



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102666696 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 12

- 
- (21) 申请号 201080054102. 1 *C08K 5/053* (2006. 01)
- (22) 申请日 2010. 09. 29 *C08K 5/1515* (2006. 01)
- (30) 优先权数据 *H01B 3/44* (2006. 01)
- 61/247, 427 2009. 09. 30 US
- (85) PCT申请进入国家阶段日  
2012. 05. 30
- (86) PCT申请的申请数据  
PCT/US2010/050654 2010. 09. 29
- (87) PCT申请的公布数据  
W02011/041363 EN 2011. 04. 07
- (71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司  
地址 美国密歇根州
- (72) 发明人 B. I. 乔达利 K. 席勒  
B. 斯克泽卡拉 M. 米尔伯特
- (74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105  
代理人 吴培善
- (51) Int. Cl. *C08K 5/00* (2006. 01)
- 权利要求书 1 页 说明书 19 页  
按照条约第19条修改的权利要求书 1 页
- 

(54) 发明名称

乙酰基化的甘油酯和它们与环氧化的脂肪酸酯的共混物

(57) 摘要

本发明涉及乙酰基化的甘油酯和包括该乙酰基化的甘油酯的组合物。乙酰基化的甘油酯可以与其它增塑剂共混, 其它增塑剂包括环氧化的脂肪酸酯。本发明的乙酰基化的甘油酯及共混物可有利地用作增塑剂。

1. 组合物,包含:  
包含乙酰基化的甘油酯的第一增塑剂;和  
第二增塑剂。
2. 权利要求 1 的组合物,其中所述乙酰基化的甘油酯的羟值为 0 至小于 100。
3. 权利要求 1-2 中任一项的组合物,其中所述乙酰基化的甘油酯是甘油二乙酸酯单月桂酸酯。
4. 权利要求 1-3 中任一项的组合物,其包含羟值为 0 至小于 100 的甘油二乙酸酯单月桂酸酯;和环氧化大豆油。
5. 权利要求 1-4 中任一项的组合物,其中所述第二增塑剂包括环氧化的脂肪酸酯。
6. 权利要求 5 的组合物,其中所述环氧化的脂肪酸酯选自环氧化大豆油、环氧化的丙二醇二油酸酯、环氧化的棕榈油、环氧化的亚麻籽油、环氧化的脂肪酸甲酯、前述各物质的环氧化的衍生物、及其组合。
7. 聚合物组合物,包含:  
聚合物树脂;和  
包含乙酰基化的甘油酯的增塑剂组合物。
8. 权利要求 7 的聚合物组合物,其中所述增塑剂组合物包括第二增塑剂。
9. 涂布的导体,包括:  
导体;和  
该导体上的涂层,所述涂层包括聚合物树脂和包含乙酰基化的甘油酯和任选的环氧化的脂肪酸酯或其它增塑剂的增塑剂组合物。
10. 权利要求 9 的涂布的导体,其中所述增塑剂组合物包含第二增塑剂。

## 乙酰基化的甘油酯和它们与环氧化的脂肪酸酯的共混物

[0001] 优先权

[0002] 本申请要求 2009 年 9 月 30 日提交的美国专利申请 61/247, 427 的优先权, 其全部内容通过参考并入本申请。

### 背景技术

[0003] 增塑剂是添加到聚合物树脂中以赋予柔软性和挠性的化合物或化合物的混合物。邻苯二甲酸二酯(也称为“邻苯二甲酸酯”)在很多挠性聚合物产品中是已知的增塑剂, 所述聚合物产品例如由聚氯乙烯(PVC)和其它乙烯基聚合物形成的聚合物产品。常用邻苯二甲酸酯增塑剂的实例包括, 邻苯二甲酸二异壬基酯(DINP)、邻苯二甲酸二烯丙基酯(DAP)、和邻苯二甲酸二-2-乙基己基酯(DEHP)、邻苯二甲酸二辛基酯(DOP)和邻苯二甲酸二异癸基酯(DIDP)。用于高温应用的其它常用增塑剂是偏苯三甲酸酯和己二酸聚酯。增塑剂的混合物通常用于获得最佳性质。

[0004] 邻苯二甲酸酯增塑剂最近由公共利益小组进行认真的详细调查, 这些小组关心邻苯二甲酸酯的负面环境影响和对处于邻苯二甲酸酯环境中的人类(特别是儿童)的潜在不利健康影响。

[0005] 因此, 需要聚合物树脂的不含邻苯二甲酸酯的增塑剂。进一步需要不含邻苯二甲酸酯的增塑的聚合物, 该聚合物与包含邻苯二甲酸酯增塑剂的聚合物相比具有相同或基本相同的化学、机械、和/或物理性质。

### 发明内容

[0006] 本发明涉及乙酰基化的甘油酯和包括该乙酰基化的甘油酯的组合物。本发明乙酰基化的甘油酯的非限制性有益应用是用作增塑剂。

[0007] 本申请提供包括一种、两种、三种、或更多种增塑剂的组合物。在一种实施方式中, 组合物包括第一增塑剂和第二增塑剂。第一增塑剂包括乙酰基化的甘油酯。第二增塑剂可以是环氧化的脂肪酸酯。

[0008] 在一种实施方式中, 提供了聚合物组合物。聚合物组合物包括聚合物树脂和包含一种、两种、三种、或更多种增塑剂的增塑剂组合物。增塑剂组合物包括乙酰基化的甘油酯。增塑剂组合物可以任选地包含其它增塑剂, 其它增塑剂包括但不限于环氧化的脂肪酸酯。

[0009] 在一种实施方式中, 提供了涂布的导体。涂布的导体包括导体和该导体上的涂层。涂层包括聚合物树脂和包含一种、两种、三种、或更多种增塑剂的增塑剂组合物。增塑剂组合物包括乙酰基化的甘油酯和任选的第二增塑剂。第二增塑剂可以是环氧化的脂肪酸酯。

[0010] 本发明的优点是聚合物树脂的环境安全的增塑剂。

[0011] 本发明的优点是对人类具有低或不具有不利健康危险的不含邻苯二甲酸酯的增塑剂。

[0012] 本发明的优点是不含邻苯二甲酸酯的增塑剂, 其与包含邻苯二甲酸酯的增塑剂的不同聚合物树脂相比提供具有相同或基本相同的性质的聚合物树脂。

[0013] 本发明的优点是不含邻苯二甲酸酯的线材和缆线的涂层。

### 具体实施方式

[0014] 本发明涉及乙酰基化的甘油酯和包括该乙酰基化的甘油酯的组合物。本申请提供的组合物适宜用作聚合物树脂特别是氯乙烯树脂中的增塑剂,特别是对于线材和缆线应用。

[0015] 本申请所有提及的元素周期表是指由 CRC Press, Inc. 于 2003 出版并享有版权的元素周期表。同样,任何提及的族应该为在使用编号族的 IUPAC 系统的这个元素周期表中所反映的族。除非指出,从上下文暗示或现有技术惯例,所有的份和百分比均基于重量,而且所有的测试方法是与本申请的提交日期同步的。针对美国专利实践的目的,任何涉及的专利、专利申请或公开的内容在此全部引入作为参考(或其等价的 US 同族也引入作为参考),特别是关于本领域中的合成技术、产物和加工设计、聚合物、催化剂、定义(不与本申请具体提供的任何定义不一致)和常识的披露。

[0016] 本申请中的数字范围是近似值,因此除非另有所指,否则其可以包括该范围以外的值。数值范围包括以 1 个单位增加的从下限值到上限值的所有数值,条件是在任意较低值与任意较高值之间存在至少 2 个单位的间隔。例如,如果记载组分、物理或其它性质,如分子量、熔体指数等是 100 至 1,000,意味着明确地列举了所有的单个数值,如 100、101、102 等,以及所有的子范围,如 100 至 144、155 至 170、197 至 200 等。对于包含小于 1 的数值或者包含大于 1 的分数(例如 1.1、1.5 等)的范围,适当时将 1 个单位看作 0.0001、0.001、0.01 或 0.1。对于包含小于 10(例如 1 至 5)的个位数的范围,通常将 1 个单位看作 0.1。这些仅仅是具体所意指的内容的示例,并且所列举的最低值与最高值之间的数值的所有可能组合都被认为清楚记载在本申请中。本申请内的数字范围尤其提供了组分在热塑性组合物中的含量和/或涂层、添加剂、和各种其它组分在热塑性组合物中的含量,以及定义这些组分的各种特征和性质。

[0017] 在关于化学化合物使用时,除非明确说明,否则单数包括所有的异构形式,反之亦然(例如,“己烷”单独或共同包括己烷的全部异构体)。可替换地使用术语“化合物”和“络合物”来表示有机化合物、无机化合物和金属有机化合物。术语“原子”表示元素的最小组成,而不管离子状态,即,不管其是否带电或部分带电或键接于另一个原子。术语“无定形”表示缺少如通过差示扫描量热法(DSC)或等价技术所确定的晶体熔点的聚合物。

