

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 63/16 (2006.01)

C08L 101/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380102425.3

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 100349950C

[22] 申请日 2003.10.29

[21] 申请号 200380102425.3

[30] 优先权

[32] 2002.11.8 [33] JP [31] 325976/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/013857 2003.10.29

[87] 国际公布 WO2004/041903 日 2004.5.21

[85] 进入国家阶段日期 2005.4.29

[73] 专利权人 株式会社艾迪科

地址 日本东京都

[72] 发明人 兄部真二 岩波清立 荒井照夫
本田知纪

[56] 参考文献

JP8-59938A 1996.3.5

US4122057A 1978.10.24

JP61-78827A 1986.4.22

审查员 叶楠

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 陈建全

权利要求书 1 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

聚酯系增塑剂及含氯树脂组合物

[57] 摘要

本发明的聚酯系增塑剂是通过 (a) 二醇成分、(b) 有机二羧酸成分和 (c) 末端终止剂反应而得到的, 所述聚酯系增塑剂的平均分子量为 500 ~ 5000, 其中, 所述 (a) 二醇成分是由 100 摩尔份 2-甲基-1,3-丙二醇、10 ~ 1000 摩尔份 3-甲基-1,5-戊二醇和 0 ~ 1000 摩尔份其它脂肪族二醇所构成的; 所述 (b) 有机二羧酸成分是由 100 摩尔份己二酸和 0 ~ 100 摩尔份其它有机二羧酸所构成的; 所述 (c) 末端终止剂是由一元脂肪族醇或一元脂肪族有机酸所构成的, 本发明的聚酯系增塑剂增塑效率优良, 且可以赋予含氯树脂等合成树脂优良的耐油性。

1. 一种聚酯系增塑剂，其是通过（a）二醇成分、（b）有机二羧酸成分和（c）末端终止剂反应而得到的，所述聚酯系增塑剂的平均分子量为 500～5000，其中，所述（a）二醇成分是由 100 摩尔份 2-甲基-1,3-丙二醇、20～100 摩尔份 3-甲基-1,5-戊二醇和 0～200 摩尔份其它脂肪族二醇构成的；所述（b）有机二羧酸成分是由 100 摩尔份己二酸和 0～100 摩尔份其它有机二羧酸构成的；所述（c）末端终止剂是由一元脂肪族醇或一元脂肪族有机酸构成的。

2. 根据权利要求 1 所记载的聚酯系增塑剂，其中，所述聚酯系增塑剂的平均分子量为 1000～3000。

3. 一种含氯树脂组合物，其是由 100 质量份含氯树脂、10～100 质量份权利要求 1 所记载的聚酯系增塑剂和 0～100 质量份其它添加剂成分所构成的。

聚酯系增塑剂及含氯树脂组合物

技术领域

本发明涉及特定的聚酯系增塑剂和含有该增塑剂的含氯树脂组合物，更详细地，涉及由以 2-甲基-1,3-丙二醇和 3-甲基-1,5-戊二醇作为必须成分的二醇成分、以己二酸作为必须成分的有机二羧酸成分与末端终止剂反应而得到的聚酯系增塑剂，以及含有该增塑剂的含氯树脂组合物。

背景技术

由脂肪族二醇和脂肪族二羧酸制得的聚酯化合物作为合成树脂的增塑剂是有用的，其作为特别是氯乙烯系树脂等含氯树脂的增塑剂而被广泛地使用。

在特开昭 61-78827 号公报中，公开了一种通过用 2-甲基-1,3-丙二醇作为脂肪族二醇而得到的改善了低温柔软性的聚酯系增塑剂。但是该聚酯系增塑剂的增塑效率低，且不能赋予含氯树脂足够的耐油性。

发明内容

本发明的目的在于提供一种增塑效率优良、且可以赋予含氯树脂等合成树脂优良的耐油性的聚酯系增塑剂，以及含有该聚酯类增塑剂的含氯树脂组合物。

本发明者等经过反复地研究，结果发现了一种由特定的原料制得的聚酯化合物，可以解决上述的问题。

本发明是基于上述的发现而完成的，本发明提供一种聚酯系增塑剂，其是通过 (a) 二醇成分、(b) 有机二羧酸成分和 (c) 末端终止剂

反应而得到的，所述聚酯系增塑剂的平均分子量为 500~5000，其中，所述（a）二醇成分是由 100 摩尔份 2-甲基-1,3-丙二醇、10~1000 摩尔份 3-甲基-1,5-戊二醇和 0~1000 摩尔份其它脂肪族二醇构成的；所述（b）有机二羧酸成分是由 100 摩尔份己二酸和 0~100 摩尔份其它有机二羧酸构成的；所述（c）末端终止剂是由一元脂肪族醇或一元脂肪族有机酸构成。

