



(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 201619119 A

(43) 公開日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 01 日

(21) 申請案號：104132999 (22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 07 日

(51) Int. Cl. : C07C69/34 (2006.01) C07C69/75 (2006.01)  
C08K5/11 (2006.01) C08K5/12 (2006.01)

(30) 優先權：2014/10/09 歐洲專利局 14188352.0

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

(72) 發明人：懷浮爾 馬提亞斯 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：26 項 圖式數：7 共 81 頁

## (54) 名稱

包含飽和二羧酸之環烷基酯及 1, 2-環己烷二羧酸酯的塑化劑組成物

PLASTICIZER COMPOSITION WHICH COMPRISES CYCLOALKYL ESTERS OF SATURATED  
DICARBOXYLIC ACIDS AND 1,2-CYCLOHEXANE DICARBOXYLIC ESTERS

## (57) 摘要

本發明係關於一種塑化劑組成物，其包含至少一種飽和二羧酸環烷基酯及至少一種 1,2-環己烷二羧酸酯；模製組成物，其包含熱塑性聚合物或彈性體及此塑化劑組成物；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 cycloalkyl ester of saturated dicarboxylic acids and at least one 1,2-cyclohexanedicarboxylic ester, 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：

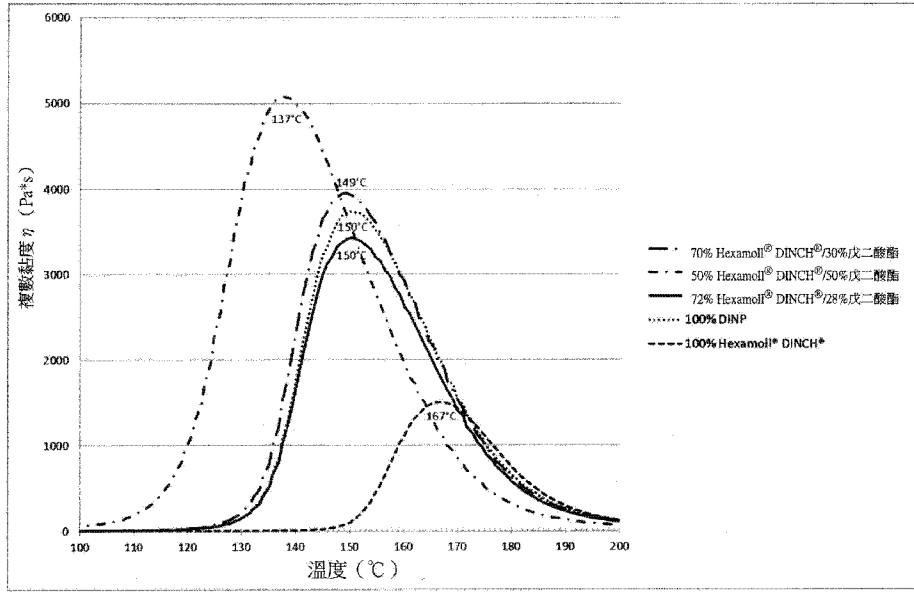


圖1

201619119

## 發明摘要

※ 申請案號：104.132.999

※ 申請日：104.10.7

※IPC 分類：

C07C69/34(2006.01)C07C69/75(2006.01)C08K5/11(2006.01)C08K5/12(2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

包含飽和二羧酸之環烷基酯及 1,2-環己烷二羧酸酯的塑化劑組成物

Plasticizer Composition which Comprises Cycloalkyl Esters of Saturated

Dicarboxylic Acids and 1,2-Cyclohexane Dicarboxylic Esters

## 【中文】

本發明係關於一種塑化劑組成物，其包含至少一種飽和二羧酸環烷基酯及至少一種 1,2-環己烷二羧酸酯；模製組成物，其包含熱塑性聚合物或彈性體及此塑化劑組成物；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 cycloalkyl ester of saturated dicarboxylic acids and at least one 1,2-cyclohexanedicarboxylic ester, to molding compositions which comprise a thermoplastic polymer or an elastomer and this plasticizer composition, and to the use of these plasticizer compositions and molding compositions.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（ 1 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

包含飽和二羧酸之環烷基酯及 1,2-環己烷二羧酸酯的塑化劑組成物

Plasticizer Composition which Comprises Cycloalkyl Esters of Saturated Dicarboxylic Acids and 1,2-Cyclohexane Dicarboxylic Esters

## 【發明背景】

【0001】 本發明係關於一種塑化劑組成物，其包含至少一種飽和二羧酸環烷基酯及至少一種 1,2-環己烷二羧酸酯；模製組成物，其包含熱塑性聚合物或彈性體及此塑化劑組成物；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要加工特性或所要效能特性。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要彈性特性。

【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。所要塑化劑通常為具有與待塑化之聚合物之高相容性之塑化劑，亦即產生良好熱塑特性之塑化劑，且對由蒸發及/或分泌引起之損失僅具有低敏感性（具有高持久性）。

【0006】 存在許多不同的用於塑化 PVC 及其他塑膠之市售化合物。在過去，通常使用與不同化學結構之醇形成之鄰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)、鄰苯二甲酸苯甲酯丁酯 (BBP) 或鄰苯二甲酸二異庚酯 (DIHP)）作為快速熔融塑化劑（所謂「快速熔融物」），例如用於製備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，且以商標名稱 Mesamoll® 市售。

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

【0008】 因為塑性溶膠呈液體形式，因此此等塑性溶膠極通常用於許

多材料（例如紡織物、玻璃非編織品等）之塗層。此塗層極通常由複數個子層構成。

【0009】 在塑性溶膠之工業加工中通常使用之程序中，由此塗覆塑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構成之固體層。接著在此初始膠凝化層上塗覆下一個子層，且在塗覆最後一個層後，藉由加熱至相對高溫度來以整體形式處理整體結構，得到充分膠凝化塑膠產物。

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

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

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

【0013】 然而，快速熔融物大體上通常具有不令人滿意的與聚合物/添加劑混合物之相容性，且亦具有不令人滿意的持久性。此外，快速熔融

物通常在加工期間及在最終產物之使用期間展示高揮發性。除此之外，添加快速熔融物通常對最終產物之機械特性具有不良影響。因此，另一種已知的用於建立所要塑化劑特性之方法為使用塑化劑之混合物，例如至少一種提供良好熱塑特性但提供相對不良的膠凝之塑化劑與至少一種快速熔融物之組合。

**【0014】** 此外，需要置換至少一些說明中所提及之鄰苯二甲酸酯塑化劑，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。相應低碳烷基酯通常具有快速膠凝特性。

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

**【0018】** US 7,973,194 B1 教示環己烷-1,4-二甲酸二苯甲酯、環己烷-1,4-二甲酸苯甲酯丁酯及環己烷-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】** 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；以及一種其製備方法。此外，EP 1354867 描述該等混合物之用途，其用作塑膠、尤其 PVC 及 PVC

· 塑性溶膠中之塑化劑。為達成對於塑性溶膠應用足夠低之膠凝溫度，需要大量之苯甲酸異壬酯。此外，此等塑化劑為高度揮發性的且其添加對最終產品之機械特性具有不良影響。

【0020】 EP 1354867 描述異構苯甲酸十二烷酯；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；以及一種該等混合物之用途，其用作聚合物中之塑化劑，尤其用作 PVC 及 PVC 塑性溶膠中之塑化劑。為達成對於塑性溶膠應用足夠低之膠凝溫度，必須應用大量之該等苯甲酸十二烷酯。此外，此等塑化劑亦為高度揮發性的且其添加對最終產品之機械特性具有不良影響。

