



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104703961 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 10

(21) 申请号 201380051912. 5

代理人 牟静芳 郑霞

(22) 申请日 2013. 10. 02

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C07C 67/303(2006. 01)

MI2012A001641 2012. 10. 02 IT

C07C 69/75(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 04. 02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/070529 2013. 10. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/053535 EN 2014. 04. 10

(71) 申请人 意大利波林股份有限公司

地址 意大利斯坎佐罗夏泰

(72) 发明人 吉安·卢卡·加斯提格里欧尼

卡洛塔·科特利 莱昂纳多·波莱蒂

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

权利要求书3页 说明书19页

(54) 发明名称

用于芳香族羧酸的酯的氢化以生成其饱和同系物的方法、所述同系物的新用途以及新的塑化的聚合物混合物

(57) 摘要

用于取代的芳香族化合物、特别涉及芳香族羧酸的酯的氢化的新方法,例如在具有广泛的商业应用的聚合物中通常地被用作塑化剂的芳香族酯(参见,特别地,邻苯二甲酸和偏苯三酸的酯),本发明还涉及从相应的芳香族前体的氢化可获得的/获得的新的饱和产物并且涉及从氢化可获得的/获得的饱和产物在用于特殊目的的聚合物的塑化中的新用途,本发明还涉及聚合物和新的饱和产物之间的新的混合物。

1. 一种用于芳香族二元羧酸和芳香族三元羧酸的酯的半连续催化液相氢化的方法, 所述酯优选地选自邻苯二甲酸的二酯和 1, 2, 4- 苯三羧酸的三酯, 其中在以下条件下使装载至未添加稀释剂 / 溶剂的反应器中的所述酯氢化: 在所述反应器的被包含于从 100℃ 至 200℃、优选地从 120℃ 至 190℃、更优选地从 130℃ 至 180℃、还更优选地从 140℃ 至 170℃ 的范围内的内部温度下, 通过将氢化气体连续供给至所述反应器中, 将所述反应器内的所述氢化气体压力控制至低于 18 巴表压 (barg)、优选地等于或低于 15barg、更优选地被包含于从 9barg 至 15barg 的范围内的值, 并且是在相对于装载至所述反应器中的芳香族羧酸的酯的量的按重量计 0.1-3%、优选地按重量计 0.3-1.5% 的负载型催化剂的存在下, 所述负载型催化剂包含相对于所述催化剂的总重量的按重量计在 0.1% 和 10% 之间的由钨、铈、钪、钕、铟、铂、金或其混合物组成的组的活性金属并且任选地包含选自周期系的第 I-III 族的至少一种另外的金属, 所述另外的金属也以相对于所述催化剂的总量的按重量计至多 10% 存在, 且以不超过所述活性金属的量存在。

2. 根据权利要求 1 所述的用于芳香族二元羧酸和芳香族三元羧酸的酯的半连续催化液相氢化的方法, 所述酯选自邻苯二甲酸的二酯和 1, 2, 4- 苯三羧酸的三酯, 其中在以下条件下使装载至未添加稀释剂 / 溶剂的反应器中的所述酯氢化: 在所述反应器的被包含于从 130℃ 至 170℃ 的范围内的内部温度下, 通过将氢化气体连续供给至所述反应器中, 将所述反应器内的所述氢化气体压力控制至从 7 巴表压 (barg) 至 18 巴表压、优选地从 9barg 至 15barg 的范围内的值, 并且是在相对于装载至所述反应器中的芳香族羧酸的酯的量的按重量计 0.3-1.5% 的负载型催化剂的存在下, 所述负载型催化剂包含相对于所述催化剂的总重量的按重量计在 0.1% 和 10% 之间的由钨、铈、钪、钕、铟、铂、金或其混合物组成的组的活性金属并且任选地包含选自周期系的第 I-III 族的至少一种另外的金属, 所述另外的金属也以相对于所述催化剂的总量的按重量计至多 10% 存在, 且以不超过所述活性金属的量存在。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中使用芳香族二元羧酸酯, 其选自邻苯二甲酸与包含 1 个至 16 个碳原子的非环状的单官能的烷醇或其混合物的二酯。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中使用芳香族三元羧酸酯, 其选自 1, 2, 4- 苯三羧酸与包含 1 个至 16 个碳原子的非环状的单官能的烷醇或其混合物的三酯。

5. 根据前述权利要求中的一项或更多项、优选地根据权利要求 4 所述的方法, 其中所述非环状的单官能的烷醇选自由甲醇、乙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇、叔丁醇、正己醇、2- 乙基己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇、异壬醇、正癸醇、异癸醇、正十一烷醇、正十二烷醇或其混合物组成的组, 优选地选自由 2- 乙基己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇、异壬醇、正癸醇、异癸醇、正十一烷醇、正十二烷醇或其混合物组成的组, 更优选地, 所述单官能烷醇为 2- 乙基己醇。

6. 根据权利要求 1-4 中的一项或更多项、优选地根据权利要求 4 所述的方法, 其中所述非环状的单官能的烷醇包含 7-12 个碳原子、优选 8-11 个碳原子、还更优选 8-10 个碳原子。

7. 根据前述权利要求中的一项或更多项所述的方法, 其中所述催化剂包含在炭或氧化铝载体上的选自 Ru、Rh 或 Pd 或其混合物的活性金属。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中所述催化剂选自在氧化铝上的 Pd、在炭上的 Pd、在炭上的 Ru 或在炭上的 Rh 或其混合物, 并且其中所述活性金属优选地以相对于所述催化剂

的总重量的按重量计 1.5%和 7.0%之间的量存在。

9. 根据前述权利要求中的一项或更多项所述的方法,其中所述氢化气体包含惰性化气体,所述惰性化气体以对应于在所述反应器中检测到的总压力的高至 20%的贡献的分压而对所述反应器中的压力有贡献。

10. 根据前述权利要求中的一项或更多项、优选地根据权利要求 6 和 / 或 6-9 所述的方法,其中在所述氢化反应期间控制氢化气体的供给,使得所述反应器内的压力随着转化率的增加而增大,并且其中,在被包含于从 150℃至 170℃的范围内的内部温度下,当所述反应器的所述内部压力达到被包含于从 9barg 至 15barg 的范围内的值时,中断氢化气体的供给,而持续约 0.25-1.0 小时无氢气的消耗,此后使反应混合物经历已形成的氢化酯的分离。

11. 1, 2, 4- 三烷基环己烷羧酸与包含 1 个至 16 个碳原子的非环状的单官能的烷醇或其混合物的三酯的用途,所述用途是作为聚合物、优选地是 PVC 或 PVC 与另一种聚合物的混合物的塑化剂用于相对于偏苯三酸的相应的三酯或其混合物的并入,减少 1, 2, 4- 三烷基环己烷羧酸的所述三酯并入所述聚合物中的并入时间。

12. 根据权利要求 11 所述的 1, 2, 4- 三烷基环己烷羧酸与包含 1 个至 16 个碳原子的非环状的单官能的烷醇或其混合物的三酯的用途,所述用途是作为聚合物、优选地是 PVC 或 PVC 与另一种聚合物的混合物的塑化剂用于相对于使用偏苯三酸的相应的三酯或其混合物,减少干混时间。

13. 根据权利要求 12 所述的用途,其中所述塑化的聚合物为 PVC 并且其中所述塑化剂由 1, 2, 4- 三烷基环己烷羧酸与包含 7 个至 11 个、优选地 8 个至 10 个碳原子的非环状的单官能的烷醇或其混合物的三酯组成,并且其中所述干混时间的减少总计为至少 3%、优选至少 5%、更优选至少 7%。

14. 根据权利要求 11 所述的 1, 2, 4- 三烷基环己烷羧酸与包含 1 个至 16 个碳原子的非环状的单官能的烷醇或其混合物的三酯的用途,所述用途是作为聚合物、优选地是 PVC 或 PVC 与另一种聚合物的混合物的塑化剂用于相对于使用偏苯三酸的相应的三酯或其混合物,减少凝胶化时间(熔合时间)。

15. 根据权利要求 14 所述的用途,其中所述塑化的聚合物为 PVC 并且所述塑化剂由 1, 2, 4- 三烷基环己烷羧酸与包含 7 个至 11 个、优选地 8 个至 10 个碳原子的非环状的单官能的烷醇或其混合物的三酯组成,并且其中所述凝胶化时间的减少总计为至少 7%、优选至少 15%、更优选至少 30%。

16. 1, 2, 4- 三烷基环己烷羧酸与包含 1 个至 16 个碳原子的非环状的单官能的烷醇或其混合物的三酯的用途,所述用途是作为聚合物、优选地是 PVC 或 PVC 与另一种聚合物的混合物的塑化剂用于相对于使用偏苯三酸的相应的三酯或其混合物,降低溶解温度(DIN 53408)。

17. 根据权利要求 16 所述的用途,其中所述非环状的单官能的烷醇包含 7 个至 11 个、优选地 8 个至 10 个碳原子,并且其中所述溶解温度(DIN53408)的减少总计为至少 2℃。

18. 一种聚合物组合物,所述聚合物组合物包含:聚合物、优选地是 PVC 或 PVC 与另一种聚合物的混合物;以及选自由 1, 2, 4- 三 - 正 C7- 正 C9 环己烷羧酸酯(HTM7-9)、1, 2, 4- 三 - 正 C8- 正 C10 环己烷羧酸酯(HTM8-10)、1, 2, 4- 三 - 正 C9- 正 C11 环己烷羧酸酯

