

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：97146464

※申請日期：97年11月28日

※IPC分類：G08K 5/12 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 輔塑化劑系統

(英) Co-plasticizer systems

G08J 3/8 (2006.01)

G08L 27/06 (2006.01)

G08L 10/00 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 艾克頌美孚化學專利股份有限公司

(英) EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.

代表人：(中) 1. 瑞德 法蘭克

(英) 1. REID, FRANK E.

地址：(中) 美國德州海灣鎮海灣大道 5 2 0 0 號

(英) 5200 Bayway Drive, Baytown, TX 77520, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 哥溫 艾倫

(英) GODWIN, ALLEN DAVID

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

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. 美國 ; 2007/12/21 ; 61/015,962 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：97146464

※申請日期：97年11月28日

※IPC分類：G08K 5/12 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 輔塑化劑系統

(英) Co-plasticizer systems

G08J 3/8 (2006.01)

G08L 27/06 (2006.01)

G08L 10/00 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 艾克頌美孚化學專利股份有限公司

(英) EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.

代表人：(中) 1. 瑞德 法蘭克

(英) 1. REID, FRANK E.

地址：(中) 美國德州海灣鎮海灣大道5200號

(英) 5200 Bayway Drive, Baytown, TX 77520, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 哥溫 艾倫

(英) GODWIN, ALLEN DAVID

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

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. 美國 ; 2007/12/21 ; 61/015,962 有主張優先權

九、發明說明

相關申請案之相互參考

本申請案主張於 2007 年 12 月 21 日申請的美國臨時專利申請案 61/015,962 號的權利，其揭示內容在此以引用方式全部併入本文。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種以快速熔化和緩慢融化之塑化劑為基礎的塑化劑，其特別可用作供塑化聚合物組成物（且更特別為可用於以 PVC 為基礎之物件）用的無苯二甲酸酯之塑化劑。

【先前技術】

塑化劑係併入樹脂（通常為塑膠或彈性體）中以增加該樹脂的撓性、可加工性或擴張性。該塑化劑的最大用途係為製造「經塑化」或撓性之聚氯乙烯（PVC）產物。經塑化 PVC 的典型用途包括薄膜、片狀物、管件、經塗佈織物、電線和電纜之絕緣和護套、地板材料（如乙烯系片式地板或乙烯系地磚）、黏著劑、密封劑、墨水和醫療產物（如血袋和管件）、及類似者。

其他使用少量塑化劑的聚合物系統包括聚乙烯丁醛、丙烯酸系聚合物、聚（偏二氯乙烯）、尼龍、聚烯烴和某些氟塑膠。塑化劑亦可用於橡膠（但這些材料通常定義為橡膠增量劑而非塑化劑）。主要塑化劑及其與不同聚合物

系統之相容性的列表可參見“Plasticizer” A. D. Godwin, in *Applied Polymer Science 21st Century*, edited by C. D. Craver and C. E. Carraher, Elsevier (2000) ; pp.157-175

塑化劑可依據它們的化學結構予以特徵化。塑化劑的最重要化學類別為苯二甲酸酯類，其在2002年全球之PVC塑化劑用量中佔約85%。然而，近年來已不斷努力以降低在PVC中使用苯二甲酸酯類作為塑化劑，特別是最終用途為與食物接觸的產品，例如瓶蓋襯墊和密封劑，醫療和食物膜，或醫療檢驗手套、血袋、和IV輸送系統，撓性管件，及類似者。然而，對於上述和多數使用經塑化聚合物系統者，苯二甲酸酯類的成功替代物迄今尚未具體化。通常，以替代性材料取代苯二甲酸酯最多可達到的是性能降低或可加工性差的撓性PVC物件。因此，至目前為止對製造供PVC用之無苯二甲酸酯的塑化劑系統的努力成果尚未證實已達到完全滿意的地步，是以仍是屬於需加強研究的領域。

一種已建議之苯二甲酸酯替代物係為以環己烷甲酸為基礎的酯類。在1990年代後期及2000年代初期，以環己烷甲酸酯、環己烷二酸酯、及環己烷多元酸酯為基礎的各種組成物據稱可用於由半剛性至高撓性材料的多種物品。可參見：例如 WO 99/32427、WO 2004/046078、WO 2003/029339、WO 2004/046078、美國申請案 2006-0247461 號及 U.S. 7,297,738。