【0021】 WO 03/029339 描述包含環己烷聚羧酸酯與不同快速熔融塑化劑之混合物的 PVC 組成物。作為適合快速熔融塑化劑，尤其提及苯甲酸、芳族磺酸、檸檬酸以及磷酸之不同酯。就此而言，亦順便提及二羧酸之低碳烷基酯，諸如己二酸二丁酯。然而，WO 03/029339 明確教示，二羧酸之低碳烷基酯僅在有限程度上適用作快速熔融塑化劑，因為於 PVC 組成物中更大量使用此等化合物導致非所要高塑化劑揮發性。

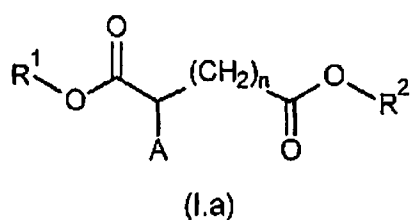
【0022】 本發明之一個目標為提供一種用於熱塑性聚合物及彈性體之塑化劑組成物，其一方面提供良好熱塑性及機械特性，且另一方面提供良好的膠凝特性，亦即低膠凝點。因此，塑化劑組成物意欲尤其適用於提供塑性溶膠。塑化劑組成物意欲具有與待塑化聚合物之高相容性，且具有高持久性，且此外不具有毒理學問題。此外，塑化劑組成物意欲在加工期間及在最終產品使用期間皆展現低揮發性。

【0023】 更具體而言，本發明之一個目標為提供一種用於 Hexamoll®

DINCH® (環己烷-1,2-二甲酸二異壬酯) 之非鄰苯二甲酸酯混合組分，其充當快速熔融塑化劑，與高塑化劑效率以及低揮發性組合，產生具有與鄰苯二甲酸二異壬酯 (DINP) 類似之膠凝特性的非鄰苯二甲酸酯塑化劑混合物。

【0024】 出人意料地，該目標藉由一種塑化劑組成物實現，該塑化劑組成物包含

a1) 一或多種通式 (I.a) 之化合物，



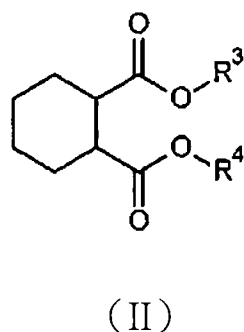
其中

A 為甲基或乙基，

n 為 1 或 2，且

R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，

b) 一或多種通式 (II) 之化合物，

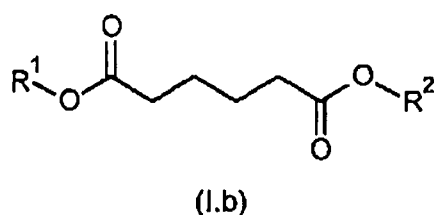


其中

$R^3$  及  $R^4$  彼此獨立地選自分支鏈及未分支  $C_7$ - $C_{12}$  烷基部分。

【0025】 本發明進一步關於如上文所定義之塑化劑組成物，其另外包含

a2) 一或多種通式 (I.b) 之化合物，



其中

$R^1$  及  $R^2$  彼此獨立地選自  $C_5$ - $C_7$  環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個  $C_1$ - $C_{10}$  烷基部分取代。

【0026】 本發明進一步提供模製組成物，其包含至少一種熱塑性聚合物或彈性體及一種如上文及下文所定義之塑化劑組成物。

【0027】 本發明進一步提供如上文及下文所定義之塑化劑組成物之用途，其用作用於熱塑性聚合物（尤其聚氯乙烯（PVC））及彈性體之塑化劑。

【0028】 本發明進一步提供如上文及下文所定義之塑化劑組成物之用途，其用作塑性溶膠中之塑化劑。

【0029】 本發明進一步提供該等模製組成物之用途，其用於製備模製品及箔片。

### 【發明說明】

【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，且儘管如此向待塑化聚合物提供極佳膠凝特性。

- 本發明之塑化劑組成物在加工期間及在最終產品使用期間皆展現低揮發性。

- 本發明之塑化劑組成物有利地適用於實現塑膠之多種多樣的極其不同且複雜之加工特性及使用特性。

- 本發明之塑化劑組成物有利地適用於製備塑性溶膠。

- 根據 DIN 53408，單獨或與化合物 (I.b) 組合之化合物 (I.a) 由於其極低的可溶性溫度而具有極好的作為快速熔融物之適合性。本發明之塑化劑組成物中即使少量之化合物 (I.a) 視情況與化合物 (I.b) 一起亦足以降低熱塑性聚合物膠凝所需之溫度及/或增加其膠凝率。

- 本發明之塑化劑組成物適用於製備用於敏感的應用領域之模製品及箔片，實例為醫療產品、用於食品及飲料之包裝、用於室內領域（例如房屋及車輛中）之產品；其他實例為玩具、兒童護理物品等。

- 化合物 (I.a) 以及化合物 (I.b) 可藉由使用可容易獲得之起始物質製備。

- 製備根據本發明使用之化合物 (I.a) 及 (I.b) 之方法簡單且高效。因此，化合物 (I.a) 及 (I.b) 可無難度地以大工業規模提供。

**【0031】** 如上文所提及，已意外發現，單獨或與化合物 (I.b) 組合之通式 (I.a) 之化合物具有極低可溶性溫度以及極佳膠凝特性。

**【0032】** 已發現，化合物 (I.a) 視情況與化合物 (I.b) 一起、具體而

言與通式 (II) 之 1,2-環己烷二羧酸酯組合適用於改良熱塑性聚合物及彈性體之膠凝效能。本發明之塑化劑組成物中即使少量之化合物 (I.a) 視情況與化合物 (I.b) 一起亦足以降低膠凝所需之溫度及/或增加膠凝率。

【0033】 出於本發明之目的，表述「快速熔融物 (fast fuser)」意謂根據 DIN 53408 具有低於 120°C 之可溶性溫度的塑化劑。此等快速熔融物尤其用於製備塑性溶膠。

【0034】 通式 (I.a) 之化合物在經甲基或乙基取代之碳原子 (C-2) 處為手性的。就此而言，本發明係關於通式 (I.a) 之各別酯之純(2R)-立體異構體或純(2S)-立體異構體，以及通式 (I.a) 之各別酯之以任何及所有比率包含(2R)-及(2S)-立體異構體兩者的混合物。純異構體及任何所要組成之異構體混合物同樣適合作為快速熔融物。

【0035】 出於本發明之目的，表述「C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基 (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl)」包含具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基或具有 3 至 10 個碳原子之分支鏈烷基。其中包括甲基、乙基、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、1-乙基丙基、正己基、2-己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、1,1-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1-乙基-2-甲基丙基、正庚基、2-庚基、3-庚基、2-乙基戊基、1-丙基丁基、正辛基、異辛基、2-乙基己基、正壬基、異壬基、2-丙基己基、正癸基、異癸基、2-丙基庚基及其類似基團。較佳之 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基包含直鏈 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基或分支鏈 C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 烷基。尤佳為直鏈 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>