[0018] 术语“包含”、“包括”、“具有”以及它们的派生词不排除任何另外的组分、步骤或过程的存在,而不管本申请是否特别披露过它们。为消除任何疑问,除非说明,否则所有本申请要求的使用术语“包括”的组合物可以包括任何附加的添加剂、辅料、或化合物(不管是否为聚合的)。相反,除了对于操作性能不必要的那些,术语“基本上由...组成”将任何其它组分、步骤或过程排除在任何以下叙述的范围之外。术语“由...组成”不包括未特别描述或列出的任何组分、步骤或过程。除非说明,否则术语“或”指列出的单独成员或其任何组合。

[0019] “组合物”等术语表示两种或更多种组分的混合物或共混物。

[0020] “共混物”、“聚合物共混物”等术语表示两种或更多种聚合物的共混物,以及聚合物与各种添加剂的共混物。这样的共混物可以是或可以不是溶混的。这样的共混物可以是或可以不是相分离的。这样的共混物可以包含或可以不包含一种或多种微区构造,如由透

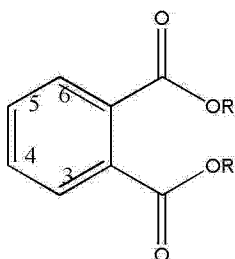
射电子波谱法、光散射、x-射线散射、以及本领域已知的任何其它方法所确定。

[0021] 术语“聚合物”(等术语)是通过使相同或不同类型的单体反应(即,聚合)制备的大分子化合物。“聚合物”包括均聚物和共聚物。

[0022] 在一种实施方式中,本申请公开的组合物不含邻苯二甲酸酯。术语“不含邻苯二甲酸酯的组合物”,如本申请使用,是缺乏邻苯二甲酸酯或以其它方式不含邻苯二甲酸酯的组合物。“邻苯二甲酸酯”是包括以下结构(I)的化合物:

[0023] (I)

[0024]

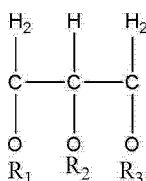


[0025] 其中R和R'可以相同或不同。R和R'各自选自包含1至20个碳原子的取代的-/未取代的-烃基基团。如本申请使用,术语“烃基”和“烃”是指仅包含氢和碳原子的取代基,该取代基包括支化或未支化的、饱和或不饱和的、环状的、多环、稠合的或非环状的物质、及其组合。烃基基团的非限制性实例包括烷基、环烷基、链烯基、二链烯基、环烯基、环二烯基、芳基、芳烷基、烷芳基、和炔基基团。各位置3、4、5、和6可以由氢或其它部分占据。

[0026] 本发明提供包含一种、两种、三种、或更多种增塑剂的组合物。在一种实施方式中,提供组合物(或增塑剂组合物),其包括第一增塑剂和第二增塑剂。第一增塑剂包括乙酰基化的甘油酯。术语“乙酰基化的甘油酯”,如本申请所使用,是指乙酰基化的脂肪酸的甘油酯,其由以下式(II)表示:

[0027] (II)

[0028]



[0029] 其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>各自独立地表示乙酰基或氢原子,并且R<sub>1</sub>-R<sub>3</sub>中的至少一个包括具有4至22个碳原子的脂肪酸部分。在一种实施方式中,R基团的至少一个是乙酰基。在进一步的实施方式中,R基团的至少两个是乙酰基。在一种实施方式中,乙酰基化的甘油酯包含以下中的一种或多种:乙酰基化的脂肪酸的甘油一酯、乙酰基化的脂肪酸的甘油二酯、乙酰基化的脂肪酸的甘油三酯、甘油、醋精(三乙酸甘油酯)、及其任何组合。

[0030] 本发明涉及甘油酯以及制备其的方法。在一种实施方式中,提供了制备乙酰基化的甘油酯的方法。该方法包括形成甘油酯。然后将甘油酯乙酰基化形成乙酰基化的甘油酯。本申请公开的乙酰基化的甘油酯不含邻苯二甲酸酯。

[0031] 该方法包括形成甘油酯。甘油酯的形成经由(i)甘油和脂肪酸之间的酯化反应或(ii)甘油和甘油三酯之间的酯交换反应而进行。“脂肪酸”,如本申请使用,是包括主要含有4至22个碳原子具有末端羧基(COOH)的脂族链的单羧酸。脂肪酸可以是饱和或不饱和的、

支化或未支化的,并且可以包括或可以不包括一个或多个羟基。

[0032] 在一种实施方式中,脂肪酸主要包含 8 至 22 个碳原子。适宜的脂肪酸的非限制性实例包括辛酸 (C8),癸酸 (C10),月桂酸 (C12),肉豆蔻酸 (C14),12-羟基硬脂酸 (C18),棕榈仁油 (C8-C22 脂肪酸和主要的月桂酸和肉豆蔻酸的混合物),椰油 (C8-C22 脂肪酸和主要的月桂酸和肉豆蔻酸的混合物),蓖麻油 (各种脂肪酸的混合物,主要是蓖麻油酸),氢化蓖麻油 (各种脂肪酸的混合物,主要是氢化蓖麻油酸),以及前述的任何组合。

[0033] 甘油酯是乙酰基化的。术语“乙酰基化”或“乙酰基化作用”,如本申请使用,是将乙酰基引入到具有 -OH 基团的化合物的分子中的方法。换言之,乙酰基化作用用  $\text{CH}_3\text{CO}$ - 基团取代 -OH 基团的 H。当脂肪酸组分包括羟基时,乙酰基化作用也可以发生于脂肪酸组分。适宜的乙酰基化试剂的非限制性实例包括乙酸酐和乙酰氯。因此,“乙酰基化的甘油酯”(或“AGE”)是已经经受过乙酰基化反应的甘油酯。AGE 的非限制性实例是 **Rikemal**<sup>®</sup> PL 002, **Rikemal**<sup>®</sup> PL-012 和 **Rikemal**<sup>®</sup> PL-014 (CAS 号 30899-62-8),购自 RikenVitamin; 和 Grindsted **Soft-N-Safe**<sup>®</sup> 乙酰基化的氢化蓖麻油的甘油一酯, (CAS 号 736150-63-3),购自 Danisco。

[0034] 甘油酯的一些、基本上全部、或全部的 OH 基团可以是乙酰基化的。乙酰基的总量为 2.7 至 3.0 摩尔/摩尔甘油,或为 2.9 至 3.0 摩尔/摩尔甘油。乙酰基化作用导致乙酰基化的甘油酯的羟值为 0 至小于 100,或为 0 至小于 15,或为 0 至小于 10,或为 0 至小于 5,或为 0 至小于 2,或为 0。羟值根据 DIN53240 测定。

[0035] 在一种实施方式中,乙酰基化的甘油酯的粘度为约 10mPas 至约 300mPas,或为约 20mPas 至约 200mPas。粘度根据 ASTM D445 (Brookfield, 25° C) 测量。

[0036] 在一种实施方式中,乙酰基化的甘油酯的溶液温度为约 140° C 至约 200° C,或约 150° C 至约 180° C,根据 DIN 53408 测定。

[0037] 在一种实施方式中,乙酰基化的甘油酯的 APHA 颜色为约 0 至约 3000,或为约 0 至约 1000,或为约 0 至约 500。

[0038] 在一种实施方式中,乙酰基化的甘油酯是甘油二乙酸酯单月桂酸酯 (glycerin diacetate monolaurate) (或 GDM)。在一种实施方式中, GDM 包括乙酰基化的月桂酸的甘油一酯、乙酰基化的月桂酸的甘油二酯、乙酰基化的月桂酸的甘油三酯、甘油、醋精 (三乙酸甘油酯)、及其任何组合。甘油二乙酸酯单月桂酸酯的羟值为 0 至小于 100,或为 0 至小于 15,或为 0 至小于 5,或为 0 至 2,或为 0。在一种实施方式中,甘油二乙酸酯单月桂酸酯的粘度为约 10mPas 至约 300mPas,或为约 20mPas 至约 200mPas。粘度根据 ASTM D445 (Brookfield, 25° C) 测量。

[0039] 在一种实施方式中,甘油二乙酸酯单月桂酸酯的溶液温度为约 140° C 至约 200° C,或约 150° C 至约 180° C,根据 DIN 53408 测定。

[0040] 在一种实施方式中,乙酰基化的甘油二乙酸酯单月桂酸酯的 APHA 颜色为约 0 至约 3000,或为约 0 至约 1000,或为约 0 至约 500。

[0041] 乙酰基化的甘油酯可以包括两种或更多种本申请公开的实施方式。

[0042] 乙酰基化的甘油酯 (AGE) 可以包含显著量的不溶性组分。术语“不溶性组分”,如本申请使用,是随时间从 APE 中相分离 (特别是当保持在室温及以下时如此) 的一种或多种化合物。AGE 在室温是液体,而不溶性组分可以作为固相从液相 AGE 中相分离。不溶性组

分使 AGE 变浑浊并沉降到底部。温度越低,形成越多的不溶物。而且,用于制备 AGE 的原料(例如甘油、脂肪酸和甘油三酯)的量对在乙酰基化之后形成的不溶物的量、以及 AGE 的颜色有影响。

