



(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 201544497 A

(43) 公開日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 01 日

(21) 申請案號：104112962 (22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 23 日

(51) Int. Cl. : C07C69/76 (2006.01) C07D207/08 (2006.01)
 C08K5/12 (2006.01) C08K5/1535 (2006.01)

(30) 優先權：2014/04/24 歐洲專利局 14165766.8

(71) 申請人：巴斯夫歐洲公司 (德國) BASF SE (DE)
 德國

(72) 發明人：史多促姆 烏維 STORZUM, UWE (DE)；布萊特史耐德 伯瑞斯 BREITSCHIEDL,
 BORIS (DE)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：6 共 75 頁

(54) 名稱

包含呋喃衍生物及對酞酸二烷酯的塑化劑組成物

PLASTICIZER COMPOSITION WHICH COMPRISES FURAN DERIVATIVES AND DIALKYL TEREPHTHALATE

(57) 摘要

本發明係關於塑化劑組成物，其包含至少一種呋喃衍生物及至少一種對酞酸二烷酯；模製組成物，其包含熱塑性聚合物或彈性體及此塑化劑組成物；以及此等塑化劑組成物及模製組成物之用途。

The present invention relates to a plasticizer composition which comprises at least one furan derivative and at least one dialkyl terephthalate, to molding compositions which comprise a thermoplastic polymer or an elastomer and this plasticizer composition, and to the use of these plasticizer compositions and molding compositions.

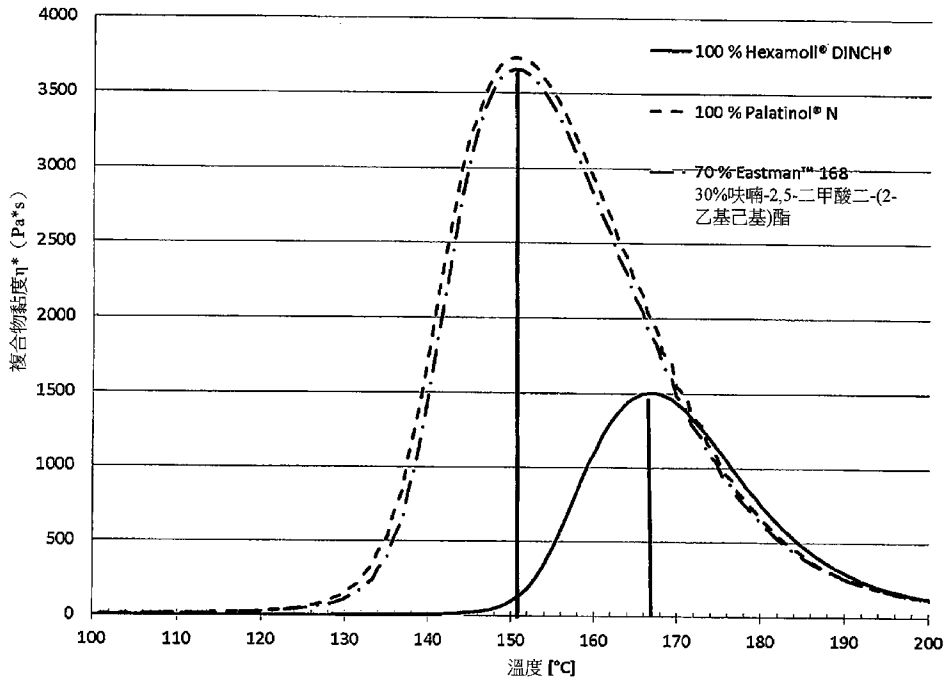


圖 1

201544497

發明摘要

※ 申請案號：104112962

※ 申請日：104.4.23

※IPC 分類：

C07C67/76 (2006.01)
 C07D27/08
 C08K5/12
 5/1535

【發明名稱】(中文/英文)

包含呋喃衍生物及對酞酸二烷酯的塑化劑組成物

PLASTICIZER COMPOSITION WHICH COMPRISES FURAN
 DERIVATIVES AND DIALKYL TEREPHTHALATE

【中文】

本發明係關於塑化劑組成物，其包含至少一種呋喃衍生物及至少一種對酞酸二烷酯；模製組成物，其包含熱塑性聚合物或彈性體及此塑化劑組成物；以及此等塑化劑組成物及模製組成物之用途。

【英文】

The present invention relates to a plasticizer composition which comprises at least one furan derivative and at least one dialkyl terephthalate, to molding compositions which comprise a thermoplastic polymer or an elastomer and this plasticizer composition, and to the use of these plasticizer compositions and molding compositions.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【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)

包含呋喃衍生物及對酞酸二烷酯的塑化劑組成物

PLASTICIZER COMPOSITION WHICH COMPRISES FURAN
DERIVATIVES AND DIALKYL TEREPHTHALATE

【發明背景】

【0001】 本發明係關於塑化劑組成物，其包含至少一種呋喃衍生物及至少一種對酞酸二烷酯；模製組成物，其包含熱塑性聚合物或彈性體及此塑化劑組成物；以及此等塑化劑組成物及模製組成物之用途。

【先前技術】

【0002】 藉由添加稱為塑化劑之物質以使得塑膠更軟、可撓性更高及/或延伸性更高而在多種塑膠中獲得所需加工特性或所需效能特性。塑化劑之添加通常用於使塑膠之熱塑性區域偏移至較低溫度，以便在較低加工溫度及較低使用溫度下獲得所需彈性特性。

【0003】 聚氯乙烯 (PVC) 之產量為任何塑膠中最高的。因為此材料為多功能的，因此其可見於日常生活中所使用的許多產品中。因此 PVC 具有極大的經濟重要性。PVC 本質上為在至多約 80°C 下堅硬且脆性的塑膠，且藉由添加熱穩定劑及其他添加劑而以剛性 PVC (PVC-U) 形式使用。可撓性 PVC (PVC-P) 係僅藉由添加適合的塑化劑而獲得，且可用於剛性 PVC 不適用的許多應用。

【0004】 其中通常使用之塑化劑之其他重要的熱塑性聚合物之實例為聚乙烯醇縮丁醛 (PVB)、苯乙烯之均聚物及共聚物、聚丙烯酸酯、聚硫

化物及熱塑性聚胺甲酸酯 (PU)。

【0005】 任何物質用作特定聚合物之塑化劑的適合性實質上取決於待塑化之聚合物之特性。所需塑化劑通常為具有與待塑化之聚合物之高相容性之塑化劑，亦即產生良好熱塑特性之塑化劑，且對由蒸發及/或分泌引起之損失僅具有低敏感性（具有高持久性）。

【0006】 存在許多不同的用於塑化 PVC 及其他塑膠之市售化合物。在過去，通常使用與不同化學結構之醇形成之鄰酞酸二酯作為塑化劑，因為其具有與 PVC 之良好相容性及有利效能特性，實例為鄰酞酸二乙基己酯 (DEHP)、鄰酞酸二異壬酯 (DINP) 及鄰酞酸二異癸酯 (DIDP)。亦使用短鏈鄰酞酸酯（例如鄰酞酸二丁酯 (DBP)、鄰酞酸二異丁酯 (DIBP)、鄰酞酸苯甲基丁酯 (BBP) 或鄰酞酸二異庚酯 (DIHP)）作為快速稠合塑化劑，例如用於製造稱為塑性溶膠之物質。亦可與短鏈鄰酞酸酯一起使用二苯甲酸酯，諸如二苯甲酸二丙二醇酯以達成相同目的。烷基磺酸之苯基及甲基酯為另一類具有良好膠凝特性之塑化劑，且以商標名稱 Mesamoll® 市售。

【0007】 塑性溶膠最初為細粉狀塑膠於液體塑化劑中之懸浮液。此時，聚合物於塑化劑中之溶合率在環境溫度下極低。聚合物僅在加熱至相對高溫度時於塑化劑中顯著溶合。此時，個別經分離之聚合物集合體膨脹且熔融以產生三維高黏度凝膠。此程序稱為膠凝，且在稱為膠凝點或可溶性溫度之某一最低溫度下開始。膠凝步驟為不可逆的。

【0008】 因為塑性溶膠呈液體形式，因此此等塑性溶膠極通常用於許多材料（例如紡織物、玻璃非編織品等）之塗層。此塗層極通常由複數個子層構成。

【0009】 在塑性溶膠之工業加工中通常使用之程序中，由此塗覆塑料溶膠層且接著具有塑化劑之塑膠，尤其 PVC 在高於可溶性溫度之溫度下經歷初始膠凝，因此產生由膠凝化、部分膠凝化及未膠凝化聚合物粒子構成之固體層。接著在此初始膠凝化層上塗覆下一個子層，且在塗覆最後一個層後，藉由加熱至相對高溫度來以整體形式處理整體結構，得到充分膠凝化塑膠產物。

【0010】 在產生塑性溶膠的同時，另一種可能為產生塑化劑與聚合物之乾燥細粉狀混合物。接著可在高溫下進一步處理（例如藉由擠壓）此等乾燥摻合物（尤其基於 PVC）以得到顆粒，或經由習知成形方法處理，諸如射出成形、擠壓或壓延，得到充分膠凝化塑膠產物。

【0011】 由於對熱塑性聚合物及彈性體之加工之增加的技術及經濟要求，亦需要具有良好膠凝特性之塑化劑。

【0012】 特定言之，在 PVC 塑性溶膠之生產及加工中，例如對於產生 PVC 塗層，尤其需要具有低膠凝點之塑化劑，此等材料稱為快速熔融物。此外亦需要塑料溶膠之高儲存穩定性，亦即未膠凝化之塑料溶膠在環境溫度下之時程內意欲不呈現或僅呈現微小的黏度上升。意欲儘可能藉由添加具有快速膠凝特性之適合的塑化劑來獲得此等特性，而無需使用其他降低黏度之添加劑及/或溶劑。

【0013】 然而，快速熔融物大體上通常具有不令人滿意的與聚合物/添加劑混合物之相容性，且亦具有不令人滿意的持久性。此外，快速熔融物通常在加工期間及在最終產物之使用期間展示高揮發性。除此之外，添加快速熔融物通常對最終產物之機械特性具有不良影響。因此，另一種已

知的用於建立所需塑化劑特性之方法為使用塑化劑之混合物，例如至少一種提供良好熱塑特性但提供相對不良的膠凝之塑化劑與至少一種快速熔融物之組合。

【0014】 此外，需要置換至少一些說明中所提及之鄰酞酸酯塑化劑，因為懷疑其對健康有害。此尤其適用於敏感的應用領域，諸如玩具、食品或飲料之包裝及醫療物品。

【0015】 先前技術揭示用於多種塑膠且特定言之，PVC 之具有不同特性的多種替代性塑化劑。

【0016】 由先前技術已知且可用作鄰酞酸酯之替代物之塑化劑類別係基於 WO 99/32427 中描述之環己烷聚羧酸。與其未氫化之芳族類似物不同，此等化合物不產生毒理學問題，且甚至可用於敏感的應用領域。相應低碳烷基酯通常具有快速膠凝特性。

【0017】 WO 00/78704 描述經選擇之二烷基環己烷-1,3-二甲酸酯及二烷基環己烷-1,4-二甲酸酯，其係用作合成材料中之塑化劑。

【0018】 US 7,973,194 B1 教示環己烷-1,4-二甲酸二苯甲酯、環己烷-1,4-二甲酸苯甲基丁酯及環己烷-1,4-二甲酸二丁酯作為用於 PVC 之快速膠凝塑化劑之用途。

【0019】 另一種由先前技術已知且可用作鄰酞酸酯之替代物的塑化劑類別為對酞酸之酯，如例如 WO 2009/095126 中所描述。

【0020】 2,5-呋喃二甲酸 (FDCA) 之酯為另一種塑化劑類別。

【0021】 WO 2012/113608 描述 2,5-呋喃二甲酸之 C₅二烷酯及其作為塑化劑之用途。此等短鏈酯亦尤其適用於產生塑性溶膠。

【0022】 WO 2012/113609 描述 2,5-呋喃二甲酸之 C₇ 二烷酯及其作為塑化劑之用途。

【0023】 WO 2011/023490 描述 2,5-呋喃二甲酸之 C₉ 二烷酯及其作為塑化劑之用途。

【0024】 WO 2011/023491 描述 2,5-呋喃二甲酸之 C₁₀ 二烷酯及其作為塑化劑之用途。

【0025】 R. D. Sanderson 等人 (J. Appl. Pol. Sci., 1994, 第 53 卷, 1785-1793) 描述 2,5-呋喃二甲酸之酯之合成及其作為用於塑膠 (特定言之, 聚氯乙烯 (PVC)、聚乙烯醇縮丁醛 (PVB)、聚乳酸 (PLA)、聚羥基丁酸 (PHB) 或甲基丙烯酸聚烷酯 (PAMA)) 之塑化劑的用途。具體而言, 描述 2,5-呋喃二甲酸之二(2-乙基己基)、二(2-辛基)、二己基及二丁基酯, 且藉助於動態機械熱量分析來特性化其塑化特性。

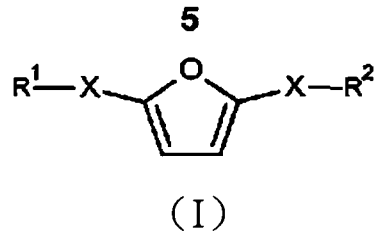
【0026】 WO 2012/026861 描述季戊四醇與單羧酸之四酯以及含有季戊四醇之四酯及作為 PVC 之塑化劑之 2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯之組成物。

【0027】 本發明之一個目標為提供用於熱塑性聚合物及彈性體之塑化劑組成物, 其一方面提供良好的熱塑性及機械特性且另一方面提供良好的膠凝特性, 亦即低膠凝點。因此, 塑化劑組成物意欲尤其適用於提供塑性溶膠。塑化劑組成物意欲具有與待塑化聚合物之高相容性, 且因此在加工期間及在最終產物之使用期間不應或僅在邊緣上傾向於自塑化聚合物滲移或蒸發。使用塑化劑組成物製備之塑化聚合物從而應在長時間週期內保

持其彈性特性。

【0028】 出人意料的是，藉由包含以下之塑化劑組成物實現該目標

a) 至少一種通式 (I) 之化合物，



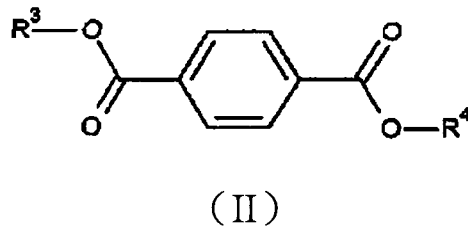
其中

X 為 $^*-(C=O)-O-$ 、 $^*-(CH_2)_n-O-$ 或 $^*-(CH_2)_n-O-(C=O)-$ ，其中 * 表示與呋喃環之連接點，且 n 具有 0、1 或 2 之值；

及

R¹ 及 R² 彼此獨立地選自未分支或分支鏈 C₈ 烷基部分，

b) 至少一種通式 (II) 之化合物，



其中

R³ 及 R⁴ 彼此獨立地選自分支鏈及未分支 C₄-C₁₂ 烷基部分。

【0029】 本發明亦提供模製組成物，其包含至少一種熱塑性聚合物或彈性體及如上文及下文所定義之一種塑化劑組成物。

【0030】 本發明亦提供如上文及下文所定義之塑化劑組成物作為塑化劑之用途，其係用於熱塑性聚合物（尤其聚氯乙烯（PVC））及彈性體。

【0031】 本發明亦提供如上文及下文所定義之塑化劑組成物作為塑

性溶膠中之塑化劑的用途。

【0032】 本發明亦提供該等模製組成物之用途，其係用於製造模製品及箔。

【圖式說明】

【0033】

圖 1：

圖 1 展示 PVC 塑性溶膠之膠凝性質，其在各種情況下具有 100 phr 之全部比例之本發明之塑化劑組成物。塑性溶膠之複合物黏度 η^* [Pa·s] 描繪為溫度[°C]之函數。為此，使用以 70:30 之比例包含市售塑化劑 DOTP (Eastman™ 168) 及快速熔融物呋喃-2,5-二甲酸二-(2-乙基己基)酯之塑化劑組成物。作為對比，亦展示僅含有市售塑化劑 DOTP (Eastman™ 168) 及 Hexamoll® DINCH® 之 PVC 塑性溶膠之膠凝性質。

圖 2：

圖 2 展示含有 Eastman™ 168 (DOTP) 及快速熔融物呋喃-2,5-二甲酸二-(2-乙基己基)酯及市售快速熔融物 Vestinol® INB 或 Jayflex® MB 10 之特定摻合物的 PVC 塑性溶膠之膠凝性質。塑性溶膠之複合物黏度 η^* [Pa·s] 描繪為溫度[°C]之函數。選擇塑化劑組成物中快速熔融物之量使得達到 Palatinol® N 之膠凝溫度。作為對比，亦展示僅含有市售塑化劑 Eastman™ 168 或 Palatinol® N 之 PVC 塑性溶膠之膠凝性質。塑性溶膠中塑化劑之總量為 100 phr。

圖 3：

圖 3 展示在 190°C 下膠凝化 2 分鐘之 PVC 塑性溶膠之過程揮發性，該

等 PVC 塑性溶膠含有 60 phr 之本發明之塑化劑組成物以及 Eastman™ 168 (DOTP) 與市售快速熔融物 Vestinol® INB 或 Jayflex® MB 10 之不同摻合物。顯示在 190°C 下 2 分鐘膠凝時間之後塑性溶膠之重量損失%。作為對比，亦展示僅含有市售塑化劑 Eastman™ 168 (DOTP) 或 Palatinol® N 之 PVC 塑性溶膠之過程揮發性。

圖 4：

圖 4 展示由 PVC 塑性溶膠製備之 PVC 箔之箔揮發性，該等 PVC 塑性溶膠含有 60 phr 之本發明之塑化劑組成物以及 Eastman™ 168 (DOTP) 與市售快速熔融物 Vestinol® INB 或 Jayflex® MB 10 之不同摻合物。顯示在 130 °C 下加熱 PVC 箔 24 小時之後，PVC 箔之重量損失%。作為對比，亦展示由僅含有市售塑化劑 Eastman™ 168 (DOTP) 或 Palatinol® N 之 PVC 塑性溶膠製備之 PVC 箔的箔揮發性。

圖 5：

圖 5 展示由 PVC 塑性溶膠製備之 PVC 箔之肖氏 A 硬度 (Shore A hardness)，該等 PVC 塑性溶膠含有 60 phr 之本發明之塑化劑組成物以及 Eastman™ 168 (DOTP) 與市售快速熔融物 Vestinol® INB 或 Jayflex® MB 10 之不同摻合物。作為對比，亦展示由僅含有市售塑化劑 Eastman™ 168 (DOTP) 或 Palatinol® N 之 PVC 塑性溶膠製備之 PVC 箔之肖氏 A 硬度。使用 15 秒之量測時間，根據 2003 年 10 月之 DIN EN ISO 868 量測 PVC 箔之肖氏 A 硬度。

圖 6：

圖 6 展示由 PVC 塑性溶膠製備之 PVC 箔之彈性模數 (亦稱為 100%模

數，[MPa])，該等 PVC 塑性溶膠含有 60 phr 之本發明之塑化劑組成物以及 Eastman™ 168 (DOTP) 與市售快速熔融物 Vestinol® INB 或 Jayflex® MB 10 之不同摻合物。作為對比，亦展示由僅含有市售塑化劑 Eastman™ 168 (DOTP) 或 Palatinol® N 之 PVC 塑性溶膠製備之 PVC 箔之 100%模數。

【發明描述】

【0034】 本發明之塑化劑組成物具有以下優點中之一或多者：

- 本發明之塑化劑組成物之特徵在於與待塑化聚合物，尤其 PVC 具有高相容性。
- 在加工期間及在最終產物之使用期間，本發明之塑化劑組成物不傾向於或僅在邊緣上傾向於自塑化聚合物滲移或蒸發。使用本發明之塑化劑組成物製備之塑化聚合物從而在長時間週期內保持其彈性特性。
- 本發明之塑化劑組成物具有用於實現塑膠之廣泛多種極其不同且複雜的加工特性及使用特性的有利適合性。
- 本發明之塑化劑組成物有利地適用於產生塑性溶膠。
- 根據 DIN 53408，本發明之塑化劑組成物中所包含之化合物 (I) 由於其極低的可溶性溫度而具有極良好的作為快速熔融物之適合性。本發明之塑化劑組成物中之即使少量的化合物 (I) 亦足以降低熱塑性聚合物之膠凝所需的溫度及/或增加其膠凝率。
- 本發明之塑化劑組成物適用於製造用於敏感的應用領域之模製品及箔，實例為醫療產品、食物及飲料之包裝、室內（例如房屋及車輛中）之產品；其他實例為玩具、兒童護理品等。
- 本發明之塑化劑組成物中所包含之化合物 (I) 可使用易於獲得之起

始材料製造。一種特定經濟及環境優勢在於利用本發明中使用之化合物(I)不僅可獲得大量石化原料，且亦可獲得可再生原料。以實例說明之，呋喃環之起始材料可由天然存在之碳水化合物（諸如纖維素及澱粉）獲得，而可用於引入側鏈之醇可由大規模工業製程獲得。因此，一方面可符合「可持續」產物之要求，且另一方面，然而，亦可實現低成本生產。