烷基或分支鏈 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 烷基。

【0036】 表述「C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> 烷基 (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl)」包含直鏈及分支鏈 C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> 烷基。較佳地，C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> 烷基係選自正庚基、1-甲基己基、2-甲基己基、1-乙基戊基、2-乙基戊基、1-丙基丁基、1-乙基-2-甲基丙基、正辛基、異辛基、2-乙基己基、正壬基、異壬基、2-丙基己基、正癸基、異癸基、2-丙基庚基、正十一烷基、異十一烷基、正十二烷基、異十二烷基及其類似基團。尤佳地，C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> 烷基為正辛基、正壬基、異壬基、2-乙基己基、異癸基、2-丙基庚基、正十一烷基或異十一烷基。

【0037】 出於本發明之目的，表述「C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基 (C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-cycloalkyl)」包含具有 5 至 7 個、尤其具有 6 個碳原子之環烴。其中包括環戊基、環己基及環庚基。

【0038】 經取代之 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基在其環大小允許時可具有一或多個 (例如 1、2、3、4 或 5 個) C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基取代基。C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基之實例為 2-及 3-甲基環戊基、2-及 3-乙基環戊基、2-、3-及 4-甲基-環己基、2-、3-及 4-乙基環己基、2-、3-及 4-丙基環己基、2-、3-及 4-異丙基環己基、2-、3-及 4-丁基環己基、2-、3-及 4-第二丁基環己基、2-、3-及 4-第三丁基環己基、2-、3-及 4-甲基環庚基、2-、3-及 4-乙基環庚基、2-、3-及 4-丙基環庚基、2-、3-及 4-異丙基環庚基、2-、3-及 4-丁基環庚基、2-、3-及 4-第二丁基環庚基及 2-、3-及 4-第三丁基環庚基。

【0039】 在本發明之第一較佳具體實例中，如上文所定義之塑化劑組成物包含

- 一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨

- 立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基部分取代，及

- 視情況一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基部分取代。

**【0040】** 更具體而言，在此第一較佳具體實例中，在各情況下，以化合物 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，如上文所定義之塑化劑組成物包含

- 70 至 100 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基部分取代，及

- 0 至 30 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基部分取代。

**【0041】** 亦更具體而言，在本發明之該第一具體實例中，在各情況下，以化合物 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，如上文所定義之塑化劑組成物包含

- 95 至 100 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基部分取代，及

- 0 至 5 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經

至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代。

【0042】 亦更具體而言，在本發明之該第一具體實例中，在各情況下，以化合物 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，如上文所定義之塑化劑組成物包含

- 70 至 99 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，及

- 1 至 30 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代。

【0043】 在本發明之第二較佳具體實例中，如上文所定義之塑化劑組成物包含

- 一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，

- 視情況一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，及

- 視情況一或多種通式 (I.b) 之化合物。

【0044】 更具體而言，在本發明之此第二較佳具體實例中，在各情況下，以化合物 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，如上文所定義之塑化劑組成物包含

- 70 至 100 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，

- 0 至 30 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，及

- 0 至 10 重量%之一或多種通式 (I.b) 之化合物。

**【0045】** 亦更具體而言，在本發明之此第二較佳具體實例中，在各情況下，以化合物 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，如上文所定義之塑化劑組成物包含

- 70 至 98 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，

- 1 至 30 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，及

- 1 至 10 重量%之一或多種通式 (I.b) 之化合物。

**【0046】** 在本發明之第三較佳具體實例中，如上文所定義之塑化劑組成物包含

- 一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，及

- 一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代。

**【0047】** 更具體而言，在此第三較佳具體實例中，在各情況下，以化合物 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，如上文所定義之塑化劑組成物包含

- 70 至 95 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，及

- 5 至 30 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代。

**【0048】** 亦更具體而言，在此第三較佳具體實例中，在各情況下，以化合物 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，如上文所定義之塑化劑組成物包含

- 70 至 95 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，

- 5 至 30 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，及

- 0 至 10 重量%之一或多種通式 (I.b) 之化合物。

【0049】 較佳地，通式 (I.a) 及 (I.b) 之化合物中部分  $R^1$  及  $R^2$  彼此獨立地為環戊基、環己基及環庚基。

【0050】 在另一較佳具體實例中，通式 (I.a) 及 (I.b) 之化合物中部分  $R^1$  及  $R^2$  之定義相同。

【0051】 較佳之通式 (I.a) 之化合物係選自

2-甲基戊二酸二環戊酯，

2-甲基戊二酸二環己酯，

2-甲基戊二酸二環庚酯，

2-乙基丁二酸二環戊酯，

2-乙基丁二酸二環己酯，

2-乙基丁二酸二環庚酯，

以及上述化合物中之 2 者或 2 者以上之混合物。

【0052】 較佳之通式 (I.b) 之化合物係選自

己二酸二環戊酯，

己二酸二環己酯，

己二酸二環庚酯，

以及上述化合物中之 2 者或 2 者以上之混合物。

【0053】 尤其較佳之通式 (I.a) 之化合物為 2-甲基戊二酸二環己酯及 2-乙基丁二酸二環己酯。

【0054】 尤佳之通式 (I.b) 之化合物為己二酸二環己酯。

【0055】 2-甲基戊二酸二環己酯可購自公司 Solvay, Brussels, Belgium，且可含有 2-乙基丁二酸二環己酯。

【0056】 已發現，2-甲基戊二酸二環己酯與 2-乙基丁二酸二環己酯之組合單獨或視情況與己二酸二環己酯一起尤其有利地適用作快速熔融物。

【0057】 在另一較佳具體實例中，通式 (II) 之化合物中部分  $R^3$  及  $R^4$  之定義相同。

【0058】 較佳地，通式 (II) 之化合物中部分  $R^3$  及  $R^4$  兩者皆為 2-乙基己基或兩者皆為異壬基，或兩者皆為 2-丙基庚基。

【0059】 尤佳之通式 (II) 之化合物為 1,2-環己烷二甲酸二(異壬基)酯。

【0060】 藉由調節根據本發明之塑化劑組成物中化合物 (I.a) 及存在時之 (I.b) 比化合物 (II) 的分率，塑化特性可適於各別應用。此可藉由常規實驗實現。為進一步改質根據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特殊應用時，添加除化合物 (I.a)、(I.b) 及 (II) 以外之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不同於化合物 (I.a)、(I.b) 及 (II) 之其他塑化劑。

【0061】 至少一種不同於化合物 (I.a)、(I.b) 及 (II) 之其他塑化劑係選自鄰苯二甲酸二烷酯、鄰苯二甲酸烷酯芳烷酯、不同於化合物 (II) 之環己烷-1,2-二甲酸二烷酯、環己烷-1,3-二甲酸二烷酯、環己烷-1,4-二甲酸二烷酯、對苯二甲酸二烷酯、對苯二甲酸二烷酯、偏苯三酸三烷酯、苯甲酸烷酯、二醇之二苯甲酸酯、羥基苯甲酸酯、飽和單羧酸之酯、不飽和單羧酸之酯、不同於化合物 (I.a) 及 (I.b) 之飽和二羧酸之酯、不飽和二羧酸之酯、芳族磺酸之醯胺及酯、烷基磺酸酯、甘油酯、異山梨醇酯、磷酸酯、檸檬酸三酯、烷基吡咯啉酮衍生物、2,5-咪喃-二甲酸二烷酯、2,5-四氫咪喃