[0043] 可以使 AGE 经受纯化方法以降低颜色和减少不溶物的量。“纯化方法”,如本申请使用,是将以下过程中的一种或多种施用于 AGE:过滤过程、离心过程、沉淀过程、用添加剂[例如二氧化硅( $\text{SiO}_2$ ),氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),活性炭,珍珠岩(天然存在的无定形硅酸火山石),硅藻土]及其组合处理。这些过程中的任何过程可以任选地在 $5^\circ\text{C}$ 至 $50^\circ\text{C}$ 的温度进行并且保持在该温度达至少3小时。添加剂可以用于帮助过滤步骤,并且也可以导致所需的 AGE 的颜色较浅。纯化方法全部或部分移除 AGE 中存在的任何不溶性组分并且也可以导致所需的较浅颜色。用添加剂处理 AGE 然后过滤可以在高至 $150^\circ\text{C}$ 的温度进行以导致较浅的颜色,而不必然减少不溶物的量。由于从 AGE 移除固相和/或较浅的颜色,从纯化方法得到的滤液是澄清的且具有低浑浊度或不具有浑浊度。“纯化的 AGE”是已经经受前述纯化方法的至少一种并且表现出以下性质中至少一种的 AGE:与纯化之前的 AGE 相比,具有较浅的颜色,较少的(或没有)不溶性组分,和/或较低的(或不具有)浑浊度。

[0044] 除了第一增塑剂之外,本发明组合物也包括第二增塑剂。在一种实施方式中,第二增塑剂是环氧化的脂肪酸酯(EFA)。术语“环氧化的脂肪酸酯”,如本申请所使用,是具有至少一个包含至少一个环氧基团的脂肪酸部分的化合物。“环氧基团”是三元环醚(也称为环氧乙烷或环氧烷烃),其中氧原子连接于2个已经彼此键接的碳原子的每一个。适宜的环氧化的脂肪酸酯的非限制性实例包括环氧化的动物和植物油,例如天然存在的环氧化的油,环氧化的大豆油(ESO),环氧化的丙二醇二油酸酯,环氧化的玉米油,环氧化的向日葵油,环氧化的棕榈油,环氧化的亚麻子油,环氧化的低芥酸菜子油,环氧化的油菜籽油,环氧化的红花油,环氧化的妥尔油,环氧化的桐油,环氧化的鱼油,环氧化的牛油,环氧化的蓖麻油,环氧化的硬脂酸甲酯,环氧化的硬脂酸丁酯,环氧化的硬脂酸2-乙基己基酯,环氧化的硬脂酸硬脂基酯,3,4-环氧基环己基甲基-3,4-环氧基环己烷羧酸酯,环氧化的大豆油,环氧化的脂肪酸甲酯,前述各物质的环氧化的衍生物,以及前述的任何组合。天然存在的环氧化的油的非限制性实例是 Vernonia 油。

[0045] 第二增塑剂也可以包括环氧化的聚丁二烯,三(环氧基丙基)异氰脲酸酯,双酚 A 二缩水甘油醚,乙烯基环己烯二环氧化物,二环己烯二环氧化物及其任何组合。

[0046] 环氧化的脂肪酸酯可以按多种方式制备。例如,天然油可以用作起始物质。在该情况下,天然油可以皂化形成脂肪酸然后用醇酯化。接着,使低分子量酯环氧化。不饱和酯可以用过酸环氧化。

[0047] 可替换地,脂肪酸的缩水甘油酯可以经表氯醇或有关的化学品制备。再在另一种可替换的实施方式中,可以使甘油三酯与醇酯交换然后用过酸使不饱和脂肪酸酯环氧化。

[0048] 在一种实施方式中,环氧化的脂肪酸酯可以是任何环氧化的脂肪酸 $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ 酯,包括甲酯、乙酯、丙酯、丁酯、和2-乙基己基酯。在进一步的实施方式中,环氧化的脂肪酸酯是脂肪酸甲酯的环氧化物。

[0049] 制备脂肪酸甲酯的环氧化物的非限制性实例以大豆油开始,其中大豆油与甲醇进行了酯交换以制备油中脂肪酸的甲酯。甘油由于不溶性而从反应产物中移除。过乙酸在乙酸乙酯中的溶液用于使脂肪酸上的双键环氧化。过酸保持低于35%过酸和35摄氏度以防

止爆炸。完成之后,乙酸乙酯和产物乙酸经真空汽提移除。

[0050] 在一种实施方式中,环氧化的脂肪酸酯是环氧化的大豆油。

[0051] 在一种实施方式中,组合物(或增塑剂组合物)是 AGE/EFA 混合物。AGE/EFA 混合物可以称为“AGE/EFA 增塑剂”。AGE/EFA 增塑剂可以包括约 1wt% 至约 100wt% 的乙酰基化的甘油酯和约 99wt% 至约 0wt% 的 EFA,或约 30wt% 至约 99wt% 的乙酰基化的甘油酯和约 70wt% 至约 1wt% 的 EFA(基于增塑剂组合物的总重量)。

[0052] “增塑剂组合物”或“增塑剂”是对于其添加到的聚合物树脂(通常为热塑性聚合物)而言降低其模量和拉伸强度、和增加其挠性、伸长率、冲击强度、和撕裂强度的物质。增塑剂也可以降低聚合物树脂的熔点,降低其添加到的聚合物树脂的玻璃化转变温度和增强加工性。

[0053] 增塑剂组合物可以包括一种或多种 AGE 和 / 或一种或多种 EFA。在一种实施方式中,增塑剂组合物包括羟值为 0 至小于 100、或为 0 至小于 15、或为 0 至小于 10、或为 0 至小于 5、或为 0 至小于 2、或为 0 的甘油二乙酸酯单月桂酸酯(GDM)和环氧化的大豆油(ESO)。在进一步的实施方式中,增塑剂组合物的 GDM 的羟值为 0 并且增塑剂组合物也包括 ESO。

[0054] 在一种实施方式中,增塑剂组合物包括 (i)GDM 和 (ii) 环氧化的脂肪酸酯(EFA)的共混物。

[0055] 在一种实施方式中,增塑剂组合物包括乙酰基化的甘油酯、第一 EFA、和第二 EFA。第二 EFA 不同于第一 EFA。在进一步的实施方式中,增塑剂组合物包括乙酰基化的甘油酯、ESO、和环氧化的丙二醇二油酸酯。再在另一种实施方式中,增塑剂组合物包括乙酰基化的甘油酯、ESO、和环氧化的脂肪酸甲酯。

[0056] 尽管本发明的组合物可以不含邻苯二甲酸酯,但是在一种实施方式中,增塑剂组合物也可以包含其它增塑剂,该其它增塑剂包括但不限于邻苯二甲酸酯(例如邻苯二甲酸二异壬基酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、和邻苯二甲酸二-2-乙基己基酯、邻苯二甲酸二辛基酯、邻苯二甲酸二异癸基酯和邻苯二甲酸二异十三烷基酯),偏苯三甲酸酯(例如偏苯三甲酸三辛基酯、偏苯三甲酸三异壬基酯和偏苯三甲酸三异癸基酯),柠檬酸酯,Hexamoll<sup>®</sup> DINCH 1,2-环己烷二羧酸的二异壬基酯(BASF 的产品),苯甲酸酯和己二酸类聚酯。

[0057] 本发明增塑剂组合物可以包括两种或更多种本申请公开的实施方式。

[0058] 包括单独的 AGE 或 AGE 与任何 EFA 和 / 或其它增塑剂的组合的本发明组合物可以用于多种组合物或产品。组合物的适宜的应用的非限制性实例包括化妆品组合物 / 产品、食物组合物 / 产品、和聚合物组合物 / 产品、柔软热塑性聚烯烃、型材(垫圈)、膜等。

[0059] 本发明提供聚合物组合物。在一种实施方式中,提供了聚合物组合物,其包括聚合物树脂和包含一种、两种、三种、或更多种增塑剂的本发明增塑剂组合物。增塑剂组合物可以是单独的任何乙酰基化的甘油酯或其与一种或多种本申请公开的 EFA 的组合。聚合物组合物包含约 1wt% 至约 99wt%、或约 30wt% 至约 90wt%、或约 40wt% 至约 80wt% 的聚合物树脂和约 99wt% 至约 1wt%、或约 70wt% 至约 10wt%、或约 60wt% 至约 20wt% 的增塑剂组合物。重量百分比基于组合物的总重量。

[0060] 适宜的聚合物树脂的非限制性实例包括聚硫醚、聚氨酯、丙烯酸类树脂、表氯醇、腈橡胶、氯磺酸化的聚乙烯、氯化聚乙烯、聚氯丁二烯、苯乙烯丁二烯橡胶、天然橡胶、合成橡胶、EPDM 橡胶、基于丙烯的聚合物、基于乙烯的聚合物、和氯乙烯树脂。术语“基于丙烯的



聚合物”，如本申请使用，是包括大于 50%(majority) 重量百分比的聚合的丙烯单体（基于可共聚单体的总量）、和任选地可以包含至少一种聚合的共聚单体的聚合物。术语“基于乙烯的聚合物”，如本申请使用，是包括大于 50% 重量百分比的聚合的乙烯单体（基于可共聚单体的总重量）、和任选地可以包含至少一种聚合的共聚单体的聚合物。

