



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102701978 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 03

(21) 申请号 201210098051. 3

(22) 申请日 2006. 11. 22

(30) 优先权数据

60/739, 022 2005. 11. 22 US

(62) 分案原申请数据

200680049098. 3 2006. 11. 22

(71) 申请人 塞格提斯有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 谢尔盖·谢利福诺夫

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 蔡胜有 吴鹏章

(51) Int. Cl.

C07C 69/716 (2006. 01)

C07D 307/16 (2006. 01)

C07D 307/20 (2006. 01)

C07D 307/24 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 7 页

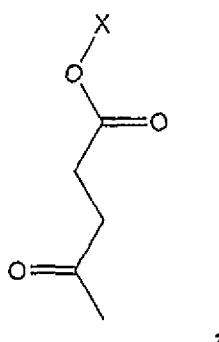
(54) 发明名称

乙酰丙酸衍生物与环氧化脂肪酸酯的加合物
及其用途

(57) 摘要

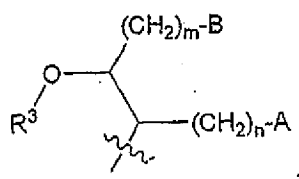
本发明涉及制备由乙酰丙酸酯和环氧化的不饱和脂肪酸酯的反应所得到的化合物的方法。所述化合物可用作多种聚合物的可再生的基于生物质的增塑剂。还公开了在乙酰丙酸的烷基酯与源自植物油的环氧化的不饱和脂肪酸酯之间的反应中形成的单缩酮加合物、双缩酮加合物和三缩酮加合物。

1. 一种具有下式的化合物：



其中：

X 是



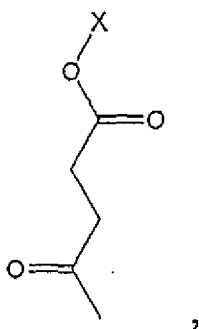
其中：

R^3 是直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基烷基；

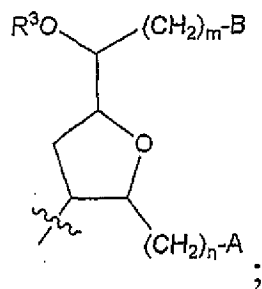
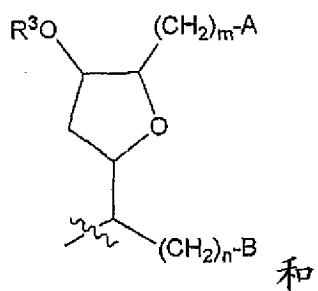
A 或 B 之一为氢且另一个为酯化的羧基；和

m 和 n 独立地为 0 ~ 20 的整数，其中 m+n 的和为 8 ~ 21。

2. 一种具有下式的化合物：



其中 X 选自以下的式：



其中：

R^3 是直链或支链的 C_1-C_{10} 烷基或烷氧基烷基；

A 或 B 之一为氢且另一个为酯化的羧基；和

m 和 n 独立地为 0 ~ 20 的整数，其中 m+n 的和为 8 ~ 21。

乙酰丙酸衍生物与环氧化脂肪酸酯的加合物及其用途

[0001] 本申请是名为“乙酰丙酸衍生物与环氧化脂肪酸酯的加合物及其用途”、申请号为 200680049098.3 之中国专利申请的分案申请, 原申请 200680049098.3 是根据专利合作条约于 2006 年 11 月 22 日提交的国际申请 (PCT/US2006/045273) 进入中国国家阶段的国家申请。

技术领域

[0002] 本发明内容涉及由乙酰丙酸酯和环氧化的不饱和脂肪酸酯制备化合物的方法。所述化合物可用作多种聚合物的可再生的基于生物质的增塑剂。

背景技术

[0003] 用于各种聚合物的增塑剂在本领域中是众所周知的。大多数增塑化合物由昂贵并且不可再生的源于石油的原料制得。通常通过不饱和脂肪酸部分的环氧化, 由可再生原料 (如植物油的甘油三酯) 制备某些增塑剂化合物。然而, 因为环氧化的甘油三酯与聚氯乙烯 (PVC) 聚合物的相容性有限, 所以环氧化的甘油三酯具有明显的局限性并且不能满意地用作主增塑剂。

[0004] 由各种不饱和脂肪酸化合物制备某些脂肪族二羧酸的酯 (如癸二酸和壬二酸的酯)。这些二羧酸具有优良的增塑性质。然而, 由于相关的合成复杂性或原料成本, 这些二羧酸相对昂贵, 并用作打算在低温下使用的应用中的高级产品。

[0005] 在工业实践中使用的某些已知增塑剂化合物 (比如磷酸和烷基化酚的酯) 对环境有害并给最终产品带来令人不悦的气味, 且导致有害的空气污染。

[0006] 近来已暗示在增塑 PVC 中常用的邻苯二甲酸酯为造成动物和人的有害生殖作用的内分泌干扰剂, 尤其是人类男性的生殖毒性。

[0007] 因此, 希望提供廉价、无毒、由可再生的充裕原料制备的且具有基本上避免有害作用的环境降解产物的增塑化合物。

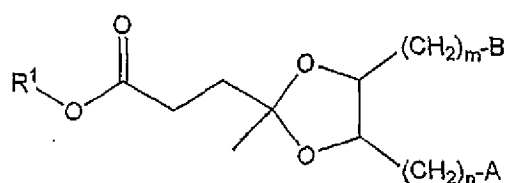
发明内容

[0008] 本发明公开了可作为与很多聚合物都具有良好相容性的通用增塑剂的酯化合物。由充裕且廉价的可再生原料比如不饱和脂肪酸酯和乙酰丙酸酯制备这些酯化合物。在合适催化剂 (通常为质子酸或路易斯酸) 的存在下, 使单环氧化的不饱和脂肪酸酯的环氧基与乙酰丙酸酯反应, 以形成二羟基化脂肪酸酯的乙酰丙酸酯的缩酮。类似地, 使乙酰丙酸酯与源自具有两个或三个双键的不饱和脂肪酸酯的双环氧化的不饱和脂肪酸酯和三环氧化的不饱和脂肪酸酯反应, 从而得到相应的双缩酮和三缩酮。另外, 在与环氧化的不饱和脂肪酸酯的反应中, 可以组合使用乙酰丙酸和当归内酯 (angelicalactone), 或用当归内酯代替乙酰丙酸酯。乙酰丙酸酯和环氧化的不饱和脂肪酸的加合物可用作多种工业聚合物的增塑剂。

[0009] 由乙酰丙酸酯、乙酰丙酸和 / 或当归内酯与环氧化的不饱和脂肪酸制备的化合物

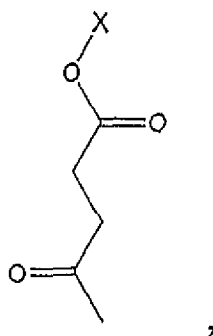
的实例包括下式：

[0010]



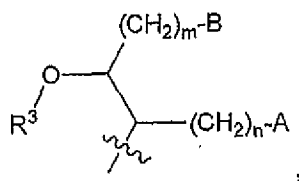
[0011] 和下式：

[0012]

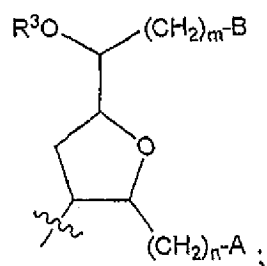
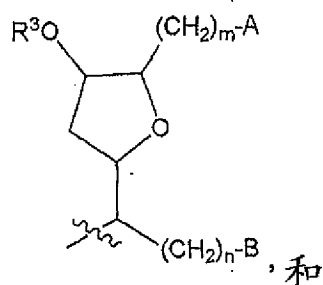


[0013] 其中 X 选自以下式：

[0014]



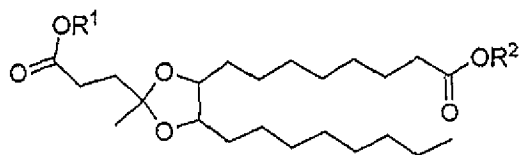
[0015]



[0016] 其中 R^1 和 R^3 独立地为直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基烷基；A 或 B 之一为氢且另一个为酯化的羧基；n 和 m 独立地为 0 ~ 20 的整数，m+n 的值的值为 8 ~ 21。

[0017] 所述反应产物还可具有下式：

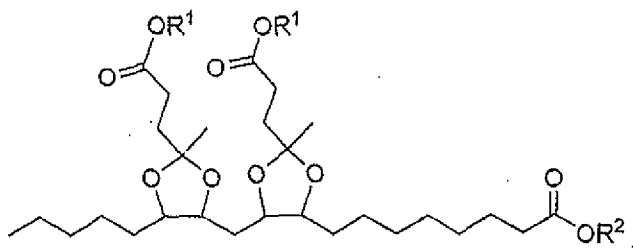
[0018]



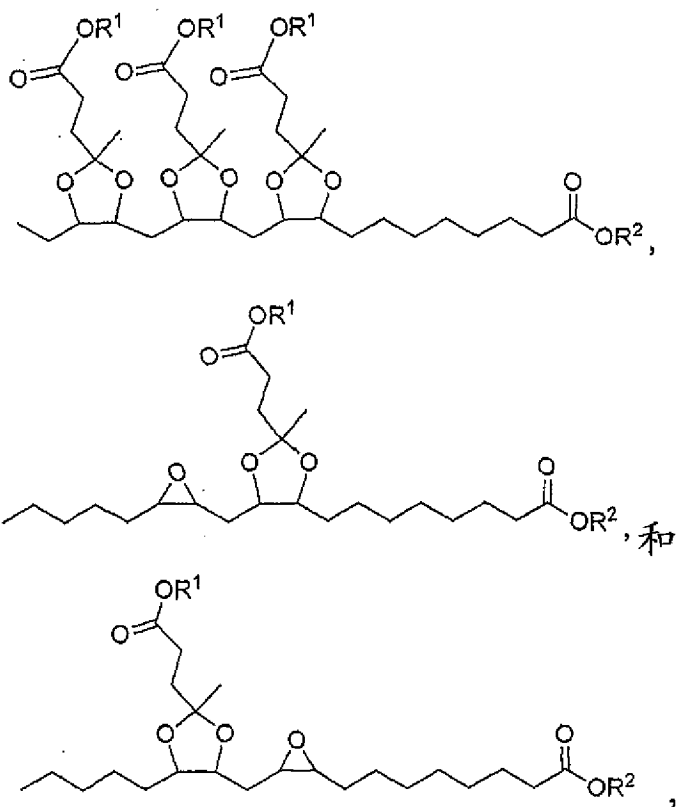
[0019] 其中 R¹ 和 R² 独立地为直链或支链的 C₁-C₁₀ 烷基或烷氧基烷基。

[0020] 当乙酰丙酸酯、乙酰丙酸和 / 或当归内酯与双环氧化的不饱和脂肪酸酯或三环氧化的不饱和脂肪酸酯反应时, 所得化合物的实例可包括以下的:

[0021]



[0022]



[0023] 其中 R¹ 和 R² 独立地为直链或支链的 C₁-C₁₀ 烷基或烷氧基烷基。在一些实施方案中, R¹ 和 R² 可以是甲基、乙基、正丁基、异丁基、异戊基、或 2- 乙基己基。