二甲酸二烷酯、環氧化植物油及環氧化脂肪酸單烷基酯、由脂族及/或芳族聚羧酸與至少二元醇製成之聚酯。

【0062】 可有利地與化合物 (I.a)、(II) 及存在時之 (I.b) 混合之適合鄰苯二甲酸二烷酯彼此獨立地在烷基鏈中具有 4 至 13 個碳原子、較佳 7 至 13 個碳原子。適合之鄰苯二甲酸烷酯芳烷酯之實例為鄰苯二甲酸苯甲酯丁酯。不同於化合物 (II) 的適合之環己烷-1,2-二甲酸二烷酯在各情況下彼此獨立地在烷基鏈中具有 3 至 6 個碳原子、尤其 4 至 6 個碳原子。適合之環己烷-1,3-二甲酸二烷酯彼此獨立地在烷基鏈中具有 4 至 13 個 C 原子、較佳 8 至 13 個 C 原子。適合之環己烷-1,4-二甲酸二烷酯彼此獨立地在烷基鏈中具有 4 至 13 個 C 原子、較佳 8 至 11 個 C 原子。適合之環己烷-1,4-二甲酸二烷酯之實例為環己烷-1,4-二甲酸二(2-乙基己基)酯。適合之對苯二甲酸二烷酯在各種情況下彼此獨立地在烷基鏈中具有 4 至 13 個碳原子、尤其 7 至 11 個碳原子。適合之對苯二甲酸二烷酯之實例為對苯二甲酸二(正丁基)酯、對苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、對苯二甲酸二(異壬基)酯及對苯二甲酸二(2-丙基庚基)酯。適合之偏苯三酸酯在各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。適合之苯甲酸烷酯在各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。適合之苯甲酸烷酯之實例為苯甲酸異壬酯、苯甲酸異癸酯及苯甲酸 2-丙基庚酯。適合的二醇之二苯甲酸酯為二乙二醇二苯甲酸酯、二丙二醇二苯甲酸酯、三丙二醇二苯甲酸酯及二丁二醇二苯甲酸酯。適合的飽和單羧酸之酯為例如乙酸、丁酸、戊酸或乳酸之酯。適合的不飽和單羧酸之酯為例如丙烯酸之酯。不同於化合物 (I.a) 及 (I.b) 的適合的飽和二羧酸之酯為丁二酸、戊二酸、

癸二酸、蘋果酸、酒石酸之酯，或 2-乙基-丁二酸、2-甲基戊二酸或己二酸之二烷基酯。適合的 2-乙基-丁二酸、2-甲基戊二酸或己二酸之二烷基酯在各情況下彼此獨立地在烷基部分中具有 4 至 13 個碳原子、尤其 6 至 10 個碳原子。較佳地，不飽和二羧酸之酯為順丁烯二酸及反丁烯二酸之酯。適合之烷基磺酸酯較佳具有具備 8 至 22 個碳原子之烷基部分。以實例說明之，包括十五烷基磺酸之苯基及甲基酯。適合之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。適合之磷酸酯為磷酸三-2-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)酯苯酯及磷酸 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。較佳地，乙醯化檸檬酸三酯之烷基部分彼此獨立地具有 4 至 8 個碳原子、尤其 6 至 8 個碳原子。適合之烷基吡咯啉酮衍生物具有具備 4 至 18 個碳原子之烷基部分。適合之 2,5-呋喃-二甲酸二烷酯彼此獨立地在烷基鏈中具有 4 至 13 個碳原子、較佳 5 至 12 個碳原子。適合之 2,5-四氫呋喃-二甲酸二烷酯彼此獨立地在烷基鏈中具有 4 至 13 個碳原子、較佳 5 至 12 個碳原子。適合之環氧化植物油為例如環氧化大豆油，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。

**【0063】** 在所有上述情況下，烷基部分可在各情況下為直鏈或分支鏈且在各情況下相同或不同。參考與引言中之適合且較佳之烷基部分相關之一般描述。

【0064】 以塑化劑組成物中至少一種其他塑化劑及化合物(I.a)、(II)及存在時之(I.b)的總重量計，本發明之塑化劑組成物中至少一種不同於化合物(I.a)、(I.b)及(II)之其他塑化劑之量為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%。

【0065】 在一較佳具體實例中，不添加如上文所定義的不同於化合物(I.a)、(I.b)及(II)之其他塑化劑至根據本發明之塑化劑組成物中。

【0066】 較佳地，以塑化劑組成物中化合物(I.a)、(II)及存在時之(I.b)的總重量計，本發明之塑化劑組成物中通式(I.a)及存在時之(I.b)之化合物的含量為5至70重量%，尤其10至50重量%。

【0067】 較佳地，以塑化劑組成物中化合物(I.a)、(II)及存在時之(I.b)的總重量計，本發明之塑化劑組成物中通式(II)之化合物之含量為30至95重量%，尤其50至90重量%。

【0068】 本發明之塑化劑組成物中通式(I.a)及存在時之(I.b)之化合物對通式(II)之化合物的重量比率典型地在1:20至2:1範圍內，較佳在1:10至1:1範圍內。

#### 模製組成物

【0069】 本發明進一步提供一種模製組成物，其包含如上文所定義之至少一種聚合物及一種塑化劑組成物。

【0070】 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。

【0071】 可使用之熱塑性聚合物為任何可熱塑性加工之聚合物。特定言之，其為選自以下之熱塑性聚合物：

- 包含至少一種選自以下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、分支鏈或未分支  $C_1$ - $C_{10}$  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、順丁烯二酸酐及  $\alpha, \beta$ -烯系不飽和單及二羧酸，

- 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）、丁二酸己二酸聚伸丁酯（PBSA），
  - 聚醚，
  - 聚醚酮，
  - 熱塑性聚胺甲酸酯（TPU），
  - 聚硫化物，
  - 聚砜，
- 及其混合物。

**【0072】** 以實例說明之，可提及具有來自  $C_4$ - $C_8$  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)。

【0073】 較佳地，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)、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。

【0074】 所使用之塑化劑之量根據本發明之模製組成物中所包含之熱塑性非 PVC 聚合物或熱塑性非 PVC 聚合物混合物而不同。非 PVC 模製組成物中如上文所定義之本發明之塑化劑組成物的總量通常在 0.5 至 300 phr (每一百份樹脂份數=每一百重量份聚合物之重量份) 範圍內，較佳在 1.0 至 130 phr 範圍內，尤佳在 2.0 至 100 phr 範圍內。

【0075】 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)。

【0076】 聚氯乙烯係經由氯乙烯之同元聚合反應獲得。以實例說明之，本發明中所使用之聚氯乙烯 (PVC) 可經由懸浮液聚合、微懸浮液聚合、乳液聚合或本體聚合製備。以實例說明之，PVC 經由氯乙烯聚合之製備以及塑化 PVC 之製備及組成描述於「Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch」[Plastics Handbook], 第 2/1 卷: Polyvinylchlorid [Polyvinyl chloride], 第 2 版, Carl

Hanser Verlag, Munich 中。

【0077】 對於在本發明中之塑化 PVC，K 值（其特性化 PVC 之莫耳質量且係根據 DIN 53726 測定）多半在 57 至 90 範圍內，較佳在 61 至 85 範圍內，尤其在 64 至 80 範圍內。

【0078】 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，尤佳在 45 至 85%範圍內。

【0079】 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的總量在 5 至 300 phr 範圍內，較佳在 15 至 150 phr 範圍內，且尤其在 30 至 120 phr 範圍內。