[0061] 术语“氯乙烯树脂”，如本申请使用，是氯乙烯聚合物例如聚氯乙烯 (PVC)，或氯乙烯共聚物例如氯乙烯 / 乙酸乙烯基酯共聚物、氯乙烯 / 偏二氯乙烯共聚物、氯乙烯 / 乙烯共聚物或通过接枝氯乙烯到乙烯 / 乙酸乙烯基酯共聚物上制备的共聚物。树脂组合物也可以包括上述氯乙烯聚合物或氯乙烯共聚物与其它可溶混或相容聚合物的聚合物共混物，其中所述其它可溶混或相容聚合物包括但不限于氯化聚乙烯、热塑性聚氨酯、烯烃聚合物例如甲基丙烯酸酯聚合物或丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯聚合物 (ABS 树脂)。

[0062] 在一种实施方式中，氯乙烯树脂是聚氯乙烯 (PVC)。

[0063] 在一种实施方式中，聚合物组合物是热塑性组合物。本申请使用的“热塑性组合物”是具有以下性质的聚合物组合物：(1) 具有可伸长超过其原始长度并当释放时缩回基本上其原始长度的能力和 (2) 当暴露于热量时变软，和当冷却至室温时返回基本上其原始状态。

[0064] 在一种实施方式中，聚合物组合物包括聚合物树脂和包含一种或多种乙酰基化的甘油酯的增塑剂、任选的第一 EFA、和任选的第二 EFA。

[0065] 在一种实施方式中，增塑剂组合物的溶液温度为约 140° C 至约 200° C，根据 DIN 53408 测量。申请人已经出乎意料地发现，包括乙酰基化的甘油酯和任选的 EFA 的增塑剂组合物出乎意料地提供具有低粘度和低挥发性的增塑剂，这特别适用于高温线材和缆线应用，并且该增塑剂不会迁移出其添加到的热塑性聚合物外。而且，本发明增塑剂组合物的溶液温度（为 140° C-200° C）类似于常规高分子量增塑剂和一些常规邻苯二甲酸酯增塑剂的溶液温度（通常为约 140° C 至 180° C）。而且，本发明增塑剂组合物的粘度低于常规高分子量增塑剂例如己二酸类聚酯增塑剂的粘度。例如，己二酸类聚酯增塑剂，商业上称为 **Ultramoll<sup>®</sup> IV** 和 **Ultramoll<sup>®</sup> III** 己二酸类聚酯 (Lanxess 的产品)，具有非常高的粘度（在 25° C 为约 6000 至 6500 mPa s）。已知增塑剂的粘度越低，其吸收进 PVC 粉末中的速率越快。因此，与己二酸类聚酯增塑剂、和甚至是具有较低或类似粘度的偏苯三甲酸酯相比，本发明增塑剂组合物可以较快的速率吸收进 PVC。本发明增塑剂组合物表现出低粘度和中分子量的出乎意料的协同性，并且得到不含邻苯二甲酸酯的安全的增塑的 PVC，该 PVC 的物理、化学和机械性质达到和 / 或超过用常规己二酸类聚酯增塑剂或常规基于邻苯二甲酸酯的增塑剂或常规基于偏苯三甲酸酯的增塑剂增塑的 PVC 树脂的这些性质。特别值得注意的是，由本发明组合物在高至 113° C 或 136° C 的温度炉老化 168 小时之后表现的拉伸性质的保持性。

[0066] 与包含常规己二酸类聚酯、邻苯二甲酸酯、和 / 或偏苯三甲酸酯增塑剂的聚合物树脂相比，本发明聚合物组合物表现出相同或较好的挠性和 / 或伸长率。在一种实施方式中，本发明组合物是 PVC 和 GDM/EFA 增塑剂的共混物，并且肖氏硬度为约 A60 至约 A100，或为约 A70 至约 A95。在一种实施方式中，聚合物组合物的肖氏硬度为约 D10 至约 D70，或为约 D20 至约 D60。肖氏硬度根据 ASTM D2240 测量。

[0067] 在一种实施方式中，聚合物组合物是 PVC 和 GDM/EFA 增塑剂的共混物并且玻璃化

转变温度 (“T<sub>g</sub>”) 为约 10° C 至约 60° C, 或为约 20° C 至约 50° C。

[0068] 在一种实施方式中, 聚合物组合物包括 PVC 和包含 AGE 和 EFA 的增塑剂组合物的共混物。将聚合物组合物模塑成试验样片。试验样片在 113° C 热老化 168 小时之后的拉伸强度保持率大于约 70%, 在从 30 密耳厚试验样片切割的狗骨头 (dogbones) 上根据 ASTM D638 测得。

[0069] 在一种实施方式中, 聚合物组合物包括 PVC 和包含 AGE 和 EFA 的增塑剂组合物的共混物。将聚合物组合物模塑成试验样片。试验样片在 136° C 热老化 168 小时之后的拉伸强度保持率大于约 70%, 在从 30 密耳厚试验样片切割的狗骨头上根据 ASTM D638 测得。

[0070] 在一种实施方式中, 聚合物组合物包括 PVC 和包含 AGE 和 EFA 的增塑剂组合物的共混物。将聚合物组合物模塑成试验样片。试验样片在 113° C 热老化 168 小时之后的拉伸伸长率保持率大于约 30%, 在从 30 密耳厚试验样片切割的狗骨头上根据 ASTM D638 测得。

[0071] 在一种实施方式中, 聚合物组合物包括 PVC 和包含 AGE 和 EFA 的增塑剂组合物的共混物。将聚合物组合物模塑成试验样片。试验样片在 136° C 热老化 168 小时之后的拉伸伸长率保持率大于约 30%, 在从 30 密耳厚试验样片切割的狗骨头上根据 ASTM D638 测得。

[0072] 根据 ASTM D-638 测量从压塑试验样片上切割的以下样本的拉伸强度和拉伸伸长率 (i) 未老化的和 (ii) 热老化的样本。

[0073] 前述聚合物组合物中的任一种可以包括一种或多种下述添加剂: 填料、抗氧化剂、阻燃剂 (三氧化锑、氧化钼和水合氧化铝)、热稳定剂、防滴剂、着色剂、润滑剂、低分子量聚乙烯、受阻胺光稳定剂 (具有至少一个仲胺或叔胺基团) (“HALS”), UV 光吸收剂 (例如邻-羟基苯基三嗪)、固化剂、促进剂和延缓剂、加工助剂、偶联剂、防静电剂、成核剂、增滑剂、粘度调节剂、增粘剂、抗粘连剂、表面活性剂、增量油、除酸剂、金属钝化剂、及其任何组合。

[0074] 在一种实施方式中, 聚合物组合物包括填料。适宜的填料的非限制性实例包括碳酸钙、煅烧粘土、白垩、漂白土、硅酸镁、硫酸钡、硫酸钙、硫酸锶、二氧化钛、氧化镁、氢氧化镁、氢氧化钙、亲水热解二氧化硅、疏水 (表面处理的) 热解二氧化硅、以及前述的任何组合。煅烧粘土的非限制性实例是 Satintone<sup>®</sup> SP-33 和 Polyfil<sup>®</sup> 70。

[0075] 在一种实施方式中, 聚合物组合物包括抗氧化剂。适宜的抗氧化剂的非限制性实例包括受阻酚, 如四 [亚甲基 (3, 5-二叔丁基-4-羟基氢化-肉桂酸酯)] 甲烷; 二 [(β-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基)-甲基羧基乙基)] 硫醚、4, 4'-硫代双 (2-甲基-6-叔丁基苯酚)、4, 4'-硫代双 (2-叔丁基-5-甲基苯酚)、2, 2'-硫代双 (4-甲基-6-叔丁基苯酚)、和硫基二亚乙基双 (3, 5-二叔丁基-4-羟基) 氢化肉桂酸酯; 亚磷酸酯和亚膦酸酯, 如亚磷酸三 (2, 4-二叔丁基苄基) 酯和二叔丁基苄基-亚膦酸酯; 硫代化合物, 如硫代二丙酸二月桂基酯、硫代二丙酸二肉豆蔻基酯、和硫代二丙酸二硬脂基酯; 各种硅氧烷; 聚合的 2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢喹啉、n, n'-二 (1, 4-二甲基戊基-对苯二胺)、烷基化的二苯胺、4, 4'-二 (α, α-二甲基苄基) 二苯胺、二苄基-对苯二胺、混合的二芳基-对苯二胺、和其它受阻胺抗降解剂或稳定剂。适宜的抗氧化剂的非限制性实例包括 Topanol<sup>®</sup> CA、Vanox<sup>®</sup> 1320、Irganox<sup>®</sup> 1010、Irganox<sup>®</sup> 245 和 Irganox<sup>®</sup> 1076。抗氧化剂可以添加到本发明的增塑剂组合物中。抗氧化剂的使用量可以为 0.01wt% 至 5wt%, 基于聚合物组合物的重量。