- 用於產生根據本發明使用之化合物(I)之方法為簡單且有效的，且因此可簡單地以大型工業規模提供。

【0035】 如上所提及，已意外發現本發明之塑化劑組成物中所包含之通式(I)之化合物具有極低溶合溫度以及極佳膠凝特性：根據 DIN 53408，此等化合物之溶合溫度顯著低於相應鄰酞酸之二烷酯之溶合溫度，且其至少具有等效的快速膠凝特性。

【0036】 已發現化合物(I)與通式(II)之對酞酸二烷酯之特定組合適用於改良熱塑性聚合物及彈性體之膠凝效能。本發明之塑化劑組成物中之甚至少量化合物(I)足以降低膠凝所需之溫度及/或提高膠凝率。

【0037】 出於本發明之目的，表述「快速熔融物」意謂根據 DIN 53408 具有低於 120°C 之可溶性溫度的塑化劑。此等快速熔融物尤其用於製造塑性溶膠。

【0038】 表述「C₈烷基」包含直鏈及分支鏈 C₈烷基。C₈烷基較佳選自正辛基、異辛基及 2-乙基己基。C₈烷基尤其較佳為 2-乙基己基。

【0039】 表述「C₄-C₁₂烷基」包含直鏈及分支鏈 C₄-C₁₂烷基。C₄-C₁₂烷基較佳選自正丁基、異丁基、正戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、正己基、異己基、正庚基、1-甲基己基、2-甲基己基、1-乙基戊基、2-乙基戊基、1-

丙基丁基、1-乙基-2-甲基丙基、正辛基、異辛基、2-乙基己基、正壬基、異壬基、2-丙基己基、正癸基、異癸基、2-丙基庚基、正十一烷基、異十一烷基、正十二烷基、異十二烷基及其類似基團。C₄-C₁₂烷基尤其較佳為直鏈及分支鏈 C₇-C₁₂烷基，尤其正辛基、2-乙基己基、正壬基、異壬基、異癸基、2-丙基庚基、正十一烷基或異十一烷基。

【0040】 通式 (I) 之化合物中基團 X 之定義較佳相同。

【0041】 在第一較佳具體實例中，通式 (I) 之化合物中之兩個基團 X 皆為 $^*-(C=O)-O-$ 。

【0042】 在另一較佳具體實例中，通式 (I) 之化合物中之兩個基團 X 皆為 $^*-(CH_2)-O-(C=O)-$ 。

【0043】 在另一較佳具體實例中，通式 (I) 之化合物中之兩個基團 X 皆為 $^*-(CH_2)_n-O-$ ，其中 n 為 0、1 或 2。n 尤其較佳為 1。

【0044】 通式 (I) 之化合物中之部分 R¹ 及 R² 較佳彼此獨立地為選自正辛基、異辛基及 2-乙基己基之未分支或分支鏈 C₈ 烷基部分。

【0045】 通式 (I) 之化合物中之部分 R¹ 及 R² 尤其較佳彼此獨立地為正辛基或 2-乙基己基。

【0046】 在另一尤其較佳具體實例中，通式 (I) 之化合物中之部分 R¹ 及 R² 之定義相同。

【0047】 在極尤其較佳具體實例中，通式 (I) 之化合物中之部分 R¹ 及 R² 為 2-乙基己基。

【0048】 較佳通式 (I) 之化合物係選自
2,5-呋喃二甲酸二(正辛基)酯，

2,5-二(羥基甲基)呋喃之二-正辛基醚，

二-正辛酸 2,5-二(羥基甲基)呋喃酯，

2,5-呋喃二甲酸二(異辛基)酯，

2,5-二(羥基甲基)呋喃之二異辛基醚，

二異辛酸 2,5-二(羥基甲基)呋喃酯，

2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯，

2,5-二(羥基甲基)呋喃之二(2-乙基己基)醚，

二-2-乙基己酸 2,5-二(羥基甲基)呋喃酯，

以及上述化合物中之兩者或兩者以上之混合物。

【0049】 尤其較佳通式 (I) 之化合物為 2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯。

【0050】 在另一較佳具體實例中，通式 (II) 之化合物中之部分 R^3 及 R^4 之定義相同。

【0051】 較佳通式 (II) 之化合物中之部分 R^3 及 R^4 皆為 C_7-C_{12} 烷基，尤其 2-乙基己基，或皆為異壬基，或皆為 2-丙基庚基。

【0052】 尤其較佳通式 (II) 之化合物為對酞酸二(2-乙基己基)酯。

【0053】 藉由調節本發明之塑化劑組成物中化合物 (I) 及 (II) 之份數，塑化特性可適用於各別應用。為了進一步改質本發明之塑化劑組成物之塑化劑特性，例如當塑化劑組成物用於具體應用時，添加除化合物 (I) 及 (II) 以外的其他塑化劑可為有幫助的。因此，如上文所定義，塑化劑組成物可包含至少一種其他塑化劑，其與化合物 (I) 及 (II) 不同。

【0054】 與化合物 (I) 及 (II) 不同的至少一種其他塑化劑係選自鄰

酞酸二烷酯、鄰酞酸烷酯芳烷酯、環己烷-1,2-二甲酸二烷酯、偏苯三酸三烷酯、苯甲酸烷酯、二醇之二苯甲酸酯、羥基苯甲酸酯、飽和單羧酸及二羧酸之酯、不飽和二羧酸之酯、芳族磺酸之醯胺及酯、烷基磺酸酯、甘油酯、異山梨醇酯、磷酸酯、檸檬酸三酯、與化合物 (I) 不同的烷基吡咯啉酮衍生物 2,5-呋喃二羧甲酯、2,5-四氫呋喃二甲酸酯、環氧化植物油及環氧化脂肪酸單烷酯、由脂族及/或芳族聚羧酸與至少二元醇製得之聚酯。

【0055】 可有利地與化合物 (I) 及 (II) 混合之適合的鄰酞酸二烷酯彼此獨立地在烷基鏈中具有 4 至 13 個碳原子，較佳 8 至 13 個碳原子。適合的鄰酞酸烷酯芳烷酯之實例為鄰酞酸苯甲酯丁酯。適合的環己烷-1,2-二甲酸二烷酯在各種情況下彼此獨立地在烷基鏈中具有 4 至 13 個碳原子，尤其 8 至 13 個碳原子。適合的環己烷-1,2-二甲酸二烷酯之實例為環己烷-1,2-二甲酸二異壬酯。適合的偏苯三酸三烷酯在各種情況下彼此獨立地在烷基鏈中具有 4 至 13 個碳原子，尤其 7 至 11 個碳原子。適合的苯甲酸烷酯在各種情況下彼此獨立地在烷基鏈中具有 7 至 13 個碳原子，尤其 9 至 13 個碳原子。適合的苯甲酸烷酯之實例為苯甲酸異壬酯、苯甲酸異癸酯及苯甲酸 2-丙基庚酯。適合的二醇之二苯甲酸酯為二苯甲酸二甘醇酯及二苯甲酸二伸丁基二醇酯。適合的飽和單羧酸及二羧酸之酯為例如乙酸、丁酸、戊酸、丁二酸或乳酸之酯，以及戊二酸、己二酸、癸二酸、蘋果酸或酒石酸之單烷酯及二烷酯。己二酸二烷酯較佳在各種情況下彼此獨立地在烷基部分中具有 4 至 13 個碳原子，尤其 6 至 10 個碳原子。適合的不飽和二羧酸之酯為例如順丁烯二酸及反丁烯二酸之酯。適合的烷基磺酸酯較佳具有烷基部分，該烷基部分具有 8 至 22 個碳原子。以實例說明之，包括十五烷基磺酸之苯基及

甲基酯。適合的異山梨醇酯為異山梨糖醇二酯，較佳經 C₈-C₁₃ 羧酸酯化。適合的磷酸酯為磷酸三-2-乙基己酯、磷酸三辛酯、磷酸三苯酯、磷酸異癸酯二苯酯、磷酸雙(2-乙基己基)苯酯及磷酸 2-乙基己酯二苯酯。檸檬酸三酯中之 OH 基團可以自由或羧化形式存在，較佳呈乙醯化形式。乙醯化檸檬酸三酯之烷基部分較佳彼此獨立地具有 4 至 8 個碳原子，尤其 6 至 8 個碳原子。適合的烷基吡咯啉酮衍生物具有烷基部分，該等烷基部分具有 4 至 18 個碳原子。與化合物 (I) 不同的適合的 2,5-呋喃二甲酸二烷酯彼此獨立地在烷基鏈中具有 4 至 7 個碳原子，較佳 4 至 5 個碳原子。適合的 2,5-四氫呋喃二甲酸二烷酯彼此獨立地在烷基鏈中具有 7 至 13 個碳原子，較佳 8 至 12 個碳原子。適合的環氧化植物油為例如環氧化大豆油，例如可自 Galata-Chemicals, Lampertheim, Germany 獲得，環氧化脂肪酸單烷酯（例如可以來自 PolyOne, USA 之商標 reFlex™ 獲得）亦適用。由脂族及芳族聚羧酸製成之聚酯較佳為己二酸與多元醇之聚酯，尤其在伸烷基部分中具有 2 至 6 個碳原子之聚己二酸二伸烷基二醇酯。

【0056】 在所有上述情況下，烷基部分可在各種情況下為直鏈或分支鏈且在各種情況下相同或不同。參考與說明中之適合及較佳烷基部分相關之一般描述。

【0057】 以塑化劑組成物中至少一種其他塑化劑以及化合物 (I) 及 (II) 之總重量計，本發明之塑化劑組成物中之與化合物 (I) 及 (II) 不同的該至少一種其他塑化劑之量為 0 至 50 重量%，較佳 0 至 40 重量%，更佳 0 至 30 重量%且尤其 0 至 25 重量%。

【0058】 在較佳具體實例中，不向本發明之塑化劑組成物中添加如上

文所定義之與化合物 (I) 及 (II) 不同的其他塑化劑。

【0059】 以塑化劑組成物中之化合物 (I) 及 (II) 之總重量計，本發明之塑化劑組成物中之通式 (I) 化合物之含量較佳為 1 至 50 重量%，尤其 2 至 40 重量%且尤其 5 至 35 重量%。

【0060】 以塑化劑組成物中之化合物 (I) 及 (II) 之總重量計，本發明之塑化劑組成物中之通式 (II) 化合物之含量較佳為 10 至 99 重量%，更佳 50 至 99 重量%，尤其較佳 60 至 98 重量%且尤其 65 至 95 重量%。

【0061】 本發明之塑化劑組成物中之通式 (I) 化合物與通式 (II) 化合物之重量比較佳在 1:100 至 1:1 範圍內，尤其較佳在 1:50 至 1:2 範圍內且尤其在 1:20 至 1:2 範圍內。

模製組成物

【0062】 本發明進一步提供包含至少一種如上文所定義之聚合物及塑化劑組成物之模製組成物。

【0063】 在一個較佳具體實例中，模製組成物中所包含之聚合物為熱塑性聚合物。

【0064】 可使用之熱塑性聚合物為任何可熱塑性處理之聚合物。特定言之，其為選自以下之熱塑性聚合物

- 包含至少一種共聚合單體之均聚物或共聚物選自 C₂-C₁₀ 單烯烴（諸如乙烯或丙烯）、1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯、C₂-C₁₀ 烷酸與乙烯醇之酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、偏二氟乙烯、四氟乙烯、丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、分支鏈或未分支 C₁-C₁₀ 醇之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、芳乙烯（諸如苯乙烯）、(甲基)丙烯腈、順丁烯二酸酐以及 α, β -烯系不飽

和單羧酸及二羧酸，

- 乙烯基縮醛之均聚物及共聚物，
- 聚乙烯酯，
- 聚碳酸酯（PC），
- 聚酯，諸如對酞酸聚伸烷酯、聚羥基烷酸酯（PHA）、丁二酸聚伸丁

酯（PBS）、丁二酸己二酸聚伸丁酯（PBSA），

- 聚醚，
- 聚醚酮，
- 熱塑性聚胺甲酸酯（TPU），
- 聚硫化物，
- 聚砜，

及其混合物。

【0065】 以實例說明之，可提及具有來自 C₄-C₈醇之群之相同或不同醇部分（尤其丁醇、己醇、辛醇及 2-乙基己醇）的聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯共聚物（EPDM）、聚苯乙烯（PS）、苯乙烯-丙烯腈共聚物（SAN）、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯（ASA）、苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物（SBMMA）、苯乙烯-順丁烯二酸酐共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物（SMA）、聚甲醛（POM）、聚乙烯醇（PVAL）、聚乙酸乙烯酯（PVA）、聚乙烯醇縮丁醛（PVB）、聚己內酯（PCL）、聚羥基丁酸（PHB）、聚羥基戊酸（PHV）、聚乳酸（PLA）、乙基纖維素（EC）、乙酸纖維素（CA）、丙酸纖維素（CP）及乙酸纖維素/丁酸纖維

維素 (CAB)。

【0066】 本發明之模製組成物中所含之至少一種熱塑性聚合物較佳為聚氯乙烯 (PVC)、聚乙烯醇縮丁醛 (PVB)、乙酸乙烯酯之均聚物及共聚物、苯乙烯之均聚物及共聚物，或為聚丙烯酸酯、熱塑性聚胺甲酸酯 (TPU) 或聚硫化物。

【0067】 所使用之塑化劑之量根據本發明之模製組成物中所包含之熱塑性非 PVC 聚合物或熱塑性非 PVC 聚合物混合物而不同。非 PVC 模製組成物中如上文所定義之本發明之塑化劑組成物之總量在 0.5 至 300 phr (每一百份樹脂份數=每一百重量份聚合物之重量份) 範圍內，較佳在 0.5 至 130 phr 範圍內，尤其較佳在 1 至 100 phr 範圍內。

【0068】 具體而言，本發明之模製組成物中所含之至少一種熱塑性聚合物為聚氯乙烯 (PVC)。

【0069】 聚氯乙烯係經由氯乙烯之同元聚合反應獲得。以實例說明之，本發明中所使用之聚氯乙烯 (PVC) 可經由懸浮液聚合、微懸浮液聚合、乳液聚合或本體聚合產生。以實例說明之，經由氯乙烯之聚合產生 PVC 以及塑化 PVC 之產生及組成物描述於「Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch」[Plastics Handbook], 第 2/1 卷: Polyvinylchlorid [Polyvinyl chloride], 第 2 版, Carl Hanser Verlag, Munich 中。

【0070】 對於在本發明中之塑化 PVC，K 值 (其特性化 PVC 之莫耳質量且係根據 DIN 53726 測定) 通常在 57 至 90 範圍內，較佳在 61 至 85 範圍內，尤其在 64 至 80 範圍內。

【0071】 出於本發明之目的，本發明之模製組成物中 PVC 之含量(重

5

量%) 在 20 至 95%範圍內，較佳在 40 至 90%範圍內，尤其較佳在 45 至 85%範圍內。

【0072】 若本發明之模製組成物中之熱塑性聚合物為聚氯乙烯，則模製組成物中如上文所定義之本發明之塑化劑組成物之總量在 1 至 300 phr 範圍內，較佳在 5 至 150 phr 範圍內，尤其較佳在 10 至 130 phr 範圍內且尤其在 15 至 120 phr 範圍內。

【0073】 本發明進一步提供包含至少一種彈性體及至少一種塑化劑組成物之模製組成物，該至少一種彈性體及至少一種塑化劑組成物係如上文所定義。

【0074】 本發明之模製組成物中所含之彈性體較佳為至少一種天然橡膠 (NR)，或至少一種合成橡膠，或其混合物。較佳合成橡膠之實例為聚異戊二烯橡膠 (IR)、苯乙烯-丁二烯橡膠 (SBR)、丁二烯橡膠 (BR)、腈-丁二烯橡膠 (NBR) 及氯丁二烯橡膠 (CR)。

【0075】 較佳為可由硫來硫化之橡膠或橡膠混合物。

【0076】 出於本發明之目的，本發明之模製組成物中彈性體之含量為 20 至 95 重量%，較佳 45 至 90 重量%，尤其較佳 50 至 85 重量%。

【0077】 出於本發明之目的，包含至少一種彈性體之模製組成物可包含除以上組分以外的其他適合的添加劑。以實例說明之，材料可包含補強填料 (諸如碳黑或二氧化矽)、其他填充劑、亞甲基供體 (諸如六亞甲基四胺 (HMT))、亞甲基受體 (諸如經腰果酚 (來自腰果堅果) 改質之酚系樹脂)、硫化劑或交聯劑、硫化促進劑或交聯促進劑、活化劑、不同類型之油、抗氧化劑及其他不同添加劑，以實例說明之，其可混合入輪胎組成物及其

他橡膠組成物中。

【0078】 若本發明之模製組成物中之聚合物由橡膠組成，則模製組成物中如上文所定義之本發明之塑化劑組成物之總量在 1 至 60 phr 範圍內，較佳在 1 至 40 phr 範圍內，尤其較佳在 2 至 30 phr 範圍內。

模製組成物添加劑

【0079】 出於本發明之目的，包含至少一種熱塑性聚合物之模製組成物可包含其他適合的添加劑。以實例說明之，材料可包含潤滑劑、填充劑、顏料、阻燃劑、光穩定劑及其他穩定劑、發泡劑、聚合加工助劑、抗衝擊改質劑、光學增亮劑、抗靜電劑或生物穩定劑。

【0080】 一些適合的添加劑更詳細地描述於下文中。然而，所列舉之實施例不表示對本發明之模製組成物之任何限制，而實情為僅用於說明。以全部模製組成物計，所有與含量有關之資料皆為重量%。

【0081】 可使用之穩定劑為任何呈固體及液體形式之習知 PVC 穩定劑，例如習知 Ca/Zn、Ba/Zn、Pb 或 Sn 穩定劑，以及酸結合分層矽酸鹽，諸如水滑石。

【0082】 本發明之模製組成物可具有 0.05 至 7% 含量之穩定劑，較佳 0.1 至 5%，尤其較佳 0.2 至 4% 且尤其 0.5 至 3%。

【0083】 潤滑劑降低待處理之聚合物與金屬表面之間的黏著力，且應抵消在混合、塑化及變形期間的摩擦力。

【0084】 作為潤滑劑，本發明之模製組成物可包含任何常用於塑膠加工之潤滑劑。可使用之潤滑劑之實例為烴（諸如油、石蠟及 PE 蠟）、具有 6 至 20 個碳原子之脂肪醇、酮、羧酸（諸如脂肪酸及褐煤酸）、氧化 PE 蠟、

羧酸之金屬鹽、羧醯胺以及羧酸酯，例如由以下醇形成之酯：乙醇、脂肪醇、甘油、乙二醇及季戊四醇，及由作為酸組分之長鏈羧酸形成之酯。

【0085】 本發明之模製組成物可具有 0.01 至 10%潤滑劑含量，較佳 0.05 至 5%，尤其較佳 0.1 至 3%且尤其 0.2 至 2%。

【0086】 填充劑主要對塑化 PVC 之抗壓強度、抗張強度及撓曲強度以及硬度及抗熱性具有有利作用。

【0087】 出於本發明之目的，模製組成物亦可包含填充劑(諸如碳黑)及其他有機填充劑，諸如天然碳酸鈣(例如白堊、石灰石及大理石)、白雲石、矽酸鹽、二氧化矽、砂、矽藻土、矽酸鋁(諸如高嶺土、雲母及長石)及合成碳酸鈣。較佳使用以下作為填充劑：碳酸鈣、白堊、白雲石、高嶺土、矽酸鹽、滑石粉末或碳黑。

【0088】 本發明之模製組成物可具有 0.01 至 80%含量之填充劑，較佳 0.1 至 60%，尤其較佳 0.5 至 50%且尤其 1 至 40%。

【0089】 本發明之模製組成物亦可包含顏料以使所得產物適用於多種可能用途。

【0090】 出於本發明之目的，可使用無機顏料或有機顏料。可使用之無機顏料之實例為鈷顏料，諸如 $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ，及鉻顏料，諸如 Cr_2O_3 。可使用之有機顏料之實例為單偶氮顏料、稠合偶氮顏料、甲亞胺顏料、蔥醌顏料、喹吡啶酮、酞花青顏料及二噁嗪顏料。

【0091】 本發明之模製組成物可具有 0.01 至 10%含量之顏料，較佳 0.05 至 5%，尤其較佳 0.1 至 3%且尤其 0.5 至 2%。

【0092】 為了降低可燃性及降低燃燒期間之煙霧產生，本發明之模製

組成物亦可包含阻燃劑。

【0093】 可使用之阻燃劑之實例為二氧化二銻、磷酸酯、氯石蠟、氫氧化鋁及硼化合物。

【0094】 本發明之模製組成物可具有 0.01 至 10% 含量之阻燃劑，較佳 0.1 至 8%，尤其較佳 0.2 至 5% 且尤其 0.5 至 2%。

【0095】 為了保護由本發明之模製組成物製造之物品免受由光作用引起之表面損害，模製組成物亦可包含光穩定劑，例如 UV 吸收劑。

【0096】 出於本發明之目的，以實例說明之，可使用羥基二苯甲酮、羥基苯基苯并三唑、氰基丙烯酸酯或受阻胺光穩定劑 (HALS) (諸如 2,2,6,6-四甲基哌啶之衍生物) 作為光穩定劑。

