

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96119796

※申請日期：96年06月01日

※IPC分類：a7c 69/204, (2006.01)

一、發明名稱：

b7/a8 (2006.01)

(中) 檸檬酸三戊酯及其用途

c8k 5/11 (2006.01)

(英) Tripentyl citrates and their use

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 艾森諾烯屬烴化學有限公司

(英) OXENO OLEFINCHEMIE GMBH

代表人：(中) 1. 多斯特 2. 歐布萊契

(英) 1. DROSTE, 2. OLBRICHT,

地 址：(中) 德國馬爾保羅包曼街一號

(英) Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 麥克 葛瑞斯

(英) GRASS, MICHAEL

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓 名：(中) 麥克 渥克費曼

(英) WOELK-FAEHRMANN, MICHAEL

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2006/06/08 ; 102006026624.2 ☒ 有主張優先權

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96119796

※申請日期：96年06月01日

※IPC分類：a7c 69/204, (2006.01)

一、發明名稱：

b7/a8 (2006.01)

(中) 檸檬酸三戊酯及其用途

08K 5/11 (2006.01)

(英) Tripentyl citrates and their use

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 艾森諾烯屬烴化學有限公司

(英) OXENO OLEFINCHEMIE GMBH

代表人：(中) 1. 多斯特 2. 歐布萊契

(英) 1. DROSTE, 2. OLBRICHT,

地 址：(中) 德國馬爾保羅包曼街一號

(英) Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 麥克 葛瑞斯

(英) GRASS, MICHAEL

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓 名：(中) 麥克 渥克費曼

(英) WOELK-FAEHRMANN, MICHAEL

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2006/06/08 ; 102006026624.2 ☒ 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明有關具有視情況經醯化一較佳係經乙醯化一之 OH 基的檸檬酸三戊酯、有關其製備方法，以及有關此等化合物作為塑膠增塑劑的用途。

【先前技術】

聚氯乙烯（PVC）係最具經濟重要性的聚合物。其廣泛應用於形成剛性 PVC 與形成撓性 PVC 二者。

為了製造撓性 PVC，於 PVC 中添加增塑劑，而且大部分實例中使用苯二甲酸酯，特別是苯二甲酸二-2-乙基己酯（DEHP）、苯二甲酸二異壬酯（DINP）與苯二甲酸二異癸酯（DIDP）。

某些情況中有關再製毒性效果的討論已導致有毒材料法規下的認證標誌水準提高，亦已導致禁用於幼兒玩具，因此必須假設未來此等苯二甲酸酯的用途會大幅減少，特別是用於敏感應用，諸如食品或飲料包裝以及醫藥應用。因此，需要不會造成認證標誌需求並且可用於例如作為 DEHP 取代品以及在全球可以大量取得之原料製備的增塑劑。

可能的替代品之一係使用以檸檬酸為底質之增塑劑。特別是，此類化合物中最為人熟知的成員檸檬酸丁酯（ATBC）已逐漸用於自撓性 PVC 製造兒童玩具，其原因不只是因為特定苯二甲酸酯已受到上述用途限制。本文中其

他的支持因素係 Scientific Committee for Toxicology, Ecology and Ecotoxicology (CSTEE) —其係毒物學專家之編輯委員會—的觀點，根據此觀點，在 PVC 玩具中使用此種增塑劑甚至對於幼兒亦無風險。

不過，已知 ATBC 的揮發性與遷移性高於例如 DEHP，因此仍然有最佳化的潛力。因此，不缺乏發展已消除缺點之結構性改變檸檬酸酯的嘗試。原則上，可經由使用較長鏈醇進行酯化反應而達成此目的。因此，久為人知而且亦已在審面銷售之化合物實例係檸檬酸三-2-乙基己酯 (ATEHC) 或檸檬酸丁醯基三正己酯 (BTHC)。ATBC 之製備方法係以實例方式描述於 WO 03/008369，該案係以提及的方式併入本申請案中。

除此之外，亦已描述具有自由（即，未經醯化）OH 基之檸檬酸酯。EP 1 063 257 以實例方式提出檸檬酸之三烷酯，其中烷基 = C₆ 至 C₁₀，該烷鏈較佳係線性。與其羧化類似物相較，此等物質通常具有經改良效率與膠凝化之特性，但亦具有較佳熱安定性之特性。

除了檸檬酸之酯或僅以一種醇乙醯化之檸檬酸，諸如以丁醇經乙醯化之檸檬酸（即，ATBC）或以 2-乙基己醇乙醯化檸檬酸（即，ATEHC）之外，亦已知以具有不同 C 數之醇混合物為底質之習知酯。Schär 等人於 *Ip.com Journal* (2004), 4 (8), 第 15 頁及其下文中描述使用以醇混合物為底質之檸檬酸酯（具有自由或衍生之 OH 基），該醇混合物係由至少兩種不同在 C₂ 至 C₂₂ 範圍內之醇所

組成，且其中該醇於酯化反應之前經過特別混合。

EP 1 256 566 描述烷鏈由特定百分比之丁基而其餘百分比為更長基團組成的檸檬酸酯混合物。

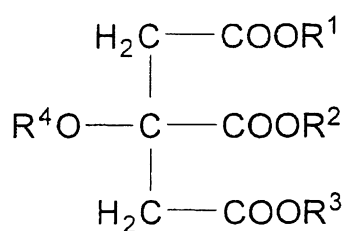
不過，以線性醇（C₆與更長鏈）為底質之檸檬酸酯通常較昂貴，此係因為此等醇必須經由乙烯寡聚作用製備，或經由脂肪酸氫化作用或諸如甲酯之脂肪酸酯的氫化作用而製備，然而數千噸規模之大量工業製造的前提是使用具有價格競爭性之醇。具有 C₈ 醇的更長鏈酯揮發性非常低，但顯示的膠凝作用對於特定塑性溶膠處理技術而言過於緩慢。較低效率則需要添加較多數量，而且此舉通常造成調配物成本進一步提高以及增加所消耗原料數量。

【發明內容】

因此，目的是發現新穎替代增塑劑，較佳係替代檸檬酸酯，其較佳地顯示良好加工性質、具有良好增塑作用（效率）、僅有低揮發性及/或其醇可容易並且有利於大量製備。

令人驚異的是，已發現檸檬酸之戊酯—特別是具有經乙醯化 OH 基者—符合一或更多項此等需求。

因此，本發明提供式 I 之檸檬酸酯



I

其特徵係基團 R^1 、 R^2 與 R^3 各者係碳原子數為 5 之烷基，且基團 R^4 係 H 或羧酸根，本發明並提供式 I 檸檬酸酯之製備方法，其特徵係令檸檬酸或檸檬酸衍生物與具有 5 個碳原子之醇反應。

本發明亦提供本發明檸檬酸酯作為增塑劑之用途。

本發明亦提供包含本發明檸檬酸酯之組成物及此種組成物或增塑劑組成物在塑膠組成物、黏著劑、密封組成物、塗覆物、塗料、塑性溶膠或墨水之用途。由本發明增塑劑製造之塑膠產物實例可為：型材（profile）、墊片、食品或飲料包裝、箔、玩具、醫療項目、屋頂蓋片、合成皮革、地毯、底部保護、經塗覆紡織品、壁紙、電纜與電線覆層。

本發明檸檬酸酯的優點係其可作為「基本增塑劑」。「基本增塑劑」通常且對本發明目的而言，中係作為可在廣範圍濃度與適當聚合物相容之增塑劑。當與 ATBC 相較時，本發明檸檬酸酯在相當效率下具有明顯較低揮發性，此係以蕭氏硬度 A 表示。

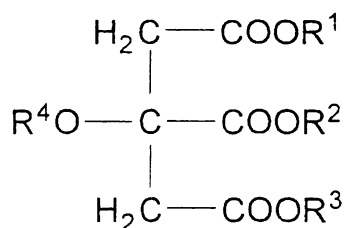
作為增塑劑之本發明檸檬酸酯可取代特定苯二甲酸酯，例如苯二甲酸二-2-乙基己酯（DEHP）。本發明檸檬酸酯的揮發性與膠凝作用水準與一直是全球最重要之 PVC 增塑劑的 DEHP 相似。由於低塑性溶膠黏度之故，即使於長期貯存之後，仍具有塑性溶膠處理的優點。與 DINP 比較時，檸檬酸戊酯與檸檬酸乙醯基戊酯的增塑作用（效率）始終較高，或者在純檸檬酸乙醯基三（3-甲基丁酯）之

限制性實例中增塑作用至少相同。

由於預期檸檬酸三戊酯或檸檬酸乙醯基戊酯之毒物學性質良好並與 ATBC 相似，故其可特別作為諸如兒童玩具或食品或飲料包裝之要求嚴格應用中苯二甲酸酯的取代物。本發明檸檬酸三戊酯或檸檬酸乙醯基戊酯另外優點係以容易製備而且其原料 C₄ 餾份或萃餘物容易大量取得之醇為底質。