(HTM9-11)、1,2,4-三-正C9-异C9-正C11环己烷羧酸酯(HTM99-11)以及1,2,4-三-异C9环己烷羧酸酯(HTINTM)组成的组的至少一种塑化剂。

19. 根据权利要求11-18中的一项或更多项所述的用途或聚合物组合物,其中所述聚合物选自自由以下组成的组:PVC、PVA、纤维素聚合物例如CA、丙烯酸树脂、弹性体例如NBR和HNBR、以及聚氨酯或其混合物;优选地,所述聚合物为PVC。

20. 一种聚合物组合物,所述聚合物组合物包含S-PVC或S-PVC与另一种聚合物的混合物以及选自自由1,2,4-三烷基环己烷羧酸酯组成的组的塑化剂,其中所述非环状的单官能的烷醇组分选自包含1个至16个碳原子的烷醇或其混合物,优选地,所述塑化剂选自自由以下组成的组:1,2,4-三-C1环己烷羧酸酯(HTM1)、1,2,4-三-C2环己烷羧酸酯(HTM2)、1,2,4-三-异C3环己烷羧酸酯(HTMI3)、1,2,4-三-正C4环己烷羧酸酯(HTM4)、1,2,4-三-正C4环己烷羧酸酯(HTMI4)、1,2,4-三-2-乙基己基环己烷羧酸酯(HTOTM)、1,2,4-三-正C7-正C9环己烷羧酸酯(HTM7-9)、1,2,4-三-正C8环己烷羧酸酯(HTM8)、1,2,4-三-异C8环己烷羧酸酯(HTIOTM)、1,2,4-三-正C8-正C10环己烷羧酸酯(HTM8-10)、1,2,4-三-正C9环己烷羧酸酯(HTM9)、1,2,4-三-正C9-正C11环己烷羧酸酯(HTM9-11)、1,2,4-三-正C11环己烷羧酸酯(HTM11)、1,2,4-三-正C9-异C9-正C11环己烷羧酸酯(HTM99-11)、1,2,4-三-异C9环己烷羧酸酯(HTINTM)以及1,2,4-三-正C12环己烷羧酸酯(HTM12),更优选地,所述塑化剂选自自由以下组成的组:1,2,4-三-2-乙基己基环己烷羧酸酯(HTOTM)、1,2,4-三-正C7-正C9环己烷羧酸酯(HTM7-9)、1,2,4-三-正C8-正C10环己烷羧酸酯(HTM8-10)、1,2,4-三-正C9-正C11环己烷羧酸酯(HTM9-11)、1,2,4-三-正C9-异C9-正C11环己烷羧酸酯(HTM99-11)以及1,2,4-三-异C9环己烷羧酸酯(HTINTM)。

用于芳香族羧酸的酯的氢化以生成其饱和同系物的方法、 所述同系物的新用途以及新的塑化的聚合物混合物

发明领域

[0001] 本发明涉及一种用于取代的芳香族化合物、特别是关于芳香族羧酸的酯的氢化的新方法,例如通常在具有广泛的商业应用的聚合物中被用作塑化剂的芳香族酯(特别地参见邻苯二甲酸的二酯和 1,2,4-苯三羧酸的三酯),并且本发明还涉及从相应的芳香族前体的氢化可获得的/获得的新的饱和产物,以及涉及从氢化可获得的/获得的饱和产物在用于特定目的的聚合物的塑化的框架中的新用途。

[0002] 本发明还涉及聚合物和所述新的饱和产物之间的新的混合物。

背景技术

[0003] 在背景技术中用于芳香族羧酸(其中表述“羧酸”被理解为指一元羧酸和多元羧酸二者)的酯的氢化以生成相应的饱和同系物(即,当适用时,由氢化作用产生的其异构体的混合物)的若干方法被知晓已有近 100 年。很多的此类方法基于用活性金属的多相催化,并且在有或没有反应溶剂/稀释剂的使用下均在液相或气相中进行,使初始芳香酯和氢源(几乎总是氢化气体,其往往但非必然地由纯氢气组成)暴露以与活性金属催化剂接触,在半连续或连续的条件下进行随之发生的放热氢化反应。

[0004] 用于芳香酸酯的氢化的此类已知方法的共同因素是在反应期间使用相当高的氢化气压,特别地如果反应在液相中进行,并且该反应在以工业规模所使用的大部分方法中发生的话,特别地如果涉及几乎不挥发的芳香族羧酸酯的话。

[0005] 例如,GB 286,201 公开了一种在镍催化剂的存在下在被包含于 120℃和 150℃之间的温度下和在 25 巴和 40 巴的压力下进行的芳香族羧酸酯的反应。

[0006] US 2,070,770 记录了根据 GB 286,201 的反应被认为除了被局限于相应的乙酯之外,还缓慢且无法量化,并且因此教导了一种在 160-260℃且在 750psi(51.7 巴)-5000psi(344.7 巴)下进行的、用于邻苯二甲酸与包含至少 8 个碳原子的醇的二烷基酯的氢化的方法。

[0007] 而 US 3,027,398 涉及在 110-140℃、500psi(34.5 巴)-1500psi(103.4 巴)下进行的对苯二甲酸二甲酯的催化氢化,其中初始对苯二甲酸二甲酯被溶解在作为反应溶剂的 1,4 环己烷二羧酸二甲酯(其是饱和产物)中。

[0008] DE 1154096 公开了在被包含于 150℃和 250℃之间的温度下且在被包含于 20 个大气压至 300 个大气压之间的氢压的对苯二甲酸 C1-C5 烷基酯的氢化,在镍的存在下添加按重量计 10-25%(相对于对苯二甲酸酯)的对甲苯甲酸的烷基酯和/或 4-甲基环己烷羧酸的酯。

[0009] US 3,334,149 教导了在被包含于 50 个大气压和 500 个大气压之间的压力下且在被包含于 100℃和 400℃之间的、优选地为 150-275℃的温度下在固定床钯催化剂上的熔融对苯二甲酸烷基酯的氢化。

[0010] 而 DE 2132547 涉及在被包含于 30℃和 250℃之间的温度下且超过 50 巴的压力下

用钌催化剂的芳香族化合物（包括苯甲酸酯或邻苯二甲酸酯和异构体）的氢化。

[0011] DE 2823165 教导了在镍、钌、铑或钯的催化剂的固定床上，在液相中在 70℃ 和 250℃ 之间的温度下且在 30 巴和 200 巴之间的压力下或在气相中在相同的温度下且在 1 巴和 10 巴之间的压力下的芳香族羧酸的酯的催化氢化。

[0012] WO 99/32427 公开了利用三种不同类型的催化剂在被包含于 50℃ 和 250℃ 之间的温度下且超过 10 巴、优选地被包含于 20 巴和 300 巴之间的压力下的苯多羧酸的酯和酐的氢化。在液相中且在 100 巴或 200 巴的压力下进行了 WO 99/32427 中例证的反应。

[0013] US 52869898 涉及一种用于通过苯二羧酸二甲酯的氢化来制备环己烷羧酸二甲酯的方法。优选的温度在 140-220℃ 的范围内且优选的压力在 50-170 巴范围内的绝对压力。所采用的催化剂包括钯和第二第 VIII 族金属。根据详细的优化条件，在 125.1 巴下以连续的方式进行反应。

[0014] US 2005/101800 涉及通过使芳香族羧酸或相应的芳香族多羧酸酐的相应的偏酯氢化来制备脂环族多羧酸酯，并且，然后使产生的脂环族偏酯与醇反应以得到全酯。

[0015] WO 94/29261 报告了应用较老的专利文献中描述的方法当用于对苯二甲酸二甲酯的氢化所使用的氢压低于约 135 巴的绝对压力时所得到的低产率。在该背景之前，WO 94/29261 提出了用于制备环己烷二羧酸酯的连续方法。

[0016] WO 2004/046078 涉及苯多羧酸衍生物的氢化以得到相应的环己基衍生物。施加的最优选的压力超过 100 巴或 130 巴，具有约 300 巴的最大值。优选地，该方法在连续地并且在溶剂的存在下进行。

[0017] US 57208545 涉及新的底物的氢化，该底物不同于邻苯二甲酸的二酯和 1, 2, 4- 苯三羧酸的三酯。

[0018] 如此证明了在背景技术中通常地使用的以使液相中的多羧酸酯饱和的氢化气体的压力平均超过 20-30 巴、经常甚至超过至少 50 巴，并且因此需要所使用的足够的机械尺寸的装置，该装置必须禁得住这种压力，并且必须被充分地保护免受氢脆的风险。

[0019] 基于该背景，在背景技术中存在提供用于芳香族羧酸酯的液相氢化的新方法的需求，这不引起这些缺点并因此提供改进的或可选择的使用以得到相应的氢化产物。

[0020] 该需求的存在是因为最近环己烷羧酸酯、具体地是六氢邻苯二甲酸与 C1-C16 烷醇或其混合物的酯已作为产品产生了相当大的商业兴趣，该产品可以潜在地被用于至少部分地代替某些邻苯二甲酸塑化剂，这些邻苯二甲酸塑化剂在传统上被广泛地用于塑料材料但是在 2007 年受到欧盟的限制，例如关于在玩具中、在婴儿用物品中以及在意图与食物接触的物品中的使用。由广泛地使用的邻苯二甲酸塑化剂产生的潜在风险也已被假定用于医疗物品和装置（血液袋、肠内营养包等）。因此，目前几种邻苯二甲酸塑化剂，诸如例如邻苯二甲酸二 -2- 乙基己基酯（以下记为“DEHP”并且在文献中有时候也较不明确地记为邻苯二甲酸 DOP- 二 - 辛基酯）、邻苯二甲酸二 - 异丁基酯（DIBP）、和邻苯二甲酸正丁基酯（DBP）被包括在由欧洲化学品管理局（ECHA）制备的所谓的“SVHCB 列表”（非常高度关注的物质）中。针对这些原因，用不具有毒理学问题的其它替代品代替这些物质的评估已经在进行。因此，对 SVHC 列表中包括的分子而言是可选的分子的识别对现代化学工业具有相当大的兴趣。

