

發明專利說明書 200424230

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92130928

※ 申請日期： 921115 ※IPC 分類：C08G 63/16

壹、發明名稱：(中文/日文)

聚酯系可塑劑及含氯樹脂組合物

ポリエステル系可塑劑及び塩素含有樹脂組成物

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商旭電化工業股份有限公司

ASAHI DENKA CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

中島 宏元

HIROYUKI NAKAJIMA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都荒川區東尾久7丁目2番35號

2-35, HIGASHIOGU 7-CHOME ARAKAWA-KU, TOKYO JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

參、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 兄部 真二

SHINJI KOUBE

2. 岩波 清立

KIYOTATSU IWANAMI

3. 荒井 照夫

TERUO ARAI

4. 本田 知紀

TOMOKI HONDA

住居所地址：(中文/英文)

1.-4. 均日本國埼玉縣埼玉市南區白幡5丁目2番13號旭電化工業股份有限公司內

C/O ASAHI DENKA CO., LTD., 2-13, SHIRAHATA 5-CHOME,
MINAMI-KU, SAITAMA-SHI, SAITAMA, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

1.-4. 均日本 JAPAN

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家(地區)申請專利：

1. 日本；2002年11月08日；特願2002-325976
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2002年11月08日；特願2002-325976
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於特定之聚酯系可塑劑及包含該可塑劑之含氯樹脂組合物者，具體地係關於由以2-甲基-1,3-丙二醇與3-甲基-1,5-戊二醇為必要成份之二醇成份、以己二酸為必要成份之有機二羧酸成份及末端終止劑反應得到之聚酯系可塑劑及包含該可塑劑之含氯樹脂組合物者。

【先前技術】

由脂肪族二醇及脂肪族二羧酸得到之聚酯化合物適用作為合成樹脂之可塑劑，特別係廣泛應用作為氯乙烯系樹脂等之含氯樹脂之可塑劑。

藉由使用2-甲基-1,3-丙二醇作為脂肪族二醇，以改善低溫柔軟性之聚酯系可塑劑已揭示於特開昭61-78827號公報中。但，該聚酯系可塑劑可塑化效率低，且未能賦予含氯樹脂充分之耐油性。

【發明內容】

本發明之目的係提供一種聚酯系可塑劑及包含該聚酯系可塑劑之含氯樹脂組合物，該聚酯系可塑劑優於可塑化效率且能賦予含氯樹脂等之合成樹脂優良之耐油性。

本發明者等經反復研究之結果，發現從特定之原料中得到之聚酯化合物能解決上述問題。

本發明係根據上述結果進行者，係提供一種聚酯系可塑劑，其係由包含2-甲基-1,3-丙二醇100莫耳部、3-甲基-1,5-戊二醇10~1000莫耳部及其他之脂肪族二醇0~1000莫耳部

之二醇成份(a); 包含己二酸100莫耳部及其他之有機二羧酸0~100莫耳部之有機二羧酸成份(b); 及包含一價脂肪族醇或一價脂肪族有機酸之末端終止劑(c)反應得到之平均分子量為500~5000者。

此外，本發明係提供一種含氯樹脂組合物，其包含含氯樹脂100質量部、上述聚酯系可塑劑10~100質量部及其他之添加劑成份0~100質量部。

【實施方式】

以下，對本發明之實施方式進行詳細地說明。

本發明之聚酯系可塑劑可由二醇成份(a)、有機二羧酸成份(b)及末端終止劑(c)反應得到。

上述之二醇成份(a)包括以2-甲基-1,3-丙二醇及3-甲基-1,5-戊二醇作為必要成份、以其他之脂肪族二醇作為任意成份之脂肪族二醇之混合物。

作為上述之其他之脂肪族二醇，可舉例為乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、3-甲基-2,4-戊二醇、2,4-戊二醇、1,5-戊二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、3,5-庚二醇、1,8-辛二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇等。

上述之二醇成份(a)中之3-甲基-1,5-戊二醇之使用量，對2-甲基-1,3-丙二醇100莫耳部，為10~1000；10~200莫耳部為佳，20~100莫耳部則更佳。若少於10莫耳部，則不能得到充分之低溫柔軟性；若超過1000莫耳部，則耐油性惡化。

上述之二醇成份(a)中之其他之脂肪族二醇之使用量，對2-甲基-1,3-丙二醇100莫耳部，為0~1000莫耳部；0~500莫耳部為佳，0~200莫耳部則更佳。若超過1000莫耳部，則不能得到優良之可塑化效果及耐油性等。

此外、上述之有機二羧酸成份(b)係以己二酸為必要成份、以其他之有機二羧酸為任意成份者。

作為上述之其他之有機二羧酸、可舉例為乙二酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、2-甲基琥珀酸、2-甲基己二酸、3-甲基己二酸、3-甲基戊二酸、2-甲基辛二酸、3,8-二甲基癸二酸、3,7-二甲基癸二酸、加氫二聚酸等之脂肪族二羧酸類、鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、異苯二甲酸、正苯二甲酸、萘二羧酸等之芳香族二羧酸類、1,2-環戊二羧酸、1,3-環戊二羧酸、1,2-環己二羧酸、1,3-環己二羧酸、1,4-環己二羧酸、1,4-二羧基亞甲基環己烷等之脂環式二羧酸。

