



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102186805 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 23

(21) 申请号 200980140773. 7

代理人 瞿卫军

(22) 申请日 2009. 10. 16

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

10-2008-0101629 2008. 10. 16 KR

C07C 67/333 (2006. 01)

10-2009-0063075 2009. 07. 10 KR

C07C 69/75 (2006. 01)

C08L 27/06 (2006. 01)

C08K 5/10 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 04. 13

(56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2009/005980 2009. 10. 16

CN 1356973 A, 2002. 07. 03, 权利要求 1, 实施例, 表 2.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/044638 EN 2010. 04. 22

CN 1356973 A, 2002. 07. 03, 权利要求 1, 实施例, 表 2.

CN 1468272 A, 2004. 01. 14, 全文.

(73) 专利权人 韩华石油化学株式会社

审查员 王加松

地址 韩国首尔

(72) 发明人 尹景俊 崔永均

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司
11002

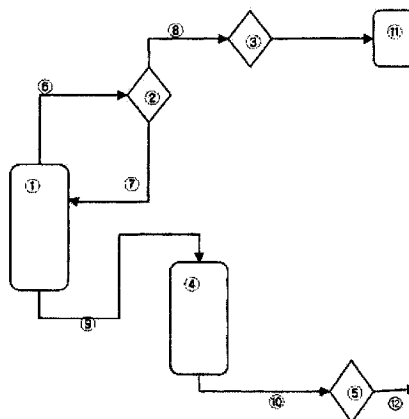
权利要求书1页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

制备 60% 或以上的顺 - 环己烷 -1, 4- 二甲酸
(C4-C20) 烷基酯的方法

(57) 摘要

本发明提供一种制备 60% 或以上的顺 - 环己烷 -1, 4- 二甲酸 (C4-C20) 烷基酯的方法, 该 60% 或以上的顺 - 环己烷 -1, 4- 二甲酸 (C4-C20) 烷基酯表现出用于 PVC 树脂的优异塑化性能。使用 60% 或以上的顺 - 环己烷 -1, 4- 二甲酸二甲酯代替基于邻苯二甲酸酯或对苯二甲酸酯的芳香酯衍生物作为原料。使该 60% 或以上的顺 - 环己烷 -1, 4- 二甲酸二甲酯与 (C4-C20) 伯醇进行酯交换反应而制备 60% 或以上的顺 - 环己烷 -1, 4- 二甲酸 (C4-C20) 烷基酯。去除该酯交换反应过程中产生的副产物甲醇, 回收其中部分蒸发的伯醇。该方法制备的 60% 或以上的顺 - 环己烷 -1, 4- 二甲酸 (C4-C20) 烷基酯表现出优异的塑化剂特性, 包括用于 PVC 树脂的良好塑化效率、高吸收速率、胶化后具有良好的产品透明度、长期使用后较少在其表面出现色溢 (bleeding) 等。



1. 一种制备 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸(C4-C20)烷基酯的方法,其包括使 60% 或以上顺-环己烷-1,4-二甲酸二甲酯与一种或多种选自(C4-C20)伯醇的醇在催化剂存在下于反应器中进行酯交换反应。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中酯交换反应过程中的副产物甲醇由位于反应器上部的冷凝器或纯化塔冷凝后去除,蒸发的部分伯醇由位于所述反应器和所述冷凝器之间的另一个冷凝器或纯化塔冷凝后回收于反应器中。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸二甲酯和所述(C4-C20)伯醇按照 1:2 至 1:4 的摩尔比使用。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述催化剂的用量为基于所述 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸二甲酯重量的 0.01-1.0%。

5. 根据权利要求 3 所述的方法,其中所述(C4-C20)伯醇选自正丁醇、异丁醇、异庚醇、2-乙基己醇、异壬醇、异癸醇或 2-丙基庚醇。

6. 根据权利要求 4 所述的方法,其中所述催化剂选自下组中的一种或多种:钛酸四异丙酯、钛酸正四丁酯、钛酸四辛酯和它们的混合物。

7. 根据权利要求 1~6 任一项所述的方法,还包括在所述酯交换反应完成后通过添加水或水蒸气分解所述催化剂的步骤。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,还包括通过将反应器内的温度增加至 140℃或以上以去除未反应的伯醇。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,还包括通过向反应器内添加吸附剂以去除悬浮的杂质。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,还包括通过添加碱性吸附剂以去除酸性杂质。

11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中所述碱性吸附剂选自下组中的一种或多种:MgO/Cl/SO₄、MgO/SiO₂/Cl/SO₄、MgO/Al₂O₃/SiO₂/Cl/SO₄、MgO/Al₂O₃/SiO₂/CO₂/Cl/SO₄ 和它们的水合物。

12. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述制备的 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸(C4-C20)烷基酯是环己烷-1,4-二甲酸二(正丁基)酯、环己烷-1,4-二甲酸二(异丁基)酯、环己烷-1,4-二甲酸二(异庚基)酯、环己烷-1,4-二甲酸二(2-乙基己基)酯、环己烷-1,4-二甲酸二(异壬基)酯、环己烷-1,4-二甲酸二(异癸基)酯或环己烷-1,4-二甲酸二(2-丙基庚基)酯。

13. 根据权利要求 10 所述的方法,所述制备的 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸(C4-C20)烷基酯是环己烷-1,4-二甲酸二(正丁基)酯、环己烷-1,4-二甲酸二(异丁基)酯、环己烷-1,4-二甲酸二(异庚基)酯、环己烷-1,4-二甲酸二(2-乙基己基)酯、环己烷-1,4-二甲酸二(异壬基)酯、环己烷-1,4-二甲酸二(异癸基)酯或环己烷-1,4-二甲酸二(2-丙基庚基)酯。

14. 一种用于塑化聚氯乙烯(PVC)的组合物,其包括具有 60-90% 顺式含量的环己烷-1,4-二甲酸(C4-C20)烷基酯。

制备 60% 或以上的顺 - 环己烷 -1, 4- 二甲酸 (C4-C20) 烷基酯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备 60% 或以上的顺 - 环己烷 -1, 4- 二甲酸 (C4-C20) 烷基酯的方法, 该 60% 或以上的顺 - 环己烷 -1, 4- 二甲酸 (C4-C20) 烷基酯表现出用于聚氯乙烯 (PVC) 树脂的优异塑化性能。