[0021] 必须地，识别的分子具有与传统邻苯二甲酸塑化剂的极端优势和特定优势可比的

技术特征是必要的。关于以环己烷 1,2-二羧酸二-异壬基酯 (HDINP) 为例的由 Charles E. Wilkes 等人 (ISBN 3-446-22714-8) 在其 2005 版的“PVC 手册”的 185 页预测的例如环己烷二羧酸的酯的加工性能特征 (或“可加工性”), 目前在市场上被引入以用于婴幼儿和医疗领域的一些最敏感的塑料材料应用中的、与传统邻苯二甲酸二-异壬基酯 (DINP) “同系”的氢化产物, 将具有基本上与相应的邻苯二甲酸酯相似的性能, 除了其中包含 PVC 的聚合物的降低的溶解能力的预期, 这可以从环己烷 1,2-二羧酸二-异壬基酯中的环的芳香性的损失推导出。

[0022] 但是, 随后发现邻苯二甲酸酯和直接的六氢邻苯二甲酸同系物之间的差异事实上甚至是相当大的, 特别地是在塑化剂和聚合物之间的混合物的加工性能方面。前者是感兴趣的, 是由于对于旨在提供由塑化的聚合物制成的物品的整体聚合物加工过程的效率 (在能量消耗或输出二者任一方面) 来说, 加工性能, 特别是将塑化剂并入最常使用的类型的聚合物制品 (诸如例如干混料或塑料溶胶) 的时间是关键参数。

[0023] 因此, 例如, 由帕萨迪纳塑化剂应用实验室 (PPL) 于 2011 年 5 月在网址为 [http://www.polyone.com/en-us/docs/Documents/Plastisol reFlex % 28TM% 29 100 Evaluation.pdf](http://www.polyone.com/en-us/docs/Documents/Plastisol_reFlex%28TM%29100Evaluation.pdf) 普立万互联网上发表的题为“Plastisol reFlex(TM)100 Evaluation”的研究教导: 为了获得与使用纯 DINP 作为塑化剂可比的加工性能特征 (特别地为了获得相应的 PVC 塑料溶胶的相同的加工温度), 而有必要使用按重量计 65% 的环己烷 1,2-二羧酸二-异壬基酯 (HDINP) 和按重量计 35% 的环氧化脂肪酸单酯之间的混合物, 因为仅利用环己烷 1,2-二羧酸二-异壬基酯 (HDINP) 制备的塑料溶胶的熔点超过常规塑料溶胶的熔化温度即含有相同量的纯 DINP 的那些多达 15°。

[0024] 因此, 目前由 PPAL 的研究证实了 PVC 中的环己烷 1,2-二羧酸二-异壬基酯 (HDINP) 的加工性能实际上相对于 DINP 是降低的, 该事实随后例如在塑料溶胶加工应用中导致降低的生产率和 / 或导致较高的能量消耗。

[0025] 除了与其直接的“同系物”DINP 相比之外, 也将要评估环己烷 1,2-二羧酸二-异壬基酯 (HDINP) 按更一般的规模、潜在地几乎通用规模的工业适用性 - 考虑到其与已经广泛并快速地增长的范围的毒理学上较安全产品 - 就 DEHP 而言的相容性, DEHP 被替代成目前在很广泛的通用用途中的参考塑化剂。根据以上提出的 PVC 手册 (具体地参见 5.4 章, “塑化剂的类型 (Types of plasticizers)”, 特别地在 177 页和在 179-180 页的表 5.2 的邻苯二甲酸酯的讨论), 邻苯二甲酸二-2-乙基己基酯 (DEHP) 长期以来被用作评估所有其他塑化剂、邻苯二甲酸及其性能的性能的通用参考标准, 并且还被用作理论构思用于特定应用的塑化剂的混合物的标准。

[0026] 如以下在本申请中的解释, 本申请的发明人依照其研究的一部分已能够确认环己烷 1,2-二羧酸二-异壬基酯 (HDINP) 是差的, 这相关于与加工有关的、具体地与聚合物或聚合物混合物中的并入时间例如干混时间或凝胶时间或熔合时间 (fusion time) 有关的、与 DOP (或 DEHP) 即目前的参考塑化剂和与 DINP (其直接的芳香族同系物) 有关的特殊特性, 特别地相关于 PVC 的应用。

[0027] 因此, 证明了在某些芳香族塑化剂中的芳香体系的氢化, 更具体地从 DINP 到 HDINP 的转变, 可能折损得到的聚合物 / 塑化剂混合物的加工性能; 具体地, 氢化可能折损 PVC 的干混料和塑料溶胶中的加工性能, 并且因此可能降低 PVC 应用中的生产率。至少对于

较不敏感的一般应用（即普通用途型，如由 PVC 手册所分类的）而言，特别地如果进行大规模生产，那么 PVC 中的性能的这种损失可能构成对环己烷 1,2-二羧酸二-异壬基酯 (HDINP) 或相似产品在市场上更广泛的建立的阻碍。

[0028] 而关于特殊的或很特殊的应用（所谓的“特殊塑化剂”(SP)，根据 PVC 手册），应注意，在一些技术领域，例如当需要具有非常低的扩散性的塑化剂时（参见 SP-LD 塑化剂，再次如在 PVC 手册中的），无或基本上无邻苯二甲酸酯的塑化剂已经在使用并且因此已与 2007UE 标准以及下列等等相容。

[0029] 这是例如偏苯三酸酯的情况，其是 1,2,4-苯三羧酸的三酯（包括，例如偏苯三酸三-2-乙基己基酯或 TOTM；偏苯三酸三-异辛基酯或 TITM；偏苯三酸三-正辛基酯或 TM8；偏苯三酸三-异壬基酯或 TINTM；偏苯三酸三丁基酯或 TM4；C7-C9 直链烷醇的偏苯三酸酯或 TM7-9；C8-C10 直链烷醇的偏苯三酸酯或 TM8-10 以及其他）并且通过极度降低的挥发性和较高的耐萃取性而相对于参考 DEHP 被区分，同时表现出优异的电学性能。

[0030] 这些特征限定偏苯三酸酯传统上用于在绝缘体中使用，例如用于电力电缆（特别地如果额定高温的话），用于汽车内饰的皮革和合成覆盖物——并且更通常地用于其中人们希望使来自具有聚合物的混合物的塑化剂的释放最小化的所有应用（特别地如果暴露于热源（参见 PVC 手册，330 页）的话）。

[0031] 但是，偏苯三酸酯类的塑化剂的加工性能相对于通用参考的 DEHP 被降低，特别地如果偏苯三酸酯被用于与 PVC 的混合物中的话。

[0032] 因此，在特殊应用领域中，特别地在偏苯三酸酯所属的 SP-LD 塑化剂领域中，将合意地鉴定出可选择的塑化剂，该塑化剂仍然无邻苯二甲酸酯但提高了含有其的聚合物/塑化剂混合物、特别是基于 PVC 的塑料混合物的加工性能。这会使无邻苯二甲酸酯但同时表征为更好的加工性能的、在 SP-LD 塑化剂和聚合物之间的新混合物、特别是包含塑化剂和 PVC 的新混合物是可获得的。

[0033] 而且，如上可见，尽管从 20 世纪 20 年代芳香酯的氢化的研究就在进行并且尽管针对使合成聚合物塑化所开发的很多可能性在第二次世界大战之后出现，但是在背景技术中仍然有相当多的兴趣：

[0034] - 在确定具有降低的毒性、优选地无邻苯二甲酸酯的塑化剂（或其混合物）的新的有益的技术应用时，这些应用需要相对于传统塑化剂可比的或改进的性能；

[0035] - 在提供用于芳香族羧酸的酯的氢化的新方法时，作为对已知氢化方法的替代方法或作为其改进方法，以便帮助提供具有降低的毒性的塑化剂并因此具有可以被用于以上引用的新申请的所述塑化剂的另外的来源；以及

[0036] - 在提供包含聚合物和具有降低的毒性、特别地无邻苯二甲酸酯的塑化剂的新的塑化的聚合物混合物时，其具有改进的适用性。

[0037] 因此，本发明的目的是解决在背景技术中观察到的问题。

[0038] 发明概述

[0039] 根据第一实施方案，本发明涉及一种用于芳香族二元羧酸和芳香族三元羧酸的酯的半连续催化液相氢化的方法，所述酯优选地选自邻苯二甲酸的二酯和 1,2,4-苯三羧酸的三酯，其中在以下条件下使装载至未添加稀释剂/溶剂的反应器中的所述酯氢化：在反应器的被包含于从 100℃至 200℃、优选地从 120℃至 190℃、更优选地从 130℃至 180℃、