[0024] 所述化合物还可以用作增塑剂与基础聚合物一起用于增塑的聚合物组合物中。基础聚合物可包括氯乙烯聚合物、聚(3- 羟基烷酸酯)、聚(乳酸)和多糖聚合物。

[0025] 在附图和以下的说明书中详述本发明的一个或多个实施方案。根据说明书和附图以及权利要求书, 本发明的其它特征、目的和优点将是明显的。

附图说明

[0026] 图 1 显示了根据实施例 6 在 GC-MS 分析过程中得到的化合物 (4) (图 1A) 和化合物 (11) (图 1B) 的代表性的 EI 质谱 (以 70eV 进行电子离子化)。

[0027] 图 2A 是根据实施例 7 (样品 B) 在 GC-MS 分析过程中得到的化合物 (4) (图 2A₁) 和化合物 (11) (图 2A₂) 的代表性的 EI 质谱。

[0028] 图 2B 是环氧缩酮化合物 (13a) 和 (13b) (样品 A, 实施例 7) 的异构体混合物的代表性 EI 质谱。

[0029] 图 3 显示了单缩酮化合物 (4) (其中 $R^1 = R^2 =$ 乙基) (实施例 24) 的异构体混合物的代表性 EI 质谱 (图 3A), 以及双缩酮化合物 (11) (其中 $R^1 = R^2 =$ 乙基) (实施例 24) 的异构体混合物的代表性 EI 质谱 (图 3B)。

[0030] 图 4 是单缩酮化合物 (4) (其中 $R^1 = R^2 =$ 正丁基) (实施例 25) 的异构体混合物的代表性 EI 质谱 (图 4A), 以及双缩酮化合物 (其中 $R^1 = R^2 =$ 正丁基) (实施例 25) 的异构体混合物的代表性 EI 质谱 (图 4B)。

具体实施方式

[0031] 应用以下术语:

[0032] 不饱和脂肪酸意指具有 10 ~ 24 个碳原子并具有至少一个双键的直链单羧酸。所述双键可以在任意位置,彼此共轭或不共轭,但不以丙二烯方式排列,并且任意的所述双键可以独立地为顺式或反式。优选地,不饱和脂肪酸具有 1 ~ 3 个双键。脂肪酸还可以由各种不饱和以及饱和的脂肪酸的混合物组成,例如各种植物油、鱼油和棕榈油的甘油三酯。

[0033] 不饱和脂肪酸酯意指上述脂肪酸与一元醇或多元醇形成的酯。

[0034] 一元醇是具有 1 ~ 12 个碳原子的直链或支链的伯或仲的烷醇或烷氧基烷醇。烷醇的优选实例是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、仲丁醇、异丁醇、异戊醇、2-乙基己醇。优选的烷氧基烷醇是具有 3 ~ 12 个碳原子的伯醇或仲醇,其中具有 1 ~ 8 个碳原子的直链、支链或环状烷氧基位于羟基的邻位。通常通过用烷醇使烷基环氧乙烷开环,得到这些烷氧基烷醇。烷氧基烷醇其它合适的实例是易于通过糠醛的氢化得到的四氢糠醇。由于一元醇的可得性、成本和其酯的令人满意的稳定性,所以最优选一元醇。

[0035] 多元醇是具有 1 ~ 6 个羟基的直链或支链多羟基烷烃。典型的实例是乙二醇、1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇、丁二醇异构体、甘油、1,2,4-三羟基丁烷、季戊四醇、木糖醇、核糖醇、山梨糖醇、甘露醇和半乳糖醇。多元醇可任选地包含一个或更多个醚键,这些多元醇的合适的实例是异山梨醇、脱水山梨糖醇异构体和双甘油。

[0036] 优选多元醇的基本上所有的羟基都被不饱和脂肪酸基团酯化。可以理解在工业实践中可能实际上不可实现完全酯化。还可以理解在工业实践中使用混合的脂肪酸组合物时,并非所有的脂肪酸基团都可以是不饱和的,可存在一些完全饱和的脂肪酸基团。事实上,使用不饱和脂肪酸酯和饱和脂肪酸酯的混合物 (如典型植物油 (例如大豆油、亚麻籽油、芥花籽油 (canola oil)、红花油、向日葵油、玉米油、蓖麻油、其混合物等) 的甘油三酯中存在的) 是成本上有利的。然而,优选所述混合的脂肪酸酯包含占优势的不饱和脂肪酸酯。还优选使用具有高含量的单不饱和脂肪酸酯的脂肪酸酯,比如高油酸含量的芥花籽油中发现的组合物。还优选十一碳-10-烯酸的酯。另一种优选的原料是由植物油 (例如大豆油、芥花籽油和其它常用于各种生物柴油燃料的工业产品中的不饱和甘油三酯) 的酯交

换衍生的脂肪酸甲酯的混合物。

[0037] 可任选将各种不饱和脂肪酸酯共混、混合、部分氢化、或异构化以改变双键的位置或立体化学。

[0038] 环氧化的不饱和脂肪酸酯意指不饱和脂肪酸酯的至少一个双键被氧化成环氧基。这种氧化在本领域中是众所周知的，并且可以以工业规模容易地实现，例如通过使用过氧化氢和羧酸（例如甲酸（酯）或乙酸（酯）），或通过卤代醇方法实现。然而，优选实现存在于不饱和脂肪酸酯中的大多数或全部双键的环氧化。应当理解，在实践中，环氧化的脂肪酸酯可包含来自于环氧化物水解或重排和来自于脂肪酸链的交联的不同数量的副产物。含有少量环氧化的副产物和环氧化物分解副产物的环氧化的脂肪酸酯的使用完全在本发明公开内容的范围之内。

[0039] 乙酰丙酸酯是乙酰丙酸（4-氧代戊酸）与一元醇的酯。然而，独立于不饱和脂肪酸酯的一元醇部分，选择在乙酰丙酸酯中的一元醇部分，因此它们可以是相同或不同的。乙酰丙酸酯可以任选地为具有多于一种一元醇的乙酰丙酸酯的混合物。

[0040] 聚合物。聚（氯乙烯）聚合物（PVC）是氯乙烯的均聚物或共聚物。不同聚合度、交联度和共聚物组成的很多 PVC 化合物都是本领域已知的，并是工业生产的。

[0041] 聚（3-羟基烷酸酯）（PHA）是 3-羟基烷酸的聚酯均聚物或共聚物。优选 PHA 由具有 3～18 个碳原子的直链 3-羟基烷酸部分构成。聚（3-羟基丁酸酯）（PHB）是生物产生的均聚物，例如由多种微生物产生。纯的 PHB 聚合物是具有窄加工温度范围的脆性聚合物，其在高于其熔化温度仅 20～30℃ 的温度下易于分解。

[0042] 聚（乳酸）或聚（丙交酯）（PLA）是包含不同立体化学的乳酸重复单元的已知聚酯均聚物。

[0043] 多糖是含有通过糖苷键连接的己糖或戊糖部分的线性或支化的均聚物和共聚物。多糖可任选地包含各种其它基团比如酰基酰胺基、硫酸酯基、羧酸酯基、烷基醚和羟基烷基醚等。这些其它基团可存在于源自天然来源的多糖中，或可人工引入（即通过纤维素的酰基化）。多糖的实例包括纤维素和淀粉的酰基化衍生物，以及天然的或酰基化的甲壳质和果胶。

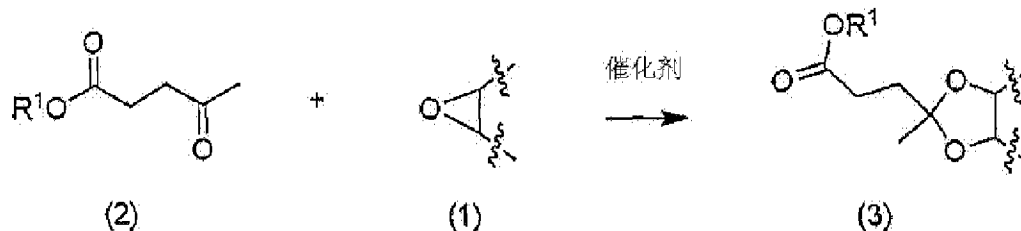
[0044] 增塑剂是加入到含有一种或更多种上述聚合物的基础组合物中的化学化合物，其目的是降低聚合物组合物的玻璃化转变温度，由此使组合物更柔性并更能经受加工，例如通过熔融挤出或模塑进行加工。通常以各种有效的浓度使用增塑剂，取决于所用的聚合物和所期望的复合聚合物配制物的性质，可以以未增塑聚合物重量的 1%～80% 的浓度使用增塑剂。应理解，根据所使用的聚合物和增塑剂，增塑剂还可以给复合聚合物带来物理和机械性质上的其它变化，以及复合聚合物关于其对不同气体、水、水蒸气、或有机化合物的可渗透性方面的遮断性的变化。还应理解，可以以与用于制备可挤出或可模制聚合物组合物的其它化合物的各种共混物的形式使用一种或更多种不同的增塑剂。这些其它化合物可包括各种无机和有机填料化合物、木屑、强化纤维、染料、颜料、稳定剂、润滑剂、抗微生物添加剂等。

[0045] 通常通过在本领域中众所周知的各种混合设备中在高于或低于聚合物的熔融温度的温度下混合，将所述增塑剂与聚合物和基础组合物的其它任选组分混合。还可以在任选的挥发性溶剂的辅助下引入增塑剂。

[0046] 通过在合适催化剂的存在下,使环氧化的不饱和脂肪酸酯与足量的乙酰丙酸酯反应,制备乙酰丙酸的缩酮衍生物,由此得到为脂肪酸酯部分和乙酰丙酸部分之间的共价加合物的多种化合物。

[0047] 根据一个这样的反应,易于形成下式(3)的缩酮酯化合物:

[0048]

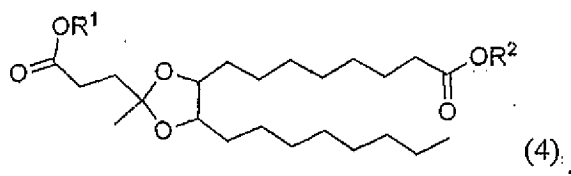


[0049] (反应 1)

[0050] 其中(2)是乙酰丙酸酯,(1)是显示出环氧基的环氧化的不饱和脂肪酸酯,(3)是缩酮酯加合物, R^1 是 C_1-C_{10} 直链或支链的烷基或烷氧基烷基。

[0051] 例如,根据本发明,将容易获得的酯:9,10-环氧化的油酸酯转化为下式(4)的缩酮:

[0052]



[0053] 其中 R^1 和 R^2 各自独立地为直链或支链的 C_1-C_{10} 烷基或烷氧基烷基。

[0054] 通常,用于使各种环氧化物与酮反应的催化剂包括各种酸。这样的条件通常可适用于乙酰丙酸酯与环氧化的不饱和脂肪酸酯的反应。这些催化剂的非限制性实例包括强无机酸,比如硫酸、盐酸、氢氟酸、氢溴酸、对甲苯磺酸、樟脑磺酸、甲磺酸等。因为包含质子化磺酸基的各种树脂在完成反应后可以容易地回收,所以还可以使用包含质子化磺酸基的各种树脂。酸的实例还包括路易斯酸。例如,还可以使用三氟硼酸和 BF_3 的各种复合物(通过 BF_3 乙醚复合物举例说明)。还可以使用氧化硅、酸性氧化铝、氧化钛、氧化锆、各种酸性粘土、混合的氧化铝或氧化镁。还可以使用包含无机酸、磺酸或路易斯酸衍生物的活性炭衍生物。本领域的普通技术人员可在本文中所述的化合物制备中使用的催化剂组成和量的方面实施许多变化。

