(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104271570 B
(45)授权公告日 2017.08.18

(21)申请号 201380018134.X

(22)申请日 2013.03.14

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104271570 A

(43)申请公布日 2015.01.07

(30)优先权数据
61/618,030 2012.03.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.09.29

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/031438 2013.03.14

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/148255 EN 2013.10.03

(73)专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 M·A·卡瓦纳格
K·M·莱万多夫斯基

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
代理人 陈长会 马慧

(51)Int.Cl.
C07D 405/14(2006.01)
C07D 405/12(2006.01)
C07D 307/12(2006.01)

(56)对比文件
CN 1275975 A,2000.12.06,
FR 2772776 A1,1999.06.25,
L. H. Brown,等.Plasticizers from Tetrahydrofurfurly Alcohol.《J. Chem. Eng. Data》.1960,第5卷(第1期),第56-58页.
E. T. Severs,等.Flow Properties of Vinyl Chloride Resin Plastisols.《Ind. Eng. Chem.》.1954,第46卷(第11期),第2369-2375页.

审查员 孙亮

权利要求书2页 说明书24页

(54)发明名称

包含柠檬酸的四氢糠酯和/或烷基取代的四氢糠酯的组合物

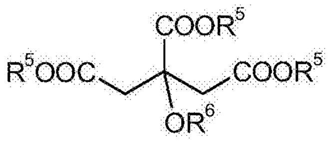
(57)摘要

本发明提供了包含柠檬酸的四氢糠酯和/或烷基取代的四氢糠酯的组合物。柠檬酸的这些酯可由可再生的材料形成,并可用作例如各种聚合物材料的增塑剂。柠檬酸的四氢糠酯和/或烷基取代的四氢糠酯通常具有较低的气味,与各种聚合物材料具有良好的相容性,并可在聚合物材料的热熔融处理过程中通常遇到的温度下使用。

CN 104271570 B

1.一种组合物,其包含:

a)第一柠檬酸酯化合物,其为式(III)的柠檬酸三(THF)酯



(III)

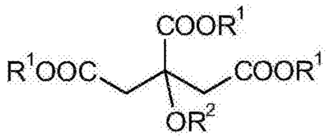
其中

每个R^5为四氢糠基或烷基取代的四氢糠基;并且

R^6为氢或酰基;

b)第二柠檬酸酯化合物,其为柠檬酸单(THF)二(烷基)酯化合物、柠檬酸二(THF)单(烷基)酯化合物、柠檬酸三(烷基)酯或其混合物,其中

所述柠檬酸单(THF)二(烷基)酯化合物具有式(I)

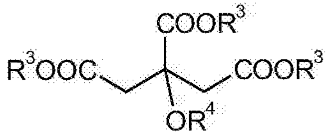


(I)

其中两个R^1基团是烷基;一个R^1基团是四氢糠基或烷基取代的四氢糠基;且R^2是氢或酰基;

所述柠檬酸二(THF)单(烷基)酯化合物具有式(I),其中一个R^1基团是烷基;两个R^1基团是四氢糠基或烷基取代的四氢糠基;且R^2是氢或酰基;并且

所述柠檬酸三(烷基)酯具有式(II)



(II)

其中每个R^3是烷基;并且R^4是氢或酰基;和

c)聚合物材料。

2.根据权利要求1所述的组合物,其中所述第二柠檬酸酯包含所述柠檬酸单(THF)二(烷基)酯化合物。

3.根据权利要求1所述的组合物,其中所述第二柠檬酸酯包含柠檬酸二(THF)单(烷基)酯化合物。

4.根据权利要求1所述的组合物,其中所述第二柠檬酸酯包含柠檬酸单(THF)二(烷基)酯和柠檬酸二(THF)单(烷基)酯。

5.根据权利要求4所述的组合物,其中所述组合物基于柠檬酸酯的总重量包含1至75重量百分比的柠檬酸单(THF)二(烷基)酯、1至75重量百分比的柠檬酸二(THF)单(烷基)酯和1至75重量百分比的柠檬酸三(THF)酯。

6.根据权利要求1所述的组合物,其中所述第二柠檬酸酯包含柠檬酸三(烷基)酯;且所

述组合物基于所述组合物中柠檬酸酯的总重量包含1-40重量百分比的柠檬酸三(烷基)酯。

7.根据权利要求1所述的组合物,其中所述聚合物材料为包括脂族聚酯、纤维素酯、聚氯乙烯或丙烯酸类聚合物的热塑性聚合物。

8.根据权利要求7所述的组合物,其中所述聚合物材料为弹性体聚合物。

9.一种制品,其包含根据权利要求1所述的组合物。

10.根据权利要求9所述的制品,其中所述组合物是粘合剂组合物。

11.根据权利要求10所述的制品,其中所述粘合剂组合物是可热熔融处理的。

包含柠檬酸的四氢糠酯和/或烷基取代的四氢糠酯的组合物

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2012年3月30日提交的美国临时专利申请61/618,030的权益，该专利申请的公开内容以全文引用的方式并入本文。

技术领域

[0003] 提供了包含柠檬酸的一种或多种四氢糠酯和/或烷基取代的四氢糠酯的组合物和制品。

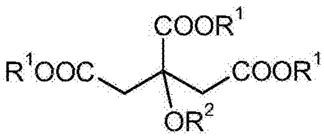
背景技术

[0004] 柠檬酸的各种酯是已知的并且已经用作例如在PCT专利申请公开WO 2011/082052(Myers等人)、美国专利申请公开2011/0046283(Grass等人)和美国专利4,710,532(Hull等人)、5,026,347(Patel)、6,403,825(Frappier等人)、5,102,926(Ross等人)和7,166,654(Fujita等人)中所述的各种聚合物材料的增塑剂。这些酯通常由柠檬酸和基于石油的醇制备。

发明内容

[0005] 提供了包含柠檬酸的四氢糠酯、柠檬酸的烷基取代的四氢糠酯或两者的组合物。柠檬酸的四氢糠酯和/或烷基取代的四氢糠酯可由可再生资源形成并可用作例如各种聚合物材料的增塑剂。柠檬酸的四氢糠酯和/或烷基取代的四氢糠酯通常具有较低的气味，与多种聚合物材料如亲水性聚合物材料具有良好的相容性，并且可以在聚合物材料的热熔融处理过程中常常遇到的温度下使用。

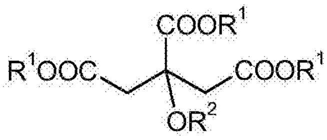
[0006] 在第一方面，提供包含至少两种不同的式(I)的柠檬酸酯的组合物。

[0007] 

(I)

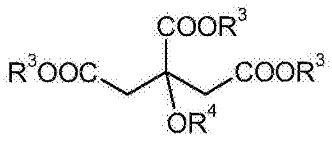
[0008] 在式(I)中，每个R^1基团为烷基、四氢糠基或烷基取代的四氢糠基，其中至少一个R^1为四氢糠基或烷基取代的四氢糠基。R^2基团为氢或酰基。

[0009] 在第二方面，提供包含(a)至少一种式(I)的柠檬酸酯的组合物。

[0010] 

(I)

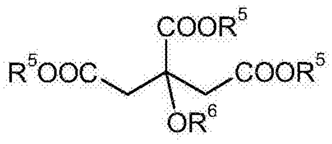
[0011] 和至少一种式(II)的柠檬酸酯。

[0012] 

(II)

[0013] 在式(I)中，每个R^1基团为烷基、四氢糠基或烷基取代的四氢糠基，其中至少一个R^1为四氢糠基或烷基取代的四氢糠基。R^2基团为氢或酰基。在式(II)中，每个R^3基团为烷基，且R^4基团为氢或酰基。

[0014] 在第三方面，提供包含至少一种式(III)的柠檬酸酯的组合物。

[0015] 

(III)

[0016] 在式(III)中，每个R^5基团为四氢糠基或烷基取代的四氢糠基。R^6基团为氢或酰基。

具体实施方式

[0017] 提供了包含至少一种柠檬酸的四氢糠酯和/或烷基取代的四氢糠酯的组合物。柠檬酸的这些酯可通过使柠檬酸与四氢糠醇和/或烷基取代的四氢糠醇反应而形成。所述柠檬酸和醇均可以是基于植物的材料(即，可再生材料)。柠檬酸的四氢糠酯和/或烷基取代的四氢糠酯与多种聚合物材料(如那些亲水性聚合物材料)是相容的，并且可以作为聚合物材料的增塑剂。

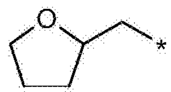
[0018] 术语“一”、“一个”、“该”、“至少一个”及“一个或多个”可互换使用。

[0019] 术语“和/或”是指一个或两个，如在表述A和/或B中是指单独的A、单独的B、或A和B两者。

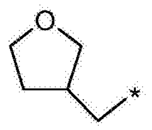
[0020] 术语“烷基”是指烷烃的一价基团。合适的烷基可以具有多达20个碳原子、多达16个碳原子、多达12个碳原子、多达10个碳原子、多达8个碳原子、多达6个碳原子、多达4个碳原子或多达3个碳原子。所述烷基可为直链的、支链的、环状的或其组合。直链烷基通常具有1至20个碳原子、1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子。支链烷基通常具有3至20个碳原子、3至10个碳原子或3至6个碳原子。环状烷基通常具有3至20个碳原子、5至20个碳原子、6至20个碳原子、5至10个碳原子或6至10个碳原子。

