



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I746575 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：106120023

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 15 日

(51)Int. Cl.：

C07C69/75 (2006.01)**C07C69/78 (2006.01)****C08K5/12 (2006.01)****C08K5/103 (2006.01)****C08J3/18 (2006.01)**

(30)優先權：2016/06/20

南韓

10-2016-0076704

(71)申請人：南韓商 L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：金顯圭 KIM, HYUN KYU (KR)；李美然 LEE, MI YEON (KR)；趙允基 CHO, YUN

KI (KR)；文正周 MOON, JEONG JU (KR)；金宙鎬 KIM, JOO HO (KR)；鄭錫琥

JEONG, SEOK HO (KR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

WO 2015/101569A1

審查人員：吳志明

申請專利範圍項數：項 圖式數： 共頁

(54)名稱

塑化劑組成物、樹脂組成物及彼等之製法

(57)摘要

本發明係關於塑化劑組成物、樹脂組成物及彼等之製法；以及提供塑化劑，該塑化劑對環境友善因此適合使用，展現優異透明度及黏著性，以及當用作樹脂組成物之塑化劑時可改善基本性質，諸如抗張強度、伸長率、硬度等；及包含彼之樹脂組成物。

The present invention relates to a plasticizer composition, a resin composition and methods of preparing the same, and provides a plasticizer which is environmentally friendly so as to be suitable for use, exhibits excellent transparency and adhesiveness, and can be improved in basic properties such as tensile strength, an elongation rate, hardness and the like when used as a plasticizer for a resin composition, and a resin composition including the same.

公告本

I746575

【發明摘要】

【中文發明名稱】

塑化劑組成物、樹脂組成物及彼等之製法

【英文發明名稱】

Plasticizer composition, resin composition and methods of preparing the same

【中文】

本發明係關於塑化劑組成物、樹脂組成物及彼等之製法；以及提供塑化劑，該塑化劑對環境友善因此適合使用，展現優異透明度及黏著性，以及當用作樹脂組成物之塑化劑時可改善基本性質，諸如抗張強度、伸長率、硬度等；及包含彼之樹脂組成物。

【英文】

The present invention relates to a plasticizer composition, a resin composition and methods of preparing the same, and provides a plasticizer which is environmentally friendly so as to be suitable for use, exhibits excellent transparency and adhesiveness, and can be improved in basic properties such as tensile strength, an elongation rate, hardness and the like when used as a plasticizer for a resin composition, and a resin composition including the same.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

塑化劑組成物、樹脂組成物及彼等之製法

【英文發明名稱】

Plasticizer composition, resin composition and methods of preparing the same

相關申請案交互參考

[0001] 本申請案主張 2016 年 6 月 20 日申請之韓國專利申請案第 10-2016-0076704 號的優先權及權益，該案之揭示內容係整體以引用的方式併入本文中。

【技術領域】

[0002] 本發明係關於塑化劑組成物、樹脂組成物及彼等之製法。

【先前技術】

[0003] 以往，塑化劑係經由醇與多羧酸，諸如酞酸或己二酸，之間的反應而形成酯。此外，考慮到關於對人類有害之酞酸酯系塑化劑的國內及國際法規，持續研究有關可替代酞酸酯系塑化劑的塑化劑組成物（諸如對酞酸酯系、偏苯三酸酯(trimellitate)系、其他聚合物系塑化劑等）。

[0004] 同時，對於關於地板材料、壁紙、軟片及硬片等之塑料溶膠產業、壓延產業、擠出/射出化合物產業中所獲得的環境友善產品之需求日漸增加，以及為了加強此等環境友善產品之各最終產品的品質特徵、加工性及生產力，必須視褪色、遷移、機械性質等使用適合的塑化劑。

[0005] 視各式使用領域中之產業所需的性質（諸如，抗張強度、伸長率、耐光性、遷移、膠凝性(gelability)或吸收速率）而定，PVC 樹脂係與補充材料（諸如塑化劑、填料、安定劑、黏度抑制劑、分散劑、消泡劑或起泡劑）混合。

[0006] 例如，在可應用於 PVC 之塑化劑組成物當中，當應用相對便宜且最廣泛使用之對酞酸二(2-乙基己基)酯時，塑化劑展現高硬度或溶膠黏度、相對低吸收速率、以及不良遷移及應力遷移。

[0007] 為了改善物理性質，可考慮對酞酸二(2-乙基己基)酯之氫化材料。然而，該氫化材料雖可改善塑化效率，但其展現出不良的遷移或熱安定性，且伴隨氫化所致之生產成本提高，從而難以確保經濟可行性。

[0008] 為了克服此問題，始終需要發展包含性質優於氫化之對酞酸二(2-乙基己基)酯(hydrogenated di(2-ethylhexyl)terephthalate)之混合組成物的新組成物產物（諸如 1,4-環己酸二(2-乙基己基)酯(di(2-ethylhexyl) 1,4-cyclohexanoate)，或其新衍生物），且關於開發產品及其

作為氯乙烯系樹脂之環境友善塑化劑的用途之研究正進展中。

【發明內容】

技術問題

[0009] 因此，在關於塑化劑的研究期間，本案發明人研發了塑化劑組成物，當其與樹脂組成物組合時可改善因結構性限制所致之較差性質、對環境友善、及可改善諸如塑化效率、吸收速率 (absorption rate)、遷移 (migration)、揮發損失 (volatile loss) 等性質，因而完成本發明。

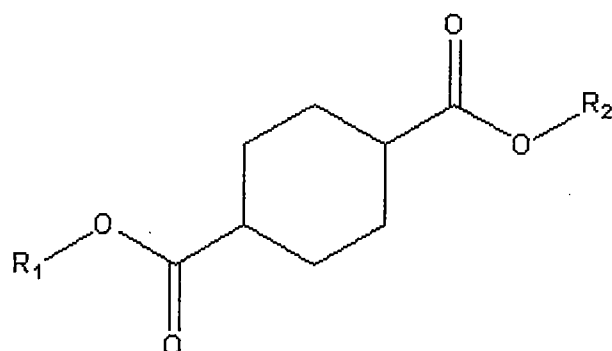
[0010] 即，本發明係關於提供塑化劑，當其用作樹脂組成物之塑化劑時可改善諸如吸收速率、塑化效率、遷移、抗張強度、伸長率、揮發損失等性質；彼之製法及包含彼之樹脂組成物。