[0076] 在一种实施方式中,聚合物组合物包括热稳定剂。适宜的热稳定剂的非限制性实例包括无铅的混合的金属热稳定剂,铅稳定剂,有机热稳定剂,环氧化物,单羧酸的盐,酚类抗氧化剂,有机亚磷酸酯/盐,水滑石,沸石,高氯酸盐(酯)和/或 $\beta$ 二酮。适宜的 $\beta$ 二酮的非限制性实例是二苯甲酰甲烷、棕榈酰苯甲酰甲烷、硬脂酰苯甲酰甲烷及其混合物。适宜的二苯甲酰甲烷的非限制性实例是Rhodiastab<sup>®</sup> 83。棕榈酰苯甲酰甲烷和硬脂酰苯甲酰甲烷的适宜混合物的非限制性实例是Rhodiastab<sup>®</sup> 50。适宜的无铅的混合金属热稳定剂的非限制性实例包括Mark<sup>®</sup> 6797、Mark<sup>®</sup> 6776ACM、Mark<sup>®</sup> 6777ACM、Therm-Chek<sup>®</sup> RC215P、Therm-Chek<sup>®</sup> 7208、Naftosafe<sup>®</sup> EH-314、Baeropan<sup>®</sup> MC90400KA、Baeropan<sup>®</sup> MC 90400KA/1、Baeropan<sup>®</sup> MC8553KA-ST 3-US、Baeropan<sup>®</sup> MC 9238KA-US、Baeropan<sup>®</sup> MC 90249KA、和Baeropan<sup>®</sup> MC 9754KA。热稳定剂可以添加到本发明的增塑剂组合物中。热稳定剂的使用量可以为0.1至10wt%,基于聚合物组合物的重量。

[0077] 在一种实施方式中,聚合物组合物包括润滑剂。适宜的润滑剂的非限制性实例包括硬脂酸、硬脂酸的金属盐、石蜡、和聚乙二醇。润滑剂可以单独或组合使用。润滑剂也可以与热稳定剂组合。

[0078] 在一种实施方式中,聚合物组合物包括加工助剂。适宜的加工助剂的非限制性实例包括羧酸的金属盐,如硬脂酸锌或硬脂酸钙;脂肪酸,如硬脂酸、油酸、或芥酸;脂肪酰胺,如硬脂酰胺、油酰胺、芥酸酰胺、或N,N'-亚乙基双硬脂酰胺;聚乙烯蜡;氧化的聚乙烯蜡;环氧乙烷的聚合物;环氧乙烷与环氧丙烷的共聚物;植物蜡;石油蜡;非离子型表面活性剂;和聚硅氧烷。加工助剂的使用量可以为0.05wt%至5wt%,基于聚合物组合物的重量。

[0079] 聚合物组合物通常根据PVC混配领域技术人员已知的常规干燥共混或湿润共混方法制备。由共混法获得的混合物可以进一步使用混合机例如Banbury间歇混合机、Farrel连续混合机、或单螺杆或双螺杆挤出机混配。

[0080] 在一种实施方式中,本发明聚合物组合物通过将本发明的增塑剂吸收进PVC粉末以制备干燥共混物制备。任何适宜的方法/设备可以用于制备干燥共混物,这包括但不限于Henschel混合机或螺带式共混机。聚合物组合物可以包含除PVC和增塑剂之外的其它添加剂。干燥共混物然后可以进一步混配(例如经熔融挤出)和形成所需形状(膜、粒料等)。

[0081] 本发明聚合物组合物可以包括两种或更多种本申请公开的实施方式。

[0082] 使用最佳稳定剂和抗氧化剂包,本发明的聚合物组合物适用于需要在升高的温度可经受长期干燥或湿润绝缘体耐受性测试的应用,和其中温度高至136°C(在空气中或同时浸没在油中)的其它苛求应用。

[0083] 由本发明聚合物组合物表现出的挠性、低增塑剂挥发性、低迁移、低粘度和/或高溶液温度的出乎意料性质使得该组合物非常适用于线材和缆线涂层应用,特别是高温线材/缆线应用。因此,本发明提供涂布的导体。“导体”是用于在任何电压(DC、AC、或瞬态)转移能量的具有伸长形状的元素(线材、缆线、纤维)。导体通常是至少一个金属线材或至少一个金属缆线(例如铝或铜)但是可以包括光学纤维。

[0084] 在一种实施方式中,提供了涂布的导体,其包括导体和导体上的涂层。涂层包括本发明的聚合物组合物,其中本发明的聚合物组合物包括聚合物树脂和包含一种、两种、三

种、或更多种增塑剂的本发明增塑剂组合物。涂层的聚合物树脂可以是本申请公开的任何聚合物树脂。增塑剂组合物可以是任何增塑剂组合物,该增塑剂组合物包括单独的一种或多种乙酰基化的甘油酯或其与一种或多种 EPA 的共混物和 / 或其与一种或多种其它增塑剂的共混物,如本申请公开的。

[0085] “金属导体”,如本申请使用,是至少一个金属线材和 / 或至少一个金属缆线。涂布的金属导体可以是软质的、半硬质的、或硬质的。涂层(也称为“护套”或“外皮”或“绝缘层”)是在金属导体上或在导体周围的另一个聚合物层上。涂层包括本发明组合物。组合物可以是本申请公开的任何组合物。如本申请使用,“在……上”包括涂层和金属导体之间的直接接触或间接接触。“直接接触”是一种构造,通过该构造涂层直接接触金属导体,其中在涂层和金属导体之间没有插入层和 / 或没有插入材料。“间接接触”是一种构造,通过该构造插入层和 / 或插入结构和 / 或插入材料位于金属导体和涂层之间。涂层可以整个或部分覆盖或以其它方式围绕或包住金属导体。涂层可以是围绕金属导体的唯一部件。可替换地,涂层可以是包住金属导体的多层护套或外皮的一个层。

[0086] 在一种实施方式中,聚合物树脂是氯乙烯树脂例如以上讨论的 PVC。PVC 与增塑剂组合物共混形成涂层。涂层可以包括另外的组分。在一种实施方式中,涂层包括约 1wt% 至约 99wt%、或约 20wt% 至约 80wt%、或约 30wt% 至约 70wt% 的 PVC 和 99wt% 至约 1wt%、或约 80wt% 至约 20wt%、或约 70wt% 至约 30wt% 的增塑剂组合物。在进一步的实施方式中,涂层包含约 30wt% 至约 90wt% 的 PVC 和约 70wt% 至约 10wt% 的增塑剂组合物。

[0087] 增塑剂组合物可以是任何本申请公开的增塑剂组合物。在一种实施方式中,涂层中存在的乙酰基化的甘油酯的羟值为 0 至小于 100,或为 0 至小于 15,或为 0 至小于 10,或为 0 至小于 5,或为 0 至小于 2,或为 0。

[0088] 涂层可以具有任何以上针对本发明组合物所讨论的性质。在一种实施方式中,涂布的导体根据 UL-1581 测定可以通过热测试。在另一种实施方式中,涂层中的增塑剂组合物的溶液温度为约 140° C 至约 170° C。在另一种实施方式中,涂层的肖氏硬度为约 A60 至约 A100,根据 ASTM D 2240 测定。在另一种实施方式中,涂层的肖氏硬度为约 D10 至约 D70,根据 ASTM D 2240 测定。在一种实施方式中,涂层包括约 30wt% 至约 90wt% 的聚氯乙烯和约 70wt% 至约 10wt% 的乙酰基化的甘油酯或乙酰基化的甘油酯和 EFA 的混合物。

[0089] 适宜的涂布的金属导体的非限制性实例包括挠性配线例如消费电子品的挠性配线,电力电缆,手机和 / 或计算机的充电器电线,计算机数据线,电源线,电器配线材料,建筑线材,汽车线材,和消费电子产品零件线。

[0090] 本发明的涂布的导体可以包括两种或更多种本申请公开的实施方式。

[0091] 涂布的导体,例如具有包含本申请公开的组合物的护套的涂布线材或涂布缆线(具有任选的绝缘层)可以使用各种类型的挤出机制备,例如,单螺杆或双螺杆类型。常规挤出机的描述见于美国专利 4,857,600。共挤出和挤出机的实例可见于美国专利 5,575,965。典型的挤出机在其上游末端具有料斗并在其下游末端具有模头。料斗进料到包含螺杆的机筒内。在下游末端,在螺杆末端和模头之间,存在过滤网板和分流板(breaker plate)。认为挤出机的螺杆部分划分为三个部分(即,进料部分、压制部分、和计量部分),和两个区(后加热区和前加热区),所述部分和区从上游至下游运转。在可替换的实施方式中,可以沿上游至下游存在多个(多于两个)加热区。如果挤出机的机筒多于一个,那么机

筒为串联连接。各个机筒的长径比为约 15:1 至约 30:1。

[0092] 本发明的线材和缆线构造（即，涂布的金属导体）通过将本发明组合物挤出到导体上或挤出到绝缘导体的捆束上形成围绕绝缘导体的涂层（或护套）制备。护套或绝缘层的厚度取决于所需最终用途应用的要求。护套或绝缘层的典型厚度为约 0.010 英寸至约 0.200 英寸，或为约 0.015 英寸至约 0.050 英寸。本发明组合物可以从之前制备的组合物挤出形成护套。通常本发明组合物呈易于进料到挤出机中的粒料形式。线材和缆线护套或绝缘层可以直接从混配挤出机中挤出，而无需经由制粒本发明组合物的单独步骤。该一步混配 / 挤出法将消除组合物的一个热历史步骤。

[0093] 尼龙层也可以挤出到绝缘层上，例如以常规 THHN、THWN 和 THWN-2 构造。

[0094] 乙酰基化的甘油酯和它们与 EFA 的混合物也可以本身单独（或与其它物质共混或混合）使用以制备多种用于其它应用的组合物，其它应用例如化妆品、食品工业、聚合物改性、软质热塑性聚烯烃、型材（垫圈）、膜等。

[0095] 以下提供了本发明实施方式的非限制性实例。

[0096] 在一种实施方式 E1 中，提供组合物，其包含：乙酰基化的甘油酯；和环氧化的脂肪酸酯。E2. E1 的组合物，其中乙酰基化的甘油酯的羟值为 0 至小于 5。E3. E1-E2 中任一项的组合物，其中乙酰基化的甘油酯是甘油二乙酸酯单月桂酸酯。E4. E1-E3 中任一项的组合物，其中所述环氧化的脂肪酸酯选自环氧化的大豆油、环氧化的丙二醇二油酸酯、环氧化的棕榈油、环氧化的亚麻籽油、环氧化的脂肪酸甲酯、前述各物质的环氧化的衍生物、及其组合。E5. E1-E4 中任一项的组合物，其包含约 30wt% 至约 99wt% 的甘油二乙酸酯单月桂酸酯和约 1wt% 至约 70wt% 的环氧化的脂肪酸酯。E6.