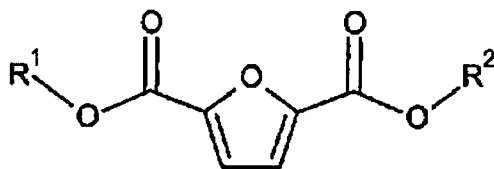
【0097】 本發明之模製組成物可具有 0.01 至 7% 含量之光穩定劑，例如 UV 吸收劑，較佳 0.1 至 5%，尤其較佳 0.2 至 4% 且尤其 0.5 至 3%。

通式 (I) 化合物之製備

【0098】 本發明之塑化劑組成物中所包含之通式 (I) 化合物之產生描述於下文中。

製備 2,5-呋喃二甲酸之二酯

【0099】 通式 (I.1) 之化合物



(I.1)

其中 R¹ 及 R² 之定義如上，可經由一種方法獲得，其中

a) 視情況 2,5-呋喃二甲酸或其酐或醯基鹵化物與 C_1 - C_3 烷醇在催化劑存在下反應，得到 2,5-呋喃二甲酸二(C_1 - C_3 烷基)酯，

b) 2,5-呋喃二羧酸或其酐或鹵化醯基或在步驟 a) 中獲得之 2,5-呋喃二甲酸二(C_1 - C_3 烷基)酯與至少一種醇 R^1 -OH 且若 R^1 與 R^2 不同，亦與至少一種醇 R^2 -OH 在至少一種催化劑存在下反應，得到式 (I.1) 之化合物。

【0100】 關於部分 R^1 及 R^2 之適合及較佳具體實例，參考上文提供之全部資訊。

【0101】 適用於步驟 a) 之 C_1 - C_3 烷醇之實例為甲醇、乙醇、正丙醇及其混合物。

【0102】 在方法之步驟 b) 中，2,5-呋喃二甲酸或在步驟 a) 中獲得之 2,5-呋喃二甲酸二(C_1 - C_3 烷基)酯與至少一種醇 R^1 -OH 且若 R^1 與 R^2 不同，亦與至少一種醇 R^2 -OH 一起經歷酯化或轉酯化，得到式 (I.1) 之化合物。

酯化

【0103】 可使用熟習此項技術者已知的習知方法將 2,5-呋喃二甲酸 (FDCA) 轉化成相應的 2,5-呋喃二甲酸二(C_1 - C_3 烷基)酯及/或通式 (I.1) 之酯化合物。包括選自 C_1 - C_3 烷醇或醇 R^1 -OH 及各別地， R^2 -OH 之至少一種醇組分與 FDCA 或其適合的衍生物之反應。適合的衍生物之實例為醯基鹵化物及酐。較佳醯基鹵化物為醯基氯化物。可使用之酯化催化劑為常用於此用途之催化劑，例如無機酸，諸如硫酸及磷酸；有機磺酸，諸如甲烷磺酸及對甲苯磺酸；兩性催化劑，尤其鈦化合物，錫 (IV) 化合物或鋇化合物，例如四烷氧基鈦化合物，例如四丁氧基鈦，及錫 (IV) 氧化物。反應期間產生之水可藉由習知手段移除，例如藉由蒸餾。WO 02/38531 描述用於產生

多鹼性羧酸之酯的方法，其中 a) 在反應區中在酯化催化劑存在下將基本上由酸組分或其酐及醇組分組成之混合物加熱至沸點，b) 將包含醇及水之蒸汽部分分離，得到富含醇之部分及富含水之部分，c) 將富含醇之部分返回反應區，且將富含水之部分自製程排出。WO 02/38531 中描述之方法以及其中揭示之催化劑亦適用於經由酯化來製備化合物 (I.1)。

【0104】 使用有效量之酯化催化劑且以全部酸組分 (或酐) 及醇組分計，通常在 0.05 至 10 重量%，較佳 0.1 至 5 重量%範圍內。

【0105】 其他適用於經由酯化來製備通式 (I.1) 之化合物的方法由例如 US 6,310,235、DE-A 2612355 或 DE-A 1945359 揭示。所提及之文獻之全部內容皆以引用的方式併入本文中。

【0106】 通常，FDCA 之酯化較佳在上述醇組分存在下藉助於有機酸或無機酸 (尤其濃硫酸) 進行。以反應混合物中 FDCA 或其適合的衍生物之量計，此處醇組分之用量宜至少為化學計算量之兩倍。

【0107】 酯化通常可在環境壓力下或在減壓或高壓下進行。酯化較佳在環境壓力或減壓下進行。

【0108】 酯化可在不存在任何添加溶劑之情況下或在有機溶劑存在下進行。

【0109】 若酯化在溶劑存在下進行，則該溶劑較佳為在反應條件下呈惰性之有機溶劑。以實例說明之，包括脂族烴、鹵化脂族烴以及芳族及經取代之芳族烴及醚。較佳溶劑係選自戊烷、己烷、庚烷、輕石油、石油醚、環己烷、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷、苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、二丁基醚、THF、二噁烷及其混合物。

【0110】 酯化通常在 50 至 250°C 範圍內之溫度下進行。

【0111】 若酯化催化劑係選自有機酸或無機酸，則酯化通常在 50 至 160°C 範圍內之溫度下進行。

【0112】 若酯化催化劑係選自兩性催化劑，則酯化通常在 100 至 250 °C 範圍內之溫度下進行。

【0113】 酯化可在不存在惰性氣體之情況下或在惰性氣體存在下進行。表述惰性氣體通常意謂在當時反應條件下不與起始材料、反應劑或反應中涉及之溶劑或所得產物發生任何反應之氣體。酯化較佳在不添加任何惰性氣體情況下進行。

轉酯化：

【0114】 可使用熟習此項技術者已知的習知方法進行步驟 b) 中描述之 2,5-呋喃二甲酸二(C₁-C₃ 烷基)酯之轉酯化，得到相應酯化合物 I.1。包括二(C₁-C₃)烷基酯與至少一種 C₈ 烷醇在適合的轉酯化催化劑存在下之反應。

【0115】 可使用之轉酯化催化劑為通常用於轉酯化反應之習知催化劑，其中此等催化劑亦通常用於酯化反應。以實例說明之，包括無機酸，諸如硫酸及磷酸；有機磺酸，諸如甲烷磺酸及對甲苯磺酸；及來自以下之特定金屬催化劑：錫(IV)催化劑之群，例如二甲酸二烷基錫，諸如二乙酸二丁基錫、三烷基錫醇鹽、單烷基錫化合物，諸如單丁基錫二氧化物，錫鹽，諸如乙酸錫，或錫氧化物；鈦催化劑之群：單體及聚合鈦酸鹽及鈦螯合物，例如正鈦酸四乙酯、正鈦酸四丙酯、正鈦酸四丁酯、三乙醇胺鈦酸鹽；鋯催化劑之群：鋯酸鹽及鋯螯合物，例如鋯酸四丙酯、鋯酸四丁酯、鋯酸三乙醇胺；以及鋰催化劑，諸如鋰鹽、鋰醇鹽；及乙醯基丙酮酸鋁(III)、乙

醯基丙酮酸鉻 (III)、乙醯基丙酮酸鐵 (III)、乙醯基丙酮酸鈷 (II)、乙醯基丙酮酸鎳 (II) 及乙醯基丙酮酸鋅 (II)。

【0116】 所使用之轉酯化催化劑之量為 0.05 至 5 重量%，較佳 0.1 至 1 重量%。較佳將反應混合物加熱至反應混合物之沸點，因此視反應物而定，反應溫度為 20°C 至 200°C。

【0117】 轉酯化可在環境壓力下或在減壓或高壓下進行。轉酯化較佳在 0.001 至 200 巴範圍內，尤其在 0.01 至 5 巴範圍內之壓力下進行。在轉酯化期間去除之相對低沸點醇較佳藉由蒸餾連續移除，以使轉酯化反應之平衡偏移。達成此目的所需之蒸餾塔通常具有與轉酯化反應器之直接連接，且該管柱較佳直接連接至轉酯化反應器。若串聯使用複數個轉酯化反應器，則該等反應器中之每一者可具有蒸餾塔，或較佳可藉助於一或多個收集管將汽化醇混合物自轉酯化反應器級聯之最後一個貯槽引入蒸餾塔中。該蒸餾中回收之相對高沸點醇較佳返回轉酯化過程。

【0118】 若使用兩性催化劑，則通常經由水解及後續所得金屬氧化物之移除（例如經由過濾）來移除。在反應完成之後，較佳藉助於用水洗滌使催化劑水解，且藉由過濾來移除沈澱之金屬氧化物。視需要，濾液可經進一步處理以用於產物之分離及/或純化。較佳藉由蒸餾來分離產物。

【0119】 2,5-呋喃二甲酸二(C₁-C₃ 烷基)酯之轉酯化較佳在醇組分存在下且在至少一種鈦 (IV) 醇化物存在下進行。較佳鈦 (IV) 醇化物為四丙氧基鈦、四丁氧基鈦及其混合物。以所使用之二(C₁-C₃ 烷基)酯計，醇組分之用量較佳至少為化學計算量之兩倍。

【0120】 轉酯化可在不存在添加有機溶劑之情況下或在添加有機溶

劑存在下進行。轉酯化較佳在惰性有機溶劑存在下進行。適合的有機溶劑為上述用於酯化之有機溶劑。尤其包括甲苯及 THF。

【0121】 轉酯化較佳在 50 至 200°C 範圍內之溫度下進行。

【0122】 轉酯化可在不存在惰性氣體之情況下或在惰性氣體存在下進行。表述惰性氣體通常意謂在當時反應條件下不與起始材料、反應劑或反應中涉及之溶劑或所得產物發生任何反應之氣體。轉酯化較佳在不添加任何惰性氣體情況下進行。

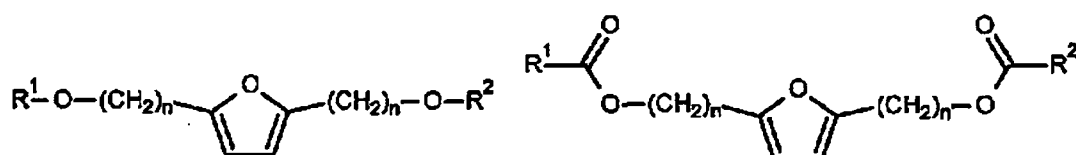
【0123】 方法之一個尤其適合的具體實例包含：

a) 2,5-呋喃二甲酸與甲醇在濃硫酸存在下之反應，得到 2,5-呋喃二甲酸二甲酯，

b) 在步驟 a) 中獲得之 2,5-呋喃二甲酸二甲酯與至少一種醇 R^1-OH 在至少一種鈦 (IV) 醇化物存在下之反應，得到通式 (I.1) 之化合物。

【0124】 C_8 二醚衍生物及各別地，式 (I.2) 及各別地，(I.3) 之 C_8 二酯衍生物之產生

通式 (I.2) 或 (I.3) 之化合物，



(I.2) (I.3)

其中上述定義中之一者適用於 R^1 及 R^2 ，且 n 具有值 1 或 2，可經由一種方法獲得，其中

a) 使 2,5-二(羥基甲基)呋喃 ($n=1$) 或 2,5-二(羥基乙基)呋喃 ($n=2$) 與

至少一種烷化劑 R^1-Z 及 (若 R^1 不同於 R^2) 至少一種烷化劑 R^2-Z (其中 Z 為離去基) 在鹼存在下反應, 得到式 (I.2) 之化合物,

或

b) 使 2,5-二(羥基甲基)咪喃 ($N=1$) 或 2,5-二(羥基乙基)咪喃 ($n=2$) 與至少一種醯基鹵化物 $R^1-(C=O)X$ 及 (若 R^1 不同於 R^2) 至少一種醯基鹵化物 $R^2-(C=O)X$ (其中 X 為 Br 或 Cl) 在至少一種式 (I.3) 之三級胺化合物存在下反應。

【0125】 烷基化通常在有機溶劑存在下進行, 該有機溶劑在反應條件下呈惰性。適合的溶劑為先前關於酯化所提及之溶劑。較佳芳族烴, 諸如甲苯作為溶劑。

【0126】 離去基 Z 較佳為選自 Br 、 Cl 及甲苯磺醯基、甲磺醯基及三氟甲磺醯基之部分。

【0127】 尤其較佳離去基 Z 為 Br 。

【0128】 烷基化反應劑 R^1-Z 及 R^2-Z 可自市售來源購得或可藉助於熟習此項技術者熟悉的適合反應或程序由相應醇產生。以實例說明之, 較佳用於此方法之烷基溴化物 R^1-Br 及各別地, R^2-Br 可藉由使用溴化氫 (HBr) 自適合的醇 R^1-OH 及各別地, R^2-OH 以大型工業規模按已知方式產生。

【0129】 可使用之適合的鹼為礦物鹼及/或強有機鹼。以實例說明之, 包括無機鹼或鹼形成物, 例如鹼金屬及鹼土金屬之氫氧化物、氫化物、醯胺、氧化物及碳酸鹽。包括 $LiOH$ 、 $NaOH$ 、 KOH 、 $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 LiH 、 NaH 、胺化鈉 ($NaNH_2$)、二異丙胺基鋰 (LDA)、 Na_2O 、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 及 Cs_2CO_3 ; 以及有機金屬化合物, 諸如 $n-BuLi$, 或第三丁基鋰。較佳為 $NaOH$ 、 KOH 、

K_2CO_3 及 Na_2CO_3 。

【0130】 以 2,5-二(羥基甲基)呋喃及各別地，2,5-二(羥基乙基)呋喃計，此處鹼之用量較佳至少為兩倍化學計算量過量。尤其較佳使用至少四倍化學計算量過量之鹼。

【0131】 烷基化可在不存在有機溶劑之情況下或在有機溶劑存在下進行。反應通常在諸如以下之惰性有機溶劑存在下進行：戊烷、己烷、庚烷、輕石油、石油醚、環己烷、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷、苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、二丁基醚、THF、二噁烷或其混合物。

【0132】 烷基化通常可在環境壓力、減壓或高壓下進行。烷基化較佳在環境壓力下進行。

【0133】 烷基化較佳在 30 至 200°C，較佳 50 至 150°C 範圍內之溫度下進行。

【0134】 烷基化可在不存在惰性氣體之情況下或在惰性氣體存在下進行。較佳烷基化不使用惰性氣體。

【0135】 在烷基化之一個特定適合的具體實例中，2,5-二(羥基甲基)呋喃或 2,5-二(羥基乙基)呋喃與至少一種烷基溴化物 R^1 -Br 及各別地， R^2 -Br 一起在惰性有機溶劑中，在至少四倍過量之鹼存在下轉化成通式 (I.2) 之二醚化合物。關於部分 R^1 及 R^2 ，參考前述說明。作為鹼，較佳使用鹼金屬氫氧化物，尤其 KOH。

【0136】 為了產生通式 (I.3) 之酯化合物，較佳使 2,5-二(羥基甲基)呋喃或 2,5-二(羥基乙基)呋喃與至少一種醯基鹵化物 R^1 -(C=O)X 及 (若 R^1 與 R^2 不同) 至少一種醯基鹵化物 R^2 -(C=O)X (其中 X 為 Br 或 Cl) 在至少一種

三級胺存在下反應，得到式 (I.3) 之化合物。

【0137】 除此方法以外，亦存在熟習此項技術者可用的其他熟悉的酯化方法，如先前關於 FDCA 之酯化所描述。

【0138】 通常可使用熟習此項技術者熟悉的任一種三級胺產生通式 (I.3) 之酯化合物。適合的三級胺之實例為：

- 來自三烷基胺之群：三甲胺、三乙胺、三-正丙胺、二乙基異丙胺、二異丙基乙胺及其類似物；
- 來自 N-環烷基-N,N-二烷基胺之群：二甲基環己胺及二乙基環己胺；
- 來自 N,N-二烷基苯胺之群：二甲基苯胺及二乙基苯胺；
- 來自吡啶及喹啉之群：吡啶、 α -甲吡啶、 β -甲吡啶及 γ -甲吡啶、喹啉及 4-(二甲基胺基)吡啶 (DMAP)。

【0139】 較佳三級胺為三烷基胺及吡啶，尤其三乙胺及 4-(二甲基胺基)吡啶 (DMAP)，以及其混合物。

【0140】 酯化可在環境壓力下或在減壓或高壓下進行。較佳在環境壓力下進行酯化。

【0141】 酯化可在不存在有機溶劑之情況下或在有機溶劑存在下進行。如上文所定義，較佳在惰性有機溶劑存在下進行酯化。

【0142】 酯化通常在 50 至 200°C 範圍內之溫度下進行。

【0143】 酯化可在不存在惰性氣體之情況下或在惰性氣體存在下進行。

【0144】 在用於產生化合物 I.3 之方法之一個較佳具體實例中，使 2,5-二(羥基甲基)呋喃與醯基氯化物 $R^1-(C=O)Cl$ 在三乙胺及/或 DMAP 以及惰性

有機溶劑存在下反應，得到式 (I.3) 之化合物。

【0145】 使用 C₈ 烷醇作為用於產生通式 (I) 化合物之起始材料。

【0146】 較佳 C₈ 烷醇可為直鏈或分支鏈化合物，或可由直鏈及分支鏈 C₈ 烷醇之混合物組成。包括正辛醇、異辛醇及 2-乙基己醇，以及其混合物。較佳為正辛醇及 2-乙基己醇。尤其較佳為 2-乙基己醇。

【0147】 用於產生通式 (I) 化合物之呋喃-2,5-二甲酸 (FDCA, CAS 編號 3238-40-2) 可商業上購得或可藉由文獻中已知的合成途徑產生：可能的合成方法見於 Lewkowski 等人於網際網路上公開之題為「Synthesis, Chemistry and Application of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives」之公開案 (Lewkowski 等人, ARKWOC 2001 (i), 第 17-54 頁, ISSN 1424-6376) 中。大部分此等合成共有的特徵為碳水化合物 (尤其葡萄糖及果糖, 較佳果糖) 之酸催化之反應, 產生 5-羥基甲基糠醛 (5-HMF), 其可藉由使用技術方法 (諸如兩相法) 自反應混合物分離。以實例說明之, 適合的結果已由 Leshkov 等人於 Science 2006, 第 312 卷, 第 1933-1937 頁中及 Zhang 等人於 Angewandte Chemie 2008, 第 120 卷, 第 9485-9488 頁中描述。接著可在另一步驟中將 5-HMF 氧化成 FDCA, 如例如 Christensen 於 ChemSusChem 2007, 第 1 卷, 第 75-78 頁中所述。

【0148】 類似地, 可購買或可合成 2,5-雙(羥基甲基)呋喃 (CAS 編號 1883-75-6)。所描述之合成以 5-HMF 為起始, 5-HMF 可藉助於 2,5-雙(羥基甲基)呋喃(2,5-BHF)在兩個步驟中還原(Lewkowski 等人, ARKIVOC2001 (i), 第 17-54 頁, ISSN 1424-6376)。

【0149】 可經由 2,5-呋喃二乙酸甲酯之還原獲得 2,5-雙(羥基乙基)呋

喃。2,5-呋喃二乙酸甲酯可藉助於熟習此項技術者熟悉的適合反應由 2,5-雙(羥基甲基)呋喃(2,5-BHF)合成,例如藉由與 Rau 等人於 Liebigs Ann. Chem., 第 1984 卷(1984 年 8 月), 第 1504-1512 頁, ISSN 0947-3440 中所描述之方法類似地進行。此處, 2,5-雙(氯甲基)呋喃係經由與亞硫醯二氯之反應由 2,5-BHF 製備, 且經由在[18]-冠-6 存在下暴露於含 KCN 之苯而反應, 得到 2,5-雙(氰基甲基)呋喃。接著可使 2,5-雙(氰基甲基)呋喃水解, 得到 2,5-呋喃二乙酸且用甲醇酯化, 得到二甲基酯, 或可經由用甲醇進行醇解(皮納反應(Pinner reaction))而直接轉化成 2,5-呋喃二乙酸甲酯。接著可將 2,5-呋喃二乙酸甲酯還原成 2,5-雙(羥基乙基)呋喃。

【0150】 類似地, 可與 Kern 等人於 Liebigs Ann. Chem., 第 1985 卷(1985 年 6 月), 第 1168-1174 頁, ISSN 0947-3440 中所描述之方法類似地製備 2,5-呋喃二乙酸甲酯。

通式 (II) 之化合物

【0151】 可購買或藉由先前技術中已知的方法製備通式 (II) 之化合物。

【0152】 通常經由對酞酸酯或其適合的衍生物與相應醇之酯化獲得對酞酸二烷酯。酯化可藉由熟習此項技術者已知的習知方法進行。

【0153】 用於製備通式 (II) 之化合物之方法共有的特徵為以對酞酸或其適合的衍生物為起始物質, 進行酯化或轉酯化反應, 其中使用相應 C₄-C₁₂ 烷醇作為起始物質。此等醇通常不為純物質, 實際上為異構體混合物, 其組成及純度視用於製備其之特定方法而定。