技術方案

[0011] 在一態樣中，本發明提供塑化劑組成物，其包含以下列化學式 1 表示之環己烷 1,4-二酯系材料 (cyclohexane 1,4-diester-based material)；以及，包括以下列化學式 2 表示之一或多種化合物的二苯甲酸酯系材料 (dibenzoate-based material)，其中，所包含之該環己烷 1,4-二酯系材料為大於 30 wt% 以及等於或少於 99 wt%，且所包含之該二苯甲酸酯系材料為等於或高於 1 wt% 以及

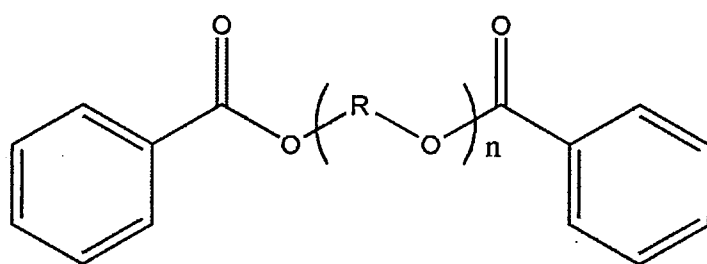
少於 70 wt%。

[化學式 1]



[0012] 化學式 1 中， R_1 及 R_2 各自獨立地彼此相同或不同，且為具有 1 至 12 個碳原子之烷基。

[化學式 2]



[0013] 化學式 2 中， R 為具有 2 至 4 個碳原子之伸烷基，且 n 為 1 至 3 之整數。

[0014] 以化學式 2 表示之化合物可為選自由下列所組成之群組之一或多者：二乙二醇二苯甲酸酯(diethylene glycol dibenzoate) (DEGDB)、二丙二醇二苯甲酸酯(dipropylene glycol dibenzoate) (DPGDB)及三乙二醇二苯甲酸酯(triethylene glycol dibenzoate) (TEGDB)。

[0015] 在其他態樣中，本發明提供塑化劑組成物之製法，其包含藉由在金屬觸媒存在下氫化(hydrogenating)對酞酸酯系材料(terephthalate-based material)以製備環己

烷 1,4-二酯系材料；以及藉由摻合環己烷 1,4-二酯系材料與二苯甲酸酯系材料使環己烷 1,4-二酯系材料之含量大於 30 wt%以及等於或少於 99 wt%、且二苯甲酸酯系材料之含量等於或高於 1 wt%以及少於 70 wt%以獲得塑化劑組成物，其中，該對酞酸酯系材料為單一化合物或混合物。

[0016] 當該對酞酸酯系材料為單一化合物時，該環己烷 1,4-二酯系材料亦可為單一化合物，且該對酞酸酯系材料可經由選自由 2-乙基己醇、異壬醇及丁醇所組成之群組的一或多種醇與對酞酸之直接酯化(direct esterification)而製備。

[0017] 當該對酞酸酯系材料為混合物時，該環己烷 1,4-二酯系材料亦可為混合物，且該對酞酸酯系材料可經由選自由 2-乙基己醇、異壬醇及丁醇所組成之群組的二或多種醇與對酞酸之直接酯化而製備。

[0018] 當該對酞酸酯系材料為混合物時，該環己烷 1,4-二酯系材料亦可為混合物，且該對酞酸酯系材料可經由對酞酸二(2-乙基己基)酯(di(2-ethylhexyl)terephthalate)與丁醇之轉酯化(trans-esterification)、對酞酸二異壬酯與丁醇之轉酯化、或對酞酸二(2-乙基己基)酯與二異壬醇之轉酯化而製備。

[0019] 在又其他態樣中，本發明提供樹脂組成物，其包含 5 至 150 重量份之塑化劑組成物（相對於 100 重量份之一或多種選自由乙烯-乙酸乙烯酯(ethylene vinyl acetate)、聚乙烯、聚丙烯、多酮(polyketone)、聚氯乙

烯、聚苯乙烯、聚胺甲酸酯(polyurethane)及熱塑性彈性體(thermoplastic elastomer)所組成之群組的樹脂)。

[0020] 該樹脂組成物可應用於製備選自由電線、地板材料(flooring material)、汽車內部材料(interior materials for automobile)、膜(film)、片(sheet)、壁紙及管(tube)所組成之群組之一或多者。

有利功效

[0021] 根據本發明實施態樣之塑化劑組成物當用於樹脂組成物時可確保環境友善性質及可改善諸如吸收速率、塑化效率、遷移、揮發損失等性質。

【實施方式】

[0022] 下文中，將更詳細說明本發明以促進瞭解本發明。

[0023] 本說明書及申請專利範圍中所使用之用語及用字不應解釋為侷限於常用意義或字典中之意義，且應解釋為與本發明技術範圍相符的意義及概念（基於本發明人為了以最佳方式說明本發明已適當界定用語之概念的原則）。

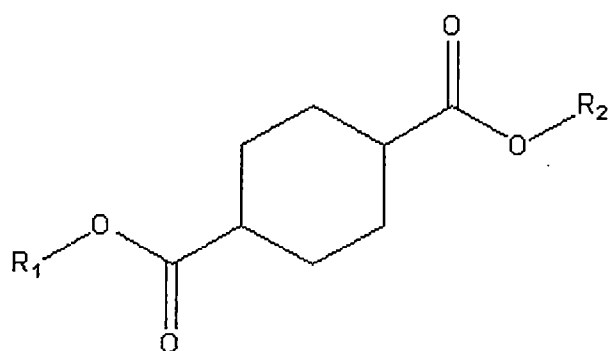
[0024] 本文所使用之用語「丁基」係指具有 4 個碳原子之烷基，且包括直鏈及支鏈二者。例如，丁基可為正丁基、異丁基、或三級丁基，較佳的為正丁基或異丁基。

[0025] 本文所使用之用語「辛基」及「2-乙基己

基」係指具有 8 個碳原子之烷基，以及辛基可與 2-乙基己基互換使用作為 2-乙基己基之簡略表述。因此，在一些情況下，此用語可意指辛基（其為直鏈烷基），但亦可意指 2-乙基己基（其為支鏈烷基）。

[0026] 環己烷 1,4-二酯系材料可以下列化學式 1 表示。

[化學式 1]