还更优选地从 140℃ 至 170℃ 的范围内的内部温度下,通过将氢化气体连续供给至反应器中,将反应器内的氢化气体压力控制至低于 18 巴表压 (barg)、优选地等于或低于 15barg、更优选地被包含于从 9barg 至 15barg 的范围内的值,并且是在相对于装载至反应器中的芳香族羧酸的酯的量的按重量计 0.1-3%、优选地按重量计 0.3-1.5% 的负载型催化剂的存在下,所述负载型催化剂包含相对于催化剂的总重量的按重量计在 0.1% 和 10% 之间的由钕、铈、钇、镱、铟、铂、金或其混合物组成的组的活性金属并且任选地包含选自周期系的第 I-III 族的至少一种另外的金属,该另外的金属也以相对于催化剂的总量的按重量计至多 10% 存在,且以不超过活性金属的量存在。在所述方法中,催化剂优选地以悬浮体使用。所述方法优选地使用选自邻苯二甲酸与包含 1 个至 16 个碳原子的非环状的单官能的烷醇或其混合物的二酯的芳香族二元羧酸的酯。作为优选的替代方法,所述方法更优选地使用选自 1,2,4- 苯三羧酸与包含 1 个至 16 个碳原子的非环状的单官能的烷醇或其混合物的三酯的芳香族三元羧酸的酯。

[0040] 根据第二实施方案,本发明涉及新的聚合物组合物,其包含聚合物、优选地是 PVC (或 PVC 和另一种聚合物之间的混合物) 和塑化剂,所述塑化剂选自由 1,2,4- 环己烷羧酸与包含 1 个至 16 个碳原子、优选地 7 个至 11 个碳原子、更优选地 8 个至 10 个碳原子的非环状的单官能的烷醇或其混合物的三酯组成的组。例如,本发明涉及新的聚合物组合物,其包含聚合物、优选地是 PVC 或 PVC 与另一种聚合物的混合物,以及选自由以下组成的组的至少一种塑化剂: 1,2,4- 三-2- 乙基己基环己烷羧酸酯 (HTOTM)、1,2,4- 三-正 C7- 正 C9 环己烷羧酸酯 (HTM7-9)、1,2,4- 三-正 C8 环己烷羧酸酯 (HTM8)、1,2,4- 三-正 C8- 正 C10 环己烷羧酸酯 (HTM8-10)、1,2,4- 三-正 C9- 正 C11 环己烷羧酸酯 (HTM9-11)、1,2,4- 三-正 C9- 异 C9- 正 C11 环己烷羧酸酯 (HTM99-11) 以及 1,2,4- 三-异 C9 环己烷羧酸酯 (HTINTM)。

[0041] 根据第三实施方案,本发明涉及 1,2,4- 三烷基环己烷羧酸酯或其混合物的用途,优选地是 1,2,4- 三烷基环己烷羧酸与包含 1 个至 16 个碳原子的非环状的单官能的烷醇或其混合物的三酯的用途,所述用途是作为用于聚合物的塑化剂以便相对于偏苯三酸的相应的三酯或其混合物作为聚合物塑化剂的并入减少聚合物中的所述 1,2,4- 三烷基环己烷羧酸的三酯的并入时间。优选地,由本发明使用的 1,2,4- 三烷基环己烷羧酸酯或其混合物由 1,2,4- 环己烷羧酸与包含 1 个至 16 个碳原子、更优选地 7 至 11 个碳原子、还更优选地 8 个至 10 个碳原子的非环状的单官能的烷醇的三酯构成。并入时间包括例如所谓的干混制剂 (已吸收塑化剂的聚合物颗粒) 的干混时间,或干混制剂和塑料溶胶制剂 (聚合物和塑化剂的粘性糊剂) 的凝胶化时间或熔合时间。在根据第三实施方案的用途的领域中,对例如以下给予优选: 1,2,4- 三-C1 环己烷羧酸酯 (HTM1)、1,2,4- 三-C2 环己烷羧酸酯 (HTM2)、1,2,4- 三-异 C3 环己烷羧酸酯 (HTMI3)、1,2,4- 三-正 C4 环己烷羧酸酯 (HTM4)、1,2,4- 三-正 C4 环己烷羧酸酯 (HTMI4)、1,2,4- 三-2- 乙基己基环己烷羧酸酯 (HTOTM)、1,2,4- 三-正 C7- 正 C9 环己烷羧酸酯 (HTM7-9)、1,2,4- 三-正 C8 环己烷羧酸酯 (HTM8)、1,2,4- 三-异 C8 环己烷羧酸酯 (HTIOTM)、1,2,4- 三-正 C8- 正 C10 环己烷羧酸酯 (HTM8-10)、1,2,4- 三-正 C9 环己烷羧酸酯 (HTM9)、1,2,4- 三-正 C9- 正 C11 环己烷羧酸酯 (HTM9-11)、1,2,4- 三-正 C11 环己烷羧酸酯 (HTM11)、1,2,4- 三-正 C9- 异 C9- 正 C11 环己烷羧酸酯 (HTM99-11)、1,2,4- 三-异 C9 环己烷羧酸酯 (HTINTM) 以及 1,2,4- 三-正

C12 环己烷羧酸酯 (HTM12)。

[0042] 在上述物质中,对以下给予特别的优选:1,2,4-三-2-乙基己基环己烷羧酸酯 (HTOTM)、1,2,4-三-正 C7-正 C9 环己烷羧酸酯 (HTM7-9)、1,2,4-三-正 C8 环己烷羧酸酯 (HTM8)、1,2,4-三-正 C8-正 C10 环己烷羧酸酯 (HTM8-10)、1,2,4-三-正 C9-正 C11 环己烷羧酸酯 (HTM9-11)、1,2,4-三-正 C9-异 C9-正 C11 环己烷羧酸酯 (HTM99-11) 以及 1,2,4-三-异 C9 环己烷羧酸酯 (HTINTM)。

[0043] 仍然在根据本发明的第三实施方案的用途的范围内,1,2,4-三-2-乙基己基环己烷羧酸酯 (HTOTM) 是最优选的。

[0044] 优选地,相对于使用偏苯三酸的相应的三酯或其混合物作为聚合物、优选地是 PVC 或其与另一种聚合物的混合物的塑化剂,前面的用途引起干混时间的减少。优选地,在从 83°C 至 103°C 的范围的温度下用基于 100 份 PVC 的 50 份或 60 份的塑化剂所测量的干混时间的这种减少总计为至少 3%、更优选地至少 5%、以及还更优选地至少 7%。优选地,所述干混时间的减少借助于采用布拉本德塑性仪 (Brabender plastograph) (P600 单元) 的扭矩测量来建立。

[0045] 作为替代方案,相对于使用偏苯三酸的相应的三酯或其混合物作为聚合物、优选地是 PVC 或 PVC 与另一种聚合物的混合物的塑化剂,前面的用途优选地引起凝胶化时间或熔合时间的减少。优选地,相对于使用偏苯三酸的相应的三酯或其混合物,前面的用途引起在从 88°C 至 108°C 的范围的温度内用基于 100 份的 PVC 的 50 份的塑化剂所测量的凝胶化时间减少了至少 7%、更优选地至少 15%、还更优选地至少 30%。

[0046] 优选地,以上引用的凝胶化时间的减少借助于采用布拉本德塑性仪 (W-50 单元) 的扭矩测量来建立。

[0047] 作为替代方案,相对于使用偏苯三酸的相应的三酯或其混合物作为聚合物、优选地是 PVC 或其与另一种聚合物的混合物的塑化剂,前面的用途优选地引起溶解温度 (DIN 53408) 的降低。

[0048] 在如在本文所描述的本发明的第二实施方案和第三实施方案中,经历塑化的聚合物优选地为 PVC (或其混合物)、特别地是 S-PVC (或其混合物)。

[0049] 发明详述

[0050] 本发明的第一方面涉及一种用于芳香族羧酸的酯的氢化的新方法,该方法可以在被设计成用于中低压力的设备中以优异的产率并且在较短的时间内执行,因此节约了投资成本。更具体地,本发明的第一方面涉及一种用于芳香族二元羧酸和芳香族三元羧酸的酯半连续液相催化氢化的方法,所述酯优选地选自邻苯二酸二酯和 1,2,4-苯三羧酸的三酯,其中在以下条件下使装载至未添加稀释剂/溶剂的反应器中的所述酯氢化:在被包含于 100°C 和 200°C 之间、优选 120°C 至 190°C、更优选 130°C 至 180°C、还更优选地 140°C 至 170°C 的范围内的反应器的内部温度下,通过将氢化气体连续供给至反应器中,将反应器内的氢化气体的压力控制至低于 18 barg、优选地等于或低于 15 barg、更优选地在从 9 barg 至 15 barg 的范围内的值,并且在相对于装载至反应器中的芳香族羧酸的酯的量的按重量计 0.1-3%、优选地按重量计 0.3-1.5% 的负载型催化剂的存在下,所述负载型催化剂包含相对于催化剂的总重量的按重量计 0.1% 至 10% 的由钨、铈、钇、钕、铈、铈、铈、铈、铈、铈或其混合物组成的组的活性金属以及任选地包含选自周期系的第 I-III 族的至少一种另外的金属,该另