【0154】 用於製備塑化劑組成物中所包含之化合物 (II) 的較佳 C₄-C₁₂

烷醇可為直鏈或分支鏈的，或可由直鏈及分支鏈 C₄-C₁₂ 烷醇之混合物組成。包括正丁醇、異丁醇、正戊醇、異戊醇、正己醇、異己醇、正庚醇、異庚醇、正辛醇、異辛醇、2-乙基己醇、正壬醇、異壬醇、異癸醇、2-丙基庚醇、正十一烷醇、異十一烷醇、正十二烷醇及異十二烷醇。尤其較佳為 C₇-C₁₂ 烷醇，尤其 2-乙基己醇、異壬醇及 2-丙基庚醇，尤其 2-乙基己醇。

【0155】 通式 (II) 之化合物為可商購的。以實例說明之，適合的市售式 (II) 之塑化劑為對酞酸二(2-乙基己基)酯 (DOTP)，其由 BASF Corp., Florham Park, NJ, USA 以商標名稱 Palatinol®DOTP 市售。

庚醇

【0156】 用於製備通式 (II) 之化合物之庚醇可為直鏈或分支鏈的或可由直鏈及分支鏈庚醇之混合物組成。較佳使用分支鏈庚醇（亦稱為異庚醇）之混合物，其係經由銻或較佳鈷催化之丙烯二聚體（以實例說明之，可藉由 Dimersol®方法獲得）之氫甲醯化及隨後用於得到異庚醇混合物之所得異庚醛之氫化而產生。因為用於其製備之方法，所得異庚醇混合物由複數個異構體組成。實質上直鏈庚醇可經由銻或較佳鈷催化之 1-己烯之氫甲醯化及隨後用於得到正庚醇之所得正庚醛之氫化而獲得。1-己烯或丙烯二聚體之氫甲醯化可藉由本身已知的方法實現：均質溶解於反應介質中之與銻催化劑一起用作氫甲醯化中之催化劑的化合物不僅可為未經錯合之銻羰基化合物（其在暴露於合成氣體後在氫甲醯化反應混合物內於氫甲醯化反應之條件下現場形成，例如由銻鹽），且亦為錯合銻羰基化合物，尤其與有機磷（諸如三苯磷）或有機亞磷酸酯，較佳螯合二亞磷酸酯之錯合物，如例如 US-A 5288918 中所描述。此等烯烴之鈷催化之氫甲醯化中所使用之化合

物通常為鈷羰基化合物，其可均質溶解於反應混合物中且係在暴露於合成氣體後在氫甲醯化條件下由鈷鹽現場形成。若鈷催化之氫甲醯化在三烷基膦或三芳基膦存在下進行，則所需庚醇係作為氫甲醯化產物而直接形成，且因此無需醛官能基之進一步氫化。

【0157】 用於 1-己烯或己烯異構體混合物之鈷催化之氫甲醯化的適合的方法之實例為 Falbe, *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer, Berlin, 1980 中之第 162-168 頁中說明之經認可的工業方法，實例為魯爾化學方法 (Ruhrchemie process)、巴斯夫方法 (BASF process)、庫爾曼方法 (Kuhlmann process) 或謝爾方法 (Shell process)。然而魯爾化學、巴斯夫及庫爾曼方法操作未經配位體改質之鈷羰基化合物作為催化劑且因此產生己醛混合物，謝爾方法 (DE-A 1593368) 使用經膦或亞磷酸鹽配位體改質之鈷羰基化合物作為催化劑，從而直接產生己醇混合物，因為其亦具有高氫化活性。DE-A 2139630、DE-A 2244373、DE-A 2404855 及 WO 01014297 提供使用未經配位體改質之鈷羰基複合物進行氫甲醯化之有利具體實例的詳細說明。

【0158】 1-己烯或己烯異構體混合物之銻催化之氫甲醯化可使用經認可的使用經三苯膦配位體改質之銻羰基化合物 (其為 US-A 4148830 之標的物) 的工業低壓銻氫甲醯化方法。未經配位體改質之銻羰基化合物可有利地用作長鏈烯烴 (例如藉由上述方法獲得之己烯異構體混合物) 之銻催化之氫甲醯化的催化劑；此與低壓方法之不同之處在於需要 80 至 400 巴之較高壓力。此類型之高壓銻氫甲醯化方法之實施描述於例如 EP-A 695734、EP-880494 及 EP-B 1047655 中。

【0159】 在己烯異構體混合物之氫甲醯化之後獲得之異庚醛混合物

以本身習知的方式催化氫化，得到異庚醇混合物。為此目的，較佳使用異質性催化劑，其包含元素週期表之第 VI 至 VIII 族或過渡族 I 之金屬及/或金屬氧化物作為催化活性組分，特定言之，鉻、鉬、錳、銻、鐵、鈷、鎳及/或銅，視情況沈積於載體材料上，諸如 Al_2O_3 、 SiO_2 及/或 TiO_2 。此類型之催化劑描述於例如 DE-A 3228881、DE-A 2628987 及 DE-A 2445303。尤其宜使用高於異庚醛之氫化所需的氫之化學計算量 1.5 至 20% 之過量的氫，在 50 至 200°C 之溫度下且在 25 至 350 巴之氫壓力下進行異庚醛之氫化，且為了避免副反應，根據 DE-A 2628987，在氫化過程期間添加少量水，根據 WO 01087809 之教示，宜以鹼金屬氫氧化物或鹼金屬碳酸鹽之水性溶液形式添加。

辛醇

【0160】 多年來，2-乙基己醇為產量最大的塑化劑醇，且其可經由進行正丁醛之醇醛縮合產生 2-乙基己醛且隨後將 2-乙基己醛氫化得到 2-乙基己醇而獲得（參見 Ullmann 之 Encyclopedia of Industrial Chemistry; 第 5 版，第 A 10 卷，第 137-140 頁，VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1987）。

【0161】 實質上直鏈辛醇可經由進行銻或較佳鈷催化之 1-庚烯之氫甲醯化且隨後將所得正辛醛氫化得到正辛醇而獲得。為此目的所需之 1-庚烯可由炔之費歇爾-托普希合成（Fischer-Tropsch synthesis）獲得。

【0162】 藉由用於醇異辛醇之製備途徑，與 2-乙基己醇或正辛醇相比，醇異辛醇不為單式化合物，而實際上為不同分支鏈 C_8 醇（例如 2,3-二甲基-1-己醇、3,5-二甲基-1-己醇、4,5-二甲基-1-己醇、3-甲基-1-庚醇及 5-甲基-1-庚醇，視所使用之製備條件及製備方法而定，此等醇可以不同定量比

例存在於異辛醇中)之異構體混合物。通常經由進行丙烯與丁烯(較佳正丁烯)之共二聚,且隨後進行所得庚烯異構體之混合物的氫甲醯化來製備異辛醇。可隨後將在氫甲醯化中獲得之辛醛異構體混合物以本身習知的方式氫化,得到異辛醇。

【0163】 丙烯與丁烯之產生異構庚烯之共二聚作用宜藉助於均質催化之 Dimersol®方法 (Chauvin 等人; Chem. Ind.; 1974 年 5 月, 第 375-378 頁) 獲得, 其在乙基鋁氯化物 (例如二氯化乙基鋁) 存在下使用可溶性鎳膦錯合物作為催化劑。可用於鎳錯合物催化劑之膦配位體之實例為三丁基膦、三異丙基膦、三環己基膦及/或三苯甲基膦。反應在 0 至 80°C 之溫度下進行, 且此處宜設定烯烴以液體反應混合物形式存在於溶液中之壓力 (Cornils; Hermann: Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds; 第 2 版, 第 1 卷; 第 254-259 頁, Wiley-VCH, Weinheim 2002)。

【0164】 在使用均質溶解於反應介質中之鎳催化劑之 Dimersol®方法的替代方法中, 丙烯與丁烯之共二聚亦可藉由沈積於支撐物上之異質性 NiO 催化劑進行; 此處所得之庚烯異構體分佈與在均質催化方法中所得類似。此類型之催化劑例如用於稱為 Octol®方法 (Hydrocarbon Processing, 1986 年 2 月, 第 31-33 頁) 之方法中, 且具有用於烯烴二聚或烯烴共二聚之良好適合性的特定異質性鎳催化劑揭示於例如 WO 9514647 中。

【0165】 代替基於鎳之催化劑, 丙烯與丁烯之共二聚亦可使用異質性布朗斯特酸 (Bronsted-acid) 催化劑; 此處所得庚烯與鎳催化之方法相比通常分支度更高。適用於此目的之催化劑之實例為固體磷酸催化劑, 例如經磷酸浸透之矽藻石或矽藻土, 其在 PolyGas®方法中用於烯烴二聚或烯烴寡

聚合 (Chitnis 等人; Hydrocarbon Engineering 10, 第 6 期 - 2005 年 6 月)。具有用於丙烯與丁烯之產生庚烯之共二聚的極良好適合性的布朗斯特酸催化劑為沸石，其用於 EMOGAS®方法中，基於 PolyGas®方法而進一步發展。

【0166】 藉助於銻或鈷催化之氫甲醯化，較佳鈷催化之氫甲醯化，藉由上文關於正庚醛及庚醛異構體混合物之製備說明之已知方法，將 1-庚烯及庚烯異構體混合物轉化成正辛醛及各別地，辛醛異構體混合物。接著，將此等物質氫化以產生相應辛醇，例如藉助於上文關於正庚醇及異庚醇之製備所提及之催化劑中之一者。

壬醇

【0167】 實質上直鏈壬醇可經由進行 1-辛烯之銻或較佳鈷催化之氫甲醯化且隨後將所得正壬醛氫化而獲得。起始烯烴 1-辛烯可例如藉助於可均質溶解於反應介質 (1,4-丁二醇) 中之鎳錯合物催化劑與作為配位體之例如二苯基-膦基乙酸或 2-二苯基膦基苯甲酸之乙烯寡聚而獲得。此方法亦稱為謝爾高級烯烴法 (Shell Higher Olefins Process) 或 SHOP 方法 (參見 Weisermel, Arpe: Industrielle Organische Chemie [Industrial organic chemistry]; 第 5 版, 第 96 頁; Wiley-VCH, Weinheim 1998)。

【0168】 用於本發明之塑化劑組成物中所包含之通式 (II) 之二異壬基酯之合成的異壬醇不為單式化合物，而實際上為不同分支鏈異構 C₉醇之混合物，該等分支鏈異構 C₉醇可視其製備方式以及其所使用之起始物質而具有不同分支度。異壬醇通常經由進行丁烯之二聚得到異辛烯混合物，接著進行異辛烯混合物之氫甲醯化及所得異辛醛混合物之氫化得到異壬醇混合物而製備，如 Ullmann 之 Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 第

A1 卷, 第 291-292 頁, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1995 中所說明。

【0169】 異丁烯、順-2-丁烯及反-2-丁烯以及 1-丁烯或此等丁烯異構體之混合物可用作用於製備異壬醇之起始物質。純異丁烯之二聚（主要藉助於液態布朗斯特酸（例如硫酸或磷酸）或藉助於固態布朗斯特酸（例如作為載體材料施用於矽藻石 SiO_2 或 Al_2O_3 之磷酸）或沸石催化）主要產生高度分支之化合物 2,4,4-三甲基戊烯，亦稱為二異丁烯，其在醛之氫甲醯化及氫化之後產生高度分支之異壬醇。

【0170】 較佳為具有低分支度之異壬醇。此類型之具有極少分支之異壬醇混合物係藉助於上述涉及丁烯二聚、異辛烯之氫甲醯化及所得異辛醛混合物之氫化的途徑，由直鏈丁烯 1-丁烯、順-2-丁烯及/或反-2-丁烯（其視情況亦可包含相對少量異丁烯）製備。較佳原料為稱為萃餘物 II 之物質，其係在以下步驟之後由裂化器，例如蒸汽裂化器之 C_4 餾分獲得：經由其部分氫化而消除丙二烯、乙炔及二烯（尤其 1,3-丁二烯）以得到直鏈丁烯，或經由萃取蒸餾將其移除，例如藉助於 N-甲基吡咯啉酮，且隨後經由其與甲醇或異丁醇之反應（藉由經認可的大規模工業方法，其中形成燃料添加劑甲基第三丁基醚（MTBE））進行其中包含之異丁烯之布朗斯特酸催化之移除，或藉助於用於獲得純異丁烯之異丁基第三丁基醚。

【0171】 除 1-丁烯以及順-2-丁烯及反-2-丁烯以外，萃餘物 II 亦包含正丁烷及異丁烷以及至多 5 重量%之殘餘量的異丁烯。

【0172】 萃餘物 II 中所包含之直鏈丁烯或丁烯混合物之二聚可藉助於以大型工業規模使用之熟悉方法進行，例如上文關於異庚烯混合物之製

備說明之方法，例如藉助於異質性布朗斯特酸催化劑，諸如 PolyGas®方法或 EMOGAS®方法中所使用之催化劑，藉助於使用均質溶解於反應介質中之鎳錯合物催化劑之 Dimersol®方法，或藉助於異質性含有鎳(II)氧化物之催化劑藉由 Octol®方法或藉由 WO 9514647 之方法。藉助於銻或鈷催化之氫甲醯化，較佳鈷催化之氫甲醯化，藉由上文關於庚醛異構體混合物之製備說明之已知方法，將所得異辛烯混合物轉化成異辛醛混合物。接著，將此等物質氫化得到適合的異壬醇混合物，例如藉助於上文關於異庚醇之製備所提及之催化劑中之一者。

【0173】 所得異壬醇異構體混合物可藉由其異指數(iso-index)特性化，異指數可由異壬醇混合物中之個別、異構異壬醇組分之分支度乘以異壬醇混合物中之此等組分之百分比比例來計算：以實例說明之，正壬醇向異壬醇混合物之異指數貢獻值 0，甲基辛醇(單分支)貢獻值 1，且二甲基庚醇(雙分支)貢獻值 2。線性度越高，則相關異壬醇混合物之異指數越低。因此，異壬醇混合物之異指數可經由將異壬醇混合物氣相層析分離成其個別異構體且進行異壬醇混合物中此等異構體之百分比定量比例之定量(藉由氣相層析分析之標準方法測定)來測定。為了提高異構壬醇之揮發性及改良此等物質之氣相層析分離，其宜在氣相層析分析之前藉助於標準方法三甲基矽烷基化，例如經由與 N-甲基-N-三甲基矽烷基三氟乙醯胺反應。為了在氣相層析分析期間獲得最大的個別組分之分離品質，較佳使用毛細管柱且用聚二甲基矽氧烷作為固定相。此類型之毛細管柱可商購獲得，且熟習此項技術者僅需進行極少的常規實驗便可自多種不同市售產品選擇具有用於此分離任務之理想適合性的管柱。

【0174】 本發明之塑化劑組成物中使用之通式 (II) 之二異壬基酯通常由具有 0.8 至 2，較佳 1.0 至 1.8 且尤其較佳 1.1 至 1.5 之異指數之異壬醇（其可藉由上述方法製備）酯化。

【0175】 下文僅作為實例陳述可用於製備本發明之通式 (II) 化合物之異壬醇混合物之可能組成，且此處應注意，視起始物質（例如萃餘物 II）之組成、可隨製造方法變化之丁烯之組成及所使用之製備條件（例如所使用之催化劑之年齡以及溫度及壓力條件（其必須經恰當調節））之變化而定，異壬醇混合物內個別列舉之異構體之比例可變化。

【0176】 以實例說明之，經由鈷催化之氫甲醯化及後續異辛烯混合物（使用萃餘物 II 作為原料藉助於根據 WO 9514647 之催化劑及方法製備）之氫化而產生之異壬醇混合物可具有以下組成：

- 1.73 至 3.73 重量%，較佳 1.93 至 3.53 重量%，尤其較佳 2.23 至 3.23 重量%之 3-乙基-6-甲基-己醇；
- 0.38 至 1.38 重量%，較佳 0.48 至 1.28 重量%，尤其較佳 0.58 至 1.18 重量%之 2,6-二甲基庚醇；
- 2.78 至 4.78 重量%，較佳 2.98 至 4.58 重量%，尤其較佳 3.28 至 4.28 重量%之 3,5-二甲基庚醇；
- 6.30 至 16.30 重量%，較佳 7.30 至 15.30 重量%，尤其較佳 8.30 至 14.30 重量%之 3,6-二甲基庚醇；
- 5.74 至 11.74 重量%，較佳 6.24 至 11.24 重量%，尤其較佳 6.74 至 10.74 重量%之 4,6-二甲基庚醇；
- 1.64 至 3.64 重量%，較佳 1.84 至 3.44 重量%，尤其較佳 2.14 至 3.14

重量%之 3,4,5-三甲基己醇；

- 1.47 至 5.47 重量%，較佳 1.97 至 4.97 重量%，尤其較佳 2.47 至 4.47

重量%之 3,4,5-三甲基己醇、3-甲基-4-乙基己醇及 3-乙基-4-甲基己醇；

- 4.00 至 10.00 重量%，較佳 4.50 至 9.50 重量%，尤其較佳 5.00 至 9.00

重量%之 3,4-二甲基庚醇；

- 0.99 至 2.99 重量%，較佳 1.19 至 2.79 重量%，尤其較佳 1.49 至 2.49

重量%之 4-乙基-5-甲基己醇及 3-乙基庚醇；

- 2.45 至 8.45 重量%，較佳 2.95 至 7.95 重量%，尤其較佳 3.45 至 7.45

重量%之 4,5-二甲基庚醇及 3-甲基辛醇；

- 1.21 至 5.21 重量%，較佳 1.71 至 4.71 重量%，尤其較佳 2.21 至 4.21

重量%之 4,5-二甲基庚醇；

- 1.55 至 5.55 重量%，較佳 2.05 至 5.05 重量%，尤其較佳 2.55 至 4.55

重量%之 5,6-二甲基庚醇；

- 1.63 至 3.63 重量%，較佳 1.83 至 3.43 重量%，尤其較佳 2.13 至 3.13

重量%之 4-甲基辛醇；

- 0.98 至 2.98 重量%，較佳 1.18 至 2.78 重量%，尤其較佳 1.48 至 2.48

重量%之 5-甲基辛醇；

- 0.70 至 2.70 重量%，較佳 0.90 至 2.50 重量%，尤其較佳 1.20 至 2.20

重量%之 3,6,6-三甲基己醇；

- 1.96 至 3.96 重量%，較佳 2.16 至 3.76 重量%，尤其較佳 2.46 至 3.46

重量%之 7-甲基辛醇；

- 1.24 至 3.24 重量%，較佳 1.44 至 3.04 重量%，尤其較佳 1.74 至 2.74

重量%之 6-甲基辛醇；

- 0.1 至 3 重量%，較佳 0.2 至 2 重量%，尤其較佳 0.3 至 1 重量%之正

壬醇；

- 25 至 35 重量%，較佳 28 至 33 重量%，尤其較佳 29 至 32 重量%之其他具有 9 及 10 個碳原子之醇；其限制條件為所提及之組分總共為 100 重量%。

【0177】 根據以上內容，視原料之組成及所使用之反應條件之變化而定，經由鈷催化之氫甲醯化及後續氫化（使用藉助於 PolyGas®方法或 EMOGAS®方法產生之異辛烯混合物且用含有乙烯之丁烯混合物作為原料）產生之異壬醇混合物可在以下組成範圍內變化：

- 6.0 至 16.0 重量%，較佳 7.0 至 15.0 重量%，尤其較佳 8.0 至 14.0 重量%之正壬醇；

- 12.8 至 28.8 重量%，較佳 14.8 至 26.8 重量%，尤其較佳 15.8 至 25.8 重量%之 6-甲基辛醇；

- 12.5 至 28.8 重量%，較佳 14.5 至 26.5 重量%，尤其較佳 15.5 至 25.5 重量%之 4-甲基辛醇；

- 3.3 至 7.3 重量%，較佳 3.8 至 6.8 重量%，尤其較佳 4.3 至 6.3 重量%之 2-甲基辛醇；

- 5.7 至 11.7 重量%，較佳 6.3 至 11.3 重量%，尤其較佳 6.7 至 10.7 重量%之 3-乙基庚醇；

- 1.9 至 3.9 重量%，較佳 2.1 至 3.7 重量%，尤其較佳 2.4 至 3.4 重量%之 2-乙基庚醇；

- 1.7 至 3.7 重量%，較佳 1.9 至 3.5 重量%，尤其較佳 2.2 至 3.2 重量%
之 2-丙基己醇；
- 3.2 至 9.2 重量%，較佳 3.7 至 8.7 重量%，尤其較佳 4.2 至 8.2 重量%
之 3,5-二甲基庚醇；
- 6.0 至 16.0 重量%，較佳 7.0 至 15.0 重量%，尤其較佳 8.0 至 14.0 重
量%之 2,5-二甲基庚醇；
- 1.8 至 3.8 重量%，較佳 2.0 至 3.6 重量%，尤其較佳 2.3 至 3.3 重量%
之 2,3-二甲基庚醇；
- 0.6 至 2.6 重量%，較佳 0.8 至 2.4 重量%，尤其較佳 1.1 至 2.1 重量%
之 3-乙基-4-甲基己醇；
- 2.0 至 4.0 重量%，較佳 2.2 至 3.8 重量%，尤其較佳 2.5 至 3.5 重量%
之 2-乙基-4-甲基己醇；
- 0.5 至 6.5 重量%，較佳 1.5 至 6 重量%，尤其較佳 1.5 至 5.5 重量%
之其他具有 9 個碳原子之醇；