然而，以環己烷甲酸的酯類為基礎的塑化劑之其中一個問題為可加工性，尤其是這些化合物的熔化特性。當製造一種經塑化產物（例如 PVC 產物）時，該產物在製造期間的一些時點中必須達到將聚合物微晶熔化的溫度。這叫做熔化溫度。在 PVC 的情況中，此溫度依塑化劑而定通常在由 160 至 180°C 之範圍。對給定聚合物為較佳溶劑之塑化劑會在比屬於較差溶劑者低的溫度下熔化。因為許多經塑化聚合物產物（例如撓性 PVC 產物）係經由連續方法製得，所以那些較快或較強的溶劑化塑化劑會較快地達到該熔化溫度；因此發展出稱為「快速熔化」者。這些塑化劑亦習知為強溶劑化塑化劑。對於大部分之應用，塑化劑參考標準為苯二甲酸二-2-乙基己酯（DEHP），因為該塑化劑自從於 1930 年代後期商業化後即為全球最普遍使用的塑化劑。在給定的聚合物系統中的相同濃度下，在比 DEHP 熔化所需溫度低的溫度下熔化之塑化劑視為快速熔化塑化劑。類似地，在給定的聚合物系統中的相同濃度下，在比 DEHP 熔化所需溫度高的溫度下熔化之塑化劑視為「緩慢熔化」塑化劑。

於本文中使用之「快速熔化塑化劑」一詞為係定義如下。以苯二甲酸 C8 酯 DEHP 之溶液溫度作為標準，在給定的濃度和給定的聚合物系統下，具有較低溶液溫度之塑化劑稱為「快速熔化塑化劑」或「較快速熔化塑化劑」，而具有較高熔化溫度者視為「緩慢熔化塑化劑」或較緩慢熔化塑化劑。這是假定所述的塑化劑係為聚合物系統中之

唯一塑化劑。

「溶液溫度」係使用簡單測試方法說明。在該測試中，將 48 克之欲測試塑化劑在室溫下與 2 克之聚合物系統（例如 PVC 樹脂）混合。將該混合物在攪拌下緩緩加熱直至 PVC 樹脂溶解。該聚合物系統（例如 PVC 樹脂）溶解於塑化劑中的溫度被記錄成「溶液溫度」。該實驗設計之更詳盡說明對熟於此藝者而言並不必要，因為重要因素係為該塑化劑在實驗中相對於 DEHP 為如何表現。可用於評估快速熔化塑化劑的其他測試方法為熱板塑料溶膠膠凝方法和塑料溶膠的動態機械分析，兩者本身均為本技藝習知者。

對 DEHP 而言，該溶液溫度測試程序得到 120°C 的溶液溫度。2-乙基己醇的 1,2-環己烷二羧酸酯具有 130°C 的溶液溫度。相同酸的二異壬酯具有 139°C 的溶液溫度，且二異癸酯具有 149°C 的溶液溫度。C11 酯會具有 >160°C 的溶液溫度。較快速熔化塑化劑會具有 <120°C 的溶液溫度。

使用熱板塑料溶膠膠凝方法（其測量 PVC 塑料溶膠開始膠凝的溫度）時，DEHP 具有 70°C 的膠凝溫度。2-乙基己醇的 1,2-環己烷二羧酸酯具有 73°C 的膠凝溫度。相同酸的二異壬酯具有 78°C 的膠凝溫度，及二異癸酯具有 87°C 的膠凝溫度。C11 酯會具有 >95°C 的膠凝溫度。較快速熔化塑化劑會具有 <70°C 的膠凝溫度。

本案發明人最近亦述及例如以 C4-C7 二級醇類之環己烷甲酸酯類為基礎之快速熔化塑化劑（代理人案號

2007EM340，美國專利申請序號 60/991,314，於 2007 年 11 月 30 日申請），及以 C7-C12 二級醇類之環己烷甲酸酯類為基礎之塑化劑（代理人案號 2007EM339，美國專利申請序號 60/991,307，於 2007 年 11 月 30 日申請）。

本案發明人驚訝地發現：藉由加入無苯二甲酸酯之快速熔化塑化劑作為共塑化劑可改良環己烷羧酸酯類在聚合物系統中之熔化特性；其改良撓性 PVC 的可加工性同時維持使用環己烷羧酸酯類作為塑化劑的優點。在具體實例中，此點可令塑化劑系統無需使用任何之苯二甲酸酯塑化劑。