[0027] 化學式 1 中， R_1 及 R_2 可彼此相同或不同，且 R_1 及 R_2 各可選自具有 1 至 12 個碳原子之烷基。

[0028] 例如，在本說明書中，環己烷 1,4-二酯系材料，當 R_1 及 R_2 彼此相同時，可稱為二烷基環己烷-1,4-二酯(dialkyl cyclohexane-1,4-diester)；以及，當 R_1 及 R_2 彼此不同時，可稱為烷基(R_1)烷基(R_2)環己烷-1,4-二酯。

[0029] R_1 及 R_2 各自獨立地可為彼此相同或不同，及可為具有 4 至 10 個碳原子之烷基。較佳的， R_1 及 R_2 可各自獨立地選自由下列所組成之群組：丁基、異丁基、戊基、己基、庚基、異庚基、2-乙基己基、辛基、異壬基、壬基、2-丙基庚基、異癸基及癸基。

[0030] 具體而言，環己烷 1,4-二酯系材料可為選自

由下列所組成之群組的單一化合物或是二或更多者的混合物：丁基(2-乙基己基)環己烷-1,4-二酯(butyl(2-ethylhexyl) cyclohexane-1,4-diester) (1,4-BEHCH)、(2-乙基己基)異壬基環己烷-1,4-二酯((2-ethylhexyl)isononyl cyclohexane-1,4-diester) (1,4-EHINCH)、丁基異壬基環己烷-1,4-二酯(butyl isononyl cyclohexane-1,4-diester) (1,4-BINCH)、二丁基環己烷-1,4-二酯(dibutyl cyclohexane-1,4-diester) (1,4-DBCH)、二異壬基環己烷-1,4-二酯(diisononyl cyclohexane-1,4-diester) (1,4-DINCH)及二(2-乙基己基)環己烷-1,4-二酯(di(2-ethylhexyl) cyclohexane-1,4-diester) (1,4-DEHCH)。

[0031] 更具體而言，當環己烷 1,4-二酯系材料為單一化合物時，環己烷 1,4-二酯系材料較佳為雙(2-乙基己基)環己烷-1,4-二酯或二異壬基環己烷-1,4-二酯。

[0032] 此外，當環己烷 1,4-二酯系材料為混合物時，環己烷 1,4-二酯系材料可為三種環己烷 1,4-二酯系材料之混合物，及可為例如雙(2-乙基己基)環己烷-1,4-二酯、丁基(2-乙基己基)環己烷-1,4-二酯和二丁基環己烷-1,4-二酯之第一混合物；二異壬基環己烷-1,4-二酯、丁基異壬基環己烷-1,4-二酯和二丁基環己烷-1,4-二酯之第二混合物；或雙(2-乙基己基)環己烷-1,4-二酯、(2-乙基己基)異壬基環己烷-1,4-二酯和二異壬基環己烷-1,4-二酯之第三混合物。

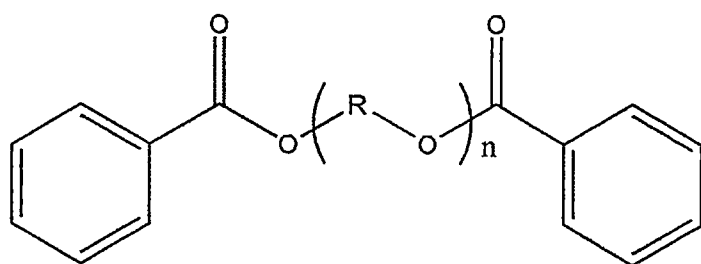
[0033] 具體而言，第一至第三混合物可具有特定組

成比，以及該第一混合物可包含 3.0 至 99.0 mol%之雙(2-乙基己基)環己烷-1,4-二酯、0.5 至 96.5 mol%之丁基(2-乙基己基)環己烷-1,4-二酯及 0.5 至 96.5 mol%之二丁基環己烷-1,4-二酯；該第二混合物可包含 3.0 至 99.0 mol%之二異壬基環己烷-1,4-二酯、0.5 至 96.5 mol%之丁基異壬基環己烷-1,4-二酯及 0.5 至 96.5 mol%之二丁基環己烷-1,4-二酯；以及該第三混合物可包含 3.0 至 99.0 mol%之雙(2-乙基己基)環己烷-1,4-二酯、0.5 至 96.5 mol%之(2-乙基己基)異壬基環己烷-1,4-二酯及 0.5 至 96.5 mol%之二異壬基環己烷-1,4-二酯。

[0034] 該組成比(composition ratio)可為藉由酯化所產生之混合組成物的比，且組成比可藉由進一步混合特定化合物來設計。混合組成比(mixed composition ratio)可針對所希望之物理性質而適當地控制。

[0035] 此外，根據本發明之實施態樣，提供除了該環己烷 1,4-二酯系材料之外另外包含了包括一或多種二苯甲酸酯系化合物的二苯甲酸酯系材料之塑化劑組成物。二苯甲酸酯系化合物可以下列化學式 2 表示。

[化學式 2]



[0036] 化學式 2 中，R 為具有 2 至 4 個碳原子之伸

烷基，且 n 為 1 至 3 之整數。

[0037] 具體而言，以化學式 2 表示之二苯甲酸酯系化合物可為其中伸烷基(alkylene group)及二苯甲酸酯基(dibenzoate group)相繼結合至存在於中央之酯基(ester group)的各側的化合物。當 n 為 2 或更大時，以 R 表示之伸烷基可具有相同或不同的碳原子數。較佳的，結合相同伸烷基，彼等具有 2 至 4 個碳原子，及具有 1 至 3 個碳原子之烷基可結合作為支鏈。當結合該等支鏈時，支鏈的碳數較佳係小於結合至二苯甲酸酯基之主鏈的碳數。

[0038] 此處，當 n 為 2 或更大且以 R 表示之伸烷基係相同時，本發明之化合物可稱為非雜合型(non-hybrid)二苯甲酸酯系化合物；而當 n 為 2 或更大且以 R 表示之伸烷基係不同時，本發明之化合物可稱為雜合型(hybrid)二苯甲酸酯系化合物。然而，當用作為塑化劑組成物時，非雜合型二苯甲酸酯系化合物會比雜合型二苯甲酸酯系化合物更常見。若本說明書中未提及為雜合型或非雜合型，各 R 可視為相同之非雜合型二苯甲酸酯系化合物。