該些其他之有機羧酸之使用量，對己二酸100莫耳部，為1~100莫耳部；0~50莫耳部為佳，0~20莫耳部則更佳。若超過100莫耳部，則不能得到優良之可塑化效率及耐油性等。

前述之末端終止劑(c)包括一價之脂肪族醇或一價之脂肪族有機酸。作為一價之脂肪族醇，可舉例為甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、丁醇、2-丁醇、異丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇、異己醇、庚醇、2-庚醇、辛醇、異辛醇、2-乙基己醇、壬醇、異壬醇、癸醇、異癸醇、十一烷醇、異十一烷醇、

十二烷醇、苯甲醇、2-丁基辛醇、2-丁基癸醇、2-己基辛醇、2-己基癸醇、十八烷醇、2-辛基癸醇、2-己基十二烷醇、2-辛基十二烷醇、2-癸基四癸醇、三癸醇、異三癸醇等，該些能單獨或作為二種以上之混合物使用。

作為一價之脂肪族有機酸，可舉例為甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、異丁酸、戊酸、己酸、辛酸、2-乙基己酸、壬酸、癸酸、新癸酸、十一烷酸、十二烷酸、十三烷酸、十四烷酸、十五烷酸、十六烷酸、十七烷酸、十八烷酸、椰子油脂肪酸等，該些能單獨或作為二種以上之混合物使用。

上述之二醇成份(a)、有機二羧酸成份(b)及末端終止劑(c)反應得到之本發明之聚酯可塑劑係平均分子量為500~5000者；500~3000為佳，1000~3000為更佳。若小於500，則發生揮發性、放出、遷移等之問題；若大於5000，則發生相容性及柔軟性之惡化。

此外，本發明之聚酯系可塑劑之黏度，不受特別限制，能按用途及使用方法等任意設定。將本發明之聚酯可塑劑使用作為含氯樹脂之可塑劑時，黏度通常為100~5000 mPa·s。此外，酸價係1以下為佳，氫氧基價係30以下為佳。

二醇成份(a)、有機二羧酸成份(b)及末端終止劑(c)反應製造本發明之聚酯系可塑劑之方法，不受特別限制，能適用眾所周知之一般之聚酯之製造方法。作為該製造方法，可舉例為二醇與有機二羧酸直接縮合之方法、用二醇與有機羧酸之低級烷基酯之酯交換方法、二醇與有機羧酸鹵化物縮合之方法等。於該些製造方法之反應中，使用酯催化劑

亦可，無催化劑亦可。末端終止劑(c)亦可用同樣之酯化反應引進。此外，二醇成份(a)、有機二羧酸成份(b)及末端終止劑(c)之莫耳比係任意者，按分子量成為500~5000而設定。

作為上述酯化催化劑、可舉例為硫酸、磷酸、氯化鋅、苯磺酸、p-甲苯磺酸、4-氯苯磺酸等之酸性催化劑，四甲氧基鈦、四乙氧基鈦、四異丙氧基鈦等烷氧基鈦化合物，聚羥基鈦十八烷鹽、聚異丙氧基鈦十八烷鹽等之鹽化鈦化合物，乙鹽乙酸鈦、三乙醇胺鈦酸酯、乳酸鈦銨、乙基乳酸鈦、伸辛基乙醇酸鈦等之鈦螯合物，二丁基二月桂酸錫、二丁基錫氧化物、二丁基二乙酸錫等之錫化合物，乙酸鎂、乙酸鈣、乙酸鋅等之乙酸金屬鹽，氧化銻、氧化鋇等之金屬氧化物等，該些能單獨或組合使用。

此外，對於本發明之聚酯系可塑劑，按需要，使其他之原料與二醇成份(a)、有機二羧酸成份(b)及末端終止劑(c)一起反應亦可。作為其他之原料可舉例為12-羥基十八烷酸、(聚)12-羥基十八烷酸、4-羥基苯甲酸、聚4-羥基苯甲酸等之羥基酸、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、己糖醇類、戊糖醇類、丙三醇、聚丙三醇、季戊四醇、二季戊四醇、四羥甲基丙烷等之三價以上之醇化合物、偏苯三酸、均苯三酸等之三羧酸類等。其他之原料，對二醇成份(a)、有機二羧酸成份(b)及末端終止劑(c)之總量100莫耳部，使用10莫耳部以下為佳。