【發明內容】

本發明概要

本發明係關於一種塑化劑組成物，其係以緩慢熔化之環己烷羧酸類之酯類（包括環己烷二羧酸酯類和環己烷多元羧酸酯類），和至少一種快速熔化塑化劑為基礎。

在具體實例中，該組成物包含至少一種可聚合之聚合物，例如 PVC、聚胺甲酸酯、丙烯酸系聚合物、及聚烯烴。尤佳為 PVC 組成物。

在較佳具體實例中，本發明組成物包含至少一種緩慢熔化塑化劑，其係選自以至少一種選自 C8-C11 脂族一級醇之醇為基礎之至少一種環己烷二酸酯或環己烷三酸酯。尤佳為二異壬酯及/或二異癸酯及/或二-2-丙基庚酯。

在其他較佳具體實例中，該緩慢熔化塑化劑為以 1,2-

或 1,4-環己烷二羧酸酯為基礎之環己烷羧酸酯。

在其他較佳具體實例中，該快速熔化塑化劑係選自以對苯二甲酸二丁酯、苯甲酸 C8-C10 單酯、乙二醇或二丙二醇之二苯甲酸酯類、環己烷甲酸 C4-C7 酯、酚之烷基磺酸酯類、二丁酸脂族酯類、或 C4-C6 一級醇類之檸檬酸酯類為基礎之快速熔化酯類。

在其他具體實例中，該等塑化系統包含以至少一種環己烷二羧酸酯為基礎的緩慢熔化塑化劑和至少一種快速熔化塑化劑塑料溶膠調合物，以提供具有改良黏度安定性和改良可加工性的低黏度調合物。

本發明的目的係在具體實例中提供一種具有高可加工性之聚合物組成物。

本發明的另一個目的係在具體實例中提供一種聚合物系統，其具有改良之低溫撓性，對曝露至 UV、熱、冷及 / 或遷移所致之降解具改良之安定性，及改良之塑料溶膠安定性。

本發明的另一個目的係提供一種具有較低黏度和可加工性之經改良塑料溶膠。

本發明的目的係提供一種經塑化聚合物組成物（如 PVC、聚胺甲酸酯、丙烯酸系聚合物、及聚烯烴組成物），其包括至少一種以緩慢熔化環己烷羧酸酯類和至少一種非苯二甲酸酯快速熔化塑化劑為基礎的塑化劑系統。

本發明的另一個目的係提供一種有用物件，其包含無苯二甲酸酯之經塑化聚合物系統，及由其製得之物件，尤

其為以 PVC 為基礎之聚合物系統。

這些和其他目的、特徵、及優點將因參考下列的詳細敘述、較佳具體實例、實施例、及隨附的申請專利範圍而變得顯而易知。

【實施方式】

本發明詳細敘述

依據本發明，提供一種塑化系統係包含至少一種緩慢熔化之環己烷羧酸之酯和至少一種快速熔化塑化劑。在較佳具體實例中，該塑化系統不含有苯二甲酸酯，即其為無苯二甲酸酯者。該塑化系統可為基本上無苯二甲酸酯，意指由於製備環己烷羧酸酯之程序（如藉由苯二甲酸類似物在酯化作用之前或苯二甲酸酯類似物在酯化作用之後的氫化作用）可能會有一些無法避免之苯二甲酸酯雜質；或該系統可為完全不含苯二甲酸酯，意指該組成物不含有苯二甲酸酯至可用技術可達成之程度。

在具體實例中，亦提供一種包含可塑化聚合物和該塑化系統之組成物。在較佳具體實例中，該聚合物可選自任何習知的可塑化聚合物，較佳為 PVC、聚乙烯丁醛、聚苯乙烯、聚胺甲酸酯、丙烯酸系聚合物、溴化橡膠、氯化橡膠、及聚烯烴。較佳之聚烯烴包括聚丙烯、EDPM、熱塑性硫化橡膠、及熱塑性彈性體。