[0002] 本发明还涉及一种通过最小化副反应以制备高纯度和高产量 60% 或以上的顺 - 环己烷 -1, 4- 二甲酸 (C4-C20) 烷基酯的方法。

[0003] 换言之, 本发明涉及制备高纯度而无副反应的高碳环己烷 -1, 4- 二甲酸烷基酯的方法, 该方法通过使具有特定立体结构的环己烷 -1, 4- 二甲酸二甲酯与 (C4-C20) 高碳醇进行酯交换反应, 而不使用芳香族化合物如邻苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯衍生物作为起始原料, 从而维持其立体结构。

[0004] 更具体地, 本发明涉及一种制备高纯度而无副反应的 60% 或以上的顺 - 环己烷 -1, 4- 二甲酸 (C4-C20) 烷基酯的方法, 该方法以 60% 或以上的顺 - 环己烷 -1, 4- 二甲酸二甲酯为起始原料与选自 (C4-C20) 伯醇的一种或多种醇进行酯交换反应。

背景技术

[0005] 邻苯二甲酸酯, 例如二丁基、二辛基或二异壬基邻苯二甲酸酯, 被频繁用于塑料如聚氯乙烯 (PVC) 的塑化剂。然而, 近来人们对其使用所造成的健康担忧有所增加, 而且对其用于玩具或其它产品的批评也在增加。在一些国家已禁止其使用。长期动物研究表明, 邻苯二甲酸酯会导致过氧化物酶增加, 这可能是引起大鼠和小鼠肝癌的原因。因此, 对于人和环境安全的替代性塑化剂的需求在增加。

[0006] 作为替代物, 二 (C6-C12) 烷基环己酯基的塑化剂被评估为生态友好和无毒安全的材料。其制备方法为: 先制备邻苯二甲酸酯塑化剂或对苯二甲酸酯塑化剂, 然后通过为该塑化剂的苯环加氢而将其转变为环己烷。但根据该方法, 由于基于环己酯的塑化剂是通过在制备具有 (C6-C12) 烷基的高分子量对苯二甲酸酯塑化剂后直接进行氢化作用制备的, 由于高分子量长芳香链的位阻和反应液的高粘性使所述苯环的氢化作用相当困难。结果需要更为严格的反应条件来解决该氢化作用的困难, 这增加了副反应的风险, 包括长碳链的断裂、或酯基的分解或还原, 从而降低了产品的纯度。此外, 由于无法控制所述环己酯产物的顺式 / 反式含量的异构体, 很难选择性地制备出本发明所期望的 60% 或以上的顺 - 环己烷 -1, 4- 二甲酸二甲酯。

[0007] 韩国专利 No. 10-0635396 提出使用环己烷 -1, 3- 和 -1, 4- 二羧酸衍生物作为塑料的塑化剂, 并公开了通过间苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯的氢化作用制备的一种材料及其制备方法。然而, 由于上述专利描述的氢化作用是针对对苯二甲酸酯实施的, 其依然存在上述提到的问题。

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 经过对 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸 (C4-C20) 烷基酯作为用于 PVC 树脂塑化剂的物理特性进行测试,本发的发明人发现其表现出用于 PVC 树脂的优异塑化性能。他们发现,根据其顺式/反式含量,环己烷-1,4-二甲酸 (C4-C20) 烷基酯表现出不同的塑化特性。尤其是,他们发现当顺式含量为 60% 或以上时的塑化效果极好。

[0010] 然而,目前顺-环己烷-1,4-二甲酸 (C4-C20) 烷基酯还未进入商业规模的使用。经过对制备 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸 (C4-C20) 烷基酯进行持续研究,发明人开发出可商业应用的、稳定制备 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸 (C4-C20) 烷基酯的方法,该方法产量很高且无副反应。

[0011] 发明人开发出制备产物纯度高且无副反应的 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸 (C4-C20) 烷基酯的简单方法,该方法在常压下使 60% 或以上顺-环己烷-1,4-二甲酸二甲酯与 (C4-C20) 伯醇反应,无需像现有技术的方法中那样在高温高压下氢化二烷基对苯二甲酸酯。

[0012] 因此,本发明的一个目的是,提供一种新的制备 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸 (C4-C20) 烷基酯的方法,所述 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸 (C4-C20) 烷基酯表现出用于 PVC 树脂的优异塑化性能。

[0013] 技术方案

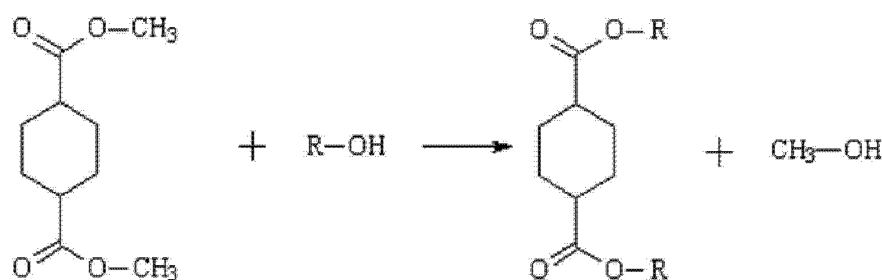
[0014] 本发明提供一种制备 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸 (C4-C20) 烷基酯的方法,该方法以 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸二甲酯为原料,而不用邻苯二甲酸酯或对苯二甲酸酯衍生物为原料,与选自 (C4-C20) 伯醇的一种或多种醇在有催化剂条件下于反应器中进行酯交换反应,从而制备环己烷结构的二 (C4-C20) 烷基酯化合物,如反应式 1 所示。

[0015] 反应过程中产生的副产物甲醇可由位于反应器上部的冷凝器冷凝后去除。另一个冷凝器可位于所述反应器和所述冷凝器之间以冷凝蒸发的部分伯醇,并使其再回收于反应器中。可用纯化塔代替冷凝器。纯化塔 (其可包括或不包括另外的热源供给系统) 可位于反应器上部,以 0.1-20 的回流比率运行,从而将甲醇从上部的伯醇中分离并去除,而纯化的伯醇回收后被再次送入下部的反应器中。

[0016] 除非甲醇副产物在上部的冷凝器中被去除,且高碳伯醇反应物于冷凝器和反应器之间被冷凝并再次送入反应器中,所期望的高纯度环己烷-1,4-二甲酸 (C4-C20) 烷基酯会由于反应纯度的降低而无法获得,并且纯化的成本也会增加。

[0017] [反应式 1]

[0018]



[0019] 在反应式 1 中, R 代表 (C4-C20) 烷基。

[0020] 本发明中用作原料的所述 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸二甲酯的优点在于无需氢化过程,因为苯环已经氢饱和。所述 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸二甲酯可具有 60-90% 的顺式含量,更优选 70-90%。

