



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201728564 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 16 日

(21) 申請案號：105130863

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 23 日

(51) Int. Cl.：

*C07C67/08 (2006.01)**C07C69/76 (2006.01)**C08K5/00 (2006.01)**C08K5/12 (2006.01)**C08L27/06 (2006.01)**C08J3/18 (2006.01)*

(30) 優先權：2015/09/28

歐洲專利局

15187128.2

(71) 申請人：贏創德固賽有限責任公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)

德國

(72) 發明人：沃得 班傑明 WOLDT, BENJAMIN (DE)；葛瑞斯 麥克 GRASS, MICHAEL

(DE)；柏克 弗洛瑞 BOECK, FLORIAN SEBASTIAN (DE)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 50 頁

(54) 名稱

苯三甲酸三戊酯類

TRIPENTYL ESTERS OF TRIMELLITIC ACID

(57) 摘要

苯三甲酸三戊酯類具有與 PVC 及含 PVC 之聚合物良好的相容性及同時展現較低的遷移傾向，該苯三甲酸三戊酯類尤其為包含異構性戊基的苯三甲酸三異戊酯類之混合物，其中超過 5 莫耳%之併入該酯混合物中的異構性戊基係呈支鏈。

Tripentyl esters of trimellitic acid, especially mixtures of triisopentyl esters of trimellitic acid comprising isomeric pentyl radicals in which more than 5 mol% of the isomeric pentyl radicals incorporated in the ester mixture are branched, have good compatibility with PVC and PVC-containing polymers and simultaneously exhibit a lesser tendency to migrate.

發明摘要

※申請案號：105130863

※申請日：105 年 09 月 23 日

【發明名稱】(中文/英文)

苯三甲酸三戊酯類

Tripentyl esters of trimellitic acid

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/76 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/12 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

C08J 3/18 (2006.01)

※IPC 分類：

【中文】

苯三甲酸三戊酯類具有與 PVC 及含 PVC 之聚合物良好的相容性及同時展現較低的遷移傾向，該苯三甲酸三戊酯類尤其為包含異構性戊基的苯三甲酸三異戊酯類之混合物，其中超過 5 莫耳%之併入該酯混合物中的異構性戊基係呈支鏈。

【英文】

Tripentyl esters of trimellitic acid, especially mixtures of triisopentyl esters of trimellitic acid comprising isomeric pentyl radicals in which more than 5 mol% of the isomeric pentyl radicals incorporated in the ester mixture are branched, have good compatibility with PVC and PVC-containing polymers and simultaneously exhibit a lesser tendency to migrate.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

苯三甲酸三戊酯類

Tripentyl esters of trimellitic acid

【技術領域】

本發明關於苯三甲酸三戊酯類、關於彼等之製備及作為用於聚合物之塑化劑或塑化劑組成物的一部分之用途、關於包含苯三甲酸三戊酯類之塑化劑組成物、及關於包含苯三甲酸三戊酯類之聚合物組成物。

【先前技術】

聚氯乙烯 (PVC) 為商業上最重要的聚合物之一。剛性 (rigid) PVC 及撓性 (flexible) PVC 二者皆尋得各種用途。

為了以 PVC 為主之產品的製造，藉由添加塑化劑至 PVC 中以改進加工性 (processability) 還有調整用途相關的性質。因為彼等有利的性質，所以用於 PVC 及含氯乙烯共聚物之一些最重要的塑化劑仍為來自酞酸酯 (phthalate) 群組之化合物，尤其為酞酸二乙基己酯 (diethylhexyl phthalate) (DEHP)、酞酸二異壬酯 (diisononyl phthalate) (DINP) 和酞酸二異癸酯 (diisodecyl phthalate) (DIDP)。因為關於此物質類別

可能的毒性效應之討論，多年來已尋求酞酸酯類塑化劑的替代品。

在論文 "Vinyl Plasticizers form Trimellitic Anhydride" (Soc. Plastics Engrs. Techn. Papers. Volume 8, Issue Session 22, Pages Paper 1,1-9, Journal 1962) 中呈示之新穎類別的塑化劑為苯三甲酸之三酯類 (triesters of trimellitic acid) (苯三甲酸酯類 (trimellitates))，且苯三甲酸之甲基、乙基、丁基、正己基、異辛基、2-乙基己基、正辛基、異癸基、正辛基癸基和二丁基苄基三酯類的性質係與其他塑化劑 (諸如酞酸二辛酯 (dioctyl phthalate) 和酞酸二異辛酯 (diisooctyl phthalate)) 的性質作比較。在此論文中呈示之研究顯示苯三甲酸三丁酯 (tributyl trimellitate) 具有良好的加工性，但是苯三甲酸酯類的加工性隨著烷基長度的增加而降低。

專利 EP 354 700 B1 說明具有不同碳數的烷基之苯三甲酸酯類 (其中至少 85 莫耳 % 之烷基為直鏈) 之混合物用於 PVC 組成物形成粉末的適用性，但是亦陳述一些苯三甲酸酯類不易被 PVC 粒子吸附，亦即具有差的加工性。

混合之苯基丙醇 (phenylpropanol) 及具有 4 至 10 個碳原子的醇之苯三甲酸酯類與 PVC 及含氯乙烯共聚物之良好的相容性係揭示於專利說明書 DE 23 48 511 C3。然而，苯基丙醇原料就製備而言為高成本的且又被分類為對皮膚和眼睛的刺激物。

公開之說明書 WO 91/07459 A1 提倡苯三甲酸酯類，尤其為苯三甲酸三癸酯（tridecyl trimellitate）、苯三甲酸三-十二烷酯（tridodecyl trimellitate）、苯三甲酸三正辛酯（tri-*n*-octyl trimellitate）和混合型苯三甲酸 C₈₋₁₀ 酯類（mixed C₈₋₁₀ trimellitates），作為用於苯乙烯-丙烯腈共聚物的塑化劑之用途，且明確提倡直鏈烷基。

專利 EP 479 260 B1 說明纖維素膜，其（還有磷酸酯塑化劑）含有苯三甲酸酯塑化劑，尤其為苯三甲酸三甲酯或苯三甲酸三乙酯。

參考書“Plasticizers – Principles and Practice” by A. S. Wilson (The Institute of Materials, 1995, pages 166 to 170) 將良好的遷移性質（migration property）歸因於苯三甲酸酯類，但是只將具有含有 7 至 9 個碳原子的醇基團之苯三甲酸酯類或苯三甲酸 C₆ 與 C₈ 酯類或苯三甲酸 C₇、C₈ 與 C₉ 酯類之混合物歸類成具有商業利益，強調苯三甲酸三-2-乙基己酯（tri-2-ethylhexyl trimellitate）為最重要的苯三甲酸酯。

公開之說明書 JP 2005/230058 A 主張藉由與環氧化植物油（epoxidized vegetable oil）混合來改進苯三甲酸三-2-乙基己酯之遷移性質（其不適合於醫學應用）。

【發明內容】

本發明的一目的係提供用作為酞酸酯取代物的塑化劑。該等塑化劑是要具有與聚合物的加工性，尤其與 PVC

及含氯乙烯共聚物，至少在 DINP 及苯三甲酸三-2-乙基己酯的等級且較佳地甚至更好。該等塑化劑較佳地是要具有低的遷移出塑化之 PVC 或塑化之含氯乙烯共聚物進入其他材料的傾向。

此目的係藉由根據申請專利範圍第 1 項之混合物達成。

本發明提供包含異構性 (isomeric) 戊基的苯三甲酸三異戊酯類之混合物，其中超過 5 莫耳%之併入酯類混合物中的異構性戊基係呈支鏈 (branched)。

字節 "iso" 表明二或更多種具有共同的碳數 (在此具有 5 個碳原子) 的異構物之混合物。依照術語 "混合物" 之常見定義，根據本發明之混合物總是包括至少兩種不同的苯三甲酸三戊酯之異構物。

相應之混合物在下文亦稱為根據本發明之混合物或本發明之 (苯三甲酸的) 三異戊酯類之混合物。

驚訝地發現根據本發明之混合物與 PVC 的加工性比 DINP 及苯三甲酸三-2-乙基己酯更好且同時具有非常低的遷移至未塑化之 PVC (rPVC) 或高衝擊性聚苯乙烯 (high-impact polystyrene) (HIPS) 的傾向，這比 DINP、苯三甲酸三正丁酯、苯三甲酸三正戊酯和苯三甲酸三正己酯的更低。而且，含有根據本發明之混合物的塑溶膠 (plastisol) 或半成品具有比包含 DINP 或苯三甲酸三正丁酯的可相比之塑溶膠或半成品更低的揮發性。此外，根據本發明之混合物可在非常低的溫度下加工或者在

相同的溫度下比含有 6 或更多個碳原子於烷基中的苯三甲酸酯類還更快速地加工。因此，根據本發明之混合物具有良好的加工性、低的遷移傾向及低的揮發性之獨特組合。

較佳地為其中至少 15 莫耳%、較佳為至少 20 莫耳%、較佳為至少 25 莫耳%、更佳為至少 50 莫耳%、更佳為至少 67 莫耳%、甚至更佳為至少 75 莫耳%、且尤其為至少 80 莫耳%之併入酯混合物中的異構性戊基係呈支鏈 (branched) 的根據本發明之混合物，因為已顯示此等混合物展現特別低的遷移至其他聚合物的傾向。

支鏈戊基係以甲基丁基較佳。據此，較佳地為其中支鏈戊基係由達至少 50 莫耳%之程度、較佳達至少 60 莫耳%之程度、更佳達至少 70 莫耳%之程度、又更佳達至少 80 莫耳%之程度、甚至更佳達至少 90 莫耳%之程度、且尤其達至少 95 莫耳%之程度的甲基丁基所組成的根據本發明之混合物。

同樣地發現遷移傾向係在支鏈異構性戊基具有高比例的 2-甲基丁基時特別低。因此，在一較佳的實施態樣中，至少 50 莫耳%、較佳為至少 60 莫耳%、更佳為至少 70 莫耳%、更佳為至少 80 莫耳%、尤其佳為至少 90 莫耳%、且尤其為至少 95 莫耳%之併入酯混合物中的支鏈異構性戊基為 2-甲基丁基。

