR流变计型号的流变计测量该浆料粘度随温度的变化。为了测量粘度变化,将一滴浆料放在直径为50mm且角度为2°的盘里。选定的剪切速率为 10s^{-1} 以及温度梯度为 5.7K/min 。测量前,通过施加上述剪切速率来将该浆料处理10分钟,并且随后施加该温度梯度。当温度达到 150°C 时或如果测量造成的力矩达到一个对于测量系统来说过高的值,停止测量。

[0163] 根据这种测量方案测得的粘度随温度的变化结果通过角度“ α ”的表达式呈现在下表2中,该角度是由粘度随温度变化的曲线的切线来确定(对照图1)。

[0164] 在PVC浆料达到的粘度为 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 时的温度(表示为“在 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的T”,对照图1)还被记录作为胶凝促进剂效能评估的相关准则。

[0165] 表2

[0166]

促进剂	以度数计的 α	T 在 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 时的 T, 以 $^{\circ}\text{C}$ 计
IDV (根据本发明的促进剂)	79	67
Citrofol® B2	72	83
Jayflex™ MB 10	71	76
DHP	73	83

[0167] 可以指出,角度 α 值越高,PVC浆料的粘度增加速率越快,并且因此促进剂的效能越高。从IDV观察到的角度 α 显著比那些用产品 Citrofol®B2以及Jayflex™ MB10获得的要高。根据这些测试,就DHP本身而言,它是一种还不如产品 Citrofol®B2和Jayflex™ MB 10的胶凝促进剂。因此,IDV对于PVC来说是一种优良的胶凝促进剂,并且比许多商业胶凝促进剂更加有效。

[0168] 并且,PVC浆料达到10Pa.s的粘度所需的温度在采用IDV时是最低的。因为对于那些测试的商业胶凝促进剂发起胶凝所需的温度降低了9℃-16℃,这增强并证实了根据本发明的促进剂有更快的促进速度。因此,通过使用本发明所述的胶凝促进剂能在增塑溶胶的胶凝过程中达到显著的节能效果。

[0169] 2.2增塑组合物的评估

[0170] 本申请人公司已经采用同样的方案使用根据本发明的增塑组合物和混合有增塑剂(P)和胶凝促进剂(GA)的对比组合物进行了测试。

[0171] 增塑剂类(P):

[0172] • IDE:摩尔质量为398g.mol⁻¹的异山梨醇二辛酸酯

[0173] • DINP:邻苯二甲酸二异壬酯(西格玛奥德里奇)(Sigma Aldrich)

[0174] • **Hexamoll**[®] DINCH:环己烷二异壬酯(巴斯夫)(BASF)

[0175] 胶凝促进剂(GA):

[0176] • IDV:本发明中使用的促进剂:异山梨醇二戊酸酯

[0177] • DBP:邻苯二甲酸二丁酯;

[0178] • DHP:包括7个碳原子(文件US 2007/0027242中使用的促进剂)的饱和醇的邻苯二甲酸二酯;

[0179] • Jayflex[™] MB 10:(单苯甲酸异癸酯)

[0180] • **增塑剂**[®] 9500:2-单苯甲酸乙基己基酯(福禄)(Ferro)

[0181] 增塑溶胶制剂用如下产品制备:

[0182] • **Solvin**[®] 372NF:PVC乳液;100份

[0183] • 增塑组合物:60份可变比例的增塑剂和胶凝促进剂(P/GA)

[0184] • 百尔罗赫(熊牌)(**Baerostab**)[®] NT 319P:基于Ba/Zn的热稳定剂:1.5份

[0185] • 百尔罗赫(Baerostab) **LSA**[®]:基于环氧大豆油的共稳定剂:2份

[0186] PVC浆料的制备方案与上文所述的相同。

[0187] 观察PVC浆料已经达到如下粘度时的温度:

[0188] 粘度等于10Pa.s(表示为“在10Pa.s时的T”),

[0189] 粘度等于100Pa.s(表示为“在100Pa.s时的T”,对照图1),该温度作为增塑组合物的效能评估的相关准则。

[0190] 表3中给出的结果是用包括作为单独增塑剂的IDE和DINCH的PVC获得的:

[0191] 表3

[0192]