在具體實例中，包括該可塑化聚合物之組成物包含塑化量的該塑化系統。「塑化量」一詞意指以加工該聚合物

成爲最終物件（例如玩具）或中間物件（例如球粒或粉末）爲目的之充分量；或提供完成物件所欲之軟度或撓性所需之塑化劑量。熟於此藝者藉由本發明揭示即可經由例行實驗決定適當量。適當的最小和最大量係依據塑化劑系統、可聚合的聚合物、添加劑及選用方法等等而定。

該塑化劑系統包含一或多種快速熔化塑化劑和一或多種緩慢熔化塑化劑。術語「快速熔化塑化劑」和「緩慢熔化塑化劑」已於上文中定義。快速熔化塑化劑之使用量可大於或低於環己烷羧酸酯的總濃度。

所用塑化劑的相對比例係依據該加工和最終產物的所需性質而定。在具體實例中，較佳爲使用以所存在之塑化劑總重量計至少 5 重量%之快速熔化塑化劑，在其他具體實例爲至少 10 重量%，在其他具體實例爲至少 15 重量%，在其他具體實例爲至少 20 重量%，在其他具體實例爲至少 25 重量%，在其他具體實例爲至少 30 重量%，在其他具體實例爲至少 35 重量%，在其他具體實例爲至少 40 重量%，在其他具體實例爲至少 45 重量%，在其他具體實例爲至少 50 重量%，在其他具體實例爲至少 55 重量%，在其他具體實例爲至少 60 重量%，在其他具體實例爲至少 65 重量%，在其他具體實例爲至少 70 重量%，在其他具體實例爲至少 75 重量%，在其他具體實例爲至少 80 重量%，在其他具體實例爲至少 85 重量%，在其他具體實例爲至少 90 重量%。該塑化劑系統的其餘物較佳爲至少一種緩慢熔化環己烷羧酸酯，但可包括其他的塑化劑，例如其他緩

慢熔化塑化劑及/或甚至傳統苯二甲酸酯塑化劑。

在具體實例中，該塑化劑系統包含不高於 95 重量%之緩慢熔化環己烷羧酸酯，在其他具體實例為不高於 90 重量%，或在其他具體實例為不高於 85 重量%，或在其他具體實例為不高於 80 重量%，或在其他具體實例為不高於 75 重量%，或在其他具體實例為不高於 70 重量%，或在其他具體實例為不高於 65 重量%，或在其他具體實例為不高於 60 重量%，或在其他具體實例為不高於 55 重量%，或在其他具體實例為不高於 50 重量%，或在其他具體實例為不高於 45 重量%，或在其他具體實例為不高於 40 重量%，或在其他具體實例為不高於 35 重量%，或在其他具體實例為不高於 30 重量%，或在其他具體實例為不高於 25 重量%，或在其他具體實例為不高於 20 重量%。較佳為使用至少 5 重量%之緩慢熔化環己烷羧酸酯（類），然而在其他具體實例中較佳範圍包括介於 0.01 與 95 重量%之間的範圍，更佳為 5 至 90 重量%，在其他具體實例為 10 至 80 重量%，在其他具體實例為 20 至 70 重量%，在其他具體實例為 30 至 60 重量%。該快速熔化塑化劑可在相同百分率下存在，例如 0.01 至 95 重量%，在其他具體實例為 5 至 90 重量%，在其他具體實例為 10 至 80 重量%，在其他具體實例為 20 至 70 重量%，或在其他具體實例為 30 至 60 重量%。除了苯二甲酸酯塑化劑亦可使用 DEHP（其為標準物，既非快速亦非緩慢熔化塑化劑），以及以環己烷羧酸酯為基礎者以外的緩慢熔化塑化劑。

在包含一或多種快速熔化塑化劑和一或多種緩慢熔化塑化劑的塑化劑系統中，該等緩慢熔化塑化劑係選自環己烷羧酸的酯類，較佳為 C8 至 C11 脂族醇之環己烷羧酸酯類，更佳為 C8 至 C11 脂族醇（在具體實施例中係為 C8-C11 脂族一級醇）之環己烷二羧酸酯類，更佳為 C8 至 C11 脂族醇之 1,2-環己烷二羧酸酯，更佳為異壬醇的 1,2-環己烷二羧酸酯類。