在一特別佳的實施態樣中，根據本發明之混合物係由達至少 75 莫耳%之程度、尤其達至少 90 莫耳%之程度的含有 2-甲基丁基及/或直鏈戊基之酯類所組成，其中，在

該等酯中的 2-甲基丁基對直鏈戊基之莫耳比係在從 5:95 至 80:20 之範圍內、較佳在從 10:90 至 75:25 之範圍內、且尤其在從 20:80 或 30:70 至 70:30 之範圍內。

然而，也可有利的，尤其是當含有根據本發明之混合物的塑溶膠在膠凝（gelation）期間的最大黏度維持在特別低時、當支鏈異構性戊基係在於高比例的 3-甲基丁基時。在此例子中，至少 10 莫耳%、較佳為至少 20 莫耳%、更佳為至少 30 莫耳%、更佳為至少 40 莫耳%、優選為至少 50 莫耳%、較佳為至少 60 莫耳%、更佳為至少 70 莫耳%、尤其佳為至少 80 莫耳%、且尤其為至少 90 莫耳%之併入酯混合物中的支鏈異構性戊基為 3-甲基丁基。另可有利的是當根據本發明之混合物係由達至少 75 莫耳%之程度、尤其達至少 90 莫耳%之程度的含有 3-甲基丁基及/或直鏈戊基之酯類所組成，且同時 3-甲基丁基對直鏈戊基之莫耳比為 5:95 至 80:20、較佳在從 10:90 至 75:25 之範圍內、尤其在從 20:80 或 30:70 至 70:30 之範圍內時。

進一步發現根據本發明之混合物的加工性及根據本發明之混合物的效率係隨著直鏈戊基含量之增加而上升。就此理由，可能有利的是當超過 10 莫耳%、較佳為超過 20 莫耳%、更佳為超過 30 莫耳%、更佳為超過 40 莫耳%、甚至更佳為超過 50 莫耳%、更優選為超過 60 莫耳%、較佳為超過 70 莫耳%、且尤其為超過 80 莫耳%之併入酯混合物中的異構性戊基為直鏈。因為降低的遷移傾向

(tendency to migrate)，所以亦可能較佳的是併入酯混合物中的異構性戊基中之直鏈戊基的比例少於 50 莫耳%、較佳為少於 30 莫耳%、更佳為少於 10 莫耳%、且尤其為少於 5 莫耳%。

併入苯三甲酸三異戊酯類之混合物中的異構性戊基較佳係以一級戊醇 (primary pentanol) 之混合物為主，因為該等係具有比以二級醇 (secondary alcohol) 為主之相應的三異戊酯類 (triisopentyl ester) 更高的效率及更好的加工性。

本發明較佳地提供包含異構性戊基的苯三甲酸三異戊酯類之混合物，其中超過 5 莫耳%、較佳為至少 15 莫耳%、尤其為至少 20 莫耳%之併入酯混合物中的異構性戊基係呈支鏈 (branched)，同時，較佳為至少 50 莫耳%、尤其為至少 90 莫耳%之併入酯混合物中的支鏈異構性戊基為 2-甲基丁基。

此混合物較佳地含有，以併入酯混合物中的所有異構性戊基為基準計，至少 67 莫耳%、尤其為至少 80 莫耳%之支鏈戊基。

本發明較佳進一步提供包含異構性戊基的苯三甲酸三異戊酯類之混合物，其中超過 5 莫耳%之併入酯混合物中的異構性戊基係呈支鏈 (branched) 以及超過 20 莫耳%、較佳為超過 50 莫耳%、尤其為超過 85 莫耳%之併入酯混合物中的異構性戊基為直鏈。

較佳地，至少 50 莫耳%、較佳為至少 80 莫耳%、尤

其為至少 95 莫耳%之在此併入酯混合物中的支鏈異構性戊基為 2-甲基丁基。

本發明另外提供用於根據本發明之混合物的製備方法以及因此用於製備包含異構性戊基的苯三甲酸三異戊酯類之混合物的方法，其特徵在於，苯三甲酸及/或苯三甲酸衍生物係與異構性戊醇之混合物反應，超過 5 莫耳%之併入異構性戊醇之混合物中的異構性戊基係呈支鏈。

適合的苯三甲酸衍生物為苯三甲酸酐 (trimellitic anhydride)、苯三甲酸之鹵化 (acid halides of trimellitic acid) 和苯三甲酸三酯類 (trimellitic triester)。

較佳地，在此方法中，至少 15 莫耳%、較佳為至少 20 莫耳%、更佳為至少 25 莫耳%、尤其佳為至少 50 莫耳%、更佳為至少 67 莫耳%、甚至更佳為至少 75 莫耳%、且尤其為至少 80 莫耳%之併入異構性戊醇 (isomeric pentanol) 之混合物中的異構性戊基係呈支鏈，其中支鏈戊基較佳地由達至少 80 莫耳%之程度的甲基丁基所組成。

在此方法中，當至少 50 莫耳%、較佳為至少 60 莫耳%、更佳為至少 70 莫耳%、更佳為至少 80 莫耳%、尤其佳為至少 90 莫耳%、且尤其為至少 95 莫耳%之併入異構性戊醇之混合物中的支鏈異構性戊基為 2-甲基丁基時，則獲得特別有利的混合物。

在一些實施態樣中，在此方法中，較佳的是當所使用之異構性戊醇類之混合物中有超過 10 莫耳%、較佳為超

過 20 莫耳%、更佳為超過 30 莫耳%、更佳為超過 40 莫耳%、甚至更佳為超過 50 莫耳%、更優選為超過 60 莫耳%、較佳為超過 70 莫耳%、且尤其為超過 80 莫耳%之併入異構性戊醇之混合物中的異構性戊基為直鏈 (linear) 時。

較佳地為使用苯三甲酸衍生物苯三甲酸酐 (trimellitic anhydride) 製備本發明之苯三甲酸三異戊酯類之混合物。

若根據本發明之混合物係以轉酯化 (transesterification) 製備，則較佳為其中酯官能之烷基分別包含少於 4 個碳原子的一或更多苯三甲酸三烷酯 (trialkyl trimellitate) 係以異構性戊醇之混合物轉酯化 (transesterify)，超過 5 莫耳%之併入異構性戊醇之混合物中的異構性戊基係呈支鏈。

較佳為使苯三甲酸三甲酯或苯三甲酸三乙酯 (尤其為苯三甲酸三甲酯) 轉酯化，以給出本發明之苯三甲酸三異戊酯類之混合物。

酯化 (esterification) 或轉酯化 (transesterification) 較佳係在觸媒或複數種觸媒的存在下進行，例如使用布氏 (Brønsted) 或路易士 (Lewis) 酸類或鹼類作為觸媒。發現特別適合的觸媒為硫酸、甲磺酸、對-甲苯磺酸和金屬化合物。特別佳的觸媒 (catalyst) 之實例為錫粉，氧化錫 (II)，草酸錫 (II)，鈦觸媒類諸如原鈦酸四異丙酯 (tetraisopropyl orthotitanate)、原鈦酸四丁酯 (tetrabutyl

orthotitanate) 或 原 鈦 酸 四 戊 酯 (tetrapentyl orthotitanate) , 及 鋇 酯 類 (zirconium ester) 諸 如 鋇 酸 四 丁 酯 (tetrabutyl zirconate) 或 鋇 酸 四 戊 酯 (tetrapentyl zirconate) 。 特 別 佳 的 鹼 性 觸 媒 之 實 例 為 烷 氧 化 物 (alkoxide) , 諸 如 甲 醇 鈉 (sodium methoxide) 和 甲 醇 鉀 (potassium methoxide) 。

為 了 移 動 (shift) 於 反 應 中 產 生 之 平 衡 (equilibrium) , 有 利 於 根 據 本 發 明 之 混 合 物 , 可 有 利 的 是 從 反 應 混 合 物 蒸 餾 出 在 酯 化 中 所 形 成 的 水 或 在 轉 酯 化 中 所 形 成 的 醇 。 較 佳 為 蒸 餾 出 水 與 醇 之 共 沸 物 (azeotrope) 。 因 為 可 能 的 泡 沫 形 成 , 所 以 在 此 可 以 管 柱 操 作 。

另 外 , 可 能 有 利 的 是 使 用 總 體 過 量 (overall excess) 的 異 構 性 戊 醇 之 混 合 物 。 較 佳 為 使 用 欲 形 成 本 發 明 苯 三 甲 酸 三 異 戊 酯 類 之 混 合 物 所 需 之 莫 耳 量 的 5 至 50 莫 耳 % 、 尤 其 為 9 至 30 莫 耳 % 過 量 之 異 構 性 戊 醇 類 之 混 合 物 。 較 佳 地 , 將 反 應 結 束 後 剩 餘 的 過 量 醇 再 用 於 其 他 的 酯 化 或 轉 酯 化 或 者 另 一 化 學 反 應 。 為 此 目 的 , 可 再 處 理 (work up) 過 量 醇 以 增 加 其 純 度 。 例 如 , 可 將 已 蒸 餾 出 的 醇 - 水 共 沸 物 至 少 部 分 冷 凝 (condense) , 將 冷 凝 物 (condensate) 分 離 成 水 相 和 有 機 相 , 及 在 後 續 被 純 化 之 有 機 相 (organic phase) 再 循 環 至 反 應 系 統 或 用 於 另 一 反 應 或 用 於 另 一 目 的 之 前 從 有 機 相 移 除 不 想 要 的 副 產 物 - 例 如 藉 由 自 醇 除 去 水 所 形 成 的 烯 烴 (olefin) 。

另 外 有 可 能 以 過 熱 的 醇 蒸 氣 (superheated alcohol

vapour) 處理來自酯化或轉酯化之反應混合物。在此方式中，有可能節省一部分的能量輸入（通過其他介質）及達成良好的反應介質混合。

節省能量的其他方式為將異構性戊醇類之混合物在高於周圍溫度之溫度下進料至反應系統中，例如在 40°C 或 60°C。亦可在根據本發明之方法中使用升溫的苯三甲酸酐，較佳為熔融物形式。除了能量輸入的優點以外，此程序另外能使反應介質混合得更好且能更快速進行反應。

