



(10) 授权公告号 CN 117062865 B

(45) 授权公告日 2024.12.27

(21) 申请号 202280024280.2

(22) 申请日 2022.10.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 117062865 A

(43) 申请公布日 2023.11.14

(30) 优先权数据
10-2021-0146516 2021.10.29 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.09.25

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2022/016617 2022.10.27

(87) PCT国际申请的公布数据
W02023/075472 KO 2023.05.04

(73) 专利权人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 金显圭 金宙镐 金垠奭 郑锡琥
禹胜泽

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理人 肖轶 张培源

(51) Int.Cl.
C08K 5/11 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 116997604 A, 2023.11.03

审查员 杜珩

权利要求书3页 说明书16页

(54) 发明名称

丙烷三甲酸酯类增塑剂组合物和包含其的树脂组合物

(57) 摘要

本发明的特征在于其中的烷基来自于己醇的异构体混合物和苯甲醇的丙烷三甲酸酯,并且当所述丙烷三羧酸酯应用于树脂时,可获得优异的抗迁移性、挥发损失和抗应力性以及高的增塑效率。

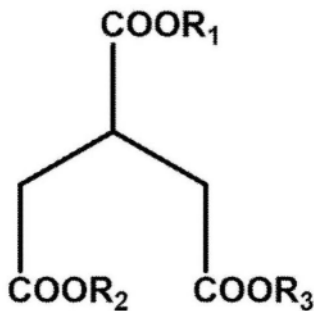
1. 一种三甲酸酯类增塑剂组合物,其包含含有至少一种下式1的丙烷三甲酸酯的丙烷三甲酸酯类组合物,

其中所述丙烷三甲酸酯的烷基来自于醇组合物,所述醇组合物包含己醇的异构体混合物和苯甲醇,并且

所述己醇的异构体混合物包含选自由1-己醇、1-甲基戊醇、2-甲基戊醇、3-甲基戊醇、4-甲基戊醇、1,1-二甲基丁醇、1,2-二甲基丁醇、1,3-二甲基丁醇、2,2-二甲基丁醇、2,3-二甲基丁醇、3,3-二甲基丁醇、1-乙基丁醇、2-乙基丁醇、3-乙基丁醇和环戊基甲醇组成的组中的两种以上,并且

其中,所述己醇的异构体混合物的支化度为1.5以下,

[式1]

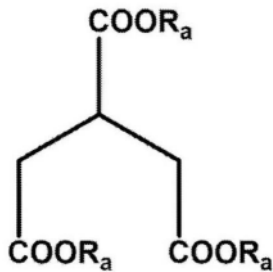


其中,在式1中,

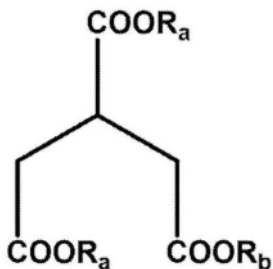
R_1 至 R_3 各自独立地是正己基、支化己基、环戊基甲基或苄基。

2. 如权利要求1所述的增塑剂组合物,其中,所述丙烷三甲酸酯类组合物包含选自以下式2至7的丙烷三甲酸酯中的至少一种:

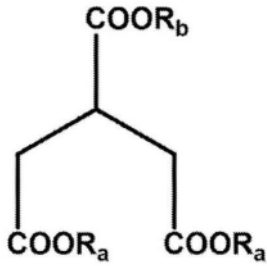
[式2]



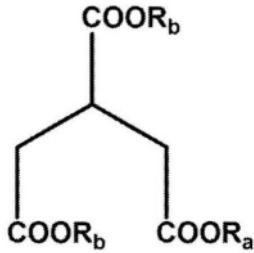
[式3]



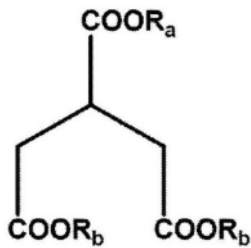
[式4]



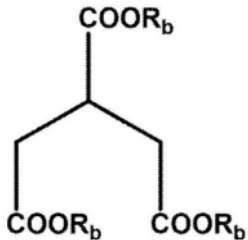
[式5]



[式6]



[式7]



其中,在上述式2至7中,

R_a 各自是正己基、支化己基或环戊基甲基,且

R_b 是苄基。

3.如权利要求1所述的增塑剂组合物,其中,所述己醇的异构体混合物包含1-己醇、2-甲基戊醇和3-甲基戊醇。

4.如权利要求1所述的增塑剂组合物,其中,相对于100重量份的所述己醇的异构体混合物,所述己醇的异构体混合物包含40重量份以上的支化醇。

5.如权利要求1所述的增塑剂组合物,其中,相对于100重量份的所述己醇的异构体混合物,所述己醇的异构体混合物包含50重量份至95重量份的支化醇。

6.如权利要求1所述的增塑剂组合物,其中,相对于100重量份的所述己醇的异构体混合物,所述己醇的异构体混合物包含40重量份以下的1-己醇。

7.如权利要求1所述的增塑剂组合物,其中,所述己醇的异构体混合物包含1-己醇、2-甲基戊醇、3-甲基戊醇和环戊基甲醇。

8. 如权利要求7所述的增塑剂组合物,其中,相对于100重量份的所述己醇的异构体混合物,所述己醇的异构体混合物包含20重量份以下的环戊基甲醇。

9. 根据权利要求1所述的增塑剂组合物,其中,所述己醇的异构体混合物和苯甲醇的重量比为90:10至10:90。

10. 一种树脂组合物,其包含:

100重量份的树脂;以及5重量份至150重量份的权利要求1所述的增塑剂组合物。

11. 如权利要求10所述的树脂组合物,其中,所述树脂是选自由直链氯乙烯聚合物、糊状氯乙烯聚合物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯聚合物、丙烯聚合物、聚酮、聚苯乙烯、聚氨酯、聚乳酸、天然橡胶和合成橡胶组成的组中的一种以上。

丙烷三甲酸酯类增塑剂组合物和包含其的树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含具有源自己醇的异构体混合物和苯甲醇的烷基的丙烷三甲酸酯的增塑剂组合物,以及包含其的树脂组合物。

背景技术

[0002] 通常,就增塑剂而言,醇与邻苯二甲酸和己二酸等多羧酸反应,形成与之对应的酯。此外,考虑到国内外限制对人体有害的邻苯二甲酸酯类增塑剂的法规,对可替代邻苯二甲酸酯类增塑剂的增塑剂组合物,如对苯二甲酸酯类增塑剂、己二酸酯类增塑剂和其他聚合物类增塑剂的研究一直在继续。

[0003] 同时,在诸如地板、墙纸、软质和硬质片材等塑溶胶行业、延压行业和挤出/注射复合行业中对环保产品的需求越来越大,并且为了提高各最终产品的质量特性、可加工性和生产力,有必要在考虑变色、迁移性能和机械性能等因素的情况下使用合适的增塑剂。

