



(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 I760571 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：107135929

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 12 日

(51)Int. Cl. : **C08K5/15 (2006.01)** **C08K5/11 (2006.01)**
C08K5/12 (2006.01) **C07D303/02 (2006.01)**
C07C69/82 (2006.01) **C07C69/704 (2006.01)**

(30)優先權：2017/10/13 南韓 10-2017-0133332

(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)；文正周 MOON, JEONG JU (KR)；金宙鎬 KIM, JOO HO (KR)；鄭錫琬 JEONG, SEOK HO (KR)；趙允基 CHO, YUN KI (KR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201700568A

WO 2017/091040A1

審查人員：羅尹秀

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

塑化劑組成物及含彼之樹脂組成物

(57)摘要

本發明係關於塑化劑組成物及含彼之樹脂組成物。該塑化劑組成物包括 70 至 99 重量%之包括特定重量比的對酞酸酯系材料和檸檬酸酯系材料之第一塑化劑；和 1 至 30 重量%之包含環氧化烷基酯組成物的第二塑化劑，其中該對酞酸酯系材料和該檸檬酸酯系材料的烷基碳原子數限於特定值。提出一種可確保物理性質(如，抗拉和拉長性質、抗遷移性和揮發損耗)在良好程度且熱安定性和耐光性可獲得改良的塑化劑組成物。

The present invention relates to a plasticizer composition and a resin composition including the same. The plasticizer composition includes 70 to 99 wt% of a first plasticizer including a terephthalate-based material and a citrate-based material in a specific weight ratio; and 1 to 30 wt% of a second plasticizer including an epoxidized alkyl ester composition, wherein the alkyl carbon numbers of the terephthalate-based material and the citrate-based material are limited to specific values. A plasticizer composition of which physical properties such as tensile and elongation properties, migration resistance and volatile loss may be secured to good degrees and of which thermal stability and light resistance may be improved, may be provided.



I760571

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】

塑化劑組成物及含彼之樹脂組成物

【英文發明名稱】

PLASTICIZER COMPOSITION AND RESIN COMPOSITION
INCLUDING THE SAME

【中文】

本發明係關於塑化劑組成物及含彼之樹脂組成物。該塑化劑組成物包括70至99重量%之包括特定重量比的對酞酸酯系材料和檸檬酸酯系材料之第一塑化劑；和1至30重量%之包含環氧化烷基酯組成物的第二塑化劑，其中該對酞酸酯系材料和該檸檬酸酯系材料的烷基碳原子數限於特定值。提出一種可確保物理性質(如，抗拉和拉長性質、抗遷移性和揮發損耗)在良好程度且熱安定性和耐光性可獲得改良的塑化劑組成物。

【 英文 】

The present invention relates to a plasticizer composition and a resin composition including the same. The plasticizer composition includes 70 to 99 wt% of a first plasticizer including a terephthalate-based material and a citrate-based material in a specific weight ratio; and 1 to 30 wt% of a second plasticizer including an epoxidized alkyl ester composition, wherein the alkyl carbon numbers of the terephthalate-based material and the citrate-based material are limited to specific values. A plasticizer composition of which physical properties such as tensile and elongation properties, migration resistance and volatile loss may be secured to good degrees and of which thermal stability and light resistance may be improved, may be provided.

【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】

塑化劑組成物及含彼之樹脂組成物

【英文發明名稱】

PLASTICIZER COMPOSITION AND RESIN COMPOSITION
INCLUDING THE SAME

相關申請案之交互參照

【0001】本申請案主張2017年10月13日提出申請之韓國專利申請案第10-2017-0133332號的優先權之權益，茲將該案全文以引用方式納入本文中。

【技術領域】

【0002】本發明係關於塑化劑組成物及含彼之樹脂組成物。

【先前技術】

【0003】通常，塑化劑藉醇與多元羧酸(如，酞酸和己二酸)之反應形成對應的酯。此外，顧及對於人體有害的酞酸酯系塑化劑的國內和國外法令，持續針對可代替酞酸酯系塑化劑之塑化劑組成物(如，對酞酸酯系、1,2,4-苯三甲酸酯系和其他聚合物系塑化劑)進行研究。

【0004】通常，塑化劑係用作各種產品(包括線路、

管路、地板材料、壁紙、片材、人造皮革、防水油布(tarpaulin)、膠帶和食品包裝材料)的原料，這些產品是藉由包括擠出成型、射出成型和壓延等之加工方法製成。在樹脂(如聚氯乙烯(PVC))中適當添加塑化劑連同各種添加劑(如，填料、穩定劑、顏料、防霧劑)以對該等產品賦予各種加工性質。

【0005】近來，在塑化劑市場的情況中，由於酞酸酯系塑化劑的環境問題，環保型塑化劑的開發在本領域中競相進行，並且近來進行開發用於克服對酞酸二(2-乙基己酯)(DEHTP)(其為在環保型塑化劑中被廣泛使用的產品)之包括塑化效率和遷移性質在內的品質劣勢的新產品。

【0006】需要用於開發包括比對酞酸二(2-乙基己酯)更好的產品之新型組成物產品的技術的研究，以最佳地用作氯乙烯系樹脂的塑化劑。韓國公開專利案第10-2016-0095875號和第10-2016-0112443號揭示對酞酸二(2-乙基己酯)和檸檬酸酯的混合物塑化劑作為改良的產品，但是具檸檬酸酯之混合物塑化劑的熱安定性不良，且塑化劑產品的物理性質(如，揮發損耗及密度)仍然較差。

【0007】據此，持續需要針對可具有含對酞酸二(2-乙基己酯)之混合組成的塑化劑材料進行研究，且在市場上，持續需要對其加以改良。但是，未提出可以滿足當前市場要求的廣泛使用的塑化劑的明確解決方案。

【0008】[先前技術文獻]

【0009】[專利文獻]