在從苯三甲酸、苯三甲酸酐或苯三甲酸三烷酯（尤其從苯三甲酸酐）製備本發明之苯三甲酸三異戊酯類之混合物的例子中，較佳的是加熱反應混合物至沸騰，且較佳為只在達到沸騰溫度之後，將欲引入所有併入酯混合物中的異構性戊基所需之至少 0.2 莫耳當量、較佳為至少 0.25 莫耳當量、尤其為至少 0.3 莫耳當量的異構性戊醇之混合物量添加至含有苯三甲酸及/或苯三甲酸衍生物之反應混合物中。在計算只在達到沸騰溫度之後添加至反應混合物中的異構性戊醇之混合物量時，應確保所使用之任何過量的異構性戊醇亦只在達到沸騰溫度之後添加至反應混合物中。此反應方案使得可在比異構性戊醇之整體混合物於達到沸騰溫度之前能與苯三甲酸及/或與苯三甲酸衍生物接觸的例子還短的反应時間內，獲得較高產量的本發明之苯三甲酸三異戊酯類之混合物。

在酯化或轉酯化反應結束之後，特別的反應混合物以慣常的方式處理（work up）。

例如，可能在至少與於普遍溫度（prevailing temperature）的水蒸氣壓力一樣高的上升壓力下以水性鹼（aqueous base）處理粗製酯（crude ester）。此方法方案使得可獲得具良好過濾性（filterability）之反應混合物。

在製備本發明之苯三甲酸三異戊酯類之混合物的方法中，較佳為使用一級戊醇（primary pentanol）之混合物，以便獲得具有良好的加工性及高的塑化劑效率、及亦具有低的揮發性之塑化劑。

適合的一級戊醇之混合物可藉助於丁烯之氫甲醯化（hydroformylation）及後續或同時之氫化（hydrogenation）而製得。可有利的是將異構性丁烯（isomeric butene）之混合物在其被供至氫甲醯化之前分餾（fractionate）及於是富含（enrich）或缺乏（deplete）特定的丁烯異構物，以便在氫甲醯化及氫化之後獲得具有使得可製備本發明之苯三甲酸三異戊酯混合物的異構物分布（isomer distribution）的異構性戊醇之混合物。關於控制戊醇之異構物分布的詳細討論，應參考申請案 US 2007/0287781 A1 之相應段落。

通向根據本發明之混合物的其他替代途徑包含例如使藉助於氫甲醯化所製備（且以此方式富含（enriching）或缺乏（depleting）特定的醛異構物）之醛進行分餾（fractionating），以便在氫化之後獲得具有使得可製備本發明之苯三甲酸三異戊酯混合物的異構物分布（isomer distribution）的異構性戊醇之混合物。或者，另可分餾

(fractionate) 異構性戊醇之混合物且亦在此富含(enrich)或缺乏(deplete)特定的戊醇異構物。

或者是，另外可藉由混合異構性純戊醇(isomerically pure pentanol)來製備異構性戊醇之混合物及將該混合物使用於酯化或轉酯化。亦可將可能不具有執行本發明所需之異構物分布的異構性戊醇混合物與另一組成的異構性戊醇混合物及/或與一或更多異構性純戊醇摻合，以便在酯化或轉酯化之後獲得具有所需性質的苯三甲酸三異戊酯類之混合物。

另外，有可能不藉由選擇性混合用於酯化或轉酯化的異構性戊醇混合物，而是藉由選擇性摻合(selectively blending)苯三甲酸三戊酯之異構物來製備根據本發明之混合物。

據此，本發明提供用於製備包含異構性戊基的苯三甲酸三異戊酯類之混合物的方法，其中

- 在併入酯中的戊基之異構性(isomerism)方面有差別的至少兩種異構性純苯三甲酸三戊酯類，
- 在併入酯混合物中的異構性戊基之異構物分布(isomer distribution)方面有差別的至少兩種包含異構性戊基的苯三甲酸三異戊酯類之混合物，或
- 至少一種異構性純(isomerically pure)苯三甲酸三戊酯及至少一種包含異構性戊基的苯三甲酸三異戊酯類之混合物，

係互相混合，使得超過 5 莫耳%、較佳為至少 15 莫耳%、

更佳為至少 20 莫耳%、還更佳為至少 25 莫耳%、尤其佳為至少 50 莫耳%、更佳為至少 67 莫耳%、甚至更佳為至少 75 莫耳%、且尤其為至少 80 莫耳%之併入混合之酯混合物中的異構性戊基係呈支鏈。

本發明之苯三甲酸三異戊酯類之混合物可用作為單獨的塑化劑或作為塑料中包含數種聚合物塑化 (polymer-plasticizing) 組分之塑化劑組成物的一部分。

本發明據此進一步提供本發明之包含異構性戊基的苯三甲酸三異戊酯類之混合物的用途，其係用作為用於聚合物的塑化劑或包含 (除了苯三甲酸三異戊酯類之混合物以外) 至少一種其他聚合物塑化化合物 (polymer-plasticizing compound) 之塑化劑組成物的一部分。

適合的聚合物較佳地選自由下列所形成之群組：聚氯乙烯 (PVC)，均-或共聚物建基於乙烯、丙烯、丁二烯、乙酸乙烯酯、縮水甘油丙烯酸酯 (glycidyl acrylate)、縮水甘油甲基丙烯酸酯 (glycidyl methacrylate)、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或甲基丙烯酸酯具有支鏈 (branched) 或非支鏈 (unbranched) 醇 (具有 1 至 10 個碳原子) 之烷氧基、丙烯腈或環烯烴 (cyclic olefin)，氯磺化聚乙烯 (chlorosulphonated polyethylene)，聚偏二氯乙烯 (polyvinylidene chloride) (PVDC)，聚丙烯酸酯，更特別為聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚甲基丙烯酸烷酯 (polyalkyl methacrylate) (PAMA)，聚脲 (polyurea)，矽烷化聚合物 (silylated polymer)，氟聚合物 (fluoropolymer)，

尤其為聚偏二氟乙烯（polyvinylidene fluoride）（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE），聚乙酸乙烯酯（PVAc）、聚乙烯醇（PVA）、聚乙烯縮醛（polyvinyl acetal），尤其為聚乙烯丁醛（PVB）、聚苯乙烯聚合物，尤其為聚苯乙烯（PS）、發泡性聚苯乙烯（expandable polystyrene）（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-順丁烯二酸酐共聚物（styrene-maleic anhydride copolymer）（SMA）、苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物，聚烯烴（polyolefin），尤其為聚乙烯（PE）或聚丙烯（PP），熱塑性聚烯烴（TPO），聚乙烯-乙酸乙烯酯（polyethylene-vinyl acetate）（EVA），聚碳酸酯，聚對酞酸乙二酯（PET），聚對酞酸丁二酯（polybutylene terephthalate）（PBT），聚甲醛（POM），聚醯胺（PA），聚乙二醇（PEG），聚胺甲酸酯（polyurethane）（PU），熱塑性聚胺甲酸酯（TPU），多硫化物（polysulphide）（PSu），生物聚合物（biopolymer），尤其為聚乳酸（PLA），聚羥基丁醛（polyhydroxybutyral）（PHB），聚羥基戊酸（polyhydroxyvaleric acid）（PHV），聚酯類，澱粉，纖維素和纖維素衍生物，尤其為硝化纖維素（NC）、乙基纖維素（ethylcellulose）（EC）、乙酸纖維素（cellulose acetate）（CA）、乙酸/丁酸纖維素（cellulose acetate/butyrate）（CAB），橡膠和聚矽氧（silicone）。

較佳的聚合物為聚氯乙烯、氯乙烯與乙酸乙烯酯或與丙烯酸丁酯之共聚物、聚甲基丙烯酸烷酯（PAMA）、聚乙烯丁醛（PVB）、氯磺化聚乙烯、聚胺甲酸酯、多硫化物、聚乳酸（PLA）、聚羥基丁醛（PHB）和硝化纖維素。

特佳為使用根據本發明之酯混合物作為用於 PVC 或含氯乙烯共聚物（chloride-containing copolymer）之塑化劑或塑化劑組成物的一部分。

較佳為使用本發明之苯三甲酸三異戊酯混合物作為於黏著劑、密封化合物、塗料、油漆、墨汁、塑溶膠、發泡體、合成皮革、鋪地物（floorcovering）（例如頂層）、屋頂膜（roofing membrane）、底部防護（underbody protection）、織物塗料（fabric coating）、纜線（cable）、電線絕緣（wire insulation）、軟管（hose）、擠製物件、膜、於汽車內部（automotive interior sector）、於壁紙（wallcovering）、液體墨汁（liquid ink）、玩具、接觸片（contact sheet）、食物包裝（food packaging）或醫療物件（例如管子或血袋）中的塑化劑或塑化劑組成物的一部分。

在另一實施態樣中，本發明之三異戊酯類（triisopentyl ester）之混合物係用作為添加劑之溶劑，例如作為黏著促進劑（adhesion promoter）之溶劑。

如已於上文所述，本發明之苯三甲酸三異戊酯類之混合物與一或更多其他的聚合物塑化化合物可一起形成塑化

劑組成物。根據最終用途，將一或更多聚合物塑化化合物與本發明之苯三甲酸三異戊酯混合物摻合且因此控制所得塑化劑組成物之性質。在根據本發明之塑化劑組成物之一特別佳的實施態樣中，該組成物含有少於 5 質量%、尤其為少於 0.5 質量%、最佳為少於 0.1 質量%之含酞酸酯化合物（phthalate-containing compound）。其他的聚合物塑化化合物較佳地選自下列群組：己二酸酯類（adipate）、苯甲酸酯類（benzoate）（例如單苯甲酸酯類（monobenzoates）或二苯甲酸乙二酯類（glycol dibenzoates））、氯化烴類（chlorinated hydrocarbon）、檸檬酸酯類（citrate）、環己烷二甲酸酯類（cyclohexanedicarboxylate）、環氧化脂肪酸酯類（epoxidized fatty acid ester）、環氧化植物油類（epoxidized vegetable oil）、環氧化醯化甘油酯類（epoxidized acylated glyceride）、呋喃二甲酸酯類（furandicarboxylates）、磷酸酯類（phosphate）、酞酸酯類（phthalate）（較佳為非常少量）、丁二酸酯類（succinate）、磺醯胺類、磺酸酯類（sulphonate）、對酞酸酯類（terephthalate）、苯三甲酸酯類（trimellitate）或建基於己二酸、丁二酸或癸二酸之寡聚物或聚合物酯類。