增塑剂P	在10Pa.s时的T(°C)	100Pa.s时的T(°C)
IDE	79	90
DINCH	95	126

[0193] 基于PVC和增塑组合物的不同浆料得到的结果呈现在下表4中。

[0194] 表4

[0195]

P	GA	在 10 Pa.s 时的 T (°C)		在 100 Pa.s 时的 T (°C)	
		比例 95/5 (P/GA)	比例 80/20 (P/GA)	比例 95/5 (P/GA)	比例 80/20 (P/GA)
IDE	IDV	77	74	87	82
IDE	增塑剂® 9500	78	75	90	83
IDE	DBP	76	72	86	79
IDE	Jayflex™ MB 10	78	77	90	89
IDE	DHP	79	78	90	89

[0196]

DINCH	IDV	未测出	85	未测出	101
DINCH	Jayflex™ MB 10	未测出	92	未测出	122
DINCH	Citrofol® B2	未测出	90	未测出	100
DINCH	DHP	未测出	93	未测出	120
DINP	IDV	80	76	89	83
DINP	DHP	82	79	93	87

[0197] 因此,通过将后者的结果和表3中的那些结果作比较,这些测试表明:由于加了5份IDV,无论使用什么样的增塑剂,胶凝温度降低了。随着胶凝促进剂的量的增加,胶凝温度降低得越显著。

[0198] 并且,IDV在这里明显显现为与已知的促进剂同样有效甚至比它们更有效的粘度促进剂。无论使用什么增塑剂(IDE、DINCH或DINP),它都比DHP尤其更有效。

[0199] 当DHP用于含有IDE或DINCH的增塑共混物时,DHP没有起到胶凝促进剂的作用,正如该聚合物的胶凝温度所显示,它们分别与用单独的IDE和单独的DINCH增塑的聚合物的胶凝温度十分接近。

[0200] 实例3:机械性能的评估

[0201] 根据本发明的增塑的PVC制剂和对比制剂用如下产品制得:

[0202] PVC Marvylan® S7102:100份

[0203] 稳定剂 Baerostab® NT 319P (Ca/Zn粉末):1.5份

[0204] 共稳定剂百尔罗赫(Baerostab)[®]LSA(环氧大豆油):2份

[0205] 增塑剂和胶凝促进剂34份

[0206] 通过若干阶段,制备用于描述机械性能特性的压制测试样本。

[0207] 在第一步骤中,有必要在装有Polystat的Planetmix 500型(赛默飞世尔)(Thermo Fisher)的行星混合器内增塑具有增塑组合物的PVC粉末来确保温度的调节。该混合器装满了PVC、热稳定剂和热共稳定剂。随后,当温度达到85℃时,在PVC粉末的整个表面上将该增塑组合物掺入。由此将该制品共混8分钟。

[0208] 在第二步骤中,用Carver型压力机和由镜面抛光不锈钢制成的30×30cm的模具制备增塑的PVC饰板,其中该模具具有厚度为2mm的框架和镜面抛光不锈钢盖板。因此,将该框架放置在该模具内,并且将180g增塑PVC粉末浇筑在模具里。将该粉末均匀分布并且用该盖板覆盖该粉末。将该组件放在该压力机的板子上,用18000kg的夹紧力进行编制的程序2分钟,然后冷却至40℃至50℃。然后将这样获得的PVC饰板移出该模具。

[0209] 最终,在最后的阶段中,用一个空心冲头将10个5A型测试样本从如上所述获得的增塑PVC饰板切出(测试样本的尺寸=长度:25mm;宽度:4mm;厚度:2mm)。

[0210] 随后,在一个Lloyd LR5K plus型号的张力/压力测试机上用以下参数对这些测试样本进行牵引力方面的表征:前进速度:50mm/min;单元(cell:5kN;一旦该测试样本就位并且钳口夹紧就将预应力重置为0。

[0211] 一旦完成该测试,记录杨氏模量和断裂伸长率的百分比。

[0212] 在下表5中呈现了对于每个测试组合物的通过增塑改性的所有机械性能,即刚性模量(杨氏模量)和断裂伸长率的程度。

[0213] 表5

[0214]