[0004] 根据不同使用领域的行业中要求的性能,如抗拉强度、伸长率、耐光性、迁移性能、胶凝性能或吸收率等,将增补材料,如增塑剂、填料、稳定剂、减粘剂、分散剂、消泡剂和发泡剂与PVC树脂混合。

[0005] 例如,在适用于PVC的增塑剂组合中,当应用成本相对较低的最常用的对苯二甲酸二(2-乙基己基)酯时,硬度或溶胶粘度高,增塑剂的吸收速度相对较慢,迁移性能和应力迁移性能较差。

[0006] 为了克服上述限制,作为包含DEHTP的组合物,可以考虑用丁醇酯交换得到的产物作为增塑剂的选择。在这种情况下,使用该产物可以提高增塑效率,但会导致挥发损失或热稳定性差,机械性能略有下降,需要改善物理性能。因此,除了一般情况下一起使用二次增塑剂来弥补缺点外,目前还没有其他解决办法。

[0007] 然而,使用二次增塑剂带来的缺点是产生意想不到的以下缺陷:物理性能的变化难以预测,产品的单位成本可能会增加,除了某些情况外,物理性能的改善并不明显,而且与树脂的相容性可能会出现问題。

[0008] 此外,当使用偏苯三酸酯类材料,如三(2-乙基己基)偏苯三酸酯或三异壬基偏苯三酸酯来改善DEHTP产物的不良迁移性能和损耗性能时,迁移或损耗性能可能得到改善,但增塑效率可能下降,而且需要添加相当量的材料来提供具有适当增塑性能的树脂,而且产品的相对高的单价使产品无法在市场上出售。

[0009] 因此,需要开发一种用于解决作为常用产品的邻苯二甲酸酯类产物引起的环境问题,或者开发一种纠正环保产品的不良物理性能以解决邻苯二甲酸酯类产物的环境问题的产品。

发明内容

[0010] 技术问题

[0011] 本发明的一个方面提供一种增塑剂组合物,通过包含其中的烷基来自于己醇的异

构混合物和苯甲醇的丙烷三甲酸酯,能够改善迁移性、增塑效率和挥发损失,并且还能将机械性能和抗应力性保持在至少与常见增塑剂相同的水平。

[0012] 技术方案

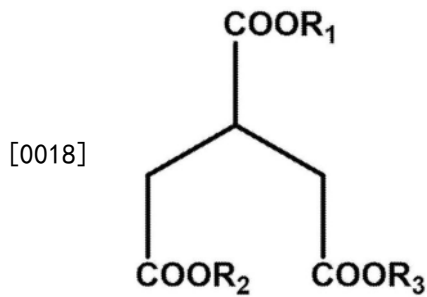
[0013] 为了解决上述任务,本发明提供了一种增塑剂组合物和包含该增塑剂组合物的树脂组合物。

[0014] (1) 根据本发明的一个方面,特别提供了一种三甲酸酯类增塑剂组合物,其包含含有至少一种下式1的丙烷三甲酸酯的丙烷三甲酸酯类组合物,

[0015] 所述丙烷三甲酸酯的烷基来自于醇组合物,所述醇组合物包含己醇的异构体混合物和苯甲醇,并且

[0016] 所述己醇的异构体混合物包含选自由1-己醇、1-甲基戊醇、2-甲基戊醇、3-甲基戊醇、4-甲基戊醇、1,1-二甲基丁醇、1,2-二甲基丁醇、1,3-二甲基丁醇、2,2-二甲基丁醇、2,3-二甲基丁醇、3,3-二甲基丁醇、1-乙基丁醇、2-乙基丁醇、3-乙基丁醇和环戊基甲醇组成的组中的两种以上,

[0017] [式1]



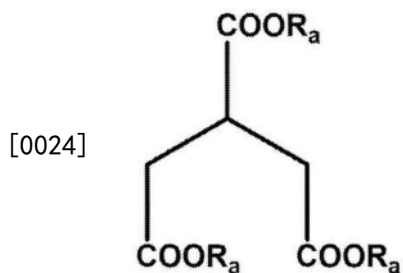
[0019] 在上式1中,

[0020] R_1 至 R_3 各自独立地是正己基、支化己基、环戊基甲基或苄基。

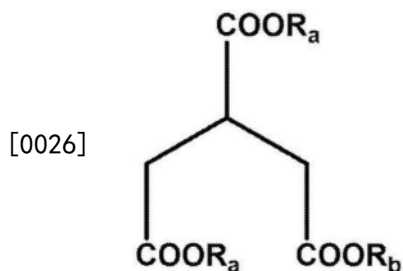
[0021] (2) 本发明提供如以上(1)所述的增塑剂组合物,其中,

[0022] 所述丙烷三甲酸酯类组合物包含选自以下式2至7的丙烷三甲酸酯中的至少一种:

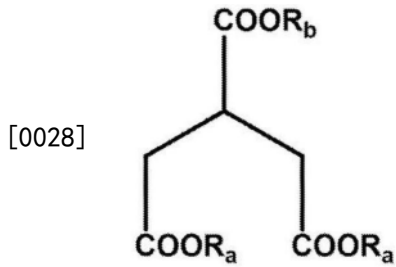
[0023] [式2]



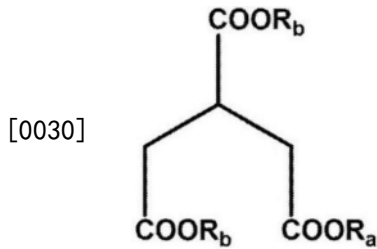
[0025] [式3]



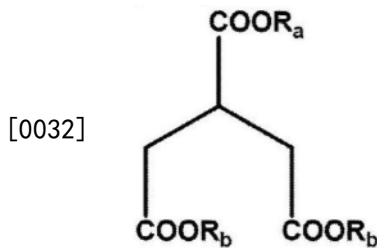
[0027] [式4]



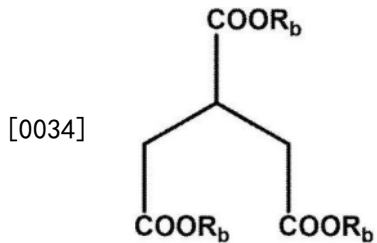
[0029] [式5]



[0031] [式6]



[0033] [式7]