外的金属也以相对于催化剂的总量的按重量计至多 10% 存在, 且以不超过活性金属的量存在。

[0051] 如所提到的, 一般而言, 如在背景技术中已知的芳香酯的氢化的方法经常在具有根据底物和方法而不同的相对高或十分高的氢气压力 (在优选的模式中 50 巴至 200 巴) 和温度的半连续或连续的反应器中进行。氢化可以以本体发生或在溶剂 / 稀释剂的存在下发生。催化剂通常基于第 VIII 族的金属, 几乎总是负载于具有不同表面积和不同孔隙率的几种载体上。例如在 WO 99/32427 中描述了三羧酸酯的氢化, 并且该专利的实施例之一示出了使偏苯三酸三-2-乙基己基酯 (TOTM) 氢化成 1, 2, 4-环己烷三羧酸三-2-乙基己基酯 (HTOTM) 的结果。在另一个实施例, 提到了偏苯三酸 1, 2, 4-三 (线性) C6-C8 酯 (NHOTM 或 TM6-8)。在两个实例中, 使用了基于在 Al_2O_3 上的 0.05% Ru 的催化剂。对于更多的细节, 参考在以下示出的 WO 99/32427 的两个实施例总结表。

[0052]

实施例 编号	Ru/ Al_2O_3 g	底物		溶剂 类型	T ℃	P 巴	持续时间 h	转化率 %	产率 %
		类型	g						
12	53	TOTM	800	NO	100	200	20	95	94
13	10	TM6-8	150	NO	120	200	11	100	99.2

[0053] 根据本发明的方法以半连续模式进行。将要氢化的全部 (芳香族) 底物与催化剂一起装载至反应器中, 但不使用溶剂。催化剂是负载型的且包含相对于催化剂的总重量的按重量计 0.1% 至 10% 的由钌、铑、钯、钼、铱、铂及其混合物组成的组的活性金属。任选地, 在该催化剂中可以有至少一种另外的金属, 该另外的金属以相对于催化剂的总量的按重量计至多 10% 且不超过活性金属的量存在。将催化剂以相对于装载至反应器中的芳香族底物的量的按重量计 0.1-3%、优选地按重量计 0.3-1.5% 的量添加至反应器。然后任选地继续进行用惰性气体例如氮气使反应器惰性化, 并且接下来将内部温度升高至反应开始 T (至少 100℃、优选地 120℃、更优选地 130℃、还更优选地约 140℃)。在一些特别的优选实例中, 用于反应的开始所设定的内部温度为 150℃。此时, 开始氢气的连续供给, 随之氢气被芳香族底物消耗, 并伴随着环的饱和。随着反应动力慢下来, 未反应的氢气增加反应器内的压力直到达到在氢气供应线上的减压装置上最初设定的值 (优选地在低于 18barg; 优选地等于或低于 15barg; 更优选地在 7barg 和 15barg 之间、优选地在 5barg 和 19barg 之间的范围的值)。一旦达到在减压装置上设定的作为达到的转化程度的函数的 P, 则任选地通过逐渐地升高温度至 150-200℃、优选地 150-170℃、更优选地 160-170℃ 的最大 T_s 来完成转化。换言之, 在氢化反应期间控制氢化气体的供给, 使得反应器内的压力随着转化率的增加而增大, 并且氢化气体供给继续直到在被优选地包含于 150℃ 和 170℃ 之间的范围的内部温度下反应器内的内部压力达到被优选地包含于 9barg 和 15barg 之间的范围的值。当持续可以在 0.25h 和 1h 之间变化的时间间隔无氢气消耗发生时终止反应, 之后使反应混合物经历已形成的氢化的酯的分离。优选地, 在反应器内提供搅拌并且该搅拌可以由促进反应器内的氢气再循环的搅拌器来供应。在反应结束时, 实际上催化剂可以被再循环并被再利用, 以降低其比耗量。而且, 向再循环的催化剂添加少量的新制催化剂以改进其活性和选择

性是可能的（任选的）。

[0054] 优选地，根据本发明的用于催化氢化的方法使用选自邻苯二甲酸与具有包含 1 个至 16 个碳原子的非环状的单官能的烷醇或其混合物的二酯的芳香族二元羧酸的酯作为初始底物。

[0055] 更优选地，根据本发明的用于催化氢化的方法使用选自 1, 2, 4- 苯三羧酸与包含 1 个至 16 个碳原子的非环状的单官能的烷醇或其混合物的三酯的芳香族三元羧酸的酯。

[0056] 在以上引用的两种实例中 - 其中第二个是优选的实例 - 非环状的单官能的烷醇优选地选自由以下组成的组：甲醇、乙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇、叔丁醇、正己醇、2- 乙基己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇、异壬醇、正癸醇、异癸醇、正十一烷醇以及正十二烷醇或其混合物；优选地选自由以下组成的组：2- 乙基己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇、异壬醇、正癸醇、异癸醇、正十一烷醇以及正十二烷醇；更优选地是 2- 乙基己醇。

[0057] 作为对以上引用的具体烷醇的替代物，非环状的单官能的烷醇包含 7-12 个碳原子、优选 8-11 个、还更优选 8-10 个碳原子。

[0058] 对于以上引用的催化剂的适当载体为通常地被使用并描述成用于氢化反应的所有载体并且因此例如由炭、碳化硅、氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、氧化镁、氧化锌或其混合物构成。对这样的催化剂给予特别优选，该催化剂包含在炭或氧化铝的载体上的选自 Ru、Rh 或 Pd 或其混合物的活性金属，由于其可普遍商购得到。

[0059] 更特别地，能够使用例如在氧化铝或炭上的 Pd 和 / 或在炭上的 Ru 和 / 或在炭上的 Rh。优选地，活性金属以相对于催化剂的总重量的按重量计 1.5% 和 7.0% 之间的量存在。优选地，表面积（BET 方法）被包含在 100m²/g 和 350m²/g 之间，孔的体积在 0.3cc/g 和 0.9cc/g 之间并且平均孔径在 20 Å 和 250 Å 之间。

[0060] 已发现，在任何情况下，根据本发明的方法基本上不取决于所采用的氢化催化剂的精确类型，只要催化剂匹配本文给出的说明。根据本发明的方法事实上允许在很短的时间内获得 98% 或更多（优选地 99% 或更多）的转化率，和 97% 或更多（优选地 99mol% 或更多）的摩尔产率。

[0061] 而且，在根据本发明的方法中，特别地优选的是，氢化气体包括惰性化气体，该惰性化气体以对应于在反应器中检测到的总压力的高至 20%、优选地高至 5% 的贡献的分压而对反应器中的压力有贡献。氮气（其是优选的）、稀有气体或其混合物可以被用作惰性化气体。

[0062] 如在实施例 1-17 中可看到的，由本申请的发明人开发的方法允许利用广泛范围的催化剂相对于几种和许多邻苯二甲酸二酯、但特别地是偏苯三酸三酯的背景技术低得多的压力下（低于 18barg、优选地至少 7barg、更优选地至少 8barg、还更优选地至少 9barg）获得反应。

[0063] 本发明的第二方面涉及例如通过以上引用的方法可得到的 / 得到的氢化的 1, 2, 4- 三偏苯三酸酯，即三烷基环己烷羧酸酯，其在 PVC 中作为塑化剂以相对于相应的偏苯三酸酯改进加工特性的用途。本发明的进一步的方面涉及以改进的且扩大的工业适用性为特征的新的聚合物组合物，包含 PVC 和由 1, 2, 4- 三烷基环己烷羧酸酯构成的塑化剂。

[0064] 众所周知，通常来说，塑化剂为添加至某些聚合物的有机化合物（大部分地为酯类），主要地但不必然地是热塑性塑化剂，以改进它们的加工性能并给予其挠曲性和柔软性

的特征。这些特征的获得被归因于以下事实：通常地通过使聚合物和塑化剂的混合物经历相对高的温度，发生不可逆的物理过程，在这期间塑化剂的分子渗入聚合物的链之间。在这个过程中，聚合物的链是相互间隔的，并且以此方式在分子间聚合物-聚合物吸引力具有相当大的降低，这导致了所述聚合物的链的更大的迁移率。在冷却至环境温度后，这种影响可以用聚合物的刚性的明显降低来宏观地检测。除这种主要的特征之外，一些塑化剂可以给予成品在应用中有相当大的兴趣的其它性能，诸如例如弹性的、改进的耐低温性的、耐大气性的试剂等。

[0065] 塑化剂分子渗入聚合物的链之间的方法实际上对加工性能是决定性的并且可以根据 DIN 53408 方法通过几种物理现象诸如干混时间、凝胶化时间或熔合时间、以及溶解温度来研究。

[0066] 塑化剂与大量的聚合物是相容的并且因此是可用的，聚合物特别是乙烯基聚合物，诸如例如聚氯乙烯 (PVC) 和聚醋酸乙烯酯 (PVA)、纤维素聚合物诸如例如纤维素乙酸酯 (CA)、丙烯酸树脂；弹性体诸如例如丁腈橡胶 (NBR) 和氢化丁腈橡胶 (HNBR)；聚氨酯及其它。