[0021] 所用 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸二甲酯和所述 (C4-C20) 伯醇的摩尔比为 1:2 至 1:4。在该范围以外,所述伯醇会在酯交换反应过程中蒸发,并会残留未反应的环己烷-1,4-二甲酸二甲酯。或者,大量未反应的伯醇会在该反应完成后剩下,从而需要大量时间来去除它们。

[0022] 所述 (C4-C20) 伯醇可源自 (C4-C20) 饱和烃。其实例可包括正丁醇、异丁醇、异庚醇、2-乙基己醇、异壬醇、异癸醇、2-丙基庚醇等,但不限于此。

[0023] 本发明中所添加的催化剂用于促进该酯交换反应。基于该 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸二甲酯,其用量可为 0.01-1.0% 重量,更优选 0.05-0.5% 重量。如果催化剂用量少于 0.01% 重量,反应将不能很好地进行。而用量超过 1.0% 重量则不经济,因为反应率和产量不会随催化剂用量的增加而成比例地增加。

[0024] 所述催化剂能促进酯交换反应,可为选自下组中的一种或多种:金属有机物如四(C3-C10)烷基钛酸盐及其聚合物,金属盐如硫酸铝、氟化锂、氯化钾、氯化铯、氯化钙、氯化铁、磷酸铝、碳酸钾等,金属氧化物如杂多酸等,天然/合成的沸石,阳离子/阴离子交换树脂,以及酸催化剂如硫酸、盐酸、磷酸、硝酸、对甲苯磺酸、甲磺酸、烷基硫酸盐等。在它们当中,优选使用选自下组中的一种或多种:钛酸四异丙酯、钛酸正四丁酯、钛酸四辛酯和它们的混合物。

[0025] 在本发明中,所述酯交换反应于 140-220℃ 进行 2-6 小时。一旦反应开始,所述 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸二甲酯和所述伯醇之间就发生酯交换反应。甲醇是反应过程中的副产物。为使反应稳定地进行,需要通过蒸馏不断地从该反应器中去除所述甲醇副产物。当甲醇在高于某个温度而蒸发时,所述伯醇也会一起蒸发。因此,需要将所述伯醇从甲醇中分离并再回收于反应器中。通过不断地将随甲醇一起蒸发的伯醇分离并回收于反应器中,可维持反应中消耗的伯醇量和反应纯度。

[0026] 在本发明中,为去除所述酯交换反应产生的甲醇副产物并将部分蒸发的伯醇回收于反应器,通过位于反应器上部的冷凝器将甲醇冷凝并去除,而所述部分蒸发的伯醇则通过位于反应器和冷凝器之间的另一个冷凝器冷凝并回收于反应器中。另外,如上所述,可用纯化塔替代冷凝器。纯化塔(其可包括或可不包括另外的热源供给系统)可位于反应器上部以 0.1-20 的回流比率运行,从而将甲醇从上部的伯醇中分离并去除,而纯化的伯醇回收后被再次送入下部的反应器中。

[0027] 可用于本发明的酯交换反应的反应器包括间歇式反应器、混流反应器、管式反应器等,但不仅限于此。

[0028] 本发明制备 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸 (C4-C20) 烷基酯的方法如图 1 所示。参见图 1,在反应器(①)中进行酯交换反应并产生反应副产物甲醇(⑥),并且部分蒸发的伯醇由处于合适温度的初级冷凝器(②)冷凝并进行相分离。这样分离后的液态伯醇(⑦)被回收于反应器中并用于进行酯交换反应,而气态的甲醇(⑧)被传送到次级冷凝器(③)而被冷凝为液体并移送到容器(④)。当使用纯化塔代替冷凝器(②)时,为达到更高的甲醇分离效率,纯化塔(其可包括或可不包括另外的热源供给系统)可以

0.1-20 的回流比率运行,从而将甲醇从伯醇中分离出。在上部将甲醇分离后传送至次级冷凝器(③)。在此冷凝后,一些甲醇被回收于纯化塔中而剩下的被分离。在纯化塔下部,纯化的伯醇被回收并再次送入反应器中。

[0029] 甲醇的沸点为 64.6℃,而该反应中所用伯醇的沸点更高。例如,2-乙基己醇沸点为 183℃,异壬醇沸点为 203℃。然而,在反应温度范围 140-220℃,一些伯醇随甲醇一起蒸发。伯醇的蒸发导致反应器中反应物的比例发生很大的变化而难以维持反应稳定进行。因而,需要将蒸发的伯醇(⑦)分离并回收于反应器中。为有效地做到这一点,在反应器上部设置了两个冷凝器。也即,初级冷凝器位于反应器上部,而次级冷凝器设置用于冷凝已经通过初级冷凝器的气体。所述初级冷凝器冷凝并分离所述伯醇,再将其回收于反应器中。所述次级冷凝器将甲醇冷凝为液体并分离。冷凝所述伯醇的所述初级冷凝器维持在温度范围 70-180℃,该温度高于甲醇的沸点而低于伯醇的沸点。更优选温度范围 90-150℃。并且,需要冷凝已经通过初级冷凝器的所有气态甲醇的所述次级冷凝器维持在温度范围 60℃或以下,该温度低于甲醇的沸点。更优选温度范围 40℃或以下。

[0030] 当该酯交换反应持续 2-6 小时,该反应完成并不再产生甲醇。当该反应完成后,除了所期望的 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸(C4-C20)烷基酯以外,未反应的伯醇和催化剂也留在反应溶液中。因此,进行后处理以去除它们。该反应溶液(⑨)被传送到后处理罐(④)进行后处理。

[0031] 下面将描述该后处理过程。

[0032] 所述后处理包括的步骤包括:分解催化剂、去除未反应伯醇和过滤杂质。所述酯交换反应完成后剩下的催化剂,例如基于钛酸盐的催化剂,与水接触后被分解为氧化钛和饱和烃(丙烷、丁烷等)。因而,要将少量水或水蒸气加入到该反应溶液中以分解所述催化剂。

[0033] 当所述催化剂被完全分解后,反应器中的反应溶液被加热至 200℃或以上,未反应的伯醇在降低的压力(④)下被完全去除。去除未反应的伯醇后,将吸附剂加入到反应溶液(⑩)中以去除悬浮杂质。此外,可加入碱性吸附剂以去除反应中可能产生的酸性杂质。搅拌和过滤(⑤)后,可得到纯化的高纯度 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸(C4-C20)烷基酯(⑫)。