[0021] 术语“酰基”是指具有式-(CO)R^a的一价基团，其中R^a为烷基，并且(CO)表示羰基(即，碳原子由双键连接至氧原子)。所述烷基R^a通常具有1至10个碳原子、1至6个碳原子、1至4个碳原子或1至3个碳原子。一个示例酰基为乙酰基-(CO)CH_3。

[0022] 术语“四氢糠基”是指2-四氢糠基

[0023] 、

[0024] 3-四氢糠基

[0025] 、

[0026] 或2-四氢糠基和3-四氢糠基两者。星号表示四氢糠基与柠檬酸酯化合物其余部分的连接位点。

[0027] 术语“烷基取代的四氢糠基”是指被至少一个烷基取代的2-四氢糠基或3-四氢糠基。烷基取代基的数量通常在1至3的范围内。四氢糠基的合适的烷基取代基通常具有1到10个碳原子、1到6个碳原子、1到4个碳原子或1到3个碳原子。所述烷基可以位于5元环的任何合适的碳原子上，但通常位于4位或5位。在一些实施例中，所述烷基取代基为甲基，如在5-甲基-2-四氢糠基中的甲基。

[0028] 术语“THF基”可用于指四氢糠基、烷基取代的四氢糠基或两者。

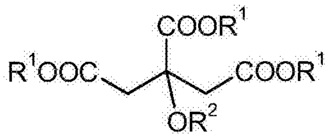
[0029] 术语“柠檬酸THF酯”是指具有一个、两个或三个四氢糠基、烷基取代的四氢糠基或它们的组合的柠檬酸酯。

[0030] 术语“柠檬酸的烷基酯”与术语“柠檬酸三(烷基)酯”可互换使用并指具有三个烷基的柠檬酸酯。更具体地，所述化合物为具有三个式-(CO)OR^{a}的基团的柠檬酸酯，其中R^{a}为烷基。烷基可以具有多达20个碳原子、多达16个碳原子、多达12个碳原子、多达10个碳原子、多达8个碳原子、多达6个碳原子、多达4个碳原子或多达3个碳原子。烷基可以是直链的、支链的、环状的或它们的组合。

[0031] 术语“柠檬酸酯”是指(a)一种或多种柠檬酸THF酯和(b)可能存在的任何任选的柠檬酸三(烷基)酯。

[0032] 术语“聚合物材料”是指任何均聚物、共聚物、三元共聚物等。

[0033] 在第一方面，提供包含至少两种不同的式(I)的柠檬酸THF酯的组合物。

[0034] 

(I)

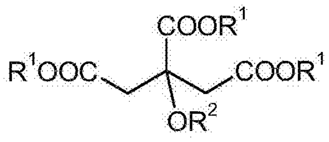
[0035] 在式(I)中，每个R^{1}基团为烷基、四氢糠基或烷基取代的四氢糠基，其中至少一个R^{1}为四氢糠基或烷基取代的四氢糠基。R^{2}基团为氢或酰基。烷基、四氢糠基、烷基取代的四氢糠基和酰基与上文中所定义的相同。

[0036] 具有单个THF基团的柠檬酸THF酯(即，四氢糠基和/或烷基取代的四氢糠基)可指柠檬酸单(THF)二(烷基)酯。柠檬酸单(THF)二(烷基)酯具有一个等同于THF的R^{1}基团(即，在式(I)中一个R^{1}基团是四氢糠基和/或烷基取代的四氢糠基)和等同于烷基的两个R^{1}基团。具有两个THF基团的柠檬酸THF酯可以指柠檬酸二(THF)单(烷基)酯。柠檬酸二(THF)单(烷基)酯具有等同于THF的两个R^{1}基团和等同于烷基的一个R^{1}基团。具有THF基的柠檬酸THF酯可指柠檬酸三(THF)酯。柠檬酸三(THF)酯具有等同于THF基团的三个R^{1}基团。

[0037] 在该第一方面，所述组合物包含至少两种不同的柠檬酸THF酯。柠檬酸单(THF)二(烷基)酯可与柠檬酸二(THF)单(烷基)酯、柠檬酸三(THF)酯或两者组合。相似地，柠檬酸二(THF)单(烷基)酯可与柠檬酸单(THF)二(烷基)酯、柠檬酸三(THF)酯或两者组合。

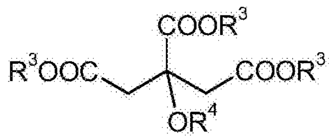
[0038] 具有至少两种不同的式(I)柠檬酸THF酯的组合物可包含1至75重量百分比的柠檬酸单(THF)二(烷基)酯、1至75重量百分比的柠檬酸二(THF)单(烷基)酯和1至75重量百分比的柠檬酸三(THF)酯。一些具有至少两种不同的式(I)的柠檬酸THF酯的具体组合物包含1至50重量百分比的柠檬酸单(THF)二(烷基)酯、10至75重量百分比的柠檬酸二(THF)单(烷基)酯和1至50重量百分比的柠檬酸三(THF)酯。更多具体的组合物包含10至50重量百分比的柠檬酸单(THF)二(烷基)酯、30至70重量百分比的柠檬酸二(THF)单(烷基)酯和10至50重量百分比的柠檬酸三(THF)酯。甚至一些更具体的组合物包含15至35重量百分比的柠檬酸单(THF)二(烷基)酯、35至65重量百分比的柠檬酸二(THF)单(烷基)酯和15至35重量百分比的柠檬酸三(THF)酯。重量百分比值是基于组合物中柠檬酸酯(即,具有至少一个THF基团的柠檬酸酯和可能存在的任何其它柠檬酸酯如柠檬酸三(烷基)酯)的总重量。

[0039] 在第二方面,提供包含(a)具有至少一种式(I)的柠檬酸THF酯

[0040] 

(I)

[0041] 和至少一种式(II)的柠檬酸三(烷基)酯的组合物。

[0042] 

(II)

[0043] 在式(I)中,每个R^1基团为烷基、四氢糠基或烷基取代的四氢糠基。R^1基团中至少一个为四氢糠基或烷基取代的四氢糠基。R^2基团为氢或酰基。在式(II)中,每个R^3基团为烷基,且R^4基团为氢或酰基。烷基、四氢糠基、烷基取代的四氢糠基和酰基与上文中所定义的相同。

[0044] 在该方面,具有式(II)的柠檬酸三(烷基)酯可与至少一种具有式(I)的柠檬酸THF酯组合。即,柠檬酸三(烷基)酯可与柠檬酸单(THF)二(烷基)酯、柠檬酸二(THF)单(烷基)酯、柠檬酸三(THF)酯或它们的组合组合。

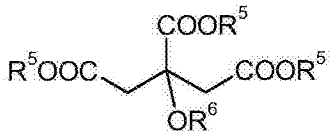
[0045] 一些具体的组合物包含0.5至75重量百分比的式(II)的柠檬酸三(烷基)酯和25至99.5重量百分比的式(I)的柠檬酸THF酯。一些更具体的组合物包含1至60重量百分比的柠檬酸三(烷基)酯和40至99重量百分比的柠檬酸THF酯。甚至一些更具体的组合物包含10至60重量百分比的柠檬酸三(烷基)酯和40至90重量百分比的柠檬酸THF酯、或10至40重量百分比柠檬酸三(烷基)酯和60至90重量百分比的柠檬酸THF酯。重量百分比值基于组合物中柠檬酸酯的总重量。

[0046] 在第二方面的一些实施例中,柠檬酸三(烷基)酯与柠檬酸三(THF)酯混合。一些此类组合物包含10至90重量百分比的柠檬酸三(THF)酯和10至90重量百分比的柠檬酸三(烷基)酯。一些更具体的组合物包含20至80重量百分比的柠檬酸三(THF)酯和20至80重量百分比的柠檬酸三(烷基)酯。一些更具体的组合物包含40至60重量百分比的柠檬酸三(THF)酯和40至60重量百分比的柠檬酸三(烷基)酯。虽然这些实施例中的柠檬酸THF酯主要是柠檬

酸三(THF)酯，但是任何一种组合物可包含0至10重量百分比的柠檬酸二(THF)单(烷基)酯、柠檬酸单(THF)二(烷基)酯或它们的组合。重量百分比值基于组合物中柠檬酸酯的总重量。

[0047] 在第二方面的其它实施例中，所述组合物包含不同柠檬酸THF酯的混合物。一些此类组合物包含0至50重量百分比的柠檬酸三(THF)酯、1至75重量百分比的柠檬酸二(THF)单(烷基)酯、5至75重量百分比的柠檬酸单(THF)二(烷基)酯和0.5至75重量百分比的柠檬酸三(烷基)酯。一些更具体的组合物包含1至40重量百分比的柠檬酸三(THF)酯、5至60重量百分比的柠檬酸二(THF)单(烷基)酯、10至60重量百分比的柠檬酸单(THF)二(烷基)酯、和1至60重量百分比的柠檬酸三(烷基)酯。甚至一些更具体的组合物包含1至30重量百分比的柠檬酸三(THF)酯、10至60重量百分比的柠檬酸二(THF)单(烷基)酯、20至60重量百分比的柠檬酸单(THF)二(烷基)酯和1至50重量百分比的柠檬酸三(烷基)酯。其它组合物包含1至20重量百分比的柠檬酸三(THF)酯、10至40重量百分比的柠檬酸二(THF)单(烷基)酯、20至60重量百分比的柠檬酸单(THF)二(烷基)酯和1至40重量百分比的柠檬酸三(烷基)酯。重量百分比值基于组合物中柠檬酸酯的总重量。