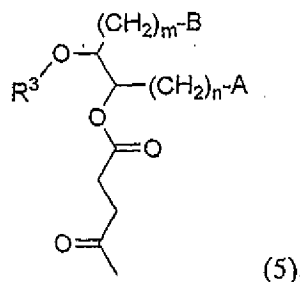
[0055] 可使用升高的温度以在较少反应催化剂下加速反应。然而,反应混合物的温度对于成功制备一些乙酰丙酸缩酮产物并非是关键性的,甚至在较低活性催化剂的情况下反应仍进行以得到期望的化合物。催化剂的量和种类取决于在反应中所用的环氧化物和乙酰丙酸酯的具体化学组成,并可由本领域技术人员容易地确定。反应可在任选的助溶剂的存在下进行,所述助溶剂在反应条件下是惰性的并且通常在反应结束时通过蒸馏除去。通常,需要使用足量的助溶剂(或足够过量的乙酰丙酸酯)以使环氧化的脂肪酸酯通过醚键形成的交联最小化。合适的助溶剂的非限制性优选实例包括饱和烃、醚以及简单烷醇与羧酸的羧酸酯。

[0056] 类似于单环氧化物,将不饱和脂肪酯的双环氧化物转化为包含乙酰丙酸酯的双缩

酮的立体异构体的混合物。

[0057] 当使不饱和脂肪酸酯的单环氧化物或双环氧化物与乙酰丙酸乙酯反应时,可通过其它竞争反应完成脂肪酸双环氧化物的反应。已经发现这些竞争性反应对于制备有用的化合物是有利的。尤其是当存在一些游离烷醇时,和/或当使用有利于酯交换反应的质子酸性催化剂时,不饱和脂肪酸酯的烷氧基烷醇衍生物的形成相对于缩酮的形成占优势。在环氧化物开环后能除去烷醇的条件下使用时,形成下式(5)的乙酰丙酰化的酯交换产物:

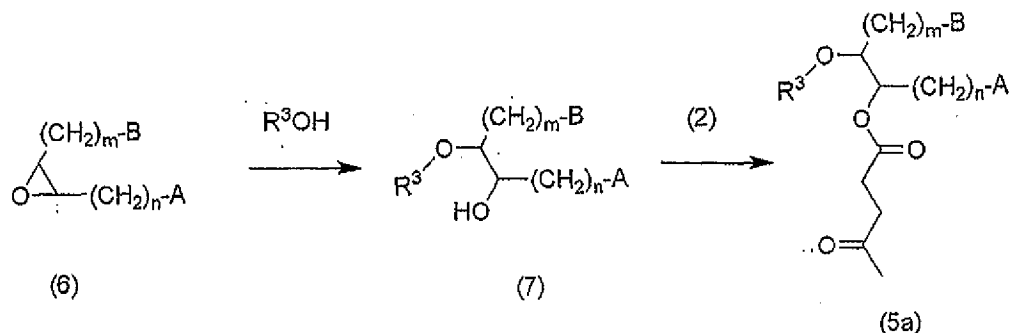
[0058]



[0059] 其中 R^3 可以是直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基烷基;A 或 B 之一是氢且另一个是酯化的羧基;n 和 m 是每个具有 0 ~ 20 的值的整数,且 $m+n$ 的和的值为 8 ~ 21。

[0060] 另外,可以通过用烷醇使环氧化的不饱和脂肪酸酯的环氧基开环,制备不饱和脂肪酸酯的已知烷氧基烷醇衍生物。然后使用乙酰丙酸酯或使用游离的乙酰丙酸或使用 γ -当归内酯,酯化烷氧基烷醇衍生物的羟基,由此得到不饱和脂肪酸酯的邻烷氧基-乙酰丙酰基衍生物:

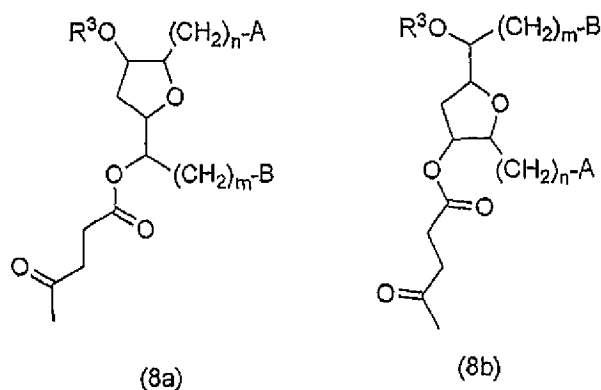
[0061]



[0062] 其中 (6) 是环氧化的不饱和脂肪酸酯;(7) 是烷氧基烷醇衍生物;(5a) 是烷氧基-乙酰丙酰基衍生物; R^3 可以是直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基烷基;A 或 B 之一是氢且另一个是酯化的羧基;n 和 m 是每个具有 0 ~ 20 的值的整数,且 $m+n$ 的和的值为 8 ~ 21。

[0063] 当使用具有彼此间位置上非常接近的环氧基的不饱和脂肪酸酯双环氧化物或三环氧化物时,还发生分子内的环氧开环反应,因而导致形成一个或多个醚键,每个醚键连接连续的脂肪酸碳链上的两个碳原子。通常,这些醚键导致形成四氢呋喃环(较多)和四氢吡喃环(较少)。然后形成不饱和脂肪酸酯的氧化衍生物的立体异构体的复杂混合物。例如,来自衍生于具有两个双键(通过亚甲基隔开)的双不饱和脂肪酸的双环氧化物的这些产物的代表性异构体可具有式(8a)和(8b)的结构:

[0064]



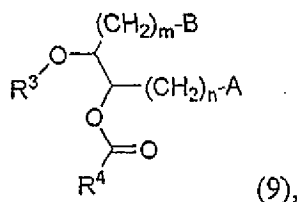
[0065] 其中 R^3 、A、B、n 和 m 如上所定义。

[0066] 通常,在除去催化剂或中和催化剂之后,通常通过减压蒸馏除去任何过量的乙酰丙酸酯、溶剂、以及合适时的可能作为杂质存在于环氧化的脂肪酸酯原料中的任何饱和脂肪酸酯,导致形成纯净的、透明的和几乎无臭的稳定液体。取决于所使用的具体条件,所述液体包含不饱和脂肪酸酯的邻二羟基衍生物的乙酰丙酸缩酮和/或烷氧基-乙酰丙酰基化合物的混合物。后者的这些化合物可包含连接不饱和脂肪酸链的两个碳原子的醚键(因而形成四氢呋喃环或四氢吡喃环)。

[0067] 乙酰丙酸加合物可用作 PVC、聚(3-羟基烷酸酯)、聚(乳酸)、以及各种多糖聚合物的增塑剂化合物。它们在宽的浓度范围内与这些聚合物相容。通过选择存在于用于合成这些加合物的反应物中存在的各烷醇部分,还可对增塑剂的性质进行精细的调整,所述性质不仅关于最佳增塑性质和最佳相容性而且关于所得聚合物的遮断性,比如对湿气、气体、溶剂、水淋洗和气味以及污点残留的可渗透性。

[0068] 本发明还提供了一系列类似的增塑剂化合物,其基本上不含游离的羰基,因此可与本文中所描述的乙酰丙酰基衍生物共混以提供理想的增塑聚合物组合物。通过使用低级烷酸酯代替乙酰丙酸酯,制备有用的增塑剂化合物。在本实施方案中,用低级烷酸或通过酯交换用其酸酐,酰基化烷氧基烷醇衍生物(7)的游离羟基,以制备烷醇和低级烷酸的酯。本实施方案中使用的烷酸是具有 2~8 个碳原子的直链或支链单羧酸。这些酸的优选实例是乙酸、丙酸、丁酸、2-乙基己酸。在本实施方案中用于酯交换反应的优选的酯是上述烷酸和具有 1~4 个碳原子的直链或支链的伯烷醇或仲烷醇的酯。通常,考虑在酯交换反应中释放的醇需要具有低沸点来选择醇部分,以便当醇在反应期间形成时可容易地通过蒸馏除去。通常在本领域众所周知的常规条件下并包括使用酸或碱催化剂,实现酯交换。所得的来自单不饱和脂肪酸酯的单环氧化物的烷氧基酰基氧基衍生物具有式(9)的结构:

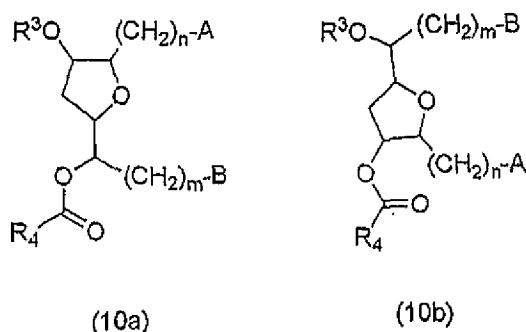
[0069]



[0070] 其中 R^3 可以是直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基烷基; R^4 可以是直链或支链的 C_1 - C_7 烷基;A 或 B 之一是氢且另一个是酯化的羧基;n 和 m 是每个具有 0~20 的值的整数,且 m+n 的值的值为 8~21。

[0071] 类似于式 (8a) 和 (8b) 的乙酰丙酸衍生物, 由具有双键 (以亚甲基隔开) 的脂肪二烯酸酯的双环氧化物得到的脂肪酸酯的烷氧基酰基氧基衍生物具有代表性的结构 (10a) 和 (10b):

[0072]

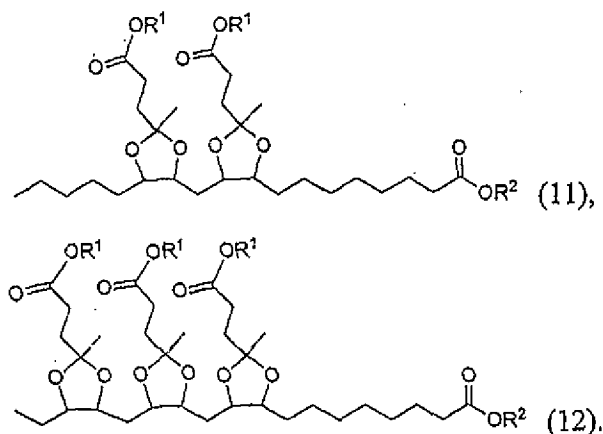


[0073] 其中 R^3 、 R^4 、A、B、n 和 m 如上所定义。

[0074] 类似于上述的乙酰丙酸酯加合物, 所得的脂肪酸酯的烷氧基酰基氧基衍生物和低级烷酸酯具有优良的增塑性质。因此, 它们可以以基本上相似的方式作为主增塑剂或作为与本文中公开的乙酰丙酰基衍生物的混合物用于聚合物配制物, 以控制增塑聚合物组合物中游离羰基的存在。

[0075] 在另一个实施方案中, 在需要提供用于各种含有 PVC 的制品的增塑剂组合物时, 可以使用环氧化的不饱和脂肪酸酯与 18 个碳原子的连续碳链的典型脂肪酸酯进行乙酰丙酸酯与环氧化的不饱和脂肪酸酯的加合物的合成。这样的加合物可包括主要含有式 (4) 的缩酮的化合物, 其中不饱和脂肪酸酯的双环氧化物和三环氧化物存在于原料中, 它们也可转化成乙酰丙酸酯缩酮加合物, 其由式 (11) 的双缩酮和式 (12) 的三缩酮举例说明:

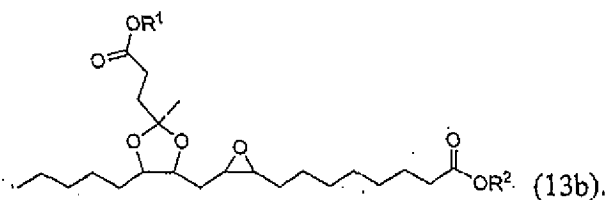
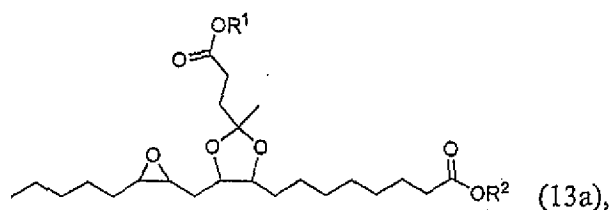
[0076]



[0077] 其中 R^1 和 R^2 可以是直链或支链的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基烷基。

[0078] 可以理解, 在这些实施方案中, 可形成其它的反应产物, 并且可以以不同的量存在。这些其它的反应产物可以包括, 例如式 (13a) 和 (13b) 的环氧-缩酮的立体异构体:

[0079]



[0080] 反应产物还可包括式 (5) 至 (10) 的化合物的组合。此外,还可存在不同量的交联修饰的不饱和脂肪酸酯衍生物,其中所述不饱和脂肪酸酯的两个或多个连续碳键通过醚键连接。其它可能存在的化合物包括基本上不与乙酰丙酸酯反应的不同量的饱和脂肪酸酯,因此在所得的产物混合物中保持不变。

[0081] 在另一些实施方案中,对包含由乙酰丙酸酯和环氧化的不饱和脂肪酸酯制备的缩酮加合物(典型地,由缩酮加合物(4)、(11)、(12)和(13)所举例说明)、一种或更多种饱和脂肪酸酯(典型地,由十六烷酸或十八烷酸和一元醇 $\text{R}^3\text{-OH}$ 的酯所举例说明)的任意组合的产物混合物进行进一步的处理,以从所述缩酮加合物的混合物中部分或基本上完全除去所述饱和脂肪酸酯。通常通过在减压下和足以开始蒸馏饱和脂肪酸的酯但并不蒸馏缩酮加合物的升高温度下蒸馏出所述饱和脂肪酸的酯,实现这些去除。这些蒸馏条件可以变化,这取决于所用的温度和真空度,以及本领域已知的蒸馏设备的类型。已经发现所述缩酮加合物(比如化合物(4)、(11)、(12)和(13))具有高的沸腾温度,其通常比相应的饱和脂肪酸酯高 $25 \sim 100^\circ\text{C}$,在沸点上的这种大的差异使得可使用简单的蒸馏设备(比如降膜塔或具有相对小的理论塔板数的其它蒸馏塔)有效地去除饱和脂肪酸酯。已经发现,从乙酰丙酸酯与环氧化的不饱和脂肪酸酯的加合物的混合物中部分或基本上除去饱和脂肪酸酯,导致形成了具有改进的增塑性质、改善的相容性和最小化或可忽略的渗出、以及减小的或不存在的气味的缩酮加合物的混合物。还已经发现,可有效地从包含双缩酮加合物和三缩酮加合物(典型地,由式(11)–(13)的缩酮所举例说明)的反应混合物中蒸馏出乙酰丙酸酯与环氧化的不饱和脂肪酸酯的单缩酮加合物(典型地,由式(4)的缩酮所举例说明)。这样的蒸馏通常在真空下或者在减压下进行,并可提供高纯度的几乎无色无臭形式的单缩酮化合物。发现式(4)的纯化缩酮是优良的PVC增塑剂,在其PVC增塑性质方面可与本领域已知的癸二酸和壬二酸的酯相比。

[0082] 所述增塑剂化合物可单独使用,或以不同混合物的形式使用,所述混合物包含本领域中已知的多种其它增塑剂,比如柠檬酸、二羧酸的酯和芳族二羧酸的酯(例如邻苯二甲酸酯)。特别有用的是包含增塑剂化合物的混合物,所述增塑剂化合物由具有高环氧化程度的用于增塑PVC的环氧化的甘油三酯制成。典型地,这些环氧化的甘油三酯可由环氧化的大豆油和环氧化的亚麻籽油举例说明,但是也可使用其它环氧化的植物油。在这些配制物中,环氧化的脂肪酸部分通过作为酸性聚合物分解产物的清除剂而提供所需的稳定作用。所述增塑剂化合物可用于制造各种工业品和消费品,包括地板材料、用于建筑物外

部和内部的壁板元件、窗框、柔性管和刚性管、管道、强化软管、人造革、消费品包装、机动车的内部和外部部件、电子设备箱、各种单层膜和多层膜、乙烯基办公用品 (vinyl office supplies) 等。

[0083] 已经公开了多个实施方案。不过,应当理解不背离本发明公开内容的精神和范围可做出多种修改。因此,其它实施方案也在以下权利要求的范围内。

实施例

[0084] 实施例 1A

[0085] 将 506.2 克完全环氧化的大豆油 (商标 Vicoflex 7170, Arkema) 与 1L 含有 2.1g 甲醇钠的无水甲醇溶液混合,在室温下 (18°C) 将所得混合物磁力搅拌 6 小时。通过气相色谱追踪酯交换随时间的进程。在发现酯交换反应基本完成之后,通过加入 12.8 克细粉末的无水磷酸二氢钾中和反应混合物,然后搅拌过夜 (12 小时)。过滤所得混合物并使用水浴设定在 40°C 的旋转蒸发仪在减压下蒸发甲醇。将所得的油溶于 1L 己烷中,过滤,使用旋转蒸发仪在减压下蒸发己烷。由此得到具有轻微油臭味的澄清透明的产物 (485g),并用 GC-MS (气相色谱-质谱) 分析。当使用 TIC 积分法时,发现所述油含有约 9% 的十六烷酸甲酯、5% 的十八烷酸甲酯、42% 的 9,10-环氧-十八碳-9-烯酸甲酯、40% 的 9,10-12,13-双环氧-十八碳-9,12-二烯酸甲酯和少量的其它饱和脂肪酸的酯以及环氧化的不饱和脂肪酸的酯。

[0086] 实施例 1B

[0087] 作为替代,通过酯交换和环氧化反应,由食用大豆油 (供应商 Archer Daniels Midland Company) 制备环氧化的大豆油脂肪酸。将 0.950kg 大豆油与 0.5L 含有 6g 氢氧化钠的甲醇在 40 ~ 45°C 下搅拌约 6 小时。通过加入 40g 细粉末的无水磷酸二氢钾中和反应混合物,然后在室温下搅拌 10 小时。使用旋转蒸发仪在减压下从所得的混合物中蒸馏出甲醇,使余下的溶液与 1L 己烷混合并在分液漏斗中静置 2 小时。弃去下层 (粗甘油)。收集上层 (含有可溶于己烷的物质) 并过滤,使用旋转蒸发仪在减压下蒸馏出己烷。通过 GC-MS 分析所得的脂肪酸甲酯混合物 (922g, 浅黄色透明油,具轻微油臭),发现符合典型的大豆油脂肪酸的组成。将油再溶于 0.5L 己烷中,与 100g 含有 500mg Tween 80 表面活性剂的 10% 甲酸水溶液混合,并设定成通过磁力搅拌器强力搅拌。当持续搅拌混合物时,在 8 小时期间中小心地以小份 (20-40ml) 引入 50% 的含水过氧化氢 (总共 380ml),以使放热反应的混合物的温度保持低于己烷的沸点。通过 GC-MS 监测环氧化的进程。在发现环氧化完成后,在分液漏斗中分离反应混合物,弃去下部水层。用无水硫酸钠干燥己烷层,过滤并在减压下蒸馏出己烷。通过 GC-MS 分析所得的油 (1.06kg),发现与在实施例 1A 中所得的几乎相同。

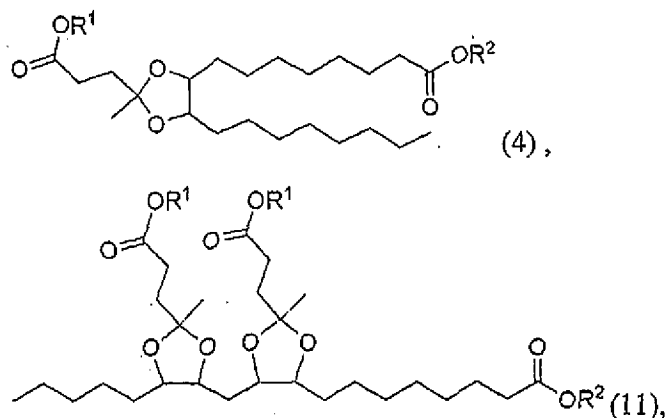
[0088] 实施例 2-5

[0089] 根据实施例 1B,使用得自当地食品杂货店的橄榄油、芥花籽油或玉米油样品代替大豆油,或者根据实施例 1A 使用环氧化的亚麻籽油 (商标 Vicoflex 7170, Arkema) 代替环氧化的大豆油,进行环氧化的脂肪酸酯的合成。以实施例 1 中所述方法的 25% 的比例进行所有的实施例,所有其它材料也相应地按比例减少。

[0090] 实施例 6

[0091] 根据实施例 1, 由大豆油制备 0.2g 环氧化大豆油脂肪酸甲酯, 并将 1g 无水乙酰丙酸乙酯溶于 5ml 叔丁基甲基醚中。当在室温下通过磁力搅拌器搅拌反应混合物时, 向反应溶液中加入 0.01ml 三氟化硼乙醚合物, 观察到温和的放热效应。搅拌 20 分钟后, 反应混合物的温度已回到室温 (18°C), 再加入 0.01ml 三氟化硼乙醚合物, 再将反应混合物搅拌 30 分钟, 通过 GC-MS 分析反应产物。发现反应混合物含有以式 (4) 和 (11) 的乙酰丙酸缩酮的立体异构体作为主要反应产物:

[0092]



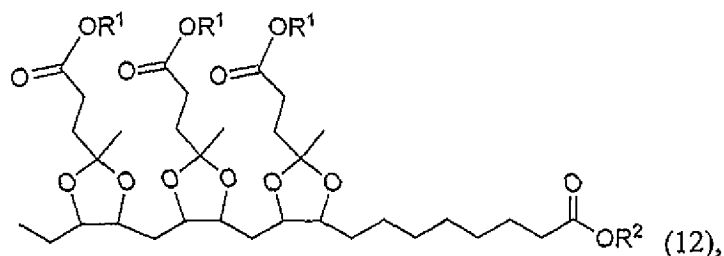
[0093] 其中 R^1 为甲基, R^2 为乙基。

[0094] 所述异构体的代表性质谱示于图 1。

[0095] 还发现, 反应混合物含有过量未反应的乙酰丙酸乙酯以及未变化的存在于来自大豆油的原料中的饱和脂肪酸酯。

[0096] 还发现反应混合物含有少量的化合物 (12):

[0097]