本發明之聚酯系可塑劑適用於合成樹脂、含氯合成樹脂。

本發明之含氯樹脂組合物包括含氯樹脂100質量部、上述

之本發明之聚酯系可塑劑10~100質量部及其他之添加劑成份0~100質量部。

作為上述之含氯樹脂，可舉例為聚氯乙烯、氯化聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、氯化聚乙烯、氯乙烯-乙酸乙烯共聚物、氯乙烯-乙烯共聚物、氯乙烯-丙烯共聚物、氯乙烯-苯乙烯共聚物、氯乙烯-異丁烯共聚物、氯乙烯-偏氯乙烯、氯乙烯-苯乙烯-順丁烯二酸酐三價共聚物、氯乙烯-苯乙烯-丙烯腈三價共聚物、氯乙烯-丁二烯共聚物、氯乙烯-異戊二烯、氯乙烯-氯化丙烯共聚物、氯乙烯-偏氯乙烯-乙酸乙烯三價共聚物、氯乙烯-順丁烯二酸酯共聚物、氯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、氯乙烯-丙烯腈共聚物、氯乙烯-各種乙烯醚共聚物等之含氯樹脂及其相互之混合物、此外該些含氯樹脂及不含氯合成樹脂、例如，與丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯三價共聚物、乙烯-乙酸乙烯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸乙酯共聚物、聚酯等之混合物、嵌段共聚物、接枝共聚物等。

對於本發明之含氯樹脂組合物，本發明之聚酯系可塑劑之使用量根據用途，只要係能賦予必要之柔軟性之範圍即可，對上述含氯樹脂100質量部，通常係10~100質量部。

作為前記之其它之添加成份，可舉例為本發明之聚酯系可塑劑以外之可塑劑、 β -二酮化合物、絕緣性增強劑、各種金屬鹽、多價醇類、環氧化合物、有機磷酸酯化合物、苯酚系或硫系抗氧化劑、紫外線吸收劑、受阻胺系光穩定劑、無機系穩定劑、充填劑、防朦朧劑、防霧劑、穩定化

助劑、有機錫化合物等之衆所周知之一般之添加劑成份。

作為本發明之聚酯系可塑劑以外之可塑劑，可舉例為鄰苯二甲酸二丁酯、丁基鄰苯二甲酸己酯、鄰苯二甲酸二庚酯、鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸二異壬酯、鄰苯二甲酸二癸酯、鄰苯二甲酸雙十二烷酯、鄰苯二甲酸二環己酯、對苯二甲酸二辛酯等之鄰苯二甲酸系可塑劑，己二酸二辛酯、己二酸二異壬酯、己二酸二異癸酯、己二酸二(丁基二乙二醇酯等之己二酸系可塑劑，四氫化鄰苯二甲酸系可塑劑、壬二酸系可塑劑、癸二酸系可塑劑、十八烷酸系可塑劑、檸檬酸系可塑劑、偏苯三酸系可塑劑、均苯四酸系可塑劑、伸聯苯基聚碳酸系可塑劑。該些可塑劑之使用量，對本發明之聚酯系可塑劑100質量部，以100質量部以下為佳。

作為 β -二酮化合物，可舉例為二苯甲醯甲烷、苯甲醯丙酮、十八烷醯苯甲醯甲烷、己醯苯甲醯甲烷、脫氫乙酸、三苯甲醯甲烷、1,3-二(苯甲醯乙醯)苯或該些金屬鹽(鋰、鈉、鉀、鈣、鎂、鋇、鋅等)。該些 β -二酮化合物之使用量，對含氯樹脂100質量部，以0.01~10質量部為佳。若少於0.01質量部，則不能得到充分之添加效果；此外，若超過10質量部，則不僅未能提高添加效果，且尚有耐熱性變壞之情形。

此外，作為上述之絕緣性增強劑，可舉例為記載於特開昭57-177040號、特開平5-262943號、特開平5-179090號、特開平9-324089號公報等中之非晶性矽酸鈣(水合物)、包含

α -二鈣矽酸水合物與氫氧化鈣之組合物、鋁或鹼土類金屬之矽酸鹽等。其中，因非晶性矽酸鈣(水合物)優於絕緣性及耐熱性，故為佳。

作為該非晶性矽酸鈣(水合物)，可舉例為雪矽鈣石凝膠、CSH(I)、CSH(II)等。該非晶性矽酸鈣(水合物)之使用量，對含氯樹脂100質量部，以0.001~3質量部為佳，0.01~1質量部為更佳。若少於0.001質量部，則幾乎無法看見添加效果；若大於3質量部，則會降低耐熱性及發生著色之情形。

此外，作為上述各種金屬鹽，可舉例為有機酸類或苯酚類之金屬(Li、Na、K、Ca、Ba、Mg、Sr、Zn、Cd、Sn、Cs、Al、有機Sn)鹽及有機磷酸類之金屬(Li、Na、K、Ca、Ba、Mg、Sr、Cd、Sn、Cs、Al、有機Sn)鹽等，其使用量，對含氯樹脂100質量部，以0.05~10質量部為佳。

