



(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 201609628 A

(43) 公開日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 16 日

(21) 申請案號：104121818 (22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 06 日

(51) Int. Cl. : C07C69/34 (2006.01) C07C69/82 (2006.01)  
 C08L27/06 (2006.01) C08K5/11 (2006.01)  
 C08K5/12 (2006.01)

(30) 優先權：2014/07/08 歐洲專利局 14176144.5  
 2015/01/30 歐洲專利局 15153263.7

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

(72) 發明人：馬提亞斯 懷浮爾 PFEIFFER, MATTHIAS (DE)；布萊特史耐德 伯瑞斯  
 BREITSCHIEDL, BORIS (DE)；格林姆 艾克塞爾 GRIMM, AXEL (DE)；摩根  
 史丹 赫伯特 MORGENSTERN, HERBERT (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：7 共 73 頁

## (54) 名稱

包含脂族二羧酸二酯及對苯二甲酸二烷基酯之塑化劑組成物

PLASTICIZER COMPOSITION WHICH COMPRISES DIESTERS OF ALIPHATIC DICARBOXYLIC ACIDS AND DIALKYLESTERS OF TEREPHTHALIC ACID

## (57) 摘要

本發明係關於一種包含至少一種脂族二羧酸二酯及至少一種對苯二甲酸二烷基酯之塑化劑組成物，包含熱塑性聚合物或彈性體及此塑化劑組成物之模製組成物，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 diester of aliphatic dicarboxylic acids and at least one dialkylester of terephthalic acid, 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.

指定代表圖：

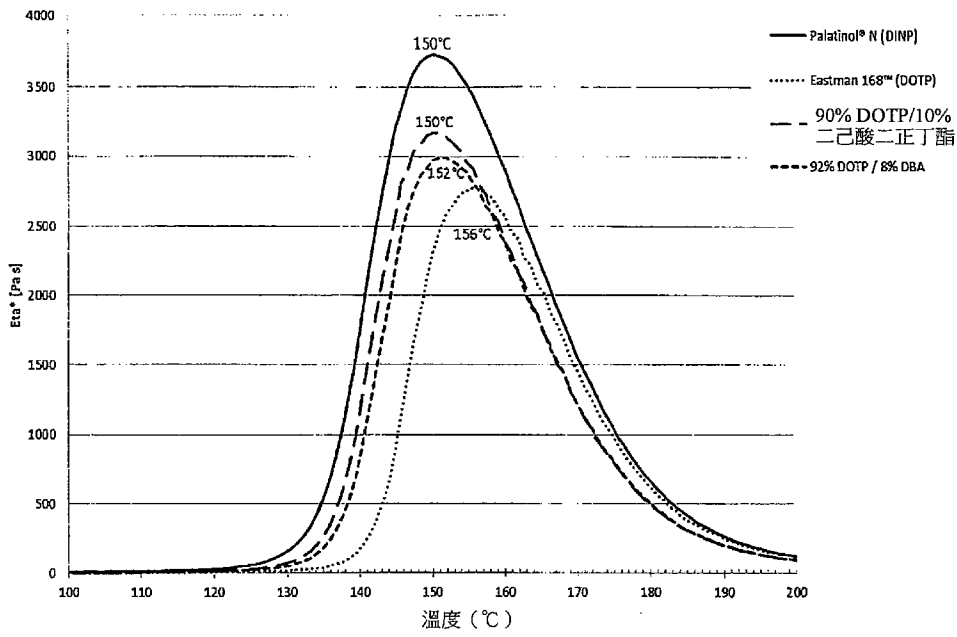
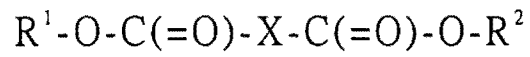
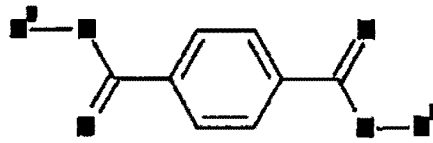


圖 1

特徵化學式：



(I)



(II)

201609628

## 發明摘要

※ 申請案號：104121818

※ 申請日：104.7.6

※IPC 分類：

C07C69/34(2006.01)

C07C69/82(2006.01)

C08L27/06(2006.01)

C08K5/11(2006.01)

C08K5/12(2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

包含脂族二羧酸二酯及對苯二甲酸二烷基酯之塑化劑組成物

Plasticizer Composition Which Comprises Diesters of Aliphatic Dicarboxylic  
Acids and Dialkylesters of Terephthalic Acid

## 【中文】

本發明係關於一種包含至少一種脂族二羧酸二酯及至少一種對苯二甲酸二烷基酯之塑化劑組成物，包含熱塑性聚合物或彈性體及此塑化劑組成物之模製組成物，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 diester of aliphatic dicarboxylic acids and at least one dialkylester of terephthalic acid, 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.

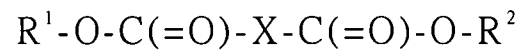
**代表圖】**

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

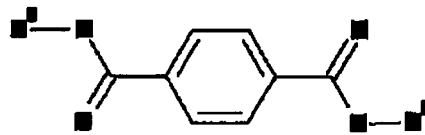
【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



( I )



( II )

# 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)

包含脂族二羧酸二酯及對苯二甲酸二烷基酯之塑化劑組成物

Plasticizer Composition Which Comprises Diesters of Aliphatic Dicarboxylic Acids and Dialkylesters of Terephthalic Acid

## 【發明背景】

【0001】 本發明係關於一種包含至少一種脂族二羧酸二酯及至少一種對苯二甲酸二烷基酯之塑化劑組成物，包含熱塑性聚合物或彈性體及此塑化劑組成物之模製組成物，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。所需塑化劑通常為與待塑化之聚合物具有高相容性之塑化劑，亦即產生良好熱塑特性之塑化劑，且對由蒸發及/或滲出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苯二甲酸二酯作為塑化劑，因為其具有與 PVC 之良好相容性及有利效能特性，實例為鄰苯二甲酸二乙基己酯 (DEHP)、鄰苯二甲酸二異壬酯 (DINP) 及鄰苯二甲酸二異癸酯 (DIDP)。亦使用短鏈鄰苯二甲酸酯（例如鄰苯二甲酸二丁酯 (DBP)、鄰苯二甲酸二異丁酯 (DIBP)、鄰苯二甲酸苯甲基丁酯 (BBP) 或鄰苯二甲酸二異庚酯 (DIHP)）作為快速稠合塑化劑（「快速稠合物 (fast fuser)」），例如用於製造稱為塑性溶膠之物質。亦可與短鏈鄰苯二甲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，且以商品名 Mesamoll® 銷售。

【0007】 塑性溶膠最初為細粉狀塑膠於液體塑化劑中之懸浮液。在本文中，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稠合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】 由於塑性溶膠呈液體之形式，此等塑性溶膠極通常用於塗佈

極多種材料，例如紡織品、玻璃非編織品等。此塗層極通常包含複數個子層。

【0009】 在塑性溶膠之工業加工中通常使用之程序中，由此塗覆塑性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之混合物構成之固體層。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，進一步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，例如對於生產 PVC 塗層，尤其需要具有低膠凝點之塑化劑，此等材料稱為快速稠合物。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，快速稠合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，快速稠合

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，添加快速稠合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稠合物之組合。

【0014】 此外，需要置換至少一些說明中所提及之鄰苯二甲酸酯塑化劑，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苯二甲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。對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】 WO 03/029339 揭示含有環己烷聚羧酸酯以及環己烷聚羧酸酯與其他塑化劑之混合物的 PVC 組成物。作為適合之其他塑化劑，提及對苯二甲酸酯、鄰苯二甲酸酯、間苯二甲酸酯及己二酸酯。此外，揭示包含

環己烷聚羧酸酯與各種快速稠合塑化劑，諸如苯甲酸酯、芳族磺酸酯、檸檬酸酯及磷酸酯之混合物的 PVC 組成物，就此而論，亦順便提及諸如己二酸二丁酯之短鏈二羧酸酯作為適合的快速稠合塑化劑。

【0020】 另一種由先前技術已知且可用作鄰苯二甲酸酯之替代物的塑化劑類別為對苯二甲酸之酯，如例如 WO 2009/095126 中所描述。

【0021】 EP 1354867 描述異構苯甲酸異壬酯，其與鄰苯二甲酸烷基酯、己二酸烷基酯或環己烷二羧酸烷基酯之混合物及其生產方法。此外，EP 1354867 描述該等混合物作為塑膠，特定言之 PVC 及 PVC 塑性溶膠中之塑化劑之用途。為了獲得對於塑性溶膠應用足夠之低膠凝溫度，必須使用大量此等苯甲酸異壬酯。另外，此等塑化劑具有高揮發性且其使用對最終產品之機械特性具有不良影響。

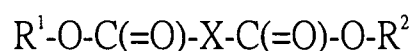
【0022】 EP 1415978 描述異構苯甲酸十二烷基酯，其與鄰苯二甲酸烷基酯、己二酸烷基酯或環己烷二羧酸烷基酯之混合物及此等混合物作為聚合物之塑化劑，特定言之作為 PVC 及 PVC 塑性溶膠之塑化劑之用途。為了獲得對於塑性溶膠應用足夠之低膠凝溫度，此處亦必須使用大量此等苯甲酸異癸酯。另外，此等塑化劑亦具有高揮發性且其使用對最終產品之機械特性具有不良影響。

【0023】 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、應展現高持久性且此外應免受毒理學問題。此外，塑化劑組成物意欲展現低揮發性，

其意謂塑化劑組成物在加工期間及在使用最終產品期間均應不或僅輕微地傾向於自塑化聚物流出或蒸發。塑化聚合物應進而經長時段保持其彈性特性。

【0024】 出人意料地，該目標藉由含有以下之塑化劑組成物達成：

a) 至少一種通式 (I) 之化合物，



(I)

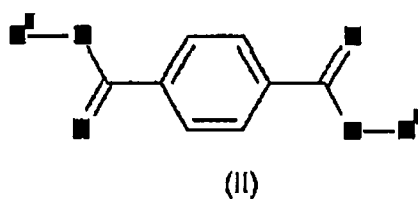
其中

X 表示含有至少一個雙鍵之未分支鏈或分支鏈 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 伸烷基或未分支鏈或分支鏈 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 伸烯基，

且

R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 烷基，

b) 至少一種通式 (II) 之化合物，



其中

R<sup>3</sup> 及 R<sup>4</sup> 彼此獨立地選自分支鏈及未分支鏈 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 烷基部分。

【0025】 本發明另外提供模製組成物，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。

【0026】 本發明另外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，其用於熱塑性聚合物（尤其聚氯乙烯（PVC））及彈性體。

【0027】 本發明另外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。

【0028】 本發明另外提供該等模製組成物用於製造模製品及箔之用途。

【0029】

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 之總比例之本發明之塑化劑組成物。塑性溶膠之複合物黏度  $\eta^*$ [Pa·s]描繪為溫度 [°C]之函數。為此目的，使用包含不同百分比之可商購塑化劑 DOTP（Eastman™ 168）及快速稠合物己二酸二正丁酯（DBA）之塑化劑組成物。作為比較，亦展示僅含有可商購塑化劑 DOTP（Eastman™ 168）及 DINP（Palatinol® N）之 PVC 塑性溶膠的膠凝特性。

圖 2：

圖 2 展示含有 Eastman™ 168（DOTP）與快速稠合物 DBA（己二酸二正丁酯）之特定摻合物及可商購快速稠合物 INB（Vestinol® INB）或 IDB（Jayflex® MB 10）之 PVC 塑性溶膠之膠凝特性。塑性溶膠之複合物黏度  $\eta^*$ [Pa·s]描繪為溫度[°C]之函數。選擇塑化劑組成物中快速稠合物之量以使得達到 DINP（Palatinol® N）之膠凝溫度。作為比較，亦展示僅含有可商購塑化劑 DOTP（Eastman 168™）或 DINP（Palatinol® N）之 PVC 塑性溶膠的膠凝特性。塑性溶膠中塑化劑之總量為 100 phr。

## 圖 3：

圖 3 展示含有 60 phr 根據本發明之塑化劑組成物以及 DOTP (Eastman 168™) 與可商購快速稠合物 INB (Vestinol® INB) 或 IDB (Jayflex® MB 10) 之不同摻合物的 190°C 下膠凝化 2 分鐘之 PVC 塑性溶膠之製程揮發性。顯示在 190°C 下在 2 分鐘膠凝時間之後以 % 計之塑性溶膠之重量損失。作為比較，亦展示僅含有可商購塑化劑 DOTP (Eastman 168™) 或 DINP (Palatinol® N) 之 PVC 塑性溶膠的製程揮發性。

## 圖 4：

圖 4 展示產生自含有 60 phr 根據本發明之塑化劑組成物以及 DOTP (Eastman 168™) 與可商購快速稠合物 INB (Vestinol® INB) 或 IDB (Jayflex® MB 10) 之不同摻合物之 PVC 塑性溶膠的 PVC 箔之肖氏 A 硬度。作為比較，亦展示由僅含有可商購塑化劑 DOTP (Eastman 168™) 或 DINP (Palatinol® N) 之 PVC 塑性溶膠產生之 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 5：

圖 5 展示產生自含有 60 phr 根據本發明之塑化劑組成物及 DOTP (Eastman 168™) 與可商購快速稠合物 INB (Vestinol® INB) 或 IDB (Jayflex® MB 10) 之各種混合物之塑性溶膠之 PVC 膜之膜揮發性。展示以 % 計之 PVC 膜之重量損失。另外，展示產生自僅含有可商購塑化劑 DOTP (Eastman 168™) 或 DINP (Palatinol® N) 之塑性溶膠之 PVC 膜之膜揮發性。

## 圖 6：

圖 6 展示產生自含有 60 phr 根據本發明之塑化劑組成物及 DOTP

(Eastman 168™) 與可商購快速稠合物 INB ( Vestinol® INB ) 或 IDB ( Jayflex® MB 10 ) 之各種混合物之塑性溶膠之 PVC 膜之斷裂伸長率。

圖 7 :