[0048] 在第三方面，提供包含至少一种具有式(III)的柠檬酸三(THF)酯的组合物。

[0049] 

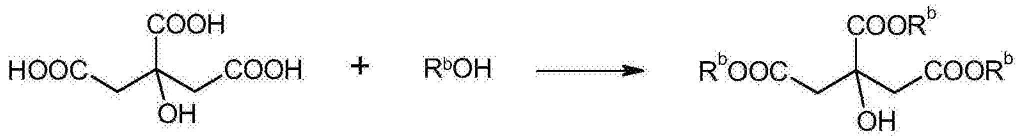
(III)

[0050] 在式(III)中，每个R^5基团为四氢糠基或烷基取代的四氢糠基。R^6基团为氢或酰基。四氢糠基、烷基取代的四氢糠基和酰基与上文中所定义的相同。

[0051] 具有式(III)的柠檬酸三(THF)酯可单独使用(例如，为组合物中仅有的柠檬酸酯)或可与多种具有式(I)的柠檬酸THF酯中的一种(即非柠檬酸三(THF)酯)和/或一种或多种式(II)的柠檬酸三(烷基)酯组合使用。在一些实施例中，所述柠檬酸三(THF)酯为组合物中仅有的柠檬酸酯。在其它实施例中，所述柠檬酸三(THF)酯为组合物中仅有的柠檬酸THF酯，但与至少一种式(II)的柠檬酸三(烷基)酯组合。此类组合物可包含10至90重量百分比的式(III)的柠檬酸三(THF)酯和10至90重量百分比的式(II)的柠檬酸三(烷基)酯、20至80重量百分比的式(III)的柠檬酸三(THF)酯和20至80重量百分比的式(II)的柠檬酸三(烷基)酯、或40至60重量百分比的式(III)的柠檬酸三(THF)酯和40至60重量百分比的式(II)的柠檬酸三(烷基)酯。

[0052] 式(I)或式(III)的各种柠檬酸THF酯和式(II)的各种柠檬酸三(烷基)酯可通过在强酸催化剂存在下使醇和柠檬酸反应来制备。强酸催化剂包括但不限于硫酸、对甲苯磺酸、甲磺酸和它们的混合物。该反应通常在回流条件或在约80℃至160℃范围内的温度下进行。在反应混合物中通常包含有机溶剂如庚烷、甲苯等。根据期望的反应产物，所述醇为THF醇(即，R^bOH为四氢糠醇、烷基取代的四氢糠醇或它们的混合物)、烷基醇(即，具有式R^bOH的醇，其中R^b为如上文定义的烷基)、或它们的混合物。所述反应示于反应方案A中。

[0053] 反应方案A

[0054] 

[0055] 柠檬酸三(THF)酯可使用四氢糠醇(即,四氢呋喃-2-甲醇或四氢呋喃-3-甲醇)或烷基取代的四氢糠醇(例如,5-甲基-四氢呋喃-2-甲醇)来制备。大于3摩尔四氢糠醇/摩尔柠檬酸通常用于完全转化为柠檬酸三(THF)酯。

[0056] 作为反应方案A的备选方案,式(I)的各种柠檬酸THF酯也可通过式(III)的柠檬酸三(烷基)酯与四氢糠醇和/或烷基取代的四氢糠醇的酯交换作用来制备。例如,柠檬酸三(甲基)酯或柠檬酸三(乙基)酯可与醇R^bOH进行酯交换,其中R^b为四氢糠基或烷基取代的呋喃基。

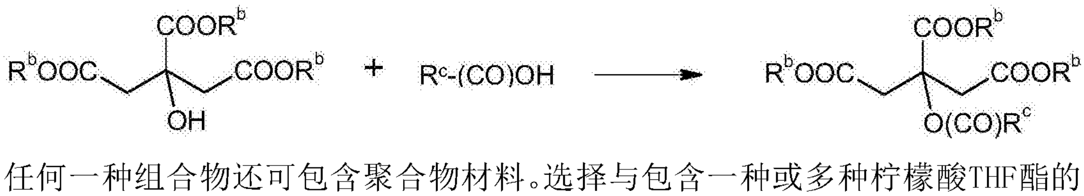
[0057] 柠檬酸三(烷基)酯可利用烷基醇制备。大于3摩尔烷基醇/摩尔柠檬酸通常用于实现完全转化为柠檬酸三(烷基)酯。一些柠檬酸三(烷基)酯可,例如,以商品名CITROFLEX从凡特鲁斯特种产品公(格林斯博罗,北卡罗来纳州,美国)(Vertellus Specialties,Inc.(Greensboro,NC,USA))商购获得。

[0058] 柠檬酸单(THF)二(烷基)酯和柠檬酸二(THF)单(烷基)酯可利用THF醇(即,四氢糠醇和/或烷基取代的四氢糠醇)与烷基醇结合来制备。可相对于THF醇的量改变烷基醇的量以产生柠檬酸酯的不同混合物。产物通常包含柠檬酸单(THF)二(烷基)酯和柠檬酸二(THF)单(烷基)酯两者的混合物。另外,所述产物通常包含至少一些柠檬酸三(烷基)酯和至少一些柠檬酸三(THF)酯。

[0059] 柠檬酸和THF醇均可由可再生材料形成。柠檬酸通常通过糖中的各种霉菌(例如,黑曲霉(Aspergillus niger))产生。THF醇可由C5糖(即,具有5个碳原子的糖)形成。C5糖可脱水为糠醛(即,2-呋喃甲醛(2-furaldehyde)或糠醛(furfuraldehyde)),其可被氢化为呋喃甲醇。还可利用镍催化剂将呋喃甲醇进一步氢化为四氢糠醇。制备四氢糠醇的方法在参考文献Hoydonckx等人,Furfural and Derivatives,Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.,pp.285-313(2012)(糠醛及衍生物,乌尔曼化学工业百科全书,Wiley-VCH Verlag GmbH公司,第285-313页(2012年))中作了进一步描述。

[0060] 各种柠檬酸THF酯或柠檬酸三(烷基)酯还可如反应方案B中所示进行反应以用酰氧基置换羟基。加入的反应物可以是烷基羧酸(所示的R^c-(CO)OH)、烷基酸酐(R^c-(CO)O(CO)-R^c)、或烷基酰氯(R^c-(CO)Cl),其中R^c为烷基。所述烷基可以具有多达20个碳原子、多达16个碳原子、多达12个碳原子、多达10个碳原子、多达8个碳原子、多达6个碳原子、多达4个碳原子或多达3个碳原子。所述烷基可以是直链的、支链的、环状的或它们的组合。该反应通常在约80℃至120℃的范围内的温度下进行。

[0061] 反应方案B

[0062] 

[0063] 任何一种组合物还可包含聚合物材料。选择与包含一种或多种柠檬酸THF酯的组

合物相容的(即,可混溶的)合适的聚合物材料。相容性可通过例如测量由聚合物材料和柠檬酸THF酯的混合物制备的膜的雾度来确定。一种测量雾度的合适的方法在实施例部分包括的测试方法3(总透射度、雾度和透明度的测量)中进行了描述。低的雾度值(例如,小于5、小于4、小于3、小于2、或小于1)通常与具有相容组分的混合物有关。

[0064] 如果柠檬酸THF酯可溶于聚合物材料,则通常认为柠檬酸THF酯与聚合物材料是相容的。聚合物材料与柠檬酸THF酯的相容性还可通过计算聚合物材料和柠檬酸THF酯的溶解度参数来确定。两种材料的溶解度参数越接近,这些材料越可能是相容的。溶解度参数可利用在Belmares等人的文章,J.Comp.Chem.,24(15),1813(2004)中所述的并且在可以商品名CULGI从Culgi软件(莱顿,荷兰)(Culgi Software(Leiden,The Netherlands)商购获得的软件中应用的一般程序来计算。各种柠檬酸THF酯的溶解度参数通常在7至13$cal^{0.5}/cm^{1.5}$的范围内、在8至12$cal^{0.5}/cm^{1.5}$的范围内或在9至12$cal^{0.5}/cm^{1.5}$的范围内。柠檬酸THF酯的溶解度参数和具有各种材料诸如聚乳酸的柠檬酸三(烷基)酯的溶解度参数相当或比其更好。

[0065] 用于与柠檬酸THF酯组合的合适的聚合物材料通常是亲水性的。示例聚合物材料包括各种热塑性聚合物如各种脂族聚酯(例如,聚乳酸)、纤维素酯、聚氯乙烯和各种丙烯酸聚合物如聚(甲基丙烯酸甲酯)。其它示例聚合物材料包括各种弹性体聚合物如在粘合剂组合物中包含的那些。所述弹性体聚合物通常为丙烯酸聚合物如利用至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯和任选的极性单体如(甲基)丙烯酸形成的聚合物。