【0010】(專利文獻1)KR 10-2016-0095875 A

【0011】(專利文獻2)KR 10-2016-0112443 A

【發明內容】

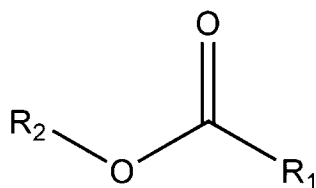
所欲解決技術問題

【0012】設計本發明以解決傳統技術的缺陷並提出塑化劑組成物，若將該塑化劑組成物用來作為樹脂組成物之塑化劑，則可確保極佳程度的物理性質，如，塑化效率、揮發損耗、耐光性和熱安定性，且同時，可改良塑化劑產品的密度及改良最終樹脂產品的生產力，並提出包括該塑化劑組成物之樹脂組成物。

解決問題之技術手段

【0013】為解決問題，本發明的一個具體實施例中提出一種塑化劑組成物，其包括：70至99重量%的第一塑化劑，包含對酞酸酯系材料和檸檬酸酯系材料；和1至30重量%的第二塑化劑，包含含有一或多種藉以下式1所示化合物之環氧化烷基酯組成物，其中該對酞酸酯系材料係選自由對酞酸二(2-乙基己酯)(DEHP)和對酞酸二異壬酯(DINP)所組成之群組中之一或多者，該檸檬酸酯系材料係選自由檸檬酸三丁酯(TBC)和檸檬酸三戊酯(TPC)所組成之群組中之一或多者，且該對酞酸酯系材料與該檸檬酸酯系材料之重量比為90:10至60:40。

【0014】[式 1]



【0015】式1中， R_1 是8至20個碳原子的烷基，含有一或多個環氧基，且 R_2 是4、5、或8至10個碳原子的烷基。

發明對照先前技術之功效

【0016】根據本發明之具體實施例之塑化劑組成物用來作為樹脂組成物之塑化劑時，則可確保極佳程度的物理性質，如，塑化效率、揮發損耗、耐光性和熱安定性，且同時，該塑化劑組成物可降低其在產物中的比例並因此，可改良最終產物的生產力。

【實施方式】

【0017】下文中，將詳細解釋本發明以有助於瞭解本發明。

【0018】應當理解，本說明書和申請專利範圍中使用的術語或詞語不應被解釋為限於一般或詞典中定義的含義，而是應當基於發明人可以適當地定義術語的概念來解釋發明之原則，以與本發明的技術範圍一致者來解釋。

【0019】術語之定義

【0020】文中所用的術語“組成物”是指包括相對應組成物及自該相對應組成物之材料製得的反應產物和分解產

物的材料混合物。

【0021】文中所用的字首“異-”是指烷基中一個碳原子的甲基以支鏈形式與該烷基的主鏈合併，且通常，是指烷基中甲基支鏈於該烷基的終端合併，且在文中，可以作為烷基中作為支鏈的甲基與主鏈結合之通用術語，除非沒有分離的指定烷基存在，否則包括於終端合併的情況。

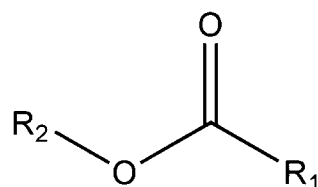
【0022】文中所用的術語“異壬基”可以是指共9個碳原子的烷基，其中一或二個甲基、一個乙基和一個丙基中的一或多者取代作為支鏈，且可以是2-甲基辛基、3-甲基辛基、4-甲基辛基、5-甲基辛基、6-甲基辛基、3-乙基庚基、2-乙基庚基、2,5-二甲基庚基、2,3-二甲基庚基、4,5-二甲基庚基、3-乙基-4-甲基己基、2-乙基-4-甲基己基、或2-丙基己基的通用術語之術語。市售異壬醇(CAS No.: 68526-84-1, 27458-94-2)可以是指具有1.2至1.9支化度的異構物之組成物，且該市售醇可以部分包括正壬基。

【0023】文中所用的術語“戊基”具有5個碳原子的烷基的意義，其通常包括直鏈和支鏈烷基，例如，正戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基等，作為通用術語，其中戊基(pentyl group)可為為一般名稱“戊基(amy1 group)”的同義字。

【0024】根據本發明之具體實施例，提出一種塑化劑組成物，其包括70至99重量%的第一塑化劑，包含對酞酸酯系材料和檸檬酸酯系材料；和1至30重量%的第二塑化劑，包含含有一或多種藉以下式1所示化合物之環氧化烷

基酯組成物，其中該對酞酸酯系材料係選自由對酞酸二(2-乙基己酯)(DEHTP)和對酞酸二異壬酯(DINTP)所組成之群組中之一或多者，該檸檬酸酯系材料係選自由檸檬酸三丁酯(TBC)和檸檬酸三戊酯(TPC)所組成之群組中之一或多者，且該對酞酸酯系材料與該檸檬酸酯系材料之重量比為90:10至60:40。

【0025】[式 1]



【0026】式1中， R_1 是8至20個碳原子的烷基，含有一或多個環氧基，且 R_2 是4、5、或8至10個碳原子的烷基。

【0027】根據本發明之具體實施例之塑化劑組成物包括第一塑化劑和第二塑化劑且包括對酞酸酯系材料和檸檬酸酯系材料作為該第一塑化劑。通常，施用作為該對酞酸酯系材料的對酞酸二(2-乙基己酯)或對酞酸二異壬酯，具有欠佳的物理性質，包括塑化效率和遷移性質，且若作為唯一的塑化劑，則難符合根據市場要求的品質。因此，為了要改良塑化效率和遷移性質，較佳地一起使用檸檬酸酯系材料，且特別地，較佳地含括檸檬酸三丁酯或檸檬酸三戊酯。