下文茲以實例方式說明本發明，但不希望本發明、由主張權詩與說明中表示之發明保護之範圍受其限制。主張權詩本身係本發明揭示內容一部分。化合物之範圍、通式或種類如下述，希望本揭示不僅包括明確提出之相應化合物範圍或種類，亦包括省略個別數值（範圍）所製得之化合物或是化合物的子範圍與子類型，惟為求清楚之故，此等子範圍與子類型並未明確提及。

式 I 之本發明檸檬酸酯



I

的特性係基團 R¹、R² 與 R³ 各者係碳原子數為 5 之烷基，且基團 R⁴ 係 H 或羧酸根。R⁴ 較佳係羧酸根，例如甲酸根、醋酸根、丙酸根、丁酸根或戊酸根。R⁴ 特佳係乙醯基。與具有自由 OH 基之檸檬酸戊酯相較時，羧化檸檬酸戊酯的優點係具有明顯更高熱安定性，以彼增塑之 PVC 箔外

觀延遲變棕色之實例可明顯看出（因此需要的安定作用較少）。羧化檸檬酸戊酯之其他優點係隨著時間增加之塑性溶膠黏度（特別是使用經乙醯化酯時）明顯小於具有未羧化檸檬酸戊酯者，因此，以本發明羧化檸檬酸戊酯為底質之塑性溶膠具有更佳之貯存安定性。

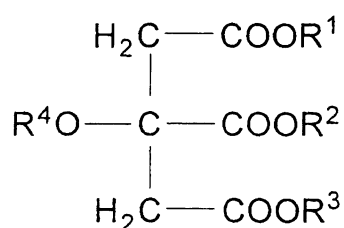
酯分子中的烷基可相同或不同。若酯之製備中使用的醇非異構性純醇，則該產物經常為檸檬酸之三烷酯混合物，其包括具有不同烷基之酯分子。

烷基 R^1 、 R^2 與 R^3 的最長碳鏈至少有 4 個碳原子且每個烷基的碳原子總數為 5 為佳。較佳情況係，60%以上烷基 R^1 、 R^2 與 R^3 係正戊基。此處之戊基比例係以檸檬酸酯中存在的所有烷基平均為基準。較佳情況係檸檬酸酯中 70 至 99.9% 的烷基為正戊基，且 30 至 0.1% 係甲基丁基，特別是 2-甲基丁基，特佳情況係檸檬酸酯中 85 至 98% 烷基為正戊基且 15 至 2% 係甲基丁基，特別是 2-甲基丁基，最佳情況是檸檬酸酯中 90 至 96% 烷基係正戊基且 10 至 4% 係甲基丁基，特別是 2-甲基丁基。較佳情況係 50% 以上，更佳係 75% 以上，特佳係 95% 以上該甲基丁基係 2-甲基丁基。不過，由於原料易取得性函數與相應增塑劑希望用途，至少 40%，較佳係 40 至 100%，特佳係 50 至 99% 該檸檬酸酯的 C_5 -烷基係 3-甲基丁基亦較佳（所有數據係莫耳 % 計）。

經由酯之皂化作用、分離形成的也以及氣相層析（GC）分析形成之醇很容易判定 C_5 -烷基的百分比分布。以實

例方式，可在長度 60 m、內徑 0.25 mm，且薄膜厚度 0.25 μm 之作為固定相的聚二甲基矽氧烷柱（例如 DB 5）上進行氣相層析分離。或者，此資訊亦可藉由 NMR 光譜法獲得。

本發明檸檬酸酯可以例如藉由本發明方法製備。式 I 檸檬酸酯



I,

之製備方法的特性係在基團 R^1 、 R^2 與 R^3 各者係碳原子數為 5 之烷基，且基團 R^4 係 H 或羧酸根的方法當中，令檸檬酸或檸檬酸衍生物與具有 5 個碳原子之醇反應。檸檬酸與戊醇之反應較佳係在高於 120°C 之溫度進行，較佳係自 120 至 160°C。

可自對應之醇或醇混合物經由與檸檬酸或其衍生物反應而製備檸檬酸酯。特別是，檸檬酸酯可較佳係經由使用檸檬酸，例如使用檸檬酸單水合物或檸檬酸酐經由酯化作用而製備，其中檸檬酸為市售常見之形式，或者經由具有較短醇基之檸檬酸酯開始轉酯化而製備。已知道檸檬酸三烷酯與檸檬酸羧基三烷酯的各種製備方法，其中某些已於前述階段提及。此等製備方法亦可用以製備本發明檸檬酸三戊酯。因此，此等公告係以參考方式特別併入本文中。在轉酯化反應實例中，可使用之起始材料實例係檸檬酸三

甲酯或檸檬酸三乙酯。

用於製備本發明檸檬酸的醇可為 5 個碳原子組成而且具有 OH 基之飽和醇任一者。較佳係使用最長碳鏈至少 4 個碳原子且每個烷基的碳原子總數為 5 之非環醇。特佳者係一級醇。以實例方式此處可提出正戊醇、2-甲基丁醇與 3-甲基丁醇及此等醇之混合物。

本發明方法較佳係使用包含 60 重量%以上正戊醇之醇混合物。較佳係使用由正戊醇與 2-甲基丁醇（特別是 2-甲基丁醇）組成的混合物，其重量比率為 99.9 至 70%之正戊醇對 0.1 至 30%之甲基丁醇，特佳係自 98 至 85%之正戊醇對 2 至 15%之甲基丁醇（特別是 2-甲基丁醇）。不過，如前文所述，作為原料易取得性與相應增塑劑所欲用途之函數，使用含有至少 40 重量%，較佳係 40 至 100 重量%，特佳係 50 至 99 重量%之 3-甲基丁醇的醇混合物亦可為有利的。

本發明用於製備式 I 檸檬酸酯之方法較佳可使用一級醇或醇混合物，諸如可經由將烯氫甲醯化而且隨後氫化而製得者。例如，可經由氫甲醯化異丁烯，然後氫化戊醛而製備正戊醇。

戊醇之前驅體較佳係包含一或更多種具有 4 個碳原子之烯烴的工業烴混合物。最重要之 C₄ 烯烴來源係自蒸汽裂解器餾出之 C₄。由此，於萃取（萃取蒸餾）丁二烯或其選擇性氫化之後產生正丁烯混合物，製備烴混合物（萃餘物 I 或氫化 C₄ 餾份），其包含異丁烯、1-丁烯與兩種 2-

丁烯（順式與反式）。C₄ 烯烴之其他原料係自 FCC 設備餾出之 C₄，其可如上述般運作。經由 Fischer-Tropsch 合成法製備之 C₄ 烯烴係其他適用起始材料，於選擇性氫化其中存在的丁二烯之後提供正丁烯。經由 C₄ 烴之脫氫作用或經由複分解反應獲得之烯烴混合物亦可為適用起始材料，如同其他工業烯烴流。除了萃餘物 I 之外，戊醇的其他前驅體係萃餘物 II、萃餘物 III、經由分離萃餘物 II 中大部分 1-丁烯所獲得之物流，以及「粗製丁烷」，其係寡聚萃餘物 II 之後所製得，且其中除了烷類以外只存在的烯烴係 2-丁烯。使用萃餘物 II、萃餘物 III 或粗製丁烷的優點係此等前驅體不包含或幾乎不包含異丁烯，因此形成的戊醇不包含或幾乎只包含少量（基於戊醇，少於 0.5 重量%）3-甲基丁醇。若希望 C₅ 醇包含較高比例 3-甲基丁醇，則可能使用例如經由甲基第三丁醚或第三丁醇之分裂獲得之純異丁烯，或直接使用萃餘物 I 或 C₄ 餾份。

由於分離起始混合物的成本通常非常高，故不分離存在待作為起始混合物之工業混合物中的烯烴而是直接使用此等混合物較為有利。

本發明方法特佳係使用經由包括下列步驟之方法獲得的醇：

- a) 氫甲醯化 C₄ 烯烴以產生 C₅ 醛，以及
- b) 氫化步驟 a) 中獲得之醛以產生相應之醇。此處之步驟 a) 與 b) 亦可在反應器中同時進行。

步驟 a)（氫甲醯化）及/或 b)（氫化）之後，較有

利情況係分離該方法此等階段中所獲得的產物混合物，以產生個別異構物。此分離作用可以加熱進行，例如特別是經由蒸餾進行。

本方法之步驟 a)

起始混合物中所有烯烴的氫甲醢化可以單一階段進行。特別是供氫甲醢化反應之起始混合物中只存在一種烯烴化合物時，此種作法特別有利。例如，可在下述作為第一階段的條件之下，使用其中所述之觸媒，於單一階段中氫甲醢化唯一存在的烯烴係 1-丁烯或異丁烯之起始混合物。例如，可在下述作為第二階段的條件之下，使用其中所述之觸媒，於單一階段中氫甲醢化唯一存在的烯烴係 2-丁烯之起始混合物。