其限制條件為所提及之組分總共為 100 重量%。

癸醇

【0178】 用於合成本發明之塑化劑組成物中所包含之通式 (II) 之二異癸基酯的異癸醇不為單式化合物，而實際上為不同分支鏈異構癸醇之複合混合物。

【0179】 此等物質通常經由以下方式產生：例如藉由上文說明之 PolyGas®方法或 EMOGAS®方法進行丙烯之鎳或布朗斯特酸催化之三聚，隨後藉助於均質銻或鈷羰基催化劑，較佳藉助於鈷羰基催化劑將所得異壬

烯異構體混合物氫甲醯化，及例如藉助於上文關於 C₇-C₉醇之製備所提及之催化劑及方法將所得異癸醛異構體混合物氫化（Ullmann 之 Encyclopedia of Industrial Chemistry; 第 5 版, 第 A1 卷, 第 293 頁, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1985）。所得異癸醇通常具有高分支度。

【0180】 用於合成本發明之塑化劑組成物中所包含之通式 (II) 之二 (2-丙基庚基) 酯的 2-丙基庚醇可為純 2-丙基庚醇或可為通常在 2-丙基庚醇之工業製備期間形成之類型之丙基庚醇異構體混合物且通常亦稱為 2-丙基庚醇。

【0181】 純 2-丙基庚醇可經由進行正戊醛之醇醛縮合且隨後將所得 2-丙基庚醛氫化而獲得，例如根據 US-A 2921089。藉助於該製造方法，除主要組分 2-丙基庚醇以外，商業上可獲得的 2-丙基庚醇通常包含 2-丙基庚醇之以下異構體中之一或多者：2-丙基-4-甲基己醇、2-丙基-5-甲基己醇、2-異丙基庚醇、2-異丙基-4-甲基己醇、2-異丙基-5-甲基己醇及/或 2-丙基-4,4-二甲基戊醇。2-丙基庚醇中可能存在 2-丙基庚醇之其他異構體，例如 2-乙基-2,4-二甲基己醇、2-乙基-2-甲基庚醇及/或 2-乙基-2,5-二甲基己醇，但因為醇醛縮合中此等異構體之醛前驅體之形成率較低，所以存在於 2-丙基庚醇中之此等物質的量僅為微量（若其完全存在），且其實際上不影響由此等 2-丙基庚醇異構體混合物產生之化合物之塑化劑特性。

【0182】 可使用不同烴來源作為用於製備 2-丙基庚醇之起始物質，例如 1-丁烯、2-丁烯、萃餘物 I（烷/烯烴混合物），該萃餘物 I 係在移除丙二烯、乙炔及二烯之後由裂化器之 C₄ 餾分獲得且其除 1-丁烯及 2-丁烯以外亦包含大量異丁烯或萃餘物 II，該萃餘物 II 係自萃餘物 I 經由移除異丁烯獲得

且因此除 1-丁烯及 2-丁烯以外僅包含少量異丁烯作為烯烴組分。當然，亦可使用萃餘物 I 及萃餘物 II 之混合物作為用於製備 2-丙基庚醇之原料。此等烯烴或烯烴混合物可用鈷或銻催化劑藉由本身習知之方法氫甲醯化，且此處 1-丁烯產生正戊醛與異戊醛之混合物，術語異戊醛表示化合物 2-甲基丁醛，其正/異比率可視所使用之催化劑及氫甲醯化條件而在相對寬限制內變化。以實例說明之，當使用經三苯膦改質之均質銻催化劑 (Rh/TPP) 時，通常自 1-丁烯以 10:1 至 20:1 之正/異比率形成正戊醛及異戊醛，而當使用經亞磷酸鹽配位體改質之銻氫甲醯化催化劑時，例如根據 US-A 5288918 或 WO 05028407，或當使用經胺基磷酸鹽配位體改質之銻氫甲醯化催化劑時，例如根據 WO 0283695，幾乎僅形成正戊醛。儘管 Rh/TPP 催化劑系統在氫甲醯化中僅極緩慢地轉化 2-丁烯，且因此可自氫甲醯化混合物回收大部分 2-丁烯，2-丁烯由所提及之經亞磷酸鹽配位體或磷醯胺配位體改質之銻催化劑成功氫甲醯化，所形成之主要產物為正戊醛。相比之下，烯原料內所包含之異丁烯由幾乎所有催化劑系統以不同比率氫甲醯化成 3-甲基丁醛且在一些催化劑情況下，以較低程度氫甲醯化成特戊醛。

【0183】 可視需要藉由在醇醛縮合之前蒸餾成個別組分而將根據所使用之起始物質及催化劑（亦即視情況與異戊醛、3-甲基丁醛及/或特戊醛混合之正戊醛）獲得之 C_5 醛完全或在一定程度上分離，且因此此處又可影響及控制本發明方法中所使用之酯混合物之 C_{10} 醇組分之異構體之組成。同樣，可在無個別異構體之預先分離情況下將氫甲醯化期間形成之 C_5 醛混合物引入醇醛縮合中。若醇醛縮合中使用正戊醛，則其可例如藉由 EP-A 366089、US-A 4426524 或 US-A 5434313 中描述之方法，藉助於鹼性催化劑

(例如氫氧化鈉或氫氧化鉀之水性溶液) 進行, 2-丙基庚醛作為唯一縮合物產生, 而若使用異構 C₅ 醛之混合物, 則產物包含相同醛分子之均質醇醛縮合與不同戊醛異構體之交叉醇醛縮合之產物的異構體混合物。當然, 可經由個別異構體之靶向反應以使得主要或完全形成單一醇醛縮合異構體之方式控制醇醛縮合。接著可用習知氫化催化劑 (例如上文關於醛之氫化所提及之催化劑) 將相關醇醛縮合物氫化, 得到相應醇或醇混合物, 通常在前述, 較佳自反應混合物蒸餾分離且必要時, 蒸餾純化之後。

【0184】 如上所提及, 本發明之塑化劑組成物中所包含之通式 (II) 化合物可經純 2-丙基-庚醇酯化。然而, 該等酯之製備通常使用所提及之 2-丙基-庚醇與丙基庚醇異構體之混合物, 其中 2-丙基庚醇之含量為至少 50 重量%, 較佳 60 至 98 重量%, 且尤其較佳 80 至 95 重量%, 尤其 85 至 95 重量%。

【0185】 2-丙基庚醇與丙基庚醇異構體之適合的混合物包含例如具有 60 至 98 重量%之 2-丙基庚醇、1 至 15 重量%之 2-丙基-4-甲基己醇及 0.01 至 20 重量%之 2-丙基-5-甲基己醇及 0.01 至 24 重量%之 2-異丙基庚醇之混合物, 其中個別成分之比例總和不超過 100 重量%。較佳地, 個別成分之比例總共為 100 重量%。

【0186】 2-丙基庚醇與丙基庚醇異構體之其他適合之混合物包含例如具有 75 至 95 重量%之 2-丙基庚醇、2 至 15 重量%之 2-丙基-4-甲基己醇、1 至 20 重量%之 2-丙基-5-甲基己醇、0.1 至 4 重量%之 2-異丙基庚醇、0.1 至 2 重量%之 2-異丙基-4-甲基己醇及 0.1 至 2 重量%之 2-異丙基-5-甲基己醇之混合物, 其中個別成分之比例總和不超過 100 重量%。較佳地, 個別成分之

比例總共為 100 重量%。

【0187】 2-丙基庚醇與丙基庚醇異構體之較佳混合物包含具有 85 至 95 重量%之 2-丙基庚醇、5 至 12 重量%之 2-丙基-4-甲基己醇及 0.1 至 2 重量%之 2-丙基-5-甲基己醇及 0.01 至 1 重量%之 2-異丙基庚醇之混合物，其中個別成分之比例總和不超過 100 重量%。較佳地，個別成分之比例總共為 100 重量%。

【0188】 當使用所提及之 2-丙基庚醇異構體混合物代替純 2-丙基庚醇以用於製備通式 (II) 之化合物時，烷基酯基團及個別地，烷基醚基團之異構體組成在實際術語中對應於用於酯化之丙基庚醇異構體混合物之組成。

十一烷醇

【0189】 用於製備本發明之塑化劑組成物中所包含之通式 (II) 化合物之十一烷醇可為直鏈或分支鏈的，或可由直鏈及分支鏈十一烷醇之混合物組成。較佳使用分支鏈十一烷醇（亦稱為異十一烷醇）之混合物作為醇組分。

【0190】 實質上直鏈十一烷醇可經由進行 1-癸烯之銻或較佳鈷催化之氫甲醯化且隨後將所得正十一醛氫化而獲得。起始烯烴 1-癸烯係藉助於先前關於 1-辛烯之製備所提及之 SHOP 方法製備。

【0191】 關於分支鏈異十一烷醇之製備，可對 SHOP 方法中獲得之 1-癸烯進行骨架異構化，例如藉助於酸沸石分子篩，如 WO 9823566 中所描述，由此形成異構癸烯之混合物，對其進行銻或較佳鈷催化之氫甲醯化，隨後將所得異十一醛混合物氫化，得到用於製備本發明中所使用之化合物

(II) 的異十一烷醇。1-癸烯或異癸烯混合物之藉助於銻或鈷催化之氫甲醯化可如先前關於 C₇-C₁₀ 醇之合成所描述實現。類似條件適用於正十一醛或異十一醛混合物之氫化，分別得到正十一烷醇及異十一烷醇。

【0192】 在氫化產物之蒸餾純化之後，所得 C₇-C₁₁ 烷基醇或此等物質之混合物可如上文所描述用於製備本發明中所使用之通式 (II) 之二酯化合物。

十二烷醇

【0193】 實質上直鏈十二烷醇可有利地藉助於 Alfol® 方法或 Epal® 方法獲得。此等方法包括直鏈三烷基鋁化合物之氧化及水解，該等直鏈三烷基鋁化合物係以三乙基鋁為起始物質，藉由使用齊格勒-納塔催化劑 (Ziegler-Natta catalysts) 藉助於複數個乙基化反應逐步構築。所需正十二烷醇可由所得不同鏈長之實質上直鏈烷基醇之混合物在 C₁₂ 烷基醇部分之蒸餾排出之後獲得。

【0194】 或者，正十二烷醇亦可經由天然脂肪酸甲酯 (例如來自椰子油) 之氫化產生。

【0195】 分支鏈異十二烷醇可類似地藉由進行先前關於烯烴之共二聚及/或寡聚所描述之方法 (例如 WO 0063151 中) 且隨後進行異十一烯混合物之氫甲醯化及氫化 (如 DE-A 4339713 中所描述) 而獲得。在氫化產物之蒸餾純化之後，所得異十二烷醇或此等物質之混合物可如上文所描述用於製備本發明中所使用之通式 (II) 之二酯化合物。

塑料溶膠應用

【0196】 如上文所描述，本發明之塑化劑組成物之良好膠凝特性使其 **S**

尤其適用於製備塑性溶膠。

【0197】 因此本發明亦提供如上文所定義之塑化劑組成物作為塑料溶膠中之塑化劑的用途。

【0198】 塑性溶膠可由不同塑膠製備。在一個較佳具體實例中，本發明之塑性溶膠為 PVC 塑性溶膠。

【0199】 如上文所定義，PVC 塑性溶膠中本發明之塑化劑組成物之總量通常在 5 至 300 phr 範圍內，較佳在 50 至 200 phr 範圍內。

【0200】 通常在環境溫度下將塑性溶膠經由不同方法轉化成成品形式，諸如擴散法、絲網印刷、鑄造法，例如薄殼模塑法或旋轉模塑方法、浸塗法、噴霧法及其類似方法。接著經由加熱進行膠凝，接著冷卻得到具有相對或相對低可撓性之均質產物。

【0201】 PVC 塑性溶膠尤其適用於製備 PVC 箔、製備無縫空心體及手套以及用於紡織領域，例如用於紡織塗膜。

【0202】 更特定言之，使用本發明之塑化劑組成物製備之 PVC 塑性溶膠適用於製備人工皮革、汽車人工皮革、汽車底部密封劑及接縫密封劑、地毯襯底及重量級塗膜、輸送機傳送帶、浸漬貨物及浸漬塗膜、玩具（諸如玩偶、球或玩具動物）、用於教育之解剖模型、地板、牆壁覆蓋物、塗膜紡織物（諸如乳膠服裝、保護性外衣或雨衣）、防水布（卡車防水布、帳篷布或屋頂防水層）、帳篷、捲材塗層、封閉件之密封劑、口罩及手套。

模製組成物應用

【0203】 本發明之模製組成物較佳用於製備模製品及箔。尤其包括電裝置（例如廚房裝置）之外殼及電腦外殼；工具；設備；管道；電纜；軟

管，例如塑膠軟管、水管及灌溉管,工業橡膠軟管，或化工軟管；金屬編織層；窗框；車輛結構組件，例如車身成分、發動機之振動節氣閘；輪胎；傢俱，例如椅子、桌子或架子；用於墊子及床墊之發泡體；密封墊；複合箔，諸如用於層合安全玻璃（尤其車窗及/或窗邊框）、錄音盤之箔；包裝容器；黏著帶箔，或塗膜。

【0204】 本發明之模製組成物亦適用於製備直接與人或食品接觸之模製品及箔。此等物質主要為醫療產品、衛生產品、用於食品或飲料之包裝、用於室內領域之產品、玩具及兒童護理物品、運動及休閒產品、服裝或其他用於紡織物之纖維及其類似物。

【0205】 可由本發明之模製組成物製備之醫療產品為例如用於腸內營養及血液透析之管道、呼吸管、灌注管、灌注袋、血液袋、導管、氣管、即拋式注射器、手套或口罩。

【0206】 可由本發明之模製組成物製備之用於食品或飲料之包裝為例如保鮮箔、食品或飲料軟管、飲水管、用於儲存或冷凍食品或飲料之容器、蓋板密封條、密封蓋、用於酒類之冠形瓶塞或合成瓶塞。

【0207】 可由本發明之模製組成物製備之用於室內領域之產品為例如地面覆蓋物（其可具有均質結構或可由複數個層（例如至少一個發泡層）構成，實例為地板覆蓋物、運動地板或自沉式彈性免膠地板（luxury vinyl tiles；LVT））、合成皮革、牆壁覆蓋物，或建築物中之發泡或未發泡牆紙，或可為車輛中之包層或控制台覆蓋物。

【0208】 可由本發明之模製組成物製備之玩具及兒童護理物品為例如玩偶、可充氣玩具（諸如球）、玩具人、玩具動物、用於教育之解剖模型、

制模用黏土、游泳輔助裝置、嬰兒車覆蓋物、換尿布用的墊片 (baby-changing mats)、暖床器、橡皮環或瓶子。

【0209】 可由本發明之模製組成物製備之運動及休閒產品為例如體操球或其他球、運動墊、坐墊、按摩球及按摩輓、鞋及鞋底、氣墊或飲料瓶。

【0210】 可由本發明之模製組成物製備之服裝為例如橡膠靴。

非 PVC 應用

【0211】 本發明亦包括本發明之塑化劑組成物作為選自以下之助劑及/或在其中之用途：壓延劑；流變劑；界面活性劑組成物，諸如助流劑及成膜劑、去泡劑、消泡劑、潤濕劑、聚結劑及乳化劑；潤滑劑，諸如潤滑油、潤滑脂及潤滑膏；用於化學反應之淬滅劑；鈍感劑；醫藥學產品；黏著劑或密封劑中之塑化劑；抗衝擊改質劑，及抗流動添加劑。

【0212】 下文所描述之圖式及實施例提供本發明之進一步說明。此等圖式及實施例不應理解為限制本發明。

【0213】 以下實施例及圖式中使用以下縮寫：

Hexamoll® DINCH®表示二異壬基環己-1,2-二甲酸酯，

Palatinol® N 表示二異壬基酞酸酯，

Eastman™ 168 表示二-(2-乙基己基)-對酞酸酯 (DOTP)，

Vestinol® INB 表示二異壬基苯甲酸酯，

Jayflex® MB 10 表示異癸基苯甲酸酯，

phr 表示每一百重量份聚合物之重量份。

實施例

【0214】 實施例中使用以下原料：

原料	製造商
均聚 PVC 乳液，商標名稱 Solvin® 367 NC	SolVin SA, Brussels, Belgium
均聚 PVC 乳液，商標名稱 Vinnolit® P 70	Vinnolit GmbH, Ismaning, Germany
異壬基苯甲酸酯，商標名稱 Vestinol® INB	Evonik, Marl, Germany
異癸酯苯甲酸酯，商標名稱 Jayflex® MB 10	Exxonmobil Chemical Belgium, Antwerpen, Belgium
二異壬基環己-1,2-二甲酸酯，商標名稱 Hexamoll® DINCH®	BASF SE, Ludwigshafen, Germany
二異壬基酞酸酯，商標名稱 Palatinol® N	BASF SE, Ludwigshafen, Germany
二-(2-乙基己基)-對酞酸酯 (DOTP)，商標名稱 Eastman™ 168	Eastman Chemical B.V., Capelle aan den IJssel, The Netherlands
Ba-Zn 穩定劑，商標名稱 Reagens® SLX/781	Reagens S.p.A., Bologna, Italy

I) 本發明中使用之化合物 (I) 之製備之實施例：

實施例 1

經由直接酯化合成 2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯

【0215】 在壓力平衡下，在配備有迪恩斯塔克水分離器 (Dean-Stark water separator) 及滴液漏斗之 2 L 圓頸燒瓶中，在 500 g 甲苯中使用 782 g (6.00 mol, 4.0 當量) 2-乙基己醇作為初始進料。混合物在攪拌下加熱至回流，且添加 234 g (1.50 mol, 1.0 當量) 2,5-呋喃二甲酸，接著在反應減緩時以 3 至 4 份添加 11.5 g (0.12 mol, 8 mol%) 99.9 重量%之硫酸。基於迪恩-斯塔克設備中分離之水的量監測反應過程。在完成轉化之後，自反應混合物獲取樣品且藉由 GC 進行分析。反應混合物冷卻至室溫，轉移至分液漏斗，且用飽和 NaHCO₃ 溶液洗滌兩次。有機相用飽和氯化鈉溶液洗滌且經無水 Na₂SO₄ 乾燥，且在減壓下移除溶劑。藉由分餾來純化粗產物。此處以 80% 之產率及 98.9% 之純度獲得所需的 2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯。藉由 NMR 及 GC-MS 分析來測定最終產物之身分及純度 (GC 管柱：Agilent J&W -5, 30 m×0.32 mm×1.0 μm 或 Ohio Valley OV-1701 60 m×0.32 mm×0.25 μm)。

II) 效能測試：

II.a) 根據 DIN 53408 測定溶合溫度：

【0216】 為了特性化本發明在 PVC 中所使用之化合物 (I) 之膠凝效能，根據 DIN 53408 測定溶合溫度。根據 DIN 53408，在配備有可加熱載物台之顯微鏡下，在透射光中觀測一滴 1 g PVC 於 19 g 塑化劑中之漿料。此處溫度自 60°C 起始以 2°C/分鐘線性升高。溶合溫度為 PVC 粒子變得不可見（亦即不再能辨別其輪廓及對比度）時的溫度。溶合溫度越低，PVC 之相關物質之膠凝效能越好。

【0217】 下表列舉 2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯塑化劑之溶合溫度及作為對比，市售標準塑化劑鄰酞酸二(2-乙基己基)酯（鄰酞酸二辛酯，BOC Sciences, NY, US）、鄰酞酸二異壬酯（Palatinol® DINP，BASF 公司, Florham Park, US）及對酞酸二(2-乙基己基)酯（Palatinol® DOTP，BASF 公司, Florham Park, US）之溶合溫度。

實施例編號	物質	根據 DIN 53408 之溶合溫度[°C]
1	2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯	118
化合物 1	鄰酞酸二(2-乙基己基)酯（鄰酞酸二辛酯，BOC Sciences, NY, US）	126
化合物 2	鄰酞酸二異壬酯（Palatinol® DINP，BASF 公司, Florham Park, US）	131
化合物 3	對酞酸二(2-乙基己基)酯（Palatinol® DOTP，BASF 公司, Florham Park, US）	146

【0218】 如由表中可見，2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯呈現最低的溶合溫度。在 118°C 之溫度下，其出人意料地在快速膠凝塑化劑之範圍內，亦即低於 120°C。

II.b) 測定 PVC 塑性溶膠與本發明之塑化劑組成物之組合的膠凝性質

【0219】 為了研究基於本發明之塑化劑組成物之 PVC 塑性溶膠的膠凝性質，根據以下配方製備含有不同比例之市售塑化劑 Eastman™ 168 及快速熔融物 2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯之混合物 (Eastman™ 168:2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯之量=70/30) 的 PVC 塑性溶膠：

添加劑	phr
PVC (70 重量份均聚 PVC 乳液 (商標名稱 Solvin® 367 NC) 與 30 重量份均聚 PVC 乳液 (商標名稱 Vinnolit® P 70) 之混合物)	100
本發明之塑化劑組成物	100
Ba-Zn 穩定劑，商標名稱 Reagens® SLX/781	2