[0039] 化學式 1 中， R 較佳為選自由下列所組成之群組的任一者：伸乙基、伸丙基、伸異丙基(isopropylene)、伸丁基及伸異丁基(isobutylene)，但本發明不侷限於此。更佳的，以化學式 2 表示之二苯甲酸酯系化合物為二乙二醇二苯甲酸酯(diethylene glycol dibenzoate)、二丙二醇二苯甲酸酯(dipropylene glycol dibenzoate)或三乙二醇二苯甲酸酯(triethylene glycol dibenzoate)。

[0040] 包含一或多種此等二苯甲酸酯系化合物之二苯甲酸酯系材料可為二乙二醇二苯甲酸酯、二異丙二醇二苯甲酸酯(diisopropylene glycol dibenzoate)、三乙二醇二苯甲酸酯或其混合物，或可為另包含符合 R 之定義的二苯甲酸酯系化合物之混合物。

[0041] 根據本發明一實施態樣，環己烷 1,4-二酯系材料可以大於 30 wt%而包含於塑化劑組成物中，且上限可為 99 wt%或更低。又，所包含之二苯甲酸酯系材料可為低於 70 wt%，且下限可為 1 wt%或更高。

[0042] 較佳的，兩種材料之重量比的上限為 99:1、95:5 或 90:10，以及其下限為 40:60、45:65 或 50:50。更佳的，重量比之範圍為 95:5 至 60:40，最佳為 95:5 至 70:30。

[0043] 如本發明所述，當環己烷 1,4-二酯系材料和二苯甲酸酯系材料係混合然後應用至塑化劑組成物時，該組成物可確保環境友善性質以及可改善諸如吸收速率、塑化效率、遷移、揮發損失等性質。

[0044] 根據本發明一實施態樣，提供塑化劑組成物之製法，其包含藉由在金屬觸媒存在下氫化對酞酸酯系材料以製備環己烷 1,4-二酯系材料；以及，藉由使環己烷 1,4-二酯系材料及二苯甲酸酯系材料之重量比在上述範圍內來摻合環己烷 1,4-二酯系材料與二苯甲酸酯系材料以獲得塑化劑組成物。

[0045] 對酞酸酯系材料(terephthalate-based material)

可為單一化合物或混合物。

[0046] 當該對酞酸酯系材料為單一化合物時，對酞酸酯系材料可藉由選自由 2-乙基己醇、異壬醇、丁醇及異丁醇所組成之群組的一或多種醇與對酞酸之間的直接酯化而製備。

[0047] 直接酯化可藉由下述進行：添加對酞酸至醇，然後使所得混合物在觸媒存在下於氮氣氛下反應；移除未反應之醇以及中和未反應之酸；以及，透過真空蒸餾進行脫水及過濾。

[0048] 醇可使用範圍係，以 100 mol%之對酞酸計，為 150 至 500 mol%、200 至 400 mol%、200 至 350 mol%、250 至 400 mol%、或 270 至 330 mol%。

[0049] 觸媒可包括例如選自下列之一或多者：酸性觸媒，諸如硫酸、鹽酸、磷酸、硝酸、對甲苯磺酸、甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸 (propanesulfonic acid)、丁磺酸 (butanesulfonic acid)、烷基硫酸鹽 (alkyl sulfate) 等；金屬鹽，諸如硫酸鋁、氟化鋰、氯化鉀、氯化銫、氯化鈣、氯化鐵、磷酸鋁等；金屬氧化物，諸如異聚酸 (heteropoly acid) 等；天然/合成沸石；陽離子及陰離子交換樹脂；及有機金屬，諸如鈦酸四烷酯及其聚合物等。作為具體實例，觸媒可為鈦酸四烷酯 (tetra alkyl titanate)。

[0050] 所使用之觸媒的量可視其類型而改變。例如，均相觸媒 (homogeneous catalyst) 之量可在相對於 100 wt% 之總反應物為 0.01 至 5 wt%、0.01 至 3 wt%、1 至 5

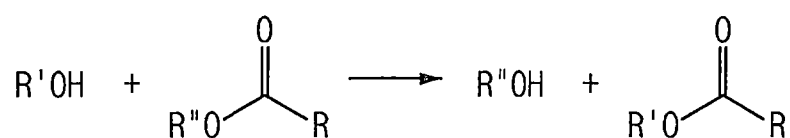
wt%或 2 至 4 wt%之範圍，以及非均相觸媒(heterogeneous catalyst)之量可在相對於反應物之總量為 5 至 200 wt%、5 至 100 wt%、20 至 200 wt%或 20 至 150 wt%之範圍。

[0051] 直接酯化(direct esterification)可在 80 至 270 °C、較佳為 150 至 250 °C，進行 10 分鐘至 10 小時、較佳為 30 分鐘至 8 小時、更佳為 1 至 6 小時。在上述溫度及時間範圍內可有效獲得對酞酸酯系材料。

[0052] 對酞酸酯系材料為混合物時，對酞酸酯化合物可經由上述直接酯化製備及然後混合之，或者可經由選自對酞酸二(2-乙基己基)酯及對酞酸二異壬酯之任一種對酞酸酯與選自丁醇及異壬醇之任一種醇之間的轉酯化而製備。

[0053] 本文所使用之用語「轉酯化(trans-esterification)」係指如反應式 1 中所示之醇與酯之間的反應，其中該酯之 R"係與該醇之 R'交換。

[反應式 1]



[0054] 根據本發明之一例示實施態樣，轉酯化可根據三種情況而產生三種酯組成物：其中醇之烷氧基(alkoxide)攻擊存在於酯系化合物中之兩個酯(RCOOR")基的碳；醇之烷氧基攻擊存在於酯系化合物中之一個酯(RCOOR")基的碳；以及醇與酯系化合物中之酯基之間無反應。

[0055] 此外，相較於酸-醇酯化，轉酯化不會造成水污染，且因該反應可在無觸媒之情況下進行而可解決使用酸性觸媒所導致的問題。

[0056] 例如，對酞酸二(2-乙基己基)酯與丁醇可藉由轉酯化而產生對酞酸二(2-乙基己基)酯、對酞酸丁基(2-乙基己基)酯(butyl(2-ethylhexyl) terephthalate)及對酞酸二丁酯之混合物，且這三種對酞酸酯可形成為相對於混合物之總重分別係 3.0 至 70 wt%、0.5 至 50 wt%、及 0.5 至 85 wt%，特別是 10 至 50 wt%、0.5 至 50 wt%、及 35 至 80 wt%。在此等範圍內，可獲得具有高製程效率(process efficiency)及優異加工性及吸收速率之對酞酸酯系材料（混合物）。

