

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08K 5/12

C08L 27/06



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02818724.5

[43] 公开日 2004 年 12 月 29 日

[11] 公开号 CN 1558927A

[22] 申请日 2002.9.25 [21] 申请号 02818724.5

[30] 优先权

[32] 2001.9.25 [33] GB [31] 0123018.4

[32] 2001.9.25 [33] GB [31] 0123019.2

[32] 2001.9.25 [33] GB [31] 0123020.0

[32] 2001.9.25 [33] GB [31] 0123021.8

[32] 2001.9.25 [33] GB [31] 0123022.6

[32] 2001.9.26 [33] GB [31] 0123134.9

[32] 2001.9.27 [33] GB [31] 0123221.4

[32] 2002.1.21 [33] GB [31] 0201188.0

[86] 国际申请 PCT/EP2002/010945 2002.9.25

[87] 国际公布 WO2003/029339 英 2003.4.10

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.24

[71] 申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 C·戈斯 P·H·丹尼尔斯

T·M·拉森 A·D·戈德温

P·J-P·利格兰德 D·纳尔特

R·F·I·卡尔斯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 邓毅

权利要求书 3 页 说明书 32 页 附图 7 页

[54] 发明名称 增塑聚氯乙烯

[57] 摘要

用环己烷多羧酸酯作聚氯乙烯的增塑剂能用较少的聚氯乙烯获得机械性能相当的产品。使用这些酯还产生紫外光稳定性提高、低温性能改善、粘度低、加工性能改善以及燃烧时烟减少的配方。环己烷多羧酸酯可作为减粘剂时，所述环己烷多羧酸酯可单独使用或与其它增塑剂混合使用。还可包含速熔增塑剂。所述配方特别适用于生产从半硬质至高度软质材料的各种商品，特别适用于生产医用材料如血袋和管。

1. 用一或多种环己烷多羧酸酯作为增塑剂用于聚氯乙烯组合物以能在聚氯乙烯量减少的情况下生产机械性能相当的组合物的用途。
2. 权利要求 1 的用途，在含有 10 至 40 份增塑剂/100 份聚氯乙烯的半硬质聚氯乙烯组合物中使用。
3. 权利要求 1 的用途，在含有 40 至 60 份增塑剂/100 份聚氯乙烯的软质聚氯乙烯组合物中使用。
4. 权利要求 1 的用途，在含有 70 至 110 份增塑剂/100 份聚氯乙烯的高度软质组合物中使用。
5. 一种增塑聚氯乙烯组合物，含有 20 至 100 重量份的含有一或多种环己烷多羧酸酯作为增塑剂的增塑剂组合物/100 份聚氯乙烯，所述组合物具有用在 QUV 试验中含有 100 份 solvic 367 聚氯乙烯、50 份增塑剂、5 份 Durcal 碳酸钙填料和 2 份 LZB 320 稳定剂的配方超过 456 小时的低显色表示的紫外光稳定性。
6. 一种增塑聚氯乙烯组合物用于生产制品的用途，所述组合物含有 20 至 100 重量份的含有一或多种环己烷多羧酸酯作为增塑剂的增塑剂组合物/100 份聚氯乙烯，所述组合物具有用在 QUV 试验中含有 100 份 solvic 367 聚氯乙烯、50 份增塑剂、5 份 Durcal 碳酸钙填料和 2 份 LZB 320 稳定剂的配方超过 456 小时的低显色表示的紫外光稳定性。
7. 由增塑聚氯乙烯组合物制得的屋顶材料、防水油布、帐篷、薄膜、片材、铺地材料、鞋和汽车内饰，所述组合物含有 20 至 100 重量份的含有一或多种环己烷多羧酸酯作为增塑剂的增塑剂组合物/100 份聚氯乙烯。
8. 一种塑料溶胶组合物，含有 40 至 200 重量份增塑剂/100 份聚氯乙烯，其中所述增塑剂包含一或多种环己烷多羧酸酯。
9. 一种软质聚氯乙烯的生产方法，包括由含有 40 至 200 重量份的含有一或多种环己烷多羧酸酯的增塑剂组合物/100 份聚氯乙烯的塑料溶胶形成层，然后通过施加热量使所述层熔融。

10. 一种增塑聚氯乙烯组合物，含有 20 至 100 重量份的含有一或多种环己烷多羧酸酯的增塑剂组合物/100 份聚氯乙烯，通过 Clash & Berg 试验对 100 份 Solvic 271 GC 聚氯乙烯、150 份增塑剂、80 份来自 Omya 的碳酸钙填料 EXH 1SP、6 份三碱式硬脂酸铅和 1 份二碱式硬脂酸铅的配方进行测量有低于-20℃ 的冷挠曲。

11. 一种环己烷羧酸酯作为塑料溶胶的减粘剂的用途。

12. 一种增塑聚氯乙烯组合物，包含聚氯乙烯和 20 至 200phr 的除环己烷羧酸酯以外的一或多种增塑剂和一或多种环己烷羧酸酯的混合物，其中所述混合物含有基于增塑剂总量大于 5 重量% 的环己烷羧酸酯。

13. 用 20 至 100 重量份的含有一或多种环己烷多羧酸酯的增塑剂组合物/100 份聚氯乙烯改善聚氯乙烯配方的加工性能的用途。

14. 一种用于造粒、挤出、注塑或压延的增塑聚氯乙烯组合物，包含 20 至 100 重量份含有一或多种环己烷多羧酸酯的增塑剂组合物/100 份聚氯乙烯。

15. 由增塑聚氯乙烯组合物获得的挤出制品，所述组合物包含 20 至 100 重量份含有一或多种环己烷多羧酸酯的增塑剂组合物/100 份聚氯乙烯。

16. 包含聚氯乙烯和 20 至 100 重量份含有一或多种环己烷多羧酸酯的增塑剂组合物/100 份聚氯乙烯的粒料。

17. 由增塑聚氯乙烯组合物获得的注塑制品，所述组合物包含 20 至 100 重量份环己烷多羧酸酯/100 份聚氯乙烯。

18. 通过压延增塑聚氯乙烯组合物获得的制品，所述组合物包含 20 至 100 重量份含有一或多种环己烷多羧酸酯的增塑剂组合物/100 份聚氯乙烯。

19. 一种多层制品，其至少两个相邻层包含增塑聚氯乙烯，其中所述两个相邻层之一的增塑剂含有环己烷多羧酸酯。

20. 用环己烷多羧酸酯作为增塑剂用于聚氯乙烯以减少相邻的增塑聚氯乙烯层之间增塑剂的渗移，所述相邻的增塑聚氯乙烯层至少之

一含有邻苯二甲酸酯。

21. 一种聚氯乙烯组合物，包含 100 份聚氯乙烯和 20 至 200 份增塑剂，所述增塑剂包括环己烷羧酸酯，还含有 5 至 30 份/100 份聚氯乙烯的速熔增塑剂。

22. 由权利要求 5、8、10、12、14、16 和 21 之任一的组合物制备的医用制品。

23. 权利要求 22 的医用制品，包括血袋。

24. 权利要求 22 的医用制品，包括管。

25. 以上任一权利要求的发明，其中所述环己烷多羧酸酯是环己烷 1,2-、1,3-或 1,4-二羧酸或酐的酯。

26. 权利要求 1 至 24 之任一的发明，其中所述环己烷多羧酸酯是 1,3,5-、1,2,3-或 1,2,4-环己烷三羧酸酯。

27. 以上任一权利要求的发明，其中所述环己烷多羧酸酯由含 5 至 13 个碳原子的醇衍生。

28. 以上任一权利要求的发明，其中所述环己烷多羧酸酯是环己烷二羧酸二壬酯。

29. 权利要求 28 的发明，其中所述酯是环己烷二羧酸与平均碳数在 8.5 和 9.5 之间的醇混合物的二酯混合物，其在 CDC13 中获得的 $^1\text{H-NMR}$ 波谱中，向 TMS 的化学位移在接近 1.0 的最低谷和 2.0 之间范围内的共振信号以下的面积与向 TMS 的化学位移在 0.5 和接近 1.0 ppm 的最低谷之间范围内的共振信号以下的面积之比 [R2] 在 1.35 和 5.50 之间。

增塑聚氯乙烯

本发明涉及改进的聚氯乙烯组合物。聚氯乙烯广泛用于各种各样的应用。聚氯乙烯通常与增塑剂混合使用。选择聚氯乙烯的性质、增塑剂的性质和这两种物质的比例以提供具有特定应用所要求性能的聚氯乙烯组合物。增塑聚氯乙烯组合物的主要用途的例子包括电线电缆涂层、其它电应用如插头、薄膜、薄片和片材、铺地材料、墙面涂料、屋顶材料和隔膜。其它应用包括薄膜如静止薄膜、胶带和农用薄膜。聚氯乙烯还用于医疗应用如血袋、管和瓶盖，其它应用包括鞋类、管道和沟槽及织物涂胶。

普遍地用邻苯二甲酸酯作为聚氯乙烯的增塑剂。所用邻苯二甲酸酯的例子包括邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二异庚酯和邻苯二甲酸二-2-乙基己酯(DEHP)。典型的商购原料包括 Jayflex 增塑剂、来自 ExxonMobil Chemical 的 Jayflex[®] DINP 和 Jayflex[®] DIDP 和 BASF 出售的 Palatinol[®]增塑剂和来自 Oxeno 的 Vestinol[®]。

用于制备所述增塑剂酯的醇一般通过烯烃低聚然后加氢甲酰化或使烯烃加氢甲酰化形成醛然后使醛二聚(一般通过醛醇缩合反应)获得。因而所述酯的烷基的尺寸和结构根据生产醇所用方法和原料而改变。典型的增塑剂酯包含 5 至 13 个碳原子、特别是 7 至 13 个碳原子的烷基，有不同程度的支化。所述烷基的尺寸和结构有助于决定所述增塑剂的挥发度和胶凝温度，因而根据所述增塑聚氯乙烯的应用进行选择。例如，要求耐污染性的铺地材料，至少在表层要求高挥发度。

需要不断改进增塑剂的性能提供有改进性能的聚氯乙烯组合物。还需要可供选择的增塑剂。还需要改进增塑剂的性能。已提出可用环己烷羧酸酯特别是环己烷二羧酸酯作为聚氯乙烯的增塑剂。例如，美国防御性专利公开 T 864003 公开了用环己烷-1, 4-二羧酸酯作增塑剂。

特别地，T864003 公开用环己烷-1,4-二羧酸双(2-乙基己酯)作增塑剂，将其性能与邻苯二甲酸双(2-乙基己酯)对比，发现使用所述环己烷类物质时低温性能得到改善而机械性能相当。1957年11月题为“Flexol Plasticiser CC-55”的Union Carbide Chemicals Company Technical Information bulletin Number F-7893B中也描述了此类物质。

DE 29824628 和 WO99/32427 公开了基于通过使相应的邻苯二甲酸酯氢化制备的环己烷二羧酸的增塑剂。根据 DE 29824628 和 WO99/32427，所述环己酸酯有较低的密度和粘度，导致塑料的低温柔软性比相应邻苯二甲酸酯改善。据说所得塑料的肖氏硬度和其它机械性能与用邻苯二甲酸酯得到的相同。根据 WO99/32427，所述环己酸酯表现出比相应邻苯二甲酸酯更好的干混操作性，还有因粘度显著降低所带来的优点。

JP-A-2001-207002 描述了由含 80 至 97% (重) C₉ 支链醇的混合物衍生的环己烷二羧酸酯。JP-A-2001-207002 将这些酯作为增塑剂与邻苯二甲酸二辛酯进行对比，发现抗冷性、粘度和粘度稳定性改善。

现在我们发现环己酸酯可在聚氯乙烯组合物中用作增塑剂使生产机械性能与用邻苯二甲酸酯作增塑剂时得到的相当的组合物所需聚氯乙烯量减少。

因此，本发明提供用环己烷多羧酸酯作为增塑剂用于聚氯乙烯组合物能在聚氯乙烯量减少的情况下生产机械性能相当的组合物的用途。某些实施方案中，聚氯乙烯的量可减少 0.05% (重)、1.5% (重)、2.0% (重)、2.5% (重) 和 3% (重) 或在可比增塑剂价格下导致成本节省 4 至 7% 的任何范围。

特别地，本发明提供基于环己烷多羧酸酯作为增塑剂的聚氯乙烯组合物，具有与基于邻苯二甲酸酯增塑剂的组合物相当的肖氏硬度和抗拉强度，但与使用邻苯二甲酸酯增塑剂时相比需要更少的聚氯乙烯。这产生了可观的经济效益，尤其是在由塑料溶胶制备的产品中。