【0220】 作為對比，亦製備僅包含市售塑化劑 Hexamoll® DINCH® 或 Palatinol® N 之塑性溶膠。

【0221】 以使得兩種 PVC 類型在一個 PE (聚乙稀) 燒杯中共同稱重之方式製備塑性溶膠。在第二個 PE 燒杯中，稱重液體組分。藉助於溶解器 (來自 Jahnke & Kunkel, IKA-Werk, RE-166 A 型，旋轉速度 60 至 6000 min^{-1} ，溶解器盤之直徑為 40 mm)，在 400 min^{-1} 之旋轉速度下將 PVC 攪拌至液體組分中。在形成塑料溶膠之後，旋轉速度提高至 2500 min^{-1} ，且將混合物均質化 150 秒。將塑料溶膠自 PE 燒杯轉移至鋼碗中，接著將其放在乾燥器中之完全真空對面以將塑料溶膠脫氣。使用由此製備之塑料溶膠進行流變性量測。所有塑性溶膠之量測在均質化之後 30 分鐘開始。

【0222】 為了使液體 PVC 塑料溶膠凝膠且將其自均質分散於塑化劑中之 PVC 粒子之狀態轉化成均質的固體塑化 PVC 基質，必須以熱量形式引入所需能量。在加工期間可用於此目的之參數為溫度及滯留時間。膠凝地越快，則可選擇越低的溫度 (保持滯留時間恆定) 或可選擇越低的滯留時間 (保持溫度恆定)。在此情況下，膠凝速度之指示符為可溶性溫度，亦即

此溫度越低，材料之膠凝進行地越快。

【0223】 藉由用於振盪及旋轉測試之可加熱型 Anton Paar MCR101 流變儀量測黏度。使用以下參數進行振盪黏度測試：

量測系統：	平行板，50 mm 直徑
幅度 (γ):	1%
頻率：	1 Hz
間隙寬度：	1 mm
起始溫度：	20°C
溫度概況：	20°C - 200°C
加熱速率：	10°C/min
量測點之數目：	201
量測點之持續時間/浸泡時間：	0.09 min

【0224】 以兩種勻變率進行量測。第一勻變率用於設定溫度。在 20°C 下，塑料溶膠以恆定幅度 ($\gamma = 1\%$) 略微剪切 2 分鐘。在第二勻變率下，開始溫度程式。在量測之後，記錄儲存模數及損失模數，尤其評估複合物黏度 η^* 。與複合物黏度 η^* 之最大值相關的溫度視為塑料溶膠之膠凝溫度。

【0225】 如圖 1 清楚地展示，與僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH® 之 PVC 塑料溶膠相比，具有本發明之塑化劑組成物的 PVC 塑料溶膠在顯著較低溫度下凝膠。即使 70 重量%之 Eastman™ 168 與 30 重量%之 2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯之組成亦可實現 150°C 之膠凝溫度。150°C 之膠凝溫度對應於市售塑化劑 Palatinol® N 之膠凝溫度且足以用於許多塑料溶膠應用。可藉由進一步增加本發明之塑化劑組成物中之快速熔融物 2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯之比例來進一步顯著降低塑性溶膠之膠凝溫度。

II.c) 與本發明之塑化劑組成物相比，測定 PVC 塑性溶膠與來自市售快速熔融物之塑化劑組成物之組合的膠凝性質

【0226】 為了研究與本發明之塑化劑組成物相比，基於來自市售快速熔融物之塑化劑組成物之 PVC 塑性溶膠的膠凝性質，首先與 II.b) 中所描述之方法類似地測定市售快速熔融物 Vestinol® INB 及 Jayflex® MB 10 與市售塑化劑 Eastman™ 168 (DOTP) 之混合率，該混合率產生 150°C 之膠凝溫度（對應於市售塑化劑 Palatinol® N 之膠凝溫度）。

【0227】 對於 Vestinol® INB，此混合率為 27 重量%之 Vestinol® INB 及 73 重量%之 Eastman™ 168。對於 Jayflex® MB 10，此混合率 36 重量%之 Jayflex® MB 10 及 64 重量%之 Eastman™ 168。

【0228】 圖 2 展示與含有本發明之塑化劑組成物之 PVC 塑性溶膠之膠凝曲線相比，含有來自市售快速熔融物 Vestinol® INB 及 Jayflex® MB 10 之塑化劑組成物的 PVC 塑性溶膠的膠凝曲線。作為對比，亦展示僅含有市售塑化劑 Eastman™ 168 及 Palatinol® N 之 PVC 塑性溶膠之膠凝曲線。

【0229】 圖 2 清楚地展示在本發明之塑化劑組成物中，低至 30 重量%之比例之本發明之快速熔融物（亦即 2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯）足以達成 150°C 之膠凝溫度（對應於市售塑化劑 Palatinol® N 之膠凝溫度）。在基於市售快速熔融物 Vestinol® INB 及 Jayflex® MB 10 之塑化劑組成物中，分別需要 27 重量%之 Vestinol® INB 及 36 重量%之 Jayflex® MB 10 之比例達成塑性溶膠之 150°C 之膠凝溫度（對應於市售塑化劑 Palatinol® N 之膠凝溫度）。因此，與市售快速熔融物 Vestinol® INB 及 Jayflex® MB 10 相比，本發明之快速熔融物 2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯至少呈現類似的膠凝特性。

II.d) 與來自市售快速熔融物之塑化劑組成物相比，測定本發明之塑化

劑組成物在加工期間的塑化劑揮發性

【0230】 在加工期間之塑化劑揮發性理解為意謂在塑性溶膠之加工期間塑化劑之重量損失，且在此處及下文中亦稱為過程揮發性。

【0231】 如 II.c) 中所描述，根據以下配方製備基於包含 30 重量%之快速熔融物 2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯及 70 重量%之市售塑化劑 Eastman™ 168 之本發明之塑化劑組成物、包含 27 重量%之市售快速熔融物 Vestinol® INB 及 73 重量%之市售塑化劑 Eastman™ 168 之塑化劑組成物以及包含 36 重量%之市售快速熔融物 Jayflex® MB 10 及 64 重量%之市售塑化劑 Eastman™ 168 之塑化劑組成物的塑性溶膠：

添加劑	phr
PVC (70 重量份均聚 PVC 乳液 (商標名稱 Solvin® 367 NC) 與 30 重量份均聚 PVC 乳液 (商標名稱 Vinnolit® P 70) 之混合物)	100
塑化劑組成物	60
Ba-Zn 穩定劑，商標名稱 Reagens® SLX/781	2

【0232】 作為對比，亦製備僅包含市售塑化劑 Eastman™ 168 (DOTP) 或 Palatinol® N 之塑性溶膠。

製備前驅體箔

【0233】 為了研究應用技術特性，必須將液體塑料溶膠轉化成可處理的固體箔。為此，塑料溶膠在低溫下預先膠凝。

【0234】 塑料溶膠之膠凝在來自 Mathis 之烘箱 (Mathis 烘箱) 中在以下設置下進行：

- 排氣：孔口完全開放
- 新鮮空氣：開放
- 循環空氣：最大位置

- 爐頂空氣/爐底空氣：爐頂空氣位置 1

製備程序：

【0235】 將新的剝離型紙引入 Mathis 烘箱之材料固持器中。烘箱預先加熱至 140°C。膠凝時間設定為 25 秒。藉助於模板將紙與刮板之間的槽設定為 0.1 mm。量規設定為 0.1 mm。接著，根據量規將槽調節至 0.7 mm 之值。

【0236】 將塑料溶膠塗覆至紙上且用刮板將其光滑化。接著，按下起動器按鈕且將材料固持器送入烘箱中。25 秒之後，材料固持器自烘箱推出。塑料溶膠膠凝化，且所形成之箔可完整地自紙剝離。箔具有約 0.5 mm 之厚度。

測定在加工期間之塑化劑揮發性

【0237】 為了測定在加工期間之塑化劑揮發性，藉助於肖氏硬度鋼衝頭(Shore-hardness steel punch)由各預先製備之箔衝壓 3 個正方形樣品(49×49 mm)，稱重且接著在 Mathis 烘箱中於 190°C 下膠凝化 2 分鐘。在冷卻之後，再次稱重樣品，且評估重量減輕%。每次將樣品精確地定位於剝離型紙上之相同位置，沿紙之寬度均勻分佈。

【0238】 圖 3 清楚地展示由 30 重量%之 2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯及 70 重量%之 Eastman™ 168 構成之本發明之塑化劑組成物在加工期間的塑化劑揮發性顯著低於由 27%重量%之 Vestinol® INB 及 73 重量%之 Eastman™ 168 構成之塑化劑組成物以及由 36 重量%之 Jayflex® MB 10 及 64 重量%之 Eastman™ 168 構成之塑化劑組成物在加工期間之塑化劑揮發性。因此，本發明之塑化劑組成物在相應塑性溶膠之加工期間損失顯著較少的

塑化劑。

【0239】 然而，由 30 重量%之 2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯及 70 重量%之 Eastman™ 168 構成之本發明之塑化劑組成物之過程揮發性略微高於純塑化劑 Eastman™ 168 及 Palatinol® N 之過程揮發性。

II.e) 與基於來自市售快速熔融物之塑化劑組成物之塑性溶膠相比，測定來自基於本發明之塑化劑組成物之塑性溶膠的箔之塑化劑揮發性

【0240】 箔之塑化劑揮發性特性化成品塑化 PVC 物件中塑化劑之揮發性且在此處及下文中亦稱為箔揮發性。

【0241】 為了測定箔揮發性，如 II.d) 中所描述製備基於包含 30 重量%之 2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯及 70 重量%之 Eastman™ 168 之本發明之塑化劑組成物的塑性溶膠，以及基於包含 27 重量%之 Vestinol® INB 及 73 重量%之 Eastman™ 168 之塑化劑組成物及包含 36 重量%之 Jayflex® MB 10 及 64 重量%之 Eastman™ 168 之塑化劑組成物的塑性溶膠。作為對比，亦製備分別僅含有市售塑化劑 Eastman™ 168 及 Palatinol® N 之塑性溶膠。與上述程序不同，塑性溶膠立即在 Mathis 烘箱中在 190°C 下膠凝化 2 分鐘。由此獲得之箔具有約 0.5 mm 之厚度且用於測定箔揮發性。

在 130°C 下經 24 小時期間測定箔揮發性：

【0242】 自在 190°C 下膠凝化 2 分鐘之塑性溶膠切割四個 150×100 mm 之個別薄膜，打孔且稱重。接著將箔置放於來自 Heraeus 乾燥箱 (5042 E 型) 之乾燥室中之旋轉環上處於 130°C 之溫度下。在乾燥室中，與 800 l/h 之新鮮供氣源對應，空氣每小時更換 18 次。在 24 小時之後，自乾燥室移除箔且再次稱重。評估重量減輕%且得到箔之塑化劑揮發性。

【0243】 圖 4 清楚地展示由 30 重量%之 2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯及 72 重量%之 Eastman™ 168 構成之本發明之塑化劑組成物之箔揮發性顯著低於由 27 重量%之 Vestinol® INB 及 73 重量%之 Eastman™ 168 構成之塑化劑組成物以及由 36 重量%之 Jayflex® MB 10 及 64 重量%之 Eastman™ 168 構成之塑化劑組成物的箔揮發性。因此，本發明之塑化劑組成物自相應成品 PVC 物件損失顯著較少塑化劑。

【0244】 然而，由 30 重量%之 2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯及 70 重量%之 Eastman™ 168 構成之本發明之塑化劑組成物之箔揮發性略微高於純塑化劑 Eastman™ 168 及 Palatinol® N 之箔揮發性。

II.f) 與由基於來自市售快速熔融物之塑化劑組成物之塑性溶膠構成之箔相比，測定由基於本發明之塑化劑組成物之塑性溶膠構成之箔的尚氏 A 硬度

【0245】 尚氏 A 硬度特性化塑化 PVC 物件之彈性。尚氏硬度越低，PVC 物件之彈性越高。

【0246】 如 II.c) 中所描述，自各預先製備之箔衝壓 49×49 mm 之樣品且與過程揮發性之測定類似地膠凝化，三個樣品同時在 190°C 下膠凝化 2 分鐘。因此，總共 27 份箔樣品膠凝化。所有 27 份樣品在模製框架中堆疊在彼此頂部且在 195°C 下壓縮，得到 10 mm 高度之測試塊狀物。

【0247】 尚氏硬度測定：

- 方法：2003 年 10 月之 DIN EN ISO 868
- 使用來自 Hildebrand 之數位硬度計，DD-3 型
- 來自 27 份膠凝化箔樣品之 49 mm×49×10 mm（長度×寬度×高度）之

測試塊狀物

- 在量測之前，在調節室中於 23°C 及 50%相對濕度下儲存 7 天
- 量測時間：15 秒
- 自 10 次個別量測獲得平均值

【0248】 圖 5 清楚地展示基於由 30 重量%之 2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯及 70 重量%之 Eastman™ 168 構成之本發明之塑化劑組成物的塑料溶膠之箔之肖氏 A 硬度顯著低於基於由 27 重量%之 Vestinol® INB 及 73 重量%之 Eastman™ 168 構成之塑化劑組成物及由 36 重量%之 Jayflex® MB 10 及 64 重量%之 Eastman™ 168 構成之塑化劑組成物之塑性溶膠之箔的肖氏 A 硬度。因此，本發明之塑化劑組成物實現 PVC 物件之較大彈性。

【0249】 此外，基於由 30 重量%之 2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯及 70 重量%之 Eastman™ 168 構成之本發明之塑化劑組成物之塑料溶膠之箔的肖氏 A 硬度甚至低於基於純塑化劑 Eastman™ 168 之塑料溶膠之箔的肖氏 A 硬度，且僅略微高於基於純塑化劑 Palatinol® N 之塑料溶膠之箔的肖氏 A 硬度。

II.g) 與由基於來自市售快速熔融物之塑化劑組成物之塑性溶膠構成之箔相比，測定由基於本發明之塑化劑組成物之塑性溶膠構成之箔的機械特性

【0250】 關於彈性模數（亦稱為 100%模數）特性化塑化 PVC 物件之機械特性。值越低，塑化 PVC 物件之機械特性越好。

【0251】 為了測定機械特性，如 II.d) 中所描述製備基於包含 30 重量%之 2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯及 70 重量%之 Eastman™ 168 之本發明

之塑化劑組成物的塑性溶膠，以及基於包含 27 重量%之 Vestinol® INB 及 73 重量%之 Eastman™ 168 之塑化劑組成物及包含 36 重量%之 Jayflex® MB 10 及 64 重量%之 Eastman™ 168 之塑化劑組成物的塑性溶膠。作為對比，亦製備分別僅含有市售塑化劑 Eastman™ 168 及 Palatinol® N 之塑性溶膠。與上述程序不同，塑性溶膠立即在 Mathis 烘箱中在 190°C 下膠凝化 2 分鐘。由此獲得之箔具有約 0.5 mm 之厚度且用於測定機械特性。

【0252】 測定彈性模數（100%模數）：

- 根據 DIN EN 527，第 1 至 3 部份之方法
- 使用 Zwick，商標名稱 TMZ 2.5/TH1S
- 樣品：根據 DIN EN ISO 527 部份 3，衝壓箔帶，具有 150 mm 之長度及 15 mm 之寬度的第 2 類型
- 樣品數目：每次測試 10 個樣品
- 在量測之前在標準氛圍（23°C±1°C，50%濕度）中儲存 7 天
- 光滑凸面夾具，夾緊壓力為 6 巴
- 夾具長度：100 mm
- 對應於夾具長度之量測長度=100 mm
- 測試速度：100 mm/min

【0253】 圖 6 清楚地展示基於由 30 重量%之 2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯及 70 重量%之 Eastman™ 168 構成之本發明之塑化劑組成物之塑料溶膠之箔的彈性模數（100%模數）顯著低於基於由 27 重量%之 Vestinol® INB 及 73 重量%之 Eastman™ 168 構成之塑化劑組成物及由 36 重量%之 Jayflex® MB 10 及 64 重量%之 Eastman™ 168 構成之塑化劑組成物之塑性溶膠之箔的

彈性模數（100%模數），且甚至低於基於純塑化劑 Eastman™ 168 之塑料溶膠之箔的值，但高於基於純塑化劑 Palatinol® N 之塑性溶膠之箔的值。

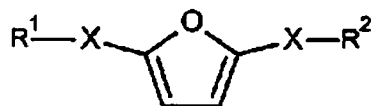
【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種塑化劑組成物，其包含

a) 至少一種通式 (I) 之化合物，



(I)

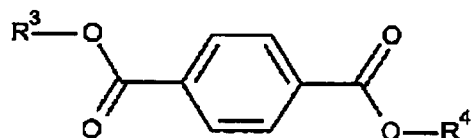
其中

X 為 $^*-(C=O)-O-$ 、 $^*-(CH_2)_n-O-$ 或 $^*-(CH_2)_n-O-(C=O)-$ ，其中 * 表示與呋喃環之連接點，且 n 具有值 0、1 或 2；

及

R^1 及 R^2 彼此獨立地選自未分支或分支鏈 C_8 烷基部分，

b) 至少一種通式 (II) 之化合物，



(II)

其中

R^3 及 R^4 彼此獨立地選自分支鏈及未分支 C_4-C_{12} 烷基部分。

2. 如申請專利範圍第 1 項之塑化劑組成物，其中該等通式 (I) 之化合物中之 R^1 及 R^2 彼此獨立地選自正辛基、異辛基或 2-乙基己基。
3. 如前述申請專利範圍中任一項之塑化劑組成物，其中該等通式 (I) 之化合物中之 R^1 及 R^2 皆為 2-乙基己基。
4. 如前述申請專利範圍中任一項之塑化劑組成物，其中該等通式 (I) 之化合物中之基團 X 皆為 $^*-(C=O)-O-$ 。

5. 如前述申請專利範圍中任一項之塑化劑組成物，其中該等通式 (II) 之化合物中之 R^3 及 R^4 皆為 2-乙基己基或皆為異壬基，或皆為 2-丙基庚基。
6. 如前述申請專利範圍中任一項之塑化劑組成物，其中該塑化劑組成物視情況包含另一種塑化劑，該另一種塑化劑與該等化合物 (I) 及 (II) 不同且係選自鄰酞酸二烷酯、鄰酞酸烷酯芳烷酯、環己烷-1,2-二甲酸二烷酯、偏苯三酸三烷酯、苯甲酸烷酯、二醇之二苯甲酸酯、羥基苯甲酸酯、飽和單羧酸及二羧酸之酯、不飽和二羧酸之酯、芳族磺酸之醯胺及酯、烷基磺酸酯、甘油酯、異山梨醇酯、磷酸酯、檸檬酸三酯、烷基吡咯啉酮衍生物、與化合物 (I) 不同之 2,5-呋喃二甲酸酯、2,5-四氫呋喃二甲酸酯、環氧化植物油及環氧化脂肪酸單烷基酯、由脂族及/或芳族聚羧酸與至少二元醇製得之聚酯。
7. 如前述申請專利範圍中任一項之塑化劑組成物，其中該塑化劑組成物中通式 (I) 之化合物之含量為 1 至 50 重量%。
8. 如前述申請專利範圍中任一項之塑化劑組成物，其中該塑化劑組成物中通式 (II) 之化合物之含量為 10 至 99 重量%。
9. 如前述申請專利範圍中任一項之塑化劑組成物，其中通式 (I) 之化合物與通式 (II) 之化合物之重量比在 1:100 至 1:1 範圍內。
10. 一種模製組成物，其包含至少一種聚合物及一種如申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項定義之塑化劑組成物。
11. 如申請專利範圍第 10 項之模製組成物，其中該聚合物為選自以下之熱塑性聚合物：
 - 包含至少一種選自以下之共聚合單體之均聚物或共聚物： C_2 - C_{10} 單烯

烴、1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯、乙烯醇及其 C₂-C₁₀ 烷基酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、偏二氟乙烯、四氟乙烯、丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、C₁-C₁₀ 醇之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、芳乙烯、(甲基)丙烯腈、順丁烯二酸酐以及 α, β -烯系不飽和單羧酸及二羧酸，

- 乙烯基縮醛之均聚物及共聚物，
- 聚乙烯酯，
- 聚碳酸酯，
- 聚酯，
- 聚醚，
- 聚醚酮，
- 熱塑性聚胺甲酸酯，
- 聚硫化物，
- 聚砜，
- 聚醚砜，
- 纖維素烷基酯，

及其混合物。

12. 如申請專利範圍第 11 項之模製組成物，其中該熱塑性聚合物係選自聚氯乙烯 (PVC)、聚乙烯醇縮丁醛 (PVB)、乙酸乙烯酯之均聚物及共聚物、苯乙烯之均聚物及共聚物、聚丙烯酸酯、熱塑性聚胺甲酸酯 (TPU) 或聚硫化物。
13. 如申請專利範圍第 11 項或第 12 項之模製組成物，其中該熱塑性聚合物為聚氯乙烯 (PVC)。