[0067] 用于制备塑化的聚合物的技术需要适当混合聚合物和塑化剂。这些混合物为两种主要的物理形式：干混料，该干混料为粉末，其中 PVC 已吸收了塑化剂和糊剂或塑料溶胶，该干混料是由塑化剂中的 PVC 的悬浮体构成的或多或少的粘性液体。通常地，干混料在挤出机中加工，由于干混料生产的塑化的聚合物的颗粒可以用于应用诸如用于电缆的鞘、管、可延伸的膜等中。通常地，塑料溶胶通过在几种载体上展开来加工，以便生产合成皮革、铺路材料、墙纸、绝缘胶带、垫圈等。由塑化的聚合物制成的物品的基本技术问题是在使用的条件下塑化剂随着时间的持久性。由于塑化剂并非通过化学键的方式与聚合物结合，而是事实上经历从物品中释放，因此导致迁移现象。迁移的程度或多或少很大地取决于诸如塑化剂的分子量、其挥发性、温度、辐照度、萃取溶剂的存在等的参数。在使用的条件下，以良好的持久性程度即低的迁移率为特征的塑化剂通常地被认为是具有良好性能的塑化剂。

[0068] 迄今为止，当前使用最多的塑化剂是如已述的邻苯二甲酸的酯，诸如邻苯二甲酸二-2-乙基己基酯 (DEHP)、邻苯二甲酸二-异壬基酯 (DINP) 和邻苯二甲酸二-异癸基酯 (DIDP)。由于关注一些邻苯二甲酸酯的毒理学特性以及特别涉及用于被认为敏感性的领域（医学物品、用于与食物接触的包装、针对儿童的玩具和物品）的塑化 PVC 物品的生产，近年来塑化剂生产商已商业上提出几种替代产品，诸如例如柠檬酸酯、二苯甲酸酯、对苯二甲酸酯、乙酰化甘油酯，但是这些替代产品仅很少地具有能够与邻苯二甲酸酯的性能相比的性能，并且在大多情况下以降低的持久性程度为特征。

[0069] 遵循的另一条路径是使邻苯二甲酸酯氢化以产生相应的饱和产物。利用氢化反应获得的产物的特征在于分子量与相应的邻苯二甲酸酯分子量很相似，并且因此从在聚合物中的持久性的角度来看，其一般与邻苯二甲酸酯的性能无大的不同。但是，如以上针对环己烷 1,2-二羧酸二-异壬基酯 (HDINP) 已经讨论的，在 PVC 中的应用中，氢化折损加工性能，并且饱和产物因此表现出降低的塑化效率，这均是相对于传统的参考塑化剂 (DEHP) 及其直接的“同系物” (DINP) 两者而言。

[0070] 而对于由偏苯三酸酯构成的塑化剂，应注意，其基本上无邻苯二甲酸酯并且因此不受制于相应的限制，并且此外以极低的迁移率为特征（这事实上准予其作为 SP-LD 类的

塑化剂),并且因为这些原因,相信其相对于经典的邻苯二甲酸酯引起暴露于最终消费者的降低的风险。但是,偏苯三酸酯与聚合物、特别是 PVC 相比 DEHP 或 DIN 是较不可行的。

[0071] 出乎意料地,在导向本发明的研究期间,发现与用 1,2-二烷基环己烷羧酸酯观察到的不同,1,2,4-三烷基环己烷羧酸酯反而在 PVC 中具有比相应的芳香物(偏苯三酸酯)更好的加工性能并且具有更高的塑化效率。

[0072] 在该研究中,使通过本发明中描述的氢化方法获得的饱和酯作为聚氯乙烯(悬浮体 PVC 或 S-PVC)的塑化剂进行评估。

[0073] 以下是评估的特征:

[0074] - 在 83°C、93°C 和 103°C 下的吸收时间(干混时间)

[0075] - 在 88°C、98°C、108°C 下的凝胶化时间(或熔合时间)

[0076] - 根据 DIN 53408 的溶解温度

[0077] - 效率(肖氏 A 级硬度)

[0078] - 冷挠曲性(克拉什-伯格测试)

[0079] - 机械特性

[0080] - 挥发性

[0081] - 溶剂中的耐萃取性(在水、肥皂水、橄榄油、矿物油中的释放)

[0082] - 在高湿度条件下的相容性(热带测试)

[0083] 在各实施例中详述了所使用的制剂及测试的结果。

[0084] 优选地通过本发明中描述的方法生产的 1,2,4-三烷基环己烷羧酸酯作为 PVC 塑化剂的评估产生以下结论:

[0085] 1) 所有的 1,2,4-三烷基环己烷羧酸酯在 PVC 中具有比相应的芳香族“同系物”更好的加工性能,如通过在凝胶化时间上、在干混时间上的减少以及在溶解温度上的降低所指明的。

[0086] 在从 88°C 至 108°C 范围的温度下用基于 100 份的 S-PVC 的 50 份塑化剂相对于利用相应的偏苯三酸酯或其混合物所测量的凝胶化时间的减少总计为至少 7%、优选地至少 15%、更优选地至少 30%。以上引用的在凝胶化时间上的减少优选地借助于采用布拉班德塑性仪(W-50 单元)的扭矩测量来检测。如在现有文献(例如 Handbook of Plasticizers(塑化剂手册)(2004),205)中所描述的,凝胶化时间(或熔合时间)被认为是塑化剂的相容性的测量(相容性随着凝胶化时间减少而增加)。

[0087] 在从 83°C 至 103°C 的范围的温度下用基于 100 份 PVC 的 50 份或 60 份塑化剂相对于利用相应的偏苯三酸酯或其混合物所测量的干混时间的减少总计为至少 5%、优选地 7%。干混时间的所述减少优选地借助于采用布拉班德塑性仪(P600 单元)的扭矩测量来检测。测试中的所述温度范围(83°C -103°C)被认为是实际生产条件的代表,如在现有文献(Encyclopedia of PVC(PVC 百科全书),第二版(1988),卷 2,153)中所描述的。

[0088] 通过 DIN 53408 方法来测定溶解温度的降低。

[0089] 2) 所有的 1,2,4-三烷基环己烷羧酸酯都具有比相应的芳香族“同系物”更高的效率,如由硬度降低所指明的。

[0090] 3) 所有的 1,2,4-三烷基环己烷羧酸酯都具有相同量级的挥发性,仅比相应的芳香族“同系物”略大。

[0091] 具有相对较低分子量的 1, 2, 4- 三烷基环己烷羧酸酯 (HTOTM) 类的挥发性在任何情况下都保持是通常应用的二羧酸酯 (例如 DEHP) 和最近引进的替代性氢化产物 (环己烷 1, 2 二羧酸二 - 异壬基酯) 的挥发性的 1/10。

[0092] 4) 所有的 1, 2, 4- 三烷基环己烷羧酸酯具有与相应的芳香物完全地可比的溶剂中的耐萃取性和耐湿度性。

[0093] 5) 用 1, 2, 4- 三烷基环己烷羧酸酯塑化的材料的机械特性与用相应的芳香物塑化的材料的机械性能是完全可比的。

[0094] 总而言之, 已发现, 芳香族多羧酸酯的氢化以可预见的方式不影响获得的分子作为广泛消耗的聚合物诸如例如 PVC 的塑化剂的性能。例如, 在邻苯二甲酸的情况下, 氢化的酯的加工性能相对于相应的芳香酯的加工性能是降低的。

[0095] 出乎意料地, 由本申请的发明人进行的研究指出, 偏苯三酸酯的氢化反而允许制备用于 PVC 的塑化剂, 其特征不仅在于良好的相容性还在于改进的加工性能 (与“同系物”芳香族塑化剂相比) 和在 PVC 中良好的持久性。特别地在大规模生产中, 较好的加工性能导致在生产上的速率增大并且因此效率增大。总之, 1, 2, 4- 三烷基环己烷羧酸酯的意料外的新特性扩展了工业实用性, 使其应用在其芳香族“同系物”传统上保留的 SP-LD 型的经典应用之外也是感兴趣的。

[0096] 根据进一步的实施方案, 本发明因此提供了新的聚合物组合物, 其优选地包含 PVC、更优选地包含 S-PVC 以及选自由 1, 2, 4- 三烷基环己烷羧酸酯组成的组的塑化剂, 其中参与形成酯基的非环状的单官能的烷醇选自包含 1 个至 16 个碳原子的烷醇或其混合物。优选地, 这是新的聚合物组合物, 其包含: 聚合物、优选地是 PVC 或 PVC 与另一种聚合物的混合物、更优选地是 S-PVC 或 S-PVC 与另一种聚合物的混合物, 以及选自由以下组成的组的至少一种塑化剂: 1, 2, 4- 三 - C1 环己烷羧酸酯 (HTM1)、1, 2, 4- 三 - C2 环己烷羧酸酯 (HTM2)、1, 2, 4- 三 - 异 C3 环己烷羧酸酯 (HTMI3)、1, 2, 4- 三 - 正 C4 环己烷羧酸酯 (HTM4)、1, 2, 4- 三 - 正 C4 环己烷羧酸酯 (HTMI4)、1, 2, 4- 三 - 2- 乙基己基环己烷羧酸酯 (HTOTM)、1, 2, 4- 三 - 正 C7- 正 C9 环己烷羧酸酯 (HTM7-9)、1, 2, 4- 三 - 正 C8 环己烷羧酸酯 (HTM8)、1, 2, 4- 三 - 异 C8 环己烷羧酸酯 (HTIOTM)、1, 2, 4- 三 - 正 C8- 正 C10 环己烷羧酸酯 (HTM8-10)、1, 2, 4- 三 - 正 C9 环己烷羧酸酯 (HTM9)、1, 2, 4- 三 - 正 C9- 正 C11 环己烷羧酸酯 (HTM9-11)、1, 2, 4- 三 - 正 C11 环己烷羧酸酯 (HTM11)、1, 2, 4- 三 - 正 C9- 异 C9- 正 C11 环己烷羧酸酯 (HTM99-11)、1, 2, 4- 三 - 异 C9 环己烷羧酸酯 (HTINTM) 以及 1, 2, 4- 三 - 正 C12 环己烷羧酸酯 (HTM12)。优选地, 塑化剂选自由以下组成的组: 1, 2, 4- 三 - 2- 乙基己基环己烷羧酸酯 (HTOTM)、1, 2, 4- 三 - 正 C7- 正 C9 环己烷羧酸酯 (HTM7-9)、1, 2, 4- 三 - 正 C8- 正 C10 环己烷羧酸酯 (HTM8-10)、1, 2, 4- 三 - 正 C9- 正 C11 环己烷羧酸酯 (HTM9-11)、1, 2, 4- 三 - 正 C9- 异 C9- 正 C11 环己烷羧酸酯 (HTM99-11) 以及 1, 2, 4- 三 - 异 C9 环己烷羧酸酯 (HTINTM)。根据本发明的新的聚合物组合物可以用于获得物品, 该物品包括优选地用于电缆的绝缘体、胶带、用于汽车内饰以及其它应用的合成皮革、可伸展的膜、医疗物品、玩具以及其他物品。本发明因此提供了由本文所描述的新的聚合物组合物获得的物品。