[0035] 其中,在上述式2至7中,

[0036] R_a 各自是正己基、支化己基或环戊基甲基,以及[0037] R_b 是苄基。

[0038] (3) 本发明提供如以上(1)所述的增塑剂组合物,其中,所述己醇的异构体混合物的支化度为2.0以下。

[0039] (4) 本发明提供如以上(1)至(3)中任一项所述的增塑剂组合物,其中,所述己醇的异构体混合物的支化度为1.5以下。

[0040] (5) 本发明提供如以上(1)至(4)中任一项所述的增塑剂组合物,其中,所述己醇的异构体混合物包含1-己醇、2-甲基戊醇和3-甲基戊醇。

[0041] (6) 本发明提供如以上(1)至(5)中任一项所述的增塑剂组合物,其中,相对于100重量份的所述己醇的异构体混合物,所述己醇的异构体混合物包含40重量份以上的支化醇。

[0042] (7) 本发明提供如以上(1)至(6)中任一项所述的增塑剂组合物,其中,相对于100

重量份的所述己醇的异构体混合物,所述己醇的异构体混合物包含50重量份至95重量份的支化醇。

[0043] (8) 本发明提供如以上(1)至(7)中任一项所述的增塑剂组合物,其中,相对于100重量份的所述己醇的异构体混合物,所述己醇的异构体混合物包含40重量份以下的1-己醇。

[0044] (9) 本发明提供如以上(1)至(8)中任一项所述的增塑剂组合物,其中,所述己醇的异构体混合物包含1-己醇、2-甲基戊醇、3-甲基戊醇和环戊基甲醇。

[0045] (10) 本发明提供如以上(1)至(9)中任一项所述的增塑剂组合物,其中,相对于100重量份的所述己醇的异构体混合物,所述己醇的异构体混合物包含20重量份以下的环戊基甲醇。

[0046] (11) 本发明提供如以上(1)至(10)中任一项所述的增塑剂组合物,其中,所述己醇的异构体混合物和苯甲醇的重量比为90:10至10:90。

[0047] (12) 根据本发明的另一方面,提供一种树脂组合物,其包含:

[0048] 100重量份的树脂;以及5重量份至150重量份的量的以上(1)至(11)中任一项所述的增塑剂组合物。

[0049] (13) 本发明提供了如以上(12)所述的树脂组合物,其中,所述树脂是选自由直链氯乙烯聚合物、糊状氯乙烯聚合物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯聚合物、丙烯聚合物、聚酮、聚苯乙烯、聚氨酯、聚乳酸、天然橡胶和合成橡胶组成的组中的一种以上。

[0050] 有益效果

[0051] 当根据本发明的实施方式的增塑剂组合物用于树脂组合物中时,其可以保持和改善机械性能和抗应力性,至少达到与常用增塑剂相同的水平,并且还可以改善损失性能、迁移性能和增塑效率等性能。

具体实施方式

[0052] 应理解的是,本发明的说明书和权利要求书中使用的词或术语不应解释为仅限于具有常用字典中定义的含义。将进一步理解,这些词或术语应被解释为具有与其在相关技术背景下的含义和本发明的技术构思相一致的含义,所依据的原则是发明人可以适当地定义这些词或术语的含义以最好地解释本发明。

[0053] 术语的定义

[0054] 如本文所用,术语“组合物”包含含有材料混合物的组合物,以及由组合物的材料形成的反应产物和分解产物。

[0055] 如本文所用,术语“直链氯乙烯聚合物”是一种氯乙烯聚合物,它通过悬浮聚合或本体聚合等方式进行聚合,是指多孔颗粒形式的聚合物,其中分布着大量尺寸为几十到几百微米的孔隙,没有内聚力,并具有良好的流动性。

[0056] 如本文所用,术语“糊状氯乙烯聚合物”是一种氯乙烯聚合物,它是通过微悬浮聚合、微种子聚合或乳液聚合等方式进行聚合的,是指呈细小、紧凑、无孔的颗粒形式的聚合物,尺寸为几十到几千纳米,具有内聚力且流动性差。

[0057] 术语“包含”和“具有”及其衍生词并不意味着排除任何额外成分、步骤或程序的存在,无论它们是否被特别披露。为了避免任何不确定性,所有通过使用术语“包含”要求保护

的组合物,无论是聚合物还是其他,都可以包含任何额外的添加剂、辅助剂或化合物,除非另有说明。相反,术语“基本上由…组成”将任何其他成分、步骤或程序排除在任何后续描述的范围之外,并排除那些对可操作性不重要的成分。术语“由…组成”排除了没有具体描述或列出的任何成分、步骤或程序。

[0058] 测量方法

[0059] 在说明书中,通过气相色谱分析,使用气相色谱仪(Agilent 7890GC,由Agilent Technologies Inc.制造,柱:HP-5,载气:氦气(流速2.4mL/min),检测器:F.I.D,进样量:1 μ L,初值:70 $^{\circ}$ C/4.2分钟,终值:280 $^{\circ}$ C/7.8分钟,程序速率:15 $^{\circ}$ C/min)进行分析。

[0060] 在本说明书中,“硬度”是指根据ASTM D2240标准在25 $^{\circ}$ C下测量的肖氏硬度(肖氏“A”和/或肖氏“D”)。硬度是在3T 10s的条件下测量的,可以作为评价增塑效率的指标,低硬度表示优异的增塑效率。

[0061] 在说明书中,“抗拉强度”是按照ASTM D638标准如下测量的。使用通用试验机(UTM;由Instron制造的4466)以200mm/分钟的十字头速度拉动1T的试样,然后确定试样断裂的点,并将其代入以下等式1。

[0062] [等式1]

[0063] 抗拉强度(kgf/cm²) = 负荷值(kgf) / 厚度(cm) \times 宽度(cm)

[0064] 在本说明书中,“伸长率”是根据ASTM D638标准如下测量的。使用UTM以200mm/分钟的十字头速度拉动1T试样,然后确定试样断裂的时间点,并将其代入以下等式2。

[0065] [等式2]

[0066] 伸长率(%) = 伸长后的长度/初始长度 \times 100

[0067] 在本说明书中,“迁移损失”是按照KSM-3156的规定如下测量的。准备厚度为2mm以上的试样,在试样的两侧贴上玻璃板,然后施加1kgf/cm²的负荷。将试样放在热风对流炉(80 $^{\circ}$ C)中72小时,然后从炉中取出,并在室温下冷却4小时。之后,取下附着在试样两侧的玻璃板,测量试样在放入烘箱前和取出后与玻璃板的重量,通过以下等式3确定迁移损失。

[0068] [等式3]

[0069] 迁移损失(%) = {(试样初始重量 - 从烘箱取出后的试样重量) / 试样初始重量} \times 100

[0070] 在说明书中,“挥发损失”是通过在80 $^{\circ}$ C下处理试样72小时,然后对试样进行称重来衡量的。

[0071] [等式4]