作為用於該金屬鹽之有機酸類，可舉例為己酸、辛酸、壬酸、2-乙基己酸、癸酸、新癸酸、十一烷酸、十二烷酸、十四烷酸、十六烷酸、十八烷酸、異十八烷酸、12-羥基十八烷酸、氯十八烷酸、12-酮十八烷酸、苯基十八烷酸、蓖麻醇酸、亞油酸、亞麻酸、油酸、花生酸、山萵酸、芥酸、巴西烯酸及類似酸、及獸脂肪酸、椰子油脂肪酸、桐油脂肪酸、豆油脂肪酸及棉籽油脂肪酸等之自然生產之上述有機酸之混合物、苯甲酸、p-叔丁基苯甲酸、乙基苯甲酸、異丙基苯甲酸、甲苯酸、二甲基苯甲酸、鄰羥苯甲酸、5-叔辛基鄰羥苯甲酸、環烷酸、環己烷羧酸、己二酸、順丁烯二酸、丙烯酸、甲基丙烯酸等。此外，作為用於上述金

屬鹽之苯酚類，舉例有苯酚、甲酚、乙基苯酚、環己基苯酚、壬基苯酚、十二烷基苯酚等。又，作為用於上述金屬鹽之有機磷酸類，舉例有單或雙辛基磷酸、單或雙十二烷基磷酸、單或雙十八烷基磷酸、單或雙(壬基苯酚)磷酸、磷酸壬基苯酚酯、磷酸十八烷酯等。

該些各種金屬鹽中，因有機酸鋅鹽及/或有機酸鹼土類金屬屬於著色防止性、耐熱性及成本上有利，故為佳。

又，作為前述之多價醇，可舉例為三羥甲基丙烷、二三羥甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、多季戊四醇、季戊四醇或雙季戊四醇之十八烷酸半酯、雙(二季戊四醇)己二酸酯、丙三醇、三(2-羥基乙基)異氰脲酸酯、山梨糖醇、甘露糖醇、海藻糖等。

又，作為前述之環氧化合物，可舉例為環氧化豆油、環氧化亞麻仁油、環氧化桐油、環氧化魚油、環氧化牛脂油、環氧化蓖麻油、環氧化紅花油等之環氧化動植物油、環氧化十八烷酸甲酯、環氧化十八烷酸丁酯、環氧化十八烷酸-2-乙基己酯、環氧化十八烷酸十八烷酯、環氧化聚順丁二烯、三(環氧丙基)異氰脲酸酯、環氧化松漿油脂肪酸酯、環氧化亞麻仁油脂肪酸酯、乙烯基環己烯二環氧化物、二環己烯二環氧化物、3,4-環氧環己烯甲基環氧環己烯羧酸酯、雙酚A縮水甘油醚、三羥甲基丙烷聚縮水甘油醚、丙三醇聚縮水甘油醚、己二醇聚縮水甘油醚、2,2-二甲基-1,3-丙二醇聚縮水甘油醚、加氫二苯酚聚縮水甘油醚、環己烷二甲醇聚縮水甘油醚等。

又，作為前述之有機磷酸酯化合物，可舉例為磷酸三苯酯、三(2,4-二叔丁基苯基)磷酸鹽、三(2,5-二叔丁基苯基)磷酸酯、三(壬基苯基)磷酸酯、三(二壬基苯基)磷酸酯、三(一、二混合壬基苯基)磷酸酯、二苯酸磷酸酯、2,2'-甲基二(4,6-二叔丁基苯基)辛基磷酸酯、二苯基癸基磷酸酯、二苯基辛基磷酸酯、二(壬基苯基)季戊四醇二磷酸酯、苯基二異癸基磷酸酯、三丁基磷酸酯、三(2-乙基己基)磷酸酯、十三烷基磷酸酯、磷酸三月桂酯、二丁酸磷酸酯、二月桂酸磷酸酯、三月桂基三硫磷酸酯、二(新戊基乙二醇)·1,4-環己烷二甲基二磷酸酯、二(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二磷酸酯、二(2,5-二叔丁基苯基)季戊四醇二磷酸酯、二(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二磷酸酯、二(2,4-二枯基苯基)季戊四醇二磷酸酯、雙十八烷酸季戊四醇二磷酸酯、四(C12-C15混合烷基)-4、4'-異亞丙基二苯基磷酸酯、二[2,2'-亞甲基二(4,6-二戊基苯基)]·異亞丙基二苯基磷酸酯、四十三烷基·4,4'-亞丁基二(2-叔丁基-5-甲基苯酚)二磷酸酯、六(十三烷基)·1,1,3-三(2-甲基-5-叔丁基-4-羥基苯基)丁烷·三磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)聯伸苯二磷酸酯、三(2-[(2,4,7,9-四叔丁基二苯[d,f][1,3,2]二噁磷酸-6-基)氧]乙基)胺、9,10-二氫-9-噁-10-磷雜菲-10-氧化物、2-丁基-2-乙基丙二醇·2,4,6-三叔丁基苯酚單磷酸酯。

又，作為上述之苯酚系抗氧化劑，可舉例為2,6-二叔丁基-p-甲酚、2,6-二苯基-4-十八烷酸苯酚、十八烷(3,5-二叔丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、雙十八烷(3,5-二叔丁基-4-羥基苯