本发明适合全部增塑聚氯乙烯材料。适合生产典型地含有 10 至 40

份、优选 15 至 35 份、更优选 20 至 30 份增塑剂/100 份聚氯乙烯的半硬质聚氯乙烯组合物。本发明还适用于典型地含有 40 至 60 份、优选 44 至 56 份、更优选 48 至 52 份/100 份聚氯乙烯的软质聚氯乙烯，还适用于典型地含有 70 至 110 份、优选 80 至 100 份、更优选 90 至 100 份增塑剂/100 份聚氯乙烯的高度软质组合物。所述份数基于重量。

半硬质组合物典型地用于生产管材、电线电缆涂层、地砖、遮阳窗帘、薄膜、血袋和医用管。软质组合物典型地用于生产片材、室内装饰品、医用管、园艺用软管、水池衬里、和水床等。高度软质组合物适用于生产上胶织物、玩具、和鞋底等。环己烷多羧酸酯特别适用于生产传统上使用邻苯二甲酸二-2-乙基己酯而且对其毒性有些担心的医用制品如血袋和医用管及玩具和接触食品的材料如瓶盖和薄膜。

本发明的另一方面中，环己烷多羧酸酯与其它增塑剂一起使用。例如，环己烷多羧酸酯可与增塑剂如己二酸酯、邻苯二甲酸酯、偏苯三酸酯和各种聚合型增塑剂，其中一些前面已描述。在增塑剂掺混物中使用时，所用增塑剂的相对比例取决于所要性能。但优选使用基于增塑剂之总重至少 5%(重)、更优选至少 10%(重)、更优选至少 15%(重)、更优选至少 20%(重)、更优选至少 25%(重)、更优选至少 30%(重)、更优选至少 35%(重)、更优选至少 40%(重)、更优选至少 45%(重)、更优选至少 50%(重)、更优选至少 55%(重)、更优选至少 60%(重)、更优选至少 65%(重)、更优选至少 70%(重)、更优选至少 75%(重)、更优选至少 80%(重)、更优选至少 85%(重)、更优选至少 90%(重)的环己烷多羧酸酯。其中使用增塑剂的混合物而且增塑剂之一是邻苯二甲酸酯的优选实施方案中，所述混合物优选包含不多于 95%(重)的环己烷多羧酸。优选范围包括在 0.01 和 95%(重)之间、更优选 5 至 90%(重)、更优选 10 至 80%(重)、更优选 20 至 70%(重)、更优选 30 至 60%(重)的环己烷多羧酸酯。

我们还发现环己烷多羧酸酯在聚氯乙烯组合物中用作增塑剂时使紫外光稳定性得到改善。此改进的稳定性导致由所述聚氯乙烯制成的材料的使用期限更长，尤其是在使之经受阳光照射的环境中。本申请

中，紫外光稳定性在 QUV 试验(ASTM G 53-84) 中测量。这特别适用于所述增塑聚氯乙烯组合物用于室外应用的情况。特别地，这适用于诸如屋顶材料、防水油布和帐篷等应用、胶带和农用膜等薄膜、鞋和汽车内饰。

另一实施方案中，本发明提供一种增塑聚氯乙烯组合物，含有 20 至 100 重量份、优选 30 至 90 重量份、更优选 40 至 80 重量份、更优选 50 至 70 重量份的含有一或多种环己烷多羧酸酯作为增塑剂的增塑剂组合物/100 份聚氯乙烯，所述组合物具有用在 QUV 试验中含有 100 份 solvic 367 聚氯乙烯、50 份增塑剂、5 份 Durcal 碳酸钙填料和 2 份 LZB 320 稳定剂的配方超过 456 小时的低显色表示的紫外光稳定性。

另一实施方案中，本发明提供一种增塑聚氯乙烯组合物用于生产制品的用途，所述组合物含有 20 至 100 重量份、优选 30 至 90 重量份、更优选 40 至 80 重量份、更优选 50 至 70 重量份的含有一或多种环己烷多羧酸酯作为增塑剂的增塑剂组合物/100 份聚氯乙烯，所述组合物具有用在 QUV 试验中含有 100 份 solvic 367 聚氯乙烯、50 份增塑剂、5 份 Durcal 碳酸钙填料和 2 份 LZB 320 稳定剂的配方超过 456 小时的低显色表示的紫外光稳定性。

另一实施方案中，本发明提供由增塑聚氯乙烯组合物制得的屋顶材料、防水油布、帐篷、薄膜、片材、铺地材料、鞋和汽车内饰，所述组合物含有 20 至 100 重量份、优选 30 至 90 重量份、更优选 40 至 80 重量份、更优选 50 至 70 重量份的含有一或多种环己烷多羧酸酯作为增塑剂的增塑剂组合物/100 份聚氯乙烯。

聚氯乙烯的广泛用途之一是作为塑料溶胶。塑料溶胶是由聚氯乙烯和增塑剂的混合物组成的流体或糊，可选地含有各种添加剂。用塑料溶胶生产聚氯乙烯层，然后熔融产生软质聚氯乙烯的粘结制品。塑料溶胶适用于生产屋顶材料、帐篷、防水油布、上胶织物如车内装饰、车底涂层、模制品和其它消费产品。塑料溶胶还适用于医疗应用如血袋和管、鞋类、织物涂胶、玩具、铺地产品和壁纸。塑料溶胶典型地含有 40 至 200 重量份、更典型地 50 至 150 重量份、更典型地 70 至

120 重量份、更典型地 90 至 110 重量份增塑剂/100 份聚氯乙烯。

塑料溶胶通常由通过乳液聚合或微悬浮聚合生产的聚氯乙烯制成。所述塑料溶胶可由聚氯乙烯生产者或配料者生产并以流体形式发货给用户。也可由用户生产塑料溶胶。所有情况下，特别是由聚氯乙烯生产者或配料者生产塑料溶胶时，塑料溶胶的粘度稳定是重要的。

塑料溶胶中普遍用邻苯二甲酸酯作增塑剂。但基于邻苯二甲酸酯增塑剂的塑料溶胶有塑料溶胶粘度可能很高而且随着时间的流逝塑料溶胶的粘度可能增至不良程度的缺点。我们发现用环己烷多羧酸酯作增塑剂时，塑料溶胶也有改进的粘度稳定性，而且还有改进的粘度。这特别适合塑料溶胶在生产和使用之间要储存一段时间的情况，例如用于涂布应用时。

因而，本发明提供一种塑料溶胶组合物，含有 40 至 200 重量份、优选 50 至 150 重量份、更优选 70 至 120 重量份、更优选 90 至 110 重量份增塑剂/100 份聚氯乙烯，其中所述增塑剂包含一或多种环己烷多羧酸酯。

另一实施方案中，本发明提供一种软质聚氯乙烯的生产方法，包括由含有 40 至 200 重量份、更优选 50 至 150 重量份、更优选 70 至 120 重量份、更优选 90 至 110 重量份含有一或多种环己烷多羧酸酯的增塑剂组合物/100 份聚氯乙烯的塑料溶胶形成层，然后通过施加热量使所述层熔融。

用环己烷多羧酸酯作为聚氯乙烯组合物的增塑剂还提供改进的冷挠曲性。冷挠曲导致使用温度范围改进，特别适用于生产在宽温度范围内使用的制品。本申请中冷挠曲性用 Clash and Berg 试验(ASTM D 1043-84)和 ASTM D 746 脆性试验测量。所述增塑聚氯乙烯组合物要用于在宽温度范围内使用的制品时，冷挠曲改善特别有用。这特别适合诸如屋顶材料、防水油布和帐篷、保护膜包括食品包装膜、电线电缆涂层、上胶织物、鞋类和医疗应用如血袋和管等应用。

因而，本发明提供一种增塑聚氯乙烯组合物，含有 20 至 100 重量份、优选 30 至 90 重量份、更优选 40 至 80 重量份、更优选 50 至 70

重量份含有一或多种环己烷多羧酸酯的增塑剂组合物/100 份聚氯乙烯，通过 Clash and Berg 试验对 100 份 Solvic 271 GC 聚氯乙烯、150 份增塑剂、80 份来自 Omya 的碳酸钙填料 EXH 1SP、6 份三碱式硬脂酸铅和 1 份二碱式硬脂酸铅的配方进行测量有低于-20℃的冷挠曲。

这些塑料溶胶的加工性仍有某些不足，用于诸如软质铺地材料等应用时，通常包括将使塑料溶胶的粘度降至比仅用常规增塑剂所得更低水平的添加剂。一般通过包含减粘剂获得更低的粘度，所述减粘剂通常为烃类流体如十二烷基苯(DDB)如 Jayflex 602。但这些物质日益被认为不能接受，特别是在诸如铺地材料等应用中，因为所述成品在室温下储存或使用时释放显著量的挥发性物质。

在铺地材料(它们是几层聚氯乙烯的层压材料)等应用中增加排放的问题加重，因为希望减少铺地材料面层中增塑剂的存在量以改善耐磨性和抗污染性。为易于加工，则必需使用大量的减粘剂。因而希望在加工过程中能降低塑料溶胶的粘度而不遇到成品中挥发性有机化合物的排放量增加的问题。

在这些塑料溶胶转变成有用产品中粘度控制是重要的。例如制备乙烯基铺地材料中，在以约 15 至 25m/分移动的表面上铺展几层塑料溶胶从而真正地构成铺地材料。这些层典型地包括泡沫芯、装饰层和透明的防磨保护层。首先通过与热辊接触使所述多层产品胶凝，然后送入烘箱，在 180 至 200℃的温度下使之熔融(胶凝)。通常由基层或包封层开始，在使各层展开之后进行胶凝。胶凝后，可展涂下一层。所有层均已展涂完时，将产品送入烘箱使所有层完全熔融在一起并使发泡层适当膨胀。

为在生产速度方面满足展涂塑料溶胶的需要(适当粘度和适当胶凝)，使用各种各样的粘度调节剂，通常使用减粘剂。

目前使用的传统减粘剂包括烃类流体，如 Jayflex 615 或 Exxsol D100、十二烷基苯如 Jayflex 602 (ExxonMobil Chemical 出售) 和 2, 2, 4-三甲基戊二醇二异丁酸酯(Eastman Chemical 以 Texanol 出售) 或基于油酸酯和月桂酸酯的特殊酯。W097/35060 公开一种塑料溶胶组

合物，包括含氯树脂、主增塑剂和 C₁₁-C₁₄ 直链或支链烷基苯甲酸酯。

虽然上述产品性能很好，但它们的相容性有限(仅以低浓度使用)。它们还有高挥发性，它们对胶凝温度的影响、几乎没有或没有增塑作用、与所述树脂的熔融很慢、其性能价格比及其对成品中 VOC 排放的贡献导致必须探索改进产品。

现在我们发现可用环己烷羧酸酯作为塑料溶胶特别是用邻苯二甲酸酯作为增塑剂的塑料溶胶的减粘剂。因而，在另一实施方案中，本发明提供一种环己烷羧酸酯作为塑料溶胶的减粘剂的用途。

再另一实施方案中，本发明提供一种增塑聚氯乙烯组合物，包含聚氯乙烯和 20 至 200、优选 40 至 180、更优选 60 至 160、更优选 80 至 140、更优选 100 至 120 份/100 份聚氯乙烯的增塑剂组合物，所述增塑剂组合物包含除环己烷羧酸酯以外的增塑剂和环己烷羧酸酯，其中环己烷羧酸酯的存在量大于总增塑剂含量的 5%(重)。

我们发现环己烷羧酸酯的含量高于 5%(重)使增塑剂组合物的粘度显著降低。基于增塑剂之总重，优选使用 5 至 50%(重)、更优选 7 至 30%(重)、更优选 10 至 20%(重)的环己烷羧酸酯。

一优选体系中，可用占邻苯二甲酸酯总量 5 至 20%、优选 7 至 15%、更优选 10 至 15%(重)的低粘度环己烷多羧酸酯特别是环己烷二羧酸二异庚酯代替邻苯二甲酸酯基配方中使用的传统减粘剂如十二烷基苯。使用环己烷多羧酸酯将有所述酯还有增塑作用的附加利益。

在环己烷单羧酸酯与主增塑剂一起使用起减粘剂作用的情况下，所述主增塑剂可以是常用于使含氯树脂增塑的任何增塑剂。这些包括邻苯二甲酸酐和环烷烃二羧酸与有 4 至 13 个碳原子的一元醇的二烷基酯、二苯甲酸酯、芳族三-或四-羧酸和脂族二羧酸与有 3 至 12、优选 3 至 10 个碳原子的一元醇的烷基酯。