[0072] 挥发损失(wt%) = {(试样初始重量 - 处理后的试样重量) / 试样初始重量} \times 100

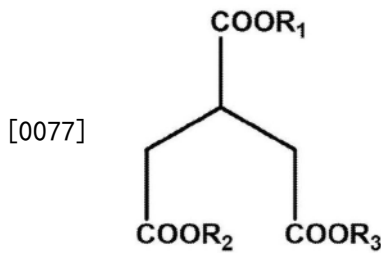
[0073] 在上述各种测量方法的情况下,温度、转速、时间等详细条件在某些情况下可能略有变化,并且当详细条件发生变化时,测量方法和条件是单独规定的。

[0074] 下面,将详细描述本发明,以帮助理解本发明。

[0075] 根据本发明的实施方式,提供了一种三甲酸酯类增塑剂组合物,包含含有至少一种下式1的丙烷三甲酸酯的丙烷三甲酸酯类组合物,该丙烷三甲酸酯的烷基来自于包含己醇的异构体混合物和苯甲醇的醇组合物,而己醇的异构体混合物包含选自1-己醇、1-甲基戊醇、2-甲基戊醇、3-甲基戊醇、4-甲基戊醇、1,1-二甲基丁醇、1,2-二甲基丁醇、1,3-二甲基丁醇、2,2-二甲基丁醇、2,3-二甲基丁醇、3,3-二甲基丁醇、1-乙基丁醇、2-乙基丁醇、3-

乙基丁醇和环戊基甲醇的两种以上。

[0076] [式1]



[0078] 在上式1中,

[0079] R₁至R₃各自独立地是正己基、支化己基、环戊基甲基或苄基。

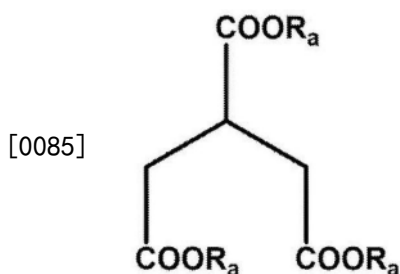
[0080] 增塑剂组合物可以是由1,2,3-丙烷三甲酸或其衍生物与包含己醇的异构体混合物和苯甲醇的醇组合物之间直接酯化,或由三烷基1,2,3-丙烷三甲酸酯与醇组合物之间的酯交换产生的产物,在这种情况下应用的己醇混合物可以是具有不同结构的己醇混合物,即结构异构体的混合物。更具体地说,己醇的异构体混合物可以包含选自由1-己醇、1-甲基戊醇、2-甲基戊醇、3-甲基戊醇、4-甲基戊醇、1,1-二甲基丁醇、1,2-二甲基丁醇、1,3-二甲基丁醇、2,2-二甲基丁醇、2,3-二甲基丁醇、3,3-二甲基丁醇、1-乙基丁醇、2-乙基丁醇、3-乙基丁醇和环戊基甲醇组成的组的两种以上。

[0081] 在上述的酯化或酯交换中,上述式1的R₁至R₃的烷基可根据醇组合物中己醇混合物和苯甲醇之间的组成比,或包含在己醇异构体混合物中的醇来确定,并且在最终组合物中,可包含己醇异构体烷基和苯甲醇中三个、两个或一个与三个烷基结合的多样化组合物,最终组合物中的组分比例可由进行反应的己醇混合物中各自结构异构体组分的比例和醇组合物中己醇混合物和苯甲醇之间的比例确定。

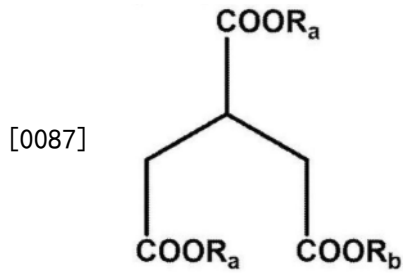
[0082] 如上所述,关于应用三甲酸酯类增塑剂,当使用源自包含己醇的异构体混合物和苯甲醇的醇组合物的烷基时,与仅来自于己醇异构体混合物的烷基相比,可显示出改善的迁移、挥发损失和抗拉强度,与来自具有小于6个碳原子的醇的烷基相比,可以提供优异的机械性能,并且更特别可能会明显改善抗拉强度、伸长率和挥发损失,并且与具有大于6个碳原子的烷基相比,可能会取得优异的增塑效率、抗迁移性和抗应力性。

[0083] 更具体地说,基于丙烷三甲酸酯的组合物可以包括自以下式2至7的丙烷三甲酸酯中的至少一种,并且可以特别优选地包括以下式2至7的所有丙烷三甲酸酯:

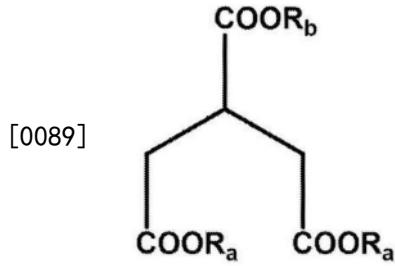
[0084] [式2]



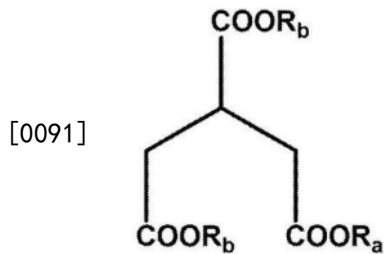
[0086] [式3]



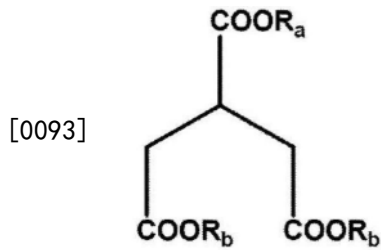
[0088] [式4]



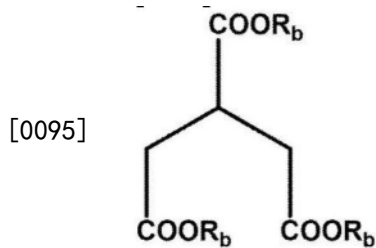
[0090] [式5]



[0092] [式6]



[0094] [式7]



[0096] 其中,在上述式2至7中,

[0097] R_a 是正己基、支化己基或环戊基甲基,以及

[0098] R_b 是苄基。

[0099] 上述式2至7所代表的三甲酸酯表示其中所有的烷基来自于己醇的异构体混合物的三甲酸酯(式2),其中两个烷基来自于己醇的异构体混合物并且一个烷基来自于苄醇的三甲酸酯(式3和4),其中一个烷基来自于己醇的异构体混合物并且两个烷基来自于苯甲醇

的三甲酸酯(式5和6),以所有的烷基都来自于苯甲醇的三甲酸酯(式7)。在本发明的增塑剂组合中,上述式2至7所代表的各三甲酸酯的相对比例可根据用于酯化或酯交换的醇组合中己醇的异构体混合物和苯甲醇的组成比例而变化。