【0080】 本發明進一步提供模製組成物，其包含彈性體及根據本發明之塑化劑組成物。

【0081】 本發明之模製組成物中所存在之彈性體可為天然橡膠（NR）或合成橡膠或其混合物。較佳之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）。

【0082】 較佳為可由硫來硫化之橡膠或橡膠混合物。

【0083】 出於本發明之目的，以模製組成物之總重量計，本發明之模製組成物中彈性體之含量為 20 至 95 wt.%，較佳 45 至 90 wt.%，且尤其 50 至 85 wt.%。

【0084】 出於本發明之目的，除以上成分之外，包含彈性體之模製組成物可包含其他適合添加劑。以實例說明之，材料可包含強化填充劑（諸

如碳黑或二氧化矽)、其他填充劑(諸如酚系樹脂)、硫化劑或交聯劑、硫化促進劑或交聯促進劑、活化劑、各種類型之油、抗氧化劑及其他各種添加劑,以實例說明之其可混合入輪胎組成物及其他橡膠組成物中。

【0085】 若本發明之模製組成物中之聚合物包含彈性體、尤其橡膠,則模製組成物中如上文所定義之本發明之塑化劑組成物的總量在 1.0 至 60 phr 範圍內,較佳在 2.0 至 40 phr 範圍內,尤佳在 3.0 至 30 phr 範圍內。

【0086】 另外,模製組成物中之聚合物可為 PVC 與彈性體之混合物。關於可用於此等聚合物混合物中之適合且較佳之彈性體,參考上文所提及之解釋。此等聚合物混合物中之彈性體之量典型地為 1 至 50 wt.%,較佳 3 至 40 wt.%,尤其 5 至 30 wt.%。

【0087】 視聚合物混合物中之彈性體之份數大小而定,此等模製組成物中本發明之塑化劑組成物的實現所要特性所需之量可劇烈變化。

【0088】 此等模製組成物中本發明之塑化劑組成物之總含量典型地在 0.5 至 300 phr 範圍內,較佳在 1.0 至 150 phr 範圍內,更佳在 2.0 至 120 phr 範圍內。

#### 模製組成物添加劑

【0089】 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。以實例說明之,材料可包含潤滑劑、填充劑、顏料、阻燃劑、光穩定劑及其他穩定劑、發泡劑、聚合加工助劑、抗衝擊改質劑、光學增亮劑、抗靜電劑或生物穩定劑。

【0090】 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,而實際上僅用於說明。以全

部模製組成物計，所有與含量有關之資料皆為重量%。

【0091】 可使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，以及酸結合分層矽酸鹽。

【0092】 本發明之模製組成物可具有 0.05 至 7%、較佳 0.1 至 5%、尤佳 0.2 至 4%且尤其 0.5 至 3%含量之穩定劑。

【0093】 潤滑劑降低待加工之聚合物與金屬表面之間的黏著力，且用以抵消在混合、塑化及變形期間之摩擦力。

【0094】 本發明之模製組成物可包含任何習知地用於塑膠加工之潤滑劑作為潤滑劑。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。

【0095】 本發明之模製組成物可具有 0.01 至 10%、較佳 0.05 至 5%、尤佳 0.1 至 3%且尤其 0.2 至 2%之潤滑劑含量。

【0096】 填充劑主要對塑化 PVC 之壓縮強度、拉伸強度及撓曲強度以及硬度及抗熱性具有有利作用。

【0097】 出於本發明之目的，模製組成物亦可包含填充劑(諸如碳黑)及其他有機填充劑，諸如天然碳酸鈣（例如白堊、石灰石及大理石）、白雲石、矽酸鹽、二氧化矽、砂、矽藻土、矽酸鋁（諸如高嶺土、雲母及長石）及合成碳酸鈣。較佳地，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。

【0098】 本發明之模製組成物可具有 0.01 至 80%、較佳 0.1 至 60%、

尤佳 0.5 至 50% 且尤其 1 至 40% 含量之填充劑。

【0099】 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。

【0100】 出於本發明之目的，有可能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。

【0101】 本發明之模製組成物可具有 0.01 至 10%、較佳 0.05 至 5%、尤佳 0.1 至 3% 且尤其 0.5 至 2% 含量之顏料。

【0102】 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。

【0103】 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。

【0104】 本發明之模製組成物可具有 0.01 至 10%、較佳 0.1 至 8%、尤佳 0.2 至 5% 且尤其 0.5 至 2% 含量之阻燃劑。

【0105】 模製組成物亦可包含光穩定劑，例如 UV 吸收劑，以便保護由本發明之模製組成物製備之物品免受由光作用引起之表面損害。

【0106】 出於本發明之目的，以實例說明之，有可能使用羥基二苯甲酮、羥基苯基苯并三唑、氰基丙烯酸酯或受阻胺光穩定劑 (HALS) (諸如 2,2,6,6-四甲基哌啶之衍生物) 作為光穩定劑。

【0107】 本發明之模製組成物可具有 0.01 至 7%、較佳 0.1 至 5%、尤佳 0.2 至 4% 且尤其 0.5 至 3% 含量之光穩定劑，例如 UV 吸收劑。

製備通式 (I.a) 及 (I.b) 之化合物

【0108】 下文描述通式 (I.a) 及 (I.b) 之化合物之製備。

【0109】 用於製備通式 (I.a) 及 (I.b) 之化合物的原料為市售的。舉例而言，環己醇可購自 BASF SE, Ludwigshafen, Germany，且 2-乙基丁二酸可購自 Solvay SA, Brussels, Belgium。

【0110】 2-乙基丁二酸、2-甲基戊二酸及己二酸習知地可經由使戊烯酸羥基羰基化而製備，如例如 US 6,372,942 中所述。

酯化

【0111】 通式 (I.a) 及 (I.b) 之酯化合物可經由使 2-甲基丁二酸、2-乙基丁二酸、2-甲基戊二酸、2-乙基戊二酸或己二酸（尤其 2-甲基戊二酸、2-乙基丁二酸、己二酸或其適合衍生物）與相應脂族醇酯化而製備。適合的二羧酸之衍生物之實例為醯基鹵化物及酸酐。較佳之醯基鹵化物為醯基氯化物。較佳，如上文所定義之 2-甲基戊二酸、2-乙基丁二酸、己二酸及其混合物用作二羧酸起始物質。酯化可根據熟習此項技術者已知的習知方法進行。其中包括使至少一種選自醇  $R^1-OH$  及各別地  $R^2-OH$  之醇組分與前述二羧酸起始物質反應，如例如類似於 US 2010/0292121 中所述之酯化反應方法。可使用之酯化催化劑為習知地用於此目的之催化劑，例如無機酸，諸如硫酸及磷酸；兩性催化劑，尤其鈦化合物、錫(IV)化合物或鉛化合物，例如四烷氧基鈦化合物，例如四丁氧基鈦，及氧化錫(IV)。反應期間產生之水可藉由習知措施，例如藉由蒸餾來移除。WO 02/38531 描述一種製備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點，b) 將包含醇及水之蒸氣分級分