甲基)磷酸酯、十三烷基·3,5-二叔丁基-4-羥基苯甲基硫乙
 酸酯、硫二亞乙基二[(3,5-二叔丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、
 4,4'-硫二(6-叔丁基-m-甲酚)、2-辛基硫-4,6-二(3,5-二叔丁
 基-4-羥基苯氧基)-s-三吡、2,2'-亞甲基二(4-甲基-6-叔丁基
 苯酚)、二[3,3-二(4-羥基-3-叔丁基苯基)丁酸]乙二醇酯、
 4,4'-亞丁基二(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-亞丁基二(6-叔丁基
 -3-甲基苯酚)、2,2'-亞乙基二(4,6-二叔丁基苯酚)、1,1,3-三
 (2-甲基-4-羥基-5-叔丁基苯基)丁烷、二[2-叔丁基-4-甲基
 -6-(2-羥基-3-叔丁基-5-甲基苯甲基)苯基]對苯二甲酸酯、
 1,3,5-三(2,6-二甲基-3-羥基-4-叔丁基苯甲基)異氰脲酸
 酯、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羥基苯甲基)異氰脲酸酯、
 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羥基苯甲基)-2,4,6-三甲基苯、
 1,3,5-三[(3,5-二叔丁基-4-羥基苯基)丙酸乙酯]異氰脲酸
 酯、四[亞甲基-3-(3,5-二叔丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]甲烷、
 2-叔丁基-4-甲基-6-(2-丙烯醯氧基-3-叔丁基-5-甲基苯甲基)
 苯酚、3,9-二[2-(3-叔丁基-4-羥基-5-甲基苯丙酸基)-1,1-二
 甲基乙基]-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷、三伸乙基乙二醇二
 [β -(3-叔丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙酸酯]。

又，作為前述之硫系抗氧化劑，可能舉例為硫代二丙酸
 之雙十一烷酯、雙十四烷酯、十四烷基十八烷酯、雙十八
 烷酯等之二烷基硫代二丙酸酯類及季戊四醇四(β -十二烷
 基巰基丙酸酯)等之多價醇之 β -烷基巰基丙酸酯類。

又，作為前述之紫外綫吸收劑，舉例有2,4-二羥基苯酮、
 2-羥基-4-甲氧基苯酮、2-羥基-4-辛氧基苯酮、2-羥基-4-叔

丁基-4'-(2-甲基丙烯酸鹽氧乙氧基乙氧基)苯酮、5,5'-亞甲基二(2-羥基-4-甲氧基苯酮)等之2-羥基苯酮類，2-(2-羥基-5-甲基苯基)苯三唑、2-(2-羥基-5-叔辛基苯基)苯三唑、2-(2-羥基-3,5-二叔丁基苯基)-5-氯苯三唑、2-(2-羥基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-5-氯苯三唑、2-(2-羥基-3-十二烷基-5-甲基苯基)苯三唑、2-(2-羥基-3-叔丁基-5-C7~9混合烷氧基羰基乙基苯基)三唑、2-(2-羥基-3,5-二枯基苯基)苯三唑、2,2'-亞甲基二(4-叔辛基-6-苯三唑基苯酚)、2-(2-羥基-3-叔丁基-5-羧基苯基)苯三唑之聚伸乙基乙二醇酯等之2-(2-羥基苯基)苯三唑類、2-(2-羥基-4-己氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三吡啶、2-(2-羥基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三吡啶、2-(2-羥基-4-辛基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡啶、2-(2-羥基-4-丙烯鹽氧乙氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡啶等之2-(2-羥基苯基)-1,3,5-三吡啶類，水楊酸苯酯、間苯二酚單苯甲酸酯、2,4-二叔丁基苯基-3,5-二叔丁基-4-羥基苯甲酸酯、2,4-二叔戊基苯基-3,5-二叔丁基-4-羥基苯甲酸酯、十六烷基-3,5-叔丁基-4-羥基苯甲酸酯等之苯甲酸酯類，2-乙基-2'-乙氧基草鹽二苯胺、2-乙氧基-4'-十二烷基草鹽二苯胺等之取代草鹽二苯胺類，乙基- α -氯基- β , β -二苯基丙烯酸酯、甲基-2-氯基-3-甲基-3-(p-甲氧基苯基)丙烯酸酯等之氯基丙烯酸酯類。

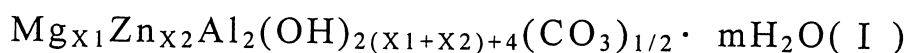
又，作為前述之受阻胺光穩定劑，可舉例為2,2,6,6-四甲基-4-氮雜環己基硬脂酸酯、1,2,2,6,6-五甲基-4-氮雜環己基硬脂酸酯、2,2,6,6-四甲基-4-氮雜環己基苯甲酸酯、二