此外，本发明还提供一种含氯树脂组合物，其是由 100 质量份含氯树脂、10~100 质量份上述聚酯系增塑剂以及 0~100 质量份其它添加剂成分构成的。

具体实施方式

以下对本发明的实施方式进行详细的说明。

本发明的聚酯系增塑剂是由二醇成分（a）、有机二羧酸成分（b）和末端终止剂（c）反应而得到的。

上述二醇成分（a）是一种以 2-甲基-1,3-丙二醇和 3-甲基-1,5-戊二醇为必须成分，以其它脂肪族二醇作为任意成分的脂肪族二醇的混合物。

作为上述其它的脂肪族二元醇，可以列举出乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、3-甲基-2,4-戊二醇、2,4-戊二醇、1,5-戊二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、3,5-庚二醇、1,8-辛二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇等。

在上述二醇成分（a）中，相对于 100 摩尔份 2-甲基-1,3-丙二醇，3-甲基-1,5-戊二醇的用量为 10~1000 摩尔份，优选用量为 10~200 摩尔份、更优选用量为 20~100 摩尔份。若少于 10 摩尔份则得不到充分的低温柔软性，若超过 100 摩尔份则耐油性恶化。

在上述二醇成分（a）中，相对于 100 摩尔份 2-甲基-1,3-丙二

醇，其它脂肪族二醇的用量为 0~1000 摩尔份，优选用量为 0~500 摩尔份、更优选用量为 0~200 摩尔份。若超过 1000 摩尔份则得不到优良的增塑效率和耐油性。

此外，前述有机二羧酸成分 (b) 以己二酸作为必须成分，以其它有机二羧酸作为任意成分。

作为上述其它有机二羧酸，可以列举出草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、2-甲基琥珀酸、2-甲基己二酸、3-甲基己二酸、3-甲基庚二酸、2-甲基辛二酸、3,8-二甲基癸二酸、3,7-二甲基癸二酸、氢化二聚酸等脂肪族二羧酸类，苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二羧酸等芳香族二羧酸类、1,2-环戊二酸、1,3-环戊二酸、1,2-环己二酸、1,3-环己二酸、1,4-环己二酸、1,4-二羧基亚甲基环己烷等脂环式二羧酸等。

相对于 100 摩尔份己二酸，这些其它有机羧酸的用量为 0~100 摩尔份，优选用量为 0~50 摩尔份，更优选用量为 0~20 摩尔份。若超过 100 摩尔份则得不到优良的增塑效率和耐油性。

前述末端终止剂 (c) 为一元脂肪族醇和一元脂肪族有机酸。作为一元脂肪族醇，可以列举出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇、异己醇、庚醇、2-庚醇、辛醇、异辛醇、2-乙基己醇、壬醇、异壬醇、癸醇、异癸醇、十一醇、异十一醇、十二醇、苄醇、2-丁基辛醇、2-丁基癸醇、2-己基辛醇、2-己基癸醇、十八醇、2-辛基癸醇、2-己基十二醇、2-辛基十二醇、2-癸基十四醇、十三醇、异十三醇等，可以将它们单独使用，或者作为两种或多种的混合物而使用。

作为一元的脂肪族有机酸，可以列举出甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、己酸、辛酸、2-乙基己酸、壬酸、癸酸、新癸酸、十一酸、月桂酸、十三酸、十四酸、十五酸、软脂酸、十七酸、硬脂酸、椰子油脂肪族酸等，可以将它们单独使用，或者作为两种或多种的混合

物而使用。

由上述二醇成分(a)、有机二羧酸成分(b)和末端终止剂(c)反应得到的本发明的聚酯系增塑剂的平均分子量为500~5000,优选500~3000,更优选1000~3000。若小于500则会引起挥发性、渗漏、移行等问题,若大于5000则引起相容性和柔软性的恶化。

此外,本发明的聚酯系增塑剂的粘度不受到特别的限制,可以根据用途和使用方法而任意地设定。当本发明的聚酯系增塑剂用作含氯树脂的增塑剂时,粘度通常为100~5000mPa·s。此外,酸值优选在1以下,羟基值优选在30以下。

由二醇成分(a)、有机二羧酸成分(b)和末端终止剂(c)反应得到的本发明的聚酯系增塑剂不受到特别的限制,可以采用普遍公知的聚酯的制备方法。作为该制备方法,可以列举出使二醇和有机二羧酸直接缩合的方法、二醇与有机二羧酸的低级烷基酯进行酯交换的方法、使二醇与有机二羧酸卤化物缩合的方法等。在这些制备方法的反应中可以使用酯化催化剂,也可以没有催化剂。末端终止剂(c)也采用同样的酯化反应而引入。此外二醇成分(a)、有机二羧酸成分(b)和末端终止剂(c)的摩尔比是任意设定的,其目标是使分子量达到50~5000。