本發明亦提供塑化劑組成物，其包含本發明之包含異構性戊基的苯三甲酸三異戊酯類之混合物以及至少一種來自下列群組的其他聚合物塑化化合物：苯甲酸烷酯類、己二酸二烷酯類、甘油酯類、檸檬酸三烷酯類、醯化檸檬酸

三烷酯類 (acylated trialkyl citrates)、二苯甲酸乙二酯類 (glycol dibenzoates)、具有除了本發明所述者以外的基團之苯三甲酸酯類、對酞酸二烷酯類 (dialkyl terephthalates)、酞酸二烷酯類 (dialkyl phthalates)、呋喃二甲酸酯類 (esters of furandicarboxylic acid)、雙脫水己糖醇 (dianhydrohexitol) (例如異山梨醇 (isosorbide)) 之二烷醯酯類 (dialkanoyl esters)、環氧化脂肪酸烷酯類 (epoxidized fatty acid alkyl esters)、聚合物塑化劑 (例如聚己二酸酯類 (polyadipates))，以及環己烷-1,2-、-1,3-或-1,4-二甲酸二烷酯類。

本發明較佳地提供包含本發明之包含異構性戊基的苯三甲酸三異戊酯類之混合物以及對酞酸二異壬酯 (DINT) 之塑化劑組成物。對應之塑化劑組成物係以低揮發而值得注意。該等塑化劑組成物係以特別有利的方式可用於高溫應用諸如纜線，因為包含相應之塑化劑組成物的產品具有良好的耐熱性。

本發明較佳地進一步提供包含本發明之包含異構性戊基的苯三甲酸三異戊酯混合物以及 1,2-或 1,4-環己烷二甲酸酯類 (尤其為二異壬酯類) 之塑化劑組成物。包含該等塑化劑組成物之產品係以彼等具有改進之冷撓性 (cold flexibility) 而特別值得注意。而且，包含相應之塑化劑組成物的塑溶膠係因為降低的黏度而具有更好的加工性。

本發明較佳地進一步提供包含本發明之包含異構性戊基的苯三甲酸三異戊酯類之混合物以及具有 4 至 6 個碳原

子的烷基鏈長度之環氧化脂肪酸烷酯類的塑化劑組成物。包含相應之塑化劑組成物的塑溶膠係因為降低的黏度及良好的膠凝化（gelation）而具有良好的加工性。

也較佳地為包含本發明之包含異構性戊基的苯三甲酸三異戊酯類之混合物以及其中烷基含有 6 或更多個碳原子、較佳為 7、8、9、10 或 11 個碳原子的苯三甲酸三烷酯類之塑化劑組成物。亦較佳地為包含本發明之包含異構性戊基的苯三甲酸三異戊酯類之混合物以及聚合物塑化劑的塑化劑組成物。在此段落中所述的本發明之塑化劑組成物或由其所製造之產物的實施態樣具有特別低的揮發性。

本發明進一步提供包含本發明之苯三甲酸三異戊酯類之混合物或本發明之塑化劑組成物以及一或更多來自由下列所形成之群組的聚合物之聚合物組成物：聚氯乙烯、氯乙烯與乙酸乙烯酯或與丙烯酸丁酯之共聚物、聚甲基丙烯酸烷酯（PAMA）、聚乙烯丁醛（PVB）、聚胺甲酸酯、多硫化物、聚乳酸（PLA）、聚羥基丁醛（PHB）和硝化纖維素。

較佳的聚合物組成物係包含以 100 質量份之聚合物為基準計為從 5 至 200、較佳為從 10 至 150 質量份之塑化劑。

較佳係使用本發明混合物作為用於聚氯乙烯之塑化劑或塑化劑組成物的一部分，因此特佳為包含本發明之酯混合物以及 PVC 及/或含氯乙烯共聚物之聚合物組成物。

聚合物較佳為懸浮 PVC（suspension PVC）、塊狀

PVC (bulk PVC) 、微懸浮 PVC (microsuspension PVC) 或乳液 PVC (emulsion PVC) 。

在一個實施態樣中，本發明之聚合物組成物，除了本發明之苯三甲酸三異戊酯類之混合物以外，包含少於 50 質量%、少於 20 質量%、少於 10 質量%或沒有之其他的聚合物塑化化合物，其中，質量百分比係以聚合物組成物的總質量為基準計。

根據本發明之聚合物組成物較佳地不僅包含聚合物或二或更多聚合物之混合物及本發明之苯三甲酸三異戊酯類混合物及一或更多其他隨意的 (optional) 聚合物塑化化合物，並亦包含一或多種來自下列群組之添加劑：熱穩定劑、填充劑、顏料、發泡劑 (blowing agent) 、殺生物劑 (biocide) 、 UV 穩定劑、光穩定劑、輔穩定劑 (costabilizer) 、抗氧化劑、黏度調節劑、脫氣劑 (deaerating agent) 、黏著促進劑 (adhesion promoter) 、潤滑劑和著色劑。

本發明之聚合物組成物較佳地包含黏度調節劑，其係有利地使用以降低包含根據本發明之混合物的塑溶膠之黏度。

根據本發明之聚合物組成物可用於黏著劑、密封化合物、塗料、油漆、墨汁、塑溶膠、發泡體、合成皮革、鋪地物 (例如頂層) 、屋頂膜、底部防護、織物塗料、纜線、電線絕緣、軟管、擠製物件、膜、於汽車內部、於壁紙、液體墨汁、玩具、接觸片、食物包裝或醫療物件 (例

如管子或血袋) 中。

除了具有給出之異構物分布的苯三甲酸三異戊酯類之混合物(其在本文中簡稱為根據本發明之混合物)及其製備和用途以外,本發明另延伸至苯三甲酸三戊酯類作為塑化劑之用途、源自其之應用以及用於該等酯類的改進之製備方法。

本發明據此提供用於製備苯三甲酸三戊酯類之方法,其中,苯三甲酸及/或苯三甲酸衍生物係與戊醇反應,其中反應混合物係加熱至沸騰且只在達到沸騰溫度之後將欲引入所有併入酯混合物中的戊基所需之至少 0.2 莫耳當量、較佳為至少 0.25 莫耳當量、尤其為至少 0.3 莫耳當量的戊醇量添加至含有苯三甲酸及/或苯三甲酸衍生物之反應混合物中。在計算只在達到沸騰溫度之後添加至反應混合物中的戊醇量時,應確保所使用之任何過量的戊醇亦只在達到沸騰溫度之後添加至反應混合物中。此反應方案使得可在比所有戊醇於達到沸騰溫度之前能與苯三甲酸及/或與苯三甲酸衍生物接觸的例子還短的反应時間內獲得較高產量的苯三甲酸三戊酯類。

適合的苯三甲酸衍生物為苯三甲酸酐、苯三甲酸之醯鹵和苯三甲酸三酯類。

在此方法中,係使用苯三甲酸衍生物苯三甲酸酐及以戊醇使後者酯化(esterifying)。

在一替代的實施態樣中,苯三甲酸三戊酯類係藉由轉酯化(transesterification)而自苯三甲酸三烷酯製得。在

此例子中，酯官能（*ester function*）之烷基較佳各包含少於 4 個碳原子。

酯化或轉酯化較佳係在觸媒或複數種觸媒的存在下進行，例如使用布氏或路易士酸類或鹼類作為觸媒。發現特別適合的觸媒為硫酸、甲磺酸、對-甲苯磺酸和金屬化合物。特別佳的觸媒之實例為錫粉，氧化錫（II），草酸錫（II），鈦觸媒諸如原鈦酸四異丙酯、原鈦酸四丁酯或原鈦酸四戊酯，以及鋯酯類諸如鋯酸四丁酯或鋯酸四戊酯。特別佳的鹼性觸媒之實例為烷氧化物，諸如甲醇鈉和甲醇鉀。

為了移動（*shift*）於反應中產生之平衡（*equilibrium*）為有利於三戊酯類，可有利的是從反應混合物蒸餾出在酯化中所形成的水或在轉酯化中所形成的醇。因為可能的泡沫形成，所以在此可使用管柱操作。另外，可能有利的是使用總體過量的戊醇。較佳為使用欲形成苯三甲酸三戊酯類所需之莫耳量的 5 至 50 莫耳%、尤其為 9 至 30 莫耳%過量之戊醇。在酯化或轉酯化反應結束之後，特定的反應混合物以慣常的方式處理（*work up*）。

在本文所述用於製備苯三甲酸三戊酯類之方法中，亦較佳為使用一級戊醇（*primary pentanol*）之混合物，以便獲得具有良好的加工性及高的塑化劑效率、及亦具有低的揮發性之塑化劑。

較佳地，超過 10 莫耳%、較佳為超過 20 莫耳%、更佳為超過 30 莫耳%、尤其佳為超過 40 莫耳%、尤其非常

佳為超過 50 莫耳%、優選為超過 60 莫耳%、較佳為超過 70 莫耳%、還更佳為超過 80 莫耳%、尤其為超過 90 莫耳%之存在於所製備之苯三甲酸三戊酯混合物中或存在於所使用之戊醇中的戊基為直鏈。特佳為使用正戊醇以及製備苯三甲酸三正戊酯。

苯三甲酸三戊酯類可用作為單獨的塑化劑或作為塑料中包含數個聚合物塑化組分（polymer-plasticizing component）之塑化劑組成物的一部分。

本發明據此進一步提供苯三甲酸三戊酯類之用途，其係用作為用於聚合物（尤其為 PVC 或含氯乙烯共聚物）之塑化劑或包含（除了苯三甲酸三戊酯以外）至少一種其他的聚合物塑化化合物之塑化劑組成物的一部分。在此上下文中，尤佳者為苯三甲酸三正戊酯，因為含有苯三甲酸三正戊酯之試驗樣品非常良好的加工性及非常良好的蕭氏（Shore）A 硬度，及由此因為其非常良好的效率。