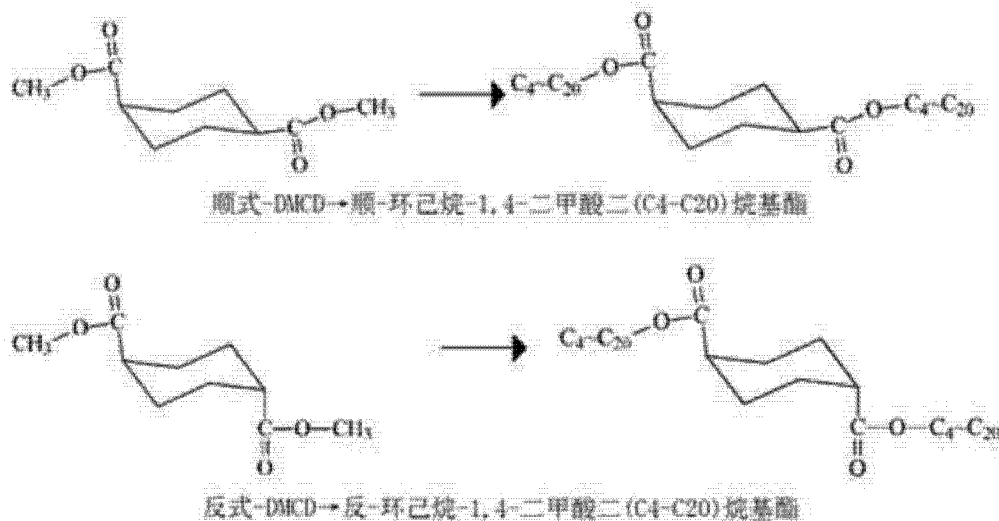
[0034] 所述碱性吸附剂可为选自如下物质组成的组中的一种或多种:MgO/Cl/SO₄、MgO/SiO₂/Cl/SO₄、MgO/Al₂O₃/SiO₂/Cl/SO₄、MgO/Al₂O₃/SiO₂/CO₂/Cl/SO₄ 及其水合物。通过使用碱性吸附剂,可以去除包含在被用作原料的该 60% 或以上顺-环己烷-1,4-二甲酸二甲酯中并且反应完成后残留的酸性杂质,并去除此类酸性物质如羧酸,其由反应产物 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸(C4-C20)烷基酯被加入用于分解催化剂的水或水蒸气水解而产生的。

[0035] 此外,由于酯交换反应过程中接触水而产生的所述酸性杂质,需要经过后处理过程而去除。当通过引入作为原料的 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸(C4-C20)烷基酯、催化剂和伯醇进行反应时,即便反应器已被事先用水蒸气进行吹扫并干燥,极少量的水仍会残留在该反应器中,这些水会导致原料或反应产物的水解,从而增加酸值。因此,所述由原料产生的酸性杂质需使用碱性吸附剂在反应过程中去除或经后处理而去除。

[0036] 根据本发明制备的 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸(C4-C20)烷基酯包括环己烷-1,4-二甲酸二(正丁基)酯、环己烷-1,4-二甲酸二(异丁基)酯、环己烷-1,4-二

甲酸二(异庚基)酯、环己烷-1,4-二甲酸二(2-乙基己基)酯、环己烷-1,4-二甲酸二(异壬基)酯、环己烷-1,4-二甲酸二(异癸基)酯、环己烷-1,4-二甲酸二(2-丙基庚基)酯等。所述环己烷-1,4-二甲酸(C4-C20)烷基酯具有60%或以上的顺式含量,优选60-90%更优选70-90%。

[0037]



[0038] 有益效果

[0039] 令人惊奇的是,根据本发明制备的所述60%或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸(C4-C20)烷基酯表现出用于PVC树脂的优异塑化性能。其还具有优异的塑化剂特性,包括用于PVC树脂的快速塑化剂吸收、胶化后良好的产品透明度、长期使用后较少在其表面渗色等。

附图说明

[0040] 通过下述优选实施方案及其附图的描述,本发明上述和其它目的、特征和优点将更为明显,其中:

[0041] 图1示意性示出所述酯交换反应过程。

[0042] 图2为显示所述酯交换反应过程中温度变化的曲线图(①:反应溶液的温度(图1①),②:初级冷凝器的温度(图1②),c:进入次级冷凝器的气体温度(图1⑧))。

[0043] 图3示出实施例2和比较例2产物的顺式/反式含量的GC分析结果((a)用81%顺式-DMCD制备的环己烷-1,4-二甲酸二(2-乙基己基)酯,(b)用97%反式-DMCD制备的环己烷-1,4-二甲酸二(2-乙基己基)酯)。

[0044] 图4示出了在80°C下放置10天,实施例4-6和比较例4-6的薄片表面的变化。

具体实施方式

[0045] 下面将通过实施例和实验的描述来帮助理解本发明。下列实施例和实验仅用于说明的目的,而非旨在限制本发明的范围。

[0046] [实施例1] 制备环己烷-1,4-二甲酸二(异壬基)酯

[0047] 将异壬醇(8.1摩尔)、环己烷-1,4-二甲酸二甲酯(DMCD,顺式81.8%,反式

18.2%, 韩国 SK 化工株式会社 (SK NJC), 3.0 摩尔) 和钛酸四异丙酯催化剂 (0.85g) 加入到配置有一个搅拌器和两个冷凝器的 2.5L 反应器中, 并加热至 185℃。在氮气氛下进行酯交换反应 6 小时。产生的反应副产物甲醇在反应器中蒸发, 当其通过这两个冷凝器时被以液体形式收集, 然后被去除。

[0048] 当温度达到 185℃时, 开始酯交换反应。随着甲醇副产物的产生, 初级冷凝器和次级冷凝器入口的温度迅速升高 [图 2]。为了减少去除甲醇时异壬醇的损失, 初级冷凝器的温度维持在 150℃或以下, 次级冷凝器入口的温度维持在 100℃或以下。

[0049] 通入氮气以帮助去除甲醇副产物并阻止空气从外面流入。随着反应开始, 起初 2 个小时通入氮气的速率为 0.4L/min, 此后的速率为 0.8L/min。

[0050] 反应完成后, 所述反应溶液被传送至后处理罐 (④) 并冷却至 80℃。加入去离子水 (45g) 后, 经强力搅拌 5 分钟所述钛酸四异丙酯催化剂被分解。进一步加入活性炭 (0.45g) 和碱性吸附剂 (Kyowaad-600, Kyowa Chemical (协和化学工业株式会社), 0.90g) 后, 搅拌 5 分钟。然后, 于 200℃用真空泵在减压下去除未反应的异壬醇。将所述反应产物冷却至 120℃并过滤。得到纯度为 99.2% 的环己烷-1,4-二甲酸二(异壬基)酯(顺式 81%, 反式 19%)。