圖 7 展示產生自含有 60 phr 根據本發明之塑化劑組成物及 DOTP (Eastman 168™) 與可商購快速稠合物 INB ( Vestinol® INB ) 或 IDB ( Jayflex® MB 10 ) 之各種混合物之塑性溶膠之 PVC 膜之存放期。展示作為儲存時間[天] 的函數之乾燥重量損失[%]。

【0030】 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。
- 本發明之塑化劑組成物具有高持久性，此意謂其在加工期間及在使用最終產品期間不傾向於或僅輕微地傾向於自塑化聚物流出或蒸發。儘管如此，其向待塑化之聚合物提供極佳膠凝特性。
- 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稠合物之適合性。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、用於室內領域（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物質製造。

- 生產根據本發明使用之化合物(I)之方法簡單且有效。因此，化合物(I)可無困難地以大工業規模提供。

【0031】 如上所述,已意外發現本發明之塑化劑組成物中所含之通式(I)之化合物具有根據 DIN 53408 之極低可溶性溫度且因此,尤其與通式(II)之對苯二甲酸之酯組合,其適合於改良熱塑性聚合物及彈性體之膠凝特性。就此而言,根據本發明之塑化劑組成物中相對較小量之通式(I)之化合物已足以降低膠凝所需的溫度及/或增加膠凝率。

【0032】 出於本發明之目的,表述「快速稠合物」意謂根據 DIN 53408 具有低於 120°C 之可溶性溫度的塑化劑。此等快速稠合物尤其用於生產塑性溶膠。

【0033】 出於本發明之目的,先前或在下文中使用之縮寫 phr (每一百樹脂之份數) 表示每一百重量份聚合物之重量份。

【0034】 通式(I)中之殘基  $R^1$  及  $R^2$  彼此獨立地表示  $C_3$  至  $C_5$  烷基。在本發明之上下文中,表述「 $C_3$  至  $C_5$  烷基」包括直鏈或分支鏈  $C_3$  至  $C_5$  烷基。其包括正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、2-戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、1,1-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基及 1-乙基-丙基。較佳地,通式(I)中之殘基  $R^1$  及  $R^2$  彼此獨立地表示正丁基、異丁基、正戊基、2-甲基丁基或 3-甲基丁基。非常

尤其較佳地，通式 (I) 中之殘基  $R^1$  及  $R^2$  均表示正丁基。

【0035】 在本發明之上下文中，表述「 $C_2-C_8$  伸烷基」係指具有 2 至 8 個碳原子之二價烴殘基。二價烴殘基可未分支鏈或分支鏈。其包括例如 1,2-伸乙基、1,2-伸乙基、1,3-伸乙基、1,3-伸丁基、1,4-伸丁基、2-甲基-1,3-伸乙基、1,1-二甲基-1,2-伸乙基、1,4-伸戊基、1,5-伸戊基、2-甲基-1,4-伸丁基、2,2-二甲基-1,3-伸乙基、1,6-己烯、2-甲基-1,5-伸戊基、3-甲基-1,5-伸戊基、2,3-二甲基-1,4-伸丁基、1,7-伸庚基、2-甲基-1,6-伸己基、3-甲基-1,6-伸己基、2-乙基-1,5-伸戊基、3-乙基-1,5-伸戊基、2,3-二甲基-1,5-伸戊基、2,4-二甲基-1,5-伸戊基、1,8-伸辛基、2-甲基-1,7-伸庚基、3-甲基-1,7-伸庚基、4-甲基-1,7-伸庚基、2-乙基-1,6-伸己基、3-乙基-1,6-伸己基、2,3-二甲基-1,6-伸己基、2,4-二甲基-1,6-伸己基及其類似者。較佳地， $C_2-C_8$  伸烷基為未分支鏈  $C_2-C_5$  伸烷基，特定言之 1,3-伸丙基及 1,4-伸丁基。

【0036】 在本發明之上下文中，「 $C_2-C_8$  伸烯基」為具有 2 至 8 個碳原子之二價烴殘基，其可未分支鏈或分支鏈，其中主鏈具有至少一個雙鍵。較佳地，「 $C_2-C_8$  伸烯基」為具有一個雙鍵之分支鏈及未分支鏈  $C_2-C_6$  伸烯基。其包括例如伸乙烯基、伸丙烯基、1-甲基-伸乙烯基、1-伸丁烯基及 2-伸丁烯基、1-甲基伸丙烯基、2-甲基伸丙烯基、1-伸戊烯基及 2-伸戊烯基、1-甲基-1-伸丁烯基、1-甲基-2-伸丁烯基、1-伸己烯基、2-伸己烯基及 3-伸己烯基、1-甲基-1-伸戊烯基、1-甲基-2-伸戊烯基、1-甲基-3-伸戊烯基、1,4-二甲基-1-伸丁烯基、1,4-二甲基-2-伸丁烯基及其類似者。尤其較佳地，「 $C_2-C_8$  伸烷基」為具有一個雙鍵之未分支鏈  $C_2-C_4$  伸烯基。

【0037】  $C_2-C_8$  伸烯基中之雙鍵可彼此獨立地以 E 以及 Z 組態或以兩

種組態之混合物形式存在。

【0038】 在單或多分支鏈 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>伸烷基及 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>伸烯基中，分支鏈點處之碳原子或各別分支鏈點處之碳原子可彼此獨立地具有 R 或 S 組態或相同或不同比例之兩種組態。

【0039】 較佳地，通式 (I) 之化合物中之 X 表示具有一個雙鍵之未分支鏈 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>伸烷基或未分支鏈 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>伸烯基。

【0040】 尤其較佳地，通式 (I) 之化合物中之 X 表示未分支鏈 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>伸烷基，特定言之 1,3-伸丙基及 1,4-伸丁基。

【0041】 較佳通式 (I) 之化合物係選自

戊二酸二-(正丁)酯，

戊二酸二異丁酯，

戊二酸二-(正戊)酯，

戊二酸二-(2-甲基丁)酯，

戊二酸二-(3-甲基丁)酯，

己二酸二-(正丁)酯，

己二酸二異丁酯，

己二酸二-(正戊)酯，

己二酸二-(2-甲基丁)酯，

己二酸二-(3-甲基丁)酯

及前述化合物中之兩個或兩個以上之混合物。

【0042】 通式 (I) 之尤其較佳化合物為己二酸二-(正丁)酯。己二酸二-(正丁)酯為可商購的，例如以商品名 Cetiol®B 購自公司 BASF SE,

Ludwigshafen。

【0043】 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。

【0044】 較佳的是通式 (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。

【0045】 尤其較佳通式 (II) 之化合物為對苯二甲酸二(2-乙基己)酯。

【0046】 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。

【0047】 不同於化合物 (I) 及 (II) 之至少一種其他塑化劑選自鄰苯二甲酸二烷基酯、鄰苯二甲酸烷基芳烷基酯、環己烷-1,2-二甲酸酯、環己烷-1,4-二甲酸酯、偏苯三酸三烷基酯、苯甲酸烷基酯、二醇之二苯甲酸酯、羥基苯甲酸酯、飽和單羧酸之酯、不同於化合物 (I) 之飽和二甲酸酯、不同於化合物 (I) 之不飽和二甲酸酯、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、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之單烷基酯，以及脂族及/或芳族聚羧酸與至少二元醇之聚酯。

【0048】 可有利地與化合物 (I) 及 (II) 混合之適合的鄰苯二甲酸二烷基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。適合的鄰苯二甲酸烷基芳烷基酯之實例為鄰苯二甲酸苯甲基丁酯。適合的

環己烷-1,2-二甲酸二烷基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-1,2-二甲酸二烷基酯之實例為環己烷-1,2-二甲酸二異壬酯。適合的環己烷-1,4-二甲酸二烷基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-1,4-二甲酸二烷基酯之實例為環己烷-1,4-二甲酸 2-乙基己酯。適合的偏苯三酸三烷基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。適合的苯甲酸烷基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。適合的苯甲酸烷基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乙二醇酯及二苯甲酸二丁二醇酯。飽和單羧酸之適合之酯為例如乙酸、丁酸、戊酸或乳酸之酯。不同於式 (I) 之化合物之飽和二羧酸之適合之酯較佳為琥珀酸、癸二酸、蘋果酸或酒石酸之酯或烷基鏈中具有 6 至 13 個 C 原子之己二酸之二烷基酯。不同於化合物 (I) 之不飽和二羧酸之適合之酯例如為烷基鏈中具有 6 至 13 個 C 原子之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。舉例而言，其中包括十五烷基磺酸之苯基及甲苯基酯。適合的異山梨醇酯為異山梨醇二酯，較佳經 C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> 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。2,5-呋喃二甲酸之適合的二烷基酯彼此獨立地分別在烷基鏈中具有 7 至 13 個 C 原子，較佳 8 至 12 個 C 原子。適合的 2,5-四氫呋喃二甲酸二烷基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例如為環氧化大豆油，例如可獲自 Galata-Chemicals, Lampertheim, Germany。例如可以商標 reFlex™ 獲自 PolyOne, USA 之環氧化脂肪酸單烷基酯亦適用。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。

【0049】 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的且在各種情況下相同或不同。參考與引言中之適合及較佳烷基部分相關之一般描述。

【0050】 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%。

【0051】 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。

【0052】 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 70 重量%，尤其 2 至 50 重量%且尤其 3 至 30 重量%。

【0053】 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) 之化合物之含量較佳為 30 至 99 重量%，

更佳 50 至 98 重量%且尤其 70 至 97 重量%。

【0054】 本發明之塑化劑組合物中之通式 (I) 之化合物與通式 (II) 之化合物之重量比較佳在 1:100 至 2:1 範圍內，尤其較佳在 1:50 至 1:1 範圍內且尤其在 1:35 至 1:2 範圍內。

#### 模製組成物

【0055】 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成合物之模製組成物。

【0056】 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。

【0057】 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

- 包含至少一種選自下列之共聚合單體之均聚物或共聚物： $C_2-C_{10}$  單烯烴（諸如乙烯或丙烯）、1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯、 $C_2-C_{10}$  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、分支鏈或末分支鏈  $C_1-C_{10}$  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  $\alpha, \beta$ -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，諸如對苯二甲酸聚伸烷酯、聚羥基烷酸酯 (PHA)、丁二酸聚伸丁酯 (PBS)、琥珀酸己二酸聚伸丁酯 (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。

【0058】 作為實例，可提及具有來自 C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>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/丁酸纖維素 (CAB)。

【0059】 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。

【0060】 使用之塑化劑之量根據本發明之模製組成物中所含之熱塑

性聚合物或熱塑性聚合物混合物而不同。若模製組成物中之至少一種熱塑性聚合物並非聚氯乙烯，則非 PVC 模製組成物中如上文所定義之本發明塑化劑組成物之總量一般介於 0.5 至 300 phr（每一百樹脂之分數=每一百重量份聚合物之重量份）範圍內，較佳介於 0.5 至 130 phr 範圍內，尤佳介於 1 至 100 phr 範圍內。

【0061】 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）。

【0062】 聚氯乙烯經由氯乙烯之同元聚合反應獲得。舉例而言，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。舉例而言，經由氯乙烯之聚合產生 PVC 以及塑化 PVC 之產生及組成描述於「Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch」[Plastics Handbook], 第 2/1 卷: Polyvinylchlorid [Polyvinyl chloride], 第 2 版, Carl Hanser Verlag, Munich 中。

【0063】 對於在本發明中之塑化 PVC，K 值（其特性化 PVC 之莫耳質量且根據 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。

【0064】 出於本發明之目的，本發明之模製組成物中 PVC 之含量（重量%）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。

【0065】 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。

【0066】 本發明進一步提供包含如上文所定義之至少一種彈性體及至少一種塑化劑組成物之模製組成物。

【0067】 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)。

【0068】 較佳為可由硫來硫化之橡膠或橡膠混合物。

【0069】 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%。

【0070】 出於本發明之目的，除以上成分以外，包含至少一種彈性體之模製組成物可包含其他適合添加劑。舉例而言，該等材料可包含補強填充劑 (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，舉例而言，其可混合入輪胎組成物及其他橡膠組成物中。

【0071】 若本發明之模製組成物中之聚合物由橡膠組成，則如上文所定義，模製組成物中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

【0072】 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

物可包含其他適合添加劑。舉例而言，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。

【0073】 一些適合添加劑更詳細地描述於下文中。然而，所列舉之實例不表示對本發明之模製組成物之任何限制，而是僅用於說明。所有與含量有關之數據皆為以全部模製組成物計之重量%。

【0074】 可用之穩定劑為固體及液體形式之習知 PVC 穩定劑中之任一者，例如習知 Ca/Zn、Ba/Zn、Pb 或 Sn 穩定劑，以及酸結合之分層矽酸鹽。

【0075】 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%。

【0076】 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。

【0077】 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。

【0078】 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%。

【0079】 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。

【0080】 出於本發明之目的，模製組成物亦可包含填充劑(諸如碳黑)

及其他無機填充劑，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。

【0081】 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%。

【0082】 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。

【0083】 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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。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。

【0084】 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%。

【0085】 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。

【0086】 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。

【0087】 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%。

【0088】 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。

【0089】 出於本發明之目的，舉例而言，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) 作為光穩定劑，諸如 2,2,6,6-四甲基哌啶之衍生物。

【0090】 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) 化合物之產生

【0091】 包含於根據本發明之塑化劑組成物中之通式 (I) 化合物之產生描述於下文中。

#### 酯化：

【0092】 生產通式 (I) 之酯化合物可由適當脂族二羧酸之酯化實現，而適當脂族醇可由熟習此項技術者已知之正常方法實現。其包括選自醇  $R^1$ -OH 或  $R^2$ -OH 之至少一種醇組分與通式  $HO-C(=O)-X-C(=O)-OH$  之二羧酸或其適合之衍生物之反應。適合之衍生物為例如酸鹵化物及酸酐。較佳酸鹵化物為酸氯化物。作為酯化催化劑，可以使用關於此之常用催化劑，例如無機酸，諸如硫酸及磷酸；有機磺酸，諸如甲磺酸及對甲苯磺酸；兩性催化劑，特定言之鈦、錫(IV)或鋇化合物，諸如四烷氧基鈦，例如四丁氧基鈦，及氧化錫(IV)。反應中形成之水可藉由常用措施，例如藉由蒸餾移除。WO 02/38531 描述一種用於產生多元羧酸之酯的方法，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騰，b) 將含醇及水之蒸氣藉由分餾分離為富含醇之餾份及富含水之餾份，c) 將富含醇之餾份返回至反應區，且將富含水之餾份自製程排出。WO 02/38531 中所述之方法以及其中揭示之催化劑亦適合於酯化。