[0097] E1-E5 中任一项的组合物，其包含羟值为 0 至小于 5 的甘油二乙酸酯单月桂酸酯；和环氧化的大豆油。E7. E1-E6 中任一项的组合物，其包含第二环氧化的脂肪酸酯。

[0098] 在一种实施方式 E8 中，提供了聚合物组合物，其包含：聚合物树脂；和包含乙酰基化的甘油酯和任选的环氧化的脂肪酸酯的增塑剂组合物。E9.

[0099] E8 的聚合物组合物，其包含 E1-E7 中任一项的增塑剂组合物。E10.

[0100] E8-E9 中任一项的聚合物组合物，其中聚合物树脂包括氯乙烯树脂。E11.

[0101] E8-E10 中任一项的聚合物组合物，其中聚合物组合物是在 113° C 热老化 168 小时之后的拉伸伸长率保持率大于 30% 的试验样片。E12. E8-E10 中任一项的聚合物组合物，其体积电阻率为约  $1.0E+10$  至约  $1.0E+17$ 。

[0102] 在一种实施方式 E13 中，提供了涂布的导体，其包括：导体；和导体上的涂层，所述涂层包括聚合物树脂和包含乙酰基化的甘油酯和任选的环氧化的脂肪酸酯的增塑剂组合物。E14. E13 的涂布的导体，其中所述涂层包括 E1-E12 中任一项的组合物。E15. E13-E14 中任一项的涂布的导体，其中涂层根据 UL-1581 测定通过热测试。

[0103] 测试方法

[0104] 酸值（或“酸值”）是化合物中存在的游离酸的含量的量度。酸值是中和存在于 1 克物质中的游离酸（脂肪酸和 / 或其它酸例如乙酸）所需的氢氧化钾的毫克数。酸值根据德国标准 DIN 53402 测定 (mg KOH/g)。

[0105] APHA 颜色使用以下测量：购自 HunterLab 的 ColorQuest XE 色度计或等价物；20-mm 透射槽；HunterLab Universal 软件，版本 4.10 或等价物；购自 HunterLab 的 Black

and White 颜色参照瓷片 (reference tiles) 或等价物;去离子 (DI) 水的测得 APHA 颜色值为 0。

[0106] 在 25° C 的密度根据德国标准 DIN 51757 测定 (g/cm<sup>3</sup>)。

[0107] 动态储能模量 (G') 和玻璃化转变温度 (T<sub>g</sub>) 通过动态力学分析 (DMA) 使用具有 DMA 固定设备的 TA Instrument AR1000N 流变仪测定。样本的形式为矩形固体和以拉伸模式测试。温度以 5° C/min 的速率从 -100° C 变化至 +160° C, 测试频率保持在 6.283rad/s (1Hz)。样品的储能模量和耗损模量以及 tan δ 作为温度的函数测量。玻璃化转变温度 (T<sub>g</sub>) 从峰值 tan δ 测量值确定。在 -20° C 的动态储能模量 (G') 用作低温挠性的量度。粘弹性材料的储能模量和耗损模量是储存的能量 (代表弹性部分) 和作为热耗损的能量 (代表粘性部分) 的量度。

[0108] 羟值 (或羟值) 是对乙酰基化程度的指示并且是聚合物中存在的羟基数目的量度。羟值是中和一克聚合物中的羟基所需氢氧化钾的毫克数。羟值根据德国标准 DIN 53240 测定 (mg KOH/g)。

[0109] 增塑剂在聚合物组合物中的相容性通过视觉检查在升高的温度 (例如, 113° C 或 136° C) 老化限定长度的时间 (例如, 7 天) 的模塑或挤出的样本评价。挤出的样本的形式可以为线材 (即, 挤出在导体上的绝缘层)。在 113° C 或 136° C 达 7 天之后表面上流出物 (压出物) 的量定级为“无”、“轻微”、“中等”、或“重”。

[0110] 肖氏硬度根据 ASTM D 2240 测定。

[0111] 溶液温度是观察到增塑剂和 PVC 树脂的非均匀混合物转变为单一相的温度。溶液温度根据德国标准 DIN 53408 通过将 1 克 PVC 浸没在 20 克增塑剂中并逐步增加温度直至显微镜下观察发现 PVC 完全溶解来测定 (° C)。

[0112] 5% 质量损失的温度 (° C) 使用 TG/DTA. 220 测定。将增塑剂样本以 10K/min 的速率在惰性气体吹扫下从室温加热至 600° C, 而表现出的质量损失和热效应以温谱图记录。5% 质量损失的温度越高, 挥发性越低。

[0113] 在未老化的样本、在 113° C 或在 136° C 老化 168 小时的样本上的拉伸强度 (TS)、拉伸强度保持率 (TSR)、拉伸伸长率 (TE)、和拉伸伸长率保持率 (TER) (以 2 英寸 /min) 根据 ASTM D638 和 UL 1581/2556 在从模塑试验样片切割的狗骨头上或从涂布导体 (挤出的线材) 上取出的管状绝缘层上测定。

[0114] 术语“UL 1581”是电线、电缆、和挠性塞绳的保险业实验室参考标准。UL 1581 包含以下的具体细节: 导体, 绝缘材料, 护套和其它覆盖物, 和样品制备、样品选择和调节的方法, 和线材和缆线标准中需要的测量和计算。

[0115] 粘度根据标准 ASTM D445 使用 Brookfield- 粘度计在 25° C 和 / 或 40° C 测定。

[0116] 在 23° C 的体积电阻率 (Vol Res) (Ohm-cm) 使用 500 伏直流根据 ASTM D257 测量。3.5 英寸直径的样本从 40 密耳厚模塑试验样片切割和使用连接于 Hewlett Packard 4329A 高电阻表的 Hewlett Packard 16008A 电阻率池测试。

[0117] 水含量根据德国标准 DIN 51777 测定 (%)。

[0118] 作为实例但并非限制性的, 提供本发明的实例。

[0119] 实施例

[0120] 实施例 1 : 制备甘油二乙酸酯单月桂酸酯 (GDM)

[0121] 将 41.4g(0.45mol) 甘油、90.1g(0.45mol) 月桂酸和 0.33g 催化剂辛酸锡 (II) 添加到 1L 单口玻璃烧瓶中。将烧瓶固定在旋转蒸发仪上。在加热至 160° C 之后,用氮气冲刷烧瓶然后排出气体 (3-5 次)。将压力调节至约 10-20 毫巴,经由水的蒸馏监测反应。在 4 小时之后通过冷却至室温停止反应。

[0122] 添加 101.07g(0.99mol) 乙酸酐并将烧瓶加热至 100° C(在常压下)。在 3 小时之后,将温度升高至 120° C 并保持 1 小时。再次逐步 (30min,10° C,常压) 升高温度至 150° C,蒸馏出剩余的乙酸和乙酸酐。

[0123] 产物,即甘油二乙酸酯单月桂酸酯,是浅黄色液体。收率:99%(基于甘油计算)。其性质如下:

[0124] OH 值:0mg KOH/g(DIN 53240)

[0125] 酸值:4.5mg KOH/g(DIN 53402)

[0126] 分子量:358.4

[0127] 密度,25° C(g/cm<sup>3</sup>):0.994

[0128] 5% 质量损失的温度 (° C):173

[0129] 水含量 (%):0.01

[0130] 实施例 1A:制备甘油二乙酸酯单月桂酸酯 (GDM)

[0131] 将 41.4g(0.45mol) 甘油、90.1g(0.45mol) 月桂酸和 0.33g 催化剂辛酸锡 (II) 添加到 1L 单口玻璃烧瓶中。将烧瓶固定在旋转蒸发仪上。在加热至 160° C 之后,用氮气冲刷烧瓶然后排出气体 (3-5 次)。将压力调节至约 10-20 毫巴,经由水的蒸馏监测反应。在 4 小时之后通过冷却至室温停止反应。

[0132] 添加 101.07g(0.99mol) 乙酸酐并将烧瓶加热至 100° C(在常压下)。在 3 小时之后,将温度升高至 120° C 并保持 1 小时。再次逐步 (30min,10° C,常压) 升高温度至 150° C,蒸馏出剩余的乙酸和乙酸酐。