離，得到富含醇之溶離份及富含水之溶離份，c) 使富含醇之溶離份返回反應區，且將富含水之溶離份自過程排出。

【0112】 使用有效量之酯化催化劑，且以全部酸組分（或酸酐）及醇組分計，該有效量通常在 0.05 至 10 重量%、較佳 0.1 至 5 重量%範圍內。

【0113】 適用於經由酯化製備通式 (I.a) 及 (I.b) 之化合物的其他方法由例如 US 6,310,235、DE-A 2612355 或 DE-A1945359 揭示。所提及之文獻之全部內容皆以引用的方式併入本文中。

【0114】 一般而言，如上文所定義之 2-甲基丁二酸、2-乙基丁二酸、2-甲基戊二酸、2-乙基戊二酸、己二酸或其適合衍生物（尤其 2-甲基戊二酸、2-乙基丁二酸、己二酸或其混合物）之酯化較佳在如上文所述之醇組分  $R^1$ -OH 及/或  $R^2$ -OH 存在下，藉助於有機酸或無機酸（尤其濃硫酸）進行。以反應混合物中二羧酸或其適合衍生物之總量計，此處醇組分之使用量有利地為化學計算量之至少兩倍。

【0115】 酯化通常可在環境壓力下或在減壓或高壓下進行。較佳地，酯化在環境壓力或減壓下進行。

【0116】 酯化可在不存在任何添加溶劑之情況下或在有機溶劑存在下進行。

【0117】 若酯化在溶劑存在下進行，則該溶劑較佳為在反應條件下呈惰性之有機溶劑。以實例說明之，其中包括脂族烴、鹵化脂族烴以及芳族烴及經取代之芳族烴及醚。較佳地，溶劑為選自以下之溶劑：戊烷、己烷、庚烷、石油英、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、二丁醚、THF、二噁烷及其混合物。

【0118】 酯化通常在 50 至 250°C 範圍內之溫度下進行。

【0119】 若酯化催化劑係選自有機酸或無機酸，則酯化通常在 50 至 160°C 範圍內之溫度下進行。

【0120】 若酯化催化劑係選自兩性催化劑，則酯化通常在 100 至 250 °C 範圍內之溫度下進行。

【0121】 酯化可在不存在惰性氣體之情況下或在惰性氣體存在下進行。表述惰性氣體通常意謂在當時反應條件下不與反應中涉及之起始物質、試劑或溶劑或所得產物發生任何反應之氣體。較佳地，酯化在不添加任何惰性氣體之情況下進行。

轉酯化：

【0122】 通式 (I.a) 及 (I.b) 之酯化合物可經由使不同於化合物 (I.a) 及 (I.b) 的如上文所定義之 2-甲基丁二酸、2-乙基丁二酸、2-甲基戊二酸、2-乙基戊二酸或己二酸之酯（尤其 2-甲基戊二酸、2-乙基丁二酸、己二酸或其混合物之酯）與相應脂族醇轉酯化而製備。轉酯化可根據熟習此項技術者已知的習知方法進行。其中包括使如上文所定義的 2-甲基丁二酸、2-乙基丁二酸、2-甲基戊二酸、2-乙基戊二酸或己二酸之二(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-烷基酯（尤其 2-甲基戊二酸、2-乙基丁二酸或己二酸之二(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-烷基酯）以及此等二羧酸之混合物之二(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-烷基酯與至少一種選自醇 R<sup>1</sup>-OH 及各別地 R<sup>2</sup>-OH 之醇組分或其混合物在適合轉酯化催化劑存在下反應。

【0123】 可使用之轉酯化催化劑為通常用於轉酯化反應之習知催化劑，其中此等催化劑多半亦用於酯化反應。以實例說明之，其中包括無機酸，諸如硫酸及磷酸；及特定金屬催化劑，其來自錫(IV)催化劑之群，例如

二甲酸二烷基錫（諸如二乙酸二丁基錫）、三烷基錫醇鹽、單烷基錫化合物（諸如二氧化單丁基錫）、錫鹽（諸如乙酸錫）或氧化錫；來自鈦催化劑之群：單體及聚合鈦酸酯及鈦螯合物，例如正鈦酸四乙酯、正鈦酸四丙酯、正鈦酸四丁酯、鈦酸三乙醇胺；來自鋇催化劑之群：鋇酸酯及鋇螯合物，例如鋇酸四丙酯、鋇酸四丁酯、鋇酸三乙醇胺；以及鋰催化劑，諸如鋰鹽、鋰醇鹽；及乙醯基丙酮酸鋁(III)、乙醯基丙酮酸鉻(III)、乙醯基丙酮酸鐵(III)、乙醯基丙酮酸鈷(II)、乙醯基丙酮酸鎳(II)及乙醯基丙酮酸鋅(II)。

【0124】 所使用之轉酯化催化劑之量為 0.05 至 5 重量%，較佳 0.1 至 1 重量%。較佳將反應混合物加熱至反應混合物之沸點，反應溫度因此視反應物而為 20°C 至 200°C。

【0125】 轉酯化可在環境壓力下或在減壓或高壓下進行。較佳地，轉酯化在 0.001 至 200 巴範圍內、尤其 0.01 至 5 巴範圍內之壓力下進行。在轉酯化期間去除之相對低沸點醇較佳藉由蒸餾連續移除，以使轉酯化反應之平衡偏移。達成此目的所需之蒸餾塔通常具有與轉酯化反應器之直接連接，且該塔較佳直接連接至轉酯化反應器。若串聯使用複數個轉酯化反應器，則該等反應器中之每一者可具有蒸餾塔，或較佳可藉助於一或多個收集管線將蒸發之醇混合物自轉酯化反應器級聯之最末貯槽引入蒸餾塔中。該蒸餾中回收之相對高沸點醇較佳返回轉酯化中。

【0126】 若使用兩性催化劑，則通常經由水解及後續所得金屬氧化物之移除（例如經由過濾）來移除。較佳地，在反應完成之後，藉助於用水洗滌使催化劑水解，且藉由過濾來移除沈澱之金屬氧化物。濾液必要時可經歷進一步處理以用於產物之分離及/或純化。較佳地，藉由蒸餾來分離產

物。

【0127】 轉酯化可在不存在添加有機溶劑之情況下或在添加有機溶劑存在下進行。較佳地，轉酯化在惰性有機溶劑存在下進行。適合之有機溶劑為上文關於酯化所提及之有機溶劑。其中尤其包括甲苯及 THF。

【0128】 轉酯化較佳在 50 至 200°C 範圍內之溫度下進行。

【0129】 轉酯化可在不存在惰性氣體之情況下或在惰性氣體存在下進行。表述惰性氣體通常意謂在當時反應條件下不與反應中涉及之起始物質、試劑或溶劑或所得產物發生任何反應之氣體。較佳地，轉酯化在不添加任何惰性氣體之情況下進行。

【0130】 如上文所提及，用於製備化合物 (I.a) 及 (I.b) 之二羧酸或各別地其適合衍生物及醇 R<sup>1</sup>-OH 及/或 R<sup>2</sup>-OH 可購得或藉由現有技術（例如 US 6,372,942）中所述之方法製備。

【0131】 用於製備塑化劑組成物中所含之化合物 (I.a) 及 (I.b) 的適合醇 R<sup>1</sup>-OH 及/或 R<sup>2</sup>-OH 係選自視情況經 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基取代之 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷醇。較佳之醇 R<sup>1</sup>-OH 及/或 R<sup>2</sup>-OH 各別地係選自環戊醇、環己醇及環庚醇。