較佳的聚合物為聚氯乙烯、氯乙烯與乙酸乙烯酯或與丙烯酸丁酯之共聚物、聚甲基丙烯酸烷酯（PAMA）、聚乙烯丁醛（PVB）、氯磺化聚乙烯、聚胺甲酸酯、多硫化物、聚乳酸（PLA）、聚羥基丁醛（PHB）和硝化纖維素。

較佳為使用苯三甲酸三戊酯類作為於黏著劑、密封劑、塗料、油漆、墨汁、塑溶膠、發泡體、合成皮革、鋪地物（例如頂層）、屋頂膜、底部防護、織物塗料、纜線、電線絕緣、軟管、擠製物件、膜、於汽車內部、於壁

紙、液體墨汁、玩具、接觸片、食物包裝或醫療物件（例如管子或血袋）中的塑化劑或塑化劑組成物的一部分。在另一實施態樣中，苯三甲酸三戊酯類係用作為用於添加劑之溶劑，例如作為用於黏著促進劑之溶劑。

苯三甲酸三戊酯類可與一或更多其他的聚合物塑化化合物一起形成塑化劑組成物。根據最終用途，將一或更多聚合物塑化化合物與苯三甲酸三戊酯類摻合且因此控制所得塑化劑組成物之性質。在根據本發明之塑化劑組成物之一特別佳的實施態樣中，該組成物含有少於 5 質量%、尤其為少於 0.5 質量%之含酞酸酯化合物。其他的聚合物塑化化合物較佳地選自下列群組：己二酸酯類、苯甲酸酯類（例如單苯甲酸酯類或二苯甲酸乙二酯類）、氯化烴類、檸檬酸酯類、環己烷二甲酸酯類、環氧化脂肪酸酯類、環氧化植物油類、環氧化醯化甘油酯類、呋喃二甲酸酯類、磷酸酯類、酞酸酯類（較佳為非常少量）、丁二酸酯類、磺醯胺類、磺酸酯類、對酞酸酯類、苯三甲酸酯類或建基於己二酸、丁二酸或癸二酸之寡聚物或聚合物酯類。

本發明亦提供塑化劑組成物，其包含一或更多苯三甲酸三戊酯類以及至少一種來自下列群組的其他聚合物塑化化合物：苯甲酸烷酯類、己二酸二烷酯類、甘油酯類、檸檬酸三烷酯類、醯化檸檬酸三烷酯類、二苯甲酸乙二酯類、具有除了本發明所述者以外的基團之苯三甲酸酯類、對酞酸二烷酯類、酞酸二烷酯類、呋喃二甲酸酯類、雙脫水己糖醇（例如異山梨醇）二烷醯酯類、環氧化脂肪酸烷

酯類、聚合物塑化劑（例如聚己二酸酯類），以及環己烷-1,2-、-1,3-或-1,4-二甲酸二烷酯類。

本發明進一步提供聚合物組成物，其包含苯三甲酸三戊酯類或包含苯三甲酸三戊酯類之塑化劑組成物以及一或更多來自由下列所形成之群組的聚合物：聚氯乙烯、氯乙烯與乙酸乙烯酯或與丙烯酸丁酯之共聚物、聚甲基丙烯酸烷酯（PAMA）、聚乙烯丁醛（PVB）、聚胺甲酸酯、多硫化物、聚乳酸（PLA）、聚羥基丁醛（PHB）和硝化纖維素。

較佳的聚合物組成物係包含，以 100 質量份之聚合物為基準計，從 5 至 200、較佳為從 10 至 150 質量份之塑化劑。

較佳係使用苯三甲酸三戊酯類（tripentyl esters of trimellitic acid）作為用於聚氯乙烯之塑化劑或塑化劑組成物的一部分，因此特佳為包含苯三甲酸三戊酯類以及 PVC 及/或含氯乙烯共聚物之聚合物組成物。聚合物較佳為懸浮 PVC、塊狀 PVC、微懸浮 PVC 或乳液 PVC。

較佳的聚合物組成物較佳地不僅包含聚合物或二或更多聚合物之混合物及苯三甲酸三戊酯類及一或更多其他隨意的（optional）聚合物塑化化合物，並亦包含一或多種來自下列群組之添加劑：熱穩定劑、填充劑、顏料、發泡劑、殺生物劑、UV 穩定劑、光穩定劑、輔穩定劑、抗氧化劑、黏度調節劑、脫氣劑、黏著促進劑、潤滑劑和著色劑。

本發明之聚合物組成物較佳地包含黏度調節劑，其係有利地使用以降低包含根據本發明之混合物的塑溶膠之黏度。

根據本發明之聚合物組成物可用於黏著劑、密封劑、塗料、油漆、墨汁、塑溶膠、發泡體、合成皮革、鋪地物（例如頂層）、屋頂膜、底部防護、織物塗料、纜線、電線絕緣、軟管、擠製物件、膜、於汽車內部、於壁紙、液體墨汁、玩具、接觸片、食物包裝或醫療物件（例如管子或血袋）中。

除了苯三甲酸三戊酯類之混合物（其在本文中簡稱為根據本發明之混合物）及其製備和作為用於聚合物之塑化劑或塑化劑組成物的一部分之用途、包含苯三甲酸三戊酯類之塑化劑組成物以及包含苯三甲酸三戊酯類之聚合物組成物以外，本發明另延伸至環己烷-1,2,4-三甲酸三戊酯類（tripentyl cyclohexane-1,2,4-tricarboxylate）及其異構物混合物，其依照上文介紹之命名，稱環己烷-1,2,4-三甲酸三異戊酯類（triisopentyl cyclohexane-1,2,4-tricarboxylate）。該等酯類或酯混合物係可例如藉由相應之三戊酯類/三戊酯混合物的環氫化（ring hydrogenation）而製得。適用於氫化之方法說明於例如 US 2015/0246867 A1、US 6,284,917 B1 或 US 7,361,714 B2 中。或者，該等酯類/酯混合物亦可藉由環己烷-1,2,4-三甲酸（cyclohexane-1,2,4-tricarboxylic acid）或適合的衍生物（例如酐（anhydride）、醯氯（acid chloride））之酯化或藉由類

似的酯之轉酯化（例如藉由環己烷-1,2,4-三甲酸三甲酯（trimethyl cyclohexane-1,2,4-tricarboxylate）之轉酯化）而獲得。

本發明據此亦提供環己烷-1,2,4-三甲酸三戊酯類（tripentyl cyclohexane-1,2,4-tricarboxylate），其較佳地已藉由在各例子中與戊醇的下列反應而製得：苯三甲酸三戊酯類之環氫化、環己烷-1,2,4-三甲酸或環己烷-1,2,4-三甲酸衍生物之酯化、或低分子量之環己烷-1,2,4-三甲酸三酯（cyclohexane-1,2,4-tricarboxylic triester）之轉酯化。本發明據此亦提供環己烷-1,2,4-三甲酸三異戊酯類（triisopentyl cyclohexane-1,2,4-tricarboxylate），其較佳地已藉由在各例子中與異戊醇的下列反應而製得：苯三甲酸三異戊酯類之環氫化、環己烷-1,2,4-三甲酸或環己烷-1,2,4-三甲酸衍生物之酯化、或低分子量之環己烷-1,2,4-三甲酸三酯之轉酯化。

與具有相當之戊基異構物分布之類似的苯三甲酸三戊酯類相比，此等環己烷-1,2,4-三甲酸酯類係以更低的黏度（以純產物（pure product）且在PVC塑溶膠調配物中）、提高的塑化劑效率以及在PVC膜中提高的UV穩定性（UV stability）而值得注意。與長鏈環己烷-1,2,4-三甲酸酯類（例如環己烷-1,2,4-三甲酸三-2-乙基己酯（tri-2-ethylhexyl cyclohexane-1,2,4-tricarboxylate）、環己烷-1,2,4-三甲酸三異壬酯（triisononyl cyclohexane-1,2,4-tricarboxylate））相比，發現三戊酯類及三異戊酯類在例

如膠凝化 (gelation) 及效率 (efficiency) 方面為卓越的。

據此，本發明進一步提供環己烷-1,2,4-三甲酸三戊酯類及環己烷-1,2,4-三甲酸三異戊酯異構物混合物之用途，其係用作為塑化劑或作為塑化劑組成物（除了環己烷-1,2,4-三甲酸三（異）戊酯以外，包含至少一種其他的聚合物塑化化合物）的一部分，用於聚合物（尤其是用於PVC或含氯乙烯共聚物）。

本發明進一步提供包含環己烷-1,2,4-三甲酸三（異）戊酯之塑化劑組成物及聚合物組成物。

【實施方式】

實施例 1 至 7：藉由苯三甲酸酐之酯化製備苯三甲酸酯

將 576.0 g (3 mol) 苯三甲酸酐 (Sigma Aldrich , 97%純度) 及 m_1 量之醇 A 引入包含具有攪拌器之攪拌燒瓶、取樣管 (sampling stub)、滴液漏斗 (dropping funnel)、浸入管 (immersed tube)、溫度計和具接附之夾套式盤管冷凝器 (jacketed coil condenser) 的水分離器 (water separator) 的裝置中，在製備苯三甲酸 C₄ 酯 (C₄ trimellitate) 之例子中於水分離器的上游具有 20 cm 拉西環塔 (Raschig ring column)。將裝置以通過浸入管的氮氣 (6 l/h) 沖洗 1 小時，然後添加 0.8 g (0.75 mmol) 鈦酸四正丁酯 (tetra-*n*-butyl titanate) (Sigma Aldrich , >97%純度)。在持續通入氮氣 (6 l/h) 直到反應結束為

止的同時，將混合物於攪拌下加熱至沸騰。藉助於水分離器持續移除由於反應所獲得的水。從達到 240°C 之反應溫度起，計量添加 m_2 量之醇 A 及 0.8 g (0.75 mmol) 鈦酸四正丁酯，以使反應溫度不下降至低於 240°C 的速率 (rate)。一旦藉助於水分離器移除 108 ml (6 mol) 水時，則依照 DIN EN ISO 2114 測定反應溶液樣品之酸值 (acid number)。取決於所測定之特定酸值而進一步加熱反應混合物直到反應混合物之酸值係低於每克樣品為 0.1 mg KOH 為止 (總反應時間 t)。