[0057] 此外，藉由轉酯化製備之混合物的組成比可根據所添加之醇的量來控制。

[0058] 所添加之醇的量，相對於 100 重量份之對酞酸酯系材料，可為 0.1 至 89.9 重量份，特別是 3 至 50 重量份，更特別是 5 至 40 重量份。

[0059] 當所添加之醇的量增加時，參與轉酯化之對酞酸酯化合物的莫耳分率較高，因此，產物（混合物中之兩種對酞酸酯化合物）的含量會增加，以及相當地，存在之未反應的對酞酸酯化合物的含量傾向於減少。

[0060] 根據本發明之一例示實施態樣，反應物（為對酞酸酯化合物及醇）之莫耳比可為例如 1:0.005 至 5.0、1:0.05 至 2.5、或 1:0.1 至 1.0。在該範圍內，可獲得具有

高製程效率及優異之改良加工性效果的酯系塑化劑組成物。

[0061] 然而，三種對酞酸酯之混合物的組成比不侷限於上述範圍，且可進一步添加這三種對酞酸酯之任一者以改變組成比。可得之混合組成比如上所述。

[0062] 經由轉酯化所製備之酯系組成物可包含所有單一攻擊型酯化合物(single attack ester compound)、雙重攻擊型酯化合物(dual attack ester compound)、及反應剩餘酯化合物，且該酯系組成物之組成比可根據所添加之醇的量控制。

[0063] 所添加之醇的量，相對於 100 重量份之對酞酸酯系材料，可為 0.1 至 89.9 重量份，特別是 3 至 50 重量份，更特別是 5 至 40 重量份。

[0064] 在對酞酸酯系材料中，當所添加之醇的量增加時，參與轉酯化之對酞酸酯的莫耳分率會提高。因此，在塑化劑組成物中，藉由僅攻擊一酯基所產生之對酞酸酯的含量以及藉由攻擊兩酯基所產生之對酞酸酯的含量會增加。

[0065] 此外，相較之下，存在之未反應的剩餘對酞酸酯的含量會傾向於降低。

[0066] 對酞酸酯和醇之莫耳比可為例如 1:0.005 至 5.0、1:0.05 至 2.5、或 1:0.1 至 1.0。在該範圍內，可獲得能提供具有高製程效率及優異之改良加工性效果的塑化劑組成物之對酞酸酯系材料。

[0067] 轉酯化可在 120 至 190°C、較佳為 135 至 180°C、更佳為 141 至 179°C 之反應溫度進行 10 分鐘至 10 小時、較佳為 30 分鐘至 8 小時、更佳為 1 至 6 小時。在上述溫度及時間範圍內，可有效獲得為所希望組成比之對酞酸酯系材料混合物。此處，反應時間可從為了反應物而升高溫度之後達到反應溫度的時間點計算。

[0068] 轉酯化可在無觸媒之下進行，但在一些情況下，可在酸性觸媒或金屬觸媒之下進行，此提供縮減反應時間的效果。

[0069] 酸性觸媒可為例如硫酸、甲磺酸、對甲苯磺酸等，金屬觸媒可為例如有機金屬觸媒、金屬氧化物觸媒、金屬鹽觸媒或金屬本身。

[0070] 金屬組分可為例如選自由錫、鈦及鋅所組成之群組的任一者或是二或更多者之混合物。

[0071] 此外，可另外包括在轉酯化之後經由蒸餾移除未反應之醇及反應副產物。

[0072] 蒸餾可為例如使用沸點差異之用於分離該醇及該反應副產物的兩步驟蒸餾。

[0073] 在其他實例中，蒸餾可為混合蒸餾 (mixed distillation)。在此情況下，酯系塑化劑組成物可相對且安定地確保在所希望之組成比。混合蒸餾意指同時蒸餾 (simultaneous distillation) 丁醇及反應副產物。

[0074] 氫化可為在金屬觸媒存在下藉由氫化對酞酸酯系材料（可為單一化合物或混合物）而將對酞酸酯系材

料轉化成環己烷 1,4-二酯系材料。

[0075] 氫化可為在金屬觸媒存在下藉由添加氫來消除對酞酸酯系材料之苯環的芳族性(aromaticity)之反應，其可為一種還原。

[0076] 氫化係用於在金屬觸媒存在下藉由使對酞酸酯系材料與氫反應來合成環己烷 1,4-二酯系材料，該反應之條件可包括所有慣用於僅氫化苯環而不影響取代至苯之羰基的反應條件。

[0077] 氫化可在有另外的有機溶劑下進行，諸如乙醇等，但本發明不侷限於此。金屬觸媒可為 Rh/C 觸媒、Pt 觸媒、Pd 觸媒等，其通常用以氫化(hydrogenate)苯環，且可使用能用於氫化之任一者而無限制。

[0078] 在摻合中，藉由透過氫化而將對酞酸酯系材料轉化所獲得之環己烷 1,4-二酯系材料係可與二苯甲酸酯系材料以 1:99 至 99:1 之重量比摻合，以製備塑化劑組成物，且該環己烷 1,4-二酯系材料可，取決於對酞酸酯系材料為單一化合物或混合物，而可為單一化合物或混合物。

[0079] 於摻合中混合的環己烷 1,4-二酯系材料及二苯甲酸酯系材料之含量、種類及混合比係如上文所述，因此其說明將予以省略。

[0080] 上述直接酯化及轉酯化可應用以製備上述二苯甲酸酯系材料。如此，當該二苯甲酸酯系材料係經由直接酯化或轉酯化製備時，可應用如該對酞酸酯系材料之製備中所述的相同方法。

[0081] 根據本發明另一例示實施態樣，提供包含上述塑化劑組成物及樹脂之樹脂組成物。

[0082] 樹脂可為本領域已知的任何樹脂。例如，樹脂可為選自由乙烯-乙酸乙烯酯、聚乙烯、聚丙烯、多酮、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚胺甲酸酯、熱塑性彈性體及聚乳酸(polylactic acid)所組成之群組的一或多者之混合物，但本發明不侷限於此。