【0093】 酯化催化劑以有效量使用，其通常處於按酸組分（或酸酐）及醇組分之總和計 0.05 至 10 重量%，較佳 0.1 至 5 重量%範圍內。

【0094】 適用於經由酯化製備通式 (I) 之化合物之其他方法例如由 US 6,310,235、US 5,324,853、DE-A 2612355 或 DE-A 1945359 揭示。提及之文獻之全部內容以引用方式併入本文中。

【0095】 通常，二羧酸  $\text{HO-C(=O)-X-C(=O)-OH}$  之酯化在上文所述之醇組分  $\text{R}^1\text{-OH}$  或  $\text{R}^2\text{-OH}$  存在下藉助於有機酸或無機酸，特定言之濃硫酸實現。就此而言，醇組分有利地以按存在於反應混合物中之二羧酸  $\text{HO-C(=O)-X-C(=O)-OH}$  或其適合之衍生物之量計的至少雙倍化學計算量使用。

【0096】 酯化可通常在環境壓力或減壓或加壓下實現。較佳地，酯化在環境壓力或減壓下進行。

【0097】 酯化可在不存在添加之溶劑的情況下或在存在有機溶劑之情況下進行。

【0098】 若酯化在存在溶劑之情況下進行，則此較佳為在反應條件下惰性之有機溶劑。其例如包括脂族烴、鹵化脂族烴、芳族烴及經取代芳族烴或醚。較佳地，溶劑選自戊烷、己烷、庚烷、石腦油、石油醚、環己烷、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、二丁基醚、THF、二噁烷及其混合物。

【0099】 酯化通常在 50 至 250°C 之溫度範圍內進行。

【0100】 若酯化催化劑選自有機酸或無機酸，則酯化通常在 50 至 160 °C 之溫度範圍內進行。

【0101】 若酯化催化劑選自兩性催化劑，則酯化通常在 100 至 250°C 之溫度範圍內進行。

【0102】 酯化可在不存在惰性氣體之情況下或在存在惰性氣體之情況下實現。通常，惰性氣體理解為意謂在給定反應條件下不與反應中涉及之離析物、試劑、溶劑或形成之產物反應之氣體。

轉酯化：

【0103】 生產通式 (I) 之酯化合物可由不同於通式 (I) 之酯的酯與適當脂族醇藉由熟習此項技術者已知之正常方法之轉酯化實現。其包括二羧酸  $\text{HO-C(=O)-X-C(=O)-OH}$  之二-(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)烷基酯與至少一種醇 R<sup>1</sup>-OH 或 R<sup>2</sup>-OH 或其混合物在適合之轉酯化催化劑存在下之反應。

【0104】 作為轉酯化催化劑，亦用於酯化反應的通常用於轉酯化反應之常用催化劑為可能的。其包括例如無機酸，諸如硫酸及磷酸，有機磺酸，諸如甲磺酸及對甲苯磺酸，或選自以下之群的特定金屬催化劑：錫(IV)催化劑，例如二烷基錫二羧酸鹽，諸如二乙酸二丁基錫，三烷基錫醇鹽，單烷基錫化合物，諸如二氧化單丁基錫，錫鹽，諸如乙酸錫或氧化錫，選自鈦催化劑、單體及聚合鈦酸酯及鈦螯合物之群，諸如正鈦酸四乙酯、正鈦酸四丙酯、正鈦酸四丁酯及鈦酸三乙醇胺；選自鋯催化劑、鋯酸酯及鋯螯合物之群，諸如鋯酸四丙酯、鋯酸四丁酯及鋯酸三乙醇胺；及鋰催化劑，諸如鋰鹽及鋰醇鹽；或鋁乙醯基丙酮酸(III)、乙醯基丙酮酸鋁(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)。

【0105】 使用之轉酯化催化劑之量為 0.05 至 5 重量%，較佳 0.10 至 1

重量%。反應混合物較佳加熱至反應混合物之沸點，以使得反應溫度處於 20°C 與 200°C 之間，其取決於反應物。

【0106】 轉酯化可在環境壓力或減壓或加壓下實現。較佳地，轉酯化在 0.001 至 200 巴，尤其較佳 0.01 至 5 巴之壓力下進行。轉酯化中裂解之低沸點醇較佳持續餾出以使轉酯化反應之平衡移動。此所需的蒸餾塔通常與轉酯化反應器直接連接，且其較佳直接安裝於此上。在使用串聯連接之若干轉酯化反應器之情況下，此等反應器中之每一者可裝備有蒸餾塔或蒸發之醇混合物可經由一或多個收集管道，較佳自轉酯化反應器級聯之最後容器饋入一個蒸餾塔中。此蒸餾中回收之高沸點醇較佳再次返回至轉酯化中。

【0107】 在使用兩性催化劑之情況下，其分離一般藉由形成之金屬氧化物之水解及後續分離，例如藉由過濾達成。較佳地，在已進行反應之後，催化劑藉由用水洗滌水解且濾出沈澱金屬氧化物。必要時，濾液可經受進一步處理以分離及/或純化產物。產物較佳藉由蒸餾分離。

【0108】 二羧酸  $\text{HO-C(=O)-X-C(=O)-OH}$  之二-( $\text{C}_1\text{-C}_2$ )烷基酯與至少一種醇  $\text{R}^1\text{-OH}$  或  $\text{R}^2\text{-OH}$  或其混合物之轉酯化較佳在至少一個鈦(IV)醇化物存在下發生。較佳鈦(IV)醇化物為四丙氧基鈦、四丁氧基鈦或其混合物。較佳地，醇組分以按使用之二-( $\text{C}_1\text{-C}_2$ 烷基)酯計至少雙倍化學計算量使用。

【0109】 轉酯化可在不存在或存在添加之有機溶劑之情況下進行。較佳地，轉酯化在存在惰性有機溶劑之情況下進行。適合的有機溶劑為先前關於酯化所提及之溶劑。其尤其包括甲苯及 THF。

【0110】 轉酯化中之溫度較佳處於 50 至 200°C 範圍內。

【0111】 轉酯化可在不存在惰性氣體之情況下或在存在惰性氣體之

情況下實現。通常，惰性氣體理解為意謂在陳述之反應條件下不與反應中涉及之離析物、試劑及溶劑或形成之產物反應之氣體。較佳地，轉酯化在不添加惰性氣體的情況下進行。

【0112】 用於產生通式 (I) 之化合物之脂族二羧酸及脂族醇可商業上獲得或藉由文獻中已知之合成途徑產生。

【0113】 根據本發明之化合物己二酸二正丁酯亦為可商購的，例如以商品名 Cetiol® B 購自 BASF SE, Ludwigshafen，及以商品名 Adimoll® DB 購自 Lanxess, Leverkusen。

#### 通式 (II) 之化合物

【0114】 可購買或藉由先前技術中已知的方法產生通式 (II) 之化合物。

【0115】 通常經由對苯二甲酸或其適合的衍生物與對應醇之酯化獲得對苯二甲酸二烷基酯。酯化可藉由熟習此項技術者已知的習知方法進行。

【0116】 用於產生通式 (II) 之化合物之方法共有的特徵為以對苯二甲酸或其適合的衍生物為起始物質，進行酯化或轉酯化反應，其中使用對應 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 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。

【0117】 用於產生塑化劑組成物中所包含之化合物 (II) 的較佳 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 烷醇可為直鏈或分支鏈鏈的，或可由直鏈及分支鏈鏈 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 烷醇之混合物組成。其中包括正丁醇、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 C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> 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。

【0118】 通式 (II) 之化合物為可商購的。舉例來說，適合的可商購式 (II) 之塑化劑為對苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DOTP)，其由 BASF 公司, Florham Park, NJ, USA 以商品名 Palatinol® DOTP 銷售。

### 庚醇

【0119】 用於製備通式 (II) 之化合物之庚醇可為直鏈或分支鏈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（作為實例，可藉由 Dimersol® 方法獲得）之氫甲醯化及用於得到異庚醇混合物之所得異庚醛之後續氫化而產生。由於用於產生其之方法，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：均勻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，其可均勻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磷或三芳基磷存在下進行，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。

【0120】 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實施例的詳細說明。

【0121】 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。

【0122】 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。出於此目的，較佳使用非均相催化劑，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，諸如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  及/或  $\text{TiO}_2$  上。此類型

之催化劑描述於例如 DE-A 3228881、DE-A 2628987 及 DE-A 2445303 中。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

【0123】 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-乙基己醛且隨後將其氫化得到 2-乙基己醇而獲得(參見 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 第 5 版, 第 A 10 卷, 第 137-140 頁, VCH Verlagsgesellschaft 有限公司, Weinheim 1987)。

【0124】 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。

【0125】 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鏈 C<sub>8</sub> 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。

【0126】 丙烯與丁烯之產生異構庚烯之共二聚作用宜藉助於均相催化之 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磷錯合物作為催化劑。可用於鎳錯合物催化劑之磷配位體之實例為三丁基磷、三異丙基磷、三環己基磷及/或三苯甲基磷。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)。

【0127】 在使用均勻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非均相 NiO 催化劑進行; 此處所得之庚烯異構體分佈與在均相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非均相鎳催化劑揭示於例如 WO 9514647 中。

【0128】 代替基於鎳之催化劑, 丙烯與丁烯之共二聚亦可使用非均相布朗斯特酸 (Bronsted-acid) 催化劑; 此處所得庚烯與鎳催化之方法相比通常分支鏈度更高。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。

【0129】 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分別轉化成正辛醛及辛醛異構體混合物。接著，將此等物質氫化以產生相應辛醇，例如借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

【0130】 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勻溶解於反應介質（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）。

【0131】 用於本發明之塑化劑組合物中所包含之通式 (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 C<sub>9</sub>醇之混合物，該等分支鏈異構 C<sub>9</sub>醇可視其製備方式以及尤其所使用之起始物質而具有不同分支鏈度。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產生，如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 第 A1 卷, 第 291-292 頁, VCH Verlagsgesellschaft 有限公司, Weinheim 1995 中所說明。

【0132】 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產生異壬醇之起始物質。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  $\text{SiO}_2$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之磷酸）或沸石催化）主要產生高度分支鏈之化合物 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鏈之異壬醇。

【0133】 較佳為具有低分支鏈程度之異壬醇。具有極少分支鏈之此類型之異壬醇混合物藉助於涉及丁烯二聚化、異辛烯之氫甲醯化及所得異辛醛混合物之氫化之上文所述之途徑製備自直鏈丁烯 1-丁烯、順-及/或反-2-丁烯，其視情況亦可包含相對較少量之異丁烯。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  $\text{C}_4$  切割獲得：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。

【0134】 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。

【0135】 萃餘物 II 中所包含之直鏈丁烯或丁烯混合物之二聚可借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 PPolyGas® 方法或 EMOGAS® 方法中所使用之催化劑，藉助於使用均勻溶解於反應介質中之鎳錯合物催化劑之 Dimersol® 方法，或借助於異質性含有氧化鎳（II）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。

**【0136】** 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鏈度乘以異壬醇混合物中之此等組分之百分比比例來計算：作為實例，正壬醇向異壬醇混合物之異指數貢獻值 0，甲基辛醇（單分支鏈）貢獻值 1，且二甲基庚醇（雙分支鏈）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分離之品質，較佳使用毛細管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。

**【0137】** 本發明之塑化劑組合物中使用之通式 (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。

**【0138】** 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。

【0139】 作為實例，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 3,4,5-二甲基己醇；
- 1.47 至 5.47 重量%、較佳 1.97 至 4.97 重量%、尤佳 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%、尤佳 29 至 32 重量%具有 9

及 10 個碳原子之其他醇；其限制條件為所提及之組分總共為 100 重量%。

【0140】 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%

具有 9 個碳原子之其他醇；其限制條件為所提及之組分總共為 100 重量%。

#### 癸醇

【0141】 用於合成本發明之塑化劑組合物中所包含之通式 (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。

【0142】 此等物質通常經由以下方式產生：進行丙二醇之鎳或布朗斯特酸催化之三聚，例如藉由上文說明之 PolyGas®方法或 EMOGAS®方法，隨後藉助於均相銻或鈷羰基催化劑，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，且將所得異癸醛異構體混合物氫化，例如藉助於上文關於 C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> 醇之製備所提及之催化劑及方法 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 第 5 版, 第 A1 卷, 第 293 頁, VCH Verlagsgesellschaft 有限公司, Weinheim 1985)。所得異癸醇通常具有高分支鏈度。

【0143】 用於合成本發明之塑化劑組合物中所包含之通式 (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。

【0144】 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。藉助於該生產方法，除主要組分 2-丙基庚醇以外，商業上可獲得的 2-丙基庚醇通常包含以下各者之異構體中之一或多者：2-丙基庚醇、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，2-丙基庚醇中此等物質之量僅為微量（若其完全存在），且其實際上不影響測定由此等 2-丙基庚醇異構體混合物產生之化合物之塑化劑特性。

【0145】 可使用不同烴來源作為用於產生 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 C<sub>4</sub>切割獲得且其除 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。作為實例，當使用經三苯膦改質之均相銻催化劑（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酯配位體改質之銻氫甲醯化催化劑時，例如根據 WO 0283695，幾乎全部形成正戊醛。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。

【0146】 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獲得之 C<sub>5</sub> 醛（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）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<sub>10</sub> 醇組分之異構體的組成。同樣，可在不預先分離個別異構體的情況下將氫甲醯化期間形成之 C<sub>5</sub> 醛混合物引入醇醛縮合中。若正戊醛用於醇醛縮合，則其可藉助於鹼性催化劑（例如氫氧化鈉或氫氧化鉀之水溶液）進行，例如藉由 EP-A 366089、US-A 4426524 或 US-A 5434313 中所述之方法，2-丙基庚醛以唯一冷凝物形式產生，而若使用異構 C<sub>5</sub> 醛之混合物，則產物包含相同醛分子之均質醇醛縮合產物及不同戊醛異構體之交叉醇醛縮合產物之異構體混合物。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，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得到相應醇或醇混合物。