(2,2,6,6-四甲基-4-氮雜環己基)癸二酸酯、二(1,2,2,6,6-五甲基-4-氮雜環己基)癸二酸酯、二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-氮雜環己基)癸二酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-氮雜環己基)-1,2,3,4-丁四羧酸酯、四(1,2,2,6,6-五甲基-4-氮雜環己基)-1,2,3,4-丁四羧酸酯、二(2,2,6,6-四甲基-4-氮雜環己基)·二(十三烷基)-1,2,3,4-丁四羧酸酯、二(1,2,2,6,6-五甲基-4-氮雜環己基)·二(十三烷基)-1,2,3,4-丁四羧酸酯、二(1,2,2,6,6-五甲基-4-氮雜環己基)-2-丁基-2-(3,5-二叔丁基-4-羥基苯甲基)丙二酸酯、1-(2-羥基乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-氮雜環己醇/丁二酸二乙基縮聚物、1,6-二(2,2,6,6-四甲基-4-氮雜環己基胺基)己烷/二溴乙烷縮聚物、1,6-二(2,2,6,6-四甲基-4-氮雜環己基胺基)己烷/2,4-二氯-6-嗎啉代-s-三吡啶縮聚物、1,6-二(2,2,6,6-四甲基-4-氮雜環己基胺基)己烷/2,4-二氯-6-叔辛胺基-s-三吡啶縮聚物、1,5,8,12-四[2,4-二(N-丁基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-氮雜環己基)氨基-s-三吡啶-6-基]-1,5,8,12-四氮雜十二烷、1,5,8,12-四[2,4-二(N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-氮雜環己基)胺基)-s-三吡啶-6-基]-1,5,8,12-四氮雜十二烷、1,6,11-三[2,4-二(N-丁基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-氮雜環己基)胺基)-s-三吡啶-6-基胺基]十一烷、1,6,11-三[2,4-二(N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-氮雜環己基)胺基)-s-三吡啶-6-基胺基]十一烷、3,9-二[1,1-二甲基-2-[三(2,2,6,6-四甲基-4-氮雜環己氧基羰氧基)丁羰氧基]乙基]-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷、3,9-二[1,1-二甲基-2-三(1,2,2,6,6-五甲基-4-氮雜環己氧基羰氧基)丁羰氧基]

乙基-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烷等。

又，作為前述之無機系穩定劑，舉例為滑石粉、磷酸鈣、氧化鈣、氫氧化鈣、矽酸鈣、磷酸鎂、氧化鎂、氫氧化鎂、氫氧化鋁、非晶性矽酸鋁、具有沸石結晶結構之鹼金屬及/或鹼土類金屬之矽酸鋁、粉末矽酸(二氧化矽)類、過鹼性碳酸鈣、過氯酸鈉、過氯酸鎂及過氯酸鋇等。

又，上述之所謂滑石粉，即係如用下述公式(I)表示之包含鎂及/或鹼金屬及鋁，或鋅、鎂及鋁之復合氯化物，亦可為脫結晶水之物。



(式中， x_1 及 x_2 表示滿足各個用下述公式表示之條件之數， m 表示0或正之數。 $0 \leq x_2/x_1 < 10$ ， $2 \leq x_1+x_2 \leq 20$)

上述之滑石粉即使用十八烷酸等之高級脂肪酸、油酸鹼金屬鹽等之高級脂肪酸金屬鹽、十二烷基苯磺酸鹼金屬鹽等之有機磺酸金屬鹽、高級脂肪酸鹽胺、高級脂肪酸酯或蠟等覆蓋亦可。

上述之滑石粉既可係天然物，亦可係合成物。作為該合成物之合成方法，舉例為記載於特公昭46-2280號公報、特公昭50-30039號公報、特公昭51-29129號公報、特公平3-36839號公報、特開昭61-174270號公報、特開平5-179052號公報等眾所周知之方法。又，上述滑石粉能不受其結晶結構、結晶粒子系等限制而使用。

又，作為前述之填充劑，舉例為碳酸鈣、二氧化矽、陶土、玻璃珠、雲母、絲雲母、玻璃片、石棉、矽灰石、鈦

酸鉀、PMF、石膏纖維、人工木材、MOS、磷酸鹽纖維、玻璃纖維、碳酸纖維、芳香族聚醯胺纖維等。

又，作為前述之防朦朧劑，舉例為聚氧伸乙十二烷醚、聚氧伸乙十八烷醚、聚氧伸乙壬基苯基醚、聚單十六烷酸伸乙二醇酯、聚單十八烷酸伸乙二醇酯、聚氧伸乙山梨糖醇酐單十二烷酸酯、聚氧伸乙山梨糖醇酐單十六烷酸酯、甘油單十二烷酸酯、甘油單十六烷酸酯、甘油單十八烷酸酯、甘油一油酸酯、季戊四醇單十二烷酸酯、山梨糖醇酐單十六烷酸酯、山梨糖醇酐一山萆酸酯、山梨糖醇酐二硬脂酸酯、二甘油二油酸鈉十二烷基亞硫酸酯、十二烷基苯磺酸鈉、丁基萆磺酸鈉、十六烷基三甲基氯化銨、十二烷胺鹽酸鹽、十二烷酸十二醯胺乙基磷酸鹽、三乙基十六烷基碘化銨、油酸胺基二乙基胺鹽酸鹽、十二烷基吡啶鹽等。