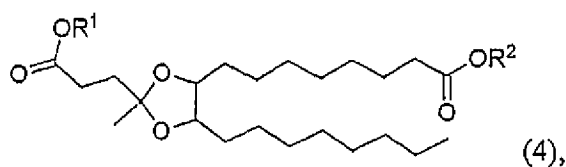
[0098] 其中 R^1 为甲基, R^2 为乙基。

[0099] 实施例 7

[0100] 将 1mL 环氧化大豆油脂肪酸酯 (根据实施例 1 制备) 溶于 4mL 干燥的乙酰丙酸甲酯中, 并在氮气下磁力搅拌反应混合物。当搅拌溶液时, 通过加入 0.02mL 三氟化硼乙醚合物引发反应 (观察到放热效应)。通过 GC-MS 追踪反应进程。30 分钟以后, 取样用于 GC-MS 分析 (样品 A), 并再加入 0.02mL 三氟化硼乙醚合物。再搅拌 30 分钟后, 再取样用于 GC-MS 分析 (样品 B)。

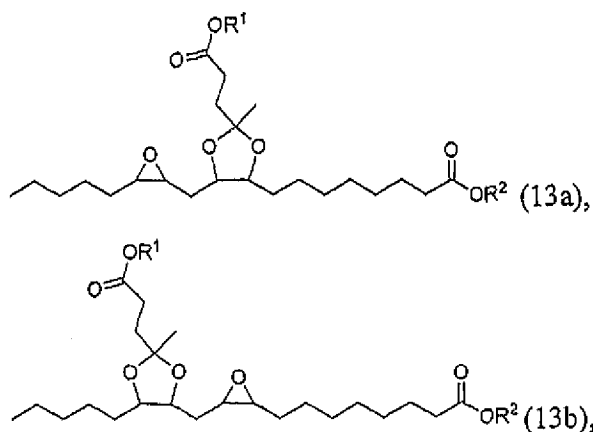
[0101] 样品 A 的 GC-MS 分析表明主要反应产物是化合物 (4):

[0102]



[0103] 和具有式 (13a) 和 (13b) 的环氧化物 - 缩酮的立体异构体：

[0104]



[0105] 其中 $R^1 = R^2 =$ 甲基。样品 B 的 GC-MS 分析表明主要反应产物是化合物 (4) 和 (11), 并且仅发现痕量的化合物 (13a) 和 (13b), 由此表明化合物 (13a) 和 (13b) 是形成化合物 (4) 的中间体, 所述化合物 (4) 由乙酰丙酸酯向原料中存在的双环氧化物逐步加成而得到。

[0106] 在本实施例中形成的化合物 (4)、(11)、(13) 的代表性质谱示于图 2A 和 2B。

[0107] 实施例 8 ~ 12

[0108] 按照在实施例 7 中所述的进行反应, 除了使用以下催化剂中之一代替三氟化硼: 无水 SnCl_2 (50mg)、 SnCl_4 (50mg)、 TiCl_4 (50mg) 或对甲苯磺酸 (20mg)。在 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 进行反应 3 小时。在这些实施例中发现的产物的 GC 特征和 MS 谱与在实施例 7 中发现的在所有方面均相同。

[0109] 实施例 13

[0110] 除了使用 1.2g 环氧化大豆油 (Vicoflex 7170, Arkema) 代替实施例 1 中的环氧化的脂肪酸, 以及所用的三氟化硼乙醚合物的量为 0.05mL (一次性加入) 以外, 按照在实施例 7 中所述的进行反应。在反应完成后, 在减压下蒸馏乙酰丙酸甲酯。将所得的油溶于 50mL 己烷中并用 10mL 1% 的氯化钠水溶液清洗一次, 然后用 20mL 水清洗两次。用无水硫酸钠干燥己烷溶液, 过滤, 并在减压下除去溶剂。得到含有乙酰丙酸甲酯和环氧化的油的缩酮加合物的浅黄色油 (1.32g)。将此油的一半 (0.66g) 溶于 10mL 含有 0.2% w/w 甲醇钠的甲醇中, 并搅拌全部混合物 2 小时。然后通过 0.8g 无水细粉末的磷酸二氢钾搅拌 3 小时中和反应混合物, 过滤, 并在减压下蒸馏出甲醇。将残留物溶于 10mL 己烷中并过滤。在减压下除去己烷, 并通过 GC-MS 分析所得的油 (0.46g)。发现此油的组成与在实施例 7 中得到的油的组成基本上相同。

[0111] 实施例 14 ~ 17

[0112] 除了使用根据实施例 2 ~ 5 制备的环氧化的酯代替实施例 1 的环氧化的酯以外, 根据实施例 7 进行合成。发现所有的产品均含有不同量的化合物 (4) 和 (11) (其中 $R^1 =$

$R^2 = \text{甲基}$), 该量与原料中环氧化的十八碳-9-烯酸甲酯和环氧化的十八碳-9,12-二烯酸甲酯的丰度成比例。另外, 发现得自环氧化的亚麻籽油脂肪酸甲酯的产物含有大量(约 35-45%)的三缩酮化合物(12)(其中 $R^1 = R^2 = \text{甲基}$)。

[0113] 实施例 18

[0114] 将 252 克环氧化的大豆油脂肪酸酯溶于 745g 干燥的乙酰丙酸甲酯中, 并在氮气下磁力搅拌全部混合物, 然后通过油浴加热至 70°C。以 20 分钟间隔分 4 份(每份 0.3mL)引入三氟化硼乙醚合物(1.2mL), 同时磁力搅拌反应并通过油浴保持在 65 ~ 70°C。通过 GC-MS 监测反应的进程。在引入全部的催化剂以后, 在 70°C 继续搅拌 1 小时, 然后再在室温下搅拌 1 小时。

[0115] 通过旋转蒸发仪在减压下蒸馏出乙酰丙酸甲酯, 加热浴设定在 105 ~ 110°C, 并使用能够提供最终 6mm 真空度的真空泵。将所得的油溶于 600mL 己烷中, 并用 100mL 2% 的氟化钠水溶液清洗, 然后用 150mL 水清洗两次。然后用无水硫酸钠干燥清洗后的己烷溶液并过滤。收集滤液并在减压下蒸馏出己烷直到达到恒重。所得粘稠的油(336g)是浅琥珀黄色, 并有轻微的十六烷酸甲酯的典型油臭。通过 GC-MS 分析所述油, 发现其组成与根据实施例 6 所得的产物的组成几乎相同。

[0116] 实施例 19 ~ 22

[0117] 将实施例 18 中得到的 75g 产物置于连接到 Kugelrohr 型旋转设备的 500mL 圆底烧瓶中, 并使用能够提供 0.1 毫巴的最终真空度的泵施加真空。通过设定为提供 250°C 的热空气流的空气加热枪缓慢加热含有原料的旋转烧瓶, 以允许开始稳定地蒸馏十六烷酸甲酯和十八烷酸甲酯。在收集烧瓶中收集到约 5 ~ 10g 十六烷酸甲酯和十八烷酸甲酯后停止蒸馏, 并评价未馏出物内含物中残余的十六烷酸甲酯和十八烷酸甲酯的存在。重复数次去除十六烷酸甲酯和十八烷酸甲酯的步骤, 每次以新的原料批次进行。发现所得物主要含有单缩酮(4)和双缩酮(11)的立体异构体, 以及少量的三缩酮(12)的立体异构体, 其中 $R^1 = R^2 = \text{甲基}$ 。还发现, 所得的化合物的混合物含有少量不同比例的十六烷酸甲酯和十八烷酸甲酯。合计时, 发现十六烷酸甲酯和十八烷酸甲酯的总含量(按重量计)小于 0.1% (实施例 19)、约 1.5% (实施例 20)、约 2.9% (实施例 21) 和约 5.1% (实施例 22)。

[0118] 实施例 23

[0119] 将 96 克主要含有缩酮(4)和(11)(其中 $R^1 = R^2 = \text{甲基}$)的根据实施例 19 制备的化合物的混合物置于连接到 Kugelrohr 型旋转设备的 500mL 圆底烧瓶中, 并使用能够提供 0.1 毫巴的最终真空度的泵施加真空。通过设定为提供 350°C 的热空气流的空气加热枪缓慢加热含有原料的旋转烧瓶。开始温和蒸馏, 将约 32 克的蒸馏物收集到接收容器中, 通过关闭加热停止蒸馏, 使原料在真空下冷却至室温。蒸馏物(实施例 23A)为几乎无色无臭的油。通过 GC-MS 进行分析, 发现其为纯度 96% 的单缩酮化合物(4), 其中 $R^1 = R^2 = \text{甲基}$ 。还发现了痕量的化合物(11)、(13a)和(13b)(实施例 23A)。

[0120] 通过 GC-MS 分析蒸馏烧瓶中剩余的残余油状物(实施例 23B), 发现含有约 80% 的双缩酮化合物(11)的立体异构体、12% 的单缩酮(4)以及少量的三缩酮(12), 其中 $R^1 = R^2 = \text{甲基}$ 。

[0121] 实施例 24 ~ 28

[0122] 将 16 克含有根据实施例 19 制备的缩酮(4)和双缩酮(11)(其中 $R^1 = R^2 = \text{甲基}$)

作为主要同类物的混合物溶于 40ml 的以下物质之一中：

[0123] (24) 含有约 0.2% w/w 乙醇钠的无水乙醇，

[0124] (25) 含有约 0.2% w/w 正丁醇钠的无水正丁醇，

[0125] (26) 含有约 0.4% w/w 异丁醇钠的无水异丁醇，

[0126] (27) 含有 0.3% w/w 3-甲基丁醇钠的无水异戊醇，

[0127] (28) 含有 0.3% w/w 2-乙基己醇钠的 2-乙基己醇。

[0128] 在室温 (26°C) 下通过磁力搅拌器搅拌溶液 12 小时。通过 GC-MS 分析少量等份的反应混合物监测酯交换的进程。检测到化合物 (4) 和 (11) 的混合物，其中 R^1 或 R^2 各自为甲基和其中 R^1 或 R^2 之一为甲基且另一个为乙基、正丁基、异丁基、异戊基或 2-乙基己基。

[0129] 在实施例 24 和 25 中制备并观察到的单缩酮 (4) 和双缩酮 (11) 的代表性质谱分别示于图 3 和图 4。

[0130] 在基本完成酯交换反应后 (如根据 GC-MS 分析判断的)，通过加入 0.4 ~ 0.5g 粉末的无水磷酸二氢钾中和反应混合物，然后在室温下剧烈搅拌 24 小时。然后过滤溶液，在旋转蒸发仪上在减压下从每份样品中蒸馏出过量的醇直到每份样品达到恒重。通过 GC-MS 分析所得的油状产物，发现主要含有化合物 (4) 和 (11)，其中 $R^1 = R^2$ ，且 R^1 和 R^2 选自乙基、正丁基、异丁基、异戊基、2-乙基己基。

[0131] 实施例 29 ~ 40

[0132] 除了根据实施例 18、20、21、22、23A 和 23B 制备包含乙酰丙酸缩酮加合物 (4) 和 (11) 的原料之外，根据实施例 24 和 25 进行酯交换反应，所得产物混合物中 $R^1 = R^2$ 并选自乙基或正丁基，且所得产物混合物包含不同的少量的十六烷酸或十八烷酸的乙酯或正丁酯，其量与其在酯交换前的原料中的丰度一致。