[0100] 同时本发明的醇组合中所含的己醇的异构体混合物的支化度可以为2.0以下,优选为1.5以下,特别优选为1.0以下。具体来说,支化度可以是1.5以下,1.3以下,更优选,1.1以下。此外,支化度可以是0.1以上,0.2以上,0.3以上,最优选0.7以上。在用己醇生产的三甲酸酯类增塑剂组合中,己醇异构体混合物的支化度也可以保持不变。当支化度过高时,物理性能之间的平衡可能会被打破,使产物无法符合任何一个或多个评价标准,但在1.5以下的优选范围内,迁移损失和挥发损失以及机械性能的改善可以进一步优化,并且可以获得物理性能之间的美好平衡。

[0101] 在这种情况下,支化程度可以表示与组合中包含的材料结合的烷基的支化碳数,并可根据相应材料的重量比来确定。例如,当醇混合物包含60重量%的正己醇、30重量%的甲基戊醇和10重量%的乙基丁醇时,每种醇的支化碳数为0、1和2,支化度可按 $[(60 \times 0) + (30 \times 1) + (10 \times 2)] / 100$ 确定为0.5。同时,关于本发明中支化程度的定义,环戊基甲醇的支化碳数被认为是0。

[0102] 正己醇的异构体混合物可包含1-己醇和2-甲基戊醇。因此,当一起包含1-己醇和2-甲基戊醇时,可以保持物理特性之间的平衡,并在挥发损失方面取得良好的效果。优选的是,己醇的异构体混合物可以进一步包含3-甲基戊醇,在这种情况下,物理性能之间的平衡相当良好。

[0103] 相对于100重量份的异构体混合物,包含2-甲基戊醇在内的支化己醇的含量可以是40重量份以上,50重量份以上,60重量份以上,优选65重量份以上,70重量份以上。包含2-甲基戊醇在内的支化己醇的含量可以是100重量份以下,99重量份以下,98重量份以下,优选95重量份以下,或者90重量份以下。当在这个范围内包含支化己醇时,可以预期机械性能的改善。

[0104] 此外,相对于100重量份的异构体混合物,1-己醇的直链醇的含量可以为50重量份以下,40重量份以下,优选30重量份以下。组分中可以不存在于1-己醇,但可以以至少2重量份以上的量包好,并且在这种情况下,可以保持物理性能之间的平衡,也可以实现改善机械性能。理论上,已知直链醇表现出优异的性能,但在本发明中,得到了不同的结果,证实使用包含支化醇的异构体混合物可以获得物理性能之间的甚至更好的平衡。

[0105] 此外,己醇的异构体混合物可包含1-己醇、2-甲基戊醇、3-甲基戊醇和环戊基甲醇。优选的是,通过进一步加入环戊基甲醇,可以稍微改善机械性能。

[0106] 在这种情况下,相对于100重量份的异构体混合物,环戊基甲醇的含量可以是20重量份以下,优选15重量份以下,或者不存在,或者至少是2重量份,从而获得其效果。

[0107] 具体地说,根据最终组合中总烷基中支化烷基的比例,并且进一步根据支化烷基中特定支化烷基的比例,可以控制增塑效率和物理性能,如迁移/损失性能之间的平衡,机械性能如抗拉强度和伸长率以及抗应力性至少可以保持在相同水平,这可以由上述的己醇异构体的组分及其组分比例实现。

[0108] 通过上述方式,可以提供能够实现防止常见的邻苯二甲酸酯类产品环境问题并进一步改善损耗性能,并且与常见的对苯二甲酸酯类产品相比,具有明显改善的迁移和损

耗性能的产品的增塑剂组合物。

[0109] 同时,在本发明的醇组合物中,己醇的异构体混合物和苯甲醇的重量比可以是90:10至10:90,优选90:10至30:70,特别优选90:10至50:50。在上述范围内,增塑剂组合物可具有优异的增塑效率和优异的抗迁移性和抗应力性。

[0110] 作为制备根据本发明的实施方式的增塑剂组合物的方法,可以应用本领域众所周知的制备上述增塑剂组合物的任何方法,而没有具体限制。

[0111] 例如,该组合物可以通过1,2,3-丙烷三甲酸或其酸酐与包含己醇的异构体混合物和苯甲醇的醇组合物之间的直接酯化来制备,或通过三烷基1,2,3-丙烷三甲酸酯与包含己醇的异构体混合物和苯甲醇的醇组合物之间的酯交换来制备。

[0112] 根据本发明的实施方式的增塑剂组合物是通过适当地进行酯化而制备的材料,并且只要满足上述条件,并适当地调节各族三甲酸酯之间的重量比,其制备方法就没有特别限制。

[0113] 例如,直接酯化可按以下方式进行:注入1,2,3-丙烷三甲酸或其衍生物和包含己醇的异构体混合物和苯甲醇的醇组合物,然后加入催化剂,在氮气环境中诱导反应;去除未反应的原料;中和(或失活)未反应的原料和催化剂;以及去除(例如使用减压蒸馏)和过滤杂质。

[0114] 己醇的异构体混合物的成分和各成分的重量比与上述相同。相对于100mol%的酸而言,包含己醇的异构体混合物和苯甲醇的醇组合物可以在200mol%至900mol%、200mol%至700mol%、200mol%至600mol%、250mol%至600mol%或270至600mol%的范围内使用,通过控制醇的量,可以控制最终组合物中的组分比例。

[0115] 催化剂可以是,例如,选自酸催化剂,如硫酸、盐酸、磷酸、硝酸、对甲苯磺酸、甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸、丁烷磺酸和硫酸烷基酯,金属盐如乳酸铝、氟化锂、氯化钾、氯化铯、氯化钙、氯化铁和磷酸铝,金属氧化物如杂多酸、天然/合成沸石、阳离子和阴离子交换树脂,以及有机金属如四烷基钛酸酯和其聚合物的一种或多种。具体来说,催化剂可以使用,例如,四烷基钛酸酯。优选的是,作为具有低活化温度的酸性催化剂,对甲苯磺酸、甲磺酸等可能是合适的。

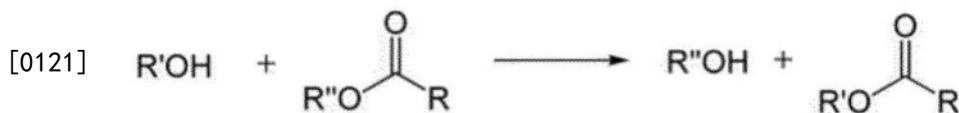
[0116] 催化剂的使用量可根据其类型而变化,例如,相对于100重量%的反应物总量,均相催化剂的使用量可以为0.01重量%至5重量%,0.01重量%至3重量%,1重量%至5重量%,或2重量%至4重量%;相对于反应物总量,非均相催化剂的使用量为5重量%至200重量%,5重量%至100重量%,20重量%至200重量%,或20重量%至150重量%。