【0147】 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%。

【0148】 2-丙基庚醇與丙基庚醇異構體之適合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-異丙基庚醇之彼等混合物，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%。

【0149】 2-丙基庚醇與丙基庚醇異構體之其他適合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-甲基己醇之彼等混合物，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%。

【0150】 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%。

【0151】 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

【0152】 用於製備本發明之塑化劑組合物中所包含之通式 (II) 化合物之十一烷醇可為直鏈或分支鏈鏈的，或可由直鏈及分支鏈鏈十一烷醇之混合物組成。較佳使用分支鏈鏈十一烷醇（亦稱為異十一烷醇）之混合物作為醇組分。

【0153】 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。

【0154】 關於分支鏈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，例如借助於酸沸石分子篩，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 C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> 醇之合成所描述實現。類似考量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。

【0155】 在氫化產物之蒸餾純化之後，所得 C<sub>7</sub>-C<sub>11</sub> 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

【0156】 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 catalyst) 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 C<sub>12</sub> 烷基醇部分之蒸餾排出之後獲得。

【0157】 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。

【0158】 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。

#### 塑性溶膠應用

【0159】 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尤其適用於製備塑性溶膠。

【0160】 因此本發明亦提供如上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。

【0161】 塑性溶膠可由不同塑膠產生。在一個較佳具體實例中，本發明之塑性溶膠為 PVC 塑性溶膠。

【0162】 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。

【0163】 通常在環境溫度下將塑性溶膠經由不同方法轉化成製成品形式，諸如擴散法、網板印刷、鑄造法（例如薄殼模塑法或旋轉模塑法）、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高或相對低可撓性之均質產物。

【0164】 PVC 塑性溶膠尤其適用於生產 PVC 箔、生產無縫空心體及手套以及用於紡織領域，例如用於紡織塗層。

【0165】 更特定言之，使用本發明之塑化劑組成物製備之 PVC 塑性溶膠適用於生產人工皮革、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層、輸送機傳送帶、浸漬貨物及浸漬塗層、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、塗層紡織物（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

【0166】 本發明之模製組成物較佳用於生產模製品及箔。其中尤其包括電裝置（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；電線護套；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/或窗格）、錄音盤之箔；封裝容器；黏著帶箔，或塗層。

【0167】 本發明之模製組成物亦適用於生產直接與人或食品接觸之模製品及箔。其主要為醫療產品、衛生產品、用於食品或飲料之封裝、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。

【0168】 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、輸注管、輸注袋、血液袋、導管、氣管、即拋式注射器、手套或口罩。

【0169】 可由本發明之模製組成物製備之用於食品或飲料之封裝為例如保鮮箔、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。

【0170】 可由本發明之模製組成物生產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。

【0171】 可由本發明之模製組成物生產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、製模用黏土、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、磨牙環或瓶子。

【0172】 可由本發明之模製組成物生產之運動及休閒產品為例如體操球或其他球、運動墊、坐墊、按摩球及按摩輥、鞋及鞋底、氣墊或飲料瓶。

【0173】 可由本發明之模製組成物生產之服裝為例如橡膠靴。

非 PVC 應用

【0174】 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：壓延助劑；流變助劑；界面活性劑組成物，諸如助流劑及成膜劑、去泡劑、消泡劑、濕潤劑、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。

【0175】 下文所描述之圖式及實施例提供本發明之進一步解釋。此等圖式及實施例不應理解為限制本發明。

【0176】 以下實施例及圖式中使用以下縮寫：

DBA 表示己二酸二正丁酯

INB 表示苯甲酸異壬酯，

IDB 表示苯甲酸異癸酯，

DOTP 表示對苯二甲酸二-(2-乙基己基)酯，

DINP 表示鄰苯二甲酸二異壬酯，且

phr 表示每一百重量份聚合物之重量份。

實施例

【0177】 實施例中使用以下原料：

原料	製造商
均聚 PVC 乳液，商品名 Solvin® 367 NC	SolVin SA, Brussels, Belgium
均聚 PVC 乳液，商品名 Vinnolit® P 70	Vinnolit 有限公司, Ismaning, Germany
苯甲酸異壬酯(縮寫:INB),商品名 Vestinol® INB	Evonik, Marl, Germany
苯甲酸異癸酯(縮寫:IDB),商品名 Jayflex® MB 10	Exxonmobil Chemical Belgium, Antwerpen, Belgium
鄰苯二甲酸二異壬酯(縮寫:DINP),商品名 Palatinol® N	BASF SE, Ludwigshafen, Germany
對苯二甲酸二-(2-乙基己基)酯(DOTP),商品名 Eastman™ 168	Eastman Chemical B.V., Capelle aan den IJssel, The Netherlands
Ba-Zn 穩定劑,商品名 Reagens® SLX/781	Reagens S.p.A., Bologna, Italy

I) 本發明中使用之化合物 (I) 之產生之實施例：

#### 實施例 1

藉由直接酯化之己二酸二-(正丁)酯(縮寫:DBA)之合成

【0178】 將含 445 g (6.00 mol, 4.0 當量) 正丁醇之 500 g 甲苯置於裝備有 Dean-Stark 水分離器及具有壓力補償之滴液漏斗之 2 L 圓底燒瓶中。混合物在攪拌下加熱至回流且每當反應減緩時，以 3 到 4 份添加 219 g (1.50 mol, 1.0 當量) 己二酸，接著添加 11.5 g (0.12 mol, 8 mol%) 99.9% 硫酸。基於 Dean-Stark 設備中之分離水之量追蹤反應過程。在完全反應之後，自反應混合物取出樣品且藉由 GC 分析。反應混合物冷卻至室溫，轉移至分液漏斗中且用飽和 NaHCO<sub>3</sub> 溶液洗滌兩次。有機相用飽和鹽溶液洗滌，經無水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 脫水且在減壓下移除溶劑。藉由分餾來純化粗產物。

【0179】 因此獲得之己二酸二正丁酯具有 0.960 g/cm<sup>3</sup> 之密度(根據 DIN 51757 測定)、6.0 mPa\*s 之黏度(根據 DIN 51562)、1.4350 之折射率 n<sub>D</sub><sup>20</sup>(根據 DIN 51423)、0.03 mg KOH/g 之酸值(根據 DIN EN ISO 2114)、0.02% 之含水量(根據 DIN 51777, 部分 1) 及 99.86% 之 GC 純度。

## II) 應用技術測試：

## II.a) 根據 DIN 53408 測定可溶性溫度：

【0180】 為特性化根據本發明用於 PVC 製造化合物(I)之膠凝特性，根據 DIN 53408 測定可溶性溫度。根據 DIN 53408，在裝備有加熱台之顯微鏡下以透射光觀測一滴 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。可溶性溫度愈低，PVC 之相關物質之膠凝效能愈好。

【0181】 在下表中，列出根據本發明使用之塑化劑己二酸二正丁酯之可溶性溫度及動態黏度，及出於比較目的，可商購快速稠合物苯甲酸異壬酯（INB），商品名 Vestinol® INB，及苯甲酸異癸酯（IDB），商品名 Jayflex® MB 10，及可商購塑化劑對苯二甲酸二-(2-乙基己)酯（DOTP），商品名 Eastman™ 168，及鄰苯二甲酸二異壬酯（DINP），商品名 Palatinol® N 之可溶性溫度。

實施例編號	物質	根據 DIN 53408 之可溶性溫度[°C]
1	己二酸二正丁酯	119
V1	Vestinol® INB	128
V2	Jayflex® MB 10	131
V3	Eastman 168™	144
V4	Palatinol® N	131

【0182】 如自表中顯而易見，根據本發明使用之快速稠合物己二酸二正丁酯比可商購快速稠合物 Vestinol® INB 及 Jayflex® MB 10 或兩種可商購塑化劑 DOTP（Eastman 168™）及 Palatinol® N 顯示顯著較低 PVC 之可溶性溫度。

## II.b) 測定含有根據本發明使用之塑化劑組成物之 PVC 塑性溶膠之膠凝

特性：

【0183】 為了研究含有根據本發明使用之塑化劑組成物之 PVC 塑性溶膠之膠凝特性，根據下式製備含有可商購塑化劑 DOTP (Eastman 168™) 與快速稠合物己二酸二正丁酯（按塑化劑組成物之總量計 8 及 10 重量%己二酸二正丁酯）之混合物之 PVC 塑性溶膠：

成分	含量[phr]
PVC( 70 重量份均聚乳液 PVC 商品名 Solvin® 367 NC 及 30 重量份均聚乳液 PVC 商品名 Vinnolit® P 70 之混合物)	100
根據本發明之塑化劑組成物	100
Ba-Zn 穩定劑，商品名 Reagens® SLX/781	2

【0184】 為進行比較，亦產生僅含有可商購塑化劑 DOTP (Eastman 168™) 或 DINP (Palatinol® N) 之塑性溶膠。

【0185】 生產塑性溶膠以使得兩種 PVC 類型在 PE (聚乙稀) 燒杯中一起稱重之方式實現。液體組分稱重至第二 PE 燒杯中。PVC 藉助於溶解器 (Jahnke & Kunkel, IKA-Werk, 型號 RE-166 A, 60-6000 rpm, 溶解器盤直徑=40 mm) 以 400 rpm 攪拌至液體組分中。在形成塑性溶膠之後，轉速增加至 2500 rpm 且其經均勻化 150 秒。塑性溶膠自 PE 燒杯轉移至鋼培養皿中且此於乾燥器中暴露於 10 毫巴之壓力。此用於移除塑性溶膠中所含之空氣。隨後關閉真空泵，用空氣填充乾燥器且塑性溶膠再次轉移至 PE 燒杯中。塑性溶膠現在準備好進行流變學量測。所有塑性溶膠之量測均在均質化之後 30 分鐘開始。

【0186】 為了使液體 PVC 塑性溶膠膠凝且將其自均質分散於塑化劑中之 PVC 粒子狀態轉化為均質、固體、可撓性 PVC 基質，此所需之能量必須以熱量形式供應。在加工方法中，參數溫度及滯留時間可用於此。膠凝

進行愈快（此處之指標為可溶性溫度，亦即此愈低，材料凝膠愈快），可選擇之溫度（在相同滯留時間處）或滯留時間（在相同溫度處）愈低。

【0187】 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 ( $\gamma$ ):	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

【0188】 以兩種勻變率進行量測。第一勻變率用以設定探針溫度。在 20°C 下，塑性溶膠以恆定幅度 ( $\gamma=1\%$ ) 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，自其評估複合物黏度  $\eta^*$ 。與複合物黏度  $\eta^*$  之最大值相關的溫度視為塑性溶膠之膠凝溫度。

【0189】 如圖 1 中極顯見，含有根據本發明使用之塑化劑組成物之 PVC 塑性溶膠在相比於僅含有可商購塑化劑 DOTP (Eastman 168™) 之 PVC 塑性溶膠顯著較低之溫度下膠凝。在 90% DOTP (Eastman 168™) 及 10% DBA (己二酸二正丁酯) 之組成的情況下，已達成 150°C 之膠凝溫度，其對應於可商購塑化劑 DINP (Palatinol® N) 之膠凝溫度且對於許多塑性溶膠應用足夠。藉由進一步增加根據本發明使用之塑化劑組成物中之快速稠合物己二酸二正丁酯之含量，可進一步顯著降低塑性溶膠之膠凝溫度。

II.c) 測定含有可商購快速稠合物之塑化劑組成物之 PVC 塑性溶膠相比於含有根據本發明使用之塑化劑組成物之 PVC 塑性溶膠之膠凝特性：

【0190】 為了比較含有可商購快速稠合物之塑化劑組成物之 PVC 塑性溶膠與含有根據本發明使用之塑化劑組成物之 PVC 塑性溶膠之膠凝特性，使用類似於 II.b) 中描述之方法之程序。就此而言，首先測定可商購塑化劑 DOTP (Eastman 168™) 之混合比，對於可商購快速稠合物苯甲酸異壬酯，商品名 Vestinol® INB，及苯甲酸異癸酯，商品名 Jayflex® MB 10 進行測定，其引起 150°C 之膠凝溫度，其對應於可商購塑化劑 Palatinol® N 之膠凝溫度且對於許多塑性溶膠應用足夠。

【0191】 對於 Vestinol® INB，此混合比為約 27% Vestinol® INB 及 73% Eastman 168™，且對於 Jayflex® MB 10 為約 36% Jayflex® MB 10 及 64% Eastman 168™。

【0192】 在圖 2 中，具有可商購快速稠合物 Vestinol® INB 及 Jayflex® MB 之塑化劑組成物之 PVC 塑性溶膠之膠凝曲線顯示在一起以相比於含有根據本發明使用之塑化劑組成物之 PVC 塑性溶膠之膠凝曲線。另外，為進行比較，其亦含有僅含有可商購塑化劑 Eastman 168™ 或 Palatinol® N (DINP) 之 PVC 塑性溶膠之膠凝曲線。自圖 2 極顯見的是在根據本發明使用之塑化劑組成物中，僅 10% 之快速稠合劑己二酸二正丁酯之含量已足夠達到 150°C 之膠凝溫度，其對應於可商購塑化劑 Palatinol® N 之膠凝溫度且對於許多塑性凝膠應用足夠。另一方面，在包含可商購快速稠合物 Vestinol® INB 及 Jayflex® MB 之塑化劑組成物之情況下，為了達到 150°C 之塑性溶膠之膠凝溫度，分別需要 27% Vestinol® INB 或 36% Jayflex® MB 之顯著較高含量。因此，根據本發明使用之快速稠合物 DBA (己二酸二正丁酯) 比常用快速稠合物 Vestinol® INB 及 Jayflex® MB 10 具有顯著較好膠凝作用。

II.d)測定根據本發明使用之塑化劑組成物相比於可商購快速稠合物之塑化劑組成物之製程揮發性：

【0193】 製程揮發性理解為意謂在加工塑性溶膠期間之塑化劑之重量損失。如 II.c)中所述，藉由 10%快速稠合物己二酸二正丁酯及 90%可商購塑化劑 DOTP (Eastman 168™) 之塑化劑組成物及藉由 27%可商購快速稠合物 Vestinol® INB 及 73%可商購塑化劑 DOTP (Eastman 168™) 及 36%可商購快速稠合物 Jayflex® MB 10 及 64%可商購塑化劑 DOTP (Eastman 168™) 之塑化劑組成物產生塑性溶膠。使用下式。