14. 如申請專利範圍第 13 項之模製組成物，其中該模製組成物中該塑化劑組成物之含量為 1.0 至 300 phr。
15. 如申請專利範圍第 11 項或第 12 項之模製組成物，其包含至少一種與聚氯乙烯不同的熱塑性聚合物，其中該模製組成物中該塑化劑組成物之含量為 0.5 至 300 phr。
16. 如申請專利範圍第 10 項之模製組成物，其中該聚合物為彈性體，較佳選自天然橡膠、合成橡膠及其混合物。
17. 如申請專利範圍第 16 項之模製組成物，其中該模製組成物中該塑化劑組成物之含量為 1.0 至 60 phr。
18. 一種如申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項所定義之塑化劑組成物之用途，其係作為用於熱塑性聚合物及彈性體之塑化劑。
19. 一種如申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項所定義之塑化劑組成物之用途，其係用作塑料溶膠中之塑化劑。
20. 一種如申請專利範圍第 10 項至第 17 項中任一項所定義之模製組成物之用途，其係用於製備模製品及箔，例如電裝置之外殼、電腦外殼、工具、管道、電纜、軟管、金屬編織層、窗框、車輛結構組件、輪胎、傢俱、襯墊發泡體及床墊發泡體、防水帆布、密封墊、複合箔、錄音盤、合成皮革、包裝容器、黏著帶箔或塗膜。
21. 一種如申請專利範圍第 10 項至第 17 項中任一項所定義之模製組成物之用途，其係用於製備模製品及箔，該等模製品及箔直接與人或食品接觸。
22. 如申請專利範圍第 21 項之用途，其中該等直接與人或食品接觸之模製

品及箔為醫療產品、衛生產品、用於食品或飲料之包裝、用於室內領域之產品、玩具及兒童護理物品、運動及休閒產品、服裝或用於紡織物之纖維。

圖式

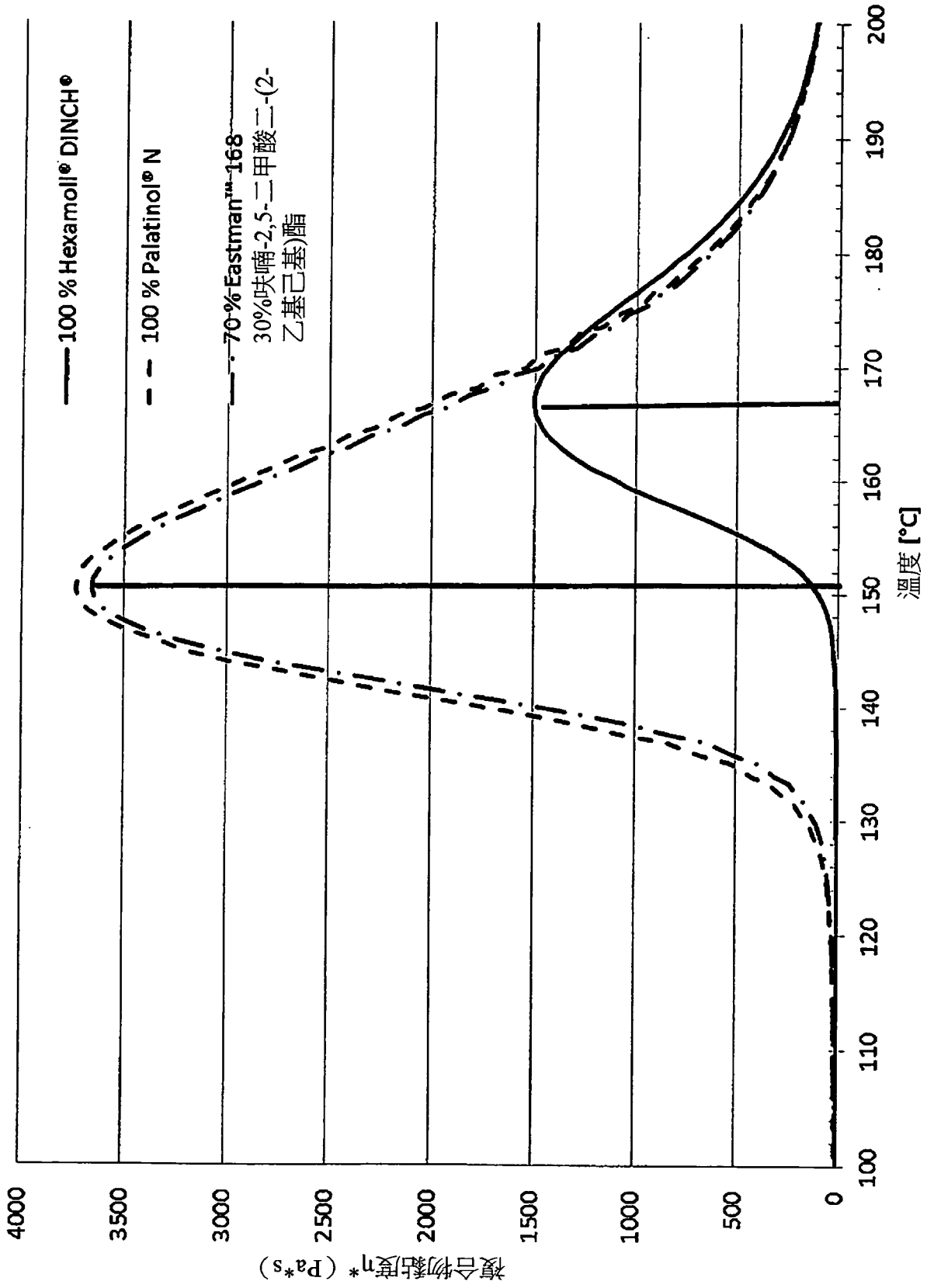


圖1

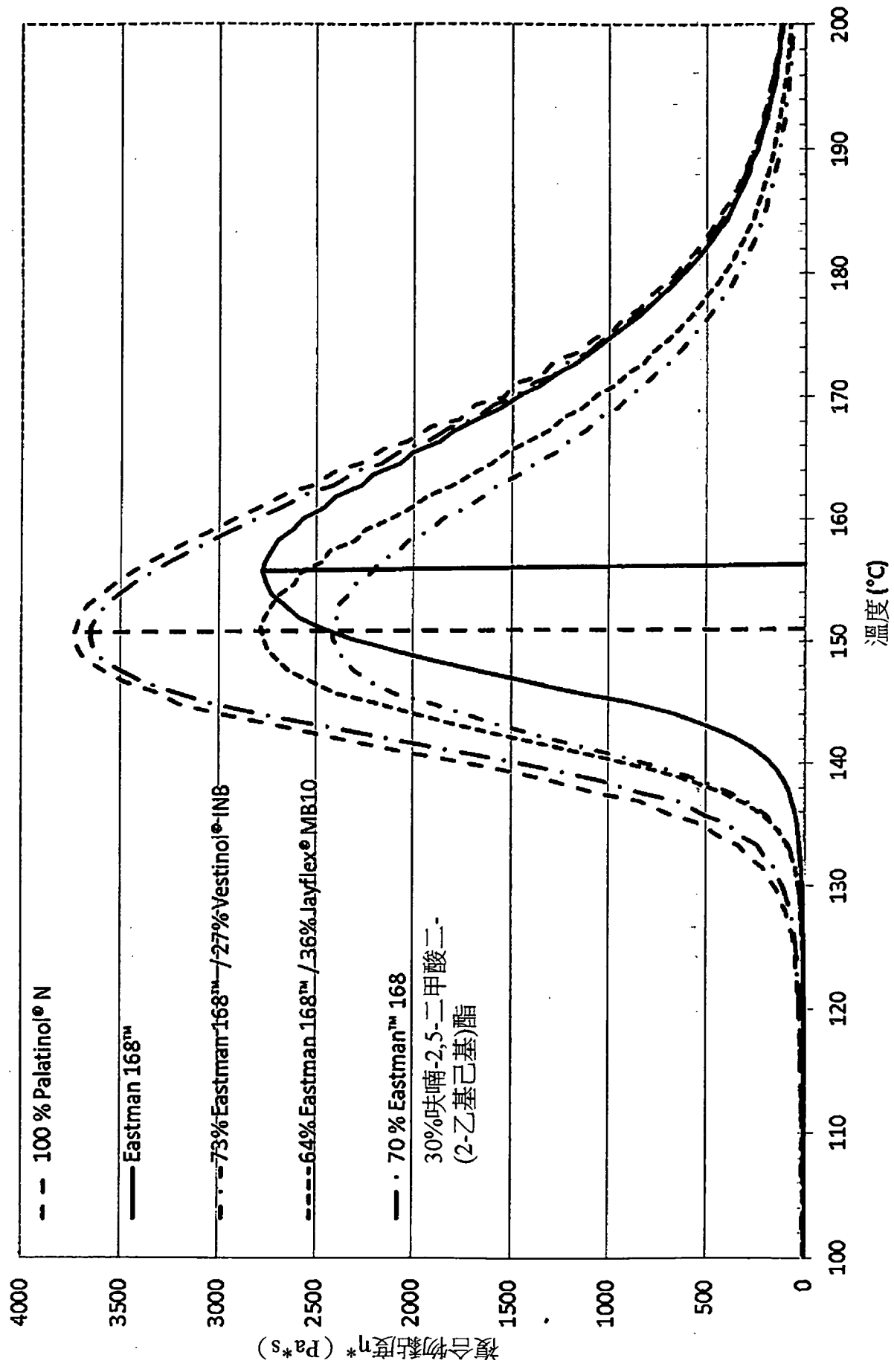


圖2





圖3

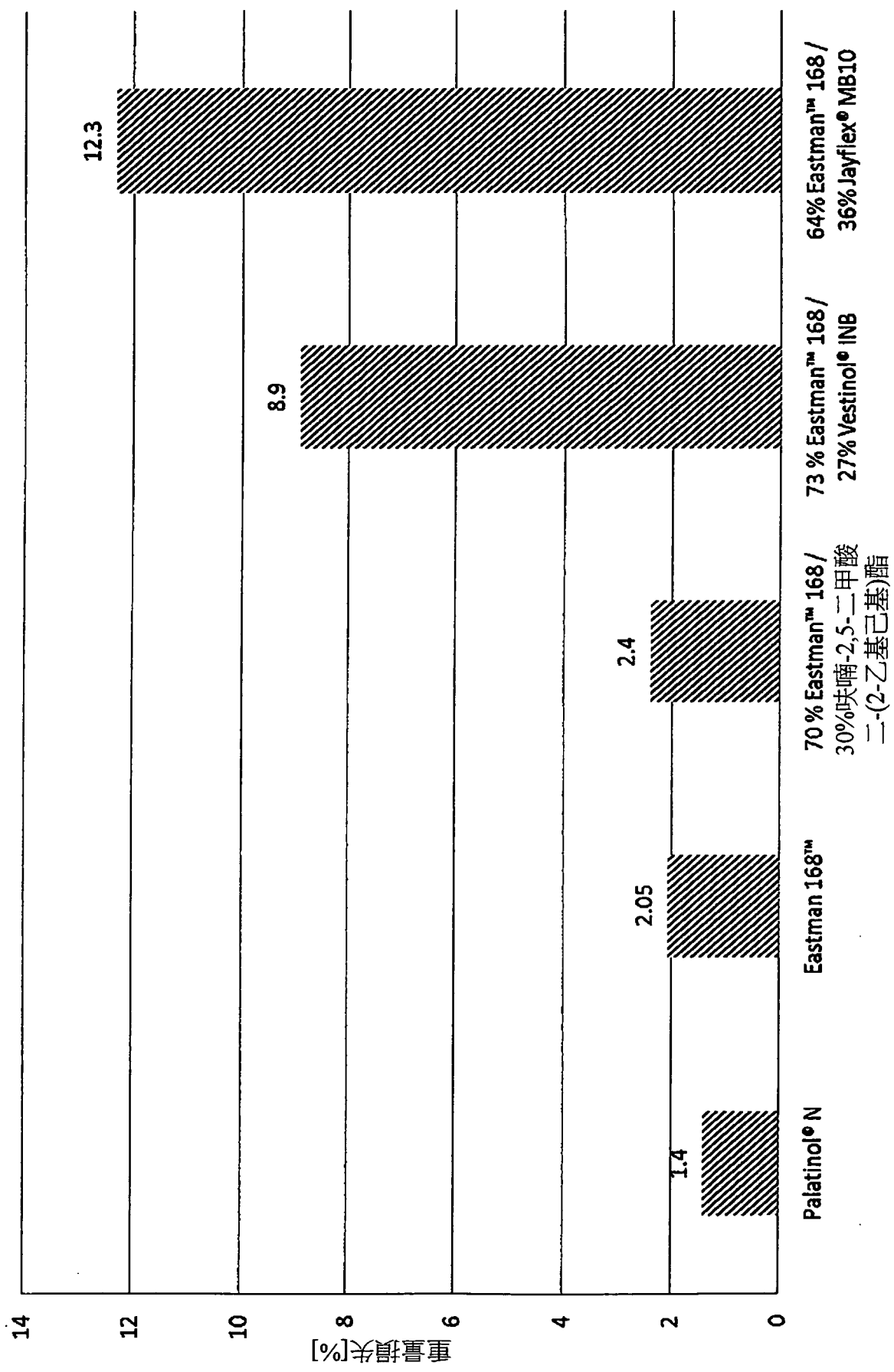


圖4

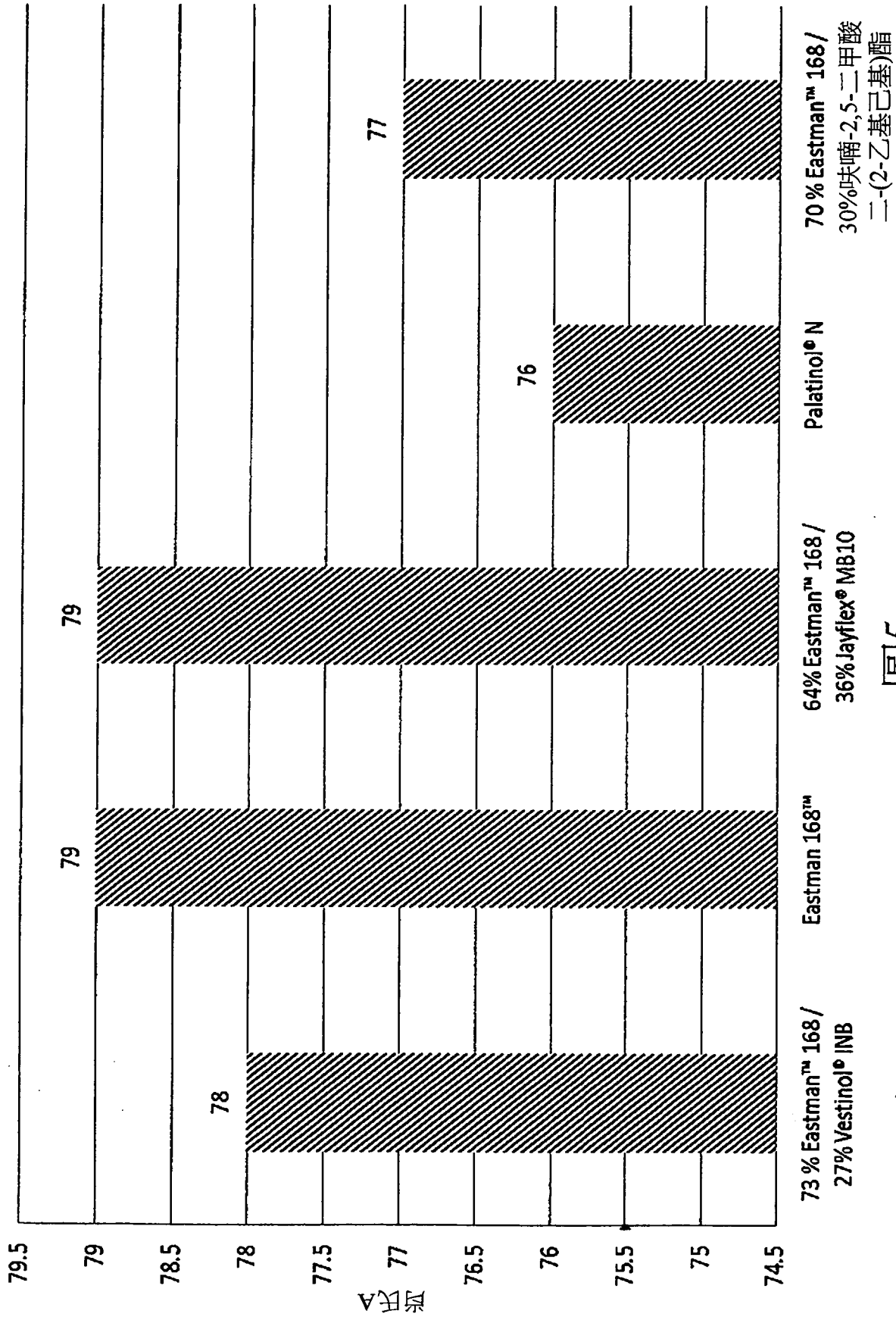


圖5

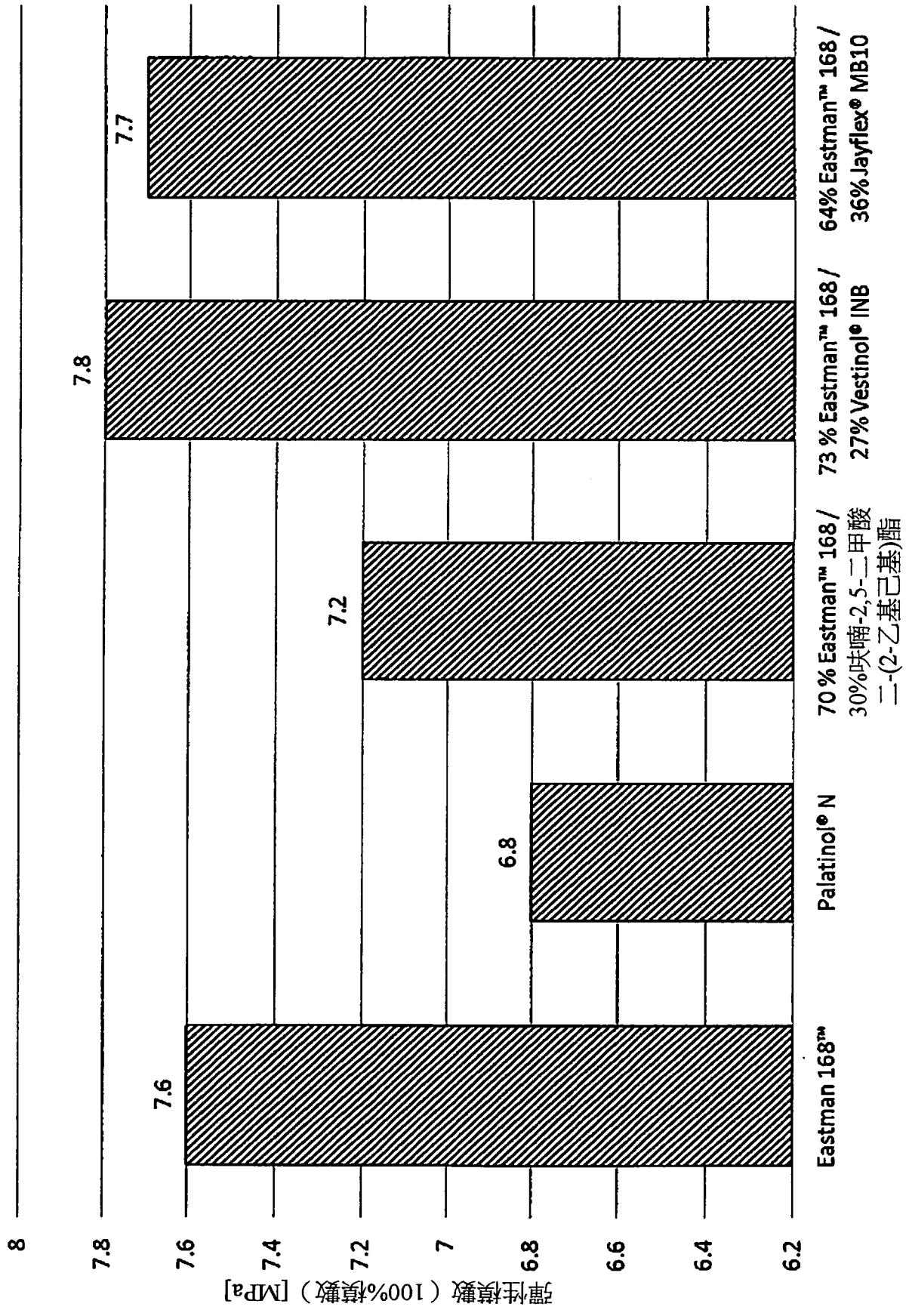


圖6

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)

包含呋喃衍生物及對酞酸二烷酯的塑化劑組成物

PLASTICIZER COMPOSITION WHICH COMPRISES FURAN
DERIVATIVES AND DIALKYL TEREPHTHALATE

【技術領域】

【0001】 本發明係關於塑化劑組成物，其包含至少一種呋喃衍生物及至少一種對酞酸二烷酯；模製組成物，其包含熱塑性聚合物或彈性體及此塑化劑組成物；以及此等塑化劑組成物及模製組成物之用途。