[0066] 脂族聚酯可通过一种或多种脂族羟基羧酸的脱水缩聚反应形成。示例羟基羧酸包括但不限于L-乳酸、D-乳酸、乙醇酸、3-羟基丙酸、3-羟基丁酸、4-羟基丁酸4-羟基戊酸、3-羟基戊酸、5-羟基戊酸、3-羟基己酸、6-羟基己酸、3-羟基庚酸、3-羟基辛酸或它们的混合物。

[0067] 作为另外一种选择,脂族聚酯可通过包含脂族多元羧酸(即,具有两个或更多个羧酸基团的化合物)和脂族多元醇(即,具有两个或更多个羟基的化合物)的混合物的脱水缩聚反应而形成。多元羧酸的例子包括但不限于草酸、琥珀酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、十一烷二酸、十二烷二酸以及它们的酸酐。多元醇的例子包括但不限于乙二醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、双丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、新戊二醇、四亚甲基乙二醇和1,4-环己烷二甲醇。合适的多元羧酸通常具有两个羧酸基团,并且合适的多元醇通常具有两个羟基。

[0068] 脂族聚酯可以是基于聚乳酸的树脂(基于PLA的树脂)。一些示例性基于PLA的树脂可由L-乳酸、D-乳酸或它们的混合物形成。其它示例性基于PLA的树脂可由L-乳酸、D-乳酸或它们的混合物与至少一种脂族羟基羧酸(不是乳酸)结合来制备。而其它基于PLA的树脂为由L-丙交酯、D-丙交酯或它们的混合物制备的共聚物。所述丙交酯为乳酸的环状二聚体,该环状二聚体可在具有羟基的化合物如羟基羧酸的存在下经受开环聚合反应。合适的羟基羧酸包括但不限于乙醇酸、3-羟基丙酸、3-羟基丁酸、4-羟基丁酸、4-羟基戊酸、3-羟基戊酸、5-羟基戊酸、3-羟基己酸、6-羟基己酸、3-羟基庚酸、3-羟基辛酸或它们的混合物。示例羟基羧酸与上文所列出的那些相同。在一个更具体的实例中,基于PLA的树脂为(1)L-乳酸、D-乳酸或它们的混合物与(2)乙醇酸的共聚物。

[0069] 其它示例性基于PLA的树脂可利用(1)乳酸(例如,D-乳酸、L-乳酸或它们的混合

物)、(2)脂族多元羧酸(即,具有至少两个羧酸基团的化合物)和(3)脂族多元醇(即,具有至少两个羟基的化合物)的组合来制备。而其它基于PLA的树脂可利用(1)丙交酯(例如,D-丙交酯、L-丙交酯或它们的混合物)、(2)脂族多元羧酸和(3)脂族多元醇的组合来制备。合适的多元羧酸和多元醇与上文所列的那些相同。

[0070] 基于PLA的树脂通常包含乳酸单元(即,聚合物材料中存在的乳酸残基)和其它可任选的单元如羟基羧酸单元(即,聚合物材料中存在的羟基羧酸残基),多元羧酸单元(即,聚合物材料中存在的多元羧酸残基)和多元醇单元(即,聚合物材料中存在的多元醇残基)。这些基于PLA的树脂通常包含至少50重量百分比的乳酸单元。例如,所述基于PLA的树脂可包含至少60重量百分比、至少70重量百分比、至少80重量百分比、至少90重量百分比、至少95重量百分比或至少98重量百分比的乳酸单元。

[0071] 合适的基于PLA的树脂为可以商品名INGEO(例如,INGEO 4032D、INGEO 4043D、和INGEO 4060D)从奈琪沃克公司(Minnetonka,明尼苏达州,美国)(NatureWorks,LLC(Minnetonka,MN,USA))商购获得。

[0072] 基于PLA的树脂可用作组合物中仅有的聚合物材料或可与另一种聚合物材料如另一种聚酯树脂、聚烯烃(例如,聚乙烯、聚丙烯或它们的共聚物)等组合。在许多实施例中,至少50重量百分比的聚合物材料为基于PLA的树脂。例如,所述聚合物材料可包含50至95重量百分比的基于PLA的树脂和5至50重量百分比的另一种聚酯和/或聚烯烃、60至95重量百分比的基于PLA的树脂和5至40重量百分比的另一种聚酯和/或聚烯烃、或75至95重量百分比基于PLA的树脂和5至25重量百分比的另一种聚酯和/或聚烯烃。

[0073] 在其它实施例中,所述聚合物材料为纤维素酯(即,纤维素和羧酸的反应产物)。示例纤维素酯包括醋酸纤维素、三乙酸纤维素、纤维素丙酸酯、乙酸丙酸纤维素、纤维素三丙酸酯、纤维素丁酸酯、纤维素三丁酸酯和乙酸丁酸纤维素。可根据存在的羟基数目制备具有不同溶解度的各种纤维素酯。各种纤维素酯可从伊士曼公司(金斯波特,田纳西州,美国)(Eastman(Kingsport,TN,USA))商购获得。

[0074] 在其它实施例中,所述聚合物材料为聚氯乙烯(PVC)树脂。所述聚氯乙烯可聚合形成均聚物或共聚物。用于形成共聚物的合适的共聚单体包括,例如,烯键式不饱和烯烃如具有2至10个碳原子或2至6个碳原子(例如,乙烯和丙烯)的那些、羧酸如具有2至10个碳原子或2至6个碳原子或2至6个碳原子的羧酸的乙烯基酯(例如,乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和2-乙基已酸乙烯酯)、乙烯基卤化物(例如,乙烯基氟化物、偏二氟乙烯和偏二氯乙烯)、乙烯基醚(例如,乙烯基甲醚和乙烯基丁醚)、乙烯基吡啶和不饱和酸(例如,马来酸、富马酸)。

[0075] PVC树脂通常包含至少50重量百分比的氯乙烯单元(即,聚合物材料中存在的氯乙烯单体的残基)。例如,所述聚氯乙烯树脂包含至少60重量百分比、至少70重量百分比、至少80重量百分比、至少90重量百分比、至少95重量百分比或至少98重量百分比的氯乙烯残基。

[0076] PVC树脂可以商品名OXYVINYLS从西方化工(达拉斯,德克萨斯州,美国)(OxyChem(Dallas,TX,USA))、以商品名FORMOLON从台塑集团(利文斯顿,新泽西州,美国)(Formosa Plastics(Livingston,NJ,USA))或以商品名GEON从普立万(埃文湖,俄亥俄州,美国)(PolyOne(Avon Lake,OH,USA))商购获得。

[0077] 在另一个实施例中,所述热塑性聚合物材料为聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)或其共聚物。共聚物由甲基丙烯酸甲酯和各种可选的单体如各种(甲基)丙烯酸烷基酯和(甲基)丙

烯酸的混合物来制备。PMMA可以商品名ELVACITE从璐彩特国际公司(孟菲斯,田纳西州,美国)(Lucite International(Memphis,TN,USA))和以商品名PLEXIGLAS从阿科玛(布里斯托尔,宾夕法尼亚州,美国)(Arkema(Bristol,PA,USA))商购获得。

[0078] 所述组合物可用于提供粘合剂组合物。在此类组合物中,所述聚合物材料为弹性体材料。弹性体材料通常为丙烯酸类聚合物,例如,利用一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯单体形成的丙烯酸类聚合物。如果由一种或多种(甲基)丙烯酸烷基酯单体和至少一种极性单体例如(甲基)丙烯酸、羟基取代的(甲基)丙烯酸烷基酯单体或它们的混合物形成,则丙烯酸类聚合物通常为共聚物。

[0079] 与柠檬酸酯组合的聚合物材料可使用任何合适的分子量。重均分子量通常为至少1,000克/摩尔、至少10,000克/摩尔、至少20,000克/摩尔、至少50,000克/摩尔、至少100,000克/摩尔或至少200,000克/摩尔。重均分子量可高达1百万克/摩尔、高达800,000克/摩尔、高达600,000克/摩尔、高达40,000克/摩尔。例如,所述聚合物材料可具有10,000克/摩尔至1百万克/摩尔范围内、20,000克/摩尔至600,000克/摩尔范围内、50,000克/摩尔至500,000克/摩尔范围内、10,000克/摩尔至100,000克/摩尔范围内的重均分子量。

[0080] 包含一种或多种柠檬酸酯(即,一种或多种柠檬酸THF酯和任何可选的柠檬酸三(烷基)酯)的组合物可用作聚合物材料的增塑剂。通常将增塑剂加入聚合物材料中来制备更柔韧、更柔软和更可加工的(即,更易于处理)聚合物材料。更具体地,由向聚合物材料中加入增塑剂得到的混合物,与单独的聚合物材料相比,通常具有较低的玻璃化转变温度。通过加入一种或多种柠檬酸酯可将聚合物材料的玻璃化转变温度降低,例如,至少30℃、至少40℃、至少50℃、至少60℃或至少70℃。温度的变化(即,降低)通常与加入聚合物材料中的增塑剂的量有关。玻璃化转变温度的降低通常导致柔韧性增加、伸长率增加以及可加工性增加。

[0081] 在一些实施例中,有利的是包括多种柠檬酸酯。不同柠檬酸酯与聚合物材料的混合物通常可提供具有比仅使用式(III)的柠檬酸三(THF)酯的组合物粘度更低的组合物。换句话说,包含两种或更多种式(I)的柠檬酸THF酯的组合物或包含式(I)的柠檬酸THF酯和式(II)的柠檬酸三(烷基)酯的组合物通常将具有比具有式(III)的单一柠檬酸三(THF)酯的组合物更低的粘度。另外,包含两种或更多种式(I)的柠檬酸THF酯的组合物或包含式(I)的柠檬酸THF酯和式(II)的柠檬酸三(烷基)酯的组合物通常将具有比具有式(III)的单一柠檬酸三(THF)酯的组合物更高的伸长率(即,断裂伸长率)。