适合与所述环己烷羧酸酯一起使用的苯多羧酸或其衍生物的例子是对苯二甲酸烷基酯如对苯二甲酸一甲酯、对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二乙酯、对苯二甲酸二正丙酯、对苯二甲酸二正丁酯、对苯二甲酸二叔丁酯、对苯二甲酸二异丁酯、对苯二甲酸单甘醇酯、对苯二

甲酸二甘醇酯、对苯二甲酸二正辛酯、对苯二甲酸二异辛酯、对苯二甲酸单-2-乙基己酯、对苯二甲酸二-2-乙基己酯、对苯二甲酸二正壬酯、对苯二甲酸二异壬酯、对苯二甲酸二正癸酯、对苯二甲酸二正十一烷基酯、对苯二甲酸二异癸酯、对苯二甲酸二异十二烷基酯、对苯二甲酸二正十八烷基酯、对苯二甲酸二异十八烷基酯、对苯二甲酸二正二十烷基酯、对苯二甲酸单环己酯和/或对苯二甲酸二环己酯。

另一类适合的是邻苯二甲酸烷基酯如邻苯二甲酸一甲酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二叔丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸单甘醇酯、邻苯二甲酸二甘醇酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二-2-乙基己酯、邻苯二甲酸二正壬酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二正癸酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二正十一烷基酯、邻苯二甲酸二异十二烷基酯、邻苯二甲酸二正十八烷基酯、邻苯二甲酸二异十八烷基酯、邻苯二甲酸二正二十烷基酯、邻苯二甲酸单环己酯、邻苯二甲酸二环己酯；间苯二甲酸烷基酯如间苯二甲酸一甲酯、间苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二乙酯、间苯二甲酸二正丙酯、间苯二甲酸二正丁酯、间苯二甲酸二叔丁酯、间苯二甲酸二异丁酯、间苯二甲酸单甘醇酯、间苯二甲酸二甘醇酯、间苯二甲酸二正辛酯、间苯二甲酸二异辛酯、间苯二甲酸二-2-乙基己酯、间苯二甲酸二正壬酯、间苯二甲酸二异壬酯、间苯二甲酸二正癸酯、间苯二甲酸二异癸酯、间苯二甲酸二正十一烷基酯、间苯二甲酸二异十二烷基酯、间苯二甲酸二正十八烷基酯、间苯二甲酸二异十八烷基酯、间苯二甲酸二正二十烷基酯、间苯二甲酸单环己酯和/或间苯二甲酸二环己酯。

可与所述环己烷羧酸酯一起使用的商购苯多羧酸酯的例子包括邻苯二甲酸酯如：Palatinol[®] AH(邻苯二甲酸二(2-乙基己酯))；Palatinol[®] AH L(邻苯二甲酸二(2-乙基己酯))；Palatinol[®] C(邻苯二甲酸二丁酯)；Palatinol[®] IC(邻苯二甲酸二异丁酯)；Palatinol[®] N(邻苯二甲酸二异壬酯)；Palatinol[®] Z(邻苯二甲酸二异癸酯)；

Palatinol® 10-P(邻苯二甲酸二(2-丙基庚酯)); Palatinol® 711P(邻苯二甲酸庚基十一烷基酯); Palatinol® 911(邻苯二甲酸壬基十一烷基酯); Palatinol® 11P-E(邻苯二甲酸二(十一烷基酯)); Palatinol® M(邻苯二甲酸二甲酯); Palatinol® A(邻苯二甲酸二乙酯); Palatinol® A (R) (邻苯二甲酸二乙酯); 和 Palatinol® K(邻苯二甲酸二丁基二醇酯)。其它例子是商购己二酸酯如: Plastomoll® DOA(己二酸二(2-乙基己酯))和 Plastomoll® DNA(己二酸二异壬酯)。

因而，一实施方案中，本发明提供一种可用于生产挥发性有机化合物排放量低的成品的低粘度塑料溶胶。所述组合物还在加工过程中和由所述组合物制造的制品的性能方面提供意外的附加值处。按照关于适用的不渗出增塑剂的理论常识，在树脂和主增塑剂的混合物中使用时环己烷单羧酸酯的性能是意想不到的。增塑剂与 PVC 的相容性(及其不渗出性)通常归因于增塑剂中存在二酯或三酯基、或酯基和至少一个芳环并存。

我们还发现用环己烷多羧酸酯作为聚氯乙烯的增塑剂还导致聚氯乙烯组合物的加工性能改善。此改善的加工性特别适用于增塑聚氯乙烯组合物的转变。转变包括例如造粒、挤出、注塑和压延。压延用于生产屋顶材料、保护膜包括文具等应用。挤出用于生产薄膜、管材、沟槽和电线电缆涂层等应用。注塑用于生产鞋、和玩具等。

因而，本发明还提供用 20 至 100 份、优选 30 至 90 份、更优选 40 至 80 份、更优选 50 至 70 重量份含有一或多种环己烷多羧酸酯的增塑剂组合物/100 份聚氯乙烯改善聚氯乙烯配方的加工性能的用途。

另一实施方案中，本发明提供一种用于造粒、挤出、注塑或压延的增塑聚氯乙烯组合物，包含 20 至 100、优选 30 至 90、更优选 40 至 80、更优选 50 至 70 重量份含有一或多种环己烷多羧酸酯的增塑剂组合物/100 份聚氯乙烯。

另一实施方案中，本发明提供由增塑聚氯乙烯组合物获得的挤出制品，所述组合物包含 20 至 100、优选 30 至 90、更优选 40 至 80、更优选 50 至 70 重量份含有一或多种环己烷多羧酸酯的增塑剂组合物

/100 份聚氯乙烯。

另一实施方案中，本发明提供包含聚氯乙烯和 10 至 100、优选 30 至 90、更优选 40 至 80、更优选 50 至 70 重量份含有一或多种环己烷多羧酸酯的增塑剂组合物/100 份聚氯乙烯的粒料。

另一实施方案中，本发明提供由增塑聚氯乙烯组合物获得的注塑制品，所述组合物包含 20 至 100、优选 30 至 90、更优选 40 至 80、更优选 50 至 70 重量份环己烷多羧酸酯/100 份聚氯乙烯。

另一实施方案中，本发明提供通过压延增塑聚氯乙烯组合物获得的制品，所述组合物包含 20 至 100、优选 30 至 90、更优选 40 至 80、更优选 50 至 70 重量份含有一或多种环己烷多羧酸酯的增塑剂组合物/100 份聚氯乙烯。

我们还发现如果在增塑聚氯乙烯的相邻层之一用环己烷多羧酸酯作增塑剂而另一相邻层用邻苯二甲酸酯特别是邻苯二甲酸二-2-乙基己酯作增塑剂，则增塑剂从一层向另一层的渗移比含有不同或不同量的邻苯二甲酸酯增塑剂的相邻薄片减少。不希望的大量渗移可能导致多层薄片很难看地褶皱。

因此，另一实施方案中，本发明提供一种多层制品，其至少两个相邻层包含增塑聚氯乙烯，其中所述两个相邻层之一的增塑剂含有环己烷多羧酸酯。

另一实施方案中，本发明提供用本文所述环己烷多羧酸酯之任一作为增塑剂用于聚氯乙烯以减少相邻的增塑聚氯乙烯层之间增塑剂的渗移，所述相邻的增塑聚氯乙烯层至少之一含有邻苯二甲酸酯特别是邻苯二甲酸二-2-乙基己酯作为增塑剂。

目前使用的含有邻苯二甲酸酯作为增塑剂的软质聚氯乙烯的另一缺点出现在焚化和偶然燃烧过程中。由于(芳族)邻苯二甲酸酯含量高，在焚化过程中可观察到产生浓烟。我们现已发现环己烷多羧酸酯在聚氯乙烯组合物中用作增塑剂时有使燃烧时生烟减少的趋势。这在所述增塑聚氯乙烯组合物要被焚化或偶然燃烧时特别有用。因此，用环己烷多羧酸酯代替目前使用的邻苯二甲酸酯可提供焚化和偶然燃烧过程中安全

方面得到改进的产品。

如前面所述以及更有利的燃烧特性，使用环己酸酯还提供比相应邻苯二甲酸酯更好的低温柔韧性和更低的粘度。这将使应用温度范围更宽而且在用于塑料溶胶时更易加工，从而增强成品性能。

用环己烷多羧酸酯作聚氯乙烯的增塑剂可导致胶凝所需温度比基于可比邻苯二甲酸酯的组合物提高。因此，本发明另一实施方案中，可在含有环己烷多羧酸酯的组合物中加入速熔增塑剂（fast fusing plasticiser）。

在使用环己烷二羧酸酯如环己酸二异壬酯(DINCH)的塑料溶胶应用如墙面涂料、地面材料、玩具、传送带、合成革中，典型配方是(按重量份)：

PVC	100
速熔增塑剂	5-25
DINCH	30-50
填料	0-50
稳定剂	1-4
其它	0-10

用于生产典型地有高增塑剂和高填料量的车底密封剂的其它典型配方是(按重量份)：

PVC 100 或 PVC 共聚物 100 (或两者之结合)	
速熔增塑剂	20-35
DINCH	60-90
填料如碳酸钙	80-150
稳定剂和其它添加剂	0-10

作为另一实施方案的用于生产压延地砖的配方是(按重量份)：

PVC 共聚物 100 或 PVC 100 或两者之结合	
速熔增塑剂	10-30
DINCH	20-30
环氧化豆油	0-6

填料	500-800 (CaCO ₃)
颜料、稳定剂、其它添加剂	0-10 或根据需要

可使用与以上类似的配方，但基于其它环己烷二羧酸酯。

厚挤出材料也得益于添加速熔增塑剂。应用包括厚椅垫、止水片、和挤出型材。对于挤出材料的厚度可能超过 3-4mm 的应用，如果增塑 PVC 未在挤出机内彻底混合，则表面有缺陷，有时暗淡无光，有时含有模具痕、波纹或条痕。所述增塑剂掺混物中加入少量速熔增塑剂可纠正此问题。适用于挤出的配方的例子是(按每百份的份数)：

PVC	100
速熔增塑剂	5-15
DINCH	10-30
填料	0-25
及颜料、润滑剂、稳定剂、其它添加剂	根据需要

也可使用其它环己烷二羧酸酯的类似配方。

可使用的非邻苯二甲酸酯速熔增塑剂的例子包括二甘醇二苯甲酸酯、邻苯二甲酸丁苄酯、二丙二醇二苯甲酸酯、如以 Mesamoll 购自 Bayer 的十五烷基磷酸或芳族磷酸的苯基甲苯酯、柠檬酸酯如乙酰柠檬酸三丁酯、磷酸三-2-乙基己酯、磷酸三辛酯如磷酸 2-乙基己基-异癸酯、磷酸二-2-乙基己基苯酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯。

还已知高氯含量的氯化石蜡降低塑化和熔融温度。含有 60 至 70% (重) 氯的材料可能有在 75-84°C 之间的塑化温度，而含有 40 至 54% (重) 氯的低氯材料可能有约 120-135°C 的熔融温度。

低分子量的二酯如己二酸二丁酯也降低塑化/熔融温度，但我们优选使用不多于 10phr 的这些材料，因为更大的量将使挥发度不希望地上升。

本发明实施方案中，含有环己烷羧酸酯的体系意指其中环己烷羧酸酯是唯一增塑剂的体系和其中环己烷羧酸酯与其它增塑剂混合存在的体系。

聚氯乙烯可以许多不同形式获得-所述变化在于聚合物的分子量、

聚合物的分子量分布、聚合物颗粒的粒度、粒度分布和颗粒的表面状况(可以是粗糙或光滑的)。聚氯乙烯的另一变量是链的支化度。所述乙稀基聚合物可以是共聚物(例如氯乙烯和乙酸乙稀酯的共聚物)。氯乙稀的聚合物可通过悬浮聚合或乳液聚合获得。在悬浮聚合中，在仔细控制的温度和压力下在搅拌作用下使氯乙稀单体悬浮于水中。所述批料还包含悬浮剂和引发剂。聚合结束后，将所述批料排放至汽提塔，在其中除去未反应单体。最后，将所述悬浮液洗涤和干燥得到悬浮聚氯乙稀。

典型的悬浮聚合的聚氯乙稀由粒度在80至200微米范围内的附聚粒子组成。通过悬浮聚合生产的聚氯乙稀典型地用于干混应用。乳液聚合的聚氯乙稀以与悬浮聚氯乙稀类似的方式生产但使氯乙稀单体在水中乳化从而聚合产生胶乳粒子。乳液聚合中水与氯乙稀单体之比大于悬浮聚合中水与氯乙稀单体之比。乳液聚合的聚氯乙稀也由附聚粒子组成，但所述粒子一般比悬浮聚合的聚氯乙稀粒子小。典型地，乳液聚氯乙稀的附聚粒子粒度在15至20微米范围内。乳液聚合的聚氯乙稀一般用于生产涂布操作中使用的塑料溶胶，其中将塑料溶胶涂布在基材之上然后加热熔融。

粒度在1和40微米之间的聚氯乙稀可通过微悬浮聚合生产。

不同形式的聚氯乙稀用于不同应用。重要性能之一是聚合物的平均分子量。用称为K值的因子表示聚氯乙稀的平均分子量。所述K值是用Ubbelhode粘度计测量的25℃下0.005%(重)聚氯乙稀的环己酮溶液的粘度。所述K值是德国标准DIN 53726。聚氯乙稀的K值影响增塑聚氯乙稀组合物的熔融温度和胶凝速度。K值还影响增塑聚氯乙稀组合物的熔体粘度和可使所述组合物发泡的速度。典型地K值越高，机械性能越好，但流动性越低。因此，聚氯乙稀的配方设计师针对具体应用选择聚氯乙稀的性质和增塑剂的性质以优化性能。

增塑聚氯乙稀要在压延操作中使用的情况下，优选使用K值在65至70范围内的悬浮聚合聚氯乙稀。增塑聚氯乙稀要用于电线电缆应用的情况下，优选使用K值高于70的悬浮聚合聚氯乙稀。用于注塑时，

优选 K 值为 60 至 67 的聚氯乙烯。用于要求增塑聚氯乙烯的流动好的应用如展涂(用于生产地面材料)、化学发泡、浸涂和滚塑时，乳液聚合的聚氯乙烯是优选的。用于展涂时，优选 K 值为 65 至 75 的乳液聚氯乙烯，用于化学发泡、浸涂和滚塑时，优选 K 值为 65 至 70.