成分	含量[phr]
PVC (70 重量份均聚乳液 PVC 商品名 Solvin® 367 NC 及 30 重量份均聚乳液 PVC 商品名 Vinnolit® P 70 之混合物)	100
塑化劑組成物	60
Ba-Zn 穩定劑，商品名 Reagens® SLX/781	2

【0194】 另外，為進行比較，產生僅含有可商購塑化劑 DOTP(Eastman 168™) 或 Palatinol® N (DINP) 之塑性溶膠。

#### 生產預膜

【0195】 為了能夠對塑性溶膠測定應用技術特性，液體塑性溶膠必須轉化成可加工固體膜。就此而言，塑性溶膠在低溫下預膠凝。

【0196】 塑性溶膠之膠凝在 Mathis 烘箱中實現。

【0197】 Mathis 烘箱之設定：

- 排出空氣：閥完全打開
- 新鮮空氣：打開
- 循環空氣：最大位置
- 頂部空氣/底部空氣：頂部空氣設定 1

生產程序：

【0198】 新備用紙安放在 Mathis 烘箱上之安裝裝置中。烘箱預加熱至 140°C 且膠凝時間設定為 25 秒。對於間隙設定，紙與刮刀之間間隙藉由厚度模板設定為 0.1 mm。厚度規設定為 0.1 mm。間隙隨後設定為量規上 0.7 mm 之值。

【0199】 將塑性溶膠塗覆至紙上且藉由刮刀展塗平整。隨後，藉助於開始按鈕將安裝裝置引入烘箱中。在 25 秒之後，安裝裝置再次移動離開烘箱。塑性溶膠經膠凝化且形成之膜僅可以一片從紙拉出。此膜之厚度為約 0.5 mm。

測定製程揮發性

【0200】 為測定製程揮發性，藉由尚氏硬度衝頭自各預膜衝壓出 3 個正方形測試片（49x49 mm），稱重且接著在 Mathis 烘箱中在 190°C 下膠凝化 2 分鐘。冷卻之後，對此等測試片再稱重且計算以%計之重量損失。為此，測試片始終安置在備用紙上之恰好相同位置。

【0201】 如自圖 3 極顯見，10% DBA（己二酸二正丁酯）及 90% DOTP（Eastman 168™）之塑化劑組成物之製程揮發性顯著低於 27% INB（Vestinol® INB）及 73% DOTP（Eastman 168™）及 36% IDB（Jayflex® MB）及 64% DOTP（Eastman 168™）之塑化劑組成物之製程揮發性。因此，在基於根據本發明之塑化劑組成物加工塑性溶膠中，損失顯著較少塑化劑。

【0202】 然而，10% DBA（己二酸二正丁酯）及 90% DOTP（Eastman 168™）之塑化劑組成物之製程揮發性高於純塑化劑 DOTP（Eastman 168™）及 DINP（Palatinol® N）之製程揮發性。

II.e)測定來自含有根據本發明使用之塑化劑組成物之塑性溶膠之膜相比於來自含有具有可商購快速稠合物之塑化劑組成物之塑性溶膠之膜的肖氏 A 硬度：

【0203】 肖氏 A 硬度為塑化 PVC 製品之可撓性之量度。肖氏硬度愈低，PVC 製品之可撓性愈大。

【0204】 為了測定肖氏 A 硬度，自如 II.d)中所述之預膜衝壓出 49×49 mm 膜片，且類似於揮發性測試，各自以三個之群集在 190°C 下膠凝化 2 分鐘。因此，總共 27 片膜經膠凝化。此等 27 片一個接一個置放於壓機框架中且在 195°C 下壓縮為 10 mm 厚肖氏塊。

肖氏硬度量測之描述：

方法：DIN EN ISO 868，2003 年 10 月

- 使用之儀器：Hildebrand 公司之數位硬度計型號 DD-3
- 測試片：49 mm×49 mm×10 mm（長度×寬度×厚度）；在 195°C 之溫度下自約 27 片 0.5 mm 厚膠凝化膜後按壓
- 測試片在量測之前的儲存時間：在氣候室中在 23°C 及 50%相對濕度下的 7 天
- 量測時間：15 秒
- 量測 10 個個別值且自其計算平均值。

【0205】 如自圖 4 極顯見，來自具有 10% DBA（己二酸二正丁酯）及 90% DOTP（Eastman 168™）之塑化劑組成物之塑性溶膠之膜之肖氏 A 硬度顯著低於來自具有 27% INB（Vestinol® INB）及 73% DOTP（Eastman 168™）以及 36% IDB（Jayflex® MB）及 64% DOTP（Eastman 168™）之塑化劑組成

物之塑性溶膠之膜之肖氏 A 硬度。因此，根據本發明使用塑化劑組成物導致 PVC 製品之較大可撓性。

【0206】 來自具有 10% DBA(己二酸二正丁酯)及 90% DOTP(Eastman 168™)之塑化劑組成物之塑性溶膠之膜之肖氏 A 硬度此外亦顯著低於來自具有純塑化劑 DOTP(Eastman 168™)之塑性溶膠之膜之肖氏 A 硬度但略高於來自具有純塑化劑 DINP(Palatinol® N)之塑性溶膠之膜之肖氏 A 硬度。

II.f)測定來自含有根據本發明使用之塑化劑組成物之塑性溶膠之膜相比於來自含有可商購快速稠合物之塑化劑組成物之塑性溶膠之膜的膜揮發性：

【0207】 膜揮發性為塑化 PVC 成品中塑化劑之揮發性之量度。為了測試膜揮發性，如 II.c)中所述產生具有 10% DBA(己二酸二正丁酯)及 90% DOTP(Eastman 168™)之塑化劑組成物之塑性溶膠及具有 27% INB(Vestitol® INB)及 73% DOTP(Eastman 168™)以及 36% IDB(Jayflex® MB)及 64% DOTP(Eastman 168™)之塑化劑組成物之塑性溶膠。另外，為了進行比較，亦產生僅含有可商購塑化劑 DOTP(Eastman 168™)或 DINP(Palatinol® N)之塑性溶膠。然而，對於此處之測試，預膜並非首先產生，而是塑性溶膠在 Mathis 烘箱中在 190°C 下直接膠凝化 2 分鐘。膜揮發性之測試在因此獲得之約 0.5 mm 厚膜上進行。

經 24 小時在 130°C 下測試膜揮發性：

【0208】 為了測定膜揮發性，自 190°C 下膠凝化 2 分鐘之塑性溶膠切割出四個個別膜(150×100 mm)且打孔及稱重。膜懸掛於設定至 130°C 之 5042 E 型 Heraeus 乾燥箱中之旋轉星形架上。在箱中，空氣每小時改變 18

次。此對應於每小時 800 l 新鮮空氣。在箱中 24 小時之後，取出膜且再稱重。以%計之重量損失給出塑化劑組成物之膜揮發性。

【0209】 如自圖 5 極顯見，10% DBA(己二酸二正丁酯)及 90% DOTP (Eastman 168™)之塑化劑組成物之揮發性顯著低於 27% INB( Vestinol® INB) 及 73% DOTP (Eastman 168™) 以及 36% IDB (Jayflex® MB) 及 64% DOTP (Eastman 168™) 之塑化劑組成物之膜揮發性。因此，在含有根據本發明之塑化劑組成物之 PVC 膜的情況下，塑化 PVC 成品中較少塑化劑蒸發。

【0210】 然而，10%DBA (己二酸二正丁酯) 及 90% DOTP (Eastman 168™) 之塑化劑組成物之膜揮發性分別高於純塑化劑 DOTP (Eastman 168™) 或 DINP (Palatinol® N) 之膜揮發性。

II.g)測定來自含有根據本發明之塑化劑組成物之塑性溶膠之膜相比於來自含有可商購快速稠合物之塑化劑組成物之塑性溶膠之膜的機械特性：

【0211】 塑化 PVC 製品之機械特性例如藉助於斷裂伸長率特性化。此值愈高，塑化 PVC 製品之機械特性愈好。

【0212】 為了測試斷裂伸長率，如 II.c)中所述產生具有 10% DBA(己二酸二正丁酯)及 90% DOTP (Eastman 168™) 之塑化劑組成物之塑性溶膠及具有 27% INB( Vestinol® INB) 及 73% DOTP (Eastman 168™) 以及 36% IDB (Jayflex® MB) 及 64% DOTP (Eastman 168™) 之塑化劑組成物之塑性溶膠。另外，為了進行比較，亦產生僅含有可商購塑化劑 DOTP (Eastman 168™) 或 DINP (Palatinol® N) 之塑性溶膠。然而，對於此處之測試，預膜並非首先產生，而是塑性溶膠在 Mathis 烘箱中在 190°C 下直接膠凝化 2 分鐘。斷裂伸長率之測試在因此獲得之約 0.5 mm 厚膜上進行。

測定斷裂伸長率：

- 方法：根據 DIN EN ISO 527 部分 1 及部分 3 之測試
- 機器：Zwicki 型號 TMZ 2.5/TH1S
- 測試片：根據 DIN EN ISO 527 部分 3 之 2 型膜條帶，150 mm 長，15 mm 寬，衝壓出
- 每測試撕開之測試片之數目：10 個樣品
- 條件：標準大氣壓條件 23°C (+1°C)，50%相對濕度
- 儲存時間：在量測之前在標準大氣壓條件下 7 天
- 夾具：具有 6 巴夾持壓力之光滑凸面
- 安裝長度：100 mm
- 量測長度 (=總安裝長度)：100 mm
- 測試速度：100 mm/min

**【0213】** 如自圖 6 極顯見，產生自具有 10% DBA (己二酸二正丁酯) 及 90% DOTP (Eastman 168™) 之塑化劑組成物之塑性溶膠之膜之斷裂伸長率值顯著高於產生自包含 27% INB (Vestinol® INB) 及 73% DOTP (Eastman 168™) 或 36% IDB (Jayflex® MB) 及 64% DOTP (Eastman 168™) 之塑性溶膠之膜的值，且亦高於產生自僅包含純塑化劑 DOTP (Eastman 168™) 或 DINP (Palatinol® N) 之塑性溶膠之膜的值。

II.h) 測定來自含有根據本發明使用之塑化劑組成物之塑性溶膠之膜相比於含有可商購快速稠合物之塑化劑組成物之塑性溶膠之膜的相容性 (持久性)：

**【0214】** 塑化 PVC 製品中之塑化劑之相容性 (持久性) 特性化塑化

劑傾向於在使用塑化 PVC 製品期間滲出且從而損害 PVC 製品之使用特性之程度。

【0215】 為了測試相容性(持久性),如 II.c)中所述產生具有 10% DBA (己二酸二正丁酯)及 90% DOTP (Eastman 168™)之根據本發明之塑化劑組成物之塑性溶膠及具有 27% INB (Vestinol® INB)及 73% DOTP (Eastman 168™)以及 36% IDB (Jayflex® MB)及 64% DOTP (Eastman 168™)之塑化劑組成物之塑性溶膠。另外,為了進行比較,亦產生僅含有可商購塑化劑 DOTP (Eastman 168™)或 DINP (Palatinol® N)之塑性溶膠。然而,對於此處之測試,預膜並非首先產生,而是塑性溶膠在 Mathis 烘箱中在 190°C 下直接膠凝化 2 分鐘。機械特性之測試在因此獲得之約 0.5 mm 厚膜上進行。

測試方法：

測試程序之目的

【0216】 該測試用於可撓性 PVC 調配物之相容性之定性及定量量測。其在高溫 (70°C) 及高濕度 (100%相對濕度) 下進行。相對於存放期評估獲得之資料。

測試片：

【0217】 對於標準測試,每調配物使用 10 個具有 75x110x0.5 mm 之尺寸的測試片 (膜)。膜在寬側上打孔,標記且稱重。標記必須防污且可例如藉由焊鐵實現。

測試設備：

【0218】 加熱箱,分析天平,具有用於量測加熱箱內部溫度之感測器之溫度量測裝置,玻璃盆,非生鏽材料之金屬支架；

測試溫度：70°C

測試介質：在 70°C 下自去離子水形成之水蒸氣

程序：

【0219】 加熱箱內部之溫度設定為所需的 70°C。測試膜懸掛於導線架上且置於藉由水（去離子水）填充約 5 cm 深度之玻璃凹槽中。僅具有相同組成之膜可儲存於標記及編號之盆中，以避免干擾及促進在對應儲存時間之後的移除。

【0220】 玻璃凹槽藉由聚乙烯膜而密封不透汽(!)，以使得隨後形成於玻璃凹槽中之水蒸氣無法逸出。

儲存時間：

【0221】 在 1、3、7、14 及 28 天儲存時間之後，每次自玻璃凹槽移除 2 個膜（雙重測定）且在空氣中自由懸掛地適應 1 小時。在此之後，膜在通風櫥中藉由甲醇清潔（藉由甲醇濕潤之毛巾）且稱重（濕值）。隨後，膜在乾燥箱中在 70°C 下自由懸掛乾燥 16 小時（自然對流）。在自乾燥箱移除之後，膜在實驗室中開放式懸掛地適應 1 小時，接著再次稱重（乾值）。作為測試結果，在各情況下陳述重量變化之算術平均值。

【0222】 如自圖 7 極顯見，10% DBA(己二酸二正丁酯)及 90% DOTP (Eastman 168™) 之塑化劑組成物之滲出特性顯著好於 27% INB (Vestinol® INB) 及 73% DOTP (Eastman 168™) 以及 36% IDB (Jayflex® MB) 及 64% DOTP (Eastman 168™) 之塑化劑組成物之滲出特性，但壞於純塑化劑 DOTP (Eastman 168™) 及 DINP (Palatinol® N) 之滲出特性。

【符號說明】

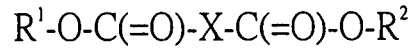
【0223】

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)

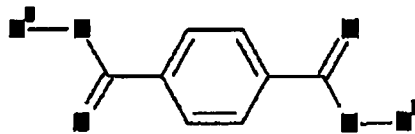
其中

X 表示含有至少一個雙鍵之無分支鏈或分支鏈 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 伸烷基或無分支鏈或分支鏈 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 伸烯基，