[0082] 另一方面,式(III)的柠檬酸三(THF)酯通常具有比式(II)的柠檬酸单(THF)二(烷基)酯和柠檬酸二(THF)单(烷基)酯更高的沸点。即,柠檬酸三(THF)酯的使用可相对于其它柠檬酸THF酯增强组合物的老化稳定性。另外,聚合物材料和柠檬酸三(THF)酯的混合物可具有比式(II)的柠檬酸单(THF)二(烷基)酯和柠檬酸二(THF)单(烷基)酯更高的模量。

[0083] 因为柠檬酸三(THF)酯、柠檬酸二(THF)单(烷基)酯和柠檬酸单(THF)二(烷基)酯的效应可改变,所以可通过选择组合物中包含的一种或多种柠檬酸THF酯来改变诸如伸长率、模量、玻璃化转变温度和老化稳定性的特性。即,根据特定应用,可选择增塑剂来提供期望的特性。

[0084] 包含聚合物材料和一种或多种柠檬酸酯两者的组合物通常包含基于组合物总重量的至少1重量百分比的柠檬酸酯。如果所述组合物包含少于1重量百分比或少于5重量百

分比的柠檬酸酯，则无法检测到加入柠檬酸酯的效应。例如，玻璃化转变温度无变化或仅有很小的变化。所述组合物可包含，例如，至少5重量百分比、至少10重量百分比、至少15重量百分比、至少20重量百分比或至少25重量百分比的柠檬酸酯。组合物中柠檬酸酯的量基于组合物的总重量可高达99重量百分比。通常通过柠檬酸酯与聚合物材料的相容性来确定上限。一些示例组合物可包含高达95重量百分比、高达75重量百分比、高达50重量百分比、高达40重量百分比、高达30重量百分比或高达20重量百分比的柠檬酸酯。

[0085] 热塑性聚合物材料的组合物可包含基于组合物总重量的1至95重量百分比的柠檬酸酯和5至99重量百分比的聚合物材料。一些示例组合物包含5至95重量百分比的柠檬酸酯和5至95重量百分比的聚合物材料、5至75重量百分比的柠檬酸酯和25至95重量百分比的聚合物材料、5至50重量百分比的柠檬酸酯和50至95重量百分比的聚合物材料、5至30重量百分比的柠檬酸酯和70至95重量百分比的聚合物材料、或5至20重量百分比的柠檬酸酯和80至95重量百分比的聚合物材料。

[0086] 具有用作粘合剂的弹性体聚合物材料的组合物可包含基于组合物总重量的70至99重量百分比的聚合物材料和1至30重量百分比的柠檬酸酯。一些示例组合物包含75至99重量百分比的聚合物材料和1至25重量百分比的柠檬酸酯、80至99重量百分比的聚合物材料和1至20重量百分比的柠檬酸酯、或80至95重量百分比的聚合物材料和5至20重量百分比的柠檬酸酯。

[0087] 可将任何其它任选组分加入组合物中。此类任选组分包括但不限于抗粘连剂、防滑剂、填充剂、成核剂、热稳定剂、光稳定剂、润滑剂、颜料、着色剂、抗氧化剂、防静电剂、阻燃剂、熔体强度增强剂、抗冲改性剂等等。任何这些另外的任选组分的使用对于提供用于特定应用的组合物可能是期望的。

[0088] 另外，各种柠檬酸THF酯可与一种或多种其它类型的增塑剂如基于石油的那些(即，不基于可再生材料的增塑剂)组合使用。一些示例增塑剂包括各种邻苯二甲酸酯如邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异庚酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二壬酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二异癸酯和邻苯二甲酸丁基苄酯；各种己二酸酯如己二酸二-2-乙基己酯、己二酸二辛酯、己二酸二异壬酯和己二酸二异癸酯；各种磷酸酯如磷酸三-2-乙基己酯、磷酸2-乙基己基二苯酯、磷酸三辛酯和磷酸三甲苯酯；各种偏苯三酸酯如偏苯三酸三-2-乙基己酯和偏苯三酸三辛酯；各种癸二酸酯和壬二酸酯；和各种磺酸酯。其它示例增塑剂包括可通过丙二醇或丁二醇与己二酸的缩合反应形成的聚酯增塑剂。

[0089] 可使用将聚合物材料与一种或多种柠檬酸酯混合的任何合适的方法，如干燥混合、熔融混合物或在合适的溶剂(例如，溶解聚合物材料和一种或多种柠檬酸酯两者的溶剂)存在下的混合。可使用例如熔体挤出机、捏合机挤出机、辊磨机、高剪切搅拌器、双螺杆混合机或本领域已知的任何其它处理设备进行混合。对于混合所需的条件通常是本领域技术人员熟知的。

[0090] 在一个示例混合方法中，可将聚合物材料与一种或多种柠檬酸酯以预先确定的重量比混合，而后熔融挤出。在另一个实例中，将聚合物材料与一种或多种柠檬酸酯以预先确定的重量比混合，而后成型为球剂。可在模塑和/或挤出处理方法中使用球剂来制备多种制品。

[0091]　可由所述混合物形成任何合适的制品。一些示例制品为通过诸如注塑、压塑等方法制备的模塑物体。其它示例制品为纺丝方法(例如，溶体纺丝)或挤出形成的纤维。其它示例制品为通过由含有溶剂的混合物浇铸、通过熔融压缩、通过熔融挤塑等制备的膜。

[0092]　一些制品为粘合剂制品。换句话说，本文所述的组合物可以是粘合剂组合物。所述粘合剂组合物可通过将粘合剂组合物熔融至流体状态而施用于表面。例如，可通过熔融挤塑方法在基底如带材背衬上形成粘合剂层。

[0093]　挤出方法通常导致组合物中聚合物材料的至少一些对齐。这可导致挤出的而不是溶剂浇铸或压缩成型的组合物的模量增强。该模量可通过纵向拉伸进一步增强。拉伸常常导致聚合物材料的进一步对齐。

[0094]　由所述组合物制备的聚合物膜可具有任何期望的厚度。该膜在视觉上通常是透明的。使用实例部分所述的测试方法3(总透射、雾度和透明度的测量)，可具有小于5%的雾度、等于至少90%的透射度和等于至少90%的透明度。此类膜样品的雾度通常为小于5%、小于4%、小于3%、小于2重量百分比或小于1重量百分比。透射度和透明度两者通常为至少92%、至少94%、至少95%、至少96%、至少98%或至少99%。低雾度(例如，小于5%)、高透射度(例如，大于90%)和高透明度(例如，大于90%)通常指示聚合物材料与增塑剂之间的良好相容性(例如，柠檬酸THF酯)。

[0095]　一些制品使用基于植物的、可生物降解的或两者的聚合物材料来制备。例如，与柠檬酸THF酯组合的聚合物材料可以是基于纤维素的材料或基于聚(乳酸)的材料。此类组合物通常是期望的，因为增塑剂和聚合物材料两者均可从植物而非石油资源获得。换句话说，可认为这些组合物是环境友好的并且可来源于可再生资源。

[0096]　一些传统增塑剂(例如，各种邻苯二甲酸酯如邻苯二甲酸二乙酯)常常迁移至制品外表面，并且由于它们相对高的挥发性而蒸发。当这些传统增塑剂从制品如含有传统增塑剂的聚合物膜蒸发时，该制品相可具有相对于其初始柔韧性减小的柔韧性。另外，其它特性如拉伸强度、抗撕强度和断裂伸长率可被不利地改变。经历此类变化的制品常常以展现出不良的老化稳定性来表征。

[0097]　与邻苯二甲酸酯(例如，邻苯二甲酸二乙酯)和可商购获得的柠檬酸三(烷基)酯(例如，可以商品名CITROFLEX从凡特鲁斯公司(格林斯博罗，北卡罗来纳州，美国)(Vertellus(Greensboro,NC,USA))商购获得的柠檬酸三(烷基)酯)相比，柠檬酸THF酯通常具有较低的挥发性，并且含有柠檬酸THF酯的制品可具有改善的老化稳定性。换句话说，柠檬酸THF酯可提供与许多传统增塑剂相同的玻璃化转变温度的降低，但可具有改善的老化稳定性。可通过检测暴露于高温的组合物的重量损失来比较各种增塑剂的挥发性。例如，可将柠檬酸酯在100℃下加热多达96小时，重量损失小于2重量百分比、小于1重量百分比、小于0.8重量百分比、小于0.6重量百分比或小于0.5重量百分比。使用柠檬酸THF酯作为增塑剂制备的聚合物膜在正常使用条件下可具有最小或无增塑剂损失。

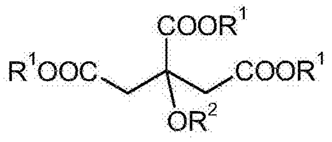
[0098]　与许多常用的邻苯二甲酸酯相比，式(I)的柠檬酸THF酯与亲水性聚合物材料更相容一些，常常具有较低的挥发性，并且常常在降低玻璃化转变温度中更有效。与许多可商购获得的柠檬酸三(烷基)酯相比，柠檬酸THF酯通常与亲水性聚合物材料更相容，具有较低的挥发性，并且在降低玻璃化转变温度中相当有效。

