



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105377839 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 02

(21) 申请号 201480025221. 2

C08K 5/101(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 02. 14

C07D 303/16(2006. 01)

(30) 优先权数据

102013203972. 7 2013. 03. 08 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 11. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/052910 2014. 02. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/135355 DE 2014. 09. 12

(71) 申请人 赢创德固赛有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 B. 沃尔特 M. 格拉斯 A. 格弗斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 邵长淮 林森

(51) Int. Cl.

C07D 407/04(2006. 01)

C07D 407/06(2006. 01)

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

基于获自妥尔油或亚麻籽油的脂肪酸或脂肪酸混合物的异壬酯

(57) 摘要

本发明涉及环氧化脂肪酸或环氧化脂肪酸混合物的异壬酯或异壬酯混合物,其中所述脂肪酸或脂肪酸混合物获自妥尔油或亚麻籽油,且每脂肪酸的环氧基平均数大于1.00。

1. 环氧化脂肪酸或环氧化脂肪酸混合物的异壬酯或异壬酯混合物, 其中所述脂肪酸或脂肪酸混合物获自妥尔油或亚麻籽油, 且每脂肪酸的环氧基平均数大于 1.00。

2. 如权利要求 1 中所述的异壬酯或异壬酯混合物, 其中所述油是妥尔油。

3. 如权利要求 1 中所述的异壬酯或异壬酯混合物, 其中所述油是亚麻籽油。

4. 如权利要求 1 至 3 任一项中所述的异壬酯或异壬酯混合物, 其中每脂肪酸的环氧基平均数大于 1.20。

5. 如权利要求 1 至 4 任一项中所述的异壬酯混合物, 其中饱和脂肪酸分数小于 12 面积 %。

6. 如权利要求 1 至 5 任一项中所述的异壬酯混合物, 其中饱和脂肪酸分数大于 1 面积 %。

7. 制备如权利要求 1 至 6 任一项中所述的异壬酯或异壬酯混合物的方法, 其包括下列方法步骤:

a1) 从妥尔油或亚麻籽油中获得脂肪酸或脂肪酸混合物,

b1) 将所述脂肪酸或脂肪酸混合物环氧化,

c1) 用异壬醇将所述脂肪酸或脂肪酸混合物酯化。

8. 制备如权利要求 1 至 6 任一项中所述的异壬酯或异壬酯混合物的方法, 其包括下列方法步骤:

a2) 从妥尔油或亚麻籽油中获得脂肪酸酯或脂肪酸酯混合物,

b2) 将所述脂肪酸酯或脂肪酸酯混合物环氧化,

c2) 用异壬醇酯交换所述脂肪酸酯或脂肪酸酯混合物。

9. 如权利要求 1 至 6 任一项中所述的异壬酯或异壬酯混合物作为聚合物的增塑剂的用途。

10. 如权利要求 1 至 6 任一项中所述的异壬酯或异壬酯混合物作为聚氯乙烯的增塑剂的用途。

基于获自妥尔油或亚麻籽油的脂肪酸或脂肪酸混合物的异壬酯

[0001] 本发明涉及环氧化脂肪酸或环氧化脂肪酸混合物的异壬酯或异壬酯混合物, 其中该脂肪酸或脂肪酸混合物获自妥尔油或亚麻籽油, 且每脂肪酸的环氧基平均数大于 1.00。本发明还涉及它们的制备方法和它们作为聚合物的增塑剂的用途。

[0002] 专利说明书 GB 1,020,866 描述了来自妥尔油的脂肪酸与甘油、丙二醇和乙二醇的环氧化二酯。

[0003] 专利说明书 GB 805,252 提到了作为增塑剂的环氧化妥尔油酸丁酯。

[0004] 目的一方面是提供另外的酯(或酯混合物)——其酸部分源自天然存在的油的脂肪酸并具有良好的增塑剂性质, 另一方面是提供能够制备这些酯(或酯混合物)的制备方法。

[0005] 借助根据权利要求 1 的酯/酯混合物实现该目的。

[0006] 环氧化脂肪酸或环氧化脂肪酸混合物的异壬酯或异壬酯混合物, 其中该脂肪酸或脂肪酸混合物获自妥尔油或亚麻籽油, 且每脂肪酸的环氧基平均数大于 1.00。

[0007] 在一个实施方案中, 该油是妥尔油。

[0008] 在另一实施方案中, 该油是亚麻籽油。

[0009] 在另一实施方案中, 该油是不同植物油的混合物, 其中亚麻籽油或妥尔油的分数大于 50 质量%, 优选大于 75 质量%。

[0010] 在一个实施方案中, 每脂肪酸的环氧基平均数大于 1.20, 优选大于 1.30, 非常优选大于 1.40。

[0011] 在一个实施方案中, 该异壬酯混合物中的饱和脂肪酸分数小于 12 面积%, 优选小于 8 面积%, 更优选小于 6 面积%。

[0012] 在一个实施方案中, 该异壬酯混合物中的饱和脂肪酸分数大于 1 面积%。

[0013] 除异壬酯或异壬酯混合物本身外, 还要求保护其制备方法。

[0014] 制备上述异壬酯或异壬酯混合物的方法, 其包括下列方法步骤:

- a1) 从妥尔油或亚麻籽油中获得脂肪酸或脂肪酸混合物,
- b1) 将所述脂肪酸或脂肪酸混合物环氧化,
- c1) 用异壬醇将所述脂肪酸或脂肪酸混合物酯化。

[0015] 在这种方法中, 方法步骤 c1) 也可以在方法步骤 b1) 前进行。

[0016] 制备上述异壬酯或异壬酯混合物的方法, 其包括下列方法步骤:

- a2) 从妥尔油或亚麻籽油中获得脂肪酸酯或脂肪酸酯混合物,
- b2) 将所述脂肪酸酯或脂肪酸酯混合物环氧化,
- c2) 用异壬醇酯交换所述脂肪酸酯或脂肪酸酯混合物。

[0017] 在这种方法中, 方法步骤 c2) 也可以在方法步骤 b2) 前进行。

[0018] 在一个具体实施方案中, a2) 中描述的脂肪酸酯是相应的脂肪酸或脂肪酸混合物的甲酯。

[0019] 在一个优选的方法变体中, 首先制备脂肪酸甲酯并环氧化。随后将该环氧化脂肪

酸甲酯分离成富含饱和脂肪酸甲酯的部分和富含环氧化脂肪酸甲酯的部分。可以通过例如蒸馏实现这种分离。

[0020] 还要求保护上述异壬酯或异壬酯混合物的用途。

[0021] 使用上述酯或酯混合物作为选自下列物质的聚合物的增塑剂：聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乳酸、聚氨酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚甲基丙烯酸烷基酯或它们的共聚物。