不過，由於起始混合物經常並非異構性純烯烴，而大部分是上述 C₄ 烴之工業混合物，故本發明方法之步驟 a) 使用包含異丁烯及 / 或 1-丁烯與 2-丁烯之烯烴混合物。

然後，存在起始混合物中之烯烴的氫甲醢化作用可以單一階段進行。為此，使用可氫甲醢化具有不同雙鍵位置及 / 或不同支鏈數之烯烴的觸媒為佳。不過，適用於本目的的觸媒大部分只對於最終氫甲醢化作用所形成產物（醛、醇、甲酸酯）提供低度選擇性，及 / 或顯示對於工業方法而言過低之反應速率。

若希望獲得自氫甲醢化產物支化程度最小的起始醇，特別是戊醇或戊醇混合物，較佳係以此種方式進行氫甲醢

化反應，以便獲得經由最終氫甲醯化所製得之高比例產物，此係因為只有最終氫甲醯化產物的支化度與其起始烯烴相同，而非最終氫甲醯化情況中所製得的產物支化度提高1，且在許多實例中，其會導致由此產物製備之下游產物的性能特徵受損。

存在工業混合物中之烯烴的反應性與氫甲醯化期間其反應性相當不同。具有末端雙鍵之烯烴的反應性通常高於具有內部雙鍵之烯烴，而且線性烯烴的反應性通常高於支鏈烯烴。特別適用於C₄烯烴情況的法則係1-丁烯比異丁烯更具反應性，而異丁烯比兩種2-丁烯（順式及反式）更具反應性。可使用此種不同反應性獲得高比例經由最終氫甲醯化所製得之產物，即希望自1-丁烯主要製造戊醛而非2-甲基丁醛、自異丁烯製造3-甲基丁醛而非2,2-二甲基丙醛，以及自兩種2-丁烯製造的戊醛（正戊醛）最大化，同時只產生少量2-甲基丁醛。

由於仍然沒有同時或以令人滿意速率引發作用的觸媒，不只1-丁烯反應，異丁烯與2-丁烯亦反應，產生經由最終氫甲醯化之產物，該氫甲醯化較佳係在至少兩個階段進行，兩種起始混合物不只包含異丁烯，及/或1-丁烯，亦包含2-丁烯時尤應如此。若本發明方法係以兩階段進行，較佳係異丁烯及/或1-丁烯係在一階段氫甲醯化，而2-丁烯係在另一階段氫甲醯化。

在第一階段中，氫甲醯化反應較佳係在只有 α -烯烴（1-丁烯、異丁烯）但無2-丁烯被反應之條件下，使用適

當觸媒進行，以提供相應醛。此等條件較佳經過選擇以便以最大選擇性將 1-丁烯轉化成戊醛，並以最大選擇性將異丁烯轉化成 3-甲基丁醛。可使用之觸媒的實例係含有銻與含有三有機磷化合物（特別是磷）作為配位基之化合物。反應可以均相（類似 EP 0 562 451 所述之 UCC 法）或非均相（類似 DE 26 27 354 與 EP 0 562 451 所述之 Rhone-Poulenc-Ruhrchemie 法）進行。由於較容易分離觸媒之故，該方法步驟 a) 的第一階段較佳係以第二種方法進行。該方法步驟 a) 之第一階段的反應溫度係自 70 至 150°C 為佳，較佳溫度係 100 至 130°C。處理壓力係自 2 至 20 MPa 為佳，較佳壓力自 3 至 6 MPa。

1-烯烴之氫甲醯化可視情況使用高表面速度，於起始材料、產物與合成氣體分散於連續觸媒相中之雜相系統中進行。此種方法係以實例方式描述於 DE 199 25 384 A1 與 DE 199 57 528 A1，該案係以提及的方式併入本文中。

該方法步驟 a) 第一階段中之 1-烯烴的氫甲醯化作用可以一階段或兩階段進行。在兩階段氫甲醯化實例中，1-丁烯主要在第一反應器中反應，異丁烯主要在第二反應器中反應。兩個反應器可使用相同觸媒或不同觸媒。若使用相同觸媒，則觸媒可一起發揮作用。

在本方法步驟 a) 第一階段中之進行上述 1-丁烯與異丁烯部分氫甲醯化作用之後，留在起始烴混合物中之材料包含 2-丁烯（若存在 2-丁烯的話）與異丁烯（若情況適當的話），以及至多微量 1-丁烯。當此混合物停滯時，可使

用其他觸媒系統使之氫甲醯化，或分離成兩種餾份之後，其中之一包含異丁烯而另一者包含兩種 2-丁烯。較佳係分離該混合物，而且包含異丁烯之餾份與包含 2-丁烯之餾份係獨立氫甲醯化為佳。

可以高選擇性氫甲醯化異丁烯或包含異丁烯之餾份以產生 3-甲基丁醛。適用於本目的之觸媒係含有單牙或多牙亞磷酸鹽配位基之銻錯合物。適用單牙亞磷酸鹽配位基之實例係亞磷酸三烷酯，其烷基之鄰位具有相對亞磷酸根氧而言的巨型基團以及在間位或對位之取代基二者，其實例係三（2,4-二-第三丁基苯基）亞磷酸酯。例如，專利說明書 US 4,668,651、US 4,769,498 與 WO 85/03702（此等專利係以提及的方式併入本文中，且其揭示內容是本說明的主題）描述使用由銻與雙亞磷酸酯組成之觸媒系統氫甲醯化異丁烯。

視情況需要，所移除之異丁烯餾份可完全或部分送回上游第一氫甲醯化階段。此處特別有利的是自異丁烯移除飽和烴，而且此移除作用可以例如加熱進行。移除飽和烴之後，特別有利的是將所有該異丁烯送回上游氫甲醯化階段。

2-丁烯以及包含 2-丁烯之餾份個別的氫甲醯化可借助於各種習知觸媒進行，可使用之產物係由 2-甲基丁醛與戊醛組成的混合物。大部分情況下，2-甲基丁醛為主要產物。於 EP 0 646 563 中，描述使用未經改質鈷觸媒作為 2-丁烯之氫甲醯化作用觸媒，而於 EP 0 562 451 中描述使用未

經改質銻。此外，可使用與異丁烯之氫甲醯化相同的觸媒系統進行 2-丁烯之氫甲醯化，換言之，由銻與單牙亞磷酸三烷酯組成之錯合物。使用由銻與巨型芳族雙亞磷酸酯組成的觸媒可獲得對於戊醛之高度選擇性，此係以實例方式描述於 EP 0 213 639、EP 0 214 622 或 US 5,763,680。不過對工業方法而言，其反應速率較低。特佳之雙亞磷酸酯配位基係 US 5,763,680 中之稱為配位基 D 的配位基。

如上述，存在起始材料中之烯烴可分別或一起氫甲醯化。若最終產物的線性並不重要，則較有利情況係一起氫甲醯化此等烯烴。反之，若希望最終產物的支化最小化，則較佳係以至少兩階段進行氫甲醯化作用。在 C₄ 烯烴混合物情況下，後一種情況蘊含 1-丁烯，而且若適當異丁烯係於第一反應器中反應，剩餘的烯烴則在下游反應器中視情況反應。

可使用習知方法移除氫甲醯化混合物中之觸媒。例如，銻觸媒均勻存在反應混合物中之方法情況下，可藉由蒸餾作用移除觸媒。於雜相（兩種液相）反應情況中，可使用例如相分離移除觸媒（B. Cornils、W. A. Herrmann 編，Applied Homogeneous Catalysis with Organic Compounds，第 1 卷第 80 頁，VCH-Verlag, 1996）

本方法之步驟 b)

移除觸媒之後，氫甲醯化混合物可直接用於氫化反應，或可藉由蒸餾或其他分離方法事先分成二或更多餾份。

特別是，較有利係以提供實質上包含醛之一或更多餾份的方式處理氫甲醯化混合物。

根據本發明氫化移除觸媒後之氫甲醯化混合物或經由分離方法（例如蒸餾）自此等混合物移除之醛或包含醛的餾份。此處，可分別或一起氫化該氫甲醯化混合物。氫化作用自醛產生相應之飽和醇。其實例係丁醇、正戊醇、2-甲基丁醇與3-甲基丁醇。

該氫化反應可使用例如鎳觸媒、銅觸媒、銅/鎳觸媒、銅/鉻觸媒、銅/鉻/鎳觸媒、鋅/鉻觸媒或鎳/鉬觸媒。觸媒可為不受載或於氫化作用中具有活性之物質，其前驅體可分別塗敷於載體，例如二氧化矽或二氧化鋁。本方法步驟b)中所使用以及可在其上氫化氫甲醯化混合物的較佳觸媒各於載體材料上包含0.3至15重量%銅與鎳，以及0.05至3.5重量%鉻作為活化劑，並視情況包含0.01至1.6重量%，較佳係0.02至1.2重量%之鹼金屬組份，該載體材料為氧化鋁與二氧化矽為佳。所述之數量係以減少前之觸媒為基準。鹼金屬組份為選擇性組份。此等觸媒以具有低流動阻力形式（例如，呈顆粒、丸粒或模製物，諸如錠狀、圓柱體、條狀擠出物或環狀形式）使用較有利。使用前，較佳係例如經由在氫氣流中加熱使之活化為佳。