[0099]　总之，柠檬酸THF酯可优选地用作各种聚合物材料的增塑剂，所述各种聚合物材料

包括各种可再生聚合物材料如基于纤维素的聚合物材料和基于聚(乳酸)的聚合物材料。

[0100] 提供为组合物和制品的各项目。

[0101] 项目1是包含至少两种不同的式(I)的柠檬酸酯的组合物。

[0102] 

(I)

[0103] 在式(I)中，每个R^1为烷基、四氢糠基或烷基取代的四氢糠基，其中至少一个R^1为四氢糠基或烷基取代的四氢糠基；且R^2为氢或酰基。

[0104] 项目2为项目1所述的组合物，其中所述组合物还包含聚合物材料。

[0105] 项目3为项目2所述的组合物，其中所述聚合物材料是由可再生资源、可生物降解的材料或两者制备的。

[0106] 项目4为项目2或3所述的组合物，其中所述聚合物材料为包含脂族聚酯、纤维素酯、聚氯乙烯或丙烯酸类聚合物的热塑性聚合物。

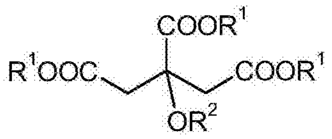
[0107] 项目5为项目4所述的组合物，其中所述脂族聚酯为基于聚乳酸的树脂。

[0108] 项目6为项目2或3所述的组合物，其中所述聚合物材料为弹性体聚合物。

[0109] 项目7为项目2-6中任一项所述的组合物，其中所述组合物包含基于组合物总重量的5至50重量百分比的式(I)的柠檬酸酯和50至95重量百分比的聚合物材料。

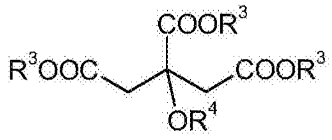
[0110] 项目8为包含项目2-7中任一项所述的组合物的制品。

[0111] 项目9为包含(a)至少一种式(I)的柠檬酸酯

[0112] 

(I)

[0113] 和至少一种式(II)的柠檬酸酯的组合物。

[0114] 

(II)

[0115] 在式(I)中，每个R^1基团为烷基、四氢糠基或烷基取代的四氢糠基，其中至少一个R^1为四氢糠基或烷基取代的四氢糠基。R^2基团为氢或酰基。在式(II)中，每个R^3基团为烷基，且R^4基团为氢或酰基。

[0116] 项目10为项目9所述的组合物，其中所述组合物还包含聚合物材料。

[0117] 项目11为项目10所述的组合物，其中所述聚合物材料是由可再生资源、可生物降解的材料或两者制备的。

[0118] 项目12为项目10或11所述的组合物，其中所述聚合物材料为包含脂族聚酯、纤维素酯、聚氯乙烯或丙烯酸类聚合物的热塑性聚合物。

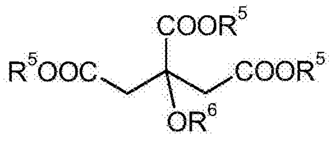
[0119] 项目13为项目12所述的组合物，其中所述脂族聚酯为基于聚乳酸的树脂。

[0120] 项目14为项目10或11所述的组合物，其中所述聚合物材料为弹性体聚合物。

[0121] 项目15为项目10-14中任一项所述的组合物，其中所述组合物包含基于组合物的总重量的总和为5至50重量百分比的式(I)的柠檬酸酯和式(II)的柠檬酸酯以及50至95重量百分比的聚合物材料。

[0122] 项目16为包含项目10-15中任一项的组合物的制品。

[0123] 项目17为包含至少一种式(III)的柠檬酸酯的组合物。

[0124] 

(III)

[0125] 在式(III)中，每个R^5基团为四氢糠基或烷基取代的四氢糠基。R^6基团为氢或酰基。

[0126] 项目18为项目17所述的组合物，其中所述组合物还包含聚合物材料。

[0127] 项目19为项目18所述的组合物，其中所述聚合物材料是由可再生资源、可生物降解的材料或两者制备的。

[0128] 项目20为项目18或19所述的组合物，其中所述聚合物材料为包含脂族聚酯、纤维素酯、聚氯乙烯或丙烯酸类聚合物的热塑性聚合物。

[0129] 项目21为项目20所述的组合物，其中所述脂族聚酯为基于聚乳酸的树脂。

[0130] 项目22为项目18或19所述的组合物，其中所述聚合物材料为弹性体聚合物。

[0131] 项目23为项目18-22中任一项所述的组合物，其中所述组合物包含基于组合物总重量的5至50重量百分比的式(I)的柠檬酸酯和式(II)的柠檬酸酯的总和以及50至95重量百分比的聚合物材料。

[0132] 项目24为包含项目18-23中任一项所述的组合物的制品。

[0133] 项目25为项目6、16或24中任一项所述的制品，其中所述组合物为粘合剂组合物。

[0134] 项目26为项目25所述的制品，其中所述粘合剂组合物是可热熔融处理的。

[0135] 实例

[0136] 除非另有指明，如实例中使用的，所有重量和百分比是按重量计的。

[0137] 乙酸酐可购自西格玛奥瑞奇(圣路易斯，密苏里州，美国)(Sigma-Aldrich(Saint Louis,MO,USA))。

[0138] 丙酮可购自VWR(西切斯特，宾夕法尼亚州，美国)(VWR(West Chester,PA,USA))。

[0139] 醇类异丁醇、正丁醇(1-丁醇)和四氢糠基醇，其是指可购自阿法埃莎(Ward Hill，马萨诸塞州，美国)(Alfa Aesar(Ward Hill,MA,USA))的THF醇。

[0140] 醋酸纤维素可以商品名CA-398-3和CA-398-30购自伊士曼化学公司(金斯波特，纽约，美国)(Eastman Chemical Company(Kingsport,TN,USA))。CA-398-3和CA-398-30的数均分子量分别为30,000克/摩尔和50,000克/摩尔。

[0141] 柠檬酸三(烷基)酯可以商品名CITROFLEX 2(柠檬酸三乙酯)、CITROFLEX 4(柠檬酸三正丁酯)和CITROFLEX A-4(柠檬酸乙酰基三正丁基酯)购自凡特鲁斯性能材料(格林斯博罗，北卡罗来纳州，美国)(Vertellus Performance Materials(Greensboro,NC,USA))

和/或阿法埃莎(沃德希尔,马萨诸塞州,美国)(Alfa Aesar(Ward Hill,MA,USA))。

[0142] 柠檬酸可购自阿法埃莎(沃德希尔,马萨诸塞州,美国)(Alfa Aesar(Ward Hill,MA,USA))。

[0143] 邻苯二甲酸二乙酯可购自西格玛奥瑞奇(圣路易斯,密苏里州,美国)(Sigma-Aldrich(Saint Louis,MO,USA))。

[0144] 乙酸乙酯可购自VWR(西切斯特,宾夕法尼亚州,美国)(VWR(West Chester,PA,USA))。

[0145] 甲磺酸可购自奥尔德里奇化学(密尔沃基,威斯康星州,美国)(Aldrich Chemical(Milwaukee,WI,USA))。

[0146] 具有约62,000克/摩尔的重均分子量的聚(氯乙烯)树脂可以产品号18958-8购自奥尔德里奇化学(密尔沃基,威斯康星州,美国)(Aldrich Chemical(Milwaukee,WI,USA))。

[0147] 聚乳酸可以商品名PLA 4032D购自萘琪沃克公司(Minnetonka,明尼苏达州,美国)(NatureWorks,LLC(Minnetonka,MN,USA))。

[0148] 测试方法

[0149] 测试方法1A:使用差示扫描量热仪(DSC)测量玻璃化转变温度

[0150] 将大约5至7毫克的聚合物膜样品置于带有盖的单个标准铝制DSC盘内,其可购自热分析仪器公司(纽卡斯尔,特拉华州,美国)(TA Instruments(New Castle,DE,USA))。而后可将该盘置于差示扫描量热仪(型号Q2000 DSC,购自热分析仪器公司(TA Instruments))的自动进样器中。对于每个样品的分析,将包含样品的盘置于封闭的DSC单元中的差示柱之一上,将空的参比盘置于相对的柱上。使每个样品在-20℃至250℃的温度范围内按照加热-冷却-加热的温度曲线进行处理。在曲线的第二加热步骤期间将玻璃化转变峰的中点温度(峰的半高)记录为玻璃化转变温度(Tg)。

[0151] 测试方法1B:使用差示扫描量热仪(DSC)测量玻璃化转变温度

[0152] 以用于测试方法1A中相同的方式来测试样品,不同的是使样品在-20℃至210℃的温度范围内按照加热-冷却-加热的温度曲线进行处理。

[0153] 测试方法2:膜物理特性的测量

[0154] 使用可以SINTECH从MTS系统公司(伊登普雷里,明尼苏达州,美国)(MTS Systems Corporation(Eden Prairie,MN,USA))商购获得的拉伸试验机测量膜的伸长百分比和模量。用于本测试的试样为2.54厘米宽和15厘米长。使用5.1厘米的初始夹具分离和12.7厘米/分钟的夹头速度。