本发明所用增塑剂是环己烷多羧酸的酯。所述环己烷多羧酸可以是 1, 2-二羧酸、1, 3-二羧酸或 1, 4-二羧酸。所述增塑剂也可以是三羧酸如 1, 3, 5-、1, 2, 3-和 1, 2, 4-三羧酸的酯。也可使用这些酸的混合物。可用任何醇使所述酸酯化，但优选使用含 5 至 20 个碳原子的醇，特别优选含 8 至 12 个碳原子的醇。

BASF 最近介绍的 Hexamoll DINCH 产品是可用于本发明的环己烷二羧酸酯之一例。BASF 的 US6284917 提供了这些材料的一种制备方法。

可用于本发明各实施方案的环己烷羧酸酯的例子包括 1, 2-环己烷二羧酸二异丁酯、1, 2-环己烷二羧酸二环己酯、1, 2-环己烷二羧酸二异庚酯、1, 2-环己烷二羧酸二(3, 5, 5-三甲基己酯)、1, 2-环己烷二羧酸二(2, 6-二甲基-4-庚酯)、1, 2-环己烷二羧酸二异癸酯、1, 2-环己烷二羧酸二异十一烷基酯、1, 2-环己烷二羧酸二异十三烷基酯、1, 2-环己烷二羧酸二异十八烷基酯、3-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二异丁酯、3-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二环己酯、3-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二异庚酯、3-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二(2-乙基己酯)、3-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二(3, 5, 5-三甲基己酯)、3-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二(2, 6-二甲基-4-庚酯)、3-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二异癸酯、3-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二异十一烷基酯、3-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二异十三烷基酯、3-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二异十八烷基酯、4-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二异丁酯、4-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二环己酯、4-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二异庚酯、4-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二(3, 5, 5-三甲基己酯)、4-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二(2, 6-二甲基-4-庚酯)、4-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二异癸酯、4-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二异十一烷基酯、4-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二异十三烷基酯、4-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二异十八烷基酯。

也可使用环己烷多羧酸直链烷基酯，通常与上述脂环族多羧酸支链烷基酯和/或环烷基酯之一、二或多种一起使用。

所述直链烷基酯的例子包括 1, 2-环己烷二羧酸二庚酯、1, 2-环己烷二羧酸二辛酯、1, 2-环己烷二羧酸二癸酯、1, 2-环己烷二羧酸二(十一烷基酯)、1, 2-环己烷二羧酸二(十二烷基酯)、1, 2-环己烷二羧酸二(十四烷基酯)、1, 2-环己烷二羧酸二(十六烷基酯)、1, 2-环己烷二羧酸二(十八烷基酯)、3-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二庚酯、3-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二辛酯、3-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二癸酯、3-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二(十一烷基酯)、3-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二(十二烷基酯)、3-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二(十四烷基酯)、3-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二(十六烷基酯)、3-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二(十八烷基酯)、4-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二庚酯、4-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二辛酯、4-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二癸酯、4-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二(十一烷基酯)、4-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二(十二烷基酯)、4-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二(十四烷基酯)、4-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二(十六烷基酯)、4-甲基-1, 2-环己烷二羧酸二(十八烷基酯)。

其它环己烷羧酸酯包括由邻苯二甲酸酯衍生的那些，特别是以下酯：环己烷-1, 2-二羧酸二异戊酯，可通过化学文摘登记号(以下 CAS No.)84777-06-0 的邻苯二甲酸二异戊酯氢化获得；环己烷-1, 2-二羧酸二异庚酯，可通过 CAS No. 71888-89-6 的邻苯二甲酸二异庚酯氢化获得；环己烷-1, 2-二羧酸二异壬酯，可通过 CAS No. 68515-48-0 的邻苯二甲酸二异壬酯氢化获得；环己烷-1, 2-二羧酸二异壬酯，可通过基于正丁烯的 CAS No. 28553-12-0 的邻苯二甲酸二异壬酯氢化获得；环己烷二羧酸的 1, 2- C_9 -酯，可通过 CAS No. 68515-46-8 的邻苯二甲酸二异壬酯氢化获得；环己烷-1, 2-二羧酸二异癸酯，可通过 CAS No. 68515-49-1 的邻苯二甲酸二异癸酯氢化获得；环己烷二羧酸的 1, 2- C_{7-11} -酯，可通过 CAS No. 68515-42-4 的相应邻苯二甲酸酯氢化获得；环己烷二羧酸的 1, 2- C_{7-11} -酯，可通过有以下 CAS No. 的邻苯二甲酸二- C_{7-11} -酯氢化获得：111381-89-6、111381-90-9、111381-91-0、

68515-44-6、68515-45-7 和 3648-20-7；环己烷二羧酸的 1, 2-二-C₉₋₁₁-酯，可通过 CAS No. 98515-43-5 的邻苯二甲酸二-C₉₋₁₁-酯氢化获得；环己烷二羧酸 1, 2-二异癸酯，可通过主要由邻苯二甲酸二(2-丙基庚酯)组成的邻苯二甲酸二异癸酯氢化获得；环己烷二羧酸 1, 2-二-C₇₋₉-酯，可通过相应邻苯二甲酸酯氢化获得，包括支链和直链 C₇₋₉-烷基酯；可用作原料的各邻苯二甲酸酯有以下 CAS No.：CAS No. 111 381-89-6 的邻苯二甲酸二-C₇₋₉-烷基酯；CAS No. 68515-44-6 的邻苯二甲酸二-C₇-烷基酯；和 CAS No. 68515-45-7 的邻苯二甲酸二-C₉-烷基酯。

更优选上述 1, 2-环己烷二羧酸的 C₅₋₇、C₉、C₁₀、C₇₋₁₁、C₉₋₁₁ 和 C₇₋₉ 酯是在塑料中用作增塑剂的商品名 Jayflex® DINP(CAS No. 68515-48-0)、Jayflex® DIDP(CAS No. 68515-49-1)、Palatinol® 9-P、Vestinol® 9(CAS No. 28553-12-0)、TOTM-1® (CAS No. 3319-31-1)、Linplast® 68-TM 和 Palatinol® N(CAS No. 28553-12-0)的商购苯多羧酸酯的氢化产物。

特别优选的酯包括环己烷二羧酸与平均碳数在 8.5 和 9.5 之间的醇混合物的二酯混合物，其在氯化氯仿(CDC13)中获得的 1H-NMR 波谱中，向四甲基硅烷(TMS)的化学位移在接近 1.0 的最低谷和 2.0 之间范围内的共振信号以下的面积与向 TMS 的化学位移在 0.5 和接近 1.0 ppm 的最低谷之间范围内的共振信号以下的面积之比[R2]在 1.35 和 5.50 之间。

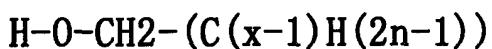
用 1H-NMR 测量结果表征用于生产所述酯的醇中，用氯化形式的醇的稀溶液作试样，如下测定平均碳数。求 2 和 0.4 ppm 之间烷基-氘核(proton)的积分，还求 3.9 和 3 ppm 之间 CH₂O-氘核的积分。在 3 和 2 ppm 之间可观察到羟基氘核。I(n-m ppm) 表示相对于 TMS 在 n 和 m ppm 之间区域的积分：

$$\text{平均碳数} = (I(2-0.4 \text{ ppm}) + 0.5 \times I(3.9-3 \text{ ppm})) / I(3.9-3 \text{ ppm})$$

对于邻苯二甲酸酯而言，在 6 和 3 ppm 之间、典型地在 5 和 3.5 ppm 之间的区域内可看到酯基的-CH₂O-氘核。在 7.5 ppm 之前可看到芳环上的氘核，不影响积分。因而上式用于邻苯二甲酸酯时如下：

$$\text{平均碳数} = (I(2-0.4\text{ppm}) + 0.5 \times I(5-3.5\text{ppm})) / I(5-3.5\text{ppm})$$

所用公式基于饱和伯醇的化学计算式。如果其平均碳数为 x , 则其分子式为



此运算从除-CH₂O-氘核以外的烷基链获得 $(2n-1)$, 加上来自-CH₂O-氘核的 $0.5 \times 2 = 1$. 这使分子之和为 $2n$. 分母是来自-CH₂O-氘核的 2, $2n/2$ 得 n , 即所述烷基链上的平均碳数。

对于环己酸酯而言, 必须扣除烷基链的氘核中每分子内环己烷环上的 8 个氘核, 它们也出现在 1.0-2.0 ppm 范围内。可从分子中减去 $2 \times I(5-3.5\text{ppm})$, 因为每个环己酸酯分子中相对于 4 个-CH₂O-氘核在环中有 8 个这样的氘核。因而对于环己酸酯,

$$\text{平均碳数} = (I(2-0.4\text{ppm}) - 1.5 \times I(5-3.5\text{ppm})) / I(5-3.5\text{ppm})$$

本发明某些实施方案中, 本文所述环烷烃增塑剂优选排除 1,2-环己烷二羧酸和 4 至 13 个碳的混合脂族一元醇酯化得到的 1,2-环己烷二羧酸二酯, 特征在于上述混合脂族一元醇包括 80 至 97% (重) 的 C9 支链醇和 3 至 20% (重) 的除 C9 支链醇以外的醇。

所述酯可通过环己烷多羧酸或相应酐酯化获得。也可通过丁二烯和马来酐的 Diels-Alder 缩合然后氢化和酯化制备。可获得所述酯的另一方面是如 WO99/32427 中所述使相应邻苯二甲酸酯氢化。

可通过目前生产增塑聚氯乙烯配方中使用的常规配制技术使聚氯乙烯与环己烷多羧酸酯混合。配方设计师将试图以合理的成本提供有良好性能平衡的多用途组合物。配方设计师将在最终产品性能如柔韧性、低温性能、阻燃性、耐高温性、挥发性、抗污染性、电性能和加工性能与操作性能如塑料溶胶粘度、熔融、干混、排放和可印刷性之间优化平衡。

含有聚氯乙烯和增塑剂的配方可包含其它添加剂。多数配方包含与老化作用相反的稳定剂; 热稳定剂还使加工所述配方的温度下聚氯乙烯的脱氢脱卤作用减少。稳定剂如苯并三唑和苯酮还减少因阳光、臭氧和生物制剂所致降解。本发明用环己烷多羧酸酯获得的改善的紫

外稳定性使得可使用更少量的稳定剂。典型地，所述配方包含 0.5 至 10、通常 1.5 至 3 重量份稳定剂/100 份聚氯乙烯。

在热处理过程中提供稳定性的稳定剂典型地是金属化合物特别是用于电线电缆应用的铅盐、有机锡化合物、钡、镉和锌盐或钙/锌稳定剂。也可使用有机磷酸酯和多元醇。铅稳定剂用于电线电缆应用。钙/锌稳定剂体系用于电线电缆、薄片和片材、墙面涂料、医疗应用、管和鞋类、食品包装膜和织物涂胶。钡/锌稳定剂体系用于薄片和片材、地面材料、墙面涂料、管和鞋类及织物涂胶。锡稳定剂用于地面材料和墙面涂料。锌化合物通常在用于产生泡沫的配方中用作稳定剂和催发剂，例如在地面材料、墙面涂料和织物涂胶中。