將來自酯化之冷卻的反應混合物轉移至具有攪拌器、溫度計、浸入管、Claisen 蒸餾裝置和接收瓶 (receiver flask) 的攪拌燒瓶中，且以通過浸入管的氮氣沖洗至少 1 小時，接著將壓力降至約 1 mbar (毫巴)。溫度逐漸增加至 160°C 且蒸餾出過量醇。將混合物在真空下冷卻 (與引入氮氣 (20 mbar))。在達到 80°C 之溫度時，以氮氣平衡壓力，且將粗製產物與 15 mmol 去礦質水 (demineralized water) 及 0.5 質量%之活性碳 (Cabot Norit Nederland B.V., CAP Super，以假設 100%產率之反應產物為基準計的量) 混合且在 80°C 攪拌 (與引入氮氣 (6 l/h)) 15 分鐘。接著將反應混合物在減壓下經 2 小時加熱至 160°C (與引入氮氣 (20 mbar)) 且移除最後的揮發物組分。於再次冷卻至 80°C 之後，在通入氮氣 (6 l/h) 同時，將反應混合物與 2 重量%之鹼性氧化鋁 (basic alumina) (Sigma Aldrich, Brockmann 1 type，以假設

100%產率之反應產物為基準計的量) 混合且在 80°C 攪拌 1 小時。

接著使反應混合物在 80°C 藉助於減壓而通過具有濾紙及預壓實之助濾劑濾餅 (precompacted filtercake of filtration aid) (D14 Perlite ex Knauf) 的布赫納漏斗 (Büchner funnel) 過濾至吸濾瓶 (suction bottle) 中。過濾物係藉助於 GC 分析進行關於純度的分析及藉助於 NMR 進行關於組成的分析。

GC 分析：

GC 分析係以下列參數進行：

毛細管柱：30 m DB5；0.25 mm ID；0.25 μ m 膜

載體氣體 (Carrier gas)：氮

管柱壓力：150 kPa

冷管柱上進樣 (Cool on-column injection)

烘箱溫度程序 (持續期間：51 分鐘)：50°C (經 1 分鐘)，以 15°C/分鐘加熱至 350°C (保持溫度 14 分鐘)

注射器：50°C

檢測器 (FID)：425°C

注射體積：0.3 μ l

樣品層析圖 (sample chromatogram) 中之組分係使用相關酯類之比較溶液來鑑定。接著將樣品層析圖中的信號標準化 (standardization) 為 100 面積%。莫耳比係以由個別信號的面積比 (molar ratio) 之充份近似法 (sufficient

approximation) 測定。

純度係經由產物信號分率 (fraction) 而以層析圖中的總面積之比例測定。

在三異戊酯中存在的異構性戊基之本質及數量可藉由在鹼性溶液中水解酯混合物及接著以 GC 分析所得醇混合物來測定，作為下文所述之 NMR 方法之替代法。在此應注意的是 GC 條件 (尤其為管柱材料及管柱尺寸，及溫度程序) 允許醇分離成個別的異構物。接著將樣品層析圖中的組分使用相關酯類之比較溶液來鑑定。接著將樣品層析圖中的信號標準化為 100 面積%，使得能以由個別信號的面積比之充份近法 (sufficient approximation) 測定莫耳比。

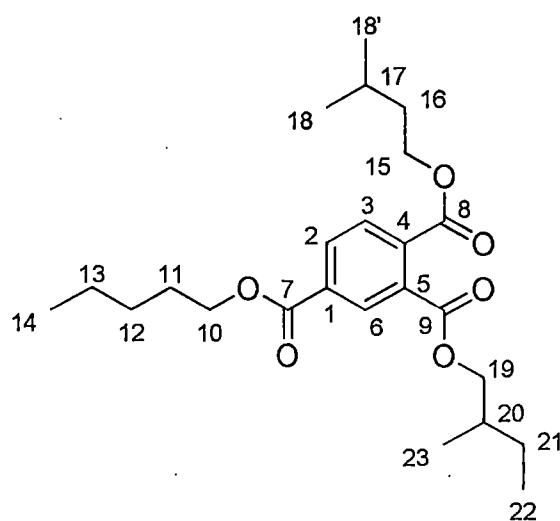
NMR 分析：

可藉由例如 ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 光譜法確定三異戊酯類混合物之組成，亦即在所有戊基整體中不同的異構性戊基之個別比例。組成的測定在此係藉助於 ^1H NMR 光譜法於三異戊酯類混合物之氘代氯仿 (deuteriochloroform) (CDCl_3) 溶液進行。為了記錄光譜，將 20 mg 物質溶於 0.6 ml CDCl_3 (含有 1 質量%之 TMS) 中且轉移至具有 5 mm 直徑的 NMR 管中。欲分析之物質及所使用的 CDCl_3 二者先藉助於分子篩乾燥，以便於排除因任何存在的水之測量失真 (distortion)。NMR 光譜法研究原則上可以任何市場上的 NMR 儀器進行。Bruker Avance 500 型儀器係

用於本 NMR 光譜法研究。光譜係在 303K 之溫度以 $d1=5$ 秒之延遲 (delay)，32 次掃描，約 9.5 微秒 (μs) 之脈衝長度 (pulse length) (90° 之脈激 (excitation pulse)) 及具有 5 毫米 BBO (寬帶觀測器 (broad band observer)) 樣品頭 (sample head) 的 10000Hz 之掃描寬度 (sweep width) 記錄之。共振信號 (resonance signal) 係相對於作為內部標準的四甲基矽烷 (tetramethylsilane) 之化學位移 ($TMS=0ppm$) 來記錄。市場上的其他 NMR 儀器以相同的操作參數給出同等結果。

下圖 1 旨在用於理解所闡述之測定方法。在此之相關性 (relevance) 為在正戊基 ($C^{14}H_3$ 和 $C^{10}H_2$) 中、在 2-甲基丁基 ($C^{22}H_3$ 、 $C^{23}H_3$ 和 $C^{19}H_2$) 中和在 3-甲基丁基 ($C^{18}H_3$ 、 $C^{18'}H_3$ 和 $C^{15}H_2$) 中的甲基及與氧原子相鄰的亞甲基之碳原子的分配編號 (assigned numbering)。

圖 1：在不同的戊基中之碳原子編號



苯三甲酸三異戊酯類之混合物的所得 ^1H NMR 光譜具有在從 0.5 ppm 上至最低谷 (lowest valley) 之最小值

(從 0.7 至 1.2 ppm 之範圍內) 的範圍內之共振信號，其係由異構性戊基取代基 ($C^{14}H_3$ 、 $C^{18}H_3$ 、 $C^{18'}H_3$ 、 $C^{22}H_3$ 、 $C^{23}H_3$) 之甲基的氫原子信號所形成。在從 3.60 至 4.55 ppm 之化學位移範圍內的信號基本上可歸為醇基中與氧相鄰的亞甲基之氫原子 ($C^{10}H_2$ 、 $C^{15}H_2$ 、 $C^{19}H_2$)。在此上下文中，在 C19 上的質子因為相鄰的三級碳原子而受到高場效位移 (high-field shift) 且出現在 3.95 與 4.29 ppm 之間，而在 C10 及 C15 上的質子給出在 4.29 至 4.55 ppm 之較低位移的信號。

量化係藉由比較在各個共振信號下的面積測定來完成，亦即自基線由信號圍住的面積 (area enclosed by the signal from the baseline)。市場上的 NMR 軟體具有用於信號面積積分之程式功能。在本 NMR 光譜法研究中，積分係藉助於 3.1 版 TopSpin®軟體來進行。

為了測定在根據本發明之混合物中的異構性戊基之平均分支度 (mean degree of branching)，將從 0.68 至 1.18 ppm ($I(CH_3)$) 之範圍內的信號積分值先除以從 3.95 至 4.55 ppm ($I(OCH_2)$) 之範圍內的信號積分值。以此方式獲得強度比 (intensity ratio)，其陳述在甲基中存在的氫原子數目對在與氧相鄰的亞甲基中存在的氫原子數目之比。因為每一甲基有三個氫原子而與氧相鄰的每個亞甲基有兩個氫原子存在，所以強度必須分別除以 3 和 2，以便獲得在戊基中的甲基數目對與氧相鄰的亞甲基數目之比。因為僅具有一個甲基及一個與氧相鄰的亞甲基之直鏈正戊

基不含有任何支鏈且因此必具分支度為 0，所以有必要自該比 (ratio) 減去數量 1。

平均分支度 DB 因此可藉下式自所測量的強度比計算。

$$DB = 2/3 * I(CH_3) / I(OCH_2) - 1$$

在此式中，DB 意指平均分支度， $I(CH_3)$ 意指配至甲基氫原子之面積積分 (area integral)，及 $I(OCH_2)$ 意指配至與氧相鄰的亞甲基氫原子之面積積分。

產物可含有分別具有 1 之分支度的 2-甲基丁基和 3-甲基丁基，以及具有 0 之分支度的正戊基，其意指任何三異戊酯之最大平均分支度總是 1。從平均分支度與數值 1 的偏差 (deviation) 因此可測定在分子中的正戊基之莫耳比例 ($x_{\text{戊基}}$)。

$$x_{\text{戊基}} = 1 - DB$$

2-甲基丁基之比例可藉助於從 3.95 至 4.55 ppm 之範圍內的基線分離信號 (baseline-separated signal) 之積分來計算。在此亦將 C19 上的質子之信號 ($C^{19}H_2$ ；在 3.95 與 4.28 ppm 之間的多重峰 (multiplet)) 與在 C10 和 C15 上的質子之信號 ($C^{10}H_2$ 和 $C^{15}H_2$ ；在 4.29 與 4.55 ppm 之間的多重峰) 分離，於谷 (valley) 之最小值 (切於信號群組之間)。