作为上述酯化催化剂,可以列举出硫酸、磷酸、氯化锌、苯磺酸、对甲苯磺酸、4-氯苯磺酸等酸性催化剂;四甲氧基钛、四乙氧基钛、四异丙氧基钛等烷氧基钛化合物;多羟基钛硬脂酸酯、多异丙氧基钛硬脂酸酯等钛酰化物;钛乙酰基乙酸酯、三乙醇胺钛酸酯、钛乳酸铵、钛乳酸乙酯、钛辛二醇酯等钛螯合物;二丁基锡二月桂酸酯、氧化二丁基锡、二丁基锡二乙酸酯等锡化合物;乙酸镁、乙酸钙、乙酸锌等乙酸金属盐;氧化锑、氧化锆等金属氧化物等,可以将它们单独使用,或者作为两种或多种的混合物而使用。

此外,在本发明的聚酯系增塑剂中,根据需要,也可以使二醇成分(a)、有机二羧酸成分(b)和末端终止剂(c)同时与其它原料反应。作为其它原料,可以列举出12-羟基硬脂酸、(聚)12-羟基硬脂酸、4

一羟基苯甲酸、聚 4-羟基苯甲酸等羟基酸；三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、己糖醇类、戊糖醇类、甘油、聚甘油、季戊四醇、二季戊四醇、四羟甲基丙烷等三元以上的醇化合物；偏苯三酸、均苯三酸等三羧酸类等。相对于二醇成分 (a)、有机二羧酸成分 (b) 和末端终止剂 (c) 的总量 100 摩尔份，这些其它的原料优选使用 10 摩尔份以下。

本发明的聚酯系增塑剂可以适用于合成树脂、特别是含氯合成树脂。

本发明的含氯合成树脂组合物是由 100 质量份含氯树脂、10~100 质量份上述本发明的聚酯系增塑剂和 0~100 质量份其它添加剂成分构成。

作为上述含氯树脂，可以例举出：聚氯乙烯、氯化聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、氯化聚乙烯、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯乙烯-乙烯共聚物、氯乙烯-丙烯共聚物、氯乙烯-苯乙烯共聚物、氯乙烯-异丁烯共聚物、氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物、氯乙烯-苯乙烯-马来酸酐三元共聚物、氯乙烯-苯乙烯-丙烯腈三元共聚物、氯乙烯-丁二烯共聚物、氯乙烯-异戊二烯共聚物、氯乙烯-氯化丙烯共聚物、氯乙烯-偏二氯乙烯-乙酸乙烯酯三元共聚物、氯乙烯-马来酸酯共聚物、氯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、氯乙烯-丙烯腈共聚物、氯乙烯-各种乙烯基醚共聚物等含氯树脂及它们之间的混合物，以及不含这些含氯树脂和氯元素的合成树脂，例如丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯三元共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸乙酯共聚物、聚酯等的混合物、嵌段共聚物、接枝共聚物等。

在本发明的含氯树脂组合物中，本发明的聚酯系增塑剂的用量只要在能够赋予不同用途中所必需的柔软性的范围内即可，相对于 100 质量份上述含氯树脂，聚酯系增塑剂的用量通常为 10~100 质量份。

作为前述其它的添加剂成分，可以例举出：本发明的聚酯系增塑剂以外的增塑剂； β -二酮化合物；绝缘性提高剂；各种金属盐；多元醇类；环氧化合物；有机亚磷酸酯化合物、酚系或硫系抗氧化剂；紫外线

吸收剂；位阻胺系光稳定剂；无机系稳定剂；填充剂；防结露剂、防雾剂；稳定化助剂；有机锡化合物等普遍公知的添加剂成分。

作为本发明的聚酯系增塑剂以外的增塑剂，可以例举出：邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸丁己酯、邻苯二甲酸二庚酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二月桂酯、邻苯二甲酸二环己酯、对苯二甲酸二辛酯等苯二甲酸系增塑剂；己二酸二辛酯、己二酸二异壬酯、己二酸二异癸酯、己二酸二（丁二醇）酯等己二酸系增塑剂；四氢化邻苯二甲酸系增塑剂、壬二酸系增塑剂、癸二酸系增塑剂、硬脂酸系增塑剂、柠檬酸系增塑剂、偏苯三酸系增塑剂、均苯四甲酸系增塑剂、亚联苯基聚羧酸系增塑剂。相对于 100 质量份本发明的聚酯系增塑剂，这些增塑剂的用量优选在 100 质量份以下。