[0097] 以例证的方式呈现以下实施例并且不意图限制由权利要求界定的保护范围。

实施例

[0098] 实施例 1

[0099] 在环境温度和压力下,将 1200g 的 TOTM 和相对于待氢化的底物的 0.5% w 的商用催化剂 Chimet D4649(按重量计 5% Pd/氧化铝)装载至 2000-ml 反应器中。

[0100] 在环境压力下进行装载并用氮气惰化之后,在通过利用帮助反应器内的氢气再循环的合适搅拌器下方的气门供给氢气来开始反应之前,将 T 升高至 150℃,之后将氢线上的减压装置(P reduction unit)调节至 15barg 并且将初始流速调节至 50Nlt/h。在检验持续 0.25-0.5 小时不存在氢气消耗之后,结束反应,中断氢气的供给,共计 5.5 小时,此后使催化剂从产物适当地分离以在进一步的合成中方便地照原样再利用,从而降低了其比耗量。相对于装载的 TOTM,如此进行的反应导致 99.6% 的 1,2,4-三-2-乙基己基环己烷羧酸酯(HTOTM)的平均摩尔产率和 99.8% 的平均转化率。

[0101] 实施例 2

[0102] 进行如实施例 1 中的 HTOTM 的合成,但是通过在无水基底上装载基于装载的 TOTM 计算的 1.0% w 的商用催化剂 Engelhard 8016(在 C 上 5% w 的 Rh),氢气流速为 33Nlt/h。在共计 6 小时的反应后,相对于装载的 TOTM,得到 99.9% 的 HTOTM 的摩尔产率和大于 99.9% 的转化率。

[0103] 实施例 3

[0104] 进行如实施例 2 中的 HTOTM 的合成,但是通过装载商用催化剂 Engelhard 9017(在 C 上 5% w 的 Ru),并且 2.5h 后,将反应温度逐渐地升高至 170℃。反应开始后 6h,观察到无氢气消耗;再一小时之后,即,操作共计 7h 后,停止反应,相对于装载的 TOTM,获得 99.5% 的 HTOTM 的摩尔产率和 99.9% 的转化率。

[0105] 实施例 4

[0106] 将 180g 的 TOTM、基于装载的 TOTM 计算的在无水基底上的 1.0% w 的商用催化剂 Chimet U0706(在 C 上 5% 的 Ru)装载至 300-ml 反应器中并进行如实施例 1 中的合成,但是使用 7.5Nlt/h 的初始氢气流速,并且在 2h 之后将 T 逐渐地升高至 170℃。总计 5.5 小时之后,结束反应,中断氢气的供给,之后保持温度在 170℃持续 0.25-0.5h 而无氢气消耗。相对于装载的偏苯三酸酯,如此进行的反应具有 99.4% 的 HTOTM 的摩尔产率和 99.9% 的转化率。

[0107] 实施例 5

[0108] 进行如实施例 3 中的 HTOTM 的合成,但是通过在无水基底上装载基于装载的 TOTM 计算的 1.0% w 的商用催化剂 Chimet D1175 和 BASF5011 RW ESCAT 111(二者均为在 C 上的 5% w 的 Pd)的 50/50p 混合物,氢气流速为 50Nlt/h。在 150℃下 2.5h 后,将温度逐渐地升高至 170℃,持续 2 小时。在无氢气消耗一小时后,即总计操作 5.5 小时后,停止反应,相对于装载的 TOTM,获得 99.6% 的 HTOTM 的摩尔产率和 99.8% 的转化率。

[0109] 实施例 6

[0110] 进行如实施例 1 中的合成,但是通过装载偏苯三酸 1,2,4-正 C8 正 C10 三烷基酯(TM8-10)和基于装载的 TM8-10 计算的 1.0% w 的商用催化剂 Chimet D4649(按重量计 5% 的 Pd/氧化铝)。在总计 4h 的操作后,停止反应,相对于装载的偏苯三酸酯,获得 99.3% 的环己烷碳酸 1,2,4-正 C8 正 C10 三烷基酯(HTM8-10)的摩尔产率和 99.6% 的转化率。

[0111] 实施例 7

[0112] 如在实施例 6 中的,使实施例 6 中所使用的催化剂从产物适当地分离以在随后的合成中便利地照原样再利用,但是通过将偏苯三酸 1, 2, 4- 三 - 正辛基酯 (TM8) 装载至反应器中。在总计 4h 的操作后,停止反应,相对于装载的偏苯三酸酯,获得 99.6% 的 1, 2, 4- 三辛基环己烷羧酸酯 (HTM8) 的摩尔产率和 99.9% 的转化率。

[0113] 实施例 8

[0114] 将 180g 的偏苯三酸 1, 2, 4- 三 - 正 C7- 正 C9 酯 (TM7-9) 装载至 300-ml 反应器中并进行如实施例 1 中的合成,但是通过使用 7.5Nlt/h 的氢气初始流速,并且,在 4h 后,将 T 逐渐地升高至 160℃。在总计 5.5h 后停止反应,其中的最后 0.25-0.5h 无氢气消耗,相对于装载的偏苯三酸酯,获得 99.6% 的 1, 2, 4- 三 - 正 C7- 正 C9 环己烷羧酸酯 (HTM7-9) 的摩尔产率和 99.7% 的转化率。

[0115] 实施例 9

[0116] 进行如实施例 1 中的合成,但是通过装载偏苯三酸 1, 2, 4- 三 - 正丁基酯 (TM4)、基于装载的 TM4 计算的 1% 的商用催化剂 Chimet D4649、利用 100Nlt/h 的初始流速并且在操作的 2.5h 后将 T 逐渐地升高至 160℃;在总计 3.5h 后终止反应,其中的最后 0.25-0.5h 无氢气消耗,相对于装载的偏苯三酸酯,获得 99.8% 的 1, 2, 4- 三丁基环己烷羧酸酯 (HTM4) 的摩尔产率和大于 99.9% 的转化率。

[0117] 实施例 10

[0118] 将在实施例 9 中使用的催化剂方便地从获得的产物分离以在随后的合成中便利地照原样再利用(如在实施例 9 中,但是装载偏苯三酸 1, 2, 4- 三 - 异 C9 酯 (TINTM) 并且具有 50Nlt/h 的氢气流速)。在从反应开始总计 4h 后终止反应,相对于装载的偏苯三酸酯,获得 99.3% 的 1, 2, 4- 三 - 异 C9 环己烷羧酸酯 (HTINTM) 的摩尔产率和 99.5% 的转化率。

[0119] 实施例 11

[0120] 进行如实施例 1 的合成,但是通过装载偏苯三酸 1, 2, 4- 三 - 正 C9 酯 (TM9) 并且在操作 2.5h 后将 T 逐渐地升高至 160℃;在总计 4h 后停止反应。将便利地从产物分离的催化剂在 5 次随后的合成中照原样便利地再利用,大幅地降低其比耗量并指明被进一步再循环的可能性。相对于装载的偏苯三酸酯,如此进行测试导致 99.7% 的 1, 2, 4- 三 - 正 C9 环己烷羧酸酯 (HTM9) 的平均摩尔产率和 99.8% 的平均转化率。

[0121] 实施例 12

[0122] 进行如实施例 11 中的合成,但是通过装载偏苯三酸 1, 2, 4- 三 - 正 C9- 正 C11 酯 (TM9-11);在总计操作 4h 后停止反应。将从产物便利地分离的催化剂在 4 次随后的合成中便利地照原样再利用,大幅地降低其比耗量并指明被进一步再循环的可能性。相对于装载的偏苯三酸酯,如此进行的测试导致 99.8% 的 1, 2, 4- 三 - 正 C9- 正 C11 环己烷羧酸酯 (HTM9-11) 的平均摩尔产率和大于 99.9% 的平均转化率。

[0123] 实施例 13

[0124] 进行如实施例 11 中的合成,但是通过装载偏苯三酸 1, 2, 4- 三 - 正 C9- 异 C9- 正 C11 酯 (TM9-911) 并且在操作 1.5h 后将 T 逐渐地升高至 170℃;在总计操作 4.5h 后终止反应。将从产物便利地分离的催化剂在 2 次随后的合成中便利地照原样再利用,大幅地降低了其比耗量并指明被进一步再循环的可能性。相对于装载的偏苯三酸酯,如此进行的测试导致 99.4% 的 1, 2, 4- 三 - 正 C9- 异 C9- 正 C11 环己烷羧酸酯 (HTM9-911) 的平均摩尔产率