增塑剂	杨氏模量 (MPa)	断裂伸长率 (%)
IDE	5.0	591
IDE/IDV (比 80/20)	4.6	612
IDE/增塑剂 [®] 9500 (比例 80/20)	4.6	568
IDE/Jayflex [™] MB 10 (比例 80/20)	5.7	549
IDE/DBP (比例 80/20)	4.9	589
单独的 DINP	6.2	551
DINP/IDV (比例 80/20)	6.5	529
单独的 DINCH	6.7	520
DINCH/IDV (比例 80/20)	6.7	490

[0215] 这些测试表明,加入一种商业胶凝促进剂,例如DBP或增塑剂[®] 9500,仅仅小幅地改良了具有作为增塑剂的IDE的增塑PVC的机械性能。

[0216] 同样地,作为胶凝促进剂的IDV的加入并没有改良增塑PVC的机械性能。在IDE/IDV增塑组合物中添加含量为20%的IDV引起非常微小的8%的模量下降以及3.5%的断裂伸长率增长,该增长也是微小的。这些结果与用DBP得到的那些结果是可比的。除了IDE (DINCH、DINP) 外,同样的现象也可以在用其他增塑剂时观察到。因此,IDV的添加没有使所获得的PVC的机械性能变差。因此,IDV的使用使得保持增塑的聚合物的机械性能成为可能。

[0217] 实例4:对增塑组合物迁移特性的作用

[0218] 测试品的制备:

[0219] 将PVC测试样本(40×40mm,厚度:2mm)从实例3中制造的PVC饰板切出。将它们在20℃/65%RH的条件下处理72小时。用吸收剂支架(10×10cm(100cm²) 康颂(Canson) 吸墨纸)完成相同的操作。然后,在一个精密天平上称量这些测试样本和吸收剂支架。随后,将这些增塑PVC测试样本放置在两个吸收剂支架之间,即这些支架的中心。将该组件定位在两块玻璃板之间,并且在该组件上面放置一个5kg的砝码。该组合件在一个70℃的通风烘箱中放置4周。4周后,这些测试样本再次在20℃/65%RH的条件下处理2天。最后,重新称量这些测试样本以便按如下所示从测试样本确定迁移度:(放入烘箱前测试样本的重量-在烘箱中放置结束后测试样本的重量)×100/放入烘箱前测试样本的重量。

[0220] 表6

[0221]

增塑剂	迁移度 (%)
IDE	0.29
IDE/IDV (比例 97/3)	0.35
IDE/IDV (比例 95/5)	0.35
IDE/IDV (比例 90/10)	0.31
IDE/IDV (比例 85/15)	0.30
IDE/IDV (比例 80/20)	0.29

[0222] 对任何增塑的聚合物的基本准则之一是所使用的增塑组合物的迁移度。这是因为如果想要随着时间的推移保持材料的特性,迁移度必须是最低的。

[0223] 比例为80/20时,观察到了与对于IDE观察到的迁移度相等的迁移度;因此,在该比例时,作为与IDE共混的IDV没有增加迁移度。令人惊奇的是,鉴于IDV起到胶凝促进剂的作用,对迁移度产生的显著影响不出所料。这是因为使用传统的商业胶凝促进剂时迁移度大幅增加,正如下表7中获得的和组合的其他结果所示。

[0224] 表7

[0225]

增塑剂	迁移度 (%)	相对于单独的增塑剂,迁移度的增加百分比
单独的 IDE	0.29	-
IDE/IDV (比例 80/20)	0.29	0%
IDE/增塑剂® 9500 (比例 80/20)	2.58	790%
IDE/Jayflex™ MB10 (比例 80/20)	0.59	103%
IDE/DBP (比例 80/20)	1.15	296%
IDE/DHP (比例 80/20)	0.85	193%
单独的 DINP	0.13	-
DINP/IDV (比例 80/20)	0.20	54%
单独的 DINCH	0.19	-
DINCH/IDV (比例 80/20)	0.22	16%

[0226] 这些测试表明,通过其他胶凝促进剂增加的迁移度可以非常高。明确的是,用DBP产生的迁移度大约增加300%,用DHP产生的迁移度大约增加200%,并且事实上甚至用增塑剂[®] 9500产生的迁移度大约增加800%。