又，作為前述防霧劑，舉例為陰離子系含氟表面活性劑、陽離子系含氟表面活性劑、兩性含氟表面活性劑、非離子系含氟表面活性劑、含氟低聚体等之含氟化合物。

又，作為前述之穩定化助劑，舉例為二苯基硫脲、二苯基脲、苯胺代二硫三吡、三聚氰胺、苯甲酸、肉桂酸、p-叔丁基苯甲酸、脂肪族有機酸。

又，作為前述之有機錫化合物，舉例為二丁基錫或二辛基之十二烷酸鹽、順丁烯二酸鹽、巯基、順丁烯二酸聚合物。

作為其他之添加劑成份，除上述例舉之成份以外，再按需要，能用通常使用於含氟樹脂中之添加成份，例如交聯

劑、靜電防止劑、觸變劑、板裂防止劑、表面處理劑、潤滑劑、難燃劑、熒光劑、防黴劑、殺菌劑、金屬惰性化劑、離型劑、顏料、加工助劑、氧化防止劑、光穩定劑、發泡劑等。

於本發明之含氯樹脂組合物中，其他之添加成份之總使用量，對含氯樹脂100質量部，通常係0～100質量部。

作為包含本發明之聚乙烯系可塑劑之本發明之含氯樹脂組合物之用途，舉例為牆壁材料、地板材料、窗架、牆紙等之建築材料，電線包裹材料，汽車用內外裝潢材料，住宅、隧道等之農業用資財，塑料薄膜、塑料盤等之魚等之食品之包裝材料，塗料、細塑料管、塑料管、薄板、玩具、手套等之雜貨等。

以下，以製造例、實施例等進一步詳細地說明本發明。但本發明不由以下之實施例受任何限制。

下述製造例1～3係表示本發明之聚酯系可塑劑之實施例；下述實施例1～3係表示於下述1～3各製造例中得到之包含本發明之聚酯系可塑劑之本發明含氯樹脂組合物之實施例者。此外，下述比較製造例1～2係表示未使用3-甲基-1,5-戊二醇而合成之聚酯系可塑劑之實施例；下述比較例1～2係表示於下述1～2各比較製造例中得到之包含聚酯系可塑劑之含氯樹脂組合物之實施例。

〔製造例1〕

於反應瓶中加入2-甲基-1,3-丙二醇1.7莫耳部、3-甲基-1,5-戊二醇1.2莫耳部、己二酸3.0莫耳部、異壬醇1.1莫耳

部及四異丙氧基鈦0.0005莫耳部，於氮氣流下將生成水蒸去、同時於220℃下反應8小時後，再於壓力4000 Pa、220℃下反應1小時，得到平均分子量為1800、黏度為3000 mPa·s之聚酯系可塑劑No.1。

[製造例2]

於反應瓶中加入2-甲基-1,3-丙二醇1.7莫耳部、3-甲基-1,5-戊二醇0.6莫耳部、新戊二醇0.6莫耳部、己二酸3.0莫耳部、2-乙基己醇1.2莫耳部及四異丙氧基鈦0.0005莫耳部，於氮氣流下將生成水蒸去、同時於220℃下反應8小時後，再於壓力4000 Pa、220℃下反應1小時，得到平均分子量為1700、黏度為3000 mPa·s之聚酯系可塑劑No.2。

[製造例3]

於反應瓶中加入2-甲基-1,3-丙二醇1.8莫耳部、3-甲基-1,5-戊二醇0.6莫耳部、新戊二醇0.6莫耳部、己二酸3.0莫耳部、12-羥基十八烷酸0.3莫耳部、2-乙基己醇1.2莫耳部及四異丙氧基鈦0.0005莫耳部，於氮氣流下將生成水蒸去、同時於220℃下反應8小時後，再於壓力4000 Pa下反應1小時，得到平均分子量為1900、黏度為3000 mPa·s之聚酯系可塑劑No.3。

[比較製造例1]

於反應瓶中加入2-甲基-1,3-丙二醇2.9莫耳部、己二酸3.0莫耳部、異壬醇1.1莫耳部及四異丙氧基鈦0.0005莫耳部，於氮氣流下將生成水蒸去、同時於220℃下反應8小時後，再於壓力4000 Pa、220℃下反應1小時，得到平均分子量為

1600、黏度為3000 mPa·s之聚酯系可塑劑No.4。

[比較製造例2]

於反應瓶中加入2-甲基-1,3-丙二醇1.7莫耳部、新戊二醇1.2莫耳部、己二酸3.0莫耳部、2-乙基己醇1.1莫耳部及四異丙氧基鈦0.0005莫耳部，於氮氣流下將生成水蒸去、同時於220℃下反應8小時後，再於壓力4000 Pa、220℃下反應1小時，得到平均分子量為1700、黏度為3000 mPa·s之聚酯系可塑劑No.5。

[實施例1～3]