【0028】同時，要求將該對酞酸酯系材料和該檸檬酸酯系材料的混合重量比控制於9:1至6:4。若該檸檬酸酯系材料的含量大於40重量%，則可以理解，揮發損耗性和遷

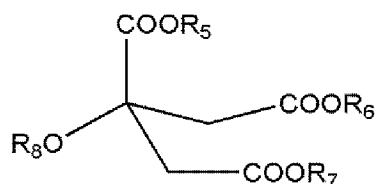
移損耗性可能顯著劣化，且機械性質(如，拉長率和抗拉強度)可能惡化。

【0029】此外，若該檸檬酸酯系材料的混合量低於10重量%，則可能無法解決該對酞酸酯系材料的塑化效率等缺陷，混合該檸檬酸酯系材料的技術意義可能會減損，且機械性質(如，拉長率)可能會更為惡化。為符合上述效果，建議最佳的範圍是8:2至6:4。

【0030】此外，該對酞酸酯系材料和該檸檬酸酯系材料須使用特定材料。如前述者，施用對酞酸二(2-乙基己酯)或對酞酸二異壬酯(其具有8或9個烷基碳原子)作為該對酞酸酯系材料，及施用檸檬酸三丁酯或檸檬酸三戊酯作為該檸檬酸酯系材料。若施用其他的對酞酸酯或檸檬酸酯，而未施用這些材料的話，則會產生無法滿足最佳化物理性質(包括揮發損耗、遷移損耗、作為機械性質的抗拉強度和拉長率，及塑化效率)的缺陷，且難以達成在產製中的重要物理性質之間的平衡之目標。

【0031】同時，該檸檬酸酯系材料可具有藉以下式3表示的結構。

【0032】[式3]



【0033】式3中， R_5 至 R_7 代表正丁基、異丁基、正戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基或2,2-二甲基丙基，且 R_8 是

氫。

【0034】即， R_5 至 R_7 可以各自獨立地為4或5個碳原子的烷基，且可選自上述烷基。此情況中，異丁基特別是指2-甲基丙基，而“戊基(pentyl group)”可以用“戊基(amy1 group)”作為一般的名稱。

【0035】式3中，若乙醯基合併作為 R_8 ，且該乙醯基存在於檸檬酸酯中，即，若 R_8 是乙醯基，則可以理解的是，物理性質，特別是，塑化劑的塑化效率可能降低並因此，加工性可能有些降低並且拉長率可能顯著惡化。此外，在製備結合乙醯基的檸檬酸酯時，可能會有於用於處理乙酸廢料(其以副產物形式產生)之設備之成本提高的負擔。

【0036】換言之，在該檸檬酸酯系材料中，若式3中的 R_8 是乙醯基，則相較於氫，可能伴隨著損及塑化效率、注射提高量的塑化劑以克服該受損並因此提高產物成本的問題。若施用 R_8 是乙醯基的檸檬酸酯系材料，則必須考慮多方面，包括市場性、經濟便可行性和物理性質。

【0037】同時，在使用一級醇作為塑化劑的原料時，可以使用在市場上供需條件平順的醇包括甲醇、乙醇、丁醇、戊醇(amy1 alcohol)(戊醇(pentanol)，5個碳原子)、2-乙基己醇、異壬醇、或2-丙基庚醇，且其中，特別地，主要使用甲醇、乙醇、丁醇、戊醇、2-乙基己醇、異壬醇、和2-丙基庚醇。據此，上述醇為在製造塑化劑的期間內用來作為反應的原料的醇之主要者，且物理性質的評估通常基於該等醇進行。

【0038】關於此，考慮物理性質或市場供需，作為根據本發明之塑化劑組成物之第一塑化劑，自2-乙基己醇或異壬醇衍生的對酞酸酯和自丁醇或戊醇衍生的檸檬酸酯為展現最佳物理性質之組合。

【0039】根據本發明之具體實施例之塑化劑組成物包括第一塑化劑和第二塑化劑，其特徵在於一併包括該第一塑化劑及作為該第二塑化劑之環氧化烷基酯組成物。

【0040】該環氧化烷基酯組成物可包括一或多種環氧化脂肪酸烷基酯(eFAAE)，特別是，一或多種以式1表示的化合物。

【0041】式1中的R₂是4、5或8至10個碳原子的烷基，特別是，丁基、戊基、2-乙基己基、異壬基、壬基、異癸基或2-丙基庚基，較佳地，丁基、戊基、2-乙基己基、異壬基或2-丙基庚基。

【0042】若式1中的R₂是4、5或8至10個碳原子的烷基，即，丁基、2-乙基己基、異壬基、或2-丙基庚基，則遷移性質、塑化效率和機械性質可均極佳，且可消除一個特定性質的惡化現象。

【0043】若環氧化脂肪酸烷基酯是例如一種諸如環氧化脂肪酸甲酯和環氧化脂肪酸乙酯之材料，則塑化效率可獲得改良但揮發損耗可能惡化，且可能在加工期間內產生大量的揮發性材料。

【0044】此外，若使用環氧化烷基酯組成物作為該第二塑化劑，則特別地，耐熱性和耐光性會極佳，並因此，

雖然最終樹脂產物長時間暴於紫外射線，但產物不會變形，且該組成物特別可應用於擬長時間暴於光線的產品。

【0045】據此，該環氧化烷基酯組成物在與該第一塑化劑合併下能展現最佳的物理性質，其烷基可以使用丁基、戊基、2-乙基己基、異壬基或2-丙基庚基，且特別佳地，可以使用丁基、戊基或2-乙基己基。

【0046】此外，式1表示之環氧化烷基酯組成物包括二或更多種化合物，且可形成其中混合具有不同碳數 R_1 或不同環氧基數目之二或更多種化合物之組成物。

【0047】同時，該環氧化烷基酯組成物可具有3.5%或更高、4.0%或更高、或4.2%或更高，較佳地，4.5%或更高的環氧乙烷含量(oxirane content, O.C.)。此外，該環氧化烷基酯組成物可具有低於3.5 I₂ g/100 g(下文中，將省略單位“I₂ g/100 g”)，較佳地，3.2或更低，更佳地，3.0或更低，的碘值。