以環己烷羧酸酯類為基礎之緩慢熔化塑化劑

使用於本文之「環己烷羧酸」一詞係意指包括具有直接附接至 C6 環之至少二個羧酸官能基的環烷基團，因此包括二羧酸、三羧酸等等。多元羧酸的所有可能異構物均視為有用的，然而在較佳具體實例中，在 1,2-取代位置具有羧酸基之二羧酸異構物為較佳之異構物。亦可使用異構物的混合物。

應注意的是環己烷羧酸酯類亦可稱為六氫化苯二甲酸酯類。

該環己烷羧酸酯的醇部分較佳為選自 C8-C11 脂族醇，較佳為脂族一級醇類。該醇部分可為直鏈或支鏈或彼等之混合物。

亦可用於製造這些塑化劑者為支鏈和線形醇類的混合物，包含個別獨立地選自支鏈及/或線形醇類之 C8-C11 醇類的每種可能混合物，例如個別獨立地選自支鏈及/或線形醇類之 C8 和 C9 醇類的混合物，或個別獨立地選自支鏈

及/或線形醇類之 C9 和 C10 醇類的混合物，或個別獨立地選自支鏈及/或線形醇類之 C10 和 C11 醇類的混合物，或個別獨立地選自支鏈及/或線形醇類之 C9 和 C11 醇類的混合物，或個別獨立地選自支鏈及/或線形醇類之 C8、C9、和 C10 醇類的混合物，或個別獨立地選自支鏈及/或線形醇類之 C9、C10 和 C11 醇類的混合物，或個別獨立地選自支鏈及/或線形醇類之 C8 和 C10 醇類的混合物等等，其中在每種情況該醇類較佳為一級醇類。

在具體實例中該等支鏈醇部分具有之總支鏈（也就是平均支鏈）藉由 NMR 技術測量為每分子低於 1.8 個支鏈，更佳為每分子低於 1.5 個支鏈，及又更佳為每分子低於 1.2 個支鏈。在較佳具體實例中，支鏈的下限為每主鏈平均為 0.8 個支鏈。使用於測量支鏈的 NMR 技術為於該技藝中本身習知者。例如參見 WO 2006012989。

這些以環己烷酸酯類為基礎的緩慢熔化塑化劑可由環己烷酸、二酸、或酐與一或多個所需的醇類進行酯化作用而製備，或它們可由將從相對應芳族酸或芳族酐（例如苯二甲酸酐、苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸或偏苯三甲酸酐）製得的醇酯類進行氫化作用而製備。本發明的酯類亦可藉由環己烷多元酸及/或酐的酯化作用製備。亦請參見 WO 2004/046078。在具體實例中，本發明酯類係藉由將由相同醇類與苯二甲酸或酐、及/或對苯二甲酸及/或對苯二甲酸二甲酯製得之對應酯類進行催化性氫化作用而製備，其中酸部分在與醇之酯化作用後進行氫化。1,2-環

己烷二羧酸酐或六氫化苯二甲酸酐可藉由利用丁二烯與順丁烯二酸酐的直接路徑，諸如狄耳士-阿德爾 (Diels Alder) 合成，並繼而進行氫化作用而製備。在其他具體實例中，本發明酯類可藉由六氫化苯二甲酸酐及/或六氫化對苯二甲酸與醇類之酯化作用製備。在其他具體實例中，本發明之酯亦可藉由 C8-C11 烯類與 1,2-六氫化苯二甲酸的直接酯化作用而製備。

多種酯化技術已習知於本技藝，例如揭示於第 4 版 (1994) 之 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 第 9 冊，pp. 762-768 中者。較佳的催化劑包括例如其本身為本技藝所習知之鈦有機金屬催化劑，例如 US 6,355,817 和美國專利申請案第 20050038283 號中所述者。

快速熔化塑化劑

許多快速熔化塑化劑本身係該技藝中所熟知者，然而於本發明具體實例中較佳之非苯二甲酸酯快速熔化塑化劑一般較不熟知。其可選自苯甲酸酯類，尤其是異癸醇或異壬醇或 2-乙基己醇或 2-丙基庚醇的苯甲酸酯，二甘醇或二丙二醇的二苯甲酸酯，環己烷羧酸的某些低分子量酯類如 C4-C7 脂族二級醇酯，由丁醇製得之低分子量對苯二甲酸酯，某些烷基磺酸酯，某些脂族二異丁酸酯，某些丁醇或己醇的檸檬酸酯，及上述族群中之快速熔化塑化劑的混合物。