且

R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 烷基，

b) 至少一種通式 (II) 之化合物，



(II)

其中

R<sup>3</sup> 及 R<sup>4</sup> 彼此獨立地選自分支鏈及無分支鏈 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 烷基部分。

2. 如申請專利範圍第 1 項之塑化劑組成物，其中在該等通式 (I) 之化合物中，X 表示無分支鏈 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> 伸烷基。
3. 如申請專利範圍第 1 項及第 2 項之塑化劑組成物，其中該等通式 (I) 之化合物中之 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自正丁基、異丁基、正戊基、2-甲基丁基或 3-甲基丁基。
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  $R^1$  及  $R^2$  皆為正丁基。
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不同於該化合物 (I) 及該化合物 (II) 且選自以下之另一塑化劑：鄰苯二甲酸二烷基酯、鄰苯二甲酸烷基芳烷基酯、環己烷-1,2-二甲酸酯、環己烷-1,4-二甲酸酯、苯甲酸烷基酯、二醇之二苯甲酸酯、羥基苯甲酸酯、飽和單羧酸之酯、不同於化合物 (I) 之飽和二甲酸酯、不同於化合物 (I) 之不飽和二甲酸酯、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、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之單烷基酯，以及脂族及/或芳族聚羧酸與至少二元醇之聚酯。
  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該等通式 (I) 之化合物之含量為 1 至 70 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該等通式 (II) 之化合物之含量為 30 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，其中該通式 (I) 之化合物與該通式 (II) 之化合物之重量比在 1:100 至 2:1 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<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 單烯烴、1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯、乙烯醇及其 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 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<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 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  $\alpha, \beta$ -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，其較佳選自天然橡膠、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 項中任一項之塑化劑組成物之用途，其用作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 項中任一項之塑化劑組成物之用途，其用作塑性溶膠中之塑化劑。
20. 一種如申請專利範圍第 10 項至第 17 項中任一項之模製組成物之用途，其用於生產模製品及箔，例如電裝置之外殼、電腦外殼、工具、管道、電纜、軟管、電線護套、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、封裝容器、黏著帶箔或塗層。
21. 一種如申請專利範圍第 10 項至第 17 項中任一項之模製組成物之用途，其用於生產模製品及箔，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、用於食品或飲料之封裝、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