【0048】在施用至塑化劑組成物的情況中，該環氧化烷基酯組成物測得的碘值和環氧乙烷含量為重要的因子。特別地，近來，基本上要求環保性質，而碘值和環氧乙烷含量會顯著影響塑化劑性質。

【0049】若碘值是3.5或更高，則可能發生樹脂產物變色或提高濁度的缺陷，但若碘值低於3.5，則會改良機械性質，如，抗拉強度和拉長率。

【0050】據此，該環氧化烷基酯組成物的碘值較佳地低於3.3，更佳地，3.2或更低，又更佳地，3.0或更低。碘

值代表分子中存在的雙鍵的量且可透過一種經由碘化雙鍵的滴定法所測得的值得知。

【0051】此外，環氧乙烷含量可以根據式1中 R_1 代表的取代基中所含括的環氧基數目而改變。環氧乙烷含量可為3.5%或更高、4.0%或更高、或4.2%或更高，較佳地，4.5%或更高。環氧乙烷含量可藉滴定法測定，且可藉使用試樣和酸溶液的滴定法測定。

【0052】碘值可代表雙鍵的量，雙鍵的量可為進行環氧化反應(如，植物油的環氧化反應和脂肪酸烷基酯的環氧化反應)之後留下的雙鍵的量。即，環氧乙烷含量和碘值可為環氧化反應程度的指標，且彼此有某些程度的相關性。理論上，它們彼此之間呈現反比。

【0053】但是，實質上，植物油或脂肪酸烷基酯的雙鍵可能隨每個材料而異，且此二參數並非準確地呈現反比或形成折衷關係。兩個材料中之具有較高碘值的材料可同時具有較高的環氧乙烷含量。據此，對於要求環保性的產品中所用的塑化劑組成物，較佳地施用所具有的碘值和環氧乙烷含量符合上述範圍之環氧化脂肪酸2-乙基己酯化合物。

【0054】同時，該環氧化烷基酯組成物的環氧乙烷指數(oxirane index, O.I.)可為1.0或更高。

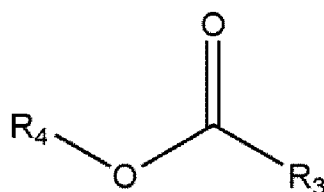
【0055】如前述者，碘值和環氧乙烷含量具有上述關係，但是同時，環氧乙烷指數可以較佳地符合1.0或更高，較佳地，1.5或更高，最佳地，2.0或更高。“環氧乙烷

指數”是環氧化脂肪酸烷基酯化合物的碘值對環氧乙烷含量的比，且可為環氧化反應之後，環氧化的雙鍵對未反應的殘留雙鍵的比。

【0056】特別地，環氧乙烷指數可為環氧乙烷含量對碘值的比且可為1.0或更高。即，若將環氧化脂肪酸烷基酯的環氧乙烷含量除以碘值所得的值是1.0或更高時，則可得到更最佳化的塑化劑組成物。

【0057】該環氧化烷基酯組成物含括包括了一或多種式1所示化合物之環氧化烷基酯組成物，且可另外包括含括了一或多種藉以下式2表示的化合物之飽和脂肪酸烷基酯組成物。

【0058】[式 2]



【0059】式2中， R_3 是具8至20個碳原子的烷基，且 R_4 是具4、5或8至10個碳原子的烷基。

【0060】在含括一或多種藉式2表示的化合物之飽和的脂肪酸烷基酯組成物中， R_3 不包括環氧基，在使用環氧化油和醇製備環氧化脂肪酸烷基酯的期間內，環氧化油的脂肪酸部分可為多樣的，且未與環氧基結合的脂肪酸部分可存在其中。式2所表示的化合物可為自此種脂肪酸部分衍生的化合物。

【0061】若此種飽和脂肪酸烷基酯含括於環氧化烷基

酯組成物中且含括於塑化劑組成物中，則此飽和脂肪酸烷基酯具有小碳數8至18個碳原子且不含環氧乙烷基，以能輔助塑化效率和遷移性質。據此，不須要分離程序，可以有利於產品的成本管理。

【0062】但是，如果飽和脂肪酸烷基酯組成物佔包括環氧化烷基酯組成物之第二塑化劑總量的約80重量%或更高，則可能損及與氯乙烯樹脂的相容性。若其量是70重量%或更低，較佳地，50重量%或更低，最佳地，30重量%或更低，則與該樹脂的相容性良好。

【0063】根據本發明之具體實施例之塑化劑組成物亦須控制該第一塑化劑和該第二塑化劑的重量比，且此重量比可為99:1至70:30，更佳地，作為上限，95:5、90:10、85:15或80:20。

【0064】若藉混合該範圍內的該第一塑化劑和該第二塑化劑而形成塑化劑組成物，則可解決對酞酸酯系材料和檸檬酸酯系材料的限制，耐熱性和/或耐光性，可補償環氧化脂肪酸烷基酯組成物在遷移性質或損耗性質上的缺陷，且同時可達到改良機械性質的加乘效果。

【0065】特別地，若該環氧化烷基酯組成物與該檸檬酸酯系材料如檸檬酸三戊酯或檸檬酸三丁酯混合，則其性質可最佳地顯示，且物理性質之間的平衡會極佳。據此，該組成物可以相當廣泛地應用於食品包裝材料用樹脂至汽車片材。

【0066】根據本發明之具體實施例之塑化劑組成物可

藉由摻混第一塑化劑和第二塑化劑而製得，且該第一塑化劑亦可藉由摻混對酞酸酯系材料和檸檬酸酯系材料而製得。

【0067】此外，作為該第二塑化劑之環氧化烷基酯組成物可製自天然植物油(如，黃豆油、亞麻籽油、和蓖麻油)，且可藉“環氧化”該天然油和利用具4、5或8至10個烷基碳原子的一級醇“酯化”而製造。環氧化反應和酯化反應的順序並無限制，但須控制製法的條件以符合上述碘值和環氧乙烷指數。