[0022] 在此优选使用上述酯或酯混合物作为聚氯乙烯的增塑剂。

[0023] 本发明的酯或酯混合物可用于作用于聚合物改性的增塑剂。这些聚合物例如选自：聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚丙烯酸酯，尤其是聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚甲基丙烯酸烷基酯(PAMA)，含氟聚合物，尤其是聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚乙酸乙烯酯(PVAc)、聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯醇缩醛，尤其是聚乙烯醇缩丁醛(PVB)，聚苯乙烯聚合物，尤其是聚苯乙烯(PS)、可膨胀聚苯乙烯(EPS)、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯(ASA)、苯乙烯-丙烯腈(SAN)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)、苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物、聚烯烃，尤其是聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP)、热塑性聚烯烃(TPO)、聚乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚甲醛(POM)、聚酰胺(PA)、聚乙二醇(PEG)、聚氨酯(PU)、热塑性聚氨酯(TPU)、多硫化物(PSu)、生物聚合物，尤其是聚乳酸(PLA)、聚羟基缩丁醛(PHB)、聚羟基戊酸(PHV)、聚酯、淀粉、纤维素和纤维素衍生物，尤其是硝化纤维素(NC)、乙基纤维素(EC)、乙酸纤维素(CA)、乙酸/丁酸纤维素(CAB)、橡胶或有机硅以及所述聚合物或其单体单元的混合物或共聚物。本发明的聚合物优选包含 PVC 或基于乙烯、丙烯、丁二烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸酯、乙基丙烯酸酯、丁基丙烯酸酯或具有键合在酯基团的氧原子上的含 1 至 10 个碳原子的支链或直链醇的烷基的甲基丙烯酸酯、苯乙烯、丙烯腈或环烯烃的均聚物或共聚物。

[0024] 该聚合物中的 PVC 类型优选是悬浮 PVC、本体 PVC、微悬浮 PVC 或乳液 PVC。

[0025] 基于 100 质量份的聚合物，该聚合物包含优选 5 至 200，更优选 10 至 150 质量份的增塑剂。

[0026] 本发明的酯/酯混合物也可以与其它增塑剂，例如与天然脂肪酸的其它酯或与来自植物来源的油合并。

[0027] 还可以与选自下列组的增塑剂合并：己二酸酯、苯甲酸酯、柠檬酸酯、环己烷二甲酸酯、环氧化脂肪酸酯、环氧化植物油、环氧化乙酰化甘油酯、呋喃二甲酸酯、磷酸酯、邻苯二甲酸酯、磺酰胺、磺酸酯、对苯二甲酸酯、偏苯三酸酯或基于己二酸、丁二酸或癸二酸的低聚或聚合酯。

[0028] PVC 和本发明的酯的混合物也可以与其它添加剂，例如热稳定剂、填料、颜料、发泡剂、杀生物剂、UV 稳定剂等混合。

[0029] 上述酯或酯混合物可用于粘合剂、密封剂、涂料、清漆、油漆、塑料溶胶、泡沫、合成革、地板覆盖物(例如面漆)、屋顶板、车身底部保护、织物涂层、电缆或导线绝缘系统、软管、挤出制品以及薄膜，特别是用于汽车内饰以及用于墙纸或油墨。

[0030] 化合物的制备

实施例 1：基于亚麻籽油的脂肪酸异壬酯

批料：

1320 克亚麻籽油(来自 Mosselmann)

1080 克异壬醇(来自 Evonik)

3. 30 克钛酸四异壬酯(可通过来自 Johnson Matthey 的钛酸四丁酯与来自 Evonik 的异壬醇的酯交换获得 ; 钛酸壬酯纯度 95%)。

[0031] 酯交换 :

将所有反应物和催化剂装入带有 4 升蒸馏烧瓶及搅拌器、浸没管、采样口、温度计和装有强冷凝器的水分离器的酯化装置。

[0032] 经浸没管用 6 升 N_2 / 小时吹扫该装置 1 小时。该反应也在氮气鼓泡下进行。

[0033] 将该批料在搅拌下缓慢加热至 240°C。在充分回流下, 温度保持恒定。反应时间为 6 小时。

[0034] 借助 GC 分析, 通过异壬醇分数的降低监测转化率。当异壬醇分数不再改变时, 切断该批料并冷却至 80°C。

[0035] 将来自酯交换的反应流出物转移到 4 升反应烧瓶中并连接到带有真空分配器的 Claisen 桥上。还装上带有氮气接头的浸没管和温度计。在搅拌的同时用氮气吹扫该批料。为了除去反应中释放的甘油, 该批料在 80°C 下用 25% DI 水(基于反应流出物的量) 洗涤三次并使其沉降, 此后分离出水相。随后, 在 1% 活性炭存在下在最多 210°C (< 1 毫巴) 下蒸馏出仍存在的过量异壬醇。通过氮气鼓泡将真空调节至 40 毫巴, 并将产物冷却至 90°C。当达到该温度时, 该酯经带有滤纸和过滤助剂(D14 珍珠岩) 的预压缩滤饼的 Büchner 漏斗使用减压过滤到吸滤瓶中。对该滤液施以色值、酸值、水含量、密度和动力粘度的测定和施以 GC 分析。

[0036] 实施例 2: 基于亚麻籽油的环氧化脂肪酸异壬酯

批料 :

408 克来自实施例 1 的脂肪酸异壬酯

430 克 35% 浓度的过乙酸(Peraclean 35, 来自 Evonik)