作为上述 β -二酮化合物，可以例举出：二苯甲酰甲烷、苯酰丙酮、硬脂酰苯甲酰甲烷、己酰苯甲酰甲烷、脱氢醋酸、三苯甲酰甲烷、1,3-双（苯甲酰基乙酰基）苯或它们的金属盐（锂、钠、钾、钙、镁、钡、锌等）等。相对于 100 质量份含氯树脂，这些 β -二酮化合物的用量优选为 0.01~10 质量份。若低于 0.01 质量份则得不到足够的添加效果，此外，若超过 10 质量份其添加效果也不会被提高，而且有时耐热性变差。

此外，作为上述绝缘性提高剂，可以列举出特开昭 57-177040 号、特开平 5-262943 号、特开平 5-179090 号、特开平 9-324089 号公报等中记载的非晶性硅酸钙（水合物）、由 α -硅酸二钙水合物与氢氧化钙构成成的组合物、铝或碱土类金属的硅酸盐等。其中，由于非晶性硅酸钙（水合物）的绝缘性和耐热性优良，因此优选。

作为该非晶性硅酸钙（水合物），可以列举出雪硅钙石凝胶（tobermorite gel）、CSH（I）、CSH（II）等。相对于 100 质量份含氯树脂，该非晶性硅酸钙（水合物）的用量优选为 0.001~3 质量份，更优选为 0.01~1 质量份。若少于 0.001 质量份则难以表现出添加效果，若大于 3 质量份则有时引起耐热性降低和着色。

此外，作为上述各种金属盐，可以例举出：有机酸类或酚类的金属（Li、Na、K、Ca、Ba、Mg、Sr、Zn、Cd、Sn、Cs、Al、有机 Sn）盐和有机磷酸类的金属（Li、Na、K、Ca、Ba、Mg、Sr、Cd、Sn、Cs、Al、有机 Sn）盐等，相对于 100 质量份含氯树脂，其用量优选为 0.05～10 质量份。

作为用于该金属盐的有机酸类，可以例举出：己酸、辛酸、壬酸、2-乙基己酸、癸酸、新癸酸、十一碳烯酸、月桂酸、肉豆蔻酸、软脂酸、硬脂酸、异硬脂酸、12-羟基硬脂酸、氯代硬脂酸、12-酮硬脂酸、苯基硬脂酸、蓖麻酸、亚油酸、亚麻酸、油酸、花生酸、二十二烷酸、芥酸、巴西烯酸及其类似酸，以及动物脂脂肪族酸、椰子油脂脂肪族酸、桐油脂脂肪族酸、大豆油脂脂肪族酸和绵籽油脂脂肪族酸等自然产生的上述有机酸的混合物、苯甲酸、对叔丁基苯甲酸、乙基苯甲酸、异丙基苯甲酸、甲苯甲酸、二甲基苯甲酸、水杨酸、5-叔丁基水杨酸、环烷酸、环己烷羧酸、己二酸、马来酸、丙烯酸、甲基丙烯酸等。此外，作为用于上述金属盐中的酚类，可以例举出：苯酚、甲酚、乙基苯酚、环己基苯酚、壬基苯酚、月桂基苯酚等。此外，作为用于上述金属盐中的有机磷酸类，可以例举出：单或二辛基磷酸、单或二月桂基磷酸、单或二十八烷基磷酸、单或二（壬基苯基）磷酸、磷酸壬基苯基酯、磷酸十八烷基酯等。

在这些各种金属盐中，由于有机酸锌盐和/或有机酸碱土类金属盐在防着色性、耐热性和成本方面有利，因此优选。

此外，作为前述多元醇类，可以例举出：三羟甲基丙烷、二（三羟甲基丙烷）、季戊四醇、二季戊四醇、多（季戊四醇）、季戊四醇或二季戊四醇的硬脂酸半酯、双（二季戊四醇）己二酸酯、甘油、三（2-羟乙基）异氰脲酸酯、山梨醇、甘露醇、海藻糖等。

此外，作为前述环氧化合物，可以例举出：环氧化大豆油、环氧化亚麻油、环氧化桐油、环氧化鱼油、环氧化牛脂油、环氧化蓖麻油、环氧化红花油等环氧化动植物油，环氧化硬脂酸甲酯、环氧化硬脂酸丁酯、环氧化硬脂酸-2-乙基己酯、环氧化硬脂酸十八烷基酯、环氧化聚丁

二烯、异氰酸一三（环氧丙基）酯、环氧化妥尔油脂肪族酸酯、环氧化亚麻籽油脂肪族酸酯、乙烯基环己烯双环氧化物、二环己烯双环氧化物、环己羧酸-3,4-环氧环己烯甲酯、双酚 A 二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷多缩水甘油醚、甘油多缩水甘油醚、己二醇多缩水甘油醚、2,2-二甲基-1,3-丙二醇多缩水甘油醚、氢化双酚多缩水甘油醚、环己烷二甲醇多缩水甘油醚等。