【0068】根據本發明的另一具體實施例，提出一種樹脂組成物，其包括100重量份的樹脂；和5至100重量份的塑化劑組成物。

【0069】該樹脂可使用乙烯乙酸乙烯酯、聚乙烯、聚酮、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚胺甲酸酯、熱塑性彈性體或其混合物，較佳地，聚氯乙烯。

【0070】例如，聚氯乙烯，即，氯乙烯樹脂可以根據其用途和加工方法被歸類成糊狀氯乙烯樹脂(paste vinyl chloride resin)和淨氯乙烯樹脂(straight vinyl chloride resin)。該糊狀氯乙烯樹脂是施用諸如地板材料、壁紙、和膜等產品的樹脂，且通常係藉塑溶膠加工而製得。該塑化劑的量可為約40至150重量份、60至130重量份，較佳地，80至120重量份。

【0071】不同地，淨氯乙烯樹脂是施用至諸如線路和室內材料等產品的樹脂，且若通常進行熔融程序製備，則

可藉諸如擠出成型、射出成型和壓延成型等加工法製備。此情況中，該塑化劑的量可為約5至60重量份，較佳地，10至50重量份。

【0072】根據本發明之具體實施例之塑化劑組成物可施用至糊狀氯乙烯樹脂和淨氯乙烯樹脂二者，但考慮該塑化劑之物理性質的最大化，較佳地適用於可能進行熔融程序的淨氯乙烯樹脂。黏度性質是糊狀氯乙烯樹脂之重要的物理性質，但對淨氯乙烯樹脂而言，重要的物理性質是如塑化效率和遷移性質。本發明之塑化劑組成物可能更適用於淨氯乙烯樹脂，此因其產物具有改良的物理性質(如，塑化效率、遷移性質、揮發損耗和耐光性)之故。

【0073】此外，由於大部分要求耐熱性的產品是要經歷熔融程序的產品，所以根據本發明之塑化劑組成物可以適當地用於淨氯乙烯樹脂。

【0074】此外，在樹脂組成物中，可將各種添加劑與待加工的產物一起注射至所用的樹脂中，且可注射物理性質之輔助劑或用於加工之輔助劑(如，填料、熱安定劑、輔助安定劑和發泡劑)。可以在此技術的習知範圍內適當地選擇其用量。

【0075】實例

【0076】下文中，將解釋具體實施例以特別地解釋本發明。但是，本發明可以不同形式體現且不應被解讀為侷限於此處所提出的具體實施例。提供這些具體實施例是為了使本揭示徹底和完整，並且將本發明構思的範圍完全傳

達給本領域技術人員。

【0077】 1. 塑化劑之製備

【0078】 製備例1：對酞酸二(2-乙基己酯)(DEHTP)之製備

【0079】 在配備冷卻器、凝結器、傾析器、回流泵、溫度控制器、攪拌器等的四頸3升反應器中，注入498.0 g 經純化的異酞酸(TPA)、1,170 g 的2-乙基己醇(2-EH)(TPA:2-EH的莫耳比是(1.0):(3.0))、和1.54 g作為鈦系觸媒的酞酸四異丙酯(TIPT)(0.31重量份，以100重量份的TPA計)，之後緩慢提高溫度至約170℃。於約170℃開始有水生成。於約220℃的反應溫度在大氣壓下進行酯化反應，同時連續注射氮氣達約4.5小時，當酸值達0.01時終止此反應。

【0080】 中止反應之後，在減低壓力下進行蒸餾-萃取達0.5至4小時以移除未反應的原料。為將未反應的原料移除到某種程度的量或以下，使用蒸汽在減低的壓力下進行為時0.5至3小時的蒸汽萃取。將反應物的溫度降至約90℃，使用鹼液進行中和處理。此外，可以進行清洗，之後將反應物脫水以移除水。將過濾介質注射至經脫水的反應物，之後攪拌一段時間並過濾而最終得到1,161 g的對酞酸二(2-乙基己酯)(DEHTP)(產率99.0%)。

【0081】 製備例2：對酞酸二異壬酯(DINTP)之製備

【0082】 進行與製備例1中描述之相同的程序，但使用1,300 g的異壬醇(Oxocol 900，KH NeoChem)代替2-乙基

己醇，最後得到1,244 g的對酞酸二異壬酯(DINTP)(產率：99.0%)。

【0083】製備例3：檸檬酸三丁酯(TBC)之製備

【0084】使用384 g的檸檬酸和580 g的丁醇作為反應原料，最後得到706 g的檸檬酸三丁酯(產率98%)。

【0085】製備例4：檸檬酸三(正戊酯)(TnPC)之製備

【0086】使用384 g的檸檬酸和686 g的正戊醇作為反應原料，最後得到706 g的檸檬酸三(正戊基酯)(產率98%)。

【0087】製備例5：eFAEHA之製備

【0088】在配備冷卻器、凝結器、傾析器、回流泵、溫度控制器、攪拌器等的四頸3升反應器中，注入1,000 g之環氧乙烷含量為6.97%和碘值為1.93 ($I_2/100$ g)之環氧化的黃豆油(ESO)、500 g的2-乙基己醇(2-EH)、和5.5 g的金屬鹽觸媒，之後緩慢地將溫度提高至約180°C。

【0089】經由氣體層析分析，確保原料EOS的完全反應和消耗，並中止反應。在中止反應之後，進行移除作為副產物的丙三醇的步驟、移除未反應的原料的步驟、和純化產物的步驟，最終得到1,210 g 環氧化2-乙基己酯組成物，其具有5.21%的環氧乙烷含量和1.70的碘值。

【0090】製備例6：eFAINE之製備

【0091】進行與製備例5中描述之相同的程序，但使用異壬醇(Oxocol 900，KH NeoChem)代替2-乙基己醇而得到環氧化異壬酯組成物，其具有5.22%的環氧乙烷含量和