[0155] 测试方法3:总透射度、雾度和透明度的测量

[0156] 使用可以商品名HAZE-GARD PLUS(型号4725)从美国BYK-Gardner(哥伦比亚,马里兰州,美国)(BYK-Gardner USA(Columbia,MD,USA))商购获得的雾度计测量膜的三个光学参数:百分光透射比(总透射度)、雾度和透明度。从膜上切下尺寸为15厘米乘15厘米的样品试样,使得在待测量的部分不存在油、污垢、粉尘或指纹。而后横跨雾度计的雾度端口手动安装试样并激活测量。测量并记录光学参数。以下表中的“Trans”表示总透射度。

[0157] 测试方法4:膜重量损失的测量

[0158] 对于每个膜样品冲切25厘米的环并记录初始重量。将样品置于100℃的烘箱中4、24、48和96小时,并且在从烘箱中取出后记录重量。每次进行一式两份样品测试,并将重量

损失百分比平均化。

[0159] 测试方法5：气相色谱分析

[0160] 称量大约100毫克(mg)的样品产物置于100毫升(mL)容量瓶中。用二氯甲烷将样品稀释至100mL刻度。而后将样品置于自动进样小瓶中并用特氟隆涂覆的顶盖密封。根据以下条件进行样品分析：

[0161] GC仪器参数：

[0162]

GC 仪器:	具有 5973 MSD 的 Agilent6890 系列
柱:	J & W DB-5ms 30 米×320 微米×1 微米
程序:	以 20℃/min 从 40℃加热至 320℃；在 320℃下保持 2 分钟
气相:	氦气，50 厘米/秒
注射:	25 微升，20:1 分流
输送管线温度:	300℃
检测器:	EI 扫描 14-650Da

[0163] 测定GC峰面积比以示出样品中三(柠檬酸THF酯)、柠檬酸二(THF)单(烷基)酯、柠檬酸单(THF)二(烷基)酯和柠檬酸三(烷基)酯的相对量。

[0164] 测试方法6：对柠檬酸酯的热重量分析(TGA)

[0165] 通过TGA测量柠檬酸酯的重量损失。将大约30-50毫克的样品置于标准铝盘中，并使用可从热分析仪器公司(纽约，特拉华州，美国)(TA Instruments(New Castle,DE,USA))商购获得的型号TGA 2950加热至500℃，速率为10℃/min。测量200℃和250℃下每个样品的重量损失。

[0166] 实例1至4

[0167] 将四氢糠醇(THF醇)、柠檬酸、1-丁醇(BuOH)、甲磺酸(MSA)和甲苯的混合物加热至回流。各组分的量都显示在表1中。释放的水被收集在Dean和Stark捕集器中。反应完成(4-6小时)后，将混合物冷却，而后用饱和的碳酸氢钠水溶液和盐水洗涤。而后在旋转蒸发仪中在真空下浓缩有机层。而后机械搅拌粗产物并在75℃高真空(0.8毫米Hg)下加热以产生黄色或橙色油状柠檬酸四氢糠酯。

[0168] 根据测试方法5由气相色谱法测量在实例1-4中形成的产物的比率。结果在表2中示出。

[0169] 表1 制备柠檬酸酯PE-1-PE-4

[0170]

实例	THF醇（克）	柠檬酸（克）	BuOH（克）	MSA（克）	甲苯（mL）	产率（克）
1	146.68	80.00		1.00	300	130.30
2	77.90	80.40	55.80	1.00	300	112.40
3	51.05	80.00	74.16	1.00	300	134.45
4	112.58	80.30	29.65	1.00	300	95.03

[0171] 实例5

[0172] 将实例1的柠檬酸三(THF)酯(20.34克,45毫摩尔)、乙酸酐(5.05克,49毫摩尔)和甲磺酸(0.030克,0.31毫摩尔)在100℃下加热3小时。将混合物冷却,用乙酸乙酯(100mL)稀释,并用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤。然后在真空下浓缩有机层。通过柱层析使用己烷中乙酸乙酯的梯度(50%至85%)在硅胶上纯化原油,以获得黄色油状的终产物(收率17.27克)。

[0173] 实例6

[0174] 将四氢糠醇(585.70克,5.7摩尔)、柠檬酸(600.00克,3.1摩尔)、异丁醇(415.80克,5.6摩尔)、甲磺酸(5.00克,52毫摩尔)和甲苯(1675mL)的混合物加热至回流。释放的水被收集在Dean和Stark捕集器中。11小时后,将混合物冷却,而后用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤。有机层用硫酸镁干燥并在旋转蒸发仪中在真空下浓缩。而后搅拌粗产物并在80℃高真空(0.3毫米Hg)下加热17小时,以产生黄色油状柠檬酸四氢糠酯(产率934.58克)。使用气相色谱法(测试方法5)来测量形成的产物的相对量(实例中所有柠檬酸酯的重量百分比),并在表2中示出。

[0175] 表2 形成的产物的相对量

[0176]

实例	柠檬酸三(THF)酯	柠檬酸二(THF)单(烷基)酯	柠檬酸单(THF)二(烷基)酯	柠檬酸三(烷基)酯
1	100.0			
2	3.7	30.7	45.7	19.9
3	0.4	12.4	45.6	41.6
4	24.0	49.9	23.4	2.7
6	6.1	33.7	42.9	17.1

[0177] 对柠檬酸酯的热重分析

[0178] 使用上文所述的TGA方法(测试方法6)分析实例1-6。将结果与两种可商购获得的柠檬酸三(烷基)酯(CITROFLEX 2和CITROFLEX 4)进行比较。在200℃和250℃下的重量损失百分比在表3中示出。

[0179] 表3 柠檬酸酯的热重量分析

[0180]

实例	在200℃下的重量损失（wt-%）	在250℃下的重量损失（wt-%）
CITROFLEX 2	18.4	96.2
CITROFLEX 4	14.3	79.5
1	1.4	2.4
2	5.1	17.7
3	5.1	28.3
4	2.3	10.6
5	2.3	7.0
6	3.4	15.0

[0181]

[0182] 溶解度参数

[0183] 使用Belmares等人，J.Comp.Chem.，25(15)，1814(2004)中所述的和从Culgi BV(邮政信箱252，2300 AG莱顿，荷兰)(Culgi BV(P.O.Box 252，2300 AG Leiden，The Netherlands))商购获得的CULGI软件中实施的一般程序由分子动力学模拟来测量各种柠檬酸酯的溶解度参数。结果示于表4中，并与Karst，D.和Yang，Y.，J.Appl.Poly.Sci.，96，416-422(2005)报道的聚乳酸的溶解度参数相比较。

[0184] 表4 溶解度参数

[0185]

材料	分子动力学溶解度参数(cal/cc)$^{1/2}$
聚乳酸	9.90
柠檬酸三(乙基)酯	11.70
柠檬酸三(丁基)酯	8.87
实例1	11.10
柠檬酸二(THF)单(丁基)酯	9.72
柠檬酸单(THF)二(丁基)酯	9.32
实例5	9.30

[0186] 实例7-11和比较例C1-C5

[0187] 醋酸纤维素组合物各自通过以20重量百分比的固体将醋酸纤维素(CA-398-30)溶解在丙酮中制备。以提供基于总固体组合物(醋酸纤维素和增塑剂)的20重量百分比的增塑剂的量将表5中所示的增塑剂加入组合物中。将组合物混合直至均匀(约1小时)。通过将溶液刮刀涂布至0.05毫米的聚丙烯载体膜上而由每种溶液制备膜。使每种流延膜在室温下干燥2分钟，而后在设定于70℃的烘箱中干燥15分钟。在冷却后从载体膜上取出干燥膜，得到

如表5所示的最终厚度。

[0188] 制备无增塑剂(C1)、具有邻苯二甲酸二乙酯(C2)、具有CITROFLEX2(C3)、具有CITROFLEX 4(C4)或具有CITROFLEX A4(C5)的比较例C1-C5。

[0189] 根据测试方法1A测量膜的Tg,并且根据测试方法3测量总透射度("Trans")、雾度和透明度。结果示于表5中。

[0190] 实例12-16和比较例C6-C10

[0191] 根据用于实例7-11和C1-C5的程序来制备和测试醋酸纤维素膜,不同的是醋酸纤维素为CA-398-3。结果示于表5中。

[0192] 实例17-21和比较例C11-C15

[0193] 根据用于实例7-11和C1-C5的程序来制备和测试醋酸纤维素膜,不同的是醋酸纤维素为按CA-398-3和CA-398-30的重量计50/50的混合物。结果示于表5中。

[0194] 表5 增塑的醋酸纤维素膜的光学特性和Tg

[0195]

实例	增塑剂	增塑剂（wt-%）	厚度（mm）	Trans（%）	雾度（%）	透明度（%）	Tg（℃）
C1	无	0	0.030	94.87	0.51	99.6	196
C2	邻苯二甲酸二乙酯	20	0.028	94.90	0.40	99.60	134
C3	CITROFLEX 2	20	0.034	94.93	0.40	99.63	134
C4	CITROFLEX 4	20	0.036	95.13	0.45	99.60	118
C5	CITROFLEX A4	20	0.035	94.90	10.42	99.40	163
7	实例 1	20	0.034	95.03	0.39	99.30	141

[0196]