[0227] 还可以表明,用除IDE以外的其他增塑剂(DINP、DINCH)时,根据本发明的胶凝促进剂的迁移不是很大。

[0228] 这表明了,相对于那些使用已知的胶凝促进剂,尤其是文件US2007/0027242描述的那些胶凝促进剂的对比组合物,根据本发明的组合物具有在共混于该聚合物中之后迁移较少的能力。

[0229] 实例5:增塑剂低温凝固点的改进

[0230] 做完这些测试以便评估IDV的添加对增塑剂IDE的影响。

[0231] 用一个Physica MCR流变计型号的流变计测量增塑剂的粘度随温度的变化。为了测量该粘度变化,将一滴增塑剂放在直径为50mm角度为1°的盘子(CP 50-1几何体)里来测量随温度变化的粘性和弹性模量。该温度梯度是2°C/min,该温度范围从20°C到-50°C,该振荡频率为1赫兹以及该张力从1%到0.1%。测得的凝固点与经历测试的产品的状态温度的变化对应,并且与粘度和弹性模量的交点对应。

[0232] 凝固点的测量值罗列在表8中。

[0233] 表8

[0234]	增塑剂	凝固点 (°C)
	IDE	-7
	IDE/IDV (比例 90/10)	-11
	IDE/IDV (比例 80/20)	-14

[0235] IDV的添加对IDE的凝固点有显著的影响。

[0236] 用于PVC的增塑剂是旨在储存于储存容器内的液体产品。储存容器可放置在使用它们的生产厂房外。因此,增塑剂有必要具有相对较低的凝固点(指产品由液态开始转变成冻结状态的温度)。在相反的情况中,它们必须是隔热的,事实上甚至是热控的。

[0237] 因此,随着IDV的添加,在一些情况中再也没必要使用隔热或者热控的存储系统来存储增塑剂。

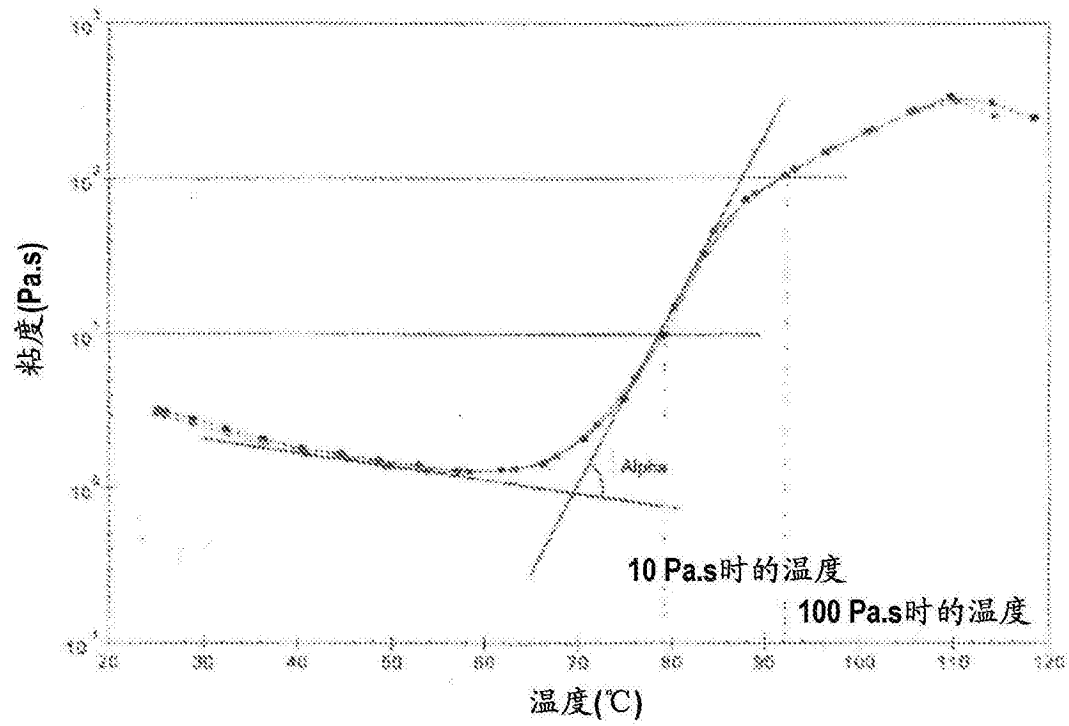


图1