[0051] [实施例 2] 制备环己烷-1,4-二甲酸二(2-乙基己基)酯

[0052] 将 2-乙基己醇 (8.1 摩尔)、环己烷-1,4-二甲酸二甲酯 (DMCD, 顺式 81.8%, 反式 18.2%, SK NJC, 3.0 摩尔) 和钛酸四异丙酯催化剂 (0.85g) 加入到配置有一个搅拌器和两个冷凝器的 2.5L 反应器中, 并加热至 180℃。以和实施例 1 同样的方式, 得到纯度为 99.3% 的环己烷-1,4-二甲酸二(2-乙基己基)酯(顺式 81%, 反式 19%)。

[0053] [实施例 3] 制备环己烷-1,4-二甲酸二(2-丙基庚基)酯

[0054] 将 2-丙基庚醇 (8.1 摩尔)、环己烷-1,4-二甲酸二甲酯 (DMCD, 顺式 81.8%, 反式 18.2%, SK NJC, 3.0 摩尔) 和钛酸四异丙酯催化剂 (0.85g) 加入到配置有一个搅拌器和两个冷凝器的 2.5L 反应器中, 并加热至 185℃。以和实施例 1 同样的方式, 得到纯度为 99.3% 的环己烷-1,4-二甲酸二(2-丙基庚基)酯(顺式 81%, 反式 19%)。

[0055] [比较例 1] 制备环己烷-1,4-二甲酸二(异壬基)酯

[0056] 将异壬醇 (8.1 摩尔)、环己烷-1,4-二甲酸二甲酯 (DMCD, 顺式 1.7%, 反式 98.3%, Eastman (伊士曼化工公司), 3.0 摩尔) 和钛酸四异丙酯催化剂 (0.85g) 加入到配置有一个搅拌器和两个冷凝器的 2.5L 反应器中, 并加热至 185℃。以和实施例 1 同样的方式, 得到纯度为 99.7% 的环己烷-1,4-二甲酸二(异壬基)酯(顺式 3%, 反式 97%)。

[0057] [比较例 2] 制备环己烷-1,4-二甲酸二(2-乙基己基)酯

[0058] 将 2-乙基己醇 (8.1 摩尔)、环己烷-1,4-二甲酸二甲酯 (DMCD, 顺式 1.7%, 反式 98.3%, Eastman, 3.0 摩尔) 和钛酸四异丙酯催化剂 (0.85g) 加入到配置有一个搅拌器和两个冷凝器的 2.5L 反应器中, 并加热至 180℃。以和实施例 1 同样的方式, 得到纯度为 99.8% 的环己烷-1,4-二甲酸二(2-乙基己基)酯(顺式 3%, 反式 97%)。

[0059] [比较例 3] 制备环己烷-1,4-二甲酸二(2-丙基庚基)酯

[0060] 将 2-丙基庚醇 (8.1 摩尔)、环己烷-1,4-二甲酸二甲酯 (DMCD, 顺式 1.7%, 反式 98.3%, Eastman, 3.0 摩尔) 和钛酸四异丙酯催化剂 (0.85g) 加入到配置有一个搅拌器和两个冷凝器的 2.5L 反应器中, 并加热至 185℃。以和实施例 1 同样的方式, 得到纯度为 99.8%

的环己烷-1,4-二甲酸二(2-丙基庚基)酯(顺式 3%, 反式 97%)。

[0061] 对于根据本发明制备的所述 60% 或以上的顺-环己烷-1,4-二甲酸二(C4-C20)烷基酯衍生物而言,在聚氯乙烯(PVC)树脂中更快的吸收速率更为可取,因为可以减少其与 PVC 的混合所需时间。实施例 1-3 和比较例 1-3 制备的所述环己烷-1,4-二甲酸二(C4-C20)烷基酯衍生物的粘度和在 PVC 树脂中的吸收速率,根据顺式/反式含量概括于表 1 中。通过比较测量塑化剂被 PVC 树脂(P-1000, Hanwha Chemical(韩华化工))完全吸收所需时间评估所述塑化剂的吸收速率。用行星式混合机(Brabender)进行测量。向维持在 80℃ 的混合机中加入 400g 的 P-1000 树脂后,搅拌的同时所述树脂温度也均匀升高至 80℃。然后,向所述搅拌中的树脂加入 50phr 的塑化剂。随着塑化剂的加入,搅拌机叶片的负荷也增加了。但是,随着塑化剂被吸收,粉体的流动性增加,该负荷也逐渐降低。通过测量从该负荷开始增加到其降低点的时间范围评估所述塑化剂的吸收速率。

[0062] 表 1:

[0063]

实施例	顺式 81%, 反式 19%		比较例	顺式 3%, 反式 97%	
	粘度 (25℃)	PVC 树脂 中的吸收 速率		粘度 (25℃)	PVC 树脂 中的吸收 速率
环己烷-1,4-二甲酸二(异壬基)酯 (实施例 1)	40 cP	412 秒	环己烷-1,4-二甲酸二(异壬基)酯 (比较例 1)	43 cP	648 秒
二(2-乙基己基)环己烷-1,4-二甲酸酯 (实施例 2)	28 cP	270 秒	环己烷-1,4-二甲酸二(2-乙基己基)酯 (比较例 2)	30 cP	338 秒
环己烷-1,4-二甲酸二(2-丙基庚基)酯 (实施例 3)	44 cP	782 秒	环己烷-1,4-二甲酸二(2-丙基庚基)酯 (比较例 3)	48 cP	836 秒

[0064] 如表 1 所示,顺式含量越高,其粘度越低,在 PVC 树脂中的吸收速率越快。也即,根据本发明的高-顺式的塑化剂表现出在 PVC 树脂中优异的加工性能和吸收速率。

[0065] [实施例 4-6 和比较例 4-6] 塑化剂(I) 性能比较

[0066] 为了根据顺式/反式含量比较根据本发明制备的环己烷-1,4-二甲酸(C4-C20)烷基酯衍生物作为塑化剂的性能,用表 2 中所示的组合物和混合比例制备 PVC 混合物料。在混合辊中均匀混合并维持 160℃ 4 分钟制成 0.8mm 的薄片。将如此制备的 3 张薄片层叠后置于冲压成形机于 180℃ 压制 10 分钟。得到 2mm 厚的透明软 PVC 薄片。