[0133] 产物,即甘油二乙酸酯单月桂酸酯,是浅黄色液体。收率:99%(基于甘油计算)。其性质如下:

[0134] OH 值:0mg KOH/g(DIN 53240)

[0135] 酸值:2mg KOH/g(DIN 53402)

[0136] 分子量:358.4

[0137] 密度,25° C(g/cm<sup>3</sup>):0.994

[0138] 5% 质量损失的温度 (° C):175

[0139] 水含量 (%):0.04

[0140] 甘油二乙酸酯单月桂酸酯在 PVC 中的溶液温度根据德国标准 DIN 53408 确定,并与其它增塑剂的溶液温度比较 (参见表 1)。粘度使用 Brookfield- 粘度计 (25° C) 根据 ASTM D445 测定,并与其它增塑剂 Eastman Plasticizers Selector Chart, Publication L-174L, USA (2002 年 6 月) 上的文献数据比较。考察的其它增塑剂包括 Grindsted<sup>®</sup> Soft-N-Safe, 邻苯二甲酸二异癸基酯 (DIDP), 邻苯二甲酸二辛基酯 (DOP), 购自 Lanxess Leverkusen Germany 的 Ultramoll<sup>®</sup> IV 和 Ultramoll<sup>®</sup> III 聚 (1,3-丁二醇己二酸酯)。通常认为需要较高的溶液温度以确保在热老化之后性质的长期保持,条件是它们不超过 200° C。在本文中,与 DIDP 和 DOP 相比,甘油二乙酸酯单月桂酸酯表现出较高的溶液温度。甘油二

乙酸酯单月桂酸酯与 Ultramol1 产品和 Grindsted<sup>®</sup> Soft-N-Safe 的溶液温度相似。甘油二乙酸酯单月桂酸酯的粘度甚至低于邻苯二甲酸酯增塑剂和 Grindsted<sup>®</sup> Soft-N-Safe 的粘度。通常认为较低的粘度是制备形式为干燥共混物和 / 或粒料的组合物、以及制造线材和缆线构造所必需的,因为这导致较快的浸润和改善的加工性。

[0141] 表 1

[0142]

增塑剂	实施例 1:甘油二乙酸酯单月桂酸酯	实施例 1A:甘油二乙酸酯单月桂酸酯	Grindsted <sup>®</sup> Soft-N-Safe (S-N-S)	DIDP	DOP	Ultramol <sup>®</sup> IV	Ultramol <sup>®</sup> III
溶液温度 [°C](DIN 53 408)	165	158	151	141	126	167	179
在 25°C 的粘度 [mPa s], ASTM D445	23	25	100	79	56	不可测得	不可测得

[0143] 实施例 2-3 和对比样品 1-5

[0144] 制备包含聚氯乙烯 (PVC) 与各种增塑剂和添加剂的共混物的热塑性组合物。评价的主增塑剂是甘油二乙酸酯单月桂酸酯,邻苯二甲酸二异癸基酯 (DIDP ;TCI Japan 的产品),邻苯二甲酸二辛基酯 (DOP ;TCI America 的产品),偏苯三甲酸三异壬基酯 (TINTM,购自 Sigma-Aldrich),和 Vikoflex<sup>®</sup> 7010 (环氧化的脂肪酸甲酯,e-FAME)。热塑性组合物包含 63.9wt% 的 PVC (OxyVinyls<sup>®</sup> 240F),23.8wt% 的主增塑剂,6.4wt% 的碳酸钙 (Hubercarb<sup>®</sup> Q1T);3.5wt% 的环氧化的大豆油 (PLAS-CHEK<sup>®</sup> 775 作为辅助增塑剂),2.1wt% 的 Dabco<sup>®</sup> T-12 二月桂酸二丁基锡 (仅实施例 2 和对比例 1-3),2.1wt% 的 Mark<sup>®</sup> 6797 (仅实施例 3 和对比例 4-5),和 0.3wt% 的 Irganox<sup>®</sup> 1076。

[0145] 以下过程用于制备共混物:

[0146] - 称重单独的组分,并使用抹刀在容器中混合全部组分

[0147] - 使用具有常规转子的 "40cm<sup>3</sup>" Brabender 混合钵从而以 40rpm 设定值制备各制剂的批料

[0148] - 不用氮气吹扫混合钵

[0149] - 添加 PVC 和其它成分的混合物,在 175° C 混合 5 分钟

[0150] 将从混合钵取出的共混物组合物在 175° C 压塑 5 分钟。从 30 密尔厚模塑试验样片切割样本用于测试除体积电阻率以外的所有性质。体积电阻率从 40 密尔厚模塑试验样片切割下的样本上测试。在新鲜的 (即,未老化的) 样本上、和在处于 113° C 或 136° C 老化 168 小时的样本上以 2 英寸 /min 的速率测量拉伸强度和伸长率。动态力学分析以 5° C/min 的速率在约 -100° C 至 +160° C 的范围内进行,并测定玻璃化转变温度 (T<sub>g</sub>)。数据如表 2 所示。

[0151] 表 2. 实施例 2-3 和对比样品 1-5 的性质



[0152]

主增塑剂	肖氏硬度	Tg (°C)	拉伸强度(未老化的)-psi	在 113°C 老化之后的拉伸强度保持率 (%)	在 136°C 老化之后的拉伸强度保持率 (%)	拉伸伸长率(未老化的)-%	在 113°C 老化之后的拉伸伸长率保持率 (%)	在 136°C 老化之后的拉伸伸长率保持率 (%)	在 23°C 的体积电阻率 (Ohm·cm)
实施例 2: 实施例 1 的甘油二乙酸酯单月桂酸酯	83.7	32.5	2859	163	197	268	34	4	
实施例 3: 实施例 1 的甘油二乙酸酯单月桂酸酯	86.9 +0.5	24.3	3312 + 68	115 + 11	156 + 8	324 + 8	75 + 17	28 + 5	1.14E+11
对比样品 1: DIDP	90.0	38.6	3177	106	203	234	69	4	
对比样品 2: DOP	85.6	28.3	2993	191	217	254	11	4	
对比样品 3: e-FAME	81.5	15.2	2607	217	242	249	8	6	
对比样品 4: DIDP	91.1 ± 0.3	28.1	2947 ± 288	114 ± 30	171 ± 16	243 ± 32	97 ± 43	18 ± 16	7.54E+12
对比样品 5: TINTM	91.3 ± 0.4	30.6	2732 + 319	110 + 3	107 + 13	229 + 38	111 + 7	91 + 17	7.04E+12

[0153] 实施例 2 的组合物表现出的性质在使用对比样品 1、2 和 3 获得的所需范围内。实施例 3 的组合物表现出与使用 DIDP (对比样品 4) 所获得的那些性质相当的性质。

[0154] 实施例 4-5 和对比样品 6-7

[0155] 以下过程用于制备实施例 4-5 和对比样品 (CS) 6-7 的热塑性组合物。聚氯乙烯 (PVC)、添加剂和不同增塑剂 (或增塑剂混合物) 的共混物在实施例 4 至 5 和对比样品 6 至 7 中制备。热塑性组合物包含 60.3wt% 的 PVC (OxyVinyls<sup>®</sup> 240F), 30.0wt% 的增塑剂或增塑剂混合物, 6.4wt% 的煅烧粘土 (Satintone<sup>®</sup> SP-33); 3.0wt% 的钙-锌混合的金属热稳定剂 (B Baeropan<sup>®</sup> MC90249KA), 和 0.3wt% 的抗氧化剂 (Irganox<sup>®</sup> 1076)。评价的增塑剂

是：(a) 实施例 1A 的 GDM；(b) 包括 50wt% 的实施例 1A 的 GDM 和 50wt% 的 PLAS-CHEK<sup>®</sup> 775ES0 的混合物；(c) 偏苯三甲酸三辛基酯 (TOTM；Sigma-Aldrich 的产品) 和 (d) 邻苯二甲酸二异癸基酯 (DIDP；Univar 的产品)。以下过程用于制备共混物：

[0156] - 预加热 TOTM、DIDP、GDM、和环氧化大豆油至 60° C 至少 60 分钟，摇动和制备 50/50wt%GDM/ESO 混合物（增塑剂组合物）

[0157] - 通过使用抹刀在容器中混合所有成分（除了增塑剂和粘土）制备“固体混合物”

[0158] - 如下通过将增塑剂浸入到 PVC 粉末制备‘干燥共混物’

[0159] - 使用具有  $\sigma$  刀片的“40cm<sup>3</sup>”Brabender 混合钵在 90° C 在 40rpm 设定值制备各制剂的批料

[0160] - 不用氮气吹扫混合钵

[0161] - 在 2min 加热升温之后，添加“固体混合物”并混合 30 秒

[0162] - 添加增塑剂并混合 6 分钟，并且也观察增塑剂吸收完成（即，粉末的物理外观由“湿润”变为“干燥”）需要耗时多久

[0163] - 添加填料（粘土）并混合 60 秒

[0164] - 停止和取出“干燥共混物”