【先前技術】

【0002】 藉由添加稱為塑化劑之物質以使得塑膠更軟、可撓性更高及/或延伸性更高而在多種塑膠中獲得所需加工特性或所需效能特性。塑化劑之添加通常用於使塑膠之熱塑性區域偏移至較低溫度，以便在較低加工溫度及較低使用溫度下獲得所需彈性特性。

【0003】 聚氯乙烯 (PVC) 之產量為任何塑膠中最高的。因為此材料為多功能的，因此其可見於日常生活中所使用的許多產品中。因此 PVC 具有極大的經濟重要性。PVC 本質上為在至多約 80°C 下堅硬且脆性的塑膠，且藉由添加熱穩定劑及其他添加劑而以剛性 PVC (PVC-U) 形式使用。可撓性 PVC (PVC-P) 係僅藉由添加適合的塑化劑而獲得，且可用於剛性 PVC 不適用的許多應用。

【0004】 其中通常使用之塑化劑之其他重要的熱塑性聚合物之實例為聚乙烯醇縮丁醛 (PVB)、苯乙烯之均聚物及共聚物、聚丙烯酸酯、聚硫

化物及熱塑性聚胺甲酸酯 (PU)。

【0005】 任何物質用作特定聚合物之塑化劑的適合性實質上取決於待塑化之聚合物之特性。所需塑化劑通常為具有與待塑化之聚合物之高相容性之塑化劑，亦即產生良好熱塑特性之塑化劑，且對由蒸發及/或分泌引起之損失僅具有低敏感性（具有高持久性）。

【0006】 存在許多不同的用於塑化 PVC 及其他塑膠之市售化合物。在過去，通常使用與不同化學結構之醇形成之鄰酞酸二酯作為塑化劑，因為其具有與 PVC 之良好相容性及有利效能特性，實例為鄰酞酸二乙基己酯 (DEHP)、鄰酞酸二異壬酯 (DINP) 及鄰酞酸二異癸酯 (DIDP)。亦使用短鏈鄰酞酸酯（例如鄰酞酸二丁酯 (DBP)、鄰酞酸二異丁酯 (DIBP)、鄰酞酸苯甲基丁酯 (BBP) 或鄰酞酸二異庚酯 (DIHP)）作為快速稠合塑化劑，例如用於製造稱為塑性溶膠之物質。亦可與短鏈鄰酞酸酯一起使用二苯甲酸酯，諸如二苯甲酸二丙二醇酯以達成相同目的。烷基磺酸之苯基及甲苯基酯為另一類具有良好膠凝特性之塑化劑，且以商標名稱 Mesamoll® 市售。

【0007】 塑性溶膠最初為細粉狀塑膠於液體塑化劑中之懸浮液。此時，聚合物於塑化劑中之溶合率在環境溫度下極低。聚合物僅在加熱至相對高溫度時於塑化劑中顯著溶合。此時，個別經分離之聚合物集合體膨脹且熔融以產生三維高黏度凝膠。此程序稱為膠凝，且在稱為膠凝點或可溶性溫度之某一最低溫度下開始。膠凝步驟為不可逆的。

【0008】 因為塑性溶膠呈液體形式，因此此等塑性溶膠極通常用於許多材料（例如紡織物、玻璃非編織品等）之塗層。此塗層極通常由複數個子層構成。

【0022】 WO 2012/113609 描述 2,5-呋喃二甲酸之 C₇二烷酯及其作為塑化劑之用途。

【0023】 WO 2011/023490 描述 2,5-呋喃二甲酸之 C₉二烷酯及其作為塑化劑之用途。

【0024】 WO 2011/023491 描述 2,5-呋喃二甲酸之 C₁₀二烷酯及其作為塑化劑之用途。

【0025】 R. D. Sanderson 等人 (J. Appl. Pol. Sci., 1994, 第 53 卷, 1785-1793) 描述 2,5-呋喃二甲酸之酯之合成及其作為用於塑膠 (特定言之, 聚氯乙烯 (PVC)、聚乙烯醇縮丁醛 (PVB)、聚乳酸 (PLA)、聚羥基丁酸 (PHB) 或甲基丙烯酸聚烷酯 (PAMA)) 之塑化劑的用途。具體而言, 描述 2,5-呋喃二甲酸之二(2-乙基己基)、二(2-辛基)、二己基及二丁基酯, 且藉助於動態機械熱量分析來特性化其塑化特性。

【0026】 WO 2012/026861 描述季戊四醇與單羧酸之四酯以及含有季戊四醇之四酯及作為 PVC 之塑化劑之 2,5-呋喃二甲酸二(2-乙基己基)酯之組成物。

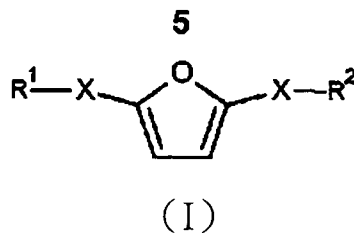
【發明內容】

【0027】 本發明之一個目標為提供用於熱塑性聚合物及彈性體之塑化劑組成物, 其一方面提供良好的熱塑性及機械特性且另一方面提供良好的膠凝特性, 亦即低膠凝點。因此, 塑化劑組成物意欲尤其適用於提供塑性溶膠。塑化劑組成物意欲具有與待塑化聚合物之高相容性, 且因此在加工期間及在最終產物之使用期間不應或僅在邊緣上傾向於自塑化聚合物滲移或蒸發。使用塑化劑組成物製備之塑化聚合物從而應在長時間週期內保

持其彈性特性。

【0028】 出人意料的是，藉由包含以下之塑化劑組成物實現該目標

a) 至少一種通式 (I) 之化合物，



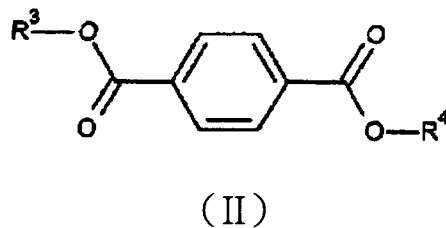
其中

X 為 $^*-(C=O)-O-$ 、 $^*-(CH_2)_n-O-$ 或 $^*-(CH_2)_n-O-(C=O)-$ ，其中 * 表示與呋喃環之連接點，且 n 具有 0、1 或 2 之值；

及

R^1 及 R^2 彼此獨立地選自未分支或分支鏈 C_3 烷基部分，

b) 至少一種通式 (II) 之化合物，



其中

R^3 及 R^4 彼此獨立地選自分支鏈及未分支 C_4-C_{12} 烷基部分。

【0029】 本發明亦提供模製組成物，其包含至少一種熱塑性聚合物或彈性體及如上文及下文所定義之一種塑化劑組成物。

【0030】 本發明亦提供如上文及下文所定義之塑化劑組成物作為塑化劑之用途，其係用於熱塑性聚合物（尤其聚氯乙烯（PVC））及彈性體。

【0031】 本發明亦提供如上文及下文所定義之塑化劑組成物作為塑

性溶膠中之塑化劑的用途。

【0032】 本發明亦提供該等模製組成物之用途，其係用於製造模製品及箔。

【圖式簡單說明】

【0033】

圖 1：

圖 1 展示 PVC 塑性溶膠之膠凝性質，其在各種情況下具有 100 phr 之全部比例之本發明之塑化劑組成物。塑性溶膠之複合物黏度 η^* [Pa·s]描繪為溫度[°C]之函數。為此，使用以 70:30 之比例包含市售塑化劑 DOTP (Eastman™ 168) 及快速熔融物呋喃-2,5-二甲酸二-(2-乙基己基)酯之塑化劑組成物。作為對比，亦展示僅含有市售塑化劑 DOTP (Eastman™ 168) 及 Hexamoll® DINCH®之 PVC 塑性溶膠之膠凝性質。

圖 2：

圖 2 展示含有 Eastman™ 168 (DOTP) 及快速熔融物呋喃-2,5-二甲酸二-(2-乙基己基)酯及市售快速熔融物 Vestinol® INB 或 Jayflex® MB 10 之特定摻合物的 PVC 塑性溶膠之膠凝性質。塑性溶膠之複合物黏度 η^* [Pa·s]描繪為溫度[°C]之函數。選擇塑化劑組成物中快速熔融物之量使得達到 Palatinol® N 之膠凝溫度。作為對比，亦展示僅含有市售塑化劑 Eastman™ 168 或 Palatinol® N 之 PVC 塑性溶膠之膠凝性質。塑性溶膠中塑化劑之總量為 100 phr。

圖 3：

圖 3 展示在 190°C 下膠凝化 2 分鐘之 PVC 塑性溶膠之過程揮發性，該

等 PVC 塑性溶膠含有 60 phr 之本發明之塑化劑組成物以及 Eastman™ 168 (DOTP) 與市售快速熔融物 Vestinol® INB 或 Jayflex® MB 10 之不同摻合物。顯示在 190°C 下 2 分鐘膠凝時間之後塑性溶膠之重量損失%。作為對比，亦展示僅含有市售塑化劑 Eastman™ 168 (DOTP) 或 Palatinol® N 之 PVC 塑性溶膠之過程揮發性。

圖 4：

圖 4 展示由 PVC 塑性溶膠製備之 PVC 箔之箔揮發性，該等 PVC 塑性溶膠含有 60 phr 之本發明之塑化劑組成物以及 Eastman™ 168 (DOTP) 與市售快速熔融物 Vestinol® INB 或 Jayflex® MB 10 之不同摻合物。顯示在 130 °C 下加熱 PVC 箔 24 小時之後，PVC 箔之重量損失%。作為對比，亦展示由僅含有市售塑化劑 Eastman™ 168 (DOTP) 或 Palatinol® N 之 PVC 塑性溶膠製備之 PVC 箔的箔揮發性。

圖 5：

圖 5 展示由 PVC 塑性溶膠製備之 PVC 箔之肖氏 A 硬度 (Shore A hardness)，該等 PVC 塑性溶膠含有 60 phr 之本發明之塑化劑組成物以及 Eastman™ 168 (DOTP) 與市售快速熔融物 Vestinol® INB 或 Jayflex® MB 10 之不同摻合物。作為對比，亦展示由僅含有市售塑化劑 Eastman™ 168 (DOTP) 或 Palatinol® N 之 PVC 塑性溶膠製備之 PVC 箔之肖氏 A 硬度。使用 15 秒之量測時間，根據 2003 年 10 月之 DIN EN ISO 868 量測 PVC 箔之肖氏 A 硬度。

圖 6：

圖 6 展示由 PVC 塑性溶膠製備之 PVC 箔之彈性模數 (亦稱為 100%模

數，[MPa])，該等 PVC 塑性溶膠含有 60 phr 之本發明之塑化劑組成物以及 Eastman™ 168 (DOTP) 與市售快速熔融物 Vestinol® INB 或 Jayflex® MB 10 之不同摻合物。作為對比，亦展示由僅含有市售塑化劑 Eastman™ 168 (DOTP) 或 Palatinol® N 之 PVC 塑性溶膠製備之 PVC 箔之 100%模數。

【實施方式】

【0034】 本發明之塑化劑組成物具有以下優點中之一或多者：

- 本發明之塑化劑組成物之特徵在於與待塑化聚合物，尤其 PVC 具有高相容性。
- 在加工期間及在最終產物之使用期間，本發明之塑化劑組成物不傾向於或僅在邊緣上傾向於自塑化聚合物滲移或蒸發。使用本發明之塑化劑組成物製備之塑化聚合物從而在長時間週期內保持其彈性特性。
- 本發明之塑化劑組成物具有用於實現塑膠之廣泛多種極其不同且複雜的加工特性及使用特性的有利適合性。
- 本發明之塑化劑組成物有利地適用於產生塑性溶膠。
- 根據 DIN 53408，本發明之塑化劑組成物中所包含之化合物 (I) 由於其極低的可溶性溫度而具有極良好的作為快速熔融物之適合性。本發明之塑化劑組成物中之即使少量的化合物 (I) 亦足以降低熱塑性聚合物之膠凝所需的溫度及/或增加其膠凝率。
- 本發明之塑化劑組成物適用於製造用於敏感的應用領域之模製品及箔，實例為醫療產品、食物及飲料之包裝、室內（例如房屋及車輛中）之產品；其他實例為玩具、兒童護理品等。
- 本發明之塑化劑組成物中所包含之化合物 (I) 可使用易於獲得之起

始材料製造。一種特定經濟及環境優勢在於利用本發明中使用之化合物 (I) 不僅可獲得大量石化原料，且亦可獲得可再生原料。以實例說明之，呋喃環之起始材料可由天然存在之碳水化合物（諸如纖維素及澱粉）獲得，而可用於引入側鏈之醇可由大規模工業製程獲得。因此，一方面可符合「可持續」產物之要求，且另一方面，然而，亦可實現低成本生產。

- 用於產生根據本發明使用之化合物 (I) 之方法為簡單且有效的，且因此可簡單地以大型工業規模提供。

【0035】 如上所提及，已意外發現本發明之塑化劑組成物中所包含之通式 (I) 之化合物具有極低溶合溫度以及極佳膠凝特性：根據 DIN 53408，此等化合物之溶合溫度顯著低於相應鄰酞酸之二烷酯之溶合溫度，且其至少具有等效的快速膠凝特性。

【0036】 已發現化合物 (I) 與通式 (II) 之對酞酸二烷酯之特定組合適用於改良熱塑性聚合物及彈性體之膠凝效能。本發明之塑化劑組成物中之甚至少量化合物 (I) 足以降低膠凝所需之溫度及/或提高膠凝率。

【0037】 出於本發明之目的，表述「快速熔融物」意謂根據 DIN 53408 具有低於 120°C 之可溶性溫度的塑化劑。此等快速熔融物尤其用於製造塑性溶膠。

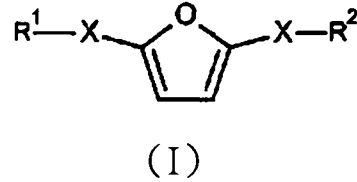
【0038】 表述「C₈ 烷基」包含直鏈及分支鏈 C₈ 烷基。C₈ 烷基較佳選自正辛基、異辛基及 2-乙基己基。C₈ 烷基尤其較佳為 2-乙基己基。

【0039】 表述「C₄-C₁₂ 烷基」包含直鏈及分支鏈 C₄-C₁₂ 烷基。C₄-C₁₂ 烷基較佳選自正丁基、異丁基、正戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、正己基、異己基、正庚基、1-甲基己基、2-甲基己基、1-乙基戊基、2-乙基戊基、1-

申請專利範圍

1. 一種塑化劑組成物，其包含

a) 至少一種通式 (I) 之化合物，



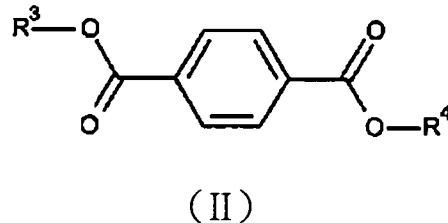
其中

X 為 $^*-(C=O)-O-$ 、 $^*-(CH_2)_n-O-$ 或 $^*-(CH_2)_n-O-(C=O)-$ ，其中 * 表示與呋喃環之連接點，且 n 具有值 0、1 或 2；

及

R¹ 及 R² 彼此獨立地選自未分支或分支鏈 C₈ 烷基部分，

b) 至少一種通式 (II) 之化合物，



其中

R³ 及 R⁴ 彼此獨立地選自分支鏈及未分支 C₄-C₁₂ 烷基部分。

2. 如申請專利範圍第 1 項之塑化劑組成物，其中該等通式 (I) 之化合物中之 R¹ 及 R² 彼此獨立地選自正辛基、異辛基或 2-乙基己基。
3. 如申請專利範圍第 1 項之塑化劑組成物，其中該等通式 (I) 之化合物中之 R¹ 及 R² 皆為 2-乙基己基。
4. 如申請專利範圍第 1 項之塑化劑組成物，其中該等通式 (I) 之化合物中之基團 X 皆為 $^*-(C=O)-O-$ 。

5. 如申請專利範圍第 1 項之塑化劑組成物，其中該等通式 (II) 之化合物中之 R^3 及 R^4 皆為 2-乙基己基或皆為異壬基，或皆為 2-丙基庚基。
6. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之塑化劑組成物，其中該塑化劑組成物視情況包含另一種塑化劑，該另一種塑化劑與該等化合物 (I) 及 (II) 不同且係選自鄰酞酸二烷酯、鄰酞酸烷酯芳烷酯、環己烷-1,2-二甲酸二烷酯、偏苯三酸三烷酯、苯甲酸烷酯、二醇之二苯甲酸酯、羥基苯甲酸酯、飽和單羧酸及二羧酸之酯、不飽和二羧酸之酯、芳族磺酸之醯胺及酯、烷基磺酸酯、甘油酯、異山梨醇酯、磷酸酯、檸檬酸三酯、烷基吡咯啉酮衍生物、與化合物 (I) 不同之 2,5-呋喃二甲酸酯、2,5-四氫呋喃二甲酸酯、環氧化植物油及環氧化脂肪酸單烷基酯、由脂族及/或芳族聚羧酸與至少二元醇製得之聚酯。
7. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之塑化劑組成物，其中該塑化劑組成物中通式 (I) 之化合物之含量為 1 至 50 重量%。
8. 如申請專利範圍第 6 項之塑化劑組成物，其中該塑化劑組成物中通式 (I) 之化合物之含量為 1 至 50 重量%。
9. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之塑化劑組成物，其中該塑化劑組成物中通式 (II) 之化合物之含量為 10 至 99 重量%。
10. 如申請專利範圍第 6 項之塑化劑組成物，其中該塑化劑組成物中通式 (II) 之化合物之含量為 10 至 99 重量%。
11. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之塑化劑組成物，其中通式 (I) 之化合物與通式 (II) 之化合物之重量比在 1:100 至 1:1 範圍內。
12. 如申請專利範圍第 6 項之塑化劑組成物，其中通式 (I) 之化合物與通

式 (II) 之化合物之重量比在 1:100 至 1:1 範圍內。

13. 一種模製組成物，其包含至少一種聚合物及一種如申請專利範圍第 1 項至第 12 項中任一項定義之塑化劑組成物。

14. 如申請專利範圍第 13 項之模製組成物，其中該聚合物為選自以下之熱塑性聚合物：

- 包含至少一種選自以下之共聚合單體之均聚物或共聚物： C_2 - C_{10} 單烯烴、1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯、乙烯醇及其 C_2 - C_{10} 烷基酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、偏二氟乙烯、四氟乙烯、丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、 C_1 - C_{10} 醇之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、芳乙烯、(甲基)丙烯腈、順丁烯二酸酐以及 α, β -烯系不飽和單羧酸及二羧酸，

- 乙烯基縮醛之均聚物及共聚物，

- 聚乙烯酯，

- 聚碳酸酯，

- 聚酯，

- 聚醚，

- 聚醚酮，

- 熱塑性聚胺甲酸酯，

- 聚硫化物，

- 聚砜，

- 聚醚砜，

- 纖維素烷基酯，

及其混合物。

15. 如申請專利範圍第 14 項之模製組成物，其中該熱塑性聚合物係選自聚氯乙烯 (PVC)、聚乙烯醇縮丁醛 (PVB)、乙酸乙烯酯之均聚物及共聚物、苯乙烯之均聚物及共聚物、聚丙烯酸酯、熱塑性聚胺甲酸酯 (TPU) 或聚硫化物。
16. 如申請專利範圍第 14 項或第 15 項之模製組成物，其中該熱塑性聚合物為聚氯乙烯 (PVC)。
17. 如申請專利範圍第 16 項之模製組成物，其中該模製組成物中該塑化劑組成物之含量為 1.0 至 300 phr。
18. 如申請專利範圍第 14 項或第 15 項之模製組成物，其包含至少一種與聚氯乙烯不同的熱塑性聚合物，其中該模製組成物中該塑化劑組成物之含量為 0.5 至 300 phr。
19. 如申請專利範圍第 13 項之模製組成物，其中該聚合物為彈性體，較佳選自天然橡膠、合成橡膠及其混合物。
20. 如申請專利範圍第 19 項之模製組成物，其中該模製組成物中該塑化劑組成物之含量為 1.0 至 60 phr。
21. 一種如申請專利範圍第 1 項至第 12 項中任一項所定義之塑化劑組成物之用途，其係作為用於熱塑性聚合物及彈性體之塑化劑。
22. 一種如申請專利範圍第 1 項至第 12 項中任一項所定義之塑化劑組成物之用途，其係用作塑料溶膠中之塑化劑。
23. 一種如申請專利範圍第 13 項至第 20 項中任一項所定義之模製組成物之用途，其係用於製備模製品及箔，例如電裝置之外殼、電腦外殼、工具、管道、電纜、軟管、金屬編織層、窗框、車輛結構組件、輪胎、

傢俱、襯墊發泡體及床墊發泡體、防水帆布、密封墊、複合箔、錄音盤、合成皮革、包裝容器、黏著帶箔或塗膜。

24. 一種如申請專利範圍第 13 項至第 20 項中任一項所定義之模製組成物之用途，其係用於製備模製品及箔，該等模製品及箔直接與人或食品接觸。
25. 如申請專利範圍第 24 項之用途，其中該等直接與人或食品接觸之模製品及箔為醫療產品、衛生產品、用於食品或飲料之包裝、用於室內領域之產品、玩具及兒童護理物品、運動及休閒產品、服裝或用於紡織物之纖維。