102 克 DI 水

450 毫升 20% 浓度的氢氧化钠溶液(来自 Merck)。

[0037] 将该脂肪酸酯装入环氧化装置(具有集成的冷却盘管、搅拌器、浸没管、滴液漏斗、计量泵、温度计、pH 计和安装的回流冷凝器的 3000 毫升夹套反应器)。经浸没管用 6 升 N_2 / 小时吹扫该装置 60 分钟。在反应过程中, 使氮气经过反应器内容物以确保气相的惰性化。将该酯在搅拌下缓慢加热至 45°C。在达到目标温度时, 使用氢氧化钠溶液将 pH 调节至 5。随后, 通过计量泵经 2 小时加入过乙酸。这整个期间通过逐滴添加氢氧化钠溶液使 pH 保持恒定。在反应时间的全程使反应温度保持恒定 (+/- 1.5°C)。在反应开始后, 经冷却盘管除去反应热。在完全添加后, 后续反应 22 小时。在 10、30 和 60 分钟以及 2、4、8 和 24 小时的反应时间后, 提取并分析样品以记录反应进程。样品体积为大约 3 毫升, 随后用 3 倍量的 DI H_2O 通过摇振萃取。在大约 30 分钟的沉降时间后, 将有机相与水相分离, 引入蒸发皿中, 并在干燥器中干燥 12 小时。通过 NMR 测量检查转化率。

[0038] 将反应流出物引入分离漏斗并使其在室温下沉降 30 分钟。沥出水相并弃置。将有机相引入 2 升反应烧瓶, 并带有浸没管、搅拌器和温度计, 装配到具有真空接头的 Claisen 桥上。该反应流出物用初始质量的 25% 的水洗涤 3 次。此后在 60°C 下在最大真空下干燥

15 分钟。然后将该烧瓶的内容物加热至 160℃。在它们达到这一温度后,它们用氮气汽提。为此,设定氮气量以使压力从最大真空升至 40 毫巴。在 2 小时后,切断加热并在引入氮气下将该烧瓶的内容物冷却至 90℃。该酯经带有滤纸和过滤助剂(D14 珍珠岩)的预压缩滤饼的 Büchner 漏斗使用减压过滤到吸滤瓶中。对该滤液施以色值和酸值的测定以及施以 GC 和 NMR 分析。

[0039] 实施例 3 :基于妥尔油脂肪酸的脂肪酸异壬酯

批料 :

1410 克妥尔油脂肪酸(UCY TF2,来自 UCY Energy)

900 克异壬醇(来自 Evonik)

3.53 克钛酸四异壬酯(可通过来自 Johnson Matthey 的钛酸四丁酯与来自 Evonik 的异壬醇的酯交换获得 ;钛酸壬酯纯度 95%)。

[0040] 酯化 :

将所有反应物和催化剂装入带有 4 升蒸馏烧瓶及搅拌器、浸没管、采样口、温度计和装有强冷凝器的水分离器的酯化装置。

[0041] 经浸没管用 6 升 N₂/ 小时吹扫该装置 1 小时。该反应也在计量引入氮气下进行。

[0042] 该产物在搅拌下缓慢加热。沸点为 172℃。从此时往后,获得反应水并经水分离器连续从该反应中除去。将该产物进一步加热至 240℃ 的反应温度。当达到反应温度时,通过添加环己烷使其保持恒定。由此保持回流。在酯化过程中,产生 88 毫升水。反应时间为 6.5 小时。

[0043] 通过水量和酸值监测转化率。当不再产生反应水时,提取样品并测定其酸值。当酸值 < 0.1 mg KOH/g 时切断该批料。

[0044] 将来自酯化的反应流出物转移到 4 升反应烧瓶中并装配到带有真空分配器的 Claisen 桥上。还安装带有氮气接头的浸没管和温度计。在搅拌的同时用氮气吹扫该批料。在最大真空(< 1-5 毫巴)下,缓慢进行加热,并与蒸馏收率一致地将温度缓慢提高到 190℃。经氮气鼓泡将真空调节至 40 毫巴并将产物冷却至 180℃。当达到该温度时,在 180℃ 和 40 毫巴下用氮气汽提 2 小时。然后切断加热并在氮气流中将该批料冷却至 100℃。测定烧瓶内容物的质量和酸值。

[0045] 该酯经带有滤纸和过滤助剂(D14 珍珠岩)的预压缩滤饼的 Büchner 漏斗使用真空过滤到吸滤瓶中。对该滤液施以色值、酸值和 GC 分析。

[0046] 实施例 4a/b/c :基于妥尔油脂肪酸的环氧化脂肪酸异壬酯

批料 :

800 克妥尔油酸异壬酯(来自实施例 3)

860 克 35% 浓度的过乙酸(Peraclean 35,来自 Evonik)

204 克 DI 水

690 毫升 20% 浓度的氢氧化钠溶液(来自 Merck)。

[0047] 环氧化 :

将该脂肪酸酯装入环氧化装置 (具有集成的冷却盘管、搅拌器、浸没管、滴液漏斗、计量泵、温度计、pH 计和安装的回流冷凝器的 3000 毫升夹套反应器)。经浸没管用 6 升 N₂/ 小时吹扫该装置 60 分钟。在反应过程中,使氮气经过反应器内容物以确保气相的惰性化。将

该产物在搅拌下缓慢加热至 45℃。在达到目标温度时,使用氢氧化钠溶液将 pH 调节至 5。随后,通过计量泵经 2 小时加入过乙酸。这整个期间通过逐滴添加氢氧化钠溶液使 pH 保持恒定。在反应时间的全程使反应温度保持恒定 (+/- 1.5℃)。在反应开始后,经冷却盘管除去反应热。在完全添加后,后续反应 22 小时。在 10、30 和 60 分钟以及 2、4、8 和 24 小时的反应时间后,提取并分析样品以记录反应进程。样品体积为大约 3 毫升,随后用 3 倍量的 DI 水通过摇振萃取。(实施例 4a)

通过在更短时间后(实施例 4b 20 小时和实施例 4c 4.5 小时)终止该反应,带来更低的环氧化程度。

[0048] 在大约 30 分钟的沉降时间后,将有机相与水相分离,引入蒸发皿中,并在干燥器中干燥 12 小时。通过 NMR 测量检查转化率。

[0049] 将反应流出物引入分离漏斗并使其在室温下沉降 30 分钟。沥出水相并弃置。将有机相引入 2 升反应烧瓶,并带有浸没管、搅拌器和温度计,装配到具有真空接头的 Claisen 桥上。该反应流出物用初始质量的 25% 的水洗涤 3 次。此后在 60℃ 下在最大真空下干燥 15 分钟。然后将该烧瓶的内容物加热至 160℃。在它们达到这一温度后,它们用氮气汽提。为此,设定氮气量以使压力从最大真空升至 40 毫巴。在 2 小时后,切断加热并在引入氮气下将该烧瓶的内容物冷却至 90℃。该酯经带有滤纸和过滤助剂(D14 珍珠岩)的预压缩滤饼的 Büchner 漏斗使用减压过滤到吸滤瓶中。对该滤液施以色值和酸值的测定以及施以 GC 和 NMR 分析。