可加入聚氯乙烯配方的其它成分包括填料如碳酸钙、二氧化钛或氧化硅。使用时，填料的存在量可高达 150 份、优选高达 100 份/100 份聚氯乙烯。可包含润滑剂、颜料和加工助剂。其它成分将根据配方的用途进行选择。例如，所述配方可包含阻燃剂、发泡剂和催发剂、生物稳定剂、抗静电剂、粘度调节剂如增稠剂和稀释剂、特别适用于包装膜的防雾剂和抗氧化剂如双酚 A。

所述配方中掺入填料以降低成本、提高干混输出量、提高电阻、提高耐紫外光性、增加硬度、改进传热、提高耐热变形性。填料还可赋予防粘连性或防滑性。适用填料的例子包括碳酸钙、粘土如硅铝酸盐、氧化硅、白云石和铝土矿。

填料的粒度分布和平均表面积将根据要求赋予的性能进行选择。

还可包含润滑剂和加工助剂以减少加工过程中聚氯乙烯与热机器表面之间的粘附。润滑剂还影响加工过程中树脂粒之间的摩擦性能。润滑剂的例子包括硬脂酸和金属硬脂酸盐，它们也可起稳定剂作用。可使用的其它润滑剂包括石蜡、硅油、矿物油、合成油和聚乙烯蜡。

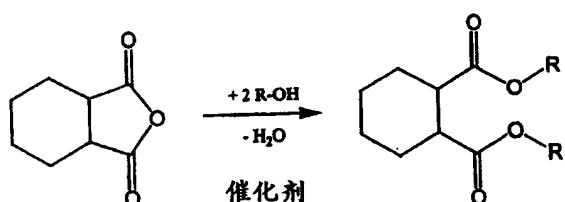
所述配方可还包含阻燃剂以增加点火时间，降低火焰扩散和燃烧速度。阻燃剂应有高分解温度、低挥发度、对热和机械性能影响最小而且耐光和紫外辐射性良好。可用阻燃剂的例子包括含卤素的化合物和含磷的有机化合物如磷酸三芳基、三烷基或烷基二芳基酯。可使用

的其它材料包括氯化石蜡、三水合铝 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或氧化锑 Sb_2O_3 .

所述配方用于生产泡沫如地面材料的情况下，它们可包含在塑料溶胶加工过程中分解放出气泡的发泡剂。适用发泡剂的例子包括加热至 200–250°C 范围内的温度时释放氮气的偶氮二甲酰胺。所述体系可还包含控制和降低发泡剂的分解温度的催发剂。例如，可用铅化合物如二碱式邻苯二甲酸铅、氧化锌或钡/镉化合物使偶氮二甲酰胺的活化温度降至 150–215°C 范围内。这些金属化合物也可起稳定剂作用。

通过以下实施例说明本发明，其中制备双-1,2-环己烷二羧酸酐的 C_7 、 C_8 、 C_9 和 C_{10} 酯，用购自 ExxonMobil Chemical Exxal 7 的 C_7 醇生产 C_7 酯(DIHCH)，用 2-乙基己醇生产 C_8 酯(DEHCH)，用以 Exxal 8 购自 ExxonMobil Chemical 的 C_8 醇生产 C_8 酯(DIOCH)，用以 Exxal 9 购自 ExxonMobil Chemical 的 C_9 醇生产 C_9 酯(DINCH)，用以 Exxal 10 购自 ExxonMobil Chemical 的 C_{10} 醇生产 C_{10} 酯(DIDCH)。采用标准酯化方法，使用钛催化剂，如 Encyclopedia of Chemical Technology, Jacqueline I Kroschwitz, Mary Howe-Grant, 第 4 版, vol 9, p755–780(John Wiley and Sons) 中所述。为便于参考，将所述材料称为环己酸酯。

因而，反应如下进行：



用表 1 中所列试验方法测量所述材料的性能，示于表 1 中：

表 1：

性能	方法	单位	DIHCH	DEHCH	DINCH	DIDCH
粘度@20°C	ASTM D445	$\text{mPa}\cdot\text{s}$	34.0	45.5	64.7	87.0
密度@20°C	ASTM D4052	g/cm^3	0.961	0.955	0.946	0.943
含水量	ASTM E1064	ppm	154	64	111	69
酸值	ASTM D1045	mg/g KOH	0.11	0.03	0.03	0.04

将所述环己酸酯的性能与用相同醇制得的相应邻苯二甲酸酯，邻苯二甲酸二-2-乙基己酯(DEHP)；邻苯二甲酸二异庚酯(Jayflex 77)；邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)和邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)的性能进行对比。

图 1 相对于制备酯所用醇的碳数绘出不同酯的粘度和密度。图 1 表明环己酸酯的粘度比相应邻苯二甲酸酯的低。这导致基于环己酸酯的塑料溶胶粘度较低，因而使所述塑料溶胶更易加工。

图 1 还表明环己酸酯的密度比相应邻苯二甲酸酯的密度低。好处是用环己酸酯作增塑剂的配方中相同重量的增塑聚氯乙烯体积比用邻苯二甲酸酯作增塑剂的可比配方中更大。这能由含有更少聚氯乙烯的配方制备更多的成品，此外环己酸酯的低效性也增强此效应。

实施例 1

试验如上制备的酯在软质聚氯乙烯中作增塑剂。

所述产品在以下塑料溶胶配方中作增塑剂：

SOLVIC 367 NC(来自 Solvin 的聚氯乙烯)	100phr
增塑剂	50phr
Durcal 5(碳酸钙填料)	10phr
LZB 320(来自 Akcros Chemicals 的 Lankromark)	2phr

所有配方都以相同的增塑剂含量制备。

图 2 示出此配方及薄膜和片材配方的相对肖氏 D 硬度随增塑剂含量的变化。

图 3 示出塑料溶胶的初始粘度并绘出 7 天的储存过程中塑料溶胶的 Brookfield 粘度。所述粘度用 Brookfield 粘度计测量。图 3 表明基于环己酸酯的塑料溶胶有比基于相应邻苯二甲酸酯的塑料溶胶明显更低的初始粘度。图 3 还表明用环己酸酯作增塑剂的塑料溶胶的粘度稳定性比相应邻苯二甲酸酯基塑料溶胶好。这表示环己酸酯不仅可在塑料溶胶应用中作为主增塑剂而且可作为减粘剂。

通过用刮刀展涂在隔离纸之上，将涂布纸在 Wermer Mathis 烘箱内于 180°C 加热 1 分钟，由这些塑料溶胶配方生产 0.6mm 厚的薄膜。

然后评价薄膜的硬度、热稳定性和紫外光稳定性。硬度按 DIN 53505 测试方法(也是 ASTM D 2240-86)测量。

硬度结果示于表 2 中。

表 2

增塑剂	J77	DIHCH	DOP	DEHCH	DINP	DINCH	DIDP	DIDCH
肖氏 A	78.2	79.3	81.5	81.8	85.0	86.3	86.2	89.1
肖氏 D	28.3	28.4	31.1	31.5	34.9	36.0	36.6	38.9

在 Werner Mathis 耐热试验仪中于 180°C (90sec/cm) 测试各膜的热稳定性。结果如下。

配方 1: DOP	33 分钟
配方 2: DEHCH	32.3 分钟
配方 3: DINP	28.5 分钟
配方 4: DINCH	30 分钟
配方 5: DIDP	28.5 分钟
配方 6: DIDCH	30.8 分钟
配方 7: DIHCH	36.3 分钟
配方 8: Jayflex 77	38.7 分钟

这些结果表示环己酸酯和邻苯二甲酸酯之间的稳定性相当。

在 QUV(周期: 在 60°C 下 4 小时 UV, 在 50°C 下 4 小时冷凝)中测试膜的紫外光稳定性。膜试样变暗表示缺少稳定性。试验 220 小时、456 小时、626 小时、794 和 1056 小时后评价试样的着色。

试样的颜色示于表 3 中。可见基于环己酸酯的配方随着时间的变暗比基于相应邻苯二甲酸的配方少。

表 3

增塑剂	DOP	DEHCH	DINP	DINCH	DIDP	DIDCH
原始	白	白	白	白	白	白
220 小时后	浅黄	白	浅黄	白	浅黄	白
456 小时后	黄	白	黄	白	黄	浅黄
626 小时后	黄	白	黄	白	黄	黄
794 小时后	黄	浅黄	黄	浅黄	黄褐	黄褐
1056 小时后	深黄	黄	黄褐	黄	黄褐	黄褐

794 小时后，邻苯二甲酸酯和环己酸酯之间的差别开始稳定，但甚至在此测试时间长度之后，含 DEHCH 和 DINCH 的试样也优于含相应邻苯二甲酸酯的膜。

实施例 2

制备以下电线电缆涂料配混料。

Solvic 271 GC	100phr	100phr	100phr	100phr
DOP	50phr		100phr	
DEHCH		50phr		100phr
填料-碳酸钙(来自 Omya 的 EXH1SP)	80phr	80phr	80phr	80phr
三碱式硬脂酸铅(来自 Akcros Chemicals 的 Interstab PTS-E)	6phr	6phr	6phr	6phr
二碱式硬脂酸铅(来自 Akcros Chemicals 的 Interstab P51)	1phr	1phr	1phr	1phr

生产含有 DINP、DINCH、DIDP 和 DIDCH 作为增塑剂的类似配混料。选择增塑剂的含量以产生硬度相当的材料，所述含量如下：

- i. 含 53(106) phr 增塑剂的 DINP 配方。
- ii. 含 54.5(109) phr 增塑剂的 DINCH 配方。
- iii. 含 55(110) phr 增塑剂的 DIDP 配方。
- iv. 含 57.5(115) phr 增塑剂的 DIDCH 配方。

测量肖氏 A 和肖氏 D 硬度(ASTM D 2240-86)，结果示于表 4 中。

表 4

	DOP	DEHCH	DINP	DINCH	DIDP	DIDCH
phr	50	50	53	54.5	55	57.5
肖氏 A	90.3	90.9	91.2	91	90.4	91.7
肖氏 D	38.2	38	38.7	38	38	36.4

表 4 表明在环己酸酯的情况下可用更少的聚氯乙烯获得相当的硬度。

用 Clash and Berg 试验(ASTM D 1043-84)和 ASTM D 746 脆性试验测量所述材料的低温柔韧性，结果示于表 5 中。

表 5

	DOP	DEHCH	DINP	DINCH	DIDP	DIDCH
Clash & Berg ℃	-17.0	-20.7	-18.1	-26.0	-21.7	-29.7
脆性	-14.0	-16.2	-16.8	-22.0	-19.6	-26.5

这里 Clash and Berg 和脆性温度较低表示环己酸酯的低温性能改善。

实施例 3

按以下配方制备薄片和片材配混料。

Solvic 271 GC	100phr
增塑剂	35 phr
Ba/Zn 稳定剂(来自 Akcros Chemicals 的 Lankromark - LZB 722)	2 phr
ESBO(环氧化豆油-润滑剂)	0.5 phr

测量含各种增塑剂的配方的肖氏 D 硬度，示于表 6 中。

表 6

	DOP	DEHCH	DINP	DINCH	DIDP	DIDCH
肖氏 D	47	48.3	51.4	52.7	52.9	55.2

在 Zwick 张力试验仪中测量 100% 拉伸模量、断裂应力和断裂伸长，获得试样的机械性能。结果示于表 7 中。

表 7

	100% 拉伸模量 (N/mm ²)	断裂应力 (N/mm ²)	断裂伸长 (%)
DOP(50phr)	10.9	15.6	301
DEHCH(50phr)	11.4	14.5	223*
DINP(53phr)	10.7	15.1	289
DINCH(54.5phr)	10.5	14.9	290
DIDP(55phr)	11.2	16.0	299
DIDCH(57.5phr)	10.4	13.5	235

对已在自然通风下于 100℃ 老化 7 天的试样测量相同的机械性能，结果示于表 8 中，示出相对于表 7 中原始数据老化后保留性能的百分

率。

表 8

	保留的 100% 拉伸模量 (N/mm ²)	保留的断裂应力 (N/mm ²)	保留的断裂伸长 (%)
DOP(50phr)	98.6	95.5	90.8
DEHCH(50phr)	95.1	96.2	105.6
DINP(53phr)	100.7	94.1	87.5
DINCH(54.5phr)	104.4	94.2	84.3
DIDP(55phr)	107.0	98.5	87.0
DIDCH(57.5phr)	99.0	96.8	100.5