[0083] 所包含之該塑化劑組成物，以 100 重量份之樹脂計，可為 5 至 150 重量份，較佳為 5 至 130 重量份。

[0084] 如此，塑化劑之含量係指根據樹脂之種類及產業及產品之種類所使用的塑化劑之量。例如，在聚氯乙烯樹脂之情況下，有糊狀樹脂(paste resin)或原樹脂(straight resin)，且糊狀樹脂係用於塑料溶膠加工(plastisol processing)且可使用相對於該樹脂為約 50 至 130 重量份之塑化劑，而原樹脂係用於熔融加工(melt processing)（壓延(calendering)、擠出(extrusion)、射出(injection)法等）且可使用相對於該樹脂為約 5 至 60 重量份之塑化劑。

[0085] 樹脂組成物可進一步包含填料。所包含之填料，以 100 重量份之樹脂計，可為 0 至 300 重量份，較佳為 50 至 200 重量份，更佳為 100 至 200 重量份。

[0086] 填料可為本領域已知之任何填料而無特別限制。例如，填料可為選自矽石、碳酸鎂、碳酸鈣、硬質炭(hard charcoal)、滑石、氫氧化鎂、二氧化鈦、氧化鎂、

氫氧化鈣、氫氧化鋁、矽酸鋁、硫酸鎂及硫酸鋇之一或多者的混合物。

[0087] 此外，必要時該樹脂組成物可進一步包含其他添加劑，諸如安定劑等。可包含之添加劑（諸如安定劑等），以 100 重量份之樹脂計，可為例如 0 至 20 重量份，較佳為 1 至 15 重量份。

[0088] 安定劑可為例如鈣-鋅(Ca-Zn)系安定劑，諸如鈣-鋅組合之硬脂酸鹽(calcium-zinc combined stearate)等，但本發明不特別侷限於此。

最佳模式

實施例

[0089] 下文將詳細說明實施態樣以促進對本發明之理解。然而，本發明之實施態樣可修改成數種不同形式，且本發明之範圍不受限於下述之實施態樣。本發明之實施態樣係提供以使本揭示詳盡而完整，且充分傳達實施態樣之概念給熟習本領域之人士。

製備實例 1：二(2-乙基己基)環己烷-1,4-二酯之製備

1) 酯化

[0090] 將 498.0g 之純化的對酞酸(PTA)、1,170g 之 2-乙基己醇(2-EH；PTA:2-EH 之莫耳比為(1.0):(3.0))以及作為觸媒的 1.54g 之鈦系觸媒(鈦酸四異丙酯(tetra isopropyl titanate) (TIPT)；相對於 100 重量份之 PTA 為 0.31

重量份) 置入配備有冷卻器、冷凝器、傾析器(decanter)、回流泵(reflux pump)、溫度控制器、攪拌器等之4頸3 L反應容器，然後使溫度緩慢提高至約170℃。在約170℃，產生水，且酯化係在大氣壓力下於約220℃之反應溫度下連續添加氫氣的同時進行約4.5小時，然後當酸值(acid value)達到0.01時終止。

[0091] 在反應之後，在減壓下進行蒸餾萃取 0.5 至 4 小時以移除未反應的組分。為了將未反應的組分移除至預定含量或更少，在減壓下使用蒸汽進行蒸汽萃取(steam extraction) 0.5 至 3 小時，並在反應溶液冷卻至約 90℃ 之後使用鹼溶液進行中和。另外，可進行清洗，然後將反應溶液脫水以移除水分。將過濾介質(filter media)置入經脫水的反應溶液，攪拌預定時間然後過濾，從而最終獲得 1,326.7g 之對酞酸二(2-乙基己基)酯(DEHTP) (產率：99.0%)。

2) 氫化

[0092] 將 1,000g 之藉由酯化所產生之組成物以及 20g 之鈦觸媒 (N.E CHEMCAT) 作為組分添加至 1.5 L 高壓反應容器，在壓力為 8 MPa 之下添加氫以在 150℃ 進行氫化 3 小時，然後完成反應。在反應之後，該觸媒係經過過濾並接受慣用純化製程，從而製備氫化材料，產率為 99%。

製備實例 2：二異壬基環己烷-1,4-二酯之製備

[0093] 氫化材料係以如同製備實例 1 之相同方式經由酯化及氫化獲得，但在酯化時使用異壬醇代替 2-乙基己醇。

製備實例 3：二(2-丙基庚基)環己烷-1,4-二酯之製備

[0094] 氫化材料係以如同製備實例 1 之相同方式經由酯化及氫化獲得，但在酯化時使用 2-丙基庚醇代替 2-乙基己醇。

製備實例 4：DEHTP/BEHTP/DBTP 之氫化混合物的製備

1) 酯化

[0095] 將 2,000g 之對酞酸二辛酯 (DOTP; GL300, 由 LG Chem 銷售) 及 340g 之正丁醇 (以 100 重量份之 DOTP 計為 17 重量份) 置入配備攪拌器、冷凝器及傾析器之反應容器，並在氮氣氛下於 160°C 之反應溫度接受轉酯化 2 小時，從而獲得酯系塑化劑組成物，其包含分別為 4.0 wt%、35.0 wt% 及 61.0 wt% 之對酞酸二(2-乙基己基)酯 (DEHTP)、對酞酸丁基(2-乙基己基)酯 (BEHTP) 及對酞酸二丁酯 (DBTP)。

[0096] 將反應產物混合並蒸餾以去除丁醇及 2-乙基己醇，從而最終製備混合組成物。

2) 氫化

[0097] 將 1,000g 之藉由酯化所產生之組成物以及 20g 之鈮觸媒 (N.E CHEMCAT) 作為組分添加至 1.5 L 高壓反應容器，在壓力為 8 MPa 之下添加氫以在 150℃ 進行氫化 3 小時，然後完成反應。在反應之後，該觸媒係經過濾並接受慣用純化製程，從而製備氫化混合組成物，產率為 99%。