[0067] [表 2]

[0068]

(单位: 重量份)			实 施 例 4	实 施 例 5	实 施 例 6	比 较 例 4	比 较 例 5	比 较 例 6
PVC 树脂 (P-1000)			100	100	100	100	100	100
塑 化 剂	顺 式 81%, 反 式 19%	环己烷-1,4-二甲 酸二(异壬基)酯 (实施例 1)	50	--	--	--	--	--
		环己烷-1,4-二甲 酸二(2-乙基己 基)酯 (实施例 2)	--	50	--	--	--	--
		环己烷-1,4-二甲 酸二(2-丙基庚 基)酯 (实施例 3)	--	--	50	--	--	--
	顺 式 3%, 反 式 97%	环己烷-1,4-二甲 酸二(异壬基)酯 (比较例 1)	--	--	--	50	--	--
		环己烷-1,4-二甲 酸二(2-乙基己 基)酯 (比较例 2)	--	--	--	--	50	--
		环己烷-1,4-二甲 酸二(2-丙基庚 基)酯 (比较例 3)	--	--	--	--	--	50
KBZ-290G			2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
E-700			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

[0069] *P-1000 :PVC 树脂 (韩华化工公司, Hanwha Chemical)

[0070] *KBZ-290G :基于钡 / 锌的 PVC 稳定剂 (Kolon 石化公司)

[0071] *E-700 :环氧化 (epoxylated) 大豆油稳定剂 (Songwon 工业公司)

[0072] 为了比较薄片表面塑化剂的流出程度,将上述获得的透明薄片于 80℃保持 10 天,再用显微镜观察所述薄片的表面。如图 4 所示,随着伯醇的碳原子数目增加,因塑化剂流出薄片表面导致的染色也更严重 (C8<C9<C10)。高-反式含量的薄片 (比较例 4、5 和 6) 相比高-顺式含量的薄片 (实施例 4、5 和 6),其流出程度更为严重。特别是,随着碳原子数目的增加该差别也增大了。

[0073] 对于包含维持长期合适性能和质量的塑化剂的软 PVC 产品,它们应该在各种使用环境下具有良好的耐久性而不发生质量变化和塑化剂流出。在这方面,已经证明高-顺式的塑化剂比高-反式的塑化剂更为合适。

[0074] 使用透光率和雾度测量实施例 4-6 和比较例 4-6 的 PVC 薄片表面根据顺式 / 反式含量的色溢变化。使用 Haze-Gard Plus (BYK Gardner) 雾度测试仪测定透光率和雾度 (haze)。

[0075] 将实施例 4-6 和比较例 4-6 制备的 PVC 薄片于 80℃ 保持 10 天, 测量透光率和雾度的变化。结果见表 3。

[0076] [表 3]

[0077]	塑化剂		顺式 81%, 反式 19%			顺式 3%, 反式 97%		
			环己烷-1,4-二甲酸二(异壬基)酯	环己烷-1,4-二甲酸二(2-乙基己基)酯	环己烷-1,4-二甲酸二(2-丙基庚基)酯	环己烷-1,4-二甲酸二(异壬基)酯	环己烷-1,4-二甲酸二(2-乙基己基)酯	环己烷-1,4-二甲酸二(2-丙基庚基)酯
[0078]	薄片		实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 4	比较例 5	比较例 6
	透光率 (%)	之前	92.3	92.8	91.8	92.2	92.7	90.5
		之后	81.1	83.7	76.0	78.6	81.9	71.9
	雾度 (%)	之前	0.77	0.56	1.36	0.77	0.65	2.86
		之后	2.65	1.38	7.87	11.00	1.71	5.17

[0079] 如表 3 所示, 顺式含量越高, 透光率越高且雾度越低。热处理之前, 所述透明薄片的透光率近似 (91-92%), 与所述环己烷-1,4-二甲酸酯衍生物的伯醇或顺式 / 反式含量无关。所述薄片的雾度也在 0.5-2.9% 范围。于 80℃ 处理 10 天后, 所述高-顺式样品 (实施例 4-6) 的透光率降至 76-84%, 而所述高-反式样品 (比较例 4-6) 的透光率降至 72-82%。雾度变化的方式与透光率变化相似。尤其是, 比较例 6 表现出 5.17% 的低雾度, 这是由于塑化剂色溢使得所述薄片表面形成了油质膜。

[0080] 用硬度计测量实施例 4-6 和比较例 4-6 中 PVC 薄片的软度。所述用于 PVC 树脂的塑化剂塑化效率越高, 该薄片就越柔软, 其硬度也越低。所述薄片硬度的测量基于 Shore (邵氏) A 度量。结果见表 4。对于同样的环己烷-1,4-二甲酸 (C4-C20) 烷基酯衍生物, 高-顺式衍生物 (实施例 4-6) 表现出比高-反式衍生物 (比较例 4-6) 高 1.7-4.5% 的塑化效率。更好的塑化效率为应用提供了好处, 因为更少的用量即可得到同样的软度。

[0081] [表 4] 根据顺式 / 反式含量的 PVC 样品硬度 (邵氏硬度, Shore A)

[0082]	实施例	实施例 4	实施例 5	实施例 6
	顺式 81%, 反式 19%	环己烷-1,4-二甲酸二(异壬基)酯	环己烷-1,4-二甲酸二(2-乙基己基)酯	环己烷-1,4-二甲酸二(2-丙基庚基)酯
		85.5	82.0	87.5
	比较例	比较例 4	比较例 5	比较例 6
	顺式 3%,	环己烷-1,4-二甲	环己烷-1,4-二甲	环己烷-1,4-二甲

[0083]

反式 97%	酸二(异壬基)酯	酸二(2-乙基己基)酯	酸二(2-丙基庚基)酯
	89.5	84.5	89.0
硬度差	4.5%	3.0%	1.7%

[0084] [实施例 7-9 和比较例 7-9] 塑化剂 (II) 性能比较

[0085] 为了根据顺式 / 反式含量比较根据本发明制备的二环己烷-1, 4-二甲酸 (C4-C20) 烷基酯衍生物作为塑化剂用于糊状 PVC 树脂的性能, 如表 5 将 PVC 树脂和添加剂混合。所得糊状溶胶 (sol) 的物理性能、成胶性能和起泡性能比较于表 6。

[0086] [表 5]

[0087]