测量老化后试样的失重，结果示于表 9 中。

表 9

失重 (mg/cm ²)	DOP	DEHCH	DINP	DINCH	DIDP	DIDCH
0.60	1.92	0.26	0.53	0.21	0.27	0.27
%	0.79	2.49	0.35	0.72	0.27	0.38

所述失重表明 DEHCH 有较高的挥发性，可能限制 DEHCH 在电线电缆应用中使用。但数据表明通过换成 DINCH 或 DIDCH 可克服此缺点。

除基于 DEHCH 的配混料以外所有配混料都通过德国电线电缆标准 YI4、YI5、YM3 和 YM5。

此数据表明在大多数应用中可用 DINCH 或 DIDCH 代替 DOP、DINP 或 DIDP。

在 170°C 下测量所述配方的熔体粘度。结果示于图 4 中。

这些配方显示出依次减小的熔体粘度：DOP > DEHCH > DINP > DIDP > DINCH > DIDCH，表明用环己酸酯作增塑剂的体系更易于加工，导致挤出、压延、注塑和造粒等操作中生产量更高。

这些薄片和片材配方的机械性能示于图 5 中。

图 5 表明：与通过提高邻苯二甲酸酯的分子量（增塑剂含量相同）降低断裂伸长相反，在环己酸酯的情况下达到相反效果。环己酸酯配方的断裂伸长随着分子量的增大而增加。使用邻苯二甲酸酯或环己酸

酯时，100%模量和断裂应力有一点差别，提高分子量使该差别减小。

测量这些配方的 Clash & Berg 温度(℃) (ASTM D 1043-84)，结果示于表 10 中。

表 10

醇	邻苯二甲酸酯	环己酸酯
C ₈	-6.0	-9.0
C ₉	-4.4	-8.1
C ₁₀	-4.9	-7.7

因而在增塑剂含量相同的情况下环己酸酯的 Clash & Berg 温度平均比邻苯二甲酸酯低 3.3℃。这表示基于环己酸酯的配方的冷挠曲性改善。

通过试验测量由这些配方制成的片材中增塑剂的渗移，其中从 0.5mm 厚模制垫中切出 5cm 直径的增塑聚氯乙烯圆片。由含有不同增塑剂的两个圆片制备夹层结构。然后五个夹层结构组成一堆，将三堆夹层结构在 5kg 的载荷下置于保持在 50℃ 的烘箱内。

经过数天测量各圆片的重量变化，计算各夹层结构的平均重量变化。计算平均值是所述夹层结构中两层重量变化的平均值，取失重作为正数。结果示于图 6 中。图 6 表明其中之一用 DOP 增塑而另一用 DEHCH 增塑的两个圆片之间渗移很有限。图 6 还表明 DOP-DINCH 组合的渗移比 DOP-DIDP 慢两倍。因而在有不同增塑剂的软质 PVC 元件之间的渗移起作用的所有应用中 DEHCH 和 DINCH 是 DOP 的良好替代品，也可用于其中一层含有 DOP 的结构中。

在含有邻苯二甲酸二异庚酯 (Jayflex 77) 和十二烷基苯 (DDB) 的配方中测定环己酸二异庚酯的减粘作用，结果示于表 11 中。

表 11

PVC		100	100	100	100	100	100
BBP		30	-	-	-	-	-
Jayflex 77		-	40	40	30	25	-
DIHCH		-	-	8	10	15	20
DOP		10	-	-	-	-	-
Jayflex DINP		-	-	-	-	-	20
Tinstab		1	1	1	1	1	1
DDB		8	8	-	-	-	-
Σ 液体		48	48	48	40	40	40
Brookfield	2 小时	7600	3400	5300	23250	19000	12500
粘度	4 小时	8300	3500	5550	23500	18750	12800
[mPas]	1 天	11400	4450	7650	31500	25500	17250
	5 天	14600	5600	10400	44500	37000	23500
HBG [°C]		58	66	59	59	60	66
挥发度(预胶凝的)		1.87	1.56	0.96	0.97	0.97	0.92
[wt%]*							

*预胶凝: 160°C 下 20 秒, 风速: 1000rpm; 失重: 在 180°C 下 2 分钟, 风速 2300rpm

HBG 是热台胶凝温度

还测量含有 DIHCH 作为减粘剂的配方的粘度稳定性, 结果示于表 12 中。

表 12

PVC		100	100	100	100	100	100
Jayflex DINP		60	50	30	-	53	30
DIHCH		-	10	30	60	-	-
Jayflex 77		-	-	-	-	-	30
LZ 1364		2	2	2	2	2	2
DDB		-	-	-	-	7	-
Brookfield	2 小时	3550	2900	2200	1400	2150	2750
粘度 [mPas]	4 小时	3600	2950	2300	1450	2200	2850
	1 天	3750	3050	2300	1600	2250	2950
	4 天	3700	3050	2300	1650	2250	3000
HBG [℃]		101	104	103	102	114	95
挥发度 [wt%]*		0.14	0.21	0.33	0.52	0.47	0.23

*失重：在 180℃ 下 2 分钟，风速 2300rpm

结果示于图 7 中。

本文所述环己烷羧酸酯也适用于液体体系，特别是作为液体溶剂和加工助剂。

特别是环己烷多羧酸如 1, 2-二羧酸、1, 3-二羧酸或 1, 4-二羧酸的酯。也可以是三羧酸如 1, 3, 5-、1, 2, 3-和 1, 2, 4-三羧酸的酯。也可使用这些酸的混合物。可用任何醇使所述酸酯化，但优选使用含 5 至 20 个碳原子的醇，特别优选含 6 至 12、更优选 6 至 8 个碳原子的醇。

一实施方案中，本文中前面所述酯可在用于处理农用化学品的液体制剂中作为溶剂，因为其生产成本较低而且易于处理。 C_2-C_8 醇的环己烷二羧酸酯特别适合此用途。这些二酯可在低容量、超低容量或可乳化的浓缩制剂中用作主溶剂或共溶剂。

使用所述二酯因其物性范围宽而使农用化学杀虫剂配方设计师的灵活性增加。所述二酯有很强而且独特的溶解能力。由所述酯的极性和氢键获得强度，同时所述环烷烃环提供分散力。这意味着所述二酯将对许多化学类型的活性成分显示出亲合力。

挥发性控制活性成分在植物或昆虫表面的停留时间。在本文所述此族二酯的情况下，可通过选择制备二酯所使用的醇选择酯的分子量控制蒸发速度和闪点。这些二酯许多还满足低蒸气压调节要求。

这些二酯的低倾点性还使之可在冷气候中用作溶剂。

许多活性成分在水中不稳定或不溶于水：制成可乳化浓缩物的活性成分的储存稳定性与水溶性低有关。本文所述二酯还有理想的低水溶性。

预计这些二酯以实际量配制和使用时，植物毒性危险最小。

另一实施方案中，本文所述环己烷羧酸酯在用微囊密封法制备的无碳复印纸(CCP)中用作溶剂。CCP由三张纸组成，一张原稿和两张副本。上层(原稿)正面是平的，背面涂有微胶囊。中层(第一副本)正面涂有显影剂，背面涂有微胶囊。底层(第二副本)正面涂有显影剂，背面是光面。所述微胶囊包含接触显影剂时变色的成色物质(染料)。溶剂作为所述成色物质的载体。主溶剂用于溶解所述成色物质，而稀释溶剂用于降低溶剂粘度。所述微胶囊破裂(笔尖、打印机针头等)时，包封的成色物质溶液接触显影剂，形成图像。

环己酸二酯特别是C₂-C₆醇的二酯是在CCP中作为主溶剂的良好候选物。这些二酯具有充分溶解成色物质的高溶解能力且与目前市售的稀释溶剂相容。这些二酯具有主溶剂和稀释溶剂所要求的条件：高纯度、低气味、光稳定性和适合通过吸收干燥的分子量。

所述二酯与各种微胶囊组合物(典型地为聚酰胺、聚氨酯、聚乙烯醇或丙烯酸类聚合物)相容。所述二酯还与显影层(典型地为粘土或酚醛树脂)相容。

另一实施方案中，所述酯是本文所述环己烷羧酸酯，也适合作印刷油墨的溶剂，一般包含着色用颜料、形成墨膜的树脂、赋予特殊性能的添加剂和用于控制粘度和将所述成分带入基质的溶剂。

油墨中所用树脂是使颜料粘合于印刷表面的固态或半固态有机物。使树脂和添加剂溶于溶剂制成油墨清漆或载色剂。颜料液(pigment flush)是预分散在树脂、溶剂和添加剂中的颜料。成品油墨典型地含

有清漆、颜料液及附加的溶剂和添加剂。

通常用链烷烃溶剂制备浆状油墨用清漆。例子是 Exx-Print® 283 D 和 Exx-Print® 588 D 流体。所述清漆中通常加入共溶剂 (TXIB, Exxal® 13) 以改善树脂-溶剂的相容性，降低粘性或调节粘度。所述颜料液中也加入共溶剂以改善溶解能力或降低粘度。所述成品油墨中也可加入共溶剂以调节粘度或溶解添加剂。

环己酸二酯特别是 C₂-C₆ 醇的酯适合在印刷油墨制剂中作共溶剂。这些二酯的结构和分子量提供置换竞争产品如 TXIB 等所需溶解能力和适合的蒸发图形。

所述酯还适合作 LVP 流体，即满足 California's Consumer Products Regulation 和 USEPA National Volatile Organic Compound Emission Standards for Consumer Products 中制定的 LVP-VOC 免除标准的低蒸气压 (LVP) 的特定挥发性有机化合物 (VOC)。

C₂-C₆ 醇的环己酸二酯满足联邦和州消费品条例中规定的蒸气压标准。这些二酯在需要使用有机 LVP 溶剂或载体满足性能要求的产品类别中表现极好。LVP 二酯在消费品中的推荐应用包括家用产品、车用化学品、杀虫剂和个人护理用品。所有产品 (分成 24 个产品类别) 都可由 CARB 和/或 EPA 获得。这些二酯可配入列举的所有产品中。

一个例子是代替 d-苧烯。d-苧烯在消费品中作为“天然”载体。消费品制造业担心 d-苧烯的供应不安全、质量不一致和价格高。环己酸二酯提供优于 d-苧烯类产品的性能和环境效益：产品质量一致、闪点更高、无可报告的 VOC 状况、较高的生物降解能力和更强的溶解能力使洗净力更好。

所述二酯可根据需要以纯态或在乳液中使用。所述二酯与包装和气溶胶阀门系统所选典型材料相容。它们还与常用的气溶胶喷射剂相容。

本文所述环己烷羧酸酯還可在胶乳涂料中用作聚结剂。目前的水性涂料中使用多种聚合物。最常用的聚合物是丙烯酸类聚合物、聚乙酸乙烯酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和乙烯酯聚合物。大多数水性制剂

需要少量的有机溶剂辅助聚合物粒子的聚结。C₂-C₆醇的环己酸二酯适合作聚结助剂。这些二酯具有通常在单一溶剂中难以找到的一些独特性能：(1) 有限的水溶混性、(2) 水解稳定性、(3) 适当的蒸发速度和(4) 使聚合物粒子聚结的强溶解能力。

目前用乙二醇醚作聚结剂(DM、DE、DP、DB、PPH等)。这些聚结剂完全或部分溶于水，对聚结力有不利影响，导致水解稳定性差。环己烷二酯因其水溶性低而分配在聚合物相内，表现出极好的聚结力。由于水不溶混性和位阻，所述二酯表现出良好的水解稳定性。

水性涂料制剂中重要的是水/溶剂混合物的蒸发速度。使涂料干燥时，希望水和溶剂以这样的速度蒸发以致溶剂浓度随时间提高。溶剂在水之前消耗导致聚结差。所述二酯的蒸发速度可通过选择分子量进行控制为有效地配制和平衡不同湿度的影响提供灵活性。

与环己烷环结合的酯结构提供聚结力、使聚合物颗粒熔融在低温下形成光滑连续膜的稳定性。所述二酯将在胶乳聚合物的范围内表现出极好的成膜性。

室内涂料中聚结剂的气味是重要的。所述二酯几乎没有气味。

本文所述酯还可在用于在不同材料之间形成挠性接头以拒绝灰尘、污物、湿气或化学品和减少噪音、振动和隔离或起空隙填料作用的厚浆涂料和密封剂中用作增塑剂。基于聚氨酯、丙烯酸类聚合物或聚硫化物生产越来越多的密封剂和厚浆涂料。这些产品大多含有1至30%范围内的增塑剂。

除增塑作用之外，环己烷羧酸酯还作为粘度改进剂、填料润湿剂和涂布所述厚浆涂料和密封剂的任何基质。环己酸酯的另一优点是粘度比目前使用的邻苯二甲酸酯或苯酚的烷基磺酸酯更低。这使所述密封剂和厚浆涂料更容易加工。

此类厚浆涂料和密封剂组合物中所用组分的例子包括：

有机硅：

(预)聚合物、交联剂、非反应性增塑剂、活性填料(炭黑、煅制氧化硅)、填料(CaCO₃)、颜料、干燥剂、增粘剂。

聚氨酯:

聚合物体系(要现场反应的两种分开的组分或 1-C 预聚物')、增塑剂、干燥剂(分子筛、CaO、波特兰水泥)、活性填料(煅制氧化硅、炭黑)、填料(CaCO₃)、其它(颜料、抗氧化剂、UV 稳定剂、增粘剂).