2-甲基丁基之莫耳比例（ $X_{2-甲基丁基}$ ）可由下式以形成 $OC^{19}H_2$ 質子（ $I(OC^{19}H_2)$ ）之信號強度對所有的 OCH_2 質子（ $I(OCH_2)$ ）之強度的比來計算。

$$X_{2-甲基丁基} = I(OC^{19}H_2) / I(OCH_2)$$

3-甲基丁基之莫耳比例（ $X_{3-甲基丁基}$ ）因此係由先前兩個莫耳比例與 1 之間的差來計算。

$$X_{3-甲基丁基} = 1 - X_{2-甲基丁基} - X_{戊基}$$

表 1：藉由苯三甲酸酐之酯化製備苯三甲酸酯

實施例	醇 A [莫耳比]	$m_1(A)$ [g]	$m_2(A)$ [g]	反應 時間 t [h]	以 GC 之純度 [%]	組成： 在酯混合物中的 基團比例 [莫耳比]
1	正丁醇	416.9	352.1	5	97.8	正丁基
2	正戊醇	497.4	497.4	9	99.2	正戊基
3	正己醇	574.8	574.8	2.5	98.0	正己基
4*	2-甲基丁醇/正戊醇 1:4	495.8	495.8	8.5	99.3	2-甲基丁基/正戊基 0.20:0.80
5*	2-甲基丁醇/正戊醇 1:1	396.7	471.0	8	98.8	2-甲基丁基/正戊基 0.50:0.50
6*	2-甲基丁醇/3-甲基丁醇/正 戊醇 1:1:1	495.8	495.8	7	98.9	2-甲基丁基/ 3-甲基丁基/正戊基 0.33:0.33:0.34
7*	2-甲基丁醇/正戊醇 4:1	495.8	495.8	8	99.0	2-甲基丁基/正戊基 0.79:0.21

* 本發明

實施例 8：乾摻合物（dryblend）、輥壓片（rolled sheet）和壓製板（pressed plaque）之製造

用於隨後實施例所需之試驗樣品係藉由乾式混合（dry mixing）（乾摻合物製造）、壓延（輥壓（rolling））及壓縮（pressing）下列調配物而製得：

表 2：乾摻合物調配物

	phr
PVC（Solvin S271 PC；來自 Solvay）	100
來自實施例 1、2、3、4*、5*、6*、7*、苯三甲酸三-2-乙基己酯或 DINP 之酯或酯混合物	67
輔穩定劑 – 環氧化大豆油（Drapex 39 ex Galata）	3
建基於 Ba/Zn 之熱穩定劑（Mark BZ 965 ex Galata）	2
加工助劑 – 脂肪酸鹽類（Mark CD 41-0137 ex Galata）	0.4

phr：每百份樹脂計的份量（parts per hundred parts resin）

苯三甲酸三-2-乙基己酯：苯三甲酸三辛酯，來自 Sigma Aldrich，純度 99%

DINP：Vestinol 9，來自 Evonik Industries，純度> 99%

使用稱為乾摻合物之乾混合物，可在例如熱塑性加工（例如壓延（calendering）或擠壓（extrusion））之後製造纜線和電線絕緣、軟管或地板和屋頂膜。

乾摻合物係在 Brabender 行星式混合機（Brabender planetary mixer）中製造。恆溫器（thermostat）（Lauda RC6）確保在行星式混合機中的混合容器之溫度控制。PC

記錄由混合機送出的數據。

“Winmix” 軟體係用於設定在 Brabender 行星式混合機中的下列參數：

速度程式： 主動
 設定： 速度 50 rpm；保持時間：9 分鐘；
 上升時間（速度）：1 分鐘；
 速度 100 rpm；保持時間：20 分鐘；
 溫度： 88°C
 測量範圍： 2 Nm
 減幅(Damping)： 3

在混合容器中的溫度在 1 小時平衡期之後為 88°C。一旦行星式混合機進行內部校準時，將固體成分（PVC，穩定劑）（其係預先於天平（Mettler XS6002S）秤出 4 倍量（四倍以表 2 的 phr 為基準計的以 g 計之量）至 PE 杯）經由存在於 Brabender 混合容器中的固體漏斗（solids funnel）及填充管（filling stub）進料至混合容器中。啟動程式且將粉末混合物在混合容器中攪拌及平衡（equilibrate）10 分鐘，然後經由存在於 Brabender 混合容器中的液體漏斗（liquid funnel）及填充管進料液體成分（其也是在天平秤出 4 倍量於 PE 杯）。將混合物在行星式混合機中再攪拌 20 分鐘。在程式結束之後，移出完成的乾混合物（乾摻合物）。

該等乾摻合物係用於製造輥壓片（rolled sheet）。輥壓片係在 Collin W150 AP 壓延機上製造。Collin 壓延機

(calender) 具有自動的樣品轉盤 (automatic sample turner) 且其溫度係藉助於額外的油恆溫器 (oil thermostat) (Single STO 1-6-12-DM) 控制。控制係藉助於 Collin 軟體達成。

使用五階段程式製造輥壓片：

階段	名稱	溫度 [°C]	持續期間 [s]	間隙寬度 [mm]	速度 [rpm]
1	塑化乾摻合物	165	60	0.2	5
2	增加間隙大小	165	30	0.5	20
3	啟動樣品轉盤	165	170	0.5	20
4	輥壓片優化	165	30	0.5	25
5	輥壓片移出	165	60	0.5	7

一旦達到輥溫度 (roll temperature) 時，則校準輥間隙 (roll gap)。為了開始測量，將輥間隙調整至 0.2 mm。秤出 160 g 各乾摻合物且引入輥間隙中 (輥靜止)。啟動程式。輥係以 5 rpm 之圓周速度 (circumferential speed) 及 20% 之摩阻 (friction) 啟動。在約 1 分鐘之後，完成大部分的塑化 (plastification) 且將輥間隙增加至 0.5 mm。藉助於壓延機中的自動轉向單元 (automatic turning unit) 達成 6 次均化 (homogenization)。在約 6 分鐘之後，自輥 (roller) 移出輥壓片且冷卻。

壓製板係以 Collin 實驗室壓製機 (Collin laboratory press) 製造。使用預製之輥壓片 (見上文) 製造壓製板。藉助於切割機除去輥壓片的側緣，接著將輥壓片切割成約

14.5×14.5 cm 大小的切片。為了厚度 1 mm 之壓製板，2 個輥壓片切片在各例子中以一個於另一個之上而放入 15×15 cm 大小的不銹鋼壓製架（stainless steel pressing frame）中。

使用三階段程式製造壓製板：

階段	名稱	溫度	壓力	持續期間
		[°C]	[bar]	[s]
1	初始壓縮	175	5	60
2	壓縮	175	200	120
3	冷卻	40	200	270

在製造壓製板之後移除過多的壓縮端緣（compression lip）。

實施例 9：在乾摻合物中的塑化劑吸收

在各乾摻合物製造期間測定塑化劑吸收速率，其充當加工性的測量。短的塑化劑吸收時間導致在現有系統中以低的加工溫度操作或提高的產物生產量（product throughput）。

塑化劑吸收程度係經由乾摻合物製造過程中的混合機轉矩（torque）（為時間之函數）來測定。

就此目的，藉助於實施例 8 中用於製造乾摻合物所述之硬體及軟體，以混合機轉矩對時間繪圖。轉矩係自添加塑化劑或塑化劑組成物起上升至最大值及自此再下降，以便於最後達到恆定值或自所謂的乾點（dry point）僅再以

最低程度下降。

在添加塑化劑或塑化劑組成物與乾點之間的時間期間稱為塑化劑吸收時間 t 。

表 3：乾摻合物塑化劑吸收

	在苯三甲酸三烷酯 (混合物) 中的基團	塑化劑吸收 時間 t [分鐘]
來自實施例 3 之酯	正己基	4.9
苯三甲酸三辛酯， 來自 Sigma Aldrich，99%純度	2-乙基己基	9.0
來自實施例 4*之酯混合物	2-甲基丁基/正戊基 莫耳比 0.20:0.80	4.1
來自實施例 5*之酯混合物	2-甲基丁基/正戊基 莫耳比 0.50:0.50	4.4
來自實施例 6*之酯混合物	2-甲基丁基/3-甲基丁基/正戊基 莫耳比 0.33:0.33:0.34	4.5
來自實施例 7*之酯混合物	2-甲基丁基/正戊基 莫耳比 0.79:0.21	4.6
Vestinol 9，來自 Evonik Industries，> 99%純度	比較物質： 酞酸二異壬酯 (DINP)	5.4

* 本發明

在來自實施例 4*、5*、6*和 7*的本發明之苯三甲酸三異戊酯類之混合物的例子中，均勻的乾摻合物係在比酞酸二異壬酯 (diisononyl phthalate)、苯三甲酸三正己酯 (來自實施例 3) 和苯三甲酸三-2-乙基己酯的例子中還短的時間內形成。可由此直接結論出根據本發明之混合物與 PVC 的加工性比 DINP、苯三甲酸三正己酯和苯三甲酸三-2-乙基己酯更好。而且，可自表 3 中的值推得在根據本發

明之混合物中與 PVC 的加工性係隨著併入酯混合物中的戊基中之直鏈戊基的比例而上升。

苯三甲酸三-2-乙基己酯具有特別高的塑化劑吸收時間，因此不適合作為用於許多 PVC 應用之塑化劑，這是為什麼不於下文測定其遷移性質的原因。

實施例 10：遷移性質的測定

用於測定包含塑化劑或塑化劑組成物的試驗樣品之遷移性質的試驗容許得到含塑化劑之調配物在與其他材料直接接觸之應用中如何表現之結論 - 例如在塑化之 PVC 層與剛性 PVC 層（稱為“多層系統”）之間的接觸。若例如塑化劑係在物件內自含塑化之聚合物的組分遷移至含未塑化之聚合物的組分，這可造成塑化之組分不希望的脆化（embrittlement）及未塑化之組分的軟化，其可造成物件的滲漏（leak）、穩定性下降及使用壽命減少。據此，低的遷移傾向為可用於許多應用中的塑化劑或塑化劑組成物之相應組分的重要性質。