[0133] 实施例 41

[0134] 制备包含化合物 (4) 和 (11) 的增塑的 PVC 组合物。将包含不同量的根据实施例 18-40 制备的缩酮 (4) 和 (11) 的纯净增塑剂化合物混合物的样品与干燥的 PVC 粉末 (平均 M_n 约 55000，平均 M_w 97000，本征粘度 0.92，相对粘度 2.23，供应商 Sigma-Aldrich Company，目录编号 34,677-2) 以提供 20%、40% 或 60% 的最终增塑剂含量 (以重量计) 的比例在 20ml 玻璃瓶中充分预混合。使用邻苯二甲酸双-(2-乙基己基)酯、癸二酸双-(2-乙基己基)酯和环氧化大豆油 (商标 Vicoflex, Arkema) 作为参比增塑剂。在氮气下将每种所得混合物单独进料于预先清洁的 Daga Microcompounder (Daga Instruments) 的小型双螺旋混合挤出机腔室内，将混合腔室加热至 160°C，电机速度设定在 100rpm。然后将混合物混合约 5 分钟。然后将所得熔化物作为柔性棒 (直径 3mm) 从混合腔室中挤出，所述柔性棒在环境空气中迅速冷却至室温。

[0135] 使用从挤出棒上切下的增塑的 PVC 样品收集玻璃化转变温度数据 (通过差示扫描量热法) 和增塑剂渗出数据。

[0136] 如通过发现与非增塑的聚合物相比玻璃化转变温度降低而判断的，发现包含化合物 (4) 和 / 或 (11) 的所有化合物混合物均具有令人满意的增塑性质。还发现所述化合物具有优异的聚合物相容性质，而在压力渗出试验下具有最小或可忽略的渗出。发现根据实施例 18 ~ 40 制备的化合物混合物的增塑功效优于邻苯二甲酸双-(2-乙基己基)酯或与其相当。还发现在试验的增塑剂浓度下其 PVC 相容性和渗出性质优于环氧化大豆油和邻

苯二甲酸双-(2-乙基己基)酯的PVC相容性和渗出性质。

[0137] 当增塑剂化合物的混合物主要包含单缩酮(4)和/或双缩酮(11) ($R^1 = R^2 =$ 乙基或正丁基)时,在试验条件下观察到增塑功效和相容性的最佳组合。而且,含有单缩酮(4)和双缩酮(11)的增塑剂混合物的样品(其中十六烷酸烷基酯和十八烷酸烷基酯的浓度以重量计是增塑剂的约5%或更低)表现出增塑剂与PVC更好的相容性,并且在与其中十六烷酸烷基酯和十八烷酸烷基酯的浓度超过约5%的那些样品相比时实际上表现出没有渗出。

[0138] 实施例 42

[0139] 除了混合腔室的温度设定在 180°C ,混合时间设定为 3 分钟,以及以 5%、10%、20% 和 30% (以重量计)测定包含缩酮(4)和(11)的实施例 18~40 的增塑剂化合物的混合物以外,根据实施例 41 制备增塑剂 PHB(聚(3-羟基丁酸酯),天然来源, T_m 172°C ,由 Sigma-Aldrich 提供,目录编号 36,350-2)的样品。当增塑剂的浓度是或低于约 20% (以重量计)并且当相应的十六烷酸烷基酯和十八烷酸烷基酯的含量是或低于增塑剂重量的约 1.5%时,发现增塑剂化合物的混合物(其中 $R^1 = R^2 =$ 甲基或乙基)在测试条件下具有令人满意的增塑功效和相容性。

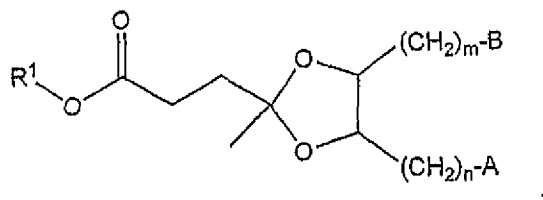
[0140] 实施例 43

[0141] 除了使用含有 39.8% 的乙酰基含量和 M_n 为约 30000 的纤维素醋酸酯聚合物(Sigma-Aldrich, 目录编号 18,095-5)以外,根据实施例 42 制备增塑的聚合物组合物。所得的结果类似于在实施例 42 中使用 PHB 聚酯所得的那些结果。

[0142] 本发明还涉及如下技术方案:

[0143] 1. 一种具有下式的化合物:

[0144]



[0145] 其中:

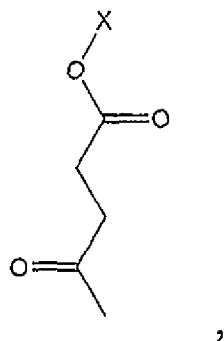
[0146] R^1 是直链或支链的 C_1-C_{10} 烷基或烷氧基烷基;

[0147] A 或 B 之一为氢且另一个为酯化的羧基;和

[0148] m 和 n 独立地为 0~20 的整数,其中 m+n 的和为 8~21。

[0149] 2. 一种具有下式的化合物:

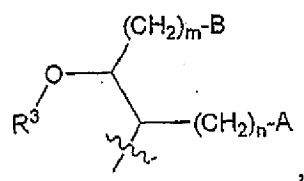
[0150]



[0151] 其中：

[0152] X 是

[0153]



[0154] 其中：

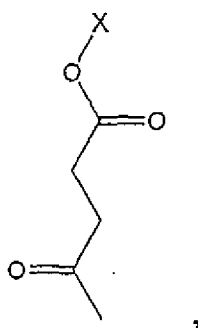
[0155] R³ 是直链或支链的 C₁-C₁₀ 烷基或烷氧基烷基；

[0156] A 或 B 之一为氢且另一个为酯化的羧基；和

[0157] m 和 n 独立地为 0 ~ 20 的整数，其中 m+n 的和为 8 ~ 21。

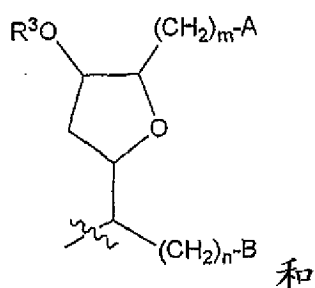
[0158] 3. 一种具有下式的化合物：

[0159]

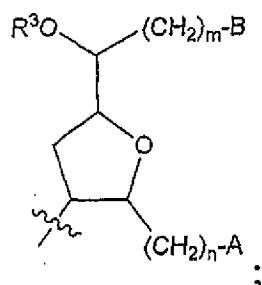


[0160] 其中 X 选自以下的式：

[0161]



和



[0162] 其中：

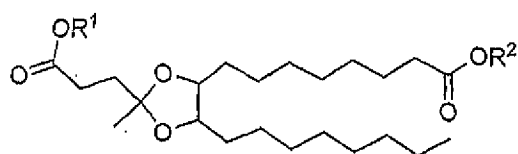
[0163] R³ 是直链或支链的 C₁-C₁₀ 烷基或烷氧基烷基；

[0164] A 或 B 之一为氢且另一个为酯化的羧基；和

[0165] m 和 n 独立地为 0 ~ 20 的整数，其中 m+n 的和为 8 ~ 21。

[0166] 4. 一种具有下式的化合物：

[0167]

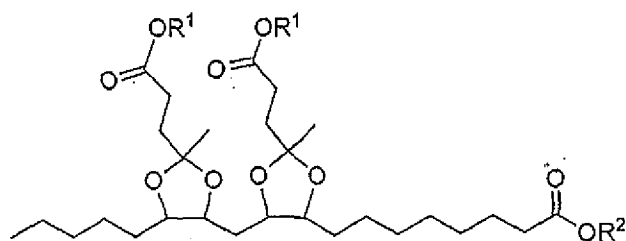


[0168] 其中：

[0169] R¹ 和 R² 独立地为直链或支链的 C₁-C₁₀ 烷基或烷氧基烷基。

[0170] 5. 一种具有下式的化合物：

[0171]

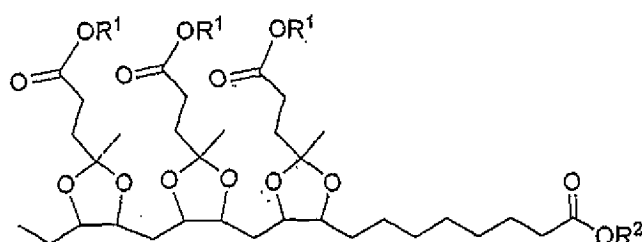


[0172] 其中：

[0173] R¹ 和 R² 独立地为直链或支链的 C₁-C₁₀ 烷基或烷氧基烷基。

[0174] 6. 一种具有下式的化合物：

[0175]

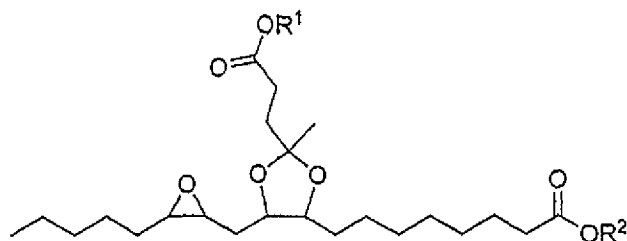


[0176] 其中：

[0177] R¹ 和 R² 独立地为直链或支链的 C₁-C₁₀ 烷基或烷氧基烷基。

[0178] 7. 一种具有下式的化合物：

[0179]

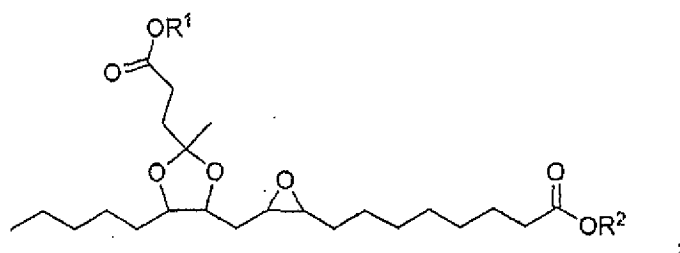


[0180] 其中：

[0181] R¹ 和 R² 独立地为直链或支链的 C₁-C₁₀ 烷基或烷氧基烷基。

[0182] 8. 一种具有下式的化合物：

[0183]