聚硫化物:

聚合物体系、增塑剂、活性填料(炭黑、煅制氧化硅)、CaCO₃、其它(增粘剂、颜料)、氧化剂(2-C: PbO₂、MnO₂; 1-C: CaO, 用水分引发).

聚丙烯酸酯:

聚合物(反应的)、增塑剂、溶剂、填料(CaCO₃)、其它添加剂.

丁基/PIB 密封剂:

聚合物、增塑剂、填料(活性和非活性的)、抗氧化剂、固化剂、溶剂.

预计环己酸酯将在成品的耐候和冷挠性方面显示出比这些厚浆涂料和密封剂应用中目前使用的增塑剂改进的性能。

另一实施方案中，本文所述环己酸酯用作聚合物介质，特别是用于希望使用低分子量和窄分子量分布的树脂以获得可喷涂粘度的丙烯酸类涂料用产品。为降低分子量，通常需要较高的聚合温度。因为高固含量丙烯酸类树脂的聚合典型地在聚合介质的回流温度下进行，介质的选择是基于其沸点、链转移特性和溶解能力。

环己酸二酯特别是 C₂-C₆ 醇的环己酸二酯使可用作聚合介质的材料基础显著扩大。这些二酯可在丙烯酸类聚合中作为主溶剂或共溶剂。更高的沸程将产生更低的独特分子量和窄分子量分布，降低溶液粘度。

在这些二酯中制备的丙烯酸类聚合物将有高电阻的附加益处，有良好的静电喷涂性能。

本文所述环己酸二酯用作聚合介质时将有独特的、较高的链转移系数。链转移描述聚合介质从分子中除去自由基生长并用其引发新链以限制生长聚合物的分子量的能力。

本文所述酯还可在水基粘合剂中用作增塑剂。它们可控制使用特性如粘度或敞开时间(open time)。还可改变聚合物的物性以产生能

在较低温度下使用的更柔韧的粘合剂。

胶乳粘合剂组合物之一例如下：

基础乳液	均聚物、共聚物
增塑剂	
溶剂	芳烃、酮
聚乙烯醇	部分或完全水解的
润湿剂	非离子型、阴离子型
保湿剂	二甘醇、甘油
增粘剂	增量剂、松香酯、酚醛树脂
增稠剂	纤维素、淀粉
消泡剂	硅酮
杀菌剂	苯甲酸钠、苯酚