更佳之快速熔化塑化劑包括氫化形式之苯二甲酸丁酯苜酯 (BBP)、苯二甲酸二異庚酯、苯二甲酸二己酯、及苯二甲酸二丁酯，以及對苯二甲酸二丁酯、二甘醇或二丙二醇之二苯甲酸酯、C8 或 C9 或 C10 支鏈一級醇類之苯甲酸酯、酚之各種烷基磺酸酯、C4-C7 脂族二級醇類之環己烷二酸酯、乙醯檸檬酸三丁酯、乙醯檸檬酸三己酯、及丁醯檸檬酸三丁酯。

雖然本發明之較佳塑化劑系統為不含苯二甲酸酯的，但在一些情形中可適當地包括某些數量之苯二甲酸酯，例如選自苯二甲酸丁酯苜酯 (BBP)、苯二甲酸二異庚酯、苯二甲酸二己酯、苯二甲酸二丁酯、及彼等之混合物之快速熔化塑化劑。

由包含可塑化聚合物及該塑化系統之組成物所製得之有用物件可用於增加為戶外應用所設計之產品 (例如地工膜 (geomembrane)、或油帆布、或屋頂防水膜或汽車零件) 之產品壽命。對於 PVC 塑料溶膠，相較於單獨由環己烷羧酸酯製得之塑化劑 (特別是環己烷二酸二異壬酯或環己烷二酸二-2-乙基己酯或環己烷二酸二-2-丙基庚酯)，本發明酯類可降低塑料溶膠之黏度且改良可加工性。

本發明具體實例之經塑化聚合物組成物亦在其他領域 (例如玩具製造) 具有優點，其中低黏度和熔化性質優於大部份替代物而用於汽車內部裝飾產物 (因為彼等優異之 UV 安定性)，擠壓材料例如電線套或管或軟管或地板墊 (其中改良之溶解力和降低之熔化溫度使高透明度產物

具有低的表面瑕疵)，用於例如壁紙或食物容器或醫療裝置或文具產品之 PVC 膜，及用於例如氧氣面罩或封口片或鞋底之注射模製產品。其尤其有利地在乙烯系片式地板製造中作為非黃化黏度改質劑。在具體實例中，該塑化系統有助於改善耐沾污性。在一特佳具體實例中，該塑化系統可用於在經迴轉模製和鑄造模製方法的 PVC 玩具製造中作為加工助劑。

在具體實例中，包含緩慢熔化環己烷酸酯和至少一種快速熔化塑化劑之塑化系統係與由 10 phr 至 100 phr 之量的 PVC 混合，其中所示符號 phr 為每一百份之份數。於本文中，例如 10 phr 意指將以磅或公斤計之添加劑重量（在本文中為塑化劑），加至 100 磅或公斤之 PVC 聚合物。

在具體實例中，包含緩慢熔化環己烷酸酯和至少一種快速熔化塑化劑之塑化系統可另包含添加劑，例如碳酸鈣填料、Ca/Zn 或 Ba/Zn 安定劑、環氧化黃豆油、潤滑劑、顏料和染料或其他著色劑、抗氧化劑和其他安定劑。

本發明 PVC 組成物可經由迴轉模製、浸漬、擴展、模製、擠壓、軋光、及注射模製而加工成產品。

溫度在塗佈產品（例如紙或地毯纖維）中可能成為限制因素，其中環己烷二羧酸 C8-C11 酯類的較高熔化溫度會造成黃化或分解。本發明塑化劑組合可令該等材料之使用不會有熱分解。較低操作溫度亦有較低加熱成本的優點，例如在汽車底部密封劑和塗料的應用中。較快熔化亦對加工速度有利，例如經塗佈織物、片式地板、手套浸漬、

底部汽車密封劑、和迴轉模製。

塑料溶膠黏度的降低是所企求的，因其可使塗佈程序在更快的線上速度下操作；這對乙烯系片式地板、經塗佈織物和壁紙的製造很重要。

本發明可應用於廣範圍的塑化聚氯乙烯材料。其可應用至半剛性聚氯乙烯組成物的製造，其中較佳為每 100 份聚氯乙烯含有由約 10 至約 40 份、更佳為 15 至 35 份、又更佳為 20 至 30 份之塑化劑。本發明亦可應用至撓性聚氯乙烯組成物，其中較佳為每 100 份聚氯乙烯含有由約 40 至約 70 份、更佳為 44 至 65 份、又更佳為 48 至 55 份之塑化劑；亦可應用至高撓性組成物，其中較佳為每 100 份聚氯乙烯含有由約 70 至約 110 份、更佳為 80 至 100 份、又更佳為 90 至 100 份之塑化劑。本文中所使用之份數為以重量為基礎。