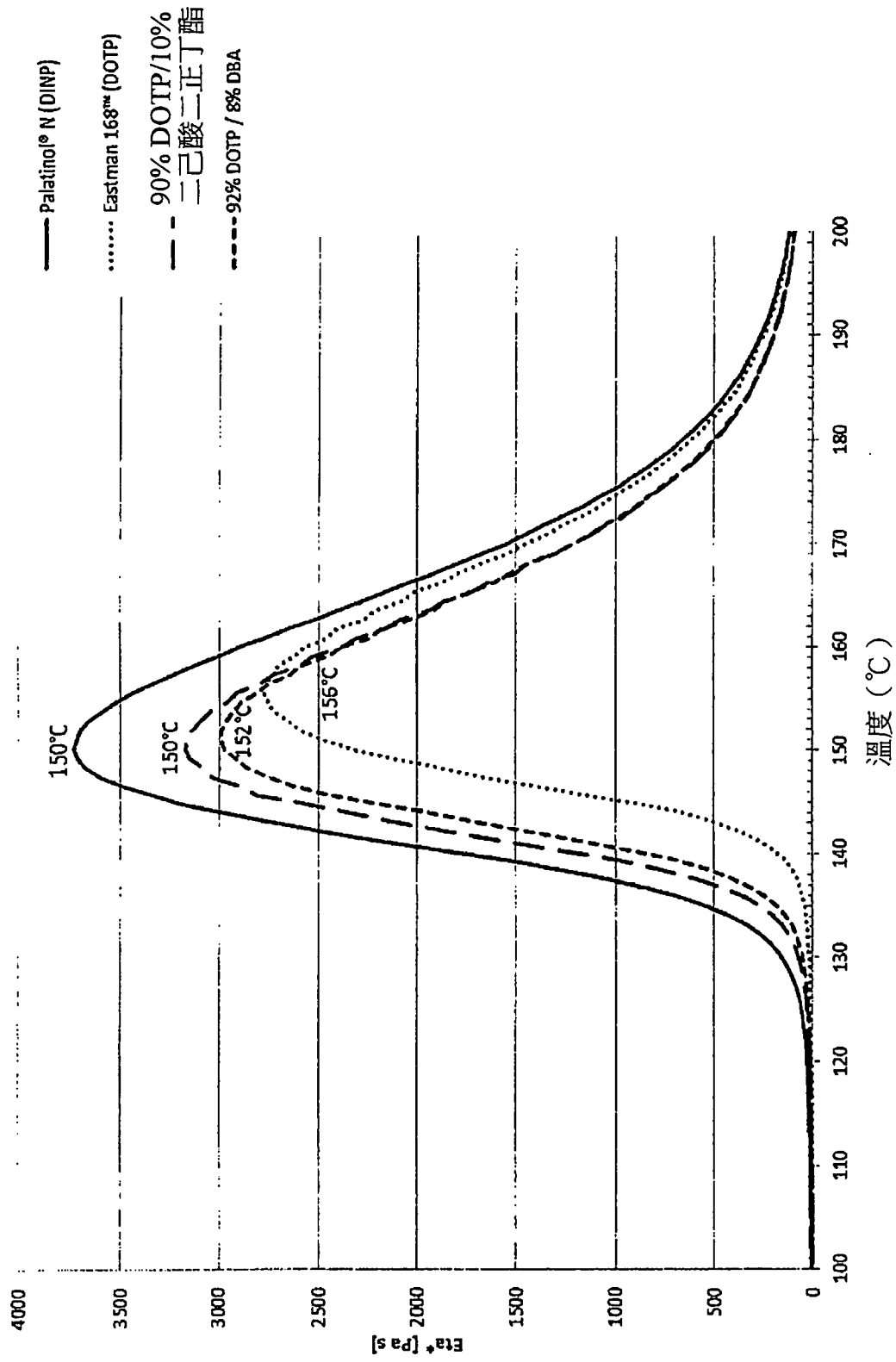


圖1

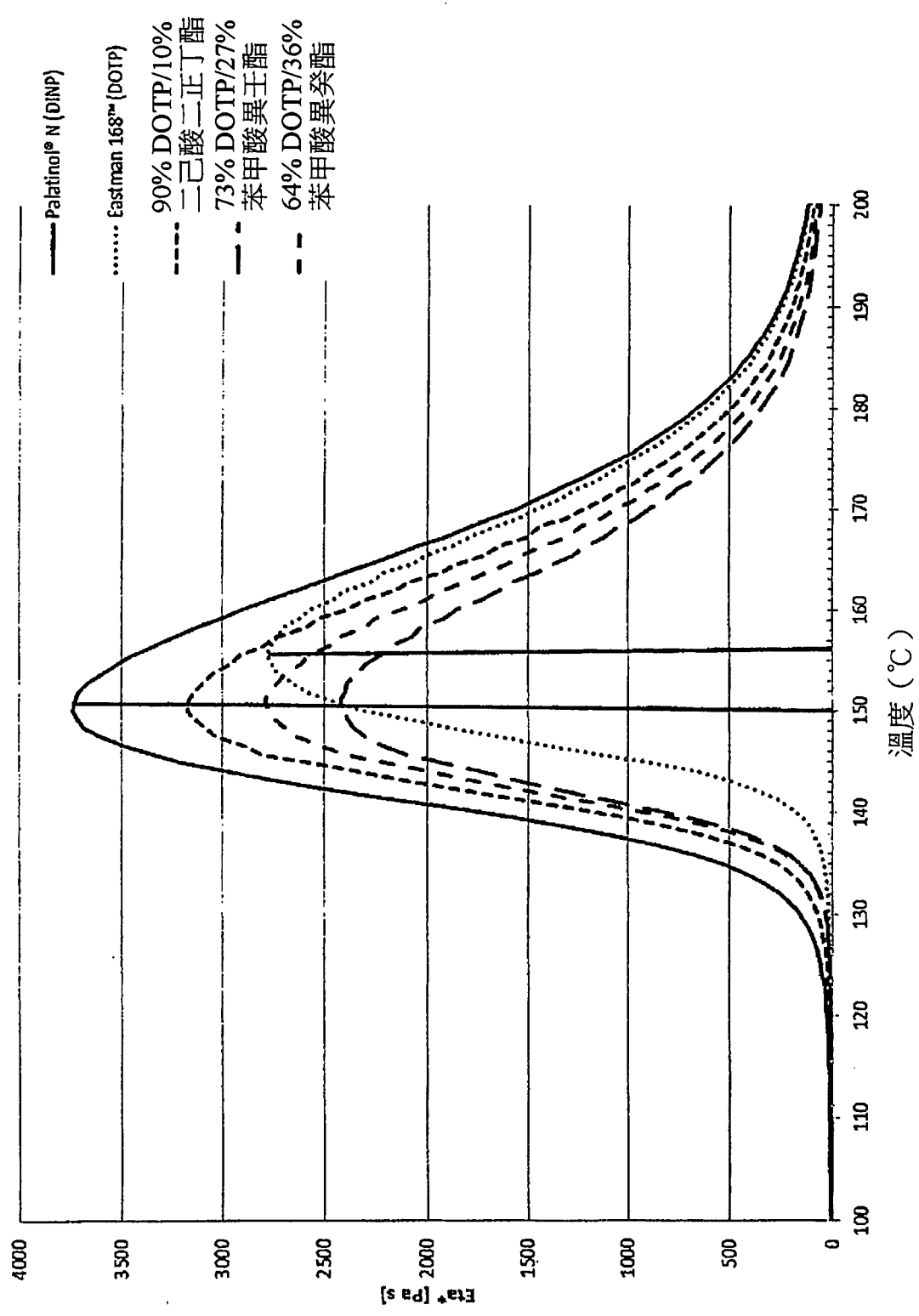


圖2

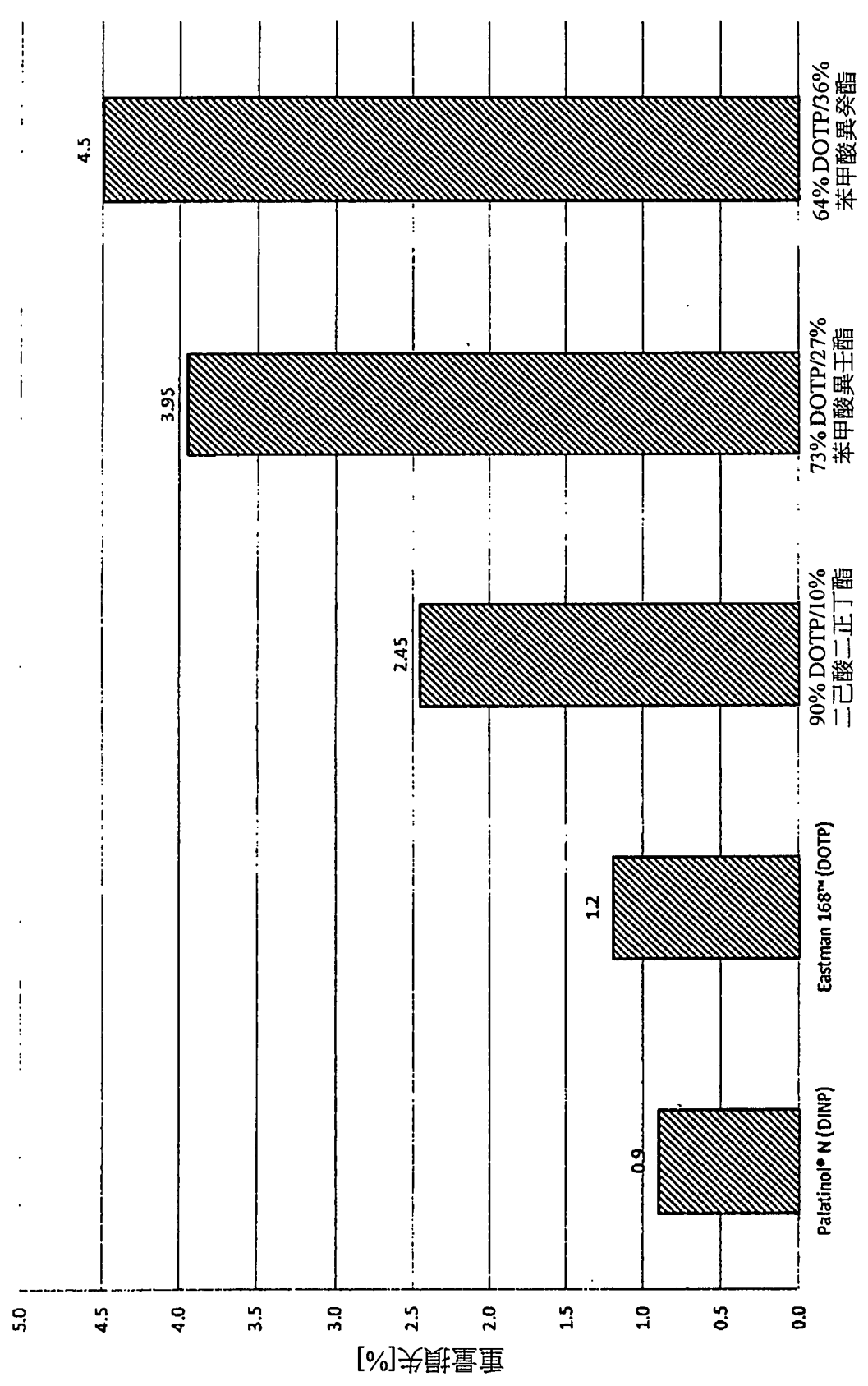


圖3

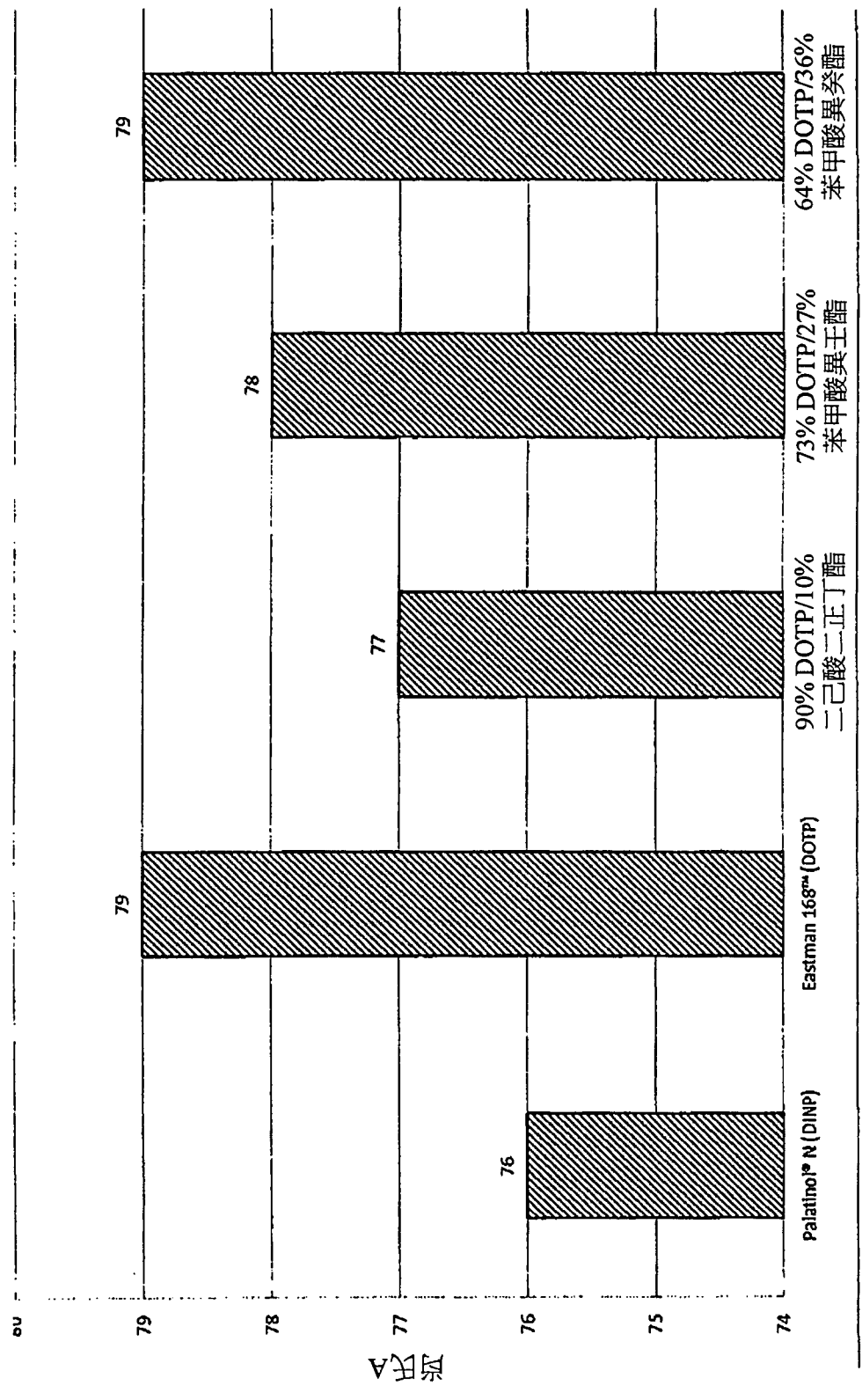


圖4

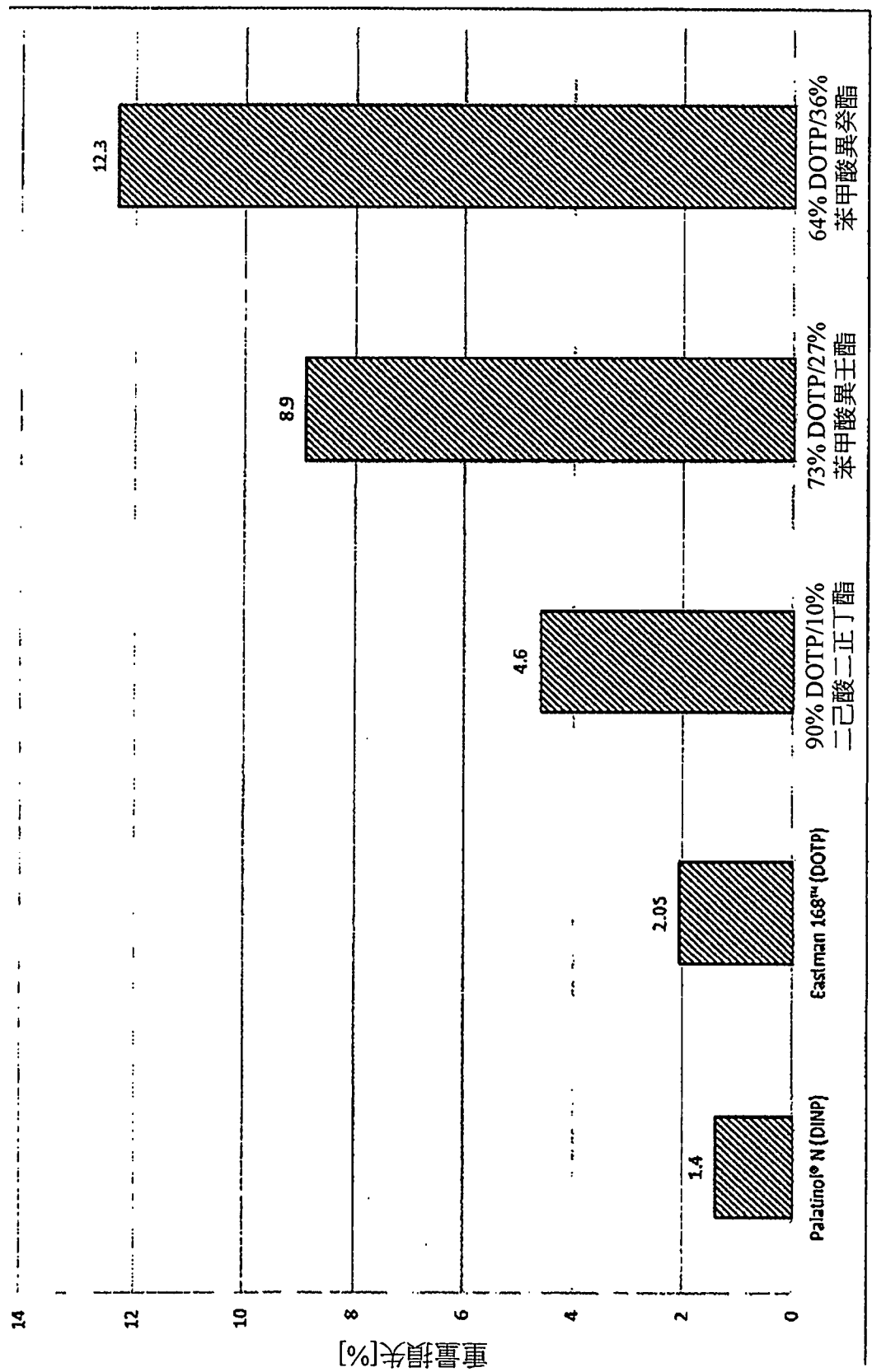


圖5

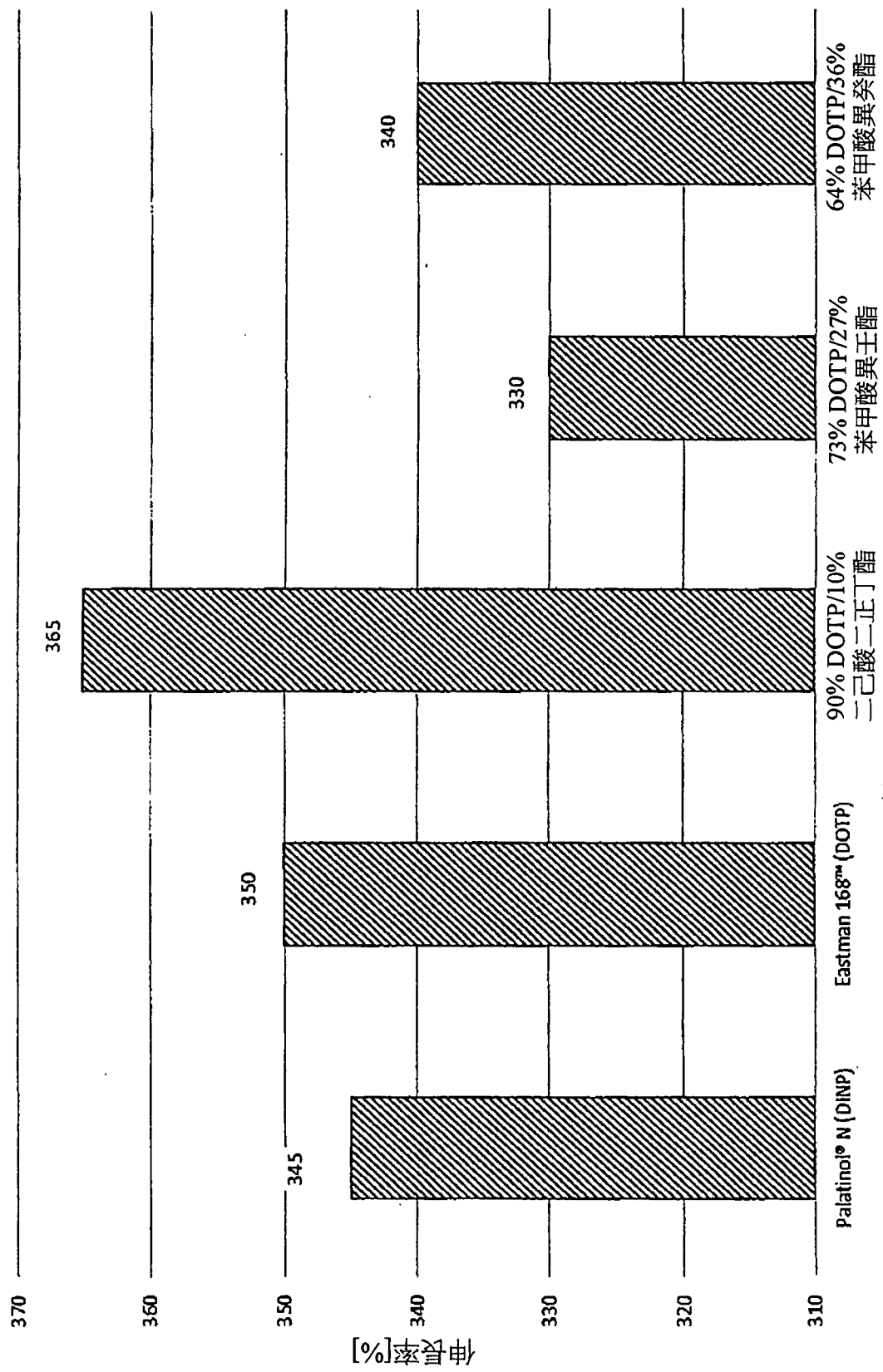


圖6

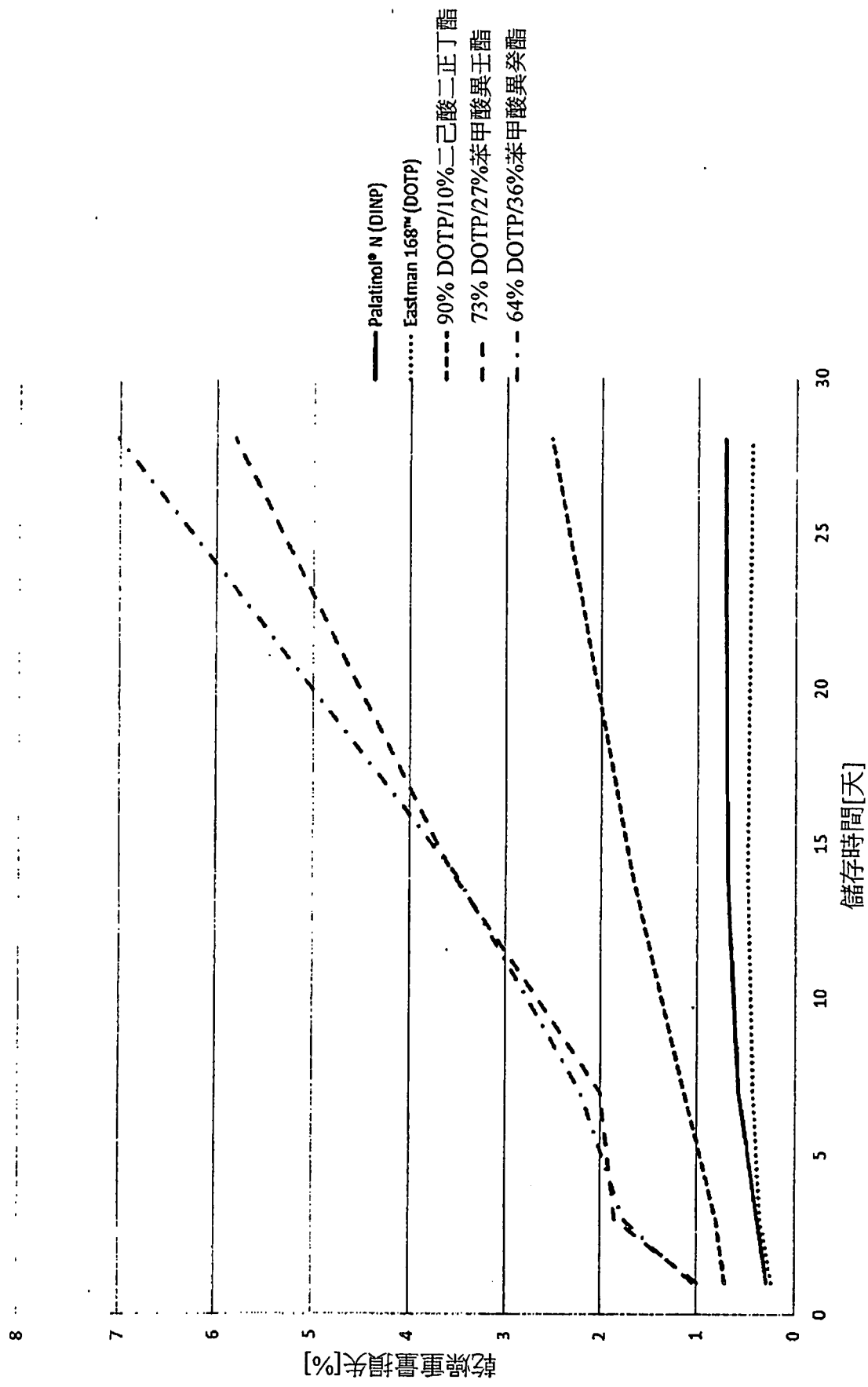


圖7

# 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)

包含脂族二羧酸二酯及對苯二甲酸二烷基酯之塑化劑組成物

Plasticizer Composition Which Comprises Diesters of Aliphatic Dicarboxylic Acids and Dialkylesters of Terephthalic Acid