8	实例 2	20	0.039	95.03	0.45	99.63	140
9	实例 3	20	0,044	94.77	0.50	99.43	137
10	实例 4	20	0.037	94.73	0.35	99.63	134
11	实例 5	20	0.030	94.93	0.59	99.50	140
C6	无	0	0.032	94.87	0.99	99.47	191
C7	邻苯二甲酸二乙酯	20	0.034	94.53	0.67	99.60	123
C8	CITROFLEX 2	20	0.033	95.47	0.51	99.60	120
C9	CITROFLEX 4	20	0.035	95.13	0.47	99.63	125
C10	CITROFLEX A4	20	0.036	91.63	27.40	99.53	164
12	实例 1	20	0.036	94.50	0.57	99.60	132
13	实例 2	20	0.038	95.13	0.73	99.63	119
14	实例 3	20	0.037	95.10	0.68	99.57	134
15	实例 4	20	0.041	95.00	0.54	99.60	133
16	实例 5	20	0.040	95.00	0.47	99.67	138
C11	无	0	0.028	94.93	0.64	99.57	193
C12	邻苯二甲酸二乙酯	20	0.030	95.10	0.43	99.6	126
C13	CITROFLEX 2	20	0.030	94.97	0.40	99.67	126
C14	CITROFLEX 4	20	0.030	95.23	0.30	99.70	131
C15	CITROFLEX A4	20	0.030	92.33	13.63	99.57	163
17	实例 1	20	0.030	95.07	0.42	99.70	133
18	实例 2	20	0.030	94.47	0.40	99.70	127

[0197]

19	实例 3	20	0.030	95.23	0.63	99.60	134
20	实例 4	20	0.030	95.10	0.40	99.63	137
21	实例 5	20	0.030	95.20	0.36	99.63	137

[0198] 实例22和比较例C16-C17

[0199] 通过在挤出机料斗中将醋酸纤维素(CA-398-30)和表6中所示的增塑剂共混来制备组合物,以提供具有20重量百分比的增塑剂的组合物。通过具有230℃的熔体温度和设定在221℃的模具温度的双螺杆挤出机挤出每个组合物,以提供如表6中所示的最终膜厚度。根据测试方法3测试膜样品的总透射度、雾度和透明度,并根据测试方法1A和测试方法2测试膜样品的物理特性。结果示于表6中。

[0200] 表6 挤出的增塑醋酸纤维素膜的特性

[0201]

实例	增塑剂	增塑剂（wt-%）	厚度（mm）	Trans（%）	雾度（%）	透明度（%）	伸长率（%）	模量（MPa）
C16	邻苯二甲酸二乙酯	20	0.030	94.7	7.1	96.6	8	13
C17	CITRO-FLEX 2	20	0.034	94.7	0.7	99.4	6	15
22	实例 1	20	0.041	94.2	0.8	99.4	4	39

[0202] 实例23-31和比较例C18-C19

[0203] 在设定在80℃的烘箱中将聚乳酸(PLA 4032D)干燥2小时。将具有80重量百分比的聚乳酸和表7中所示的20重量百分比的柠檬酸酯增塑剂的组合物在熔体处理器中混合,该熔体处理器为购自C.W.Brabender仪器公司(哈肯萨克,新泽西州,美国)(C.W.Brabender Instruments Company(Hackensack,NJ,USA))的Brabender ATR Plasti-Corder,温度为200-210℃,搅拌速度为100转/分钟(rpm)。

[0204] 通过在具有5密耳(0.127厘米)的垫片、温度设定在200℃且夹紧力为24,000磅(10,886kg)的热压机(卡夫2699,卡夫公司,美国(Carver2699,Carver Inc.,USA))中在两个聚酰亚胺膜之间挤压3.5克的组合物来制备膜。每个挤压膜的厚度在表7中示出。使用测试方法2和3测试膜的总透射度、雾度、透明度、断裂伸长率和膜量。将这些测试结果示于表7中。根据测试方法1B测量玻璃化转变温度。根据测试方法4测量膜的重量损失。结果示于表8中。

[0205] 表7 增塑PLA膜的特性

[0206]

实例	增塑剂	增塑剂（wt-%）	厚度（mm）	Trans（%）	雾度（%）	透明度（%）	伸长率（%）	模量（MPa）
C18	无	0		95.0	2.9	95.3	ND	ND
C19	CITROFLEX 4	20	0.089	94.4	4.1	91.9	179	498
23	实例 1	10	0.102	94.4	4.1	94.4	ND	ND
24	实例 1	20	0.102	94.5	2.8	94.6	248	967
25	实例 1	30	0.102	93.5	4.0	85.3	ND	ND
26	实例 2	20	0.076	94.9	4.2	94.5	197	252
27	实例 3	20	0.076	95.0	2.3	96.3	207	58
28	实例 4	20	0.102	94.8	4.1	94.9	218	529
29	CITROFLEX 4 实例 1（50/50 wt-%）	20	0.076	94.6	3.7	95.4	107	921
30	实例 6	10	ND	ND	ND	ND	ND	ND
31	实例 6	20	ND	ND	ND	ND	ND	ND

[0207] ND:未测定

[0208] 表8 增塑剂的Tg和增塑PLA膜的重量损失

[0209]

实例	增塑剂	Tg（℃）	在100℃的膜重量损失（wt-%）			
			4小时	24小时	48小时	96小时
C18	无	63	0.05	0.06	0.02	0.05
C19	CITROFLEX 4	31	1.03	1.14	1.17	1.18
23	实例1	49	0.08	ND	0.10	0.11
24	实例1	39	0.14	0.17	0.21	0.23
25	实例2	20	0.20	ND	ND	ND
26	实例2	26	0.21	0.35	0.46	0.53
27	实例3	27	0.48	0.75	0.88	0.93
28	实例4	30	0.20	0.32	0.40	0.46
29	CITROFLEX 4 /实例1 （50/50 wt-%）	32	0.48	0.51	0.54	0.53
30	实例6	45	ND	ND	ND	ND
31	实例6	30	ND	ND	ND	ND

[0210] ND:未测定

[0211] 实例32-35和比较例C20-C22

[0212] 在挤出之前将聚乳酸(PLA 4032D)置于设定在65℃的烘干机中24小时。通过将干燥的PLA与表9中所示的类型和量的增塑剂共混来制备组合物。而后通过具有176℃的熔体温度和176℃的模具温度的双螺杆挤出机将组合物挤出。获得厚度为0.01至0.09mm的膜，并使用上文所述的方法测试膜样品的总透射度、雾度和透明度、断裂伸长率和模量。根据测试方法1A测量玻璃化转变温度。结果示于表9中。

[0213] 表9 增塑PLA膜的特性

[0214]

实例	增塑剂	增塑剂（wt-%）	Trans（%）	雾度（%）	透明度（%）	厚度（mm）	伸长率（%）	模量（MPa）	Tg（℃）
C20	无	0	94.2	1.2	99.2	0.064	5	1515	62.1
C21	CITRO-FLEX 2	20	94.2	3.5	97.2	0.076	222	661	37.3
C22	CITRO-FLEX 4	20	94.2	3.0	98.4	0.064	346	682	35.6
32	实例 1	20	94.3	1.2	99.2	0.051	6	2150	39.7
33	实例 1	12	94.8	0.8	99.2	0.064	5	2179	50.6
34	实例 2	20	94.4	3.2	97.9	0.089	291	992	33.0
35	实例 2	12	94.1	0.7	98.9	0.013	34	1603	40.0

[0215] 实例36-38和比较例C23-C24

[0216] 定向PLA熔体挤出膜样品，即，在纵向(MD)和横向(CD)拉伸。将膜样品切成63.5mm×63.5mm的方形。将每个膜置于KARO IV实验拉伸机(布鲁克纳科技控股公司，德国(Brueckner Technology Holding,Germany))中，加热至55℃，保持30秒钟，以31.8mm/秒的速度拉伸，而后在55℃下退火，以获得具有101.6mm×101.6mm比例的膜。根据测试方法2测试膜在纵向(MD)和横向(CD)的物理特性。结果示于表10中。

[0217] 表10 定向和增塑的PLA膜的物理特性

[0218]

实例	膜实例	厚度（mm）	伸长率 MD（%）	模量 MD（MPa）	伸长率 CD（%）	模量 CD（MPa）
C23	C21	0.025	116	452	33	856
C24	C22	0.025	98	1028	73	956
36	32	0.127	66	3114	30	2449
37	34	0.025	34	1603	8	2116
38	35	0.025	6	2077	4	1781

[0219] 实例39-42和比较例C25

[0220] 将以表10中所示的量的PVC(聚(氯乙烯))、增塑剂和四氢呋喃的混合物在室温下摇动12小时。将大约5.0克的每种溶液倒入铝盘中并在室温下真空(0.5厘米Hg)干燥24小时。比较例25仅包含PVC(不加入增塑剂)。所有样品均为透明膜。根据测试方法1B测量每个样品的玻璃化转变温度，并示于表11中。

[0221] 表11 增塑聚(氯乙烯)组合物和Tg

[0222]

实例	增塑剂	增塑剂（克）	PVC（克）	四氢呋喃（克）	Tg（℃）
C25	无				81
39	实例 1	0.50	4.50	20.80	47
40	实例 1	1.01	4.00	21.82	33
41	实例 1	0.51	4.50	19.42	47
42	实例 1	1.00	4.00	20.91	17