1.71的碘值。

【0092】製備例7：eFABE之製備

【0093】進行與製備例5中描述之相同的程序，但使用丁醇代替2-乙基己醇而得到環氧化丁酯組成物，其具有5.18%的環氧乙烷含量和1.68的碘值。

【0094】製備例8：eFnPAE之製備

【0095】進行與製備例5中描述之相同的程序，但使用正戊醇代替2-乙基己醇而得到環氧化正戊酯組成物，其具有5.20%的環氧乙烷含量和1.73的碘值。

【0096】製備例9：eFAPHE之製備

【0097】進行與製備例5中描述之相同的程序，但使用2-丙基庚醇代替2-乙基己醇而得到環氧化2-丙基庚酯組成物，其具有5.10%的環氧乙烷含量和1.68的碘值。

【0098】比較用製備例1：eFAME之製備

【0099】進行與製備例1中描述之相同的程序，但使用甲醇代替2-乙基己醇以得到環氧化甲酯組成物，其具有5.13%的環氧乙烷含量和1.80的碘值。

【0100】比較用製備例2：檸檬酸三(2-乙基己基酯)(TEHC)之製備

【0101】使用384 g的檸檬酸和1,014 g的2-乙基己醇作為反應原料，最終得到1,029 g的檸檬酸三(2-乙基己基酯)(產率98%)。

【0102】2.塑化劑的物理性質之評估項目和測定方法

【0103】1) 硬度

【0104】根據 ASTM D2240，使用硬度計(Mitutoyo)測量 25℃，3T 10s 下的 Shore (Shore D) 硬度。

【0105】2) 抗拉強度

【0106】藉 ASTM D638 方法，使用試驗設備 U.T.M(製造商：Instron，型號：4466)，試樣以 200 mm/min (1T) 的十字頭速率(cross head speed)拉伸，測定試樣的斷裂點。抗拉強度之計算如下：

【0107】抗拉強度(kgf/cm²)=負載值(kgf)/厚度(cm)×寬度(cm)

【0108】3) 拉長率

【0109】藉 ASTM D638 方法，使用試驗設備 U.T.M(製造商：Instron，型號：4466)，試樣以 200 mm/min 的十字頭速率拉伸，測定試樣的斷裂點。拉長率之計算如下：

【0110】拉長率(%)=拉長之後的長度/初始長度×100

【0111】4) 遷移損耗

【0112】根據 KSM-3156，得到具有 2 mm 或更大的厚度之試樣，將 PS 板接合於試樣的兩側之後，施加 1 kgf/cm² 的負載。試樣在熱風循環烤箱(JISICO(KR) Co.齒輪烤箱(gear oven))中於 80℃ 靜置 72 小時，然後取出並於室溫冷卻 4 小時。之後，移除接合至試樣兩側的 PS 板，測定靜置於烤箱之前和之後的重量，藉以下的算式計算遷移耗損：

【0113】遷移耗損(%)=[(試樣於室溫的初始重量-試樣留置於烤箱中之後的重量)/試樣於室溫的初始重量]×100

【0114】 5)揮發損耗

【0115】 將製得之用於評估遷移損耗的試樣在與評估遷移損耗之相同的條件於80℃加工72小時，並測定試樣的重量。

【0116】 揮發損耗(重量%)=(試樣的初始重量-試樣於80℃處理72小時之後的重量)/試樣的初始重量]×100

【0117】 6) 耐光性之測定

【0118】 藉 ASTM 4329-13 方法，將試樣置於QUV(QUV/se，Q-LAB)上並暴於UV(340 nm)一段時間。之後，使用反射計(Tintometer, LoviBond)計算顏色變化。

【0119】 7) 耐熱性之測定

【0120】 將製得的試樣在對流烤箱(JEIO Tech)中於80℃加工一段時間，測定在加工之前和之後的顏色變化。使用色度計(Tintometer, LoviBond)，藉E值相對於L、a和b值的改變值定出測定值。

【0121】 3. 塑化劑的物理性質之評估**【0122】 1) 實例和比較例之構成**

【0123】 使用製備例中製得的材料，實例和比較例係如以下表1所示建構。

【0124】

表 1

	第一塑化劑		第一塑化劑 之重量比	第二塑化劑	第一：第二 之重量比
實例1	DEHTP	TBC	7：3	eFAEHE	90：10
實例2	DEHTP	TBC	7：3	eFAEHE	80：20
實例3	DEHTP	TBC	7：3	eFABE	90：10
實例4	DEHTP	TPC	7：3	eFAEHE	80：20
實例5	DEHTP	TPC	8：2	eFAINE	90：10
實例6	DEHTP	TBC	9：1	eFAPE	80：20
實例7	DEHTP	TBC	8：2	eFAEHE	70：30
實例8	DEHTP	TPC	6：4	eFAEHE	95：5
實例9	DINTP	TBC	6：4	eFABE	95：5
實例10	DINTP	TBC	8：2	eFAPE	80：20
實例11	DINTP	TPC	7：3	eFAPHE	90：10
實例12	DINTP	TPC	9：1	eFABE	70：30
比較例1	DEHTP	TBC	7：3	X	-
比較例2	DEHTP	TBC	7：3	ESO	90：10
比較例3	DEHTP	TBC	7：3	eFAME	70：30
比較例4	DBTP	TBC	7：3	eFAEHE	90：10
比較例5	DEHTP	ATBC	7：3	eFAEHE	90：10
比較例6	DEHTP	X	-	eFAEHE	80：20
比較例7	X	TBC	-	eFAEHE	80：20
比較例8	X	X	-	eFAEHE	-
比較例9	DEHTP	TBC	7：3	eFAEHE	50：50
比較例10	DEHTP	TBC	50：50	eFAEHE	90：10
比較例11	DEHTP	TBC	50：50	eFAEHE	50：50
比較例12	DEHTP	TBC	95：5	eFAEHE	90：10
比較例13	DIDTP	TBC	7：3	eFAEHE	90：10
比較例14	DEHTP	TEHC	7：3	eFAPHE	90：10