[0050] 实施例 5:基于妥尔油脂肪酸的脂肪酸异癸酯

批料:

1368 克妥尔油脂肪酸(UCY TF2,来自 UCY Energy)

613 克异癸醇(来自 Exxon 的 Exxal 10)

3.42 克钛酸四丁酯(Vertec TNBT,来自 Johnson Matthey Catalyst)。

[0051] 酯化:

将所有反应物和催化剂装入带有 4 升蒸馏烧瓶及搅拌器、浸没管、采样口、温度计和装有强冷凝器的水分离器的酯化装置。

[0052] 经浸没管用 6 升 N₂/小时吹扫该装置 1 小时。该反应也在计量引入氮气下进行。

[0053] 该产物在搅拌下缓慢加热。沸点为 172℃。从此时往后,获得反应水并经水分离器连续从该反应中除去。将该产物进一步加热至 240℃ 的反应温度。当达到反应温度时,通过添加环己烷使其保持恒定。由此保持回流。在酯化过程中,产生 88 毫升水。反应时间为 6.5 小时。

[0054] 通过水量和酸值监测转化率。当不再产生反应水时,提取样品并测定其酸值。当酸值 < 0.1 mg KOH/g 时切断该批料。

[0055] 将来自酯化的反应流出物转移到 4 升反应烧瓶中并装配到带有真空分配器的 Claisen 桥上。还安装带有氮气接头的浸没管和温度计。在搅拌的同时用氮气吹扫该批料。在最大真空(< 1-5 毫巴)下,缓慢进行加热,并与蒸馏收率一致地将温度缓慢提高到 190℃。经氮气鼓泡将真空调节至 40 毫巴并将产物冷却至 180℃。当达到该温度时,在 180℃ 和 40 毫巴下用氮气汽提 2 小时。然后切断加热并在氮气流中将该批料冷却至 100℃。测定烧瓶内容物的质量和酸值。

[0056] 该酯经带有滤纸和过滤助剂(D14 珍珠岩)的预压缩滤饼的 Büchner 漏斗使用真空过滤到吸滤瓶中。对该滤液施以色值和酸值的测定以及施以 GC 分析。

[0057] 实施例 6 :基于妥尔油脂肪酸的环氧化脂肪酸异癸酯

批料 :

422 克妥尔油酸异癸酯(来自实施例 5)

430 克 35% 浓度的过乙酸(Peraclean 35, 来自 Evonik)

102 克 DI 水

445 毫升 20% 浓度的氢氧化钠溶液(来自 Merck)。

[0058] 环氧化 :

将该脂肪酸酯装入环氧化装置 (具有集成的冷却盘管、搅拌器、浸没管、滴液漏斗、计量泵、温度计、pH 计和安装的回流冷凝器的 3000 毫升夹套反应器)。经浸没管用 6 升 N_2 / 小时吹扫该装置 60 分钟。在反应过程中,使氮气经过反应器内容物以确保气相的惰性化。该产物在搅拌下缓慢加热至 45°C。在达到目标温度时,使用氢氧化钠溶液将 pH 调节至 5。随后,通过计量泵经 2 小时加入过乙酸。这整个期间通过逐滴添加氢氧化钠溶液使 pH 保持恒定。在反应时间的全程使反应温度保持恒定 (+/- 1.5°C)。在反应开始后,经冷却盘管除去反应热。在完全添加后,后续反应 22 小时。在 10、30 和 60 分钟以及 2、4、8 和 24 小时的反应时间后,提取并分析样品以记录反应进程。样品体积为大约 3 毫升,随后用 3 倍量的 DI 水通过摇振萃取。在大约 30 分钟的沉降时间后,将有机相与水相分离,引入蒸发皿中,并在干燥器中干燥 12 小时。通过 NMR 测量检查转化率。

[0059] 将反应流出物引入分离漏斗并使其在室温下沉降 30 分钟。沥出水相并弃置。将有机相引入 2 升反应烧瓶,并带有浸没管、搅拌器和温度计,装配到具有真空接头的 Claisen 桥上。该反应流出物分别用初始质量的 25% 的水洗涤 3 次。此后在 60°C 下在最大真空下干燥 15 分钟。然后将该烧瓶的内容物加热至 160°C。在它们达到这一温度后,它们用氮气汽提。为此,设定氮气量以使压力从最大真空升至 40 毫巴。在 2 小时后,切断加热并在引入氮气下将该烧瓶的内容物冷却至 90°C。该酯经带有滤纸和过滤助剂(D14 珍珠岩)的预压缩滤饼的 Büchner 漏斗使用减压过滤到吸滤瓶中。对该滤液施以色值和酸值的测定以及施以 GC 和 NMR 分析。

[0060] 实施例 7 :基于菜籽油甲酯的脂肪酸异壬酯

批料 :

1480 克来自菜籽油的生物柴油(来自 Mosselmann)

900 克异壬醇(来自 Evonik)

3.70 克钛酸四异壬酯(可通过来自 Johnson Matthey 的钛酸四丁酯与来自 Evonik 的异壬醇的酯交换获得 ;钛酸壬酯纯度 95%)。

[0061] 酯交换 :

将所有反应物和催化剂装入带有 4 升反应烧瓶、搅拌器、浸没管、温度计、蒸馏头、20 cm 拉西环柱、真空分配器和收集烧瓶的酯交换装置。经浸没管用 6 升 N_2 / 小时吹扫该装置 1 小时。

[0062] 该反应物在搅拌下缓慢加热到 220°C。沸点为 164°C。从此时往后,产生甲醇并经蒸馏头从该反应中连续除去。当达到 220°C 时,施加真空并经反应进程连续降低压力。在酯

交换过程中,获得 130 克甲醇。反应时间为 6 小时。在反应结束时,真空为 300 毫巴。

[0063] 通过 GC 分析检查转化率。当生物柴油的分数 < 0.5 面积 % 时,切断该批料。在 4.5 小时后提取第一样品,然后定期借助 GC 分析检查转化率直至反应结束。