[0117] 在这种情况下,反应温度可在100至280°C、100至250°C、或120至230°C的范围内。

[0118] 在另一个实例中,酯交换可以是三烷基1,2,3-丙烷三甲酸酯与包含己醇的异构体混合物和苯甲醇的醇组合物之间的反应。就尽量减少杂质而言,三烷基1,2,3-丙烷三甲酸酯的烷基可优选为己基或苯甲基,在这种情况下,当三甲酸酯的己基为直链时,己醇的异构体混合物被设定为包含支化醇,或者当三甲酸酯的己基为支化时,己醇的异构体混合物被设定为包含直链醇,因此最终得到的1,2,3-丙烷三甲酸酯的烷基可以同时包含直链和支化己基。

[0119] 本文所用的“酯交换”是指如下反应式1所示的醇和酯之间的反应,使酯的R”与醇的R’交换:

[0120] [反应式1]



[0122] 一般来说,在酯交换过程中,当有两种类型的烷基时,可根据以下四种情况产生四种类型的酯类组合物:醇的烷氧化物攻击酯化合物中存在的三个酯(RCOOR'')基团的碳的情况;醇的烷氧化物攻击酯化合物中存在的两个酯(RCOOR'')基团的碳的情况;醇的烷氧化物攻击酯化合物中存在的一个酯(RCOOR'')基团的碳的情况;以及未发生反应的未反应情况。

[0123] 然而,在根据本发明的增塑剂组合物中包含的三甲酸酯中,当两个酯基交换或一个酯基根据酯基的键合位置交换时,每种可能形成三种类型,因此,在最终组合物中最多可能存在8种化合物。然而,在根据本发明的己醇的异构体混合物中,存在两种类型的烷基,因此类型可能更加多样。

[0124] 此外,与酸醇酯化不同,酯交换不会造成废水问题。

[0125] 通过酯交换反应制备的混合物的组成比例可以根据醇的添加量来控制。相对于100重量份的三烷基1,2,3-丙烷三甲酸酯类化合物,醇的添加量可以是0.1至200重量份,特别是1至150重量份,更特别是5至100重量份。作为参考,最终组合物中的组分比例可由直接酯化中的醇添加量决定。

[0126] 根据本发明的实施方式,酯交换可以在120°C至190°C、优选135°C至180°C、更优选141°C至179°C的反应温度下,进行10分钟至10小时,优选30分钟至8小时,更优选1小时至6小时。当温度和时间在上述范围内时,最终增塑剂组合物的组成比例可得到有效控制。在这种情况下,反应时间可从提升反应物温度后达到反应温度的点开始确定。

[0127] 酯交换可以在酸催化剂或金属催化剂的存在下进行,在这种情况下,反应时间可以缩短。

[0128] 酸催化剂可以包含例如硫酸、甲磺酸或对甲苯磺酸,而金属催化剂可以包含例如有机金属催化剂、金属氧化物催化剂、金属盐催化剂或金属本身。

[0129] 例如,金属成分可以是选自锡、钛和锆的组中的任何一种,或其中两种或多种的混合物。

[0130] 此外,在酯化过程之后可以进一步包含通过蒸馏去除未反应的醇和反应副产物。例如,蒸馏可以是例如两级蒸馏,通过该蒸馏,利用沸点差异单独分离醇和副产物。在另一个实例中,蒸馏可以是混合蒸馏,在这种情况下,可以获得具有所需比例的相对稳定的酯基增塑剂组合物。混合蒸馏表示将未反应的醇和副产物一起进行蒸馏。

[0131] 根据本发明的另一个实施方式,提供了一种包含增塑剂组合物和树脂的树脂组合物。

[0132] 作为树脂,可以使用本领域中已知的树脂。例如,可以不受限制地使用选自以下组的一种或多种混合物:直链氯乙烯聚合物、糊状氯乙烯聚合物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯聚合物、丙烯聚合物、聚酮、聚苯乙烯、聚氨酯、聚乳酸、天然橡胶、合成橡胶和热塑性弹性体。

[0133] 相对于100重量份的树脂,增塑剂组合物的含量可以是5至150重量份,优选5至130重量份,或10至120重量份。

[0134] 一般来说,可以通过熔融加工或塑溶加工,从使用增塑剂组合物的树脂来制备树脂产物,而通过熔融加工获得的树脂和通过塑溶加工获得的树脂可以根据每种聚合方法以不同方式生产。

[0135] 例如,当氯乙烯聚合物用于熔融加工时,通过悬浮聚合等制备具有较大平均粒径的固相树脂颗粒并加以使用,这种氯乙烯聚合物被称为直链氯乙烯聚合物,而当氯乙烯聚合物用于塑溶加工时,通过乳化聚合等制备作为微小树脂颗粒的溶胶态树脂并加以使用,这种氯乙烯聚合物被称为糊状氯乙烯树脂。

[0136] 在这种情况下,就直链氯乙烯聚合物而言,相对于100重量份的聚合物,增塑剂的含量优选为5至80重量份,而就糊状氯乙烯聚合物而言,相对于100重量份的聚合物,增塑剂的含量优选为40至120重量份。

[0137] 树脂组合物可进一步包含填料。相对于100重量份的树脂,填料的用量可以是0至300重量份,优选50至200重量份,更优选100至200重量份。

[0138] 作为填料,可以使用本领域内公知的填料,而且不受具体限制。例如,填料可以是选自二氧化硅、碳酸镁、碳酸钙、硬煤、滑石、氢氧化镁、二氧化钛、氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铝、硅酸铝、硅酸镁和硫酸钡中一种或多种的混合物。

[0139] 此外,树脂组合物在需要时可进一步包含其他添加剂,如稳定剂。相对于100重量份的树脂,其他添加剂如稳定剂各自的含量例如为0至20重量份,优选为1至15重量份。

[0140] 例如,稳定剂可以是钙锌类(Ca-Zn类)稳定剂,如钙锌复合硬脂酸盐或钡锌类(Ba-Zn类)稳定剂,但没有特别限制。

[0141] 树脂组合物可应用于上述的熔融加工和塑溶加工,并且压延加工、挤出加工或注射加工可应用于熔融加工,而涂布加工等可应用于塑溶加工。

[0142] 实施例

[0143] 下面,将参照实施例对本发明进行详细描述。然而,根据本发明的实施例可以被修改成其他各种形式,而且本发明的范围不应解释为仅限于下面描述的实施例。提供本发明的实例是为了向本领域的技术人员更全面地描述本发明。