氫化反應可為氣相或液相氫化反應。氫化反應於總壓力自0.5至50 MPa，較佳係1.5至10 MPa下進行為佳。氣相氫化反應亦可在較低壓力下進行，然後存在的氣體體積變得相當大。若使用複數個氫化反應器，則個別反應器

的總壓力可為上述壓力範圍內之相同或不同壓力。液相或氣相氫化反應的反應溫度通常自 120 至 220℃，特別是 140 至 180℃。此種氫化反應係以實例方式描述於專利申請案 DE 198 42 369 與 DE 198 42 370，其係以提及的方式併入本文中。

氫化反應較佳係於存在水之下進行。所需的水可存在反應器進料中。不過，亦可能在適當點將水進料至氫化設備。於氣相氫化情況中，水係以蒸汽形式導入較有利。較佳氫化方法係添加水之液相氫化，此種氫化作用係以實例方式描述於 DE 100 62 448。氫化反應特佳係以 0.05 至 10 重量%，特別是 0.5 至 5 重量%，更佳係 1 至 2.5 重量%之水含量進行。此處的水含量係在氫化反應所排出的材料中測得。

由氫化反應獲得之混合物可直接用以與檸檬酸或檸檬酸衍生物反應，或者可藉由蒸餾作用或其他分離方法分離，以產生二或更多種餾份。特別是，以產生一或更多種具有相同碳原子數之餾份的方式處理該氫甲醯化混合物較有利。蒸餾處理以實質上分離成個別成份的方式進行為佳。

若希望以線性醇作為起始醇而製備檸檬酸酯，可由支鏈戊醇分離出線性正戊醇。

本方法之步驟 c)：檸檬酸或檸檬酸衍生物與 C₅ 醇反應產生檸檬酸三戊酯

用以產生相應檸檬酸三戊酯之 C₅ 醇反應可經由與檸

檸檬酸反應進行，可使用之檸檬酸實例呈單水合物或無水形式（無水物），或經由與檸檬酸之衍生物（特別是檸檬酸酯）反應進行。較佳係使用步驟 b）製得之醇酯化檸檬酸或轉酯化檸檬酸酯。

舉例來說，本發明檸檬酸酯可使用相應的醇經由酯化檸檬酸酯而製得，可使用之檸檬酸實例呈單水合物或無水形式（無水物）。個別用以形成該酯的醇與醇混合物可同時作為共沸添加劑（entrainer）以去除反應期間產生的水，而且較佳係使用過量，所使用之較佳過量係形成酯所需之莫耳含量的 5 至 50%，特別是 10 至 40%，特佳係 15 至 35%。

酯化反應較佳係於存在酯化觸媒下進行。可使用之酯化觸媒原則上為酸，諸如硫酸、磺酸，例如甲磺酸或對甲苯磺酸、無機酸或金屬或其化合物。其適用實例為錫、鈦、鋯，可以細碎金屬形式使用，或較佳係以其鹽或氧化物形式使用，或以可溶性有機化合物形式作用。不過，與質子酸為底質之觸媒相較，金屬觸媒係高溫觸媒，在達到高於 180℃ 之溫度前，經常無法達到其完全活性。較佳係使用硫酸或有機磺酸，特佳係使用甲磺酸。

觸媒濃度可作為觸媒性質而大幅變化。對質子酸而言，0.05 至 2 重量%較有利，較佳係 0.1 至 1 重量%，特佳係 0.15 至 0.5 重量%。雖然更高濃度會提高反應速率，但其亦可能例如經由刪除水而導致形成的副產物水準提高。

如前述公告中所提及，檸檬酸與其烷酯分別在高溫（

>153℃) 下具有刪除水而形成烏頭酸與其酯(烏頭酸酯)的傾向。因此,上述方法通常係在低於 150℃之溫度操作。因此,亦只有少數使用金屬為底質酸(諸如鄰鈦酸四丁酯)作為觸媒之實例。

在低於 150℃之溫度下,可能例如使用上述質子酸進行操作,但檸檬酸單水合物與例如正丁醇的酯化反應時間經常在 10 小時以上(WO 03/008369)

令人驚異的是,目前已發現藉由質子酸催化作用,在 155 至 165℃之下,檸檬酸(較佳係無水檸檬酸,特佳係檸檬酸單水合物)與本方法步驟 b) 所製備之戊醇或戊醇混合物的酯化作用在短至 8 小時之後幾乎定量進行,其中該等質子酸之特佳者係甲磺酸,且於慣用處理之後所形成的產物純度水準與先前技術相當,特別是與 WO 03/008369 所述純度水準相當。

進行起始材料酯化作用的理想溫度通常視反應進展與觸媒濃度以及觸媒種類而定。各情況之理想溫度可經由簡單預備實驗而迅速決定。使用較高溫度可提高反應速率,但會造成副反應,例如刪除醇中的水分或形成有色副產物。

本發明檸檬酸戊酯實例中,反應溫度較佳係 120 至 180℃,更佳係 130 至 170℃,特佳係 155 至 165℃。

希望的反應溫度或希望的溫度範圍可經由適當調整反應容器中的壓力而設定。根據本發明目的之酯化反應較佳係在 0.1 MPa 至 1 hPa 壓力下進行。

爲了移除反應的水分，較佳係藉由蒸餾作用以混合物形式一例如呈與醇之共沸混合物形式一移除反應混合物中的水分。待送回反應之液體數量可一部分或全部由經處理餾出物所獲得之醇組成。亦可能在稍後界線處進行此處理，並以新鮮醇（即，進料容器中提供的醇）取代全部或部分已移除之液體量。較佳情況係自反應混合物移除的液體量係由醇取代。

可藉由本身已習知之方法處理粗製酯混合物，該粗製酯混合物不僅包含酯，亦包含醇、觸媒或其下游產物，以及若情況適當還包含副產物。此處的處理較佳係包括下列步驟：移除超過醇，以及若情況適當，移除低沸點物質、以水或含水鹽溶液清洗該粗製產物，中和未反應酸，選擇性蒸汽蒸餾，將觸媒轉化成可迅速過濾殘留物、去除固體，若情況適當則加以乾燥。此等步驟順序可視所使用處理方法功能加以改變。

若情況適當，於中和該批次之後，可視情況需要，藉由蒸餾作用自反應混合物分離所需之酯。此作法在室溫爲固態的產物實例中特別有利。

本發明方法其他具體實例中，可以選自異構性純戊醇或適當戊醇異構混合物之起始醇轉酯化檸檬酸酯，製得本發明檸檬酸三戊酯。所使用之起始材料包含檸檬酸酯，其與酯基之 O 原子鍵合的烷基具有 1 至 3 個碳原子爲佳。此基團可爲脂族、直鏈或支鏈、脂環或芳族基團。此烷基之一或更多個亞甲基可被氧取代。起始酯之底質醇的沸點低

於起始醇之沸點為佳。較佳起始材料係檸檬酸三乙酯，其係以工業方式製得，因此可大量取得。

轉酯化反應較佳係以 100 至 220℃ 之溫度進行。所選用溫度最佳係高到足以在規定壓力（較佳係高壓）下藉由蒸餾作用自反應混合物去除起始酯中所產生的醇。

轉酯化混合物的處理可以上述酯化混合物相同方式進行。

本方法之步驟 d)：選擇性羧化檸檬酸或檸檬酸酯之 OH 基

若本發明方法中希望製備基團 R^4 不是 H 之酯類，可在檸檬酸或檸檬酸衍生物與醇反應之前或反應之後（較佳係反應之後），以其他羧酸或酐與該 OH 基進行反應。所進行反應可為簡單酯化反應。此酯化反應較佳係使用諸如醋酸、丙酸或丁酸等烷酸進行為佳，特佳情況係使用醋酸酐進行。例如，可如 DE-B 10 99 523 所述進行檸檬酸酯之乙醯化方法。乙醯化作用較佳包括以過量醋酸酐乙醯化、移除過量醋酸酐，以及若情況適當則藉由蒸餾移除形成之醋酸、以鹼（例如碳酸鈉溶液、氫氧化鈉溶液或氫氧化鉀溶液、石灰乳等）中和、清洗、乾燥、脫色（例如以漂白土、臭氧或過氧化氫進行）以及過濾等步驟。至於本方法功能與順序，此處提出的某些步驟僅視情況進行。