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種包含至少一種脂族二羧酸二酯及至少一種對苯二甲酸二烷基酯之塑化劑組成物，包含熱塑性聚合物或彈性體及此塑化劑組成物之模製組成物，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。所需塑化劑通常為與待塑化之聚合物具有高相容性之塑化劑，亦即產生良好熱塑特性之塑化劑，且對由蒸發及/或滲出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苯二甲酸二酯作為塑化劑，因為其具有與 PVC 之良好相容性及有利效能特性，實例為鄰苯二甲酸二乙基己酯 (DEHP)、鄰苯二甲酸二異壬酯 (DINP) 及鄰苯二甲酸二異癸酯 (DIDP)。亦使用短鏈鄰苯二甲酸酯（例如鄰苯二甲酸二丁酯 (DBP)、鄰苯二甲酸二異丁酯 (DIBP)、鄰苯二甲酸苯甲基丁酯 (BBP) 或鄰苯二甲酸二異庚酯 (DIHP)）作為快速稠合塑化劑（「快速稠合物 (fast fuser)」），例如用於製造稱為塑性溶膠之物質。亦可與短鏈鄰苯二甲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，且以商品名 Mesamoll® 銷售。

【0007】 塑性溶膠最初為細粉狀塑膠於液體塑化劑中之懸浮液。在本文中，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稠合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】 由於塑性溶膠呈液體之形式，此等塑性溶膠極通常用於塗佈

環己烷聚羧酸酯與各種快速稠合塑化劑，諸如苯甲酸酯、芳族磺酸酯、檸檬酸酯及磷酸酯之混合物的 PVC 組成物，就此而論，亦順便提及諸如己二酸二丁酯之短鏈二羧酸酯作為適合的快速稠合塑化劑。

【0020】 另一種由先前技術已知且可用作鄰苯二甲酸酯之替代物的塑化劑類別為對苯二甲酸之酯，如例如 WO 2009/095126 中所描述。

【0021】 EP 1354867 描述異構苯甲酸異壬酯，其與鄰苯二甲酸烷基酯、己二酸烷基酯或環己烷二羧酸烷基酯之混合物及其生產方法。此外，EP 1354867 描述該等混合物作為塑膠，特定言之 PVC 及 PVC 塑性溶膠中之塑化劑之用途。為了獲得對於塑性溶膠應用足夠之低膠凝溫度，必須使用大量此等苯甲酸異壬酯。另外，此等塑化劑具有高揮發性且其使用對最終產品之機械特性具有不良影響。

【0022】 EP 1415978 描述異構苯甲酸十二烷基酯，其與鄰苯二甲酸烷基酯、己二酸烷基酯或環己烷二羧酸烷基酯之混合物及此等混合物作為聚合物之塑化劑，特定言之作為 PVC 及 PVC 塑性溶膠之塑化劑之用途。為了獲得對於塑性溶膠應用足夠之低膠凝溫度，此處亦必須使用大量此等苯甲酸異癸酯。另外，此等塑化劑亦具有高揮發性且其使用對最終產品之機械特性具有不良影響。

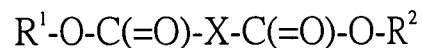
【0023】 本發明之一個目標為提供用於熱塑性聚合物及彈性體之塑化劑組成物，其一方面提供良好的熱塑性及機械特性且另一方面提供良好的膠凝特性，亦即低膠凝點。因此，塑化劑組成物意欲尤其適用於提供塑性溶膠。塑化劑組成物意欲具有與待塑化聚合物之高相容性、應展現高持久性且此外應免受毒理學問題。此外，塑化劑組成物意欲展現低揮發性，

其意謂塑化劑組成物在加工期間及在使用最終產品期間均應不或僅輕微地傾向於自塑化聚物流出或蒸發。塑化聚合物應進而經長時段保持其彈性特性。

### 【發明內容】

【0024】 出人意料地，該目標藉由含有以下之塑化劑組成物達成：

a) 至少一種通式 (I) 之化合物，



(I)

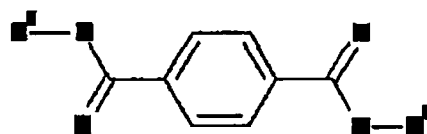
其中

X 表示含有至少一個雙鍵之未分支鏈或分支鏈 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 伸烷基或未分支鏈或分支鏈 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 伸烯基，

且

R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 烷基，

b) 至少一種通式 (II) 之化合物，



(II)

其中

R<sup>3</sup> 及 R<sup>4</sup> 彼此獨立地選自分支鏈及未分支鏈 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 烷基部分。

【0025】 本發明另外提供模製組成物，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。

【0026】 本發明另外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，其用於熱塑性聚合物（尤其聚氯乙烯（PVC））及彈性體。

【0027】 本發明另外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。

【0028】 本發明另外提供該等模製組成物用於製造模製品及箔之用途。

### 【圖式簡單說明】

#### 【0029】

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 之總比例之本發明之塑化劑組成物。塑性溶膠之複合物黏度  $\eta^*$  [Pa·s] 描繪為溫度 [°C] 之函數。為此目的，使用包含不同百分比之可商購塑化劑 DOTP (Eastman™ 168) 及快速稠合物己二酸二正丁酯 (DBA) 之塑化劑組成物。作為比較，亦展示僅含有可商購塑化劑 DOTP (Eastman™ 168) 及 DINP (Palatinol® N) 之 PVC 塑性溶膠的膠凝特性。

圖 2：

圖 2 展示含有 Eastman™ 168 (DOTP) 與快速稠合物 DBA (己二酸二正丁酯) 之特定摻合物及可商購快速稠合物 INB (Vestinol® INB) 或 IDB (Jayflex® MB 10) 之 PVC 塑性溶膠之膠凝特性。塑性溶膠之複合物黏度  $\eta^*$  [Pa·s] 描繪為溫度 [°C] 之函數。選擇塑化劑組成物中快速稠合物之量以使得達到 DINP (Palatinol® N) 之膠凝溫度。作為比較，亦展示僅含有可商購塑化劑 DOTP (Eastman 168™) 或 DINP (Palatinol® N) 之 PVC 塑性溶膠的膠凝特性。塑性溶膠中塑化劑之總量為 100 phr。

## 圖 3：

圖 3 展示含有 60 phr 根據本發明之塑化劑組成物以及 DOTP (Eastman 168™) 與可商購快速稠合物 INB (Vestinol® INB) 或 IDB (Jayflex® MB 10) 之不同摻合物的 190°C 下膠凝化 2 分鐘之 PVC 塑性溶膠之製程揮發性。顯示在 190°C 下在 2 分鐘膠凝時間之後以%計之塑性溶膠之重量損失。作為比較，亦展示僅含有可商購塑化劑 DOTP (Eastman 168™) 或 DINP (Palatinol® N) 之 PVC 塑性溶膠的製程揮發性。

## 圖 4：

圖 4 展示產生自含有 60 phr 根據本發明之塑化劑組成物以及 DOTP (Eastman 168™) 與可商購快速稠合物 INB (Vestinol® INB) 或 IDB (Jayflex® MB 10) 之不同摻合物之 PVC 塑性溶膠的 PVC 箔之肖氏 A 硬度。作為比較，亦展示由僅含有可商購塑化劑 DOTP (Eastman 168™) 或 DINP (Palatinol® N) 之 PVC 塑性溶膠產生之 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 5：

圖 5 展示產生自含有 60 phr 根據本發明之塑化劑組成物及 DOTP (Eastman 168™) 與可商購快速稠合物 INB (Vestinol® INB) 或 IDB (Jayflex® MB 10) 之各種混合物之塑性溶膠之 PVC 膜之膜揮發性。展示以%計之 PVC 膜之重量損失。另外，展示產生自僅含有可商購塑化劑 DOTP (Eastman 168™) 或 DINP (Palatinol® N) 之塑性溶膠之 PVC 膜之膜揮發性。

## 圖 6：

圖 6 展示產生自含有 60 phr 根據本發明之塑化劑組成物及 DOTP

(Eastman 168™) 與可商購快速稠合物 INB ( Vestinol® INB ) 或 IDB ( Jayflex® MB 10 ) 之各種混合物之塑性溶膠之 PVC 膜之斷裂伸長率。

圖 7 :

圖 7 展示產生自含有 60 phr 根據本發明之塑化劑組成物及 DOTP (Eastman 168™) 與可商購快速稠合物 INB ( Vestinol® INB ) 或 IDB ( Jayflex® MB 10 ) 之各種混合物之塑性溶膠之 PVC 膜之存放期。展示作為儲存時間[天]的函數之乾燥重量損失[%]。

### ● 【實施方式】

【0030】 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。
- 本發明之塑化劑組成物具有高持久性，此意謂其在加工期間及在使用最終產品期間不傾向於或僅輕微地傾向於自塑化聚物流出或蒸發。儘管如此，其向待塑化之聚合物提供極佳膠凝特性。
- - 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稠合物之適合性。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、用於室內領域（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物質製造。

- 生產根據本發明使用之化合物 (I) 之方法簡單且有效。因此，化合物 (I) 可無困難地以大工業規模提供。

**【0031】** 如上所述,已意外發現本發明之塑化劑組成物中所含之通式 (I) 之化合物具有根據 DIN 53408 之極低可溶性溫度且因此,尤其與通式 (II) 之對苯二甲酸之酯組合,其適合於改良熱塑性聚合物及彈性體之膠凝特性。就此而言,根據本發明之塑化劑組成物中相對較小量之通式 (I) 之化合物已足以降低膠凝所需的溫度及/或增加膠凝率。

**【0032】** 出於本發明之目的,表述「快速稠合物」意謂根據 DIN 53408 具有低於 120°C 之可溶性溫度的塑化劑。此等快速稠合物尤其用於生產塑性溶膠。

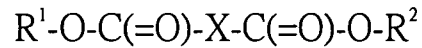
**【0033】** 出於本發明之目的,先前或在下文中使用之縮寫 phr (每一百樹脂之份數) 表示每一百重量份聚合物之重量份。

**【0034】** 通式 (I) 中之殘基  $R^1$  及  $R^2$  彼此獨立地表示  $C_3$  至  $C_5$  烷基。在本發明之上下文中,表述「 $C_3$  至  $C_5$  烷基」包括直鏈或分支鏈  $C_3$  至  $C_5$  烷基。其包括正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、2-戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、1,1-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基及 1-乙基-丙基。較佳地,通式 (I) 中之殘基  $R^1$  及  $R^2$  彼此獨立地表示正丁基、異丁基、正戊基、2-甲基丁基或 3-甲基丁基。非常

## 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)

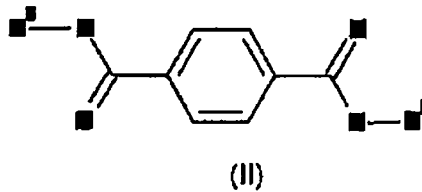
其中

X 表示含有至少一個雙鍵之無分支鏈或分支鏈 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 伸烷基或無分支鏈或分支鏈 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 伸烯基，

且

R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 烷基，

b) 至少一種通式 (II) 之化合物，



其中

R<sup>3</sup> 及 R<sup>4</sup> 彼此獨立地選自分支鏈及無分支鏈 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 烷基部分。

2. 如申請專利範圍第 1 項之塑化劑組成物，其中在該等通式 (I) 之化合物中，X 表示無分支鏈 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> 伸烷基。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之塑化劑組成物，其中該等通式 (I) 之化合物中之 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自正丁基、異丁基、正戊基、2-甲基丁基或 3-甲基丁基。
4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之塑化劑組成物，其中該等通式 (I)

- 之化合物中之  $R^1$  及  $R^2$  皆為正丁基。
5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 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 項或第 2 項之塑化劑組成物，其中該塑化劑組成物視情況包含不同於該化合物 (I) 及該化合物 (II) 且選自以下之另一塑化劑：鄰苯二甲酸二烷基酯、鄰苯二甲酸烷基芳烷基酯、環己烷-1,2-二甲酸酯、環己烷-1,4-二甲酸酯、苯甲酸烷基酯、二醇之二苯甲酸酯、羥基苯甲酸酯、飽和單羧酸之酯、不同於化合物 (I) 之飽和二甲酸酯、不同於化合物 (I) 之不飽和二甲酸酯、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、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之單烷基酯，以及脂族及/或芳族聚羧酸與至少二元醇之聚酯。
  7. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之塑化劑組成物，其中該塑化劑組成物中該等通式 (I) 之化合物之含量為 1 至 70 重量%。
  8. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之塑化劑組成物，其中該塑化劑組成物中該等通式 (II) 之化合物之含量為 30 至 99 重量%。
  9. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之塑化劑組成物，其中該通式 (I) 之化合物與該通式 (II) 之化合物之重量比在 1:100 至 2:1 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<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 單烯烴、1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯、乙烯醇及其 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 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<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 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  $\alpha, \beta$ -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，其較佳選自天然橡膠、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 項中任一項之塑化劑組成物之用途，其用作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 項中任一項之塑化劑組成物之用途，其用作塑性溶膠中之塑化劑。
20. 一種如申請專利範圍第 10 項至第 17 項中任一項之模製組成物之用途，其用於生產模製品及箔，例如電裝置之外殼、電腦外殼、工具、管道、電纜、軟管、電線護套、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、封裝容器、黏著帶箔或塗層。
21. 一種如申請專利範圍第 10 項至第 17 項中任一項之模製組成物之用途，

其用於生產模製品及箔，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、用於食品或飲料之封裝、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。