组成			实 施 例 7	实 施 例 8	实 施 例 9	比 较 例 7	比 较 例 8	比 较 例 9
糊状树脂 (EL-103)			100	100	100	100	100	100
塑 化 剂	顺 式 81%, 反 式 19%	环己烷-1,4-二甲 酸二(异壬基)酯 (实施例 1)	70	--	--	--	--	--
		环己烷-1,4-二甲 酸二(2-乙基己 基)酯 (实施例 2)	--	70	--	--	--	--
		环己烷-1,4-二甲 酸二(2-丙基庚 基)酯(实施例 3)	--	--	70	--	--	--
	顺 式 3%, 反 式 97%	环己烷-1,4-二甲 酸二(异壬基)酯 (比较例 1)	--	--	--	70	--	--
		环己烷-1,4-二甲 酸二(2-乙基己 基)酯 (比较例 2)	--	--	--	--	70	--
		环己烷-1,4-二甲 酸二(2-丙基庚 基)酯(比较例 3)	--	--	--	--	--	70
	CNA070		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

[0088]

DWPX03MB	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
TiO ₂	10	10	10	10	10	10
OM-10	90	90	90	90	90	90
BYK-5110	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

[0089] *CNA070 :基于钠 / 锌的 PVC 稳定剂 (CNA)

[0090] *DWPX03MB :ADCA 基的起泡剂 (Dongjin Semichem)

[0091] *OM-10 :碳酸钙 (Omiya Korea)

[0092] *BYK-5110 :粘度降低剂 (BYK)

[0093] [表 6]

塑化剂	顺式 81%, 反式 19%			顺式 3%, 反式 97%		
	环己烷 -1,4- 二 甲酸二 (异壬 基)酯	环己烷 -1,4- 二 甲酸二 (2- 乙基 己基)酯	环己烷 -1,4- 二 甲酸二 (2- 丙基 庚基)酯	环己烷 -1,4- 二 甲酸二 (异壬 基)酯	环己烷 -1,4- 二 甲酸二 (2- 乙基 己基)酯	环己烷 -1,4- 二 甲酸二 (2- 丙基 庚基)酯
[0094] 薄片	实施例 7	实施例 8	实施例 9	比较例 7	比较例 8	比较例 9
溶胶粘度	3,850	3,450	3,700	4,350	3,500	4,300
成胶性能	△	○	△	△	○	△
起泡性能	△	○	△	△	○	△

[0095] * ○ :好, △ :中, × :差

[0096] 用高 - 顺式塑化剂制备的糊状溶胶 (实施例 7-9) 相比用高 - 反式塑化剂制备的溶胶 (比较例 7-9), 具有更低的粘度。因而, 它们表现出更好的成形加工性、可加工性等。其成胶性能和起泡性能相当。

[0097] 本申请包含涉及韩国专利申请 No. 10-2008-0101629 和 No. 10-2009-0063075 的主题, 所述申请分别于 2008 年 10 月 16 日和 2009 年 7 月 10 日递交至韩国知识产权局, 其全部内容以引用的方式合并于本文。

[0098] 尽管本发明已经对具体的实施方式进行了描述, 对于本领域技术人员来说, 显然还可以在不背离本发明精神和其所附权利要求书确定的范围的情况下做出各种改变和修改。

[0099] 工业实用性

[0100] 根据本发明制备 60% 或以上的顺 - 环己烷 -1, 4- 二甲酸 (C4-C20) 烷基酯的方法比较经济, 因为其无需氢化作用过程。所述酯交换反应过程中产生的甲醇副产物因其沸点低而容易被去除。该反应进行较快, 反应完成后无需进行中和处理以去除未反应的物质。由于副反应受到抑制, 可获得高纯度的产物。此外, 由于其后处理过程是简单地通过吸附作用滤除杂质而不产生废水, 该处理过程比较环保。因此, 可以通过简单而具有商业规模的工艺制备高纯度的 60% 或以上的顺 - 环己烷 -1, 4- 二甲酸 (C4-C20) 烷基酯。而且, 经过简单的纯化过程, 回收的甲醇可被回收而用于制备 60% 或以上的顺 - 环己烷 -1, 4- 二甲酸二甲酯或其它目的。