[0144] 实施例1

[0145] 在装有搅拌器、冷凝器和倾析器的反应器中,加入500.2g的1,2,3-丙烷三甲酸、867.5g己醇的异构体混合物、371.8g的苯甲醇和1.5g钛酸四丁酯(TnBT),并在氮气中进行酯化。终止反应后,用碱水溶液中和催化剂和由此得到的产物,并提纯未反应的醇和水,最终得到增塑剂组合物。

[0146] 本文所用的己醇异构体混合物的醇组合物是重量比为10:40:45:5的1-己醇、2-甲基戊醇、3-甲基戊醇和环戊基甲醇的混合物。

[0147] 实施例2

[0148] 按照与实施例1相同的方式获得增塑剂组合物,不同之处在于使用20:35:45的重量比混合的1-己醇、2-甲基戊醇和3-甲基戊醇的己醇异构体混合物。

[0149] 实施例3

[0150] 按照与实施例1相同的方式获得增塑剂组合物,不同之处在于使用10:45:30:15的重量比混合的1-己醇、2-甲基戊醇、3-甲基戊醇和环戊基甲醇的己醇异构体混合物。

[0151] 实施例4

- [0152] 按照与实施例1相同的方式获得增塑剂组合物,不同之处在于己醇的异构体混合物和苯甲醇的总重量相同,但两种醇之间的重量比为90:10。
- [0153] 实施例5
- [0154] 按照与实施例1相同的方式获得增塑剂组合物,不同之处在于己醇的异构体混合物和苯甲醇的总重量相同,但两种醇之间的重量比为50:50。
- [0155] 比较例1
- [0156] 邻苯二甲酸二辛酯(DOP, LG化学)被用作增塑剂。
- [0157] 比较例2
- [0158] 邻苯二甲酸二异壬酯(DINP, LG化学)被用作增塑剂。
- [0159] 比较例3
- [0160] 对苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(GL300, LG化学)被用作增塑剂。
- [0161] 比较例4
- [0162] 组合物(GL500, LG Chem)被用作塑化剂,其包含6.3重量%的对苯二甲酸二丁酯(DBTP)、38.8重量%的对苯二甲酸丁基(2-乙基己基)酯(BEHTP)和54.9重量%的对苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHTP)。
- [0163] 比较例5
- [0164] 按照与实施例1相同的方式获得增塑剂组合物,不同之处在于使用326.4g柠檬酸替代1,2,3-丙烷三甲酸。
- [0165] 比较例6
- [0166] 按照与实施例5相同的方式获得增塑剂组合物,不同之处在于在酯化后,加入乙酸酐并进行乙酰化。
- [0167] 比较例7
- [0168] 按照与实施例1相同的方式获得增塑剂组合物,不同之处在于仅使用1239.3g的己醇的异构体混合物,而不使用苯甲醇。
- [0169] 比较例8
- [0170] 按照与实施例1相同的方式获得增塑剂组合物,不同之处在于仅使用1239.3g的苯甲醇,而不使用己醇的异构体混合物。
- [0171] 比较例9
- [0172] 按照与实施例1相同的方式获得增塑剂组合物,不同之处在于用867.5g的2-甲基戊醇单一化合物代替己醇的异构体混合物。
- [0173] 比较例10
- [0174] 按照与实施例1相同的方式获得增塑剂组合物,不同之处在于用820g正丁醇单一化合物代替了己醇的异构体混合物。
- [0175] 比较例11
- [0176] 按照与实施例1相同的方式获得增塑剂组合物,不同之处在于用1440g 2-乙基己醇单一化合物代替了己醇的异构体混合物。
- [0177] 实施例和比较例中使用的酸和醇的类型见下表1。
- [0178] [表1]

	酸	醇 1 (重量份)				醇 2 类型	醇 1: 醇 2 的重量比
		1-H	2-MP	3-MP	CYP-M		
实施例 1	PTCA	10	40	45	5	BA	70:30
实施例 2	PTCA	20	35	45	0	BA	70:30
实施例 3	PTCA	10	45	30	15	BA	70:30
实施例 4	PTCA	10	40	45	5	BA	90:10
实施例 5	PTCA	10	40	45	5	BA	50:50
[0179] 比较例 1	DOP						-
比较例 2	DINP						-
比较例 3	DOTP						-
比较例 4	DBTP、BOTP 和 DOTP (各自为 6.3%、38.8%、54.9%)的混合物						-
比较例 5	CA	10	40	45	5	BA	70:30
比较例 6	ACA	10	40	45	5	BA	70:30
比较例 7	PTCA	10	40	45	5	-	100:0
比较例 8	PTCA	0	0	0	0	BA	0:100
比较例 9	PTCA	0	100	0	0	BA	70:30
比较例 10	PTCA	使用正丁醇				BA	70:30
比较例 11	PTCA	使用 2-乙基己醇				BA	70:30

[0180] PTCA:丙烷三甲酸

[0181] CA:柠檬酸

[0182] ACA:乙酰柠檬酸

[0183] 1-H:1-己醇

[0184] 2-MP:2-甲基戊醇

[0185] 3-MP:3-甲基戊醇

[0186] CYP-M:环戊基甲醇

[0187] BA:苯甲醇

[0188] 实验例1:片材性能评估

[0189] 使用实施例和比较例的增塑剂,根据ASTM D638和以下的配方和制备条件制备试样。

[0190] (1) 配方:100重量份直链氯乙烯聚合物(LS100S),40重量份增塑剂和3重量份稳定剂(BZ-153T)。

[0191] (2) 搅拌:在98°C下以700rpm的速度搅拌

[0192] (3) 试样的制备:在160°C下通过轧机加工4分钟,在180°C下通过压力机加工2.5分钟(低压)和2分钟(高压)制备1T、2T和3T片材。

[0193] (4) 评价项目

[0194] 1) 硬度:25°C时的肖氏硬度(肖氏“A”和“D”)是采用ASTM D2240标准,用3T试样进行10秒测定。当a值较小时,增塑效率被确定为优秀。

[0195] 2) 抗拉强度和抗拉强度保持率:通过ASTM D638的方法,用U.T.M试验机(制造商:Instron,型号名称:4466)以200mm/分钟的十字头速度拉动试样,并确定1T试样的断裂点。抗拉强度的确定方法如下。

[0196] 抗拉强度(kgf/cm²) = 负荷值(kgf) / 厚度(cm) × 宽度(cm)

[0197] 抗拉强度保持率是指将试样放在100℃的烘箱中168小时后,测定试样中剩余的抗拉强度比率,测定方法与上述抗拉强度测定方法相同。

[0198] 3) 拉伸伸长率和拉伸伸长率保持率的测量:通过ASTM D638的方法,用U.T.M试验机以200mm/分钟的十字头速度拉动试样,并确定1T试样的断裂点。