製備實例 5：二乙二醇二苯甲酸酯(DEGDB)之製備

[0098] 將 1,221g 之純化的苯甲酸(BA)、530.5g 之二乙二醇 (DEG; BA:DEG 之莫耳比為(2.0):(1.0))、作為觸媒之 2.0g 之鈦系觸媒 (鈦酸四異丙酯(TIPT)) 及少量二甲苯置入配備有冷卻器、冷凝器、傾析器、回流泵、溫度控制器、攪拌器等之 4 頸 2 L 反應容器，然後使溫度緩慢提高至約 170℃。當水在大約 170℃ 產生時，調整二甲苯之量以促進所產生的水之移除，且反應係在反應物當中作為中間物的單苯甲酸酯(monobenzoate)之含量為 5%或更少時終止。之後，藉由如同製備實例 1 中所述之純化方法而獲得 1,530g 之最終產物 DEGDB (產率：98%)。

製備實例 6：二丙二醇二苯甲酸酯(DPGDB)之製備

[0099] DPGDB 係以如同製備實例 5 之方式，但使用二丙二醇代替二乙二醇而獲得。

製備實例 7：三乙二醇二苯甲酸酯(TEGDB)之製備

[0100] TEGDB 係以如同製備實例 5 之方式，但使用三乙二醇代替二乙二醇而獲得。

實施例 1 至 8 及對照實例 1 至 7

[0101] 實施例及對照實例係如下表 1 所示使用製備實例 1 至 7 中所製備之材料製備。

[表 1]

	氫化TP 系材料	苯甲酸酯 系材料	混合比
實施例1	1,4-DEHCH	DEGDB	7:3
實施例2	1,4-DEHCH	DEGDB	9:1
實施例3	1,4-DINCH	DEGDB	8:2
實施例4	1,4-DINCH	DPGDB	6:4
實施例5	1,4-DPHCH	DEGDB	8:2
實施例6	1,4-DPHCH	DEGDB	6:4
實施例7	(製備實例4)	DEGDB	7:3
實施例8	(製備實例4)	TEGDB	5:5
對照 實例1	1,4-DEHCH	-	-
對照 實例2	1,2-DEHCH	-	-
對照 實例3	-	DEGDB	-
對照 實例4	1,4-DEHCH	DEGDB	1:9
對照 實例5	1,4-DEHCH	DEGDB	3:7
對照 實例6	1,2-DEHCH	DEGDB	7:3
對照 實例7	1,3-DEHCH	DEGDB	7:3

實驗實例 1：樣本之製備及性能評估

[0102] 根據實施例 1 至 8 及對照實例 1 至 7 之塑化劑係用作實驗樣本。為了樣本製備，參照 ASTM D638，

40 重量份之各塑化劑及 3 重量份之安定劑（BZ-153T，由 Songwon 銷售）與 100 重量份之 PVC（LS100S，由 LG Chem 銷售）係在混合機中混合，且在 170℃ 對所得之混合物進行輥磨(roll-milling)4 分鐘，並在 180℃ 使用壓機 (press)壓製 2.5 分鐘（低壓）以及 2 分鐘（高壓），從而製造 1T 及 3T 片(sheet)。對各樣本進行性質之試驗，其結果係示於下表 2。

<試驗項目>

硬度

[0103] 根據 ASTM D2240，於 25℃ 在 3T 及 10 秒之條件下測量蕭氏硬度(Shore hardness)（Shore "A"）。

抗張強度

[0104] 根據 ASTM D638，各試樣係使用測試器 U.T.M（製造商：Instron，型號：4466）以十字頭速度 (cross head speed)為 200 mm/min (1T)拉伸，並偵測該試樣斷裂的位置。抗張強度(tensile strength)計算如下：

抗張強度(kgf/mm²) = 負載值(kgf)/厚度(mm)×寬度(mm)

伸長率之測量

[0105] 根據 ASTM D638，各試樣係使用測試器 U.T.M 以十字頭速度為 200 mm/min (1T)拉伸，並偵測該

試樣斷裂的位置。伸長率(elongation rate)計算如下：

$$\text{伸長率}(\%) = \text{伸長後之長度} / \text{初始長度} \times 100$$

遷移損失之測量

[0106] 根據 KSM-3156 獲得厚度為 2 mm 或更大之實驗試樣，將玻璃板貼至該試樣雙面，然後對該試樣施加 1 kgf/cm² 之負載(load)。該試樣保持在強制對流烘箱(forced convection oven) (80°C) 中 72 小時，然後自該烘箱取出，並在室溫冷卻 4 小時。然後，在移除貼至該試樣雙面的玻璃板之後，測量該玻璃板及該試樣板保持在該烘箱前後的重量，因此以如下方程式計算遷移損失(migration loss)。

$$\text{遷移損失}(\%) = [(\text{試樣在室溫之初始重量} - \text{試樣在保持於烘箱之後的重量}) / \text{試樣在室溫之初始重量}] \times 100$$

揮發損失(volatile loss)之測量

[0107] 所製備之試樣係於 80°C 處理 72 小時，並如下測量該試樣之重量：

$$\text{揮發損失}(\text{wt}\%) = (\text{試樣之初始重量} - (\text{試樣在 } 80^\circ\text{C} \text{ 處理 } 72 \text{ 小時之後的重量})) / \text{試樣之初始重量} \times 100$$

吸收速率之測量

[0108] 吸收速率(absorption rate)係藉由測量混合機之轉矩穩定所花費的時間來評估，於該混合機中在 77°C 及 60 rpm 之條件下使用行星式混合機 (Brabender，

P600) 將樹脂及酯化合物混合在一起。

[表 2]

	硬度 (Shore A)	抗張 強度 (kg/cm ²)	伸長率 (%)	遷移 損失 (%)	揮發 損失 (%)	吸收速 率 (m:s)
實施例1	81.5	229.1	286.1	3.23	3.88	3:25
實施例2	81.7	231.0	294.6	2.68	3.36	3:45
實施例3	82.5	234.7	304.5	2.56	3.66	4:10
實施例4	81.0	235.8	310.7	2.14	3.70	4:30
實施例5	83.0	240.5	314.0	2.01	3.40	4:30
實施例6	80.6	236.8	306.1	1.67	3.50	3:35
實施例7	79.3	229.7	314.2	3.40	4.82	3:00
實施例8	79.2	235.6	311.5	2.65	4.50	3:25
對照 實例1	85.7	210.6	293.3	4.57	5.70	5:40
對照 實例2	85.0	204.0	285.0	4.32	6.55	5:30
對照 實例3	76.5	182.3	260.4	3.51	7.02	0:30
對照實 例4	77.1	208.5	261.2	4.40	6.20	1:40
對照 實例5	78.2	215.9	270.7	4.10	5.88	2:25
對照 實例6	81.3	227.1	296.5	4.59	5.23	4:00
對照 實例7	81.7	215.5	300.4	4.93	5.10	4:10