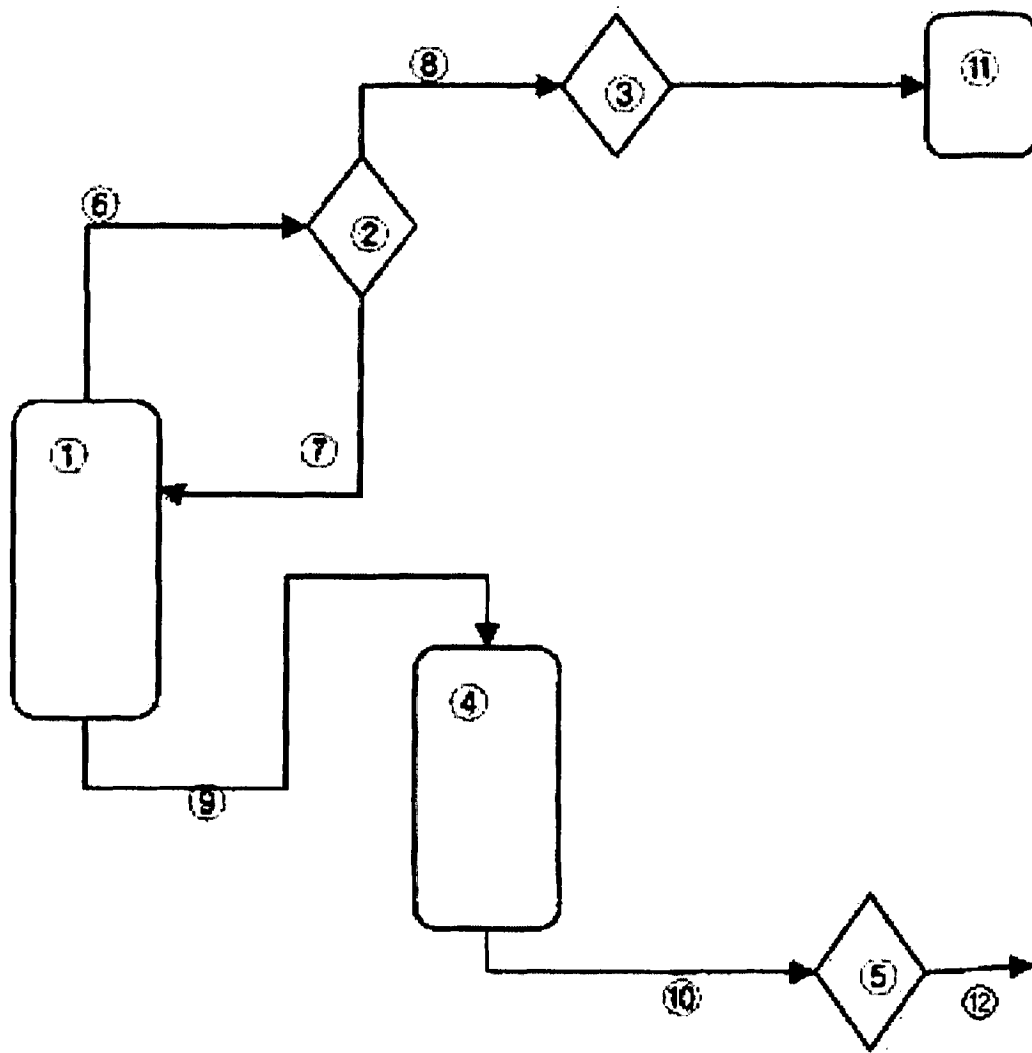


图 1

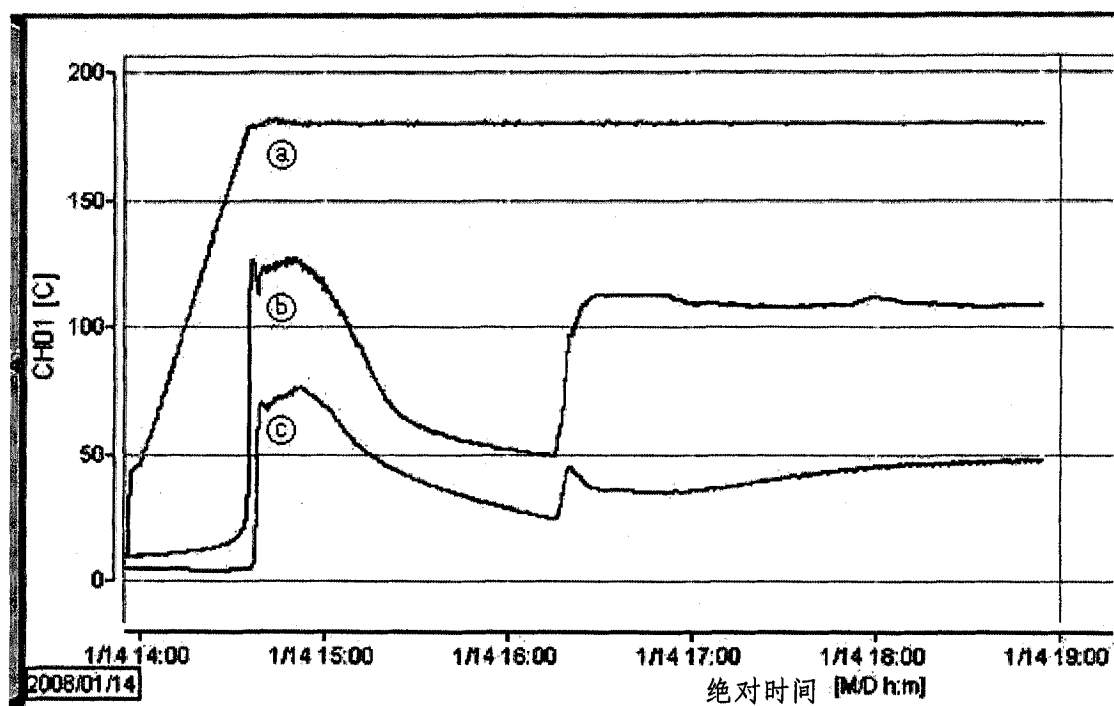


图 2

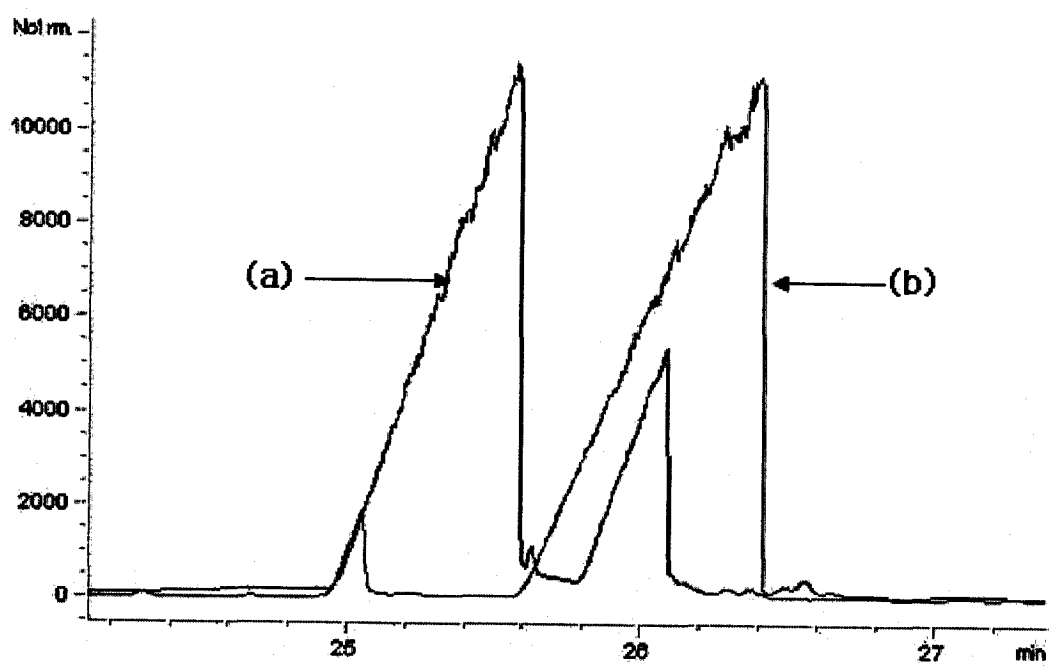


图 3

	顺式 81%， 反式 19%	顺式 3%， 反式 97%	
实施例4 环己烷- 1,4-二甲酸 二(异壬基)酯			对比例4 环己烷- 1,4-二甲酸 二(异壬基)酯
实施例5 环己烷- 1,4-二甲酸二 (2-乙基己基)酯			实施例5 环己烷- 1,4-二甲酸二 (2-乙基己基)酯
实施例6 环己烷- 1,4-二甲酸二 (2-丙基庚基)酯			对比例6 环己烷- 1,4-二甲酸二 (2-丙基庚基)酯

图 4