【0125】製備例和比較用製備例中未示的所有材料係購自 LG Chem 的材料。

【 0126】 2)實驗例 1：基礎物理性質之評估

【 0127】 以實例和比較例之塑化劑作為實驗的試樣。各試樣係根據 ASTM D638 製造。100 重量份的 PVC (LS100S, LG Chem)、30 重量份的塑化劑和 3 重量份的安定劑 (LOX 912 NP) 使用混合機摻合並於 170℃ 輥磨 4 分鐘。藉由使用加壓機於 180℃ 加工 2.5 分鐘 (低壓) 和 2 分鐘 (高壓)，製得 1T 和 3T 片。使用各試樣，進行物理性質之試驗且其結果列於以下的表 2。

【 0128】

表 2

	硬度 (Shore D)	抗拉強度 kgf/cm ²	拉長率 (%)	遷移損耗 (%)	揮發損耗 (%)
實例1	57.8	253.3	288.8	1.74	1.32
實例2	57.6	251.7	284.0	1.78	1.25
實例3	57.5	256.4	286.6	1.82	1.43
實例4	57.7	268.7	295.8	1.41	0.86
實例5	57.7	270.6	299.7	1.45	0.82
實例6	57.5	262.3	290.3	1.70	1.20
實例7	57.5	265.1	298.6	1.50	0.92
實例8	57.0	264.8	293.5	1.24	1.38
實例9	57.3	269.7	300.8	1.53	0.63
實例10	57.5	271.1	301.2	1.56	0.78
實例11	57.7	280.2	298.0	1.40	0.60
實例12	57.7	280.3	297.6	1.75	1.20
比較例1	58.4	256.9	280.7	1.79	1.40
比較例2	58.7	258.0	289.4	1.71	1.32
比較例3	55.8	242.1	258.5	3.35	3.48
比較例4	55.3	230.4	241.0	3.56	6.33
比較例5	58.3	254.7	265.4	1.90	1.20
比較例6	61.2	268.8	284.7	3.11	0.64
比較例7	52.2	221.0	212.3	2.04	16.70
比較例8	54.3	234.5	256.1	7.45	3.66
比較例9	57.4	241.0	263.2	3.50	2.01
比較例10	54.8	247.8	270.6	1.96	4.20
比較例11	54.2	240.5	258.1	3.21	4.81
比較例12	56.0	267.3	274.3	2.43	0.96
比較例13	60.4	264.5	245.7	2.48	0.52
比較例14	59.4	268.7	254.3	2.03	0.68

【0129】參照表2，雖然混合DEHTP和TBC的第一塑化劑和環氧化烷基酯之第二塑化劑，並未發現因減少第一塑化劑的量而造成物理性質之退化，且揮發損耗性質獲得

改良且考慮到硬度的降低而使得塑化效率獲得改良。

【0130】特別地，參照僅含括第一塑化劑的比較例1，發現塑化效率比實例來得差，且發現機械性質相當或較差。此外，參照比較例2(其中，未使用環氧化烷基酯而是使用ESO環氧化的油作為第二塑化劑)，其與比較例1相較下，發現結果的差異不大，且藉由添加第二塑化劑而得到的效果極微。此外，發現比較例8(其中僅使用第二塑化劑)具有機械性質上的顯著問題和明顯不良的遷移損耗和揮發損耗。此外，比較例5(其中，結合乙醯基之檸檬酸酯系材料係作為第一塑化劑)顯示當與實施例1(除了乙醯基以外，條件相同)比較時，拉長率和遷移損耗明顯降低。

【0131】此外，參照比較例3(環氧化烷基酯的烷基碳原子數是1)和比較例4(對酞酸酯系材料的碳數)，其中在上述三種材料中的碳數未經適當選擇，機械性質不良，且特別地，拉長率降低，遷移損耗和揮發損耗亦顯著提高而無法作為產品。

【0132】同時，發現比較例6(其不包括檸檬酸酯系材料)具有顯著微弱的塑化效率(硬度提高)和不良的遷移性質。比較例7(其中未施用對酞酸酯系材料)中，發現所有物理性質皆不良。

【0133】參照比較例10和12(其中未良好控制第一塑化劑中的比例)，發現拉長率顯著降低，而遷移損耗和揮發損耗迅速惡化。此外，比較例9(其中未良好控制第一塑化劑和第二塑化劑的比例)中，發現所有的物理性質皆欠

佳。如同在其他比較例中，亦發現比較例 11(其中所有比例皆未經控制)的機械性質及遷移損耗和揮發損耗相較於實例中者均降低。

【0134】此外，在比較例 13(其中對酞酸酯系材料的碳數不符)和比較例 14(其中檸檬酸酯系材料的碳數不符)中，發現塑化效率不良、作為機械性質的抗拉強度和拉長率很難視為優良，且遷移損耗顯著。

【0135】3) 實驗例 2；耐熱性之評估

【0136】以實例和比較例之塑化劑作為實驗的試樣。各試樣係參照 ASTM D638 製造。100 重量份的 PVC (LS100S, LG Chem,)、30 重量份的塑化劑、3 重量份的安定劑(LOX 912 NP)，和 1.5 重量份的 TiO_2 使用混合機摻合並於 170°C 輥磨 4 分鐘。藉由使用加壓機於 180°C 加工 2.5 分鐘(低壓)和 2 分鐘(高壓)，製得 1T 和 3T 片。使用各試樣，於 80°C 進行 1 週、2 週、3 週和 4 週的耐熱性試驗，其結果列於以下的表 3。

【0137】

表 3

	1 週	2 週	3 週	4 週
實例1	3.86	6.98	10.14	12.96
實例2	3.19	6.10	8.99	11.70
實例3	3.64	6.72	9.81	12.65
實例4	3.05	6.01	8.56	10.88
實例5	3.30	6.75	9.24	11.98
實例6	3.35	6.15	9.04	12.50
實例7	3.00	6.35	8.50	11.31
實例8	3.10	5.64	8.02	9.65
實例9	3.25	5.88	8.24	9.98
實例10	3.45	6.41	8.60	10.67
實例11	3.47	6.11	8.37	10.54
實例12	2.86	5.80	7.98	9.50
比較例1	4.93	8.67	12.50	16.10
比較例2	4.61	7.80	10.75	13.41
比較例6	4.88	7.23	11.20	12.90