半剛性組成物典型地用於製造管線、一些電線和電纜塗料、地板磚、遮陽窗簾、膜、血袋和醫療用管件。撓性組成物典型地用於製造片狀物、室內裝飾品、醫療用管件、花園用軟管、池槽內襯、玩具、密封劑、塗層、水床和類似者。極撓性組成物可用於製造經塗佈布料、玩具、鞋底和類似者。本發明環己烷多元羧酸的酯類（也就是其中醇基的至少一者係選自至少一種 C8-C11 脂族醇）特別有用於製造醫療物件如血袋和醫療用管件，以及傳統上使用苯二甲酸二-2-乙基己酯且其毒性受到關切之玩具及與食物接觸的材料如瓶蓋和膜。

在進一步具體實例中，本發明提供得自經塑化聚氯乙烯組成物之屋頂材料、油帆布、帳篷、膜、片狀物、地板覆蓋罩、鞋和汽車內部製品、及模製產物，其中每 100 份聚氯乙烯較佳含有由約 20 至約 100 重量份，更佳為 30 至 90 重量份，又更佳為 35 至 70 重量份，另又更佳為 40 至 60 重量份之含有一或多種環己烷一及/或多元-羧酸酯類（亦即至少一種環己烷羧酸的 C8-C11 醇酯）的本發明塑化劑組成物。

聚氯乙烯的一種廣泛用途係作為塑料溶膠。塑料溶膠為由聚氯乙烯與隨意含有各種添加劑之塑化劑的混合物所組成之流體或糊劑。塑料溶膠可用於製造聚氯乙烯層狀物，然後熔化以生成撓性聚氯乙烯之凝聚性物件。塑料溶膠可置於腔模，然後加熱以製得經模製之撓性 PVC 物件（例如玩具）。塑料溶膠可藉由將模浸漬於塑料溶膠然後加熱以製造手套。塑料溶膠可用於製造地板、帳篷、油帆布、經塗佈織物（如汽車內部裝飾物），用於汽車底部塗料，用於模製品和其他消費產品。塑料溶膠亦可使用於鞋類、織物塗料、玩具、地板產品和壁紙。塑料溶膠典型地含有每 100 份聚氯乙烯約 40 至約 200 重量份、更典型為 50 至 150 重量份、更典型為 70 至 120 重量份之包含快速熔化塑化劑和以至少一種環己烷羧酸 C8-C11 酯類為基礎之緩慢熔化塑化劑的塑化劑。

塑料溶膠通常是由已藉乳液聚合或微懸浮聚合得到之聚氯乙烯所製得。塑料溶膠可由聚氯乙烯製造商或混料者

製成，並以流體形式運送至使用者。或者該塑料溶膠可由使用者製成。對於任一種方式，尤其是當塑料溶膠是由聚氯乙烯製造商或混料者製得時，重要的是該塑料溶膠的黏度具時間安定性。

在一個進一步具體實例中，本發明提供一種製造撓性聚氯乙烯之方法，其包含由含有每 100 份聚氯乙烯由 40 至 200 重量份（較佳為 50 至 150 重量份、更佳為 70 至 120 重量份）之塑化劑組成物（其含有一或多種緩慢熔化的環己烷多元羧酸 C8-C11 酯類和至少一種快速熔化塑化劑）的塑料溶膠形成層狀物，及接著藉由施加熱以熔化該層狀物。

在一個進一步具體實例中，本發明提供一種製造撓性 PVC 電絕緣和套管材料的方法。核定為 90°-105° 產品之較高溫度絕緣材料可包括較高分子量之 1,2,4-環己烷三羧酸的 C8-C11 脂族醇酯類與快速熔化塑化劑的塑化劑摻合物。