在均聚物中增塑剂的平均用量为约 18%，在共聚物中为约 9%，基于乳液的总固含量。

图1

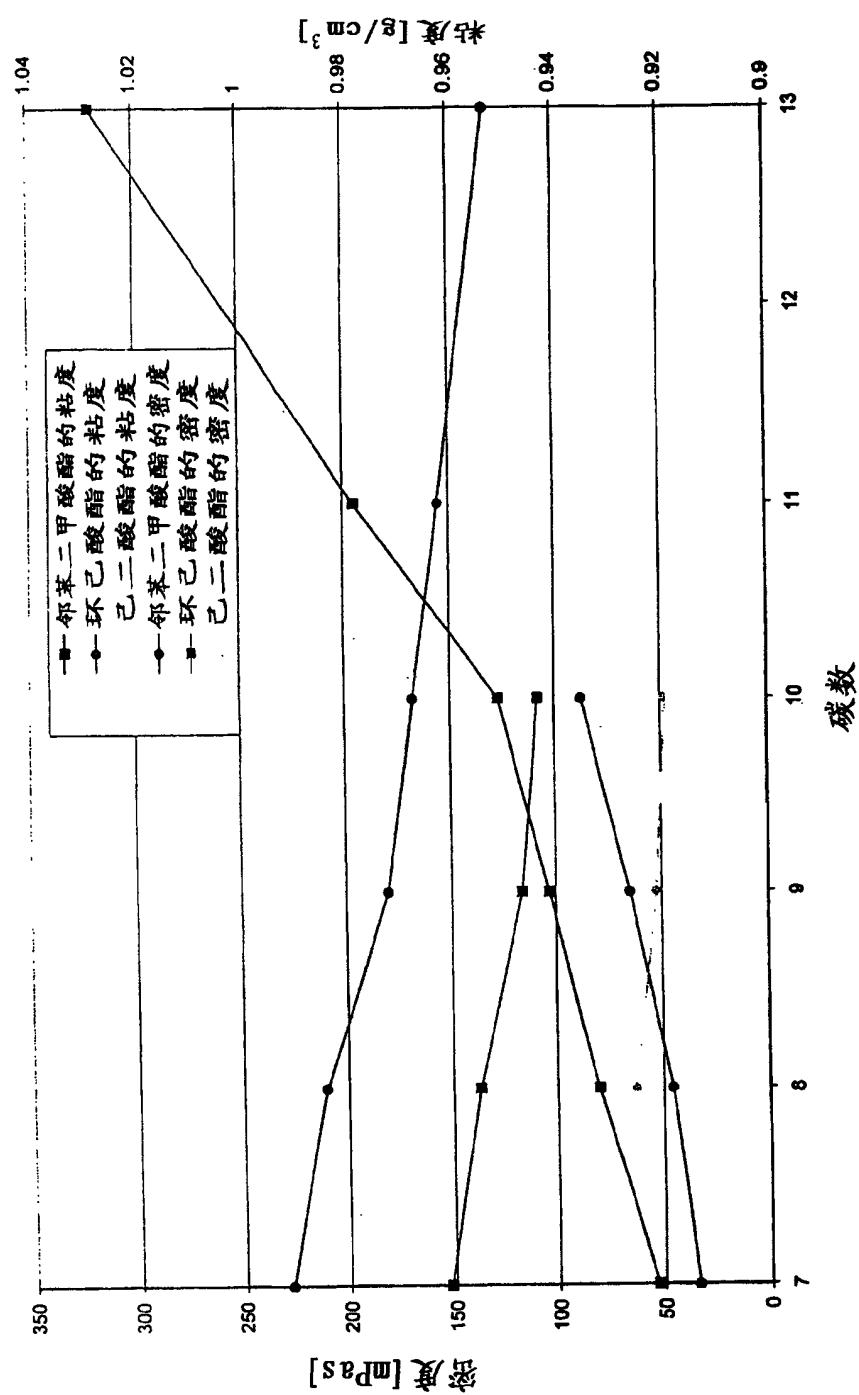


图 2

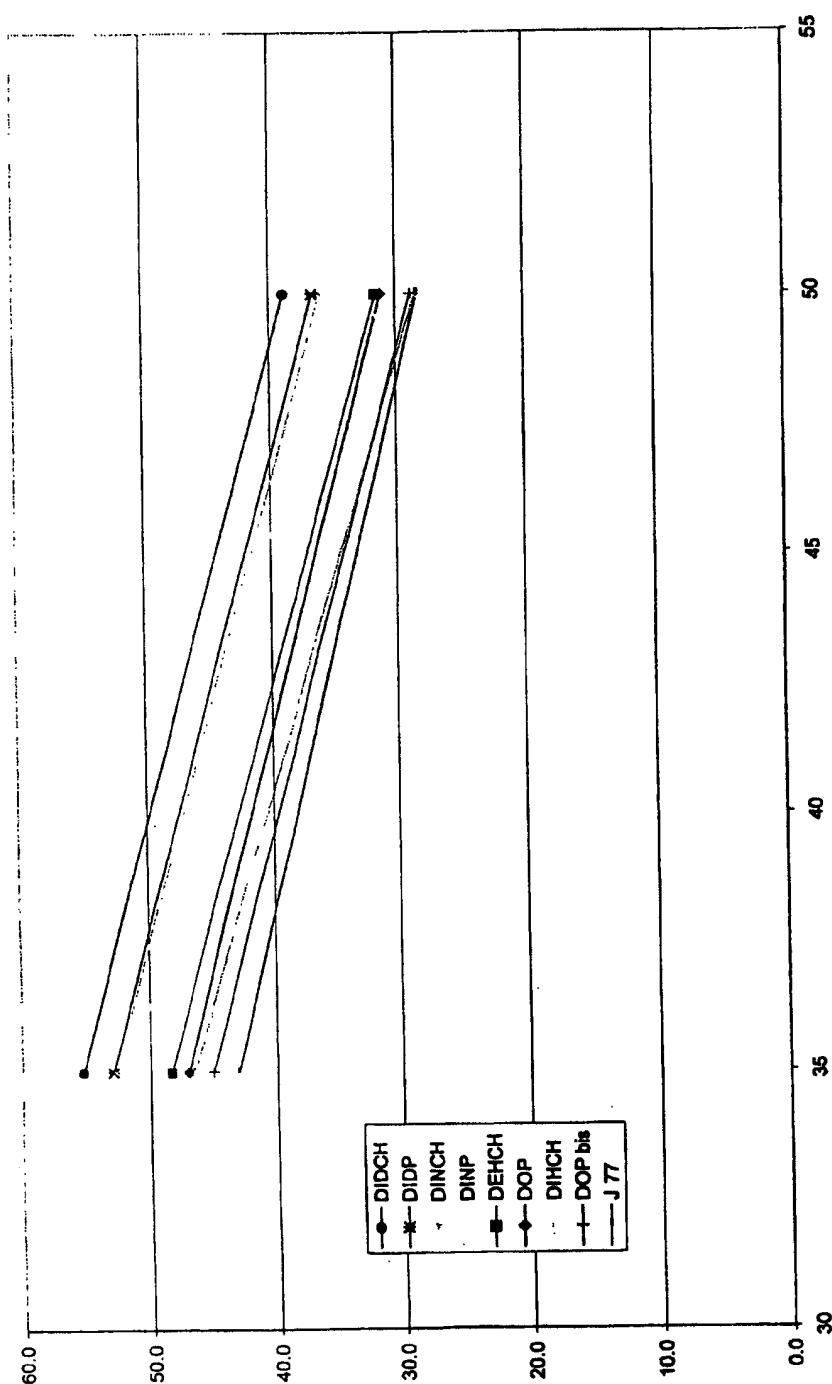


图 3

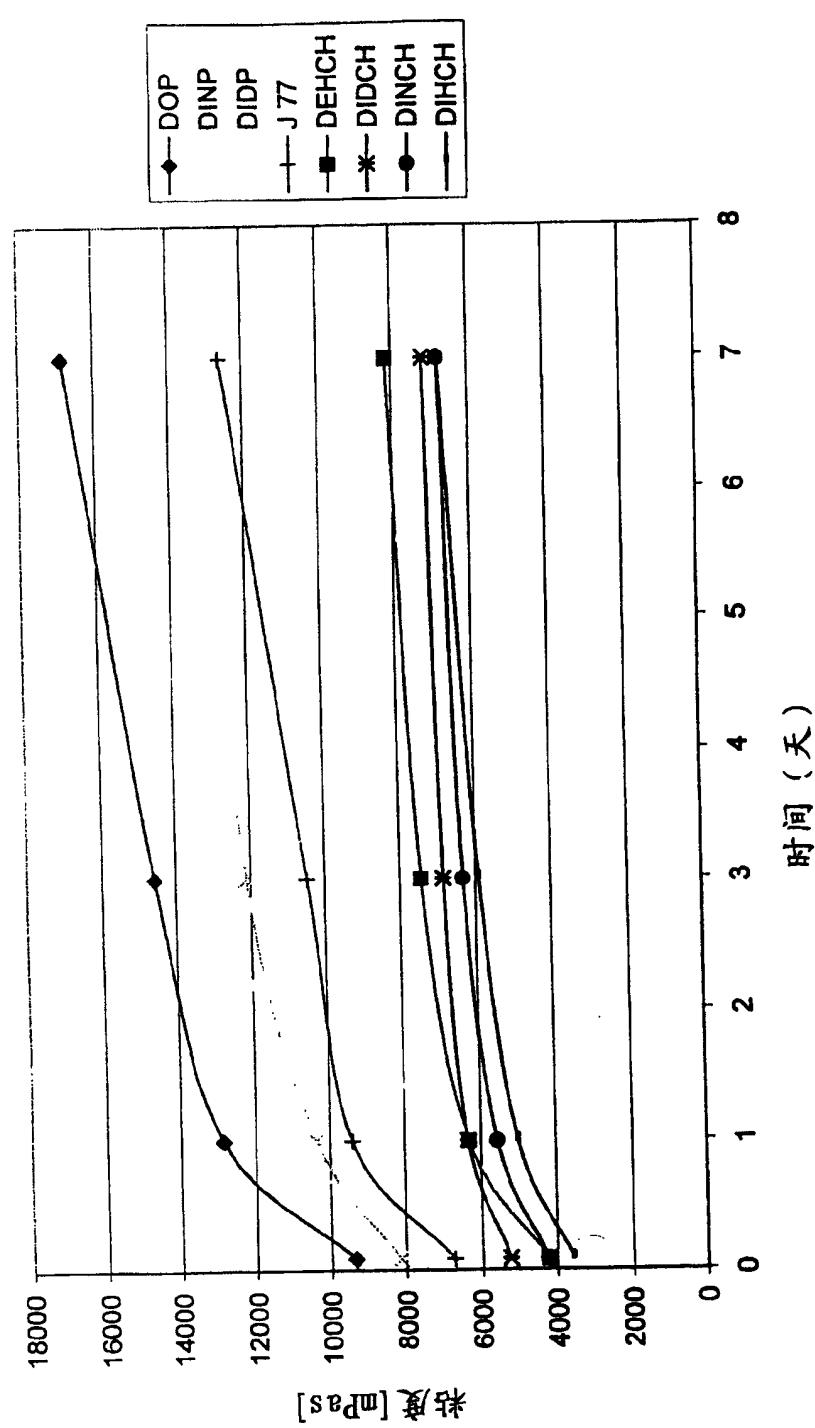


图 4

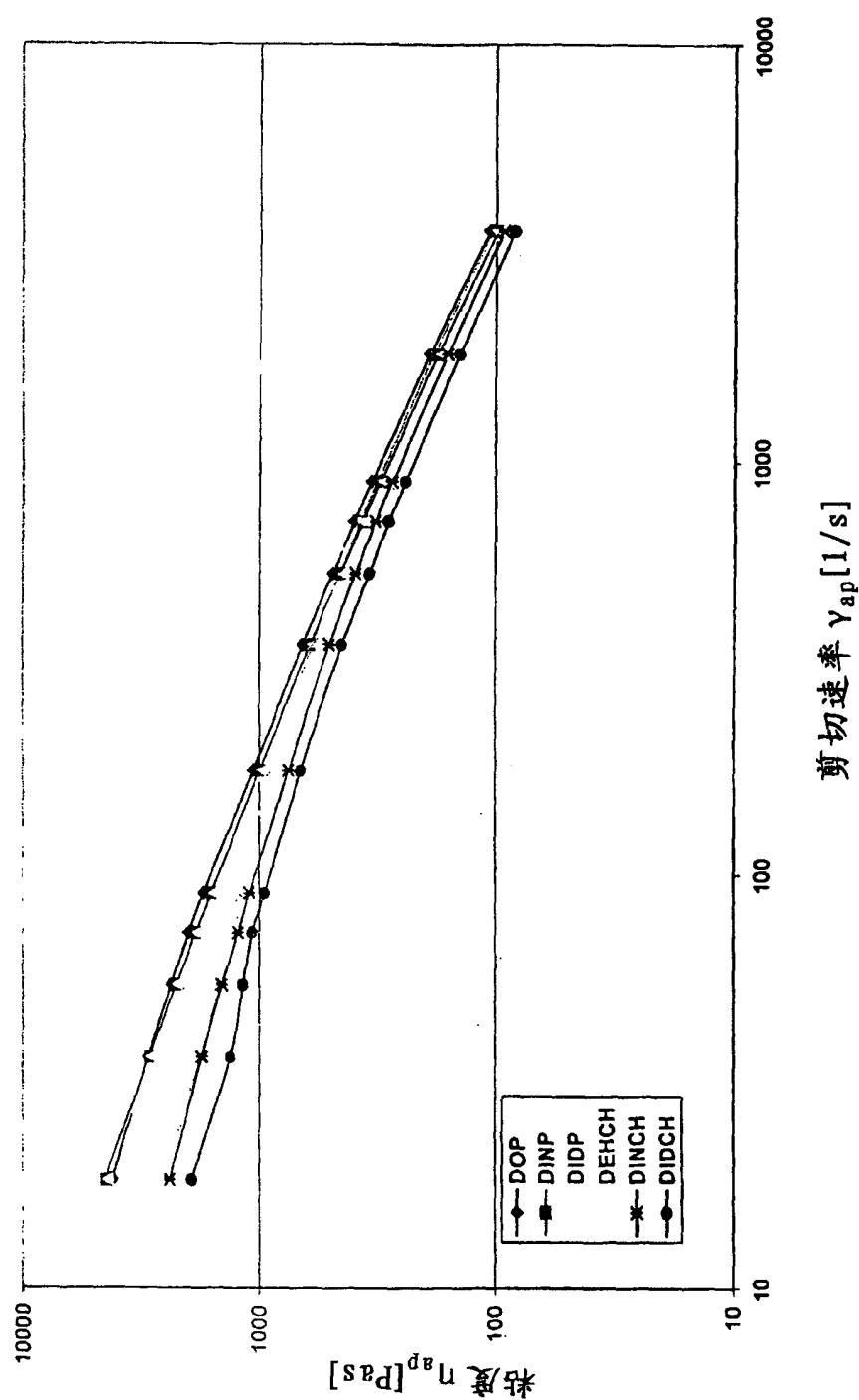


图 5

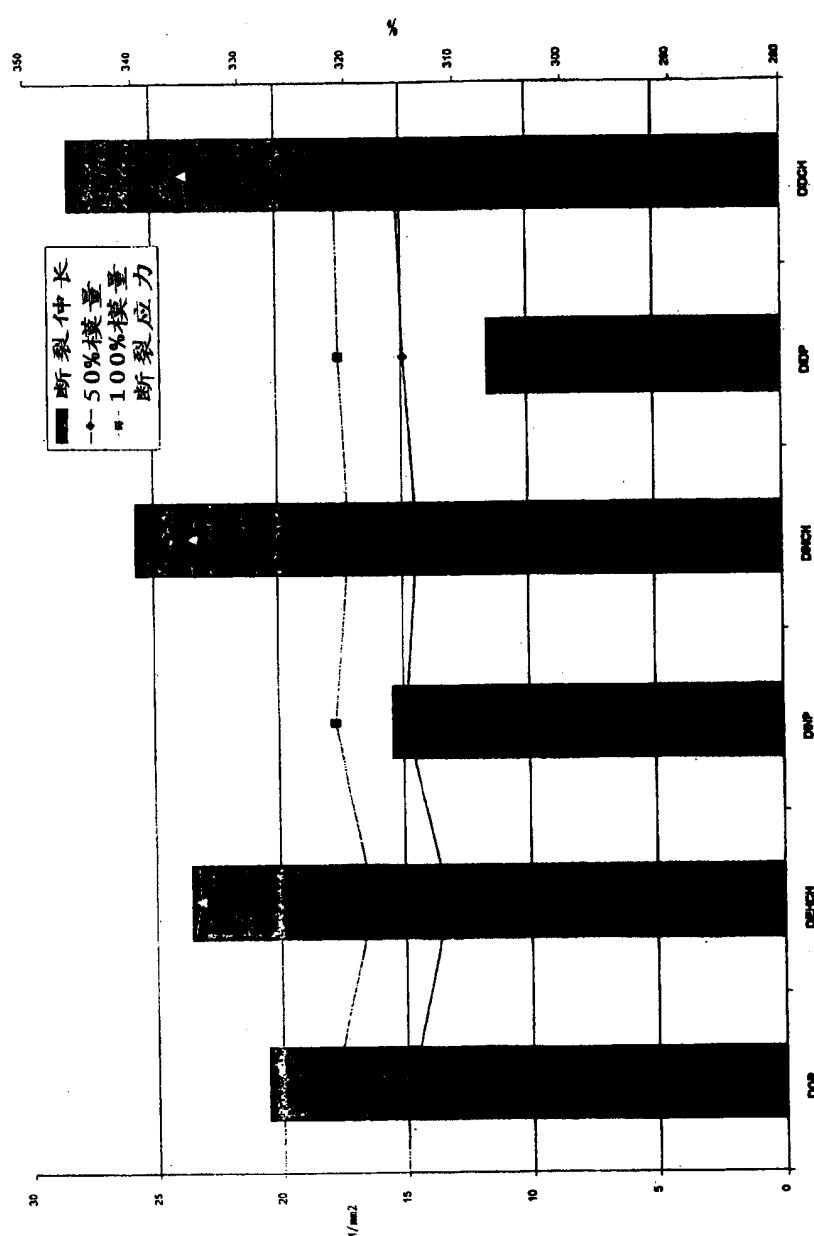


图 6

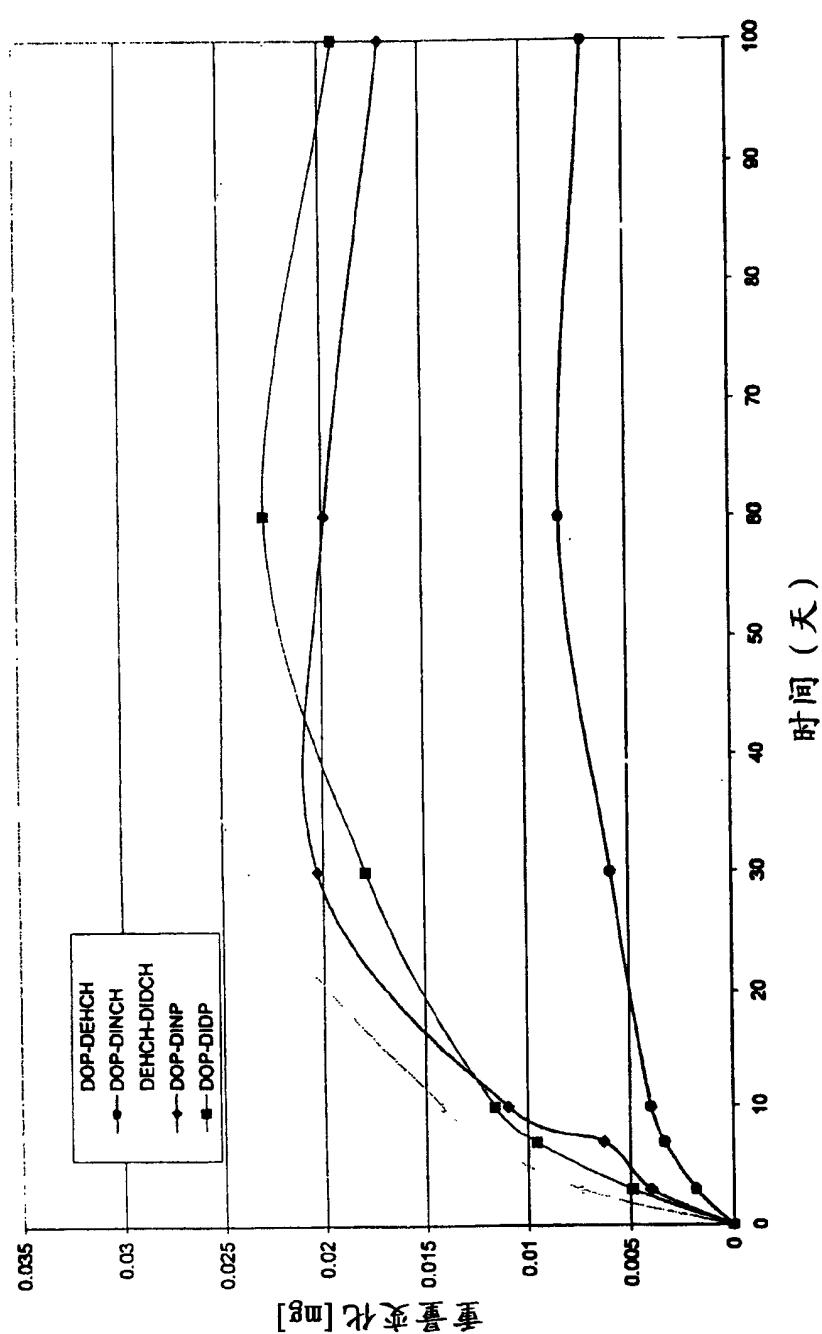


图 7