此外，作为前述有机亚磷酸酯化合物，可以例举出：磷酸三苯酯、三（2,4-二叔丁基苯基）亚磷酸酯、三（2,5-二叔丁基苯基）亚磷酸酯、三（壬基苯基）亚磷酸酯、三（二壬基苯基）亚磷酸酯、三（单、二混合壬基苯基）亚磷酸酯、酸式亚磷酸二苯酯、2,2'-亚甲基双（4,6-二叔丁基苯基）辛基亚磷酸酯、二苯基癸基亚磷酸酯、二苯基辛基亚磷酸酯、二（壬基苯基）季戊四醇二亚磷酸酯、苯基二异癸基亚磷酸酯、亚磷酸三丁酯、三（2-乙基己基）亚磷酸酯、亚磷酸三癸酯、亚磷酸三月桂酯、酸式亚磷酸二丁酯、酸式亚磷酸二月桂酯、三硫代亚磷酸三月桂酯、二（季戊二醇）·1,4-环己烷二甲基二亚磷酸酯、二（2,4-叔丁基苯基）季戊四醇二亚磷酸酯、二（2,5-二叔丁基苯基）季戊四醇二亚磷酸酯、二（2,6-二叔丁基苯基-4-甲基苯基）季戊四醇二亚磷酸酯、二（2,4-二枯烯基苯基）季戊四醇二亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、四（C12-C15 混合烷基）-4,4'-异亚丙基二苯基亚磷酸酯、双[2,2'-亚甲基双（4,6-二戊基苯基）]·异亚丙基二苯基亚磷酸酯、四（十三烷基）·4,4'-亚丁基双（2-叔丁基-5-甲基苯酚）二亚磷酸酯、六（十三烷基）·1,1,3-三（2-甲基-5-叔丁基-4-羟苯基）丁烷·三亚磷酸酯、四（2,4-叔丁基苯基）亚联苯基二亚磷酸酯、三（2-[（2,4,7,9-四叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]ジオキサホスフェピン（dioxaphosphopin）-6-基）氧代]乙基）胺、9,10-二氢-9-氧代-10-磷杂菲-10-氧化物、2-丁基-2-乙基-丙二醇·2,4,6-三叔丁基苯酚单亚磷酸酯等。

此外，作为前述的苯酚系抗氧化剂，可以例举出：2,6-二叔丁基

一对甲酚、2, 6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚、硬脂基(3, 5-二叔丁基-4-羟苄基)丙酸酯、二硬脂基(3, 5-二叔丁基-4-羟苄基)磷酸酯、十三烷基·3, 5-二叔丁基-4-羟苄基硫代乙酸酯、硫代二亚乙基双[(3, 5-二叔丁基-4-羟苄基)丙酸酯]、4, 4'-硫代双(6-叔丁基-间甲酚)、2-辛基硫代-4, 6-二(3, 5-二叔丁基-4-羟苯氧基)-s-三嗪、2, 2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、双[3, 3'-双(4-羟基-3-叔丁基苄基)丁酸]乙二醇酯、4, 4'-亚丁基双(2, 6-二叔丁基苯酚)、4, 4'-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、2, 2'-亚乙基双(4, 6-二叔丁基苯酚)、1, 1, 3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苄基)丁烷、双[2-叔丁基-4-甲基-6-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苄基)苯基]对苯二甲酸酯、1, 3, 5-三(2, 6-二甲基-3-羟基-4-叔丁基苄基)异氰脲酸酯、1, 3, 5-三(3, 5-二叔丁基-4-羟苄基)异氰脲酸酯、1, 3, 5-三(3, 5-二叔丁基-4-羟苄基)-2, 4, 6-三甲基苯、1, 3, 5-三[(3, 5-二叔丁基-4-羟苄基)丙酰氧基乙基]异氰脲酸酯、四[亚甲基-3-(3, 5-二叔丁基-4-羟苄基)丙酸酯]甲烷、2-叔丁基-4-甲基-6-(2-丙烯酰氧基-3-叔丁基-5-甲基苄基)苯酚、3, 9-双[2-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基羟基肉桂酰基氧基)-1, 1-二甲基乙基]-2, 4, 8, 10-四氧螺[5, 5]十一烷、三甘醇双[β -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苄基)丙酸酯]。