通式 (II) 之化合物

【0132】 通式 (II) 之化合物可購得或藉由現有技術中已知之方法製備。

【0133】 1,2-環己烷二羧酸酯通常主要經由相應鄰苯二甲酸酯之環氫化來獲得。環氫化可如上文所提及藉由 WO 99/32427 中所述之方法進行。尤其適合之環氫化方法亦描述於例如 WO 2011082991 A2 中。

【0134】 此外，1,2-環己烷二羧酸酯可經由 1,2-環己烷二羧酸或其適

合衍生物與相應醇之酯化來獲得。酯化可藉由熟習此項技術者已知之習知方法進行。

【0135】 用於製備通式 (II) 之化合物之方法共有的特徵為，以鄰苯二甲酸、1,2-環己烷二羧酸或其適合衍生物為起始物質，進行酯化或轉酯化反應，其中使用相應 C<sub>7</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。

【0136】 用於製備本發明之塑化劑組成物中所含之化合物 (II) 的較佳 C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> 烷醇可為直鏈或分支鏈的，或可由直鏈及分支鏈 C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> 烷醇之混合物組成。其中包括正庚醇、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。尤佳之 C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> 烷醇為 2-乙基己醇、異壬醇及 2-丙基庚醇，尤其異壬醇。

#### 庚醇

【0137】 用於製備通式 (II) 之化合物之庚醇可為直鏈或分支鏈的，或可由直鏈及分支鏈庚醇之混合物組成。較佳使用分支鏈庚醇（亦稱為異庚醇）之混合物，其係經由銻或較佳鈷催化之丙烯二聚體（以實例說明之，可藉由 Dimersol® 方法獲得）之氫甲醯化及後續所得異庚醛之氫化得到異庚醇混合物而製備。因為用於其製備之方法，所得異庚醇混合物由複數種異構體組成。實質上直鏈庚醇可經由銻或較佳鈷催化之 1-己烯之氫甲醯化及後續所得正庚醛之氫化得到正庚醇而獲得。1-己烯或丙烯二聚體之氫甲醯化可藉由本身已知之方法實現：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例如由銻鹽現場形成)，而且為錯合銻羰基化合物，尤其與有機磷（諸如三苯基磷）或有機亞磷酸鹽、較佳螯合二亞磷酸鹽之錯合物，如例如 US-A 5288918 中所描述。此等烯烴之銻催化之氫甲醯化中所使用的化合物通常為銻羰基化合物，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反應之條件下由銻鹽現場形成。若銻催化之氫甲醯化在三烷基磷或三芳基磷存在下進行，則所要庚醇係作為氫甲醯化產物而直接形成，且因此隨後無需醛官能基之進一步氫化。

【0138】 用於 1-己烯或己烯異構體混合物之銻催化之氫甲醯化的適合方法之實例為 Falbe, *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer, Berlin, 1980 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（Ruhchemie 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以未經配位體改質之銻羰基化合物作為催化劑而操作且因此得到己醛混合物，謝爾方法（DE-A 1593368）使用經磷或亞磷酸鹽配位體改質之銻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 提供用未經配位體改質之銻羰基錯合物進行氫甲醯化之有利具體實例的詳細描述。

【0139】 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用經三苯基磷配位體改質之銻羰基化合物之工業低壓銻氫甲醯化方法，其為 US-A 4148830 之標的物。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進行描述於例如 EP-A 695734、EP-880494 及 EP-B 1047655 中。

**【0140】** 在己烯異構體混合物之氫甲醯化之後獲得的異庚醛混合物以本身習知之方式催化氫化，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，尤其銻、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，作為催化活性組分。此類型之催化劑描述於例如 DE-A 3228881、DE-A 2628987 及 DE-A 2445303 中。尤其宜用高於異庚醛之氫化所需的氫氣之化學計算量 1.5 至 20% 之過量氫氣，在 50 至 200°C 之溫度下且在 25 至 350 巴之氫氣壓力下進行異庚醛之氫化，且為避免副反應，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溶液形式添加。

### 辛醇

**【0141】** 多年來，2-乙基己醇為產量最大之塑化劑醇，且其可經由正丁醛之醇醛縮合得到 2-乙基己醛及其後續氫化得到 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 GmbH, Weinheim 1987）。

**【0142】** 實質上直鏈辛醇可經由 1-庚烯之銻或較佳鈷催化之氫甲醯化及後續所得正辛醛之氫化得到正辛醇而獲得。此目的所需之 1-庚烯可由烴之費歇爾-托普希合成（Fischer-Tropsch synthesis）獲得。

**【0143】** 藉助於用於醇異辛醇之製備途徑，與 2-乙基己醇或正辛醇相

比，醇異辛醇不為單式化合物，而實際上為不同分支鏈 C<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）之異構體混合物；此等醇可視所使用之製備條件及製備方法而以各種定量比例存在於異辛醇中。異辛醇通常經由丙烯與丁烯（較佳正丁烯）之共二聚及後續所得庚烯異構體混合物之氫甲醯化而製備。在氫甲醯化中獲得之辛醛異構體混合物可隨後以本身習知之方式氫化，得到異辛醇。

【0144】 丙烯與丁烯之得到異構庚烯之共二聚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) 實現，其在乙基鋁氯化物（例如二氯化乙基鋁）存在下使用可溶性鎳膦錯合物作為催化劑。可用於鎳錯合物催化劑之膦配位體之實例為三丁基膦、三異丙基膦、三環己基膦及/或三苯甲基膦。反應在 0 至 80°C 之溫度下進行，且此處宜設定烯烴以液體反應混合物形式存在於溶液中之壓力 (Cornils; Hermann: Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds; 第 2 版, 第 1 卷; 第 254-259 頁, Wiley-VCH, Weinheim 2002)。

【0145】 在用均勻溶解於反應介質中之鎳催化劑操作之 Dimersol®方法的替代方法中，丙烯與丁烯之共二聚亦可用沈積於載體上之非均相 NiO 催化劑進行；此處所獲得之庚烯異構體分佈類似於均相催化之方法中所獲得之庚烯異構體分佈。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。

【0146】 丙烯與丁烯之共二聚亦可使用非均相布朗斯特酸

(Brønsted-acid) 催化劑替代基於鎳之催化劑；此處所獲得之庚烯與鎳催化之方法相比通常分支度更高。適用於此目的之催化劑之實例為固體磷酸催化劑，例如經磷酸浸透之矽藻石或矽藻土，其在 PolyGas®方法中用於烯烴二聚或烯烴低聚合 (Chitnis 等人; Hydrocarbon Engineering 10, 第 6 期 - 2005 年 6 月)。具有用於丙烯與丁烯之得到庚烯之共二聚的極好適合性的布朗斯特酸催化劑為沸石，其用於基於 PolyGas®方法而進一步發展之 EMOGAS®方法中。

【0147】 1-庚烯及庚烯異構體混合物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，轉化為正辛醛及各別地辛醛異構體混合物。其隨後例如藉助於上文關於正庚醇及異庚醇之製備所提及的催化劑中之一者氫化以得到相應辛醇。

#### 壬醇

【0148】 實質上直鏈壬醇可經由 1-辛烯之銻或較佳鈷催化之氫甲醯化及後續所得正壬醛之氫化而獲得。起始烯烴 1-辛烯可例如藉由藉助於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進行乙烯低聚合而獲得。此方法亦稱為謝爾高級烯烴法 (Shell Higher Olefins Process) 或 SHOP 法 (參見 Weisermel, Arpe: Industrielle Organische Chemie [Industrial organic chemistry]; 第 5 版, 第 96 頁; Wiley-VCH, Weinheim 1998)。