[0199] 拉伸伸长率(%) = 伸长后的长度/初始长度 × 100

[0200] 拉伸伸长率保持率是指将试样放在100℃的烘箱中168小时后,测定试样中剩余的拉伸伸长率的比率,测定方法与上述拉伸伸长率测定方法相同。

[0201] 4) 迁移损失的测量:根据KSM-3156,获得厚度为2mm以上的试样,将玻璃板贴在1T试样的两边,并施加1kgf/cm²的负荷。将试样放在热风对流炉(80℃)中72小时,然后从炉中取出,在室温下冷却4小时。之后,取下附着在试样两侧的玻璃板,测量试样放入烤箱前和取出后与玻璃板一起的重量,通过以下等式确定迁移损失。

[0202] 迁移损失(%) = {(室温下试样的初始重量 - 放入烤箱后的试样重量) / 室温下试样的初始重量} × 100

[0203] 5) 挥发损失的测量:将上述制备的试样在80℃下处理72小时,并测定试样的重量。

[0204] 挥发损失(wt%) = 初始试样的重量 - (在80℃下处理72小时后的试样重量) / 初始试样的重量 × 100

[0205] 6) 应力试验(抗应力性):将弯曲状态的厚度为2mm的试样放置在23℃下168小时,观察其迁移程度(渗出程度),并将结果以数值形式报告,当数值接近于0时,表明性能优良。

[0206] (5) 评价结果

[0207] 项目的评价结果见下表2和表3。

[0208] [表2]

	增塑效率		拉伸性能		伸长性能	
	肖氏 A	肖氏 D	抗拉强度(kgf/cm ²)	拉伸保持率(%)	伸长率(%)	伸长保持率(%)
实施例 1	85.3	37.5	222.9	105.6	325.9	94.8
实施例 2	85.5	37.7	228.7	108.7	328.7	95.7
实施例 3	85.5	37.4	230.4	106.5	330.2	96.4
实施例 4	85.1	37.3	218.7	115.6	330.5	93.4
实施例 5	85.7	37.9	231.4	118.4	342.0	96.1
比较例 1	87.0	40.3	212.0	123.0	311.7	82.7
比较例 2	89.0	42.4	225.0	100.9	319.5	93.6
比较例 3	90.8	43.9	243.0	99.7	334.7	92.7
比较例 4	87.5	41.1	233.6	124.7	325.8	84.8
比较例 5	87.2	40.5	212.4	102.0	308.6	88.9
比较例 6	92.4	45.3	227.6	105.4	288.7	93.2
比较例 7	85.1	37.3	214.8	120.5	334.0	93.2
比较例 8	95.7	48.9	220.7	100.2	268.7	98.8
比较例 9	86.0	38.0	214.3	102.4	307.8	92.0
比较例 10	82.1	33.8	198.9	76.5	324.1	65.4
比较例 11	93.4	46.5	232.5	101.1	254.3	88.6

[0209]

[0210] [表3]

	迁移损失 (%)	挥发损失 (%)	抗应力性		
			第 1 天	第 3 天	第 5 天
实施例 1	0.97	0.92	0.5	0.5	0
实施例 2	0.87	0.78	0.5	0.5	0
实施例 3	0.89	0.75	0.5	0.5	0
实施例 4	1.02	1.00	0.5	0.5	0
实施例 5	0.76	0.69	0.5	0	0
比较例 1	1.49	1.86	0	0	0
比较例 2	1.94	0.85	0.5	0.5	0
比较例 3	6.40	0.94	1	2.5	3
比较例 4	5.17	3.21	0.5	1.5	2.5
比较例 5	1.54	0.77	0.5	1	1
比较例 6	4.05	0.66	1	2	2
比较例 7	2.05	1.41	0.5	0.5	0
比较例 8	4.85	0.47	2	2	3
比较例 9	1.21	1.10	0.5	0.5	0.5
比较例 10	1.04	5.66	0.5	0.5	0
比较例 11	7.58	0.35	2	2	3

[0212] 参照上面的表2和表3,可以看出,应用根据本发明的实施方式的增塑剂组合物的实施例1至5与使用常用产品的比较例1和2相比,显示出显著优异的增塑效率和迁移性,以及优异的拉伸和伸长性质。比较例1和2显示出优异的性能,但属于常用的不环保的邻苯二甲酸酯类产品,上述结果表明,本发明的增塑剂组合物因不含邻苯二甲酸酯而具有环保性,可充分替代常用产品并进一步提供更大改善的性能。

[0213] 此外,比较例3和4是用作比较例1和2的替代品的环保产品,但表现出的迁移性和抗应力性明显不如常见产品和本发明的实施例1至5,塑化效率也比本发明的实施例1至5差。

[0214] 此外,在以与本发明例1至3相同的方式应用己醇的异构体混合物,但应用柠檬酸或乙酰柠檬酸代替1,2,3-丙烷三甲酸的比较例5和6中,使用柠檬酸的比较例5显示出的增塑效率、拉伸性能、伸长性能、迁移性和抗应力性都不如实施例1-5。使用乙酰柠檬酸的比较例6显示的塑化效率和伸长性能不如实施1至5,并显示的迁移损失和抗应力性略逊于实施例1至5。

[0215] 同时,在仅使用己醇的异构体混合物和苯甲醇中的任何一种作为醇组合物的比较例7和8中,仅使用己醇的异构体混合物的比较例7显示出的抗拉强度、迁移性和挥发损失不如实施例1至5,仅使用苯甲醇的比较例8显示出的塑化效率、伸长性能、迁移性和抗应力性不如实施例1至5。上述结果表明,当己醇的异构体混合物和苯甲醇一起应用时,由于两种醇之间的协同作用,整体物理性能得到改善,并且还能很好地保持各物理性能之间的平衡。

[0216] 最后,单独应用2-甲基戊醇(己醇中的一种)而不是己醇的异构体混合物的比较例9显示出不如实施例1至5的拉伸性能、伸长性能、迁移性和挥发损失。在其中应用具有4个碳原子的醇而不是己醇作为与苯甲醇一起使用的醇(比较例10),或应用具有8个碳原子的醇(比较例11)的比较例10和11中,比较例10显示出明显差的拉伸性能和挥发性,而比较例11

显示出明显差的塑化效率、伸长性能、迁移性和抗应力性。结果表明,只有当应用包含己醇的异构体混合物和苯甲醇的醇组合物作为与1,2,3-丙烷三甲酸反应的醇时,才能获得如本发明实施例1至5的优异物理性能,而当使用另一种醇类代替这两种醇类中的任何一种时,某些物理性能会恶化,因此,可能无法提供具有优异性能的塑化剂组合物。

[0217] 上述结果表明,如在本发明的实施例中,当应用1,2,3-丙烷三甲酸和包含己醇的异构体混合物和苯甲醇的醇组合物的酯化产物作为增塑剂时,可获得可充分替代常见产品并表现出优良性能的增塑剂。