使用上述1～3各製造例中得到之聚酯可塑劑系No. 1～3，根據下述(添加)，將添加之含氯樹脂組合物於170℃、30 rpm下用滾筒混煉7分鐘後，於180℃下壓5分鐘，製成厚度為1 mm之薄板。對該薄板進行拉伸試驗(JIS K71132)及耐油性試驗(ASTM-No.2、油，100℃、96小時)。該些實驗結果如表1所示。

(添加)	重量部
聚氯乙烯樹酯(聚合度1050)	100
聚酯系可塑劑(參照表1之記載)	50
環氧化豆油	2
阿代卡斯塔部1500	0.5
(旭電化工業社製亞磷酸鹽化合物)	
2-乙基己酸	0.02
碳酸鋁	0.2
p-叔丁基苯甲酸鋅	0.05

甲基甲苯酸鋅	0.05
十八烷酸鋁	1
十八烷酸鋅	0.4
滑石，DHT-4(協和化學社製)	0.4
二苯甲醯甲烷	0.1
雙酚 A	0.14

〔比較例 1～2〕

作為聚酯系可塑劑，使用於上述各比較製造例 1、2 中得到之聚酯系可塑劑 No.4、5 以外，對與上述實施例 1 同樣之添加及方法製成之薄板，與上述實施例 1 同樣進行拉伸試驗及耐油性試驗。該些結果如表 1 所示。

〔表 1〕

	聚 酯 系 可 塑 劑	拉 伸 試 驗			耐 油 性 試 驗	
		100% 模 量 (MPa)	伸 長 (%)	抗 拉 強 度 (Mpa)	伸 長 殘 存 率 (%)	抗 拉 強 度 殘 存 率 (%)
實施例 1.	No.1	11.5	370	22.8	99	105
實施例 2	No.2	12.0	360	23.0	99	110
實施例 3	No.3	11.8	362	23.3	100	105
比較例 1	No.4	13.9	348	25.1	94	95
比較例 2	No.5	13.3	322	24.6	86	86

表 1 之結果顯示，使用本發明之聚酯系可塑劑之情形，與使用同等量之不用 3-甲基-1,5-戊二醇而合成之聚乙烯系可塑劑之情形比較，可確認於保持充分之抗拉強度之同時 100%模量降低且伸長大；表明本發明之聚酯可塑劑具有優良之可塑化效率。此外，包含本發明之聚酯系可塑劑之含氯樹脂組合物，於耐油性試驗中亦顯示良好之伸長殘存率及抗拉強度殘存率，確認為優於耐熱性。

【產業上之利用可能性】

本發明之聚酯系可塑劑，具有優良之可塑化效率，能賦予合成樹脂、特別係含氯樹脂優良之耐油性。

伍、中文發明摘要：

本發明之聚酯系可塑劑係平均分子量為500~5000者，其優於可塑化效率且能賦予含氯樹脂等之合成樹脂優良之耐油性，其係由包含2-甲基-1,3-丙二醇100莫耳部、3-甲基-1,5-戊二醇10~1000莫耳部及其他之脂肪族二醇0~1000莫耳部之二醇成份(a)；包含己二酸100莫耳部及其他之有機二羧酸0~100莫耳部之有機二羧酸成份(b)；及包含一價脂肪族醇或一價脂肪族有機酸之末端終止劑(c)反應得到者。

陸、日文發明摘要：

本發明のポリエステル系可塑剤は、2-メチル-1,3-プロパンジオール100モル部、3-メチル-1,5-ペンタンジオール10~1000モル部、及びその他の脂肪族ジオール0~1000モル部からなるジオール成分(a)、アジピン酸100モル部、及びその他の有機ジカルボン酸0~100モル部からなる有機ジカルボン酸成分(b)、並びに、一価の脂肪族アルコール又は一価の脂肪族有機酸からなる末端停止剤(c)を反応させて得られる、平均分子量が500~5000であるものであり、可塑化効率に優れ、且つ塩素含有樹脂等の合成樹脂に優れた耐油性を付与することができる。

拾、申請專利範圍：

1. 一種聚酯系可塑劑，其平均分子量為500~5000，

其係由包含2-甲基-1,3-丙二醇100莫耳部、3-甲基-1,5-戊二醇10~1000莫耳部及其他之脂肪族二醇0~1000莫耳部之二醇成份(a)；包含己二酸100莫耳部及其他之有機二羧酸0~100莫耳部之有機二羧酸成份(b)；及包含一價脂肪族醇或一價脂肪族有機酸之末端終止劑(c)反應得到者。

2. 如申請專利範圍第1項之聚酯系可塑劑，

其中3-甲基-1,5-戊二醇係20~100莫耳部，其他之脂肪族二醇係0~200莫耳部。

3. 如申請專利範圍第1項之聚酯系可塑劑，

其中，平均分子量係1000~3000。

4. 一種含氯樹脂組合物，

其包含含氯樹脂100質量部、如申請專利範圍第1項之聚酯系可塑劑10~100及其他之添加劑成份0~100質量部。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)。

(二)本代表圖之價件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)