【0138】參照表3，發現實例1至12在所有期間評估中相較於比較例1、2和6均展現較佳的熱安定性。特別地，參照比較例1和2，發現熱安定性藉由注射第二塑化劑而改良，且如實驗例1中所示，改良了物理性質且同時，改良了熱安定性。

【0139】4) 實驗例3：耐光性之評估

【0140】以實例和比較例之塑化劑被用來作為實驗的試樣。各試樣係參照 ASTM D638製造。100重量份的PVC(LS100S, LG Chem)、30重量份的塑化劑、和3重量份的安定劑(LOX 912 NP)使用混合機摻合並於170℃輥磨4分鐘。藉由使用加壓機於180℃加工2.5分鐘(低壓)和2分鐘(高壓)，製得1T和3T片。使用各試樣，進行耐熱性試驗200小時、300小時、400小時、500小時、600小時和700小

時，其結果列於以下的表4。

【0141】

表4

	200 小時	300 小時	400 小時	500 小時	600 小時	700 小時
實例1	0.67	4.53	10.28	21.91	27.14	37.79
實例2	1.42	2.59	7.33	17.08	23.75	34.23
實例3	0.70	7.67	15.25	22.22	33.49	38.76
實例4	0.89	3.45	9.68	18.74	25.64	36.20
實例5	1.40	4.20	11.10	20.13	25.41	36.77
實例6	1.56	3.80	10.02	17.63	24.50	36.10
實例7	0.87	2.66	9.40	15.30	22.54	33.20
實例8	1.34	5.65	12.01	20.87	28.98	40.50
實例9	1.55	5.60	11.24	22.30	29.14	39.44
實例10	1.02	2.40	7.85	16.50	21.32	33.11
實例11	1.14	3.86	9.20	20.31	25.74	38.01
實例12	0.90	2.87	8.65	14.35	21.30	32.20
比較例1	5.80	14.44	23.33	32.59	39.66	47.28
比較例2	1.68	9.37	16.23	26.50	37.01	49.68
比較例6	3.41	12.32	20.31	29.68	36.85	46.50

【0142】參照表4，發現相較於比較例1、2和6，實例1至12顯示顯著改良的光安定性。

【0143】即，顧及所有關於基礎物理性質、耐熱性和耐光性的評估結果，在如同本發明使用對酞酸酯系材料(特別是DEHTP或DINTP)和檸檬酸酯系材料(特別是TBC或TPC)作為第一塑化劑和使用4、5、或8至10個碳原子之環氧化烷基酯作為第二塑化劑的情況中，發現展現改良的耐熱性和耐光性，並不會因第一塑化劑的減量造成基礎物理性質的損失。

【0144】雖然已經詳細描述本發明之較佳具體實施例，但應理解本發明不應限於這些具體實施例，嫻於此技術之人士可以在後附申請專利範圍所請本發明的精神和範

圍內作出各種改變和修飾。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種塑化劑組成物，包含：

70至99重量%的第一塑化劑，包含對酞酸酯系材料和檸檬酸酯系材料；和

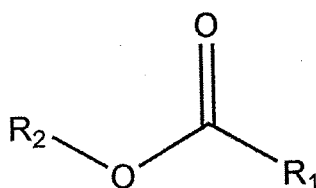
1至30重量%的第二塑化劑，包含含有一或多種藉以下式1所示化合物之環氧化烷基酯組成物，

其中該對酞酸酯系材料係選自由對酞酸二(2-乙基己酯)(DEHTP)和對酞酸二異壬酯(DINTP)所組成之群組中之一或多者，

該檸檬酸酯系材料係選自由檸檬酸三丁酯(TBC)和檸檬酸三戊酯(TPC)所組成之群組中之一或多者，且

該對酞酸酯系材料與該檸檬酸酯系材料之重量比為90：10至60：40

[式 1]



式1中，

R_1 是8至20個碳原子的烷基，含有一或多個環氧基，且 R_2 是4、5、或8至10個碳原子的烷基。

【第2項】

如請求項1之塑化劑組成物，其中該環氧化烷基酯組成物具有低於3.5 $\text{I}_2/100 \text{ g}$ 的碘值。

【第3項】

如請求項1之塑化劑組成物，其中該環氧化烷基酯組成物具有3.5%或更高的環氧乙烷含量(oxirane content, O.C.)。

【第4項】

如請求項1之塑化劑組成物，其中該環氧化烷基酯組成物具有1.0或更高的環氧乙烷指數(oxirane index, O.I.)。

【第5項】

如請求項1之塑化劑組成物，其中式1中的 R_2 選自由丁基、戊基、2-乙基己基、異壬基和2-丙基庚基所組成之群組。

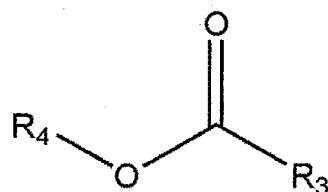
【第6項】

如請求項1之塑化劑組成物，其中該對酞酸酯系材料與該檸檬酸酯系材料之重量比為80：20至60：40。

【第7項】

如請求項1之塑化劑組成物，其中該環氧化烷基酯組成物另包含藉以下式2表示的化合物：

[式 2]



式2中，

R_3 是具8至20個碳原子的烷基，且 R_4 是具4、5或8至10

個碳原子的烷基。

【第8項】

一種樹脂組成物，包含100重量份的樹脂；和5至150重量份如請求項1之塑化劑組成物。

【第9項】

如請求項8之樹脂組成物，其中該樹脂選自由乙酸乙烯酯、聚乙烯、聚丙烯、聚酮、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚胺甲酸酯和熱塑性彈性體所組成之群組中之一或多者。