[0184] 其中：

[0185] R^1 和 R^2 独立地为直链或支链的 C_1-C_{10} 烷基或烷氧基烷基。

[0186] 9. 项目 3 ~ 8 中任一项所述的化合物, 其中 R^1 和 R^2 独立地选自甲基、乙基、正丁基、异丁基、异戊基和 2-乙基己基。

[0187] 10. 项目 9 所述的化合物, 其中 R^1 和 R^2 独立地选自甲基、乙基和正丁基。

[0188] 11. 一种制备项目 1 ~ 8 中任一项所述的化合物或其混合物的方法, 所述方法包括：

[0189] a) 提供环氧化的脂肪酸酯衍生物, 和乙酰丙酸酯、乙酰丙酸以及当归内酯中的一种或更多种；

[0190] b) 在酸催化剂的存在下, 进行 a) 的化合物之间的反应, 其中所述反应形成项目 1 ~ 8 的化合物或其混合物。

[0191] 12. 一种增塑的聚合物组合物, 其包含：

[0192] a) 基础聚合物；和

[0193] b) 项目 1 ~ 8 中任一项的化合物。

[0194] 13. 项目 12 所述的增塑的聚合物组合物, 其中所述基础聚合物选自氯乙烯聚合物、聚(3-羟基烷酸酯) 聚合物和多糖聚合物。