此外, 作为前述的硫系抗氧化剂, 可以例举出: 硫代二丙酸的二月桂酯、二肉豆蔻基酯、肉豆蔻基硬脂基酯、二硬脂基酯等二烷基硫代二丙酸酯类及季戊四醇四(β -十二烷基巯基丙酸酯)等多元醇的 β -烷基巯基丙酸酯类。

此外, 作为前述的紫外线吸收剂, 可以例举出: 2, 4-二羟基苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基苯甲酮、2-羟基-4-叔丁基-4'-(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基乙氧基)苯甲酮、5, 5'-亚甲基双(2-羟基-4-甲氧基苯甲酮)等2-羟基苯甲酮类; 2-

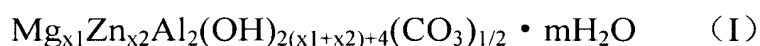
(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-3-十二烷基-5-甲基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-C7~9 混合烷氧基羰基乙基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二枯烯基苯基)苯并三唑、2,2'-亚甲基双(4-叔辛基-6-苯并三唑酚)、2-(2-羟基-3-叔丁基-5-羧基苯基)苯并三唑的聚乙二醇酯等2-(2-羟基苯基)苯并三唑类、2-(2-羟基-4-己氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-丙烯酰氧基乙氧基苯基)-4,6-二(4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪等2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪类；水杨酸苯酯、间苯二酚单苯甲酸酯、2,4-二叔丁基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、2,4-二叔戊基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯、十六烷基-(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯甲酸酯等苯甲酸酯类；2-乙基-2'-乙氧基草酰替苯胺、2-乙氧基-4'-十二烷基草酰替苯胺等取代草酰替苯胺；乙基- α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸酯、甲基-2-氰基-3-甲基-3-(对甲氧苯基)丙烯酸酯等氰基丙烯酸酯类。

此外，作为受阻胺系光稳定剂，可以例举出：2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基硬脂酸酯、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基硬脂酸酯、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基苯甲酸酯、二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁四羧酸酯、四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁四羧酸酯、二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)·二(十三烷基)-1,2,

3, 4-丁四羧酸酯、二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)·二(十三烷基)-1, 2, 3, 4-丁四羧酸酯, 二(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)-2-丁基-2-(3, 5-二叔丁基-4-羟苯基)丙二酸酯、1-(2-羟乙基)-2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶 / 琥珀酸二乙酯缩聚物、1, 6-二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基氨基)己烷 / 二溴乙烷缩聚物、1, 6-二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基氨基)己烷 / 2, 4-二氯-6-吗啉基-s-三嗪缩聚物、1, 6-二(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基氨基)正己烷/2, 4-二氯-6-叔辛基氨基-s-三嗪缩聚物、1, 5, 8, 12-四[2, 4-二(N-丁基-N-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)氨基)-s-三嗪-6-基]-1, 5, 8, 12-四氮杂十二烷、1, 5, 8, 12-四[2, 4-二(N-丁基-N-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)氨基)-s-三嗪-6-基]-1, 5, 8, 12-四氮杂十二烷、1, 6, 11-三[2, 4-二(N-丁基-N-(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)氨基)-s-三嗪-6-基-氨基]十一烷、1, 6, 11-三[2, 4-二(N-丁基-N-(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)氨基)-s-三嗪-6-基-氨基]十一烷、3, 9-二[1, 1-二甲基-2-[三(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶氧基羰氧基)丁基羰氧基]乙基]-2, 4, 8, 10-四氧螺[5. 5]十一烷、3, 9-二[1, 1-二甲基-2-[三(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶氧基羰氧基)丁基羰氧基]乙基]-2, 4, 8, 10-四氧螺[5. 5]十一烷等。

此外, 作为前述无机系稳定剂, 可以例举出: 水滑石、磷酸钙、氧化钙、氢氧化钙、硅酸钙、磷酸镁、氧化镁、氢氧化镁、氢氧化铝、非结晶性铝硅酸盐、具有沸石结晶结构的碱金属和/或碱土类金属的铝硅酸盐、粉末硅酸(二氧化硅)类、过碱性碳酸钙、高氯酸钠、高氯酸镁和高氯酸钡等。

上述水滑石可以是例如, 如下述通式(I)所示的, 由镁和/或碱金属和铝, 或者由锌、镁和铝形成的复合盐化合物, 也可以是脱去结晶水的物质。



(式中, x_1 和 x_2 分别表示满足如下式所示条件的数, m 表示 0 或正数。
 $0 \leq x_2/x_1 < 10$, $2 \leq x_1 + x_2 \leq 20$)