[0109] 參見表 2，確認對照實例 1 至 7 展現之抗張強度、遷移損失及揮發損失比起實施例 1 至 8 者明顯較差。

[0110] 具體而言，可看出其中未添加二苯甲酸酯系材料之對照實例 1 及 2 展現低抗張強度及高硬度，因此展現不良塑化效率及顯著高遷移損失及揮發損失。此外，可看出其中未添加環己烷 1,4-二酯系材料之對照實例 3 展現抗張強度明顯降低以及顯著低伸長率，且考慮到吸收速率或揮發損失，難以單獨用作為塑化劑。另一方面，可看出其中組合使用二苯甲酸酯系材料及環己烷 1,4-二酯系材料

之實施例 1 至 8 因彼等之協同效果而展現抗張強度及伸長率明顯提高，以及因彼等之協同效果而展現諸如遷移損失及揮發損失之性質的顯著降低。

[0111] 此外，考慮兩種材料之比值範圍，可看出其中包含 70 wt%或更多之二苯甲酸酯系材料的對照實例 4 及 5 未改善抗張強度、揮發損失及遷移損失，如同未添加二苯甲酸酯系材料之情況，但其中包含少於 70 wt%之二苯甲酸酯系材料的實施例 1 至 8 之性質則獲得改善。

[0112] 此外，如對照實例 6 及 7 所示，當二酯並非結合在 1,4 位置而是在 1,2 位置或 1,3 位置時，可看出大部分性質諸如伸長率、抗張強度、遷移損失、揮發損失等並未獲得改善。具體而言，在實施例 1 中，可確認相較於對照實例 6 及 7（其中應用如同實施例 1 之混合比），伸長率改善（提高）約 5%、遷移損失改善（降低）40%或更多、及揮發損失亦顯著改善（降低）。

[0113] 透過上述結果，可確認藉由應用混合環己烷 1,4-二酯系材料及二苯甲酸酯系材料、兩種材料混合時之重量比以及二酯基結合至環己烷之結合位置等特徵，塑化劑之性質可獲得顯著改善。

【發明申請專利範圍】

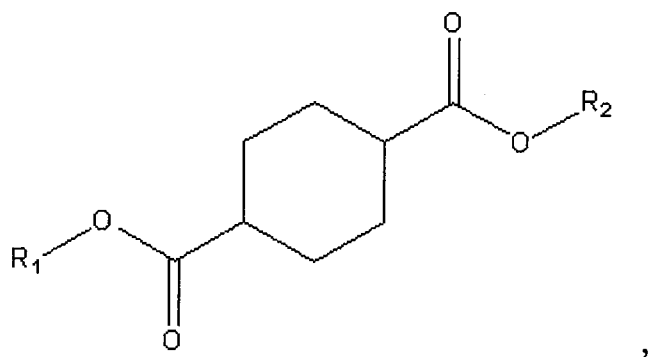
【第 1 項】

一種塑化劑組成物，其包含：

以下列化學式 1 表示之環己烷 1,4-二酯系材料；以及
二苯甲酸酯系材料，其包括以下列化學式 2 表示之一
或多種化合物，

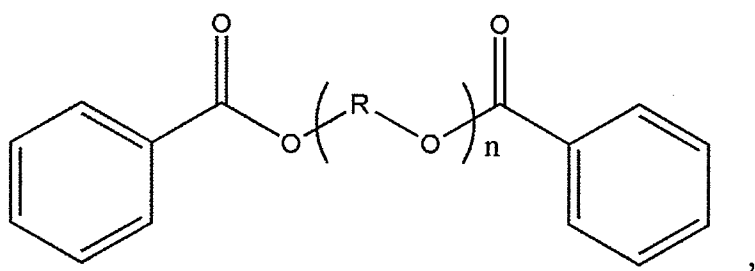
其中，該環己烷 1,4-二酯系材料對該二苯甲酸酯系材料之重量比為 95:5 至 40:60：

[化學式 1]



其中， R_1 及 R_2 各自獨立地彼此相同或不同，且為具有 1 至 12 個碳原子之烷基，

[化學式 2]



其中， R 為具有 2 至 4 個碳原子之伸烷基且 n 為 1 至 3 之整數。

【第 2 項】

如申請專利範圍第 1 項之塑化劑組成物，其中，化學式 1 中之 R_1 及 R_2 各自獨立地為具有 4 至 10 個碳原子之烷基。

【第 3 項】

如申請專利範圍第 1 項之塑化劑組成物，其中，化學式 1 中之 R_1 及 R_2 各自獨立地選自由下列所組成之群組：丁基、異丁基、戊基、己基、庚基、異庚基、2-乙基己基、辛基、異壬基、壬基、2-丙基庚基、異癸基及癸基。

【第 4 項】

如申請專利範圍第 1 項之塑化劑組成物，其中，該環己烷 1,4-二酯系材料為選自由下列所組成之群組的單一化合物或是二或更多者的混合物：丁基(2-乙基己基)環己烷-1,4-二酯(1,4-BEHCH)、(2-乙基己基)異壬基環己烷-1,4-二酯(1,4-EHINCH)、丁基異壬基環己烷-1,4-二酯(1,4-BINCH)、二丁基環己烷-1,4-二酯(1,4-DBCH)、二異壬基環己烷-1,4-二酯(1,4-DINCH)及二(2-乙基己基)環己烷-1,4-二酯(1,4-DEHCH)。

【第 5 項】

如申請專利範圍第 1 項之塑化劑組成物，其中，以化學式 2 表示之化合物為選自由下列所組成之群組之一或多者：二乙二醇二苯甲酸酯(DEGDB)、二丙二醇二苯甲酸酯(DPGDB)及三乙二醇二苯甲酸酯(TEGDB)。

【第 6 項】

一種樹脂組成物，其包含：

100 重量份樹脂；以及

5 至 150 重量份如申請專利範圍第 1 項之塑化劑組成物。

【第 7 項】

如申請專利範圍第 6 項之樹脂組成物，其中，該樹脂係選自由下列所組成之群組之一或多者：乙烯-乙酸乙烯酯、聚乙烯、多酮、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚胺甲酸酯及熱塑性彈性體。