[0165] - 然后使用以下过程熔融混合‘干燥共混物’：

[0166] (a) 在具有凸轮转子的“40cm<sup>3</sup>”Brabender 混合钵中在 40rpm 设定值混合

[0167] (b) 不用氮气吹扫混合钵

[0168] (c) 添加‘干燥共混物’，并在 180° C 混合 2 分钟

[0169] 将共混物组合物从混合钵中取出并在 180° C 压塑 5 分钟。从 30 密尔厚模塑试验样片切割下样本，用于测试除体积电阻率和肖氏硬度以外的所有性质。体积电阻率在从 40 密尔厚模塑试验样片切割下的样本上测量。肖氏 A 和肖氏 D 在 250 密尔厚的模塑样本上测量。数据由以下表 3 提供。

[0170] 实施例 4 和 5 的组合物表现的性质类似于或优于使用对比样品 (CS) 6 和 7 获得的那些性质。特别地，实施例 5 的组合物在 136° C 热老化 7 天之后表现出较好的拉伸伸长率的保持率，这与使用 TOTM（对比样品 7）获得的性质相当，并且具有期望的低硬度和吸收增塑剂的快速时间。

[0171] 表 3

[0172]

增塑剂+ 混合物	完全吸 收增塑 剂的时间 (min)	硬度 (肖氏 D)	硬度 (肖氏A)	TS (未 老化 的)-psi	TSR (%), 在 113°C 老化之 后	TSR (%), 在 136°C 老化之 后	TE (未老 化的) -%	TER (%), 在 113°C 老化之 后	TER (%), 在 136°C 老化 之后	保持的 重量 (%), 在 136°C 7 天之后	压出 物 136°C	在 23°C 的 Vol Res (Ohm cm)
实施例 4: 实施 例 1A 的 GDM (100)	2.75	27.1 ±0.2	84.1 ± 0.4	2825 ± 215	162 ± 16	248 ±24	293 ± 25	87 ±12	1 ±0	76.5	无	3.97E+14
实施例 5: 实施 例 1A 的 GDM (50) ESO (50)	2.75	30.0 +0.6	84.9 + 0.8	3225 + 248	146 + 23	146 ±17	279 + 33	102 + 15	84 + 13	87.9	些微	1.57E+15
CS 6 DIDP (100)	3.25	32.6 ±0.6	88.6 + 0.7	3230 + 44	125 +7	216 ±21	291 + 14	77 +3	1 +30	75.8	无	1.19E+16
CS 7 TOTM (100)	5.25	34.4 ±0.8	90.1 + 0.8	3481 + 150	102 +3	112 +8	301 + 12	99 +6	92 +6	97.5	无	8.65E+15

[0173] ESO= 环氧化的大豆油

[0174] 压出物 136° C= 在 136° C 7 天之后表面上的挤出物 (压出物)

[0175] 肖氏 (A)= 肖氏 A 硬度 ASTM D2240

[0176] TE= 拉伸伸长率, ASTM D638

[0177] TER= 拉伸伸长率保持率, ASTM D638

[0178] TER 113° C= 样本在 113° C 老化 168 小时的拉伸伸长率保持率 (%)

[0179] TER 136° C= 样本在 136° C 老化 168 小时的拉伸伸长率保持率 (%)

[0180] TS= 拉伸强度, ASTM D638

[0181] TSR= 拉伸强度保持率, ASTM D638

[0182] TSR 113° C= 样本在 113° C 老化 168 小时的拉伸强度保持率 (%)

[0183] TSR 136° C= 样本在 136° C 老化 168 小时的拉伸强度保持率 (%)

[0184] Vol Res= 体积电阻率 (Ohm cm)@23° C

[0185] Wt Ret.= 在 136° C 7 天之后保持的重量 (%)

[0186]

†=增塑剂组分的重量百分比显示于括号内。

[0187] 重量百分比基于增塑剂的总重量

[0188] 实施例 6

[0189] 制备包括聚氯乙烯 (PVC) 与作为主增塑剂的 Grindsted **Soft-N-Safe**<sup>®</sup> 乙酰基化的氢化蓖麻油的甘油一酯 (S-N-S; Danisco 的产品) 的共混物的热塑性组合物。热塑性组合物包含 63.9wt% 的 PVC (OxyV **Vinyls**<sup>®</sup> 240F), 23.8wt% 的主增塑剂, 6.4wt% 的煅烧粘土 (**Polyfil**<sup>®</sup> 70 高岭粘土); 3.5wt% 的环氧化大豆油 (**PLAS-CHEK**<sup>®</sup> 775, 作为辅助增塑剂), 2.1wt% 的 **Mark**<sup>®</sup> 6797, 和 0.3wt% 的 **Irganox**<sup>®</sup> 1076。

[0190] 以下过程用于制备实施例 6 的热塑性组合物:

[0191] - 称重单独的组分, 并使用抹刀在容器中混合全部组分

[0192] - 使用具有常规转子的 "40cm<sup>3</sup>" Brabender 混合钵从而以 40rpm 设定值制备各制剂的批料

[0193] - 不用氮气吹扫混合钵

[0194] - 添加 PVC 和其它成分的混合物, 在 175° C 混合 5 分钟

[0195] 将共混物组合物从混合钵中取出并在 175° C 压塑 5 分钟。从 30 密尔模塑试验样片切割样本用于测试除体积电阻率以外的所有性质。体积电阻率在从 40 密尔厚模塑试验样片切割下的样本上测量。在新鲜的 (即, 未老化的) 样本上、和在处于 113° C 或 136° C 老化 168 小时的样本上以 2 英寸 /min 的速率测量拉伸强度和伸长率。动态力学分析以 5° C/min 的速率在约 -100° C 至 +160° C 的范围内进行, 并测定 T<sub>g</sub> 和在 -20° C 的模量。数据由 4 提供。

[0196] 表 4. 实施例 6 的性质

[0197]

主增塑剂	DM (Pa)	肖氏 (A)	T <sub>g</sub> (°C)	TS (未老化的)-psi	TSR (%), 在 113°C 老化之后	TE (未老化的)-%	TER (%), 在 113°C 老化之后	WR(%), 在 113°C 7 天之后	在 23°C 的 VR (Ohms cm)
Ex. 6 S-N-S	9.71E+08	89.3	25.7	2340±3	112±3	141±13	89±11	98.0	4.63E+11

[0198] DM= 在 -20° C (Pa) 的动态模量

- [0199] 肖氏 (A)= 肖氏 A 硬度 ASTM D2240
- [0200] TE= 拉伸伸长率, ASTM D638
- [0201] TER= 拉伸伸长率保持率, ASTM D638
- [0202] TER 113° C= 样本在 113° C 老化 168 小时的拉伸伸长率保持率 (%)
- [0203]  $T_g$ = 玻璃化转变温度 (° C)
- [0204] TS= 拉伸强度, ASTM D638
- [0205] TSR= 拉伸强度保持率, ASTM D638
- [0206] TSR 113° C= 样本在 113° C 老化 168 小时的拉伸强度保持率 (%)
- [0207] VR= 在 23° C 的体积电阻率 (Ohms cm)
- [0208] WR= 在 7 天之后保持的重量 (%)
- [0209] 实施例 6 表现出优越的性质, 包括在升高的温度令人满意的热老化性能。
- [0210] 应明确理解的是, 本发明不限于本申请包含的实施方式和说明, 而是包括下述那些实施方式, 其包括落入所附权利要求范围内的实施方式的部分和不同实施方式的要素的组合。

1. 涂布的导体,包括:  
导体 ;和  
该导体上的涂层,所述涂层包括氯乙烯树脂和包含甘油二乙酸酯单月桂酸酯和任选的环氧化的脂肪酸酯或其它增塑剂的增塑剂组合物。
2. 权利要求 1 的涂布的导体,其中所述增塑剂组合物包含第二增塑剂。
3. 权利要求 1 的涂布的导体,其中甘油二乙酸酯单月桂酸酯的羟值为 0 至小于 100。
4. 权利要求 3 的涂布的导体,其中甘油二乙酸酯单月桂酸酯的羟值为 0 至小于 15。
5. 权利要求 3-4 中任一项的涂布的导体,其中甘油二乙酸酯单月桂酸酯的羟值为 0 至 10。
6. 权利要求 3-5 中任一项的涂布的导体,其包含羟值为 0 至小于 100 的甘油二乙酸酯单月桂酸酯 ;和环氧化的大豆油。
7. 权利要求 3-6 中任一项的涂布的导体,其中所述增塑剂组合物包含约 30wt% 至约 99wt% 的甘油二乙酸酯单月桂酸酯和约 1wt% 至约 70wt% 的环氧化的脂肪酸酯。
8. 权利要求 7 的涂布的导体,其中所述环氧化的脂肪酸酯选自环氧化的大豆油、环氧化的丙二醇二油酸酯、环氧化的棕榈油、环氧化的亚麻籽油、环氧化的脂肪酸甲酯、前述物质任一项的环氧化的衍生物、及其组合物。
9. 权利要求 1 的涂布的导体,其中所述涂层的肖氏 A 硬度为约 A60 至约 A100。
10. 权利要求 1 的涂布的导体,其中所述涂层包含约 30wt% 至约 90wt% 的聚氯乙烯和约 70wt% 至约 10wt% 的增塑剂组合物。