[0064] 将来自酯交换的反应流出物转移到 4 升反应烧瓶中并与反应流出物质量的 2% 的活性炭混合。将该烧瓶装配到带有真空分配器的 Claisen 桥上。另外,将带有氮气接头的浸没管插入该烧瓶。还安装温度计。在搅拌的同时用氮气吹扫该批料。在最大真空(<1 毫巴)下,缓慢进行加热且温度与蒸馏收率一致地缓慢升高至 222°C。在 214°C 至 219°C 的温度范围内取出主要馏分。弃置低沸物(< 214°C)和高沸物(> 219°C)。

[0065] 实施例 8:基于菜籽油甲酯的环氧化脂肪酸异壬酯

批料:

200 克脂肪酸异壬酯(实施例 7)

21 克甲酸(来自 Sigma Aldrich)

79 克过氧化氢,35% 浓度(来自 Fluka)。

[0066] 环氧化:

将该脂肪酸酯装入环氧化装置(具有集成的冷却盘管、搅拌器、浸没管、滴液漏斗、温度计和安装的回流冷凝器的 1000 毫升夹套反应器)。经浸没管用 6 升 N₂/ 小时吹扫该装置 60 分钟。在反应过程中,使氮气经过反应器内容物以确保气相的惰性化。将该产物在搅拌下缓慢加热至 55°C。随后使用计量泵经 2 小时加入过氧化氢。在大约 5 分钟后,反应器中的温度升高。使温度保持在 60°C 并通过冷却保持恒定 (+/- 1.5°C)。在反应开始后,经冷却盘管除去反应(强放热反应)热(定期冷却)。在完全添加后,后续反应 5 小时。

[0067] 将反应流出物引入分离漏斗并使其在室温下沉降 30 分钟。沥出水相并弃置。将有机相引入 0.5 升反应烧瓶,并带有浸没管、搅拌器和温度计,装配到具有真空接头的 Claisen 桥上。此后在 60°C 下在最大真空下干燥 15 分钟。然后将该烧瓶的内容物加热至 160°C。在它们达到这一温度后,它们用氮气汽提。为此,设定氮气量以使压力从最大真空升至 40 毫巴。在 2 小时后,切断加热并在引入氮气下将该烧瓶的内容物冷却至 90°C。该酯经带有滤纸和过滤助剂(D14 珍珠岩)的预压缩滤饼的 Büchner 漏斗使用减压过滤到吸滤瓶中。对该滤液施以色值和酸值的测定以及施以 GC 和 NMR 分析。

[0068] 用于塑料溶胶用途的对比实验

1. 纯增塑剂的物理化学数据

1.1 挥发性

增塑剂的挥发性对许多聚合物用途而言是核心性质。高挥发性造成环境暴露,和由于该聚合物中降低的增塑剂分数而造成机械性质受损。出于这些原因,挥发性增塑剂通常仅小比例混入其它增塑剂体系中或完全不使用。挥发性例如在室内用途(壁纸、车辆)中或由于指令和标准,在电缆或食品包装的情况中特别重要。借助 Mettler Toledo HB 43-S 卤素干燥机测定纯增塑剂的挥发性。在测量之前,将干净的空铝皿置于称重盘中。然后该铝皿用垫子配重并将大约 5 克增塑剂吸移到该垫子上并精确称重。

[0069] 关闭加热模块以开始测量,并将该样品以最大加热速率(预设)从室温加热到 200°C,通过每 30 秒称重,自动测定汽化引起的相应质量损失。在 10 分钟后,由该仪器自动结束测量。

[0070] 对各样品进行双份测定。

[0071] 1.2 粘度和密度

Stabinger SVM 3000 粘度计是可用于测定密度和粘度的组合仪器。为此,该仪器具有两个串联的测量室。

[0072] 为了测定粘度,安装具有圆柱几何的旋转粘度计,为了测定密度,密度测量室以振荡 U 型管原理运行。

[0073] 相应地,单次注入样品可提供这两个测量值。样品测量在 20℃ 下进行。使用 Peltier 元件调节测量室温度(可再现性 0.02℃)。

[0074] 对于根据标准 ASTM D7042 的试验,使用预设测量模式“M0-ASTM (PRECISE)”测量样品,这是具有极高精确度和重复性的测量。对于各测量,再计量加入大约 0.5 毫升样品(以排除空气夹杂或杂质)。

[0075] 对于内部重复,仅在数值偏差对粘度测量而言不大于 $\pm 0.1\%$ 和对密度而言 $\pm 0.0002 \text{ g/cm}^3$ 时才显示有效结果。

[0076] 除内部重复外,还对各样品进行双份测定。

[0077] 在每次测定后,用丙酮清洁该仪器并用空气干燥(安装的泵)。

[0078] 1.3 通过 NMR 波谱法测定双键、环氧基和醇的分数的方法的描述

通过 ^1H NMR 波谱法测定双键、环氧基和醇的分数。为了记录该波谱,例如,将 50 毫克物质溶解在 0.6 毫升 CDCl_3 (含有 1 质量 % TMS) 中并将该溶液引入 5 毫米直径的 NMR 管中。

[0079] 原则上可以用任何商业 NMR 仪器进行 NMR 波谱分析。对于本 NMR 波谱分析,使用 Bruker Avance 500 仪器。在 303 K 的温度下使用 $d_1 = 5$ 秒的延迟、32 次扫描、9.5 微秒脉冲长度和 10 000 Hz 的扫描宽度、使用 5 mm BBO (broad band observer)样品头记录波谱。对照与作为内标的四甲基硅烷(TMS = 0 ppm)的化学位移绘制共振信号。用其它商业 NMR 仪器使用相同操作参数获得相当的结果。

[0080] 为了测定各结构成分的分数,必须首先识别 NMR 波谱中的相关信号。下面列出使用的信号以及它们在该波谱中的位置和它们对相应结构成分的赋值:

- 在 4.8 至 6.4 ppm 区域中的信号被指定为双键的 ^1H 核;
- 在 4.0 至 3.25 ppm 区域中的信号被指定为醇的 ^1H 核;
- 在 3.25 至 2.85 ppm 区域中的信号被指定为环氧基的 ^1H 核。

[0081] 分数的量化需要具有已知大小的参考信号。使用脂肪酸酯或脂肪酸酯的醇基团的亚甲基。在异壬酯和异癸酯的情况下,醇的信号在 2.3 ppm 部分叠加在亚甲基的信号上,因此使用在 4 ppm 附近的醇的亚甲基。所用信号如下:

• 与脂肪酸的羧基相邻的亚甲基的信号,在该波谱中作为在 2.3 ppm 附近的窄信号多重态共振。

[0082] • 与酯化醇(异壬醇或异癸醇)的氧相邻的亚甲基的信号,对应于结构成分 $-\text{CH}_2-\text{O}-$, 其在该波谱中在 3.9 至 4.2 ppm 区域中共振。

[0083] 通过测定各自共振信号下的面积,即该信号从基线围入的面积进行量化。商业 NMR 仪器具有信号面积积分装置。在本 NMR 波谱分析中,借助 TOPSPIN 软件,Version 3.1 进行积分。

[0084] 为了计算双键的分数,将在 4.8 至 6.4 ppm 区域中的双键信号的积分值 x 除以参

考亚甲基的积分值 r 。

[0085] 为了计算环氧基的分数,将在 2.85 至 3.25 ppm 区域中的环氧基信号的积分值 y 除以参考亚甲基的积分值 r 。

[0086] 为了计算醇的分数,将在 3.9 至 3.25 ppm 区域中的环氧基信号的积分值 z 除以参考亚甲基的积分值的一半 $r/2$ 。

[0087] 这产生各脂肪酸基团的双键、环氧基和醇结构成分的相对分数。

[0088] 1.4 饱和脂肪酸的分数

通过至甲酯的酯交换、接着气相色谱测量,测定脂肪酸酯中的饱和脂肪酸分数。该样品根据 Ph. Eur. 01/2008:20422 corrected 6.8, 方法 C (聚山梨酸酯中的脂肪酸测定) 后处理并与其中描述的试验混合物进行比较。样品制备如下进行:

将 0.1 克样品与 2.0 毫升 NaOH 溶液 (20 克 NaOH/ 升无水甲醇) 混合并在回流下加热 30 分钟。然后加入 2.0 毫升三氟化硼的甲醇溶液 (140 mg/ml), 接着在回流下加热另外 30 分钟。

[0089] 在添加 4.0 毫升正庚烷后,在回流下再加热 5 分钟,此后将该反应溶液冷却至室温。该有机相用 10 毫升饱和氯化钠溶液萃取一次,然后用 2.0 毫升 Milli-Q 水再萃取三次。该有机相经大约 0.2 克无水硫酸钠干燥。上层清澈相用于该分析。

[0090] 对于气相色谱分析,使用两种方法,合并这两个测量的结果。

[0091] 通过方法 1 的 GC 分析以下列参数进行:

毛细管柱:30 m DB-WAX ;0.32 mm ID ;0.5 微米薄膜

载气:氦气

总流速:大约 106 mL/min

分流:大约 100 mL/min

炉温:80°C - 10°C /min - 220°C (40 min)

注射器:250°C

检测器 (FID):250°C

注射体积:1.0 μ l。

[0092] 使用相关脂肪酸甲酯的对比溶液鉴别样品的色谱图中的组分。在这种情况下,所涉甲酯是月桂酸和肉豆蔻酸、棕榈酸和硬脂酸的甲酯。此后以 8 至 20 分钟的样品运行时间将色谱图中的信号标准化至 100 面积%。方法 1 能够彼此分离和量化饱和和不饱和脂肪酸甲酯。为了测定环氧化脂肪酸中的饱和脂肪酸分数,用庚烷稀释样品(如上所述制备) 1:10 并通过方法 2 分析。

[0093] 通过方法 2 的 GC 分析以下列参数进行:

毛细管柱:30 m DB-5HT ;0.32 mm ID ;0.1 微米薄膜

载气:氦气

柱流速:2.6 mL/min

炉温:80°C - 20°C /min - 400°C (30 min)

注射器:在柱上冷却, 80°C - 140°C /min - 400°C

检测器 (FID):400°C

注射体积:1.0 μ l。

[0094] 用于评估饱和脂肪酸甲酯的面积 % 分布的程序如下：首先，使用相关脂肪酸甲酯的对比溶液鉴别饱和和不饱和脂肪酸甲酯的停留时间范围。将脂肪酸甲酯（饱和、不饱和和环氧化脂肪酸甲酯）的所有信号作为脂肪酸标准化至 100 面积 %。然后可以如下计算以面积 % 计的各脂肪酸甲酯的分数：

脂肪酸甲酯的分数（饱和和不饱和，通过方法 II，以面积 % 计）乘以各脂肪酸甲酯的分数（饱和和不饱和，通过方法 I，以面积 %/100% 计）。然后通过合计肉豆蔻酸、棕榈酸和硬脂酸脂肪酸甲酯的分数，给出饱和 FA 的分数。

[0095] 实施例 PZ No. 2 (Drapex 4.4)

方法 1 提供饱和和不饱和脂肪酸甲酯的面积百分比（不包括环氧化脂肪酸甲酯）：

肉豆蔻酸甲酯	00.00 面积 %
棕榈酸甲酯	17.11 面积 %
硬脂酸甲酯	46.94 面积 %
余量	35.95 面积 %
总计	100.00 面积 %。

[0096] 根据方法 1 的饱和脂肪酸的总量因此为 64.05 面积 %。

[0097] 方法 2 给出环氧化脂肪酸甲酯的面积百分比

不饱和 / 饱和脂肪酸甲酯	4.85 面积 %
环氧化脂肪酸甲酯	95.15 面积 %。

[0098] 然后如下计算 PZ No. 2 中的饱和脂肪酸甲酯的真实分数：

$$0.6405 \times 0.0485 \times 100 \text{ 面积 \%} = 3.10691 \text{ 面积 \%}。$$

[0099] 结果显示在表 1 中。增塑剂号 (PZ No.) 在此与来自表 2 的配方号相关联。

[0100] 表 1:

PZ No.	重量损失 200°C /10 min[%]	粘度 [mPas]	密度 [mg/cm ³]	EN/FA[eq.]	DB/FA[eq.]	OHN/FA[eq.]	饱和 FA 的分数 [面积 %]
1	4.4	76	0.9741				
2	5.4	42	0.9247	1.28	0.01	0.25	3.1
3*	2.4	54	0.9400	1.41	0.44	0.04	10.8
4*	2.2	44	0.9270	1.42	0.24	0.05	1.5
5	2.2	48	0.9201	1.20	0.34	0.05	1.6
6*	2.8	48	0.9289	1.21	0.26	0.12	1.5
7	3.4	28	0.9065	0.74	0.86	0.10	1.5
8	4.0	50	0.9243	1.21	0.05	0.29	17.7
9	2.4			1.13	0.04	0.02	8.2
10	5.5			1.22	0.04	0.17	17.7