於本文中使用的商標名是以™符號或®符號標示，說明該名稱可能已經特定商標權保護，例如它們可能是在各司法管轄區域中之註冊商標。

於本文中所引用之所有的專利和專利申請案、測試程序（例如 ASTM 方法、UL 方法、和類似者）、及其他文獻均在此以引用方式完全併入本案，至其揭示與本發明並無不一致且所有之併入均為受到許可的程度。

當數字下限和數字上限列於本文中時係包括由任何下

限至任何上限的範圍。雖然已特定說明本發明例示性具體實例，但應理解的是熟於此藝者可顯而易知各種其他修飾且可在不偏離本發明之精神和範圍下達成這些修飾。

五、中文發明摘要

發明之名稱：輔塑化劑系統

一種以緩慢熔化環己烷羧酸酯和至少一種快速熔化塑化劑為基礎的組成物可用於可塑化聚合物（特別為 PVC）作為塑化劑。

六、英文發明摘要

發明之名稱： Co-plasticizer systems

Compositions based on slow fusing cyclohexanecarboxylic acid esters and at least one fast fusing plasticizer are useful as plasticizers for plasticizable polymers, particularly PVC.

十、申請專利範圍

1. 一種組成物，其包含至少一種選自環己烷羧酸之酯類的緩慢熔化塑化劑和至少一種快速熔化塑化劑。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其另包含可塑化聚合物。

3. 根據申請專利範圍第 2 項之組成物，其中該可塑化聚合物係選自聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯丁醛、聚苯乙烯、聚胺甲酸酯，丙烯酸系聚合物、氯化橡膠、溴化橡膠、聚烯烴、及彼等之混合物。

4. 根據申請專利範圍第 3 項之組成物，其中該聚烯烴係選自聚丙烯、EDPM、熱塑性彈性體、熱塑性硫化橡膠、及彼等之混合物。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該環己烷羧酸包括至少一種環己烷多元羧酸。

6. 根據申請專利範圍第 5 項之組成物，其中該環己烷多元羧酸的酯係由選自下列的方法製備：(a) 將苯二甲酸、苯二甲酐、間苯二甲酸、間苯二甲酐、對苯二甲酸、對苯二甲酸二甲酯、及彼等之混合物中的至少一者氯化，且將所得到之產物以至少一種脂族醇予以酯化，和 (b) 將苯二甲酸、苯二甲酐、間苯二甲酸、間苯二甲酐、對苯二甲酸、對苯二甲酸二甲酯、及彼等之混合物中的至少一者以脂族醇予以酯化。

7. 根據申請專利範圍第 5 項之組成物，其中該環己烷多元羧酸係藉由順丁烯二酸酐與丁二烯的狄耳士-阿德

爾縮合作用 (Diels Alder condensation) 製備，其中該酸部分係在以二級醇酯化之前或之後氫化。

8. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其包含 PVC

9. 根據申請專利範圍第 5 項之組成物，其中該環己烷多元羧酸酯係由至少一種 C8 至 C11 脂族醇製備。

10. 根據申請專利範圍第 5 項之組成物，其中該環己烷多元羧酸酯係由至少一種 C8 至 C11 脂族一級醇製備。

11. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該快速熔化塑化劑係選自苯甲酸異癸酯、苯甲酸異壬酯、苯甲酸 2-乙基己酯、苯甲酸異辛酯、苯甲酸二-2-丙基庚酯、對苯二甲酸二丁酯、二丙二醇之二苯甲酸酯類、二甘醇之二苯甲酸酯類、環己烷甲酸酯之 C4-C7 脂族醇酯類、乙醯檸檬酸三丁酯、乙醯檸檬酸三己酯、丁醯檸檬酸三丁酯、及彼等之混合物。

12. 一種塑料溶膠組成物，其包含 PVC 樹脂和申請專利範圍第 1 項之組成物。

13. 一種撓性 PVC 物件，其包含 PVC 樹脂和申請專利範圍第 1 項之組成物。

14. 一種包含 PVC 之無苯二甲酸酯物件，其中該 PVC 係已藉由包含至少一種快速熔化塑化劑和至少一種緩慢熔化之 C8-C11 脂族一級醇之環己烷羧酸酯的塑化劑系統塑化。

15. 一種包含 PVC 之物件，其中該 PVC 係已藉由包

含至少一種快速熔化塑化劑和環己烷羧酸之二異壬酯的塑化劑系統塑化。

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件符號簡單說明：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：無