檸檬酸或檸檬酸酯之 OH 基的羧化作用（較佳係乙醯化作用）係於經由蒸餾作用移除過量醇之後進行為佳，蒸

汽處理所製備之檸檬酸酯。視情況需要，可於乙醯化反應之前進行額外純化步驟，但不必進行此等步驟為佳。

在乙醯化反應情況中，於 90 至 120℃，較佳係 100 至 115℃ 溫度下，經由添加 10 至 80% 莫耳過量，較佳係 20 至 50% 之醋酸（或更佳為醋酸酐）進行為佳。添加羧化劑同時或之後，較佳係添加質子酸作為觸媒，並於該溫度下攪拌此混合物特定時間，較佳係 30 分鐘至 2 小時，特別是 1 小時。此處可使用各式各樣酸類作為觸媒。使用硫酸或甲磺酸作為觸媒為佳。然後移除過量酸或酐，並可照慣例處理產物（中和、若情況需要則清洗之、蒸汽蒸餾、乾燥、過濾）。

本發明檸檬酸酯可作為增塑劑，特別是塑膠組成物、黏著劑組成物、密封組成物、塗覆物、塗料、塑性溶膠、合成皮革、地毯、底部保護、經塗覆紡織品、壁紙或墨水中之增塑劑。本發明增塑劑較佳係用於型材、墊片、食品或飲料包裝、箔、玩具、醫療項目、屋頂蓋片、合成皮革、地毯、底部保護、經塗覆紡織品、壁紙、電纜與電線覆層，特佳係用於食品或飲料包裝、玩具、醫療項目、壁紙與地毯。

本發明檸檬酸酯之用途特別產生包含檸檬酸酯之本發明組成物。

此等組成物可單獨包含本發明檸檬酸酯，或呈與其他增塑劑之混合物。若本發明組成物包含與其他增塑劑之混合物的本發明檸檬酸酯，此等其他增塑劑較佳係選自苯二

甲酸二烷酯，其烷鏈較佳具有 4 至 13 個碳原子；苯偏三酸之三烷酯，其側鏈較佳具有 6 至 10 個碳原子；己二酸之二烷酯，較佳係對苯二甲酸之二烷酯，各情況下該側鏈具有 4 至 10 個碳原子為佳；1,2-環己二酸之烷酯、1,3-環己二酸之烷酯與 1,4-環己二酸之烷酯，較佳係 1,2-環己二酸之烷酯，各情況中烷基=側鏈具有 7 至 10 個碳原子之烷基；乙二醇之二苯甲酸酯；酚之烷基磺酸酯，較佳係具有含 8 至 22 個碳原子之烷基；聚合增塑劑；甘油酯，特佳者係具有自由或經羧化 OH 基而且具有 4 或 6 至 10 個碳原子之烷基的檸檬酸之三烷酯，以及烷鏈具有 7 至 13 個碳原子之苯甲酸烷酯。所有情況中，烷基可為線性或支鏈，而且可相同或不同。該組成物特佳係不僅包含檸檬酸酯，特別是亦包含苯甲酸之烷酯，其中烷基=具有 7 至 13 個碳原子之烷基，較佳係苯甲酸異壬酯、苯甲酸壬酯、苯甲酸異癸酯或苯甲酸癸酯。本發明檸檬酸酯在與其他增塑劑之混合物中的比例較佳自 15 至 90%，特佳自 20 至 80%，尤佳係自 30 至 70%，其中該比例係以所存在全部增塑劑重量為 100%計。

上述由檸檬酸酯與其他增塑劑組成的組成物可作為塑膠組成物、黏著劑、塗覆物、塗料、密封組成物、塑性溶膠或墨水中之增塑劑。由本發明增塑劑組成物製得之塑膠產物實例可為：型材、墊片、食品或飲料包裝、箔、玩具、醫療項目、屋頂蓋片、合成皮革、地毯、底部保護、經塗覆紡織品、壁紙、電纜與電線覆層。其中，提出之較佳

產物係食品或飲料包裝、玩具、醫療項目、壁紙與地毯。

包含檸檬酸酯之本發明組成物可包括選自聚氯乙烯（PVC）、聚偏二氯乙烯（PVDC）、聚丙烯酸酯，特別是聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚甲基丙烯酸烷酯（PAMA）、氟聚合物，特別是聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、聚醋酸乙烯酯（PVAc）、聚乙烯醇（PVA）、聚乙烯縮醛，特別是聚乙烯丁醛（PVB）、聚苯乙烯聚合物，特別是聚苯乙烯（PS）、膨脹性聚苯乙烯（EPS）、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯（ASA）、苯乙烯-丙烯腈（SAN）、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）、苯乙烯-順式丁烯二酸酐聚合物（SMA）、苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物、聚烯烴，特別是聚乙烯（PE）或聚丙烯（PP）、熱塑性聚烯烴（TPO）、聚乙烯-醋酸乙烯酯（EVA）、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸乙二酯（PET）、聚對苯二甲酸丁二酯（PBT）、聚縮醛（POM）、聚醯胺（PA）、聚乙二醇（PEG）、聚胺甲酸酯（PU）、熱塑性聚胺甲酸酯（TPU）、多硫化物（PSu）、生物聚合物，特別是多乳酸（PLA）、多羥基丁酸（PHB）、多羥基戊酸（PHV）、聚酯、澱粉、纖維素與纖維素衍生物，特別是硝基纖維素（NC）、乙基纖維素（EC）、醋酸纖維素（CA）、醋酸/丁酸纖維素（CAB）、橡膠或矽氧烷，以及上述聚合物之混合物或共聚物或其單體單元之聚合物。本發明組成物較佳包含PVC或以乙烯、丙烯、丁二烯、醋酸乙烯酯、丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸

酯、具有與酯基之氧原子鍵合之支鏈或非支鏈醇的烷基（其具有 1 至 10 個碳原子）之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、苯乙烯、丙烯腈或環烯烴為底質之均聚物或共聚物。

較佳地存在本發明組成物中之 PVC 等級包含懸浮液 PVC、整塊 PVC、微懸浮液 PVC 或乳液 PVC。基於 100 重量份聚合物，本發明組成物較佳包含 5 至 200 重量份增塑劑，較佳係 10 至 150 重量份增塑劑。

本發明組成物不僅可包含上述成份，亦可包含其他成份，其特別實例係其他增塑劑、填料、顏料、安定劑、共安定劑，諸如環氧化大豆油、潤滑劑、發泡劑、反衝劑、抗氧化劑或殺菌劑。

包含上述聚合物之組成物可作為塑膠組成物、黏著劑、密封組成物、塗覆物、塗料、塑性溶膠、合成皮革、地毯、底部保護、紡織品塗覆物或壁紙或墨水，或用於其製造。上述組成物特別是型材、墊片、食品或飲料包裝、箔、玩具、醫療項目、屋頂蓋片、合成皮革、地毯、底部保護、經塗覆紡織品、壁紙、電纜與電線覆層。此等組成物較佳係食品或飲料包裝、玩具、醫療項目、壁紙與地毯。

圖 1 提出本發明進一步說明，但不希望本發明受限於圖示實例所示之具體實例類型。

希望下列實例係用以說明本發明而非限制本說明與專利主張權項顯而易見之申請案廣度。

【實施方式】

實 施 例

實施例 1 與 2 所述之檸檬酸酯合成方法係自市售戊醇（FLUKA）—即，正戊醇（GC 純度 >99 重量 %）、2-甲基丁醇（>98 重量 %）與 3-甲基丁醇（>98.5 重量 %）開始進行。表 1 所示之醇或醇混合物係用以製備各種酯。

表 1：實施例 1 與 2 所使用之醇或醇混合物。%數據係重量 %。

正戊醇	2-甲基丁醇	3-甲基丁醇	相應之酯	編號
100%	0%	0%	檸檬酸三正戊酯	1A
100%	0%	0%	檸檬酸乙醯基三正戊酯	2A
0%	0%	100%	檸檬酸乙醯基三（3-甲基丁酯）	2B
90%	10%	0%	檸檬酸乙醯基三戊酯	2C

由於本文涉及異構化合物並且不需要適應化學計量所需之數量，為求簡化起見，下文使用通稱戊醇。

實 施 例 1：製備檸檬酸三戊酯

使用表 1 所示之 210 g（1 莫耳）檸檬酸單水合物（Riedel de Haen，純度 > 99.5 重量 %）與最初 300 g 之共 352 g 戊醇或戊醇混合物（4 莫耳）作為 2 公升多頸燒瓶之初始進料，該多頸燒瓶具有攪拌、水分離器、滴液漏斗、內部溫度計與浸管。先經由浸管導入氮氣 30 分鐘以進行沖洗，然後緩慢加熱該系統。於約 115℃ 開始，開始自酸產生結晶水，並經由水分離器去除之。當溫度達到 145℃ 時，經由滴液漏斗添加（於氮氣下）0.63 g 溶解於剩餘

之 52 g 戊醇或戊醇混合物中的甲磺酸。當反應溫度達到 160℃ 時，經由連續降壓設定持續送回戊醇/水混合物。於約 8 小時之後，酸數 < 1 mg KOH/g (DIN EN ISO 2114)，且酯化反應結束。