本發明之苯三甲酸三異戊酯類之混合物及比較物質 DINP、苯三甲酸三正丁酯、苯三甲酸三正戊酯和苯三甲酸三正己酯的遷移傾向係測定如下：

將實施例 8 中所製造之厚度 1 mm 的壓製板切割成 100 mm · 100 mm 素材（blank）且在測定其質量之前在 23℃ 下儲存 24 小時。

依照方法 DIN EN ISO 177（發表於 1999），將素材

設置在兩個具有與素材相同尺寸（但厚度為 2 mm）的接觸片之間（實施例 10.1：高衝擊性聚苯乙烯（high-impact polystyrene）（HIPS）（製造商：VINK Kunststoffe；100×100×2 mm 板）；實施例 10.2：未塑化之 PVC（rPVC）（製造商：VINK Kunststoffe；100×100×2 mm 板）），且以此方式產生的層構造中之二者係以一個在另一個之上而堆疊。使秤出（weight down）2 kg 重量的該等分別包含相同塑化劑的素材之堆疊物在烘箱中（70（+/- 1）°C）儲存 28 天。

在 14 天之後及在 28 天之後，測定各素材之重量損失（以原始重量為基準計的重量損失百分比）。在第一次測量之後，如上述再次組裝堆疊物。

表 4 顯示試驗樣品之重量損失的平均值。

表 4：在 14 和 28 天之後遷移至高衝擊性聚苯乙烯（HIPS）中

素材含有...	在苯三甲酸三烷酯 (混合物)中的基團	在 14 天之後的 重量差， 以%計	在 28 天之後的 重量差， 以%計
來自實施例 1 之酯	正丁基	5.8	8.0
來自實施例 2 之酯	正戊基	5.1	6.9
來自實施例 3 之酯	正己基	3.7	5.6
來自實施例 4* 之酯混合物	2-甲基丁基/正戊基 莫耳比 0.20:0.80	3.6	5.5
來自實施例 5* 之酯混合物	2-甲基丁基/正戊基 莫耳比 0.50:0.50	2.0	3.2
來自實施例 6* 之酯混合物	2-甲基丁基/ 3-甲基丁基/正戊基 莫耳比 0.33:0.33:0.34	2.5	3.7
來自實施例 7* 之酯混合物	2-甲基丁基/正戊基 莫耳比 0.79:0.21	1.6	2.7
Vestinol 9，來自 Evonik Industries， > 99%純度	比較物質： 酞酸二異壬酯(DINP)	11.2	14.6

* 本發明

表 5：在 14 和 28 天之後遷移至剛性 PVC (rPVC) 中

素材含有...	在苯三甲酸三烷酯 (混合物)中的基團	在 14 天之後的 重量差， 以%計	在 28 天之後的 重量差， 以%計
來自實施例 1 之酯	正丁基	9.3	11.7
來自實施例 2 之酯	正戊基	9.0	11.3
來自實施例 3 之酯	正己基	8.0	10.1
來自實施例 4* 之酯混合物	2-甲基丁基/正戊基 莫耳比 0.20:0.80	6.2	8.3
來自實施例 5* 之酯混合物	2-甲基丁基/正戊基 莫耳比 0.50:0.50	5.9	7.9
來自實施例 6* 之酯混合物	2-甲基丁基/ 3-甲基丁基/正戊基 莫耳比 0.33:0.33:0.34	7.4	9.4
來自實施例 7* 之酯混合物	2-甲基丁基/正戊基 莫耳比 0.79:0.21	5.6	7.5
Vestinol 9，來自 Evonik Industries， > 99%純度	比較物質： 酞酸二異壬酯(DINP)	7.7	9.7

* 本發明

自表 4 和 5 顯見本發明之苯三甲酸三異戊酯類之混合物一致地具有比 DINP 及苯三甲酸正丁酯、苯三甲酸正戊酯和苯三甲酸正己酯還低的遷移傾向。另外，可由包含來自實施例 5、6 和 8 的本發明之酯混合物的素材之測量值比較而推得根據本發明之混合物的遷移傾向係隨著併入酯混合物中的戊基中之支鏈戊基的比例上升而降低。如包含來自實施例 5 至 7 的本發明之酯混合物的素材之測量值比較顯示併入酯混合物中的支鏈異構性戊基中之高比例的 2-甲基丁基對低的遷移傾向具有正效應 (positive effect)。

申請專利範圍

1. 一種包含異構性 (isomeric) 戊基的苯三甲酸三異戊酯類之混合物，其特徵在於超過 5 莫耳%之併入酯類混合物中的該異構性戊基係呈支鏈。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之混合物，其中，至少 15 莫耳%、較佳為至少 25 莫耳%之併入酯類混合物中的該異構性戊基係呈支鏈。

3. 根據申請專利範圍第 1 及 2 項中任一項之混合物，其中，至少 50 莫耳%、較佳為至少 80 莫耳%之併入酯類混合物中的支鏈異構性戊基為 2-甲基丁基。

4. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之混合物，其中，超過 10 莫耳%、較佳為超過 20 莫耳%之併入酯類混合物中的該異構性戊基為直鏈。

5. 一種製備根據申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之包含異構性戊基的苯三甲酸三異戊酯類之混合物的方法，其特徵在於苯三甲酸及/或苯三甲酸衍生物係與異構性戊醇之混合物反應，超過 5 莫耳%之併入該異構性戊醇之混合物中的異構性戊基係呈支鏈。

6. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其中，其酯官能基之烷基分別包含少於 4 個之碳原子的一或更多苯三甲酸三烷酯係以異構性戊醇之混合物轉酯化 (transesterify)，超過 5 莫耳%之併入該異構性戊醇之混合物中的異構性戊基係呈支鏈。

7. 根據申請專利範圍第 5 及 6 項中任一項之方法，

其中，於反應中，反應混合物係加熱至沸騰，且只在達到沸騰溫度之後，將欲引入所有併入酯類混合物中的異構性戊基所需之至少 0.2 莫耳當量的異構性戊醇之混合物量添加至含有苯三甲酸及/或苯三甲酸衍生物之該反應混合物中。

8. 一種製備根據申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之包含異構性戊基的苯三甲酸三異戊酯類之混合物的方法，其特徵在於

- 在併入酯中的戊基之異構性 (isomerism) 方面有差別的至少兩種異構性純苯三甲酸三戊酯類，
- 在併入酯類混合物中的異構性戊基之異構物分布 (isomer distribution) 方面有差別的至少兩種包含異構性戊基的苯三甲酸三異戊酯類之混合物，或
- 至少一種異構性純苯三甲酸三戊酯及至少一種包含異構性戊基的苯三甲酸三異戊酯類之混合物，

係互相混合，使得超過 5 莫耳%之併入混合之酯類混合物中的異構性戊基係呈支鏈。

9. 一種製備苯三甲酸三戊酯類之方法，其中，苯三甲酸及/或苯三甲酸衍生物係與戊醇反應，反應混合物係加熱至沸騰，其特徵在於只在達到沸騰溫度之後，將欲引入所有併入酯類混合物中的戊基所需之至少 0.2 莫耳當量的戊醇量添加至含有苯三甲酸及/或苯三甲酸衍生物之該反應混合物中。

10. 一種根據申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之包

含異構性戊基的苯三甲酸三異戊酯類之混合物的用途，其係用作為用於聚合物尤其是 PVC 或含氯乙烯之共聚物的塑化劑或是包含除了苯三甲酸三異戊酯類之混合物以外的至少一種其他聚合物塑化化合物（polymer-plasticizing compound）之塑化劑組成物的一部分。

11. 一種苯三甲酸三戊酯類之用途，其係用作為用於聚合物尤其是 PVC 或含氯乙烯之共聚物的塑化劑或是包含除了苯三甲酸三戊酯以外的至少一種其他聚合物塑化化合物之塑化劑組成物的一部分。

12. 根據申請專利範圍第 10 或 11 項之用途，其中，包含異構性戊基的苯三甲酸三異戊酯類之混合物或苯三甲酸三戊酯係用作為於黏著劑、密封化合物、塗料、油漆、墨汁、塑溶膠、發泡體、合成皮革、鋪地物（floorcovering）（例如頂層）、屋頂膜（roofing membrane）、底部防護（underbody protection）、織物塗料（fabric coating）、纜線、電線絕緣（wire insulation）、軟管（hose）、擠製物件、膜、於汽車內部（automotive interior sector）、於壁紙（wallcovering）、液體墨汁（liquid ink）、玩具、接觸片（contact sheet）、食物包裝（food packaging）或醫療物件例如管子或血袋中之塑化劑或塑化劑組成物的一部分。

13. 一種塑化劑組成物，其包含根據申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之包含異構性戊基的苯三甲酸三異戊酯類之混合物或一或多種苯三甲酸三戊酯類及至少一種來自

下列群組的其他聚合物塑化化合物：苯甲酸烷酯類、己二酸二烷酯類、甘油酯類、檸檬酸三烷酯類、醯化檸檬酸三烷酯類（acylated trialkyl citrates）、二苯甲酸乙二醇類（glycol dibenzoates）、具有除了本發明所述者以外的基團之苯三甲酸酯類、對酞酸二烷酯類（dialkyl terephthalates）、酞酸二烷酯類（dialkyl phthalates）、呋喃二甲酸酯類（esters of furandicarboxylic acid）、雙脫水己糖醇（dianhydrohexitol）（例如異山梨醇（isosorbide））之二烷醯酯類（dialkanoyl esters）、環氧化脂肪酸烷酯類（epoxidized fatty acid alkyl esters）、聚合物塑化劑例如聚己二酸酯類（polyadipates），以及環己烷-1,2-、-1,3-或-1,4-二甲酸二烷酯類。

14. 一種聚合物組成物，其包含根據申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之包含異構性戊基的苯三甲酸三異戊酯類之混合物或一或多種苯三甲酸三戊酯類或根據申請專利範圍第 13 項之塑化劑組成物以及一或多種來自由下列所形成之群組的聚合物：聚氯乙烯、氯乙烯與乙酸乙烯酯或與丙烯酸丁酯之共聚物、聚甲基丙烯酸烷酯（PAMA）、聚乙烯丁醛（PVB）、氯磺化聚乙烯（chlorosulphonated polyethylene）、聚胺甲酸酯、多硫化物（polysulphide）、聚乳酸（PLA）、聚羥基丁醛（polyhydroxybutyral）（PHB）和硝化纖維素。