上述水滑石可以由硬脂酸等高级脂肪族酸、油酸碱金属盐等高级脂肪族酸金属盐、十二烷基苯磺酸碱金属盐等有机磺酸金属盐、高级脂肪族酸酰胺、高级脂肪族酸酯或蜡等覆盖。

上述水滑石可以是天然物质、也可以是合成物质。作为该合成物质的合成方法, 可以列举出在特公昭 46-2280 号公报、特公昭 50-30039 号公报、特公昭 51-29129 号公报、特公平 3-36839 号公报、特开昭 61-174270 号公报、特开平 5-179052 号公报等中记载的公知的方法。此外, 上述水滑石可以不限其结晶构造、结晶粒径而使用。

此外, 作为前述的填充剂, 可以例举出: 碳酸钙、硅石、粘土、玻璃珠、云母、绢云母、玻璃片、石棉、硅灰石、钛酸钙、PMF、石膏纤维、硬硅钙石、MOS、磷酸酯纤维、玻璃纤维、碳纤维、芳族聚酰胺纤维等。

此外, 作为前述防结露剂, 可以例举出: 聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯十八烷基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇单软脂酸酯、聚乙二醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇单月桂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇单软脂酸酯、甘油单月桂酸酯、甘油单单软脂酸酯、甘油单硬脂酸酯、甘油单油酸酯、季戊四醇单月桂酸酯、脱水山梨醇单月桂酸酯、脱水山梨醇单软脂酸酯、脱水山梨醇单二十二烷酸酯、脱水山梨醇二硬脂酸酯、二甘油二油酸酯钠月桂基硫酸酯、十二烷基苯磺酸钠、丁基萘磺酸钠、氯化十六烷基三甲基铵、十二烷基胺盐酸盐、月桂酸月桂基酰胺乙基磷酸盐、碘化三乙基十六烷基铵、油烯基胺二乙基胺盐酸盐、十二烷基吡啶鎓盐等。

此外, 作为前述防雾剂, 可以例举出: 阴离子系含氟表面活性剂、阳离子系含氟表面活性剂、两性含氟表面活性剂、非离子系含氟表面活性剂、含氟低聚物等含氟化合物。

此外，作为前述稳定化助剂，可以例举出：二苯基硫脲、二苯基脲、苯胺基二硫代三嗪、三聚氰胺、苯甲酸、桂皮酸、对叔丁基苯甲酸、脂肪族有机酸等。

此外，作为前述有机锡化合物，可以例举出：二丁基锡或二辛基锡的月桂酸酯、马来酸酯、硫醇盐、马来酸酯聚合物。

作为其它添加剂成分，除上述举例的成分以外，进一步根据需要，还可以添加通常用于含氯树脂的添加剂成分、例如交联剂、抗静电剂、触变剂、防渗剂、表面处理剂、润滑剂、阻燃剂、荧光剂、防霉剂、杀菌剂、金属减活剂、脱模剂、颜料、加工助剂、抗氧化剂、光稳定剂、发泡剂等。

在本发明的含氯树脂组合物中，相对于 100 质量份含氯树脂，其它添加剂成分的总用量通常为 0~100 质量份。

作为含有本发明的聚乙烯系增塑剂的本发明的含氯树脂组合物的用途，可以列举出墙壁材料、地板材料、窗框、壁纸等建筑材料；电线被覆材料汽车用内外装饰材料；温室、地道等农业用资材；包装膜、盘等食品等食品的包装材料；涂料、软管、导管、薄膜、玩具、手套等杂货等。

下面通过制备例、实施例等对本发明进行更详细的说明。但是本发明不受到以下实施例等的任何限制。

下述制备例 1~3 为本发明的聚酯系增塑剂的实施例，下述实施例 1~3 为，含有在下述制备例 1~3 中分别得到的本发明的聚酯系增塑剂的本发明的含氯树脂组合物的实施例。此外，下述比较制备例 1~2 为不使用 3-甲基-1, 5-戊二醇合成的聚酯系增塑剂的实施例，下述比较例 1~2 为，含有在下述比较制备例 1~2 中分别得到的聚酯系增塑剂的含氯树脂组合物的实施例。

[制备例 1]

在反应烧瓶中放入 1.7 摩尔份 2-甲基-1, 3-丙二醇、1.2 摩尔份 3-甲基-1, 5-戊二醇、3.0 摩尔份己二酸、1.1 摩尔份异壬醇和 0.0005

摩尔份四异丙氧基钛，在通入氮气下蒸馏除去生成的水的同时，在 220℃下反应 8 小时后，进一步在压力 4000Pa、220℃下反应 1 小时，得到平均分子量 1800、粘度 3000mPa·s 的聚酯系增塑剂 No.1。

[制备例 2]