然後藉由蒸餾橋取代將該水分離器—仍處於氮氣下，並在緩慢提高真空度情況下以 160℃ 之蒸餾作用移除過量醇。

爲了進行處理，將混合物冷卻至 100℃。然後於反應混合物中添加 200ml 之 5 重量%濃度氯化鈉溶液，並在 80℃ 攪拌該混合物 15 分鐘。然後移除水相，再次以等量氯化鈉溶液清洗該混合物，並再次分離此等相。於第二次清洗製程之後，根據 DIN EN ISO 2114 測定酸數，並在 80℃ 下使用化學計量數量九倍之 5 重量%濃度氫氧化鈉溶液攪拌中和 30 分鐘。然後排出水相，並再次使用 5 重量%濃度之氯化鈉溶液如上述清洗兩次。

相分離之後，將粗製酯混合物再次加熱至 160℃，並在真空中於此溫度下，經由浸管緩慢逐滴添加粗製酯預期數量之 8 重量%的去離子水。此處應留意溫度不可高於 160℃。然後以氮填充該系統，添加 2 重量%粉末狀活性炭，並於恢復真空（擴大到 5 hPa）下將此系統冷卻至 80℃，然後過濾產物。

純度：99 面積%（經由氣相層析術測定）

實施例 2：製備檸檬酸乙醯基三戊酯

使用表 1 示所示之 210 g (1 莫耳) 檸檬酸單水合物 (Riedel de Haen) 與最初 300 g 之共 352 g 戊醇或戊醇混合物 (4 莫耳) 作為 2 公升多頸燒瓶之初始進料，該多頸燒瓶具有攪拌、水分離器、滴液漏斗、內部溫度計與浸管。先經由浸管導入氮氣 30 分鐘以進行沖洗，然後緩慢加熱該系統。於約 115°C 開始，開始自酸產生結晶水，並經由水分離器去除之。當溫度達到 145°C 時，經由滴液漏斗添加 (於氮氣下) 0.63 g 溶解於剩餘之 52 g 戊醇或戊醇混合物中的甲磺酸。當反應溫度達到 160°C 時，經由連續降壓設定持續送回戊醇/水混合物。於約 8 小時之後，酸數 < 1 mg KOH/g (DIN EN ISO 2114)，且酯化反應結束。

然後藉由蒸餾橋取代將該水分離器—仍處於氮氣下，並在緩慢提高真空度情況下以 160°C 之蒸餾作用移除過量醇。

然後在氮氣下藉由蒸餾橋取代水分離器，並再次抽空該設備。經由滴液漏斗與浸管逐滴添加粗製酯預期數量之 8 重量%的去離子水。所有水添加之後，於真空 (<5 毫巴) 中將此系統冷卻至 110°C。

至於乙醯化作用，使用 1.25 倍之醋酸酐莫耳數量。使用理論數量之粗製酯以供計算。

至於添加醋酸酐，以氮氣填充該設備，並以氮氣沖洗 5 分鐘。經由滴液漏斗緩慢添加醋酸酐。然後在 100°C 至 110°C 下緩慢添加 0.5 g 之甲磺酸，並再持續攪拌一小時。然後在經小心調整之真空下以 130°C 或更低溫度進行蒸餾

作用去除醋酸與過量醋酸酐。

爲了進行處理，將混合物冷卻至 100℃。然後於反應混合物中添加 200ml 之 5 重量%濃度氯化鈉溶液，並在 80℃ 攪拌該混合物 15 分鐘。然後移除水相，再次以等量氯化鈉溶液清洗該混合物，並再次分離此等相。於第二次清洗製程之後，根據 DIN EN ISO 2114 測定酸數，並在 80℃ 下使用化學計量數量九倍之 5 重量%濃度氫氧化鈉溶液攪拌中和 30 分鐘。然後排出水相，並再次使用 5 重量%濃度之氯化鈉溶液如上述清洗兩次。

相分離之後，將粗製酯混合物再次加熱至 160℃，並在真空中於此溫度下，經由浸管緩慢逐滴添加粗製酯預期數量之 8 重量%的去離子水。此處應留意溫度不可高於 160℃。然後以氮填充該系統，添加 2 重量%粉末狀活性炭，並於恢復真空（擴大到 5 hPa）下將此系統冷卻至 80℃，並在此溫度以攪拌該材料與 2 重量%過氧化氫，然後於 120℃ 乾燥，然後再次冷卻並過濾。

實施例 3：製備塑性溶膠

各種塑性溶膠所使用之組份起始重量示於下表 2。

表 2：實施例 3 之混合規格（所有數據均以 phr（=每 100 重量份數 PVC 所使用之重量份數）計）

塑性溶膠混合規格	1	2	3	4	5	6	7
Vestolit B 7021（Vestolit GmbH）	100	100	100	100	100	100	100
Vestinol 9（得自 OXENO 之 DINP）	50						
DEHP(OXENO Olefinchemie GmbH)		50					
檸檬酸乙醯基三正丁酯 (Jungbunzlauer)			50				
檸檬酸三正戊酯（根據本發明，1A）				50			
檸檬酸乙醯基三正戊酯（根據本發明，2A）					50		
檸檬酸乙醯基三（3-甲基丁酯）（根據本發明，2B）						50	
檸檬酸乙醯基三戊酯（根據本發明，2C）							50
環氧化大豆油(Drapex 39, Crompton)	3	3	3	3	3	3	3
Mark CZ 140（Crompton）	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

於添加之前將增塑劑溫度恢復成 25℃。首先，將液態成份稱重放入 PE 燒杯中，然後稱重加入粉狀成份。以刮勺手動混合，直到所有粉末均濕潤為止。然後將混合燒杯夾於溶解混合器之夾箱裝備中。將攪拌器浸入混合物之前，先將旋轉速率設為每分鐘 1800 轉。開始攪拌器之後，持續攪拌直到溫度感測器之數位顯示器上的溫度達到 30.0℃ 為止。此舉確保以設定之能量輸入令塑性溶膠均質化。然後立刻將塑性溶膠溫度恢復 25℃。

實施例 4：測量黏度與貯存安定性

如下述，根據 DIN 53 019 之方法，使用 Physica DSR

4000 流變儀 (Paar-Physica) 測量實施例 3 製備之塑性溶膠的溫度，該 Physica DSR 4000 流變儀係由相關 US 200 軟體控制。

於貯存容器中再次再次以刮勻攪拌該塑性溶膠，並於 Z3 測試系統 (DIN 25 mm) 根據操作指示進行測試。於 25℃ 下利用上述軟體自動進行測試。應用下列條件：

- 以 100 s^{-1} 預剪 60 秒，但不讀取任何測試數值
- 自 200 s^{-1} 開始之向下梯度向下延伸至 0.1 s^{-1} ，分成 30 級之對數級數，各實例中測量點持續時間為 5 秒。

測試之後，藉由軟體自動處理測試數據。黏度示為剪切速率的函數。測試係於 2 小時、4 小時、24 小時與 28 天之後進行。於此等界線之間，將糊漿貯存於 25℃。

下表 3 顯示以 100 s^{-1} 剪切速率為例之清單，各實例中於所述貯存時間之後獲得對應黏度值。

表 3：剪 切 速 率 100 s^{-1} （黏 度 以 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 表 示）

塑性溶 膠混合 規格	所使用增塑劑	2 小時	4 小時	24 小時	28 天	自 2 小時至 28 天後黏度 提高之%
1	DINP (Vestinol 9)	3.59	3.68	6.51	8.22	129
2	DEHP	4.04	4.13	7.44	11.2	177
3	檸檬酸乙醯基三正丁酯 (Jungbunzlauer)	2.84	2.87	5.67	8.58	202
4	檸檬酸三正戊酯（根據本發 明，1A）	2.49	2.69	5.24	11.3	354
5	檸檬酸乙醯基三正戊酯（根 據本發明，2A）	2.63	2.70	4.80	6.63	152
6	檸檬酸乙醯基三（3-甲基丁 酯）（根據本發明，2B）	4.47	4.47	7.96	9.72	117
7	檸檬酸乙醯基三戊酯（根據 本發明，2C）	2.81	2.83	4.93	6.81	142

實施例 5：製備蕭氏硬度測試用之鑄塑物

蕭氏 A 硬度係試樣柔軟之測量標準。於測試特定期間標準化針刺入試樣的可能性愈高，則測試數值愈低。對相同數量增塑劑而言，最高效率增塑劑提供最低蕭氏硬度數值。反之，在極有效率增塑劑實例中，可能於混合規格中節省特定比例增塑劑，而在許多情況下此意謂著降低處理者之成本。