和 99.5% 的平均转化率。

[0125] 实施例 14

[0126] 进行如实施例 9 中的合成,但是通过装载偏苯三酸 1,2,4-三甲基酯(TM1);在从反应开始总计 5h 后终止反应。将从产物便利地分离的催化剂在 2 次随后的合成中照这样便利地照原样再利用,显著地降低了其比耗量并指明使其进一步再循环的可能性。相对于装载的偏苯三酸酯,如此进行的测试导致 99.5% 的 1,2,4-三甲基环己烷羧酸酯(HTM1)的平均摩尔产率和 99.6% 的平均转化率。

[0127] 实施例 15

[0128] 进行如实施例 1 中的一系列的氢化,但是通过装载 DEHP 并且在反应的最后 0.5-1.0h 将 T 升高至 160℃,并在无氢气消耗的 0.25-0.5h 之后终止氢气的供给。将从产物便利地分离的催化剂在 12 次随后的合成中便利地照原样再利用,大幅地降低了其比耗量并指明使其进一步再循环的可能性。

[0129] 相对于装载的 DEHP,如此进行的测试导致在总共操作的 4.5-5h 内 99.93% 的平均转化率和 99.91% 的二-2-乙基己基环己烷羧酸酯(HDEHP)的平均摩尔产率。

[0130] 实施例 16-17

[0131] 进行如实施例 15 中的 2 系列的氢化,但是通过将 C9-C11 烷醇的混合物的邻苯二甲酸二-异壬基酯(DINP)和邻苯二甲酸二烷基酯(DIPLAST L9-11™)分别地装载至反应器中。将从产物便利地分离的催化剂在随后的合成中便利地再利用,显著地降低了其比耗量并且指明使其进一步再循环的可能性,超过在这些实施例中进行的再循环的数目。

[0132] 在下表中列出了获得的转化率、产率、再循环和总反应次数。

[0133]

实施例(编号)	芳香物	总的运行 T(h)	催化剂再循环(数目)	转化率	1,2-二烷基环己烷羧酸酯的产率(%摩尔)
16	DINP	4.5	≥10	>99.9	99.8
17	L9-11	6	≥10	99.7	99.5

[0134] 实施例 18

[0135] 制备了塑化剂和悬浮级 PVC(S-PVC) 的以下组合物(按重量份表示):

[0136] 制剂 1

[0137]

PVC K70 100

塑化剂 50

[0138]

Ba/Zn 稳定剂 1.2

硬脂酸 0.3

[0139] 制剂 2

[0140]

PVC K70	100
塑化剂	60
Ba/Zn稳定剂	1.2
硬脂酸	0.3

[0141] 利用以上引用的组合物,进行其的定向流变学评估,目的在于建立所考虑的塑化剂的相容性和加工性能的量表。具体地,进行以下测试:

[0142] - 在 83℃、93℃和 103℃下的吸收时间(干湿时间),借助于采用布拉本德塑性仪(P600 单元)的扭矩测量。

[0143] - 在 88℃、98℃、108℃下的凝胶化时间(或熔合时间),借助于采用布拉本德塑性仪(W-50 单元)的扭矩测量。

[0144] 在下表中给出了这些测试的结果

[0145]

测试	DEHP	DINP	HDINP
干湿时间 83℃*	2'46"	3'14"	4'02"
干湿时间 93℃*	1'30"	1'46"	2'24"
干湿时间 103℃**	1'24"	1'28"	2'08"
熔合时间 88℃*	5'14"	7'44"	34'06"
熔合时间 98℃*	4'10"	5'30"	18'26"
熔合时间 108℃*	2'44"	3'28"	9'36"

[0146] * 制剂 1

[0147] ** 制剂 2

[0148]

测试	TM4	HT M4	TOT M	HTO TM	TM 8	HT M8	TINT M	HTI NTM	TM 8-10	HT M 8-10	TM 99-1 1	HT M 99-1 1
干混时间 83°C*	1'34 "	1'16 "	4'48"	4'08"	4'20"	3'52 "	6'12"	5'18"	6'42"	5'24"	9'32 "	7'46 "
干混时间 93°C*	1'00 "	42" "	2'46 "	2'34"	2'44"	2'20 "	3'38"	2'36"	4'08"	2'58"	5'10 "	4'28 "
干混时间 103°C**	NV(1)	NV(1)	2'22 "	2'10"	2'32"	2'00 "	3'32"	2'28"	3'36"	2'44"	4'46 "	4'18 "
熔合时间 88°C*	2'35 "	2'08 "	9'54"	6'50"	18'56 "	8'26 "	29'24 "	17'40 "	51'50 "	17'02 "	NV(2)	41'1 6"
熔合时间 98°C*	1'42 "	1'24 "	6'04"	4'06"	9'18"	6'28 "	20'10 "	10'24 "	35'38 "	11'20 "	NV(2)	23'1 6"
熔合时间 108°C*	1'19 "	1'06 "	3'46"	2'36"	6'04"	3'12 "	10'30 "	5'44"	17'20 "	7'14"	41'3 0"	16'3 8"

[0149] * 制剂 1

[0150] ** 制剂 2

[0151] NV(1) = 无法评估 (在该温度下凝胶化过程发生并且这使其不能测定干混过程)

[0152] NV(2) = 无法评估 (60 分钟后, 凝胶化过程未开始)

[0153] 仅利用制剂 1, 进一步进行以下测试:

[0154] - 效率 (肖氏 A 级硬度)

[0155] - 冷挠曲性 (克拉什 & 伯格测试)

[0156] - 机械特性

[0157] - 挥发性

[0158] - 在溶剂中的耐萃取性 (在水、肥皂水、橄榄油、矿物油中的释放)

[0159] - 在高湿度条件下的相容性 (热带测试)

[0160] 在下表中显示了结果:

[0161]

在 S-PVC 中的评估

	DEHP	HDIN	TOT	HTOT	TINT	HTIN	TM	HTM
		P	M	M	M	TM	8-10	8-10
肖氏 A 级硬度 15 秒 (ISO 868)	80	86	89	86.5	90.5	88.5	91	89
克拉什&伯格℃(ISO/R 458)	-25	-29	-16.5	-14	-24	-18	-31.5	-28
挥发性-质量损失%在 100℃下 7 天(ISO 176)	-12.3	-10.6	-0.5	-0.88	-0.43	-0.53	-0.57	-0.69
释放(在 70℃下 48 小时后)1 mm (ISO 175)								
100 %脱矿的 H ₂ O								
重量损失%	-	-	-0.06	-0.12	-0.09	-0.09	-0.1	-0.1
1 %肥皂 H ₂ O								
重量损失%	-	-	+0.08	-0.17	+0.11	+0.11	+0.12	+0.08
橄榄油								
重量损失%	-	-	-2.87	-3.14	-8.68	-6.69	-14.1	-11.49
4								
矿物油								
重量损失%	-	-	-2.32	-2.57	-3.13	-3.12	-6.28	-5.43
80℃热带测试								
4 周后**	-	-	干	干	干	干	干	干

[0162] * 制剂 1

[0163] (** 干=在 80℃下在 100%湿度条件下 4 周后无渗出物)

[0164] 实施例 19

[0165] 制备以下组合物(按重量份表示)并且可以被认为适合用于生产电缆的绝缘体:

[0166]

S-PVC K70	100
塑化剂*	47
稳定化的Ca/Zn	8
CaCO ₃	15
Ca硬脂酸型E	0.5

[0167] *此外还包含按重量计0.3%的抗氧化的季戊四醇四(3-(3,5-二-叔丁基1-4-羟基苯基)丙酸酯)(CAS号6683-19-8)。

[0168] 以上提到的组合物用于进行以下测试：

[0169] - 在83°C下的吸收时间(干混时间),借助于采用布拉本德塑性仪(P600单元)的扭矩测量。

[0170] - 效率(肖氏D级硬度)

[0171] - 冷挠曲性(克拉什 & 伯格测试)

[0172] - 机械特性

[0173]

	TOTM	HTOTM	TINTM	HTINTM	TM8-10	HTM8-10
干混时间 83°C	3'32"	3'14"	4'32"	4'02"	4'44"	4'04"
肖氏 D 级硬度 15 秒	44	42.5	47	44.5	45.5	42.5
克拉什 & 伯格测试	-13	-9.5	-17	-14	-24	-21
(ISO/R 458)						

机械特性(1 mm 厚度)						
抗张强度 MPa	22.9	22.6	21.8	21.7	21.2	20.5
断裂伸长率%	287	280	284	280	291	275
100 %模量 MPa	14.9	14.5	14.4	14.2	13.4	13.2

[0174] 实施例 20

[0175] 进行溶解温度测试(根据 DIN53408)并且在以下表中显示了其结果：

[0176]

溶解温度(根据 DIN 53408)													
	DE HP	DI NP	HDI NP	TO TM	HT OT M	TM 8	HT M8	TI NT M	HTI NTM	TM 8-10	HT M8 -10	TM 9-911	HTM 9-911
检测的 T℃	120	128	149	140	137	145	137	148	146	154	151	159	156

[0177] 通过引用将意大利专利号 MI2012A001641 中的公开内容并入本文,本申请要求来自该公开内容的优先权。