[0195] 14. 项目 13 所述的增塑的聚合物组合物, 其中所述基础聚合物是氯乙烯聚合物。

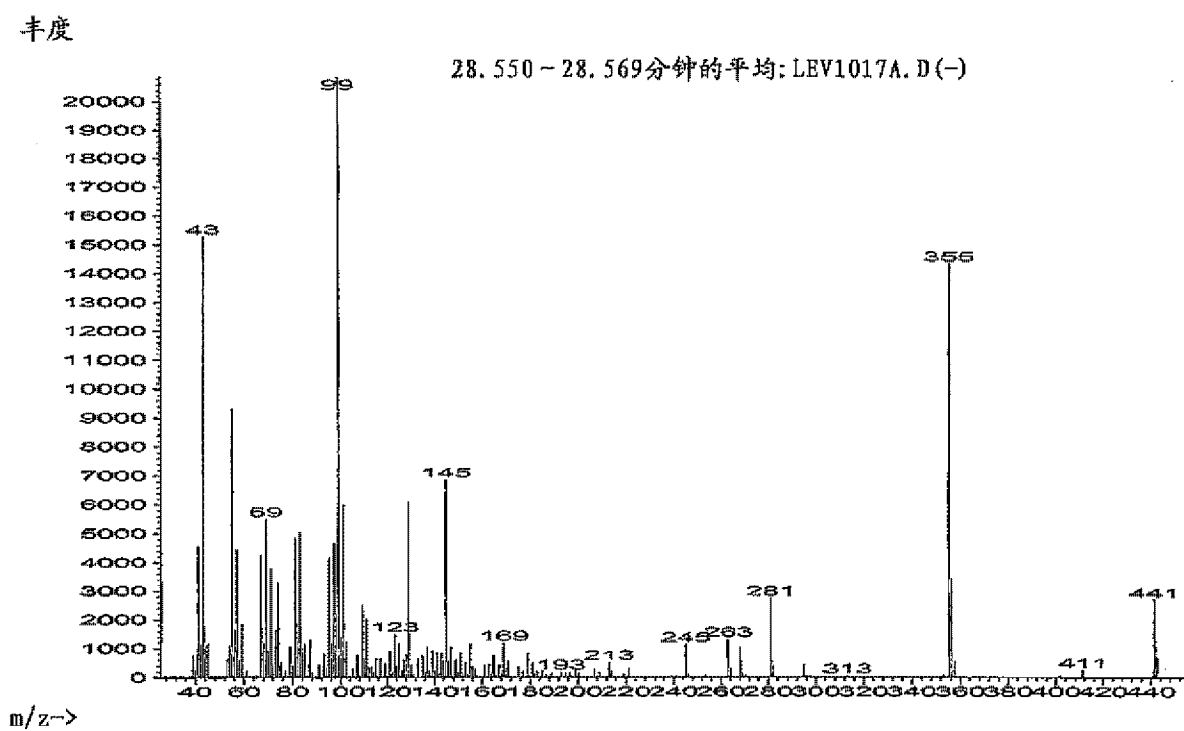


图 1A

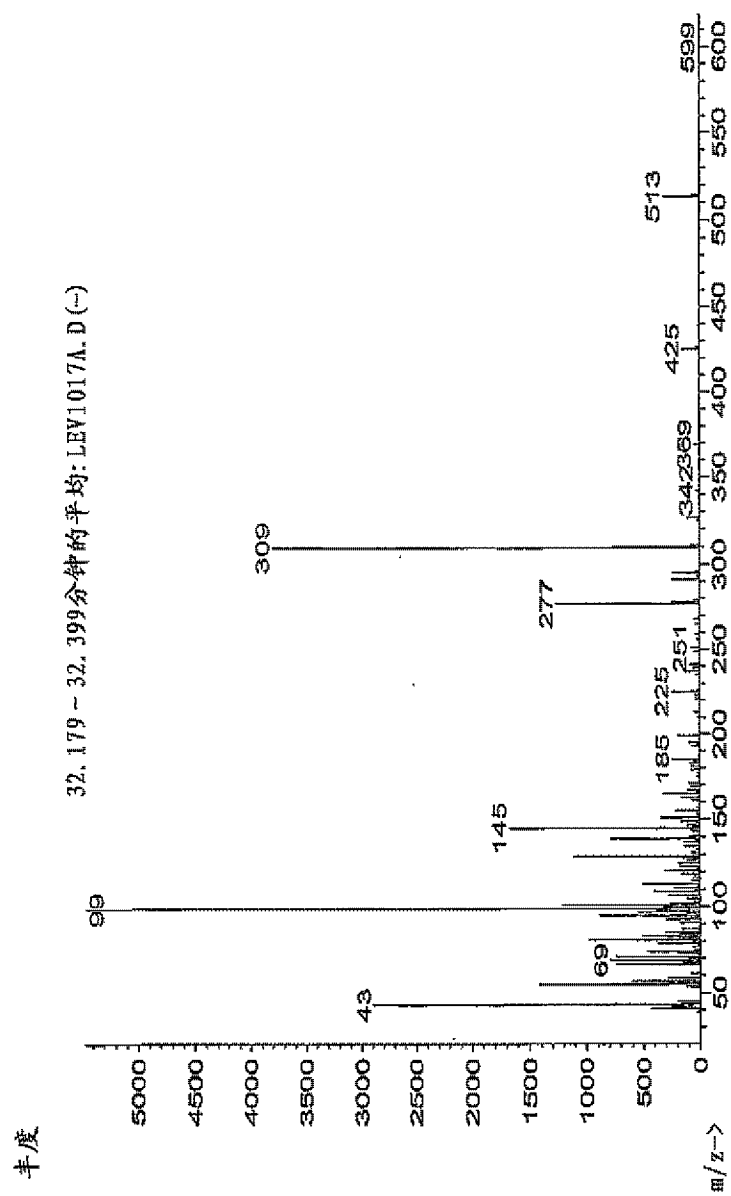


图 1B

丰度

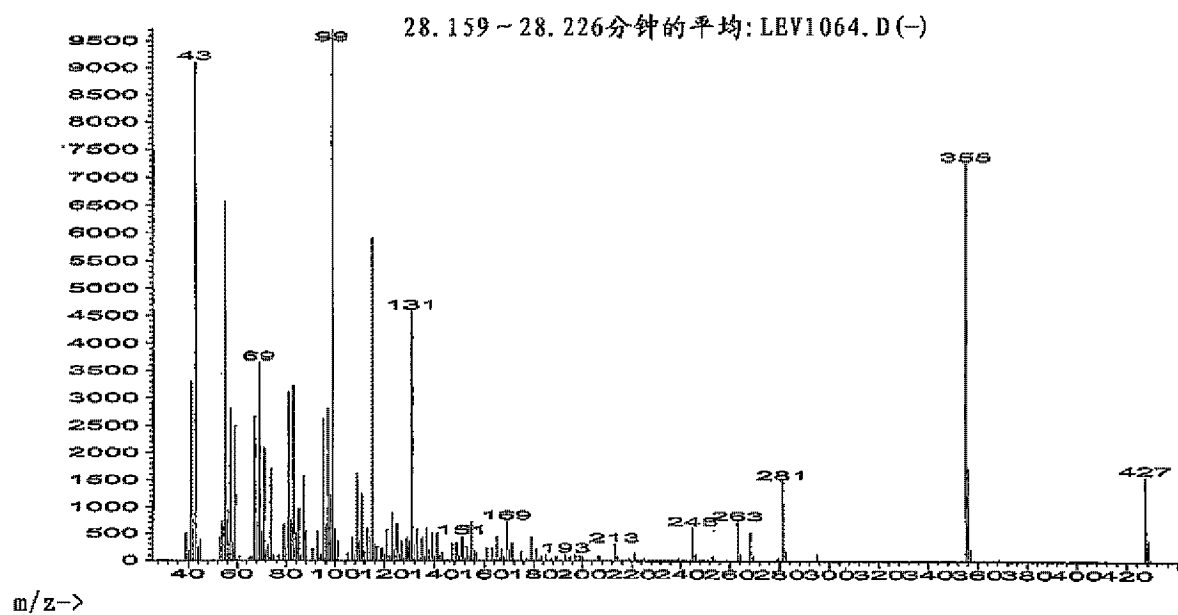


图 2A1

丰度

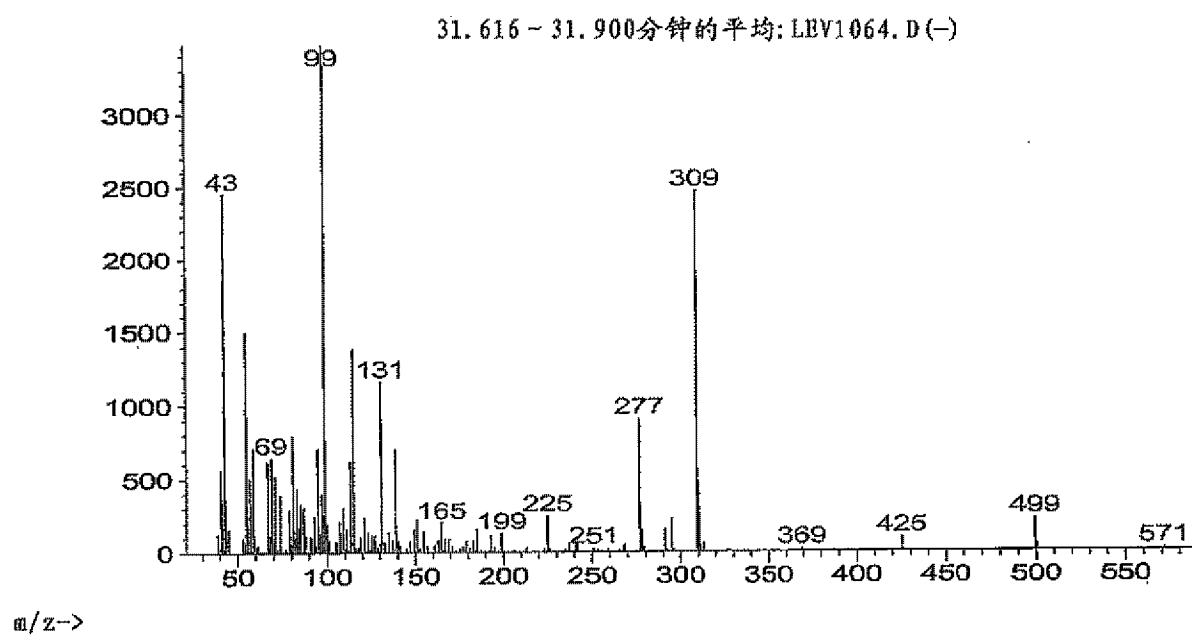


图 2A2

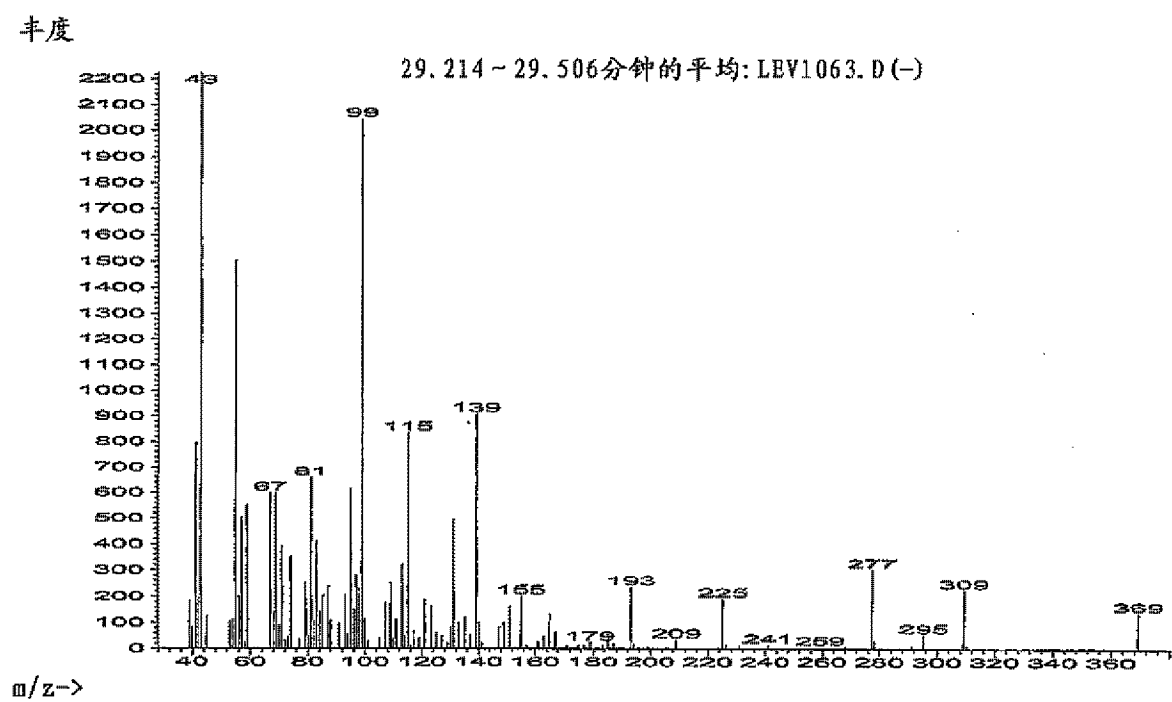


图 2B

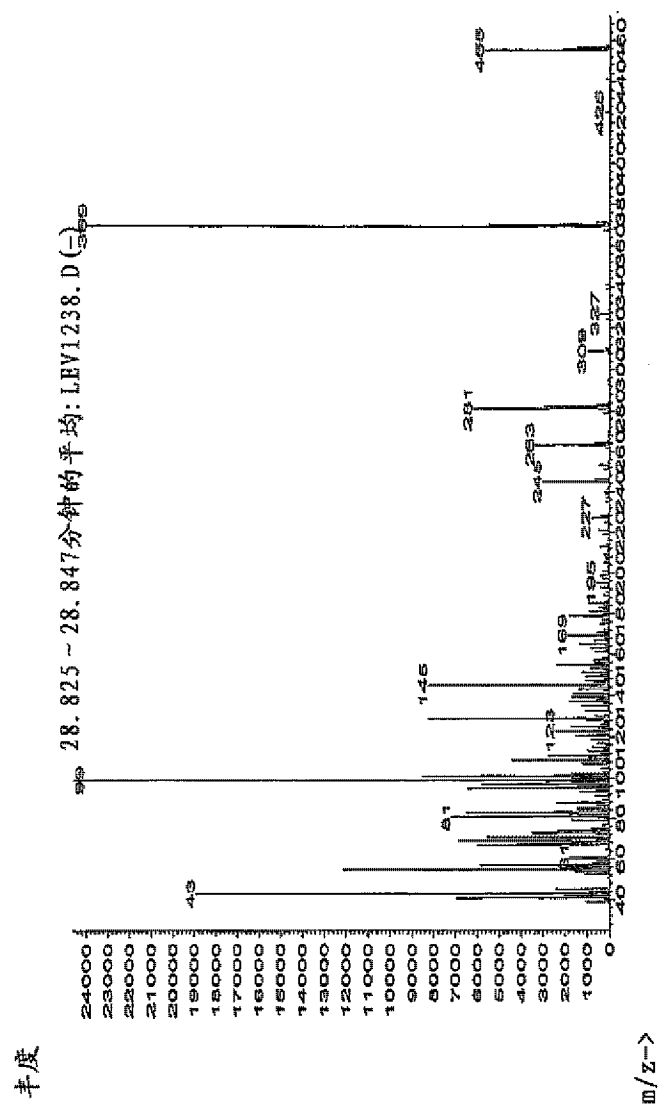


图 3A

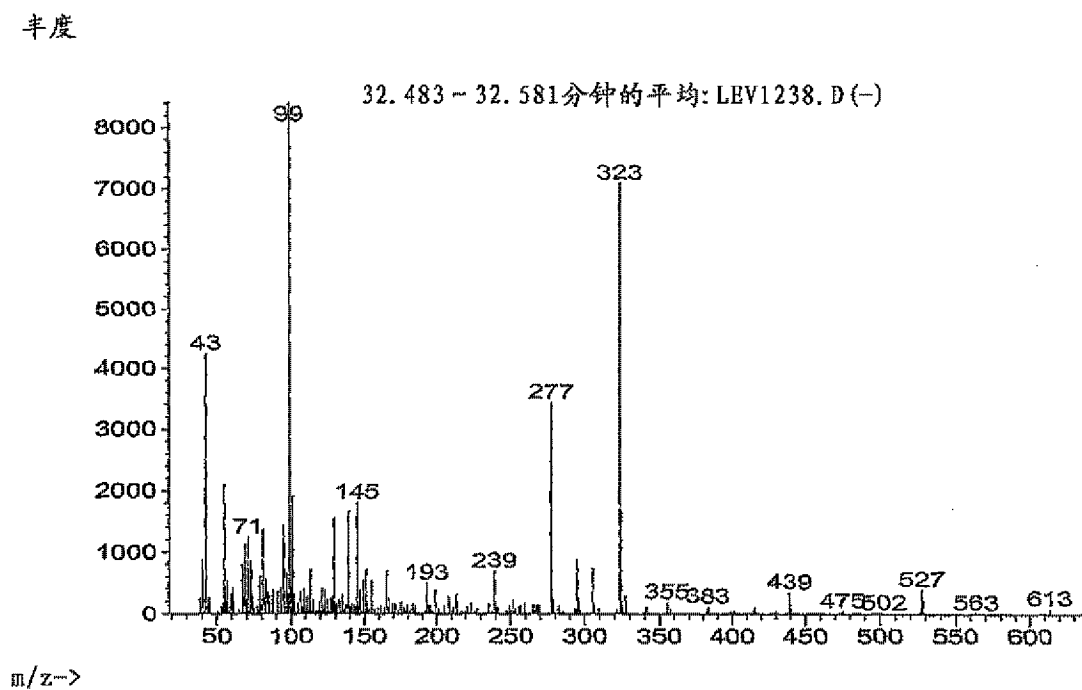


图 3B

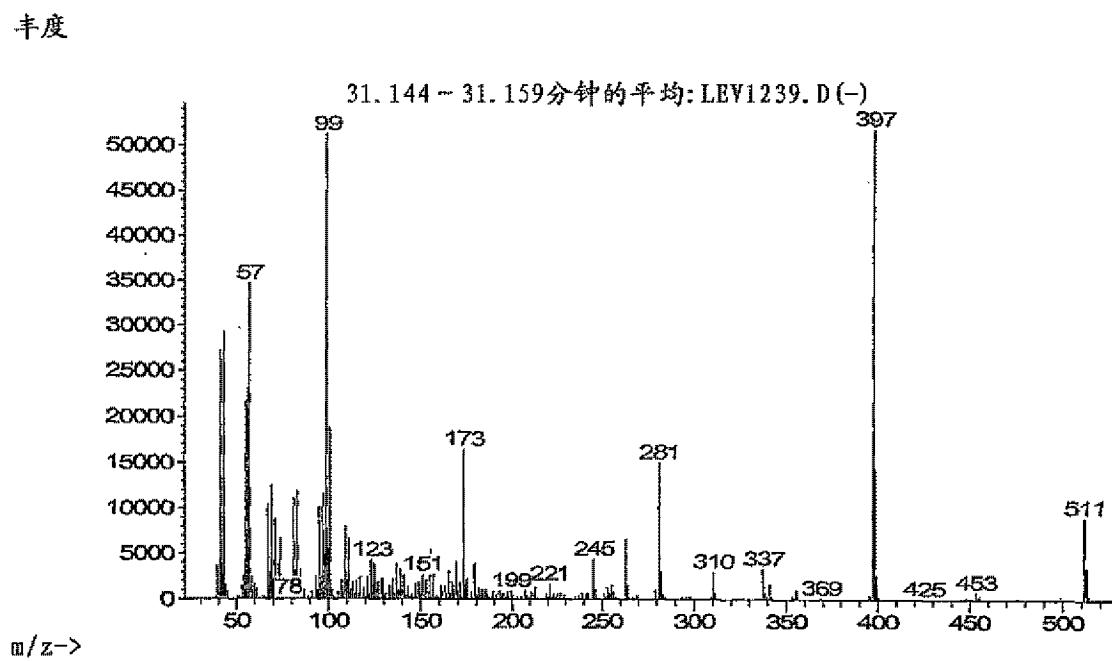


图 4A

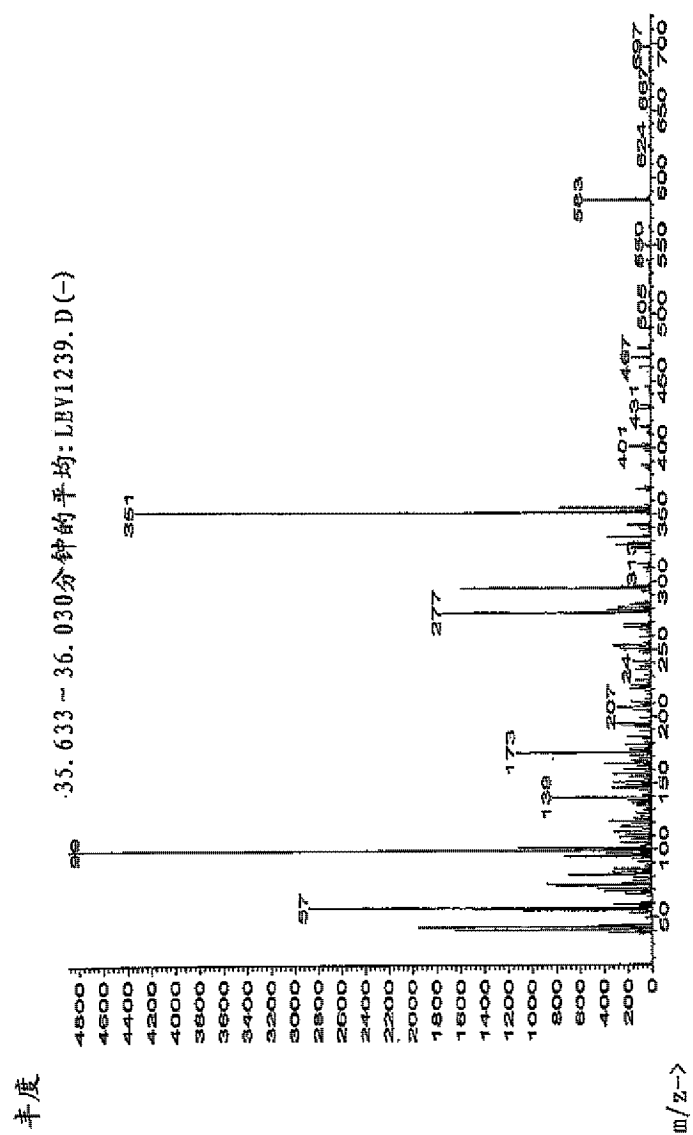


图 4B