爲了測定蕭氏硬度數值，將根據實施例 3 製備之塑性溶膠倒入直徑 50 mm 之圓形鑄塑模中。然後，在空氣循環之乾燥櫥中，於 200°C 下讓模中之塑性溶膠膠凝 10 分鐘，冷卻之後移除，並於測試之前於溫度及濕度標準條件（ 23°C ；相對濕度 50%）下貯存至少 16 小時。薄片厚度約 8

mm。

測試本身係類似 DIN 53 505 使用得自 Zwick-Roell 之蕭氏 A 測試儀進行，於 3 秒後讀出各實例之測試數值。在各試樣上不同點（非邊緣區）進行不同測量，並註記各實例之平均值。所獲得之測試數值列於表 4。

表 4：

蕭氏 A 硬度測定結果

塑性溶膠試樣	所使用增塑劑	蕭氏 A 硬度
1	Vestinol 9	83
2	DEHP	81
3	檸檬酸乙醯基三正丁酯 (Jungbunzlauer)	79
4	檸檬酸三正戊酯 (根據本發明, 1A)	76
5	檸檬酸乙醯基三正戊酯 (根據本發明, 2A)	79
6	檸檬酸乙醯基三 (3-甲基丁酯) (根據本發明, 2B)	83
7	檸檬酸乙醯基三戊酯 (根據本發明, 2C)	79

實施例 6：測定熱安定性

此測試中，令試樣曝於處理溫度範圍內的高溫下。以發生斑點變色之前的時間作為混合規格的熱安定性測量標準。經由消除氯化氫 (HCl) 並形成多烯片段，無色試樣從黃色與棕色朝黑色變化。

製造箔：

為了製造試樣，先針對各混合規格製造厚度 1 mm 之箔。為此，先將高光澤脫模紙（義大利 Sappi）切成

30*44 cm 大小，然後置於供 Mathis 爐用之 LTSV 塗覆裝備夾架中。然後將夾架置於導架上，將 Mathis 爐（LTF）設為 200℃，厭到此溫度之後預熱夾架 15 秒。然後將刮刀置於夾箔設備中，並經由預備實驗以膠凝結束之後箔厚度為 1 mm（+/- 0.05 mm）之方式調整刮刀間隙。將黏著條覆於紙的前緣以便截取過量糊漿。然後將糊漿塗敷於刮刀前端，並以刮刀在所夾脫模紙上拉拖該導架加以塗佈（速度約 6 m/min）。然後移除刮刀，然後取走具有過量糊漿之黏著劑條。然後放至熔體滾筒，讓夾架送入爐中。膠凝之後（於 200℃ 下 2 分鐘），自該爐取回夾架，並於冷卻之後自脫模紙撕下箔。

製備試樣：

以剪刀將厚度 1 mm 之箔剪成 20 * 20 mm。每種混合規格需要十五個試樣。然後將此等試樣依序置於測試架上。Mathis 熱測試儀之溫度設為 200℃，並以固定速度將測試架送入該爐及取回。以此種方式，應以 1.5 分鐘之間隔自該爐取出各試樣，如此容許以指定時序方式變化試樣之熱照射變化。於 23 分鐘後自該爐取回所有試樣（包括對照試樣）。

將根據混合規格與在爐中之逗留時間規定之試樣安裝放片上，並固定於卷宗中以供比較。

下表 5 列出熱安定性測試結果。各實例中，陳述變成深黑色前之界線。

表 5：熱安定性測定結果

塑性溶 膠試樣	所使用增塑劑	變黑色前之界線 ，以分鐘計(於爐 中之逗留時間)
1	Vestinol 9	16.5
2	DEHP	16.5
3	檸檬酸乙醯基三正丁酯 (Jungbunzlauer)	16.5
4	檸檬酸三正戊酯 (根據本發明，1A)	12
5	檸檬酸乙醯基三正戊酯 (根據本發明，2A)	16.5
6	檸檬酸乙醯基三 (3-甲基丁酯) (根據本發明，2B)	16.5
7	檸檬酸乙醯基三戊酯 (根據本發明，2C)	15

由表 5 數據可立刻看出，使用具有自由 OH 基之檸檬酸戊酯作為增塑劑的塑性溶膠混合規格的熱安定性最差。

實施例 7：以根據 DIN 53 407 之方法測量箔之揮發性

將實施例 6 各實例中製得厚度約 1 mm 之箔壓出三個直徑 50 mm 之圓盤，先於溫度及濕度標準條件（23℃；相對濕度 50%）下貯存 24 小時，然後稱重。然後，使用根據 DIN 53 407 之方法，於加熱櫥中以 80℃ 加熱各實例之圓盤 24 小時（方法 A，與活性炭接觸，顆粒大小 2.5 mm）。然後，自加熱櫥移出圓盤，於溫度及濕度標準條件下冷卻 24 小時，再次貯存於加熱櫥之前再次稱重其重量。加熱期間 7*24 小時之後結束測試。表 6 列出獲得之測試數值：

表 6：揮發性測量結果

塑性溶膠試樣	所使用增塑劑	1 天	2 天	3 天	4 天	5 天	6 天	7 天
1	Vestinol 9	0.65	0.9	1.26	1.69	2.09	2.24	2.48
2	DEHP	1.28	2.04	2.89	3.88	4.80	5.41	6.11
3	檸檬酸乙醯基三正丁酯(Jungbunzlauer)	3.17	5.29	7.40	9.44	11.20	12.40	13.60
4	檸檬酸三正戊酯（根據本發明，1A）	1.43	2.12	3.02	4.09	5.18	5.70	6.35
5	檸檬酸乙醯基三正戊酯（根據本發明，2A）	1.26	1.82	2.58	3.54	5.31	5.69	6.21
6	檸檬酸乙醯基三（3-甲基丁酯）（根據本發明，2B）	1.75	2.71	4.25	5.50	7.10	7.74	8.54
7	檸檬酸乙醯基三戊酯（根據本發明，2C）	1.15	1.70	2.53	3.51	4.43	4.99	5.56

包含本發明增塑劑檸檬酸三正戊酯（1A）與檸檬酸乙醯基三正戊酯（2A、2C）增塑劑之試樣的揮發性與 DEHP 相當，因此與 ATBC 相較時提供明顯的優點。

實施例 8：測定膠凝表現

於使用剪切應力控制操作之 Bohlin CVO 振盪黏度計（PP20 測量系統）中研究塑性溶膠之膠凝表現。

設定下列參數：

模式：溫度梯度

起始溫度：25℃

結束溫度：180℃

加熱/冷卻速率：2℃/分鐘

測量後之溫度：25℃

振盪頻率：2 Hz

延遲時間：1 秒

等候時間：15 秒

連續振盪：開啓

自動輸入剪切應力：開啓

起始剪切應力：0.3 Pa

希望變形：0.002

間隙寬度 0.5 mm

進行測試：

使用刮勺將無氣泡之待測試塑性溶膠混合規格的液滴塗敷於測試系統下層板上。此處須留意，於測試關閉後，某些塑性溶膠可能均勻地膨脹出測試系統（不超過周圍約 6 mm）。然後塗敷保護層，其亦用於隔絕熱，並開始測試。

將習知為塑性溶膠複合黏度之變數繪成溫度函數。膠凝過程開始時複合黏度忽然急速上升。黏度愈早開始上升，系統的膠凝性愈佳。

圖 1 表示七種塑性溶膠之膠凝曲線。可看出本發明檸檬酸三戊酯提供最佳膠凝性能。雖然經過乙醯化後此膠凝性能會稍微降低，但其仍與 DEHP 相當，而且優於 DINP

。以 2-甲基丁醇取代 10 莫耳 % 比例的正戊醇並無明顯影響。檸檬酸乙醯基三 (3-甲基丁酯) 之膠凝化速度幾乎與 DINP 相同。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示實施例 8 中測試之 7 種塑性溶膠的膠凝曲線。複合黏度繪成溫度函數。塑性溶膠 1 所測得之值係以菱形表示，塑性溶膠 2 所測得之值係以正方形表示，塑性溶膠 3 所測得之值係以三角形表示，塑性溶膠 4 所測得之值係以 x 無表示，塑性溶膠 5 所測得之值係以空心圓形表示，塑性溶膠 6 所測得之值係以實心圓形表示，而塑性溶膠 7 所測得之值係以十字表示。

五、中文發明摘要

發明之名稱：檸檬酸三戊酯及其用途

本發明有關具有視情況經醯化一較佳係經乙醯化一之 OH 基的檸檬酸三戊酯、有關其製備方法，以及有關此等化合物作為塑膠增塑劑的用途。

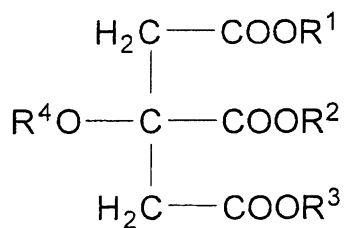
六、英文發明摘要

發明之名稱：Tripentyl citrates and their use

The present invention relates to tripentyl citrate having an optionally acylated, preferably acetylated, OH group, to a process for its preparation and to the use of these compounds as plasticizers for plastics.