* 本发明的酯

EN/FA :每脂肪酸的环氧基平均数

DB/FA :每脂肪酸的双键平均数

OHN/FA :每脂肪酸的醇基平均数。

[0101] 对于环氧化妥尔油酸 2-乙基己酯 (2) 和环氧化大豆油酸乙基己酯 (10)，纯增塑剂的质量损失高于工业标准 DINP (1) 的质量损失。高挥发性造成环境暴露，并且由于该聚合物中降低的增塑剂分数，造成机械性质受损。本发明的增塑剂 (3)、(4) 和 (6) 的质量损失在每种情况下远低于对 DINP (1) 测得的值。

[0102] 2. 塑料溶胶的制造

制造 PVC 塑料溶胶，其是例如用于制造地板覆盖物的表面涂膜的类型。该塑料溶胶配方中的数据在每种情况下为重量分数。所用 PVC 是 Vestolit B 7021-Ultra。所用对比物

质是邻苯二甲酸二异壬酯(DINP, 来自 Evonik Industries 的 VESTINOL 9)和环氧化妥尔油酸 2-乙基己酯(来自 Chemtura 的 Drapex 4.4)、环氧化大豆油酸 2-乙基己酯(来自 Petrom 的 PLS Green 8)、环氧化大豆油酸异壬酯(来自 Petrom 的 PLS Green 9)和基于菜籽油脂肪酸的脂肪酸异壬酯(实施例 8)以及来自妥尔油脂肪酸的脂肪酸异癸酯(实施例 6)。

[0103] 聚合物组合物的配方列在表 2 中。

[0104] 表 2:

配方:	1	2	3*	4*	5	6*	7	8	9	10
PVC(B 7021 - Ultra, 来自 Vestolit)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
DINP (VESTINOL 9, Evonik Industries AG)	50									
环氧化脂肪酸 2-乙基己酯 (来自妥尔油; Drapex 4.4 - 来自 Galata)		50								
环氧化脂肪酸异壬酯 (来自亚麻籽油; 实施例 2)			50							
环氧化脂肪酸异壬酯 (来自妥尔油; 实施例 4a; EN/FA: 1.42)				50						
环氧化脂肪酸异癸酯 (来自妥尔油; 实施例 6)					50					
环氧化脂肪酸异壬酯 (来自妥尔油; 实施例 4b; EN/FA: 1.21)						50				
环氧化脂肪酸异壬酯 (来自妥尔油; 实施例 4c; EN/FA: 0.74)							50			
环氧化脂肪酸异壬酯 (来自大豆油, PLS Green 9; 来自 Petrom)								50		
环氧化脂肪酸异壬酯 (来自菜籽油, 实施例 8)									50	
环氧化脂肪酸 2-乙基己酯 (来自大豆油, PLS Green 8; 来自 Petrom)										50
Drapex 39	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Mark CZ 149	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

* 包含本发明的酯的聚合物组合物

EN/FA: 每脂肪酸的环氧基平均数。

[0105] 在这些配方中, 产物对应于来自实施例 2、4a、4b、4c、6 和 8 中的合成程序的那些。

[0106] 除 50 重量份的增塑剂外, 各配方还含有 3 重量份的环氧化大豆油作为助稳定剂(来自 Galata 的 Drapex 39)以及 2 重量份的 Ca/Zn 基热稳定剂(来自 Galata 的 Mark CZ 149)。

[0107] 该增塑剂在添加前调节至 25℃。首先将液体成分, 然后将粉末形式的成分称入 PE 烧杯中。该混合物用糊料刮刀手工搅拌直至不再有任何未湿粉末。然后将该混合烧杯夹到溶解器-搅拌器的夹紧装置中。在将搅拌器浸到该混合物中之前, 将速度调节到 1800 转/分钟。在启动搅拌器后, 进行搅拌直至温度传感器的数字显示器上的温度达到 30.0℃。这确保用指定能量输入实现塑料溶胶的均化。此后立即将该塑料溶胶调节在 25.0℃。

[0108] 3. 塑料溶胶粘度的测量

使用 Physica MCR 101 (来自 Anton-Paar) 使用旋转模式和“CC27”测量系统测量 PVC 塑料溶胶的粘度。

[0109] 该塑料溶胶首先在混合容器中通过用刮刀搅拌再次均化, 然后引入测量系统中并施以在 25℃ 下的等温测量。在测量过程中指定下列点:

1. 100 s⁻¹ 的预剪切 60 秒, 在此期间不记录测量值(以消除任何触变效应);
2. 向下剪切速率过程, 在 200 s⁻¹ 开始并在 0.1 s⁻¹ 结束, 分成 30 个步骤的对数系列, 各 5 秒测量点持续时间。

[0110] 通常(除非另有规定), 在塑料溶胶储存/熟化 24 小时后进行测量。在测量之间, 将塑料溶胶储存在 25℃。

[0111] 下表 3 显示各 PVC 糊料在 100 s⁻¹ 剪切速率下的粘度。糊料号在此与来自表 2 的配方号相关联。

[0112] 表 3:

糊料 No.	1	2	3*	4*	5	6*	7	8	9	10
在 24 h (100 s ⁻¹) 后的糊料粘度, Pas	4.0	1.8	2.6	1.9	1.8	2.1	1.0	2.5	2.1	2.2

* 包含本发明的酯的糊料。

[0113] 与工业标准 DINP (1) 相比,所有基于环氧化脂肪酸酯的糊料(2 至 10)表现出显著降低的粘度。低糊料粘度意味着 PVC 糊料的加工更有效更快速,并因此合意。

[0114] 4. 胶凝行为

在 Physica MCR 101 中使用板 / 板测量系统(PP25)(其在剪切 - 应力控制下运行)以振荡模式研究该糊料的胶凝行为。将附加的温度调节罩连接到该设备上以均化热分布和实现均匀的样品温度。

[0115] 参数的设置如下:

模式:温度梯度

起始温度:25°C

最终温度:180°C

加热 / 冷却速率:5°C /min

振荡频率:4-0.1 Hz ramp 对数

角频率 ω :10 1/s

测量点的数量:63

测量点持续时间:0.5 min

自动间隙调节 F:0 N

恒定测量点持续时间

间隙宽度 0.5 mm。

[0116] 测量程序:

使用刮刀将一滴无气泡的待测糊料施加到测量系统的底板上。在此小心确保在关闭测量系统后一些糊料可均匀渗出该测量系统(总共不多于大约 6 毫米)。然后在试样上安置温度调节罩并开始测量。随温度测定该糊料的所谓复数粘度。由于在一定时间跨度(由 5°C / 分钟的加热速率决定)内达到一定温度,获得关于被测量的体系的胶凝速率以及关于其胶凝温度的信息。胶凝过程的起点可由复数粘度的急剧显著升高识别。这种粘度升高的起点越早,该体系的可胶凝性越好。

[0117] 所得测量曲线用于测定交叉温度(cross-over temperature)。这种方法计算所选的两个 y 变量的交点。其用于找出在振幅扫描(y: G' , G'' ; x: γ)中的线性粘弹性区的终点,以找出在频率扫描(y: G' , G'' ; x: 频率)中的交叉频率,或以确定胶凝时间或固化温度(y: G' , G'' ; x: 时间或温度)。此处记载的交叉温度相当于 G' 和 G'' 的第一交点的温度。

[0118] 结果显示在表 4 中。糊料号在此与来自表 2 的配方号相关联。

[0119] 表 4:

糊料 No.	1	2	3*	4*	5	6*	7	8	9	10
交叉温度 °C	75.9	72.2	70.2	72.2	79.5	73.8	81.5	77.8	80.4	73.0

* 包含本发明的酯的糊料。

[0120] 与包含 DINP (1) 和异癸酯 (5) 的糊料相比,本发明的糊料 (3)、(4) 和 (6) 表现出明显更低的交叉温度。这等同于加速胶凝。含有具有小于 1 的每脂肪酸的环氧基平均数或

其脂肪酸源自其它油的环氧化脂肪酸异壬酯的糊料(7、8、9)具有高得多的交叉温度。

[0121] 关于对塑化 PVC 试样的进一步研究,由相应的塑料溶胶制造胶凝的 1 毫米聚合物膜(Mathis 炉中的胶凝条件:200℃/2 min)。

[0122] 5. 热稳定性

在热测试仪(型号 LTE-TS,来自 Mathis AG)上进行热稳定性测量。用于测量热稳定性的样品框架配有 14 个铝轨。铝轨充当样品支架,在其中放置最多 2 厘米最大宽度的样品。样品长度为 40 厘米。

[0123] 使用剪床除去研究中的箔的边缘,并将这些箔切割成矩形(尺寸:20 cm x 30 cm)。然后切下两个试条(20 * 2 cm)。将这些试条互相并靠固定到该框架的铝轨中以测量热稳定性。在建立温度后,将该框架插槽到热测试仪的导轨中并开始测量。在 Mathis 热测试仪上设定的参数如下:

温度:200℃

间隔进程:28 mm

间隔时间:1 min

风扇旋转速度:1800 rpm

使用 Byk 比色计(来自 Byk Gardner 的 Spectro Guide 45/0),根据 D1925 指数测定 L*a*b*,包括黄度指数 Y。为实现最佳测量结果,设定的光源是 C/2° 并使用样品观察器。然后在每次进给时(28 毫米)测量热稳定性试条。由于热稳定性试条由 2 个 20 厘米试条构成,不在切割点测定该测量值。直接在样品卡上在白色瓷砖(Kachel)后测定测量值。在超过黄度指数最大值后的第一测量值被确定为黑化。

[0124] 结果列在表 5 中。试样号在此与来自表 2 的配方号相关联。

[0125] 表 5:

试样号	1	2	3*	4*	5	6*	7	8	9	10
黑化时间 (min)	11	>14	>14	>14	>14	>14	>14	>14	>14	>14

[0126] 由环氧化脂肪酸酯(2 至 10)制成的试样在热测试仪中在所考虑的时间间隔内没有表现出黑化。与工业标准 DINP (1) 相比热稳定性显著提高。这种显著提高归因于已形成的 HCl 被环氧官能捕获。

[0127] 6. 增塑效果

肖氏硬度是试样挠性的量度。标准化的针在指定测量时间内插入试样的程度越高,该测量值越低。具有最高效率的增塑剂在相同量的增塑剂下产生最低肖氏硬度值。因为在实践中常为指定的肖氏硬度设定或优化制剂/配方,所以使用非常有效的增塑剂可以节省配方中的指定分数,这对加工商而言意味着成本的降低。

[0128] 为了测定肖氏硬度,将如上所述制成的糊料倒入直径 42 毫米(初始质量:20.0 克)的圆形黄铜铸模中。该模具中的糊料然后在循环通风干燥箱中在 200℃下胶凝 30 分钟,在冷却后取出并在测量前在气候箱中(25℃)储存至少 24 小时。该盘的厚度为大约 12 毫米。

[0129] 根据 DIN 53 505 使用 Zwick-Roell Shore A 测量仪进行硬度测量,在每种情况下在 3 秒后读取测量值。对于各试样,在 3 个不同位置进行测量并得出平均值。

[0130] 结果列在表 6 中。试样号在此与来自表 2 的配方号相关联。

[0131] 表 6:

试样号	1	2	3*	4*	5	6*	7	8	9	10
-----	---	---	----	----	---	----	---	---	---	----

肖氏 A	82	79	79	79	82	79	87	82	83	81
------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

[0132] 与工业标准 DINP, 试样 (1) 相比, 本发明的试样 (3)、(4) 和 (6) 表现出较低肖氏硬度。与使用相应的 DINP 时相比, 本发明的增塑剂可用于制造具有更好效率的 PVC 混合物。因此, 可以节省增塑剂, 以致配制成本降低。在样品 (7) 的情况下, 增塑剂的显著不相容性导致从该试样中渗出。样品 (8)、(9) 和 (10) 也表现出轻微渗出。其结果是聚合物中更低的增塑剂分数和与此相关的, 提高的肖氏硬度。在所有相关用途中, 增塑剂的渗出是不容许的。

[0133] 上述实验表明, 本发明的酯表现出好至极好的增塑剂性质。