在反应烧瓶中放入 1.7 摩尔份 2-甲基-1,3-丙二醇、0.6 摩尔份 3-甲基-1,5-戊二醇、0.6 摩尔份新戊二醇、3.0 摩尔份己二酸、1.2 摩尔份 2-乙基己醇和 0.0005 摩尔份四异丙氧基钛，在通入氮气下蒸馏除去生成的水的同时，在 220℃下反应 8 小时后，进一步在压力 4000Pa、220℃下反应 1 小时，得到平均分子量 1700、粘度 3000mPa·s 的聚酯系增塑剂 No.2。

[制备例 3]

在反应烧瓶中放入 1.8 摩尔份 2-甲基-1,3-丙二醇、0.6 摩尔份 3-甲基-1,5-戊二醇、0.6 摩尔份新戊二醇、3.0 摩尔份己二酸、0.3 摩尔份 12-羟基硬脂酸、1.2 摩尔份 2-乙基己醇和 0.0005 摩尔份四异丙氧基钛，在通入氮气下蒸馏除去生成的水的同时，在 220℃下反应 8 小时后，进一步在压力 4000Pa 下反应 1 小时，得到平均分子量 1900、粘度 3000mPa·s 的聚酯系增塑剂 No.3。

[比较制备例 1]

在反应烧瓶中放入 2.9 摩尔份 2-甲基-1,3-丙二醇、3.0 摩尔份己二酸、1.1 摩尔份异壬醇和 0.0005 摩尔份四异丙氧基钛，在通入氮气下蒸馏除去生成的水的同时，在 220℃下反应 8 小时后，进一步在压力 4000Pa、220℃下反应 1 小时，得到平均分子量 1600、粘度 3000mPa·s 的聚酯系增塑剂 No.4。

[比较制备例 2]

在反应烧瓶中放入 1.7 摩尔份 2-甲基-1,3-丙二醇、1.2 摩尔份新戊二醇、3.0 摩尔份己二酸、1.1 摩尔份乙基己醇和 0.0005 摩尔份四异丙氧基钛，在通入氮气下蒸馏除去生成的水的同时，在 220℃下反应 8 小时后，进一步在压力 4000Pa、220℃下反应 1 小时，得到平均分子量

1700、粘度 3000mPa·s 的聚酯系增塑剂 No.5。

[实施例 1~3]

将使用在上述制备例 1~3 中分别得到的聚酯系增塑剂 No.1~3、按照下述（配比）配制的含氯树脂组合物在 170℃、30rpm 的条件下在辊上混炼 7 分钟后，在 180℃下加压 5 分钟制成 1mm 厚的薄片。对该薄片进行拉伸试验（JIS K71132）和耐油性试验（ASTM—No.2、油；100℃，96 小时）。其试验结果如表 1 所示。

（配比）	重量份
聚氯乙烯树脂（聚合度 1050）	100
聚酯系增塑剂（参照表 1 中的记载）	50
环氧化大豆油	2
Adekastab 1500	0.5
（旭电化工业公司制造的亚磷酸化合物）	
2-乙基己酸	0.02
碳酸钡	0.2
对叔丁基苯甲酸锌	0.05
间甲苯酸锌	0.05
硬脂酸钡	1
硬脂酸锌	0.4
水滑石；DHT-4A（协和化学公司制造）	0.4
二苯甲酰甲烷	0.1
双酚 A	0.14

[比较例 1~2]

除了用在上述比较制备例 1、2 中分别得到的聚酯系增塑剂 No.4、5 作为聚酯系增塑剂以外，其余按照与上述实施例 1 同样的配比和方法制成薄片，对该薄片按照与实施例 1 同样的方法进行拉伸试验和耐油性试验。其结果如表 1 所示。

表 1

	聚酯系 增塑剂	拉伸试验			耐油性试验	
		100%模量 (MPa)	伸长率 (%)	拉伸强度 (MPa)	伸长保持率 (%)	拉伸强度 保持率(%)
实施例 1	No.1	11.5	370	22.8	99	105
实施例 2	No.2	12.0	360	23.0	99	110
实施例 3	No.3	11.8	362	23.3	100	105
比较例 1	No.4	13.9	348	25.1	94	95
比较例 2	No.5	13.3	322	24.6	86	86

从表 1 的结果可以确认,在使用本发明的聚酯系增塑剂时,与等量的用不使用 3-甲基-1,5-戊二醇而合成的聚乙烯系增塑剂的情况相比,其保持了充分的拉伸强度、同时 100%模量低且伸长率较大,因此本发明的聚酯系增塑剂具有优良的增塑效率。此外,含有本发明的聚酯系增塑剂的含氯树脂组合物即使在耐油性试验中,也显示出良好的伸长保持率和拉伸强度保持率,耐油性优良。

本发明的聚酯系增塑剂具有优良的增塑效率、可以赋予合成树脂,特别是含氯树脂优良的耐油性。