十、申請專利範圍

1. 一種式 I 之檸檬酸酯，



I

其特徵係

基團 R^1 、 R^2 與 R^3 各者係碳原子數為 5 之烷基，且基團 R^4 係 H 或羧酸根。

2. 如申請專利範圍第 1 項之檸檬酸酯，其中

烷基 R^1 、 R^2 與 R^3 的最長碳鏈至少有 4 個碳原子且每個烷基的碳原子總數為 5。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之檸檬酸酯，其中

60% 以上烷基 R^1 、 R^2 與 R^3 係正戊基。

4. 如申請專利範圍第 3 項之檸檬酸酯，其中

70 至 99.9% 該烷基為正戊基，且 30 至 0.1% 該烷基係甲基丁基。

5. 如申請專利範圍第 4 項之檸檬酸酯，其中

85 至 98% 該烷基為正戊基，且 15 至 2% 該烷基係甲基丁基。

6. 如申請專利範圍第 4 或 5 項之檸檬酸酯，其中

甲基丁基較佳係 2-甲基丁基。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之檸檬酸酯，其中

至少 40% 該烷基 R^1 、 R^2 與 R^3 係 3-甲基丁基。

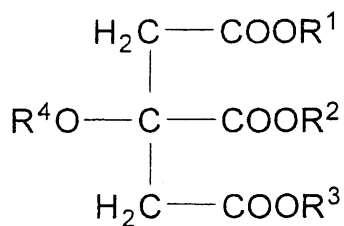
8.如申請專利範圍第 7 項之檸檬酸酯，其中
40 至 100%，特別是 50 至 99%該烷基係 3-甲基丁基

。

9.如申請專利範圍第 1 或 2 項之檸檬酸酯，其中
基團 R^4 係羧酸根。

10.如申請專利範圍第 9 項之檸檬酸酯，其中
基團 R^4 係乙醯基。

11.一種製備式 I 之檸檬酸酯之方法



I

該方法中基團 R^1 、 R^2 與 R^3 各者係碳原子數為 5 之烷基，且基團 R^4 係 H 或羧酸根，

其特徵係

令檸檬酸或檸檬酸衍生物與具有 5 個碳原子之醇反應

。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中
使用經由包括下列步驟之方法獲得的醇：

- a) 氫甲醯化 C_4 烯烴以產生 C_5 醛，以及
- b) 氫化步驟 a) 中獲得之醛以產生相應之醇。

13.如申請專利範圍第 12 項之方法，其中

步驟 a) 使用包含異丁烯及 / 或 1-丁烯與 2-丁烯之烯烴混合物。

14.如申請專利範圍第 12 項之方法，其中

步驟 a) 係以兩階段進行，於一階段中氫甲醯化異丁烯及 / 或 1-丁烯，並於另一階段氫甲醯化 2-丁烯。

15.如申請專利範圍第 12 至 14 項中至少一項之方法，其中

步驟 b) 使用觸媒，該觸媒在各種情況下包含在載體材料上之 0.3 至 15 重量 % 銅與鎳，以及 0.05 至 3.5 重量 % 鉻作為活化劑，並視情況包含 0.01 至 1.6 重量 % 之鹼金屬組份。

16.一種如申請專利範圍第 1 項之檸檬酸酯作為增塑劑之用途。

17.如申請專利範圍第 16 項之用途，其中

該檸檬酸酯係作為塑膠組成物、黏著劑、密封組成物、塗覆物、塗料、塑性溶膠、合成皮革、地毯、底部保護、經塗覆紡織品、壁紙、墨水、型材 (profile)、墊片、食品或飲料包裝、箔、玩具、醫療項目、屋頂蓋片、電纜或電線覆層中之增塑劑。

18.一種包含如申請專利範圍第 1 項之檸檬酸酯的組成物。

19.如申請專利範圍第 18 項之組成物，

其包含該檸檬酸酯與其他增塑劑之混合物，此等其他增塑劑係選自苯二甲酸二烷酯、苯偏三酸之三烷酯、己二酸之二烷酯、對苯二甲酸之二烷酯、1,2-環己二酸之烷酯、1,3-環己二酸之烷酯、1,4-環己二酸之烷酯、乙二醇之

二苯甲酸酯、酚之烷基磺酸酯、聚合增塑劑、甘油酯、具有自由或經羧酸化 OH 基且具有 4 或 6 至 10 個碳原子之烷基的檸檬酸之三烷酯，以及苯甲酸烷酯。

20.如申請專利範圍第 19 項之組成物，其中

檸檬酸酯在此混合物中的比例是自 15 至 90 重量%，其中該比例係以所存在全部增塑劑重量為 100%計。

21.如申請專利範圍第 18 至 20 項中至少一項之組成物，

其包含至少一種苯甲酸之烷酯，其中烷基=具有 7 至 13 個碳原子之烷基。

22.如申請專利範圍第 21 項之組成物，其中

苯甲酸之烷酯係苯甲酸異壬酯、苯甲酸壬酯、苯甲酸異癸酯或苯甲酸癸酯。

23.如申請專利範圍第 18 至 20 項中至少一項之組成物，

其包含選自聚氯乙烯（PVC）、聚偏二氯乙烯（PVDC）、聚丙烯酸酯、氟聚合物、聚醋酸乙烯酯（PVAc）、聚乙烯醇（PVA）、聚乙烯縮醛、聚苯乙烯聚合物、聚烯烴、熱塑性聚烯烴（TPO）、聚乙烯-醋酸乙烯酯（EVA）、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸乙二酯（PET）、聚對苯二甲酸丁二酯（PBT）、聚縮醛（POM）、聚醯胺（PA）、聚乙二醇（PEG）、聚胺甲酸酯（PU）、熱塑性聚胺甲酸酯（TPU）、多硫化物（PSu）、生物聚合物、聚酯、澱粉、纖維素與纖維素衍生物、橡膠、矽氧烷，以及上述聚合

物之混合物或共聚物或其單體單元之聚合物。

24.如申請專利範圍第 23 項之組成物，

其包含 PVC 等級之懸浮液 PVC、整塊 PVC、微懸浮液 PVC 或乳液 PVC。

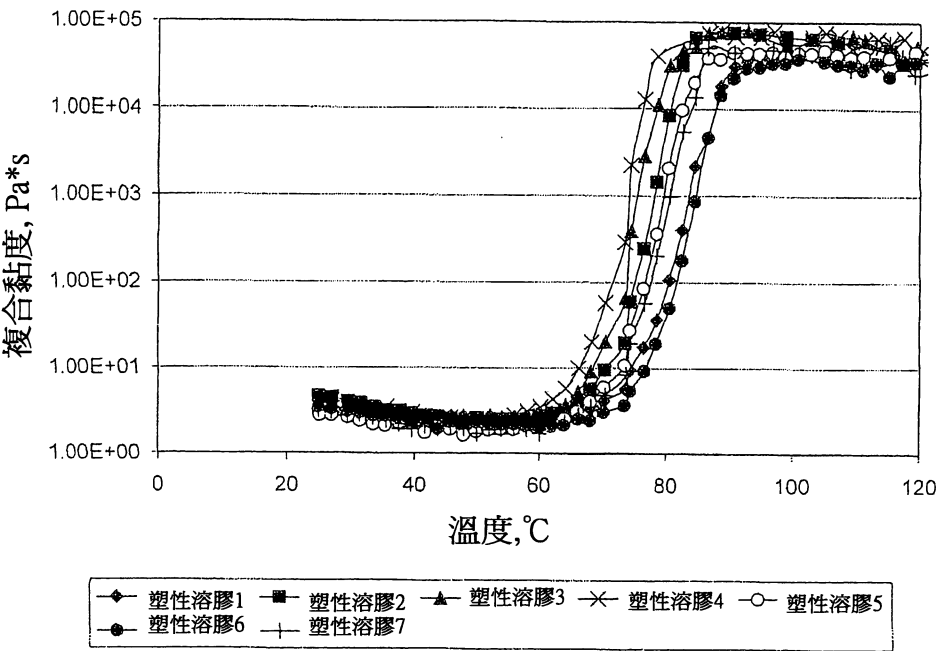
25.如申請專利範圍第 18 至 20 項中至少一項之組成物，

其包含其他增塑劑、填料、顏料、安定劑、潤滑劑、發泡劑、反衝劑（kicker）、抗氧化劑或殺菌劑。

26.如申請專利範圍第 18 至 20 項中至少一項之組成物，其中

該組成物係塑膠組成物、黏著劑、密封組成物、塗覆物、塗料、塑性溶膠、合成皮革、地毯、底部保護、經塗覆紡織品、壁紙、墨水、型材、墊片、食品或飲料包裝、箔、玩具、醫療項目、屋頂蓋片、電纜或電線覆層，或作此用途。

圖 1

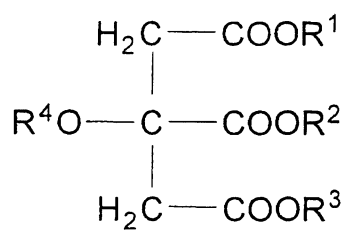


七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



I