【0149】 用於本發明之塑化劑組成物中所包含的通式 (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，該等醇可視其製備方式以及尤其所使用之起始物質而具有各種分支度。異壬醇通常經由丁烯之二聚得到異辛烯混合物、後續異辛烯混合物之氫甲醯化及所得異辛醛混合物之氫化得到異壬醇混合物而製備，如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 第 A1 卷, 第 291-292 頁, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1995 中所說明。

【0150】 異丁烯、順-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製備異壬醇之起始物質。純異丁烯之二聚（主要藉助於液體布朗斯特酸（例如硫酸或磷酸）或藉助於施用於作為載體材料之矽藻石、 $\text{SiO}_2$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或沸石的固體布朗斯特酸（例如磷酸）催化）主要得到高度分支之化合物 2,4,4-三甲基戊烯，亦稱為二異丁烯，其在醛之氫甲醯化及氫化之後得到高度分支之異壬醇。

【0151】 較佳為具有低分支度之異壬醇。具有極少分支之此類型之異壬醇混合物藉助於涉及丁烯二聚、異辛烯之氫甲醯化及所得異辛醛混合物之氫化的上文所描述之途徑，由直鏈丁烯 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）製備。較佳之原料為稱為萃餘物 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  $\text{C}_4$  餾分獲得：經由其部分氫化而去除丙二烯、乙炔及二烯（尤其 1,3-丁二烯）以得到直鏈丁烯；或經由萃取蒸餾例如藉助於 N-甲基吡咯啉酮將其移除，且隨後藉由經認可的大規模工業方法經由其與甲醇或異丁醇之反應進行其中所包含的異丁烯之布朗斯特酸催化之移除，其中形成燃料添加劑甲基第三丁基醚（MTBE）或用以獲得純異丁烯之異丁基第三丁基醚。

【0152】 除 1-丁烯以及順-及反-2-丁烯以外，萃餘物 II 亦包含正及異

丁烷以及至多 5 重量%之殘餘量的異丁烯。

【0153】 萃餘物 II 中所包含之直鏈丁烯或丁烯混合物之二聚可藉助於大型工業規模上使用之熟悉方法進行，例如上文關於異庚烯混合物之製備所說明之方法，例如藉助於非均相布朗斯特酸催化劑，諸如 PolyGas®方法或 EMOGAS®方法中所使用之催化劑，藉助於使用均勻溶解於反應介質中之鎳錯合物催化劑之 Dimersol®方法，或藉助於非均相、含有氧化鎳(II)之催化劑藉由 Octol®方法或藉由 WO 9514647 之方法。所得異辛烯混合物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，轉化為異辛醛混合物。其隨後例如藉助於上文關於異庚醇之製備所提及的催化劑中之一者氫化以得到適合異壬醇混合物。

【0154】 所得異壬醇異構體混合物可藉由其異指數 (iso-index) 特性化，異指數可由異壬醇混合物中之個別異構異壬醇組分之分支度乘以異壬醇混合物中之此等組分之百分比來計算：以實例說明之，正壬醇向異壬醇混合物之異指數貢獻值 0，甲基辛醇（單分支）貢獻值 1，且二甲基庚醇（雙分支）貢獻值 2。線性度愈高，則相關異壬醇混合物之異指數愈低。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對異壬醇混合物中此等異構體之百分比定量比例進行伴隨定量（藉由氣相層析分析之標準方法測定）來測定。為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，例如經由與 N-甲基-N-三甲基矽烷基三氟乙醯胺反應而三甲基矽烷基化。為在氣相層析分析期間獲得最大的個別組分分離品質，較佳使用毛細

管柱且用聚二甲矽氧烷作為固定相。此類型之毛細管柱可商業獲得，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。

【0155】 本發明之塑化劑組成物中所使用的通式 (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。

【0156】 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的可能組成，且此處應注意，視起始物質 (例如萃餘物 II) 之組成、可隨製備方法變化之丁烯組成及所使用之製備條件 (例如所使用之催化劑之使用期以及溫度及壓力條件 (其必須經適當調節)) 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。

【0157】 以實例說明之，經由鈷催化之氫甲醯化及後續異辛烯混合物 (使用萃餘物 II 作為原料藉助於根據 WO 9514647 之催化劑及方法製備) 之氫化而製備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%之具有 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%。

【0158】 根據上述內容，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（使用藉助於用含有乙烯之丁烯混合物作為原料之 PolyGas®方法或 EMOGAS®方法製備之異辛烯混合物）製備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%、尤佳 1.5 至 5.5 重量%之具有  
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

**【0159】** 用於合成本發明之塑化劑組成物中所包含的通式 (II) 之二異癸基酯之異癸醇不為單式化合物，而實際上為不同分支鏈異構癸醇之複雜混合物。

**【0160】** 此等物質通常經由以下方式製備：鎳或布朗斯特酸催化之丙烯之三聚，例如藉由上文所說明之 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使所得異壬烯異

構體混合物氫甲醯化，且使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 GmbH, Weinheim 1985）。所得異癸醇通常具有高分支度。

【0161】 用於合成本發明之塑化劑組成物中所包含的通式 (II) 之二 (2-丙基庚基) 酯之 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的類型之丙基庚醇異構體混合物且通常亦稱為 2-丙基庚醇。

【0162】 純 2-丙基庚醇可經由正戊醛之醇醛縮合及隨後所得 2-丙基庚醛之氫化而獲得，例如根據 US-A 2921089。藉助於該製備方法，除主要組分 2-丙基庚醇以外，商業上可獲得之 2-丙基庚醇通常包含以下 2-丙基庚醇異構體中之一或多者：2-丙基-4-甲基己醇、2-丙基-5-甲基己醇、2-異丙基庚醇、2-異丙基-4-甲基-己醇、2-異丙基-5-甲基己醇及/或 2-丙基-4,4-二甲基戊醇。2-丙基庚醇中可能存在 2-丙基庚醇之其他異構體，例如 2-乙基-2,4-二甲基-己醇、2-乙基-2-甲基庚醇及/或 2-乙基-2,5-二甲基己醇，但因為醇醛縮合中此等異構體之醛前驅體之形成率較低，所以 2-丙基庚醇中存在之此等物質之量在其存在時僅為痕量，且其實際上不影響測定由此等 2-丙基庚醇異構體混合物製備之化合物的塑化劑特性。

【0163】 各種烴來源可用作製備 2-丙基庚醇之起始物質，例如 1-丁烯、2-丁烯、萃餘物 I（烷/烯烴混合物），該萃餘物 I 係在移除丙二烯、乙炔及二烯之後由裂化器之 C<sub>4</sub> 餾分獲得且其除 1-及 2-丁烯以外亦包含大量異丁烯或萃餘物 II，該萃餘物 II 係經由移除異丁烯由萃餘物 I 獲得且因此除

- 1-及 2-丁烯以外僅包含少量異丁烯作為烯烴組分。當然，亦有可能使用萃餘物 I 及萃餘物 II 之混合物作為製備 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-丁烯產生正及異戊醛之混合物，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界限內變化。以實例說明之，當使用經三苯基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/異比率形成正及異戊醛，而當使用經亞磷酸鹽配位體改質之銻氫甲醯化催化劑時，例如根據 US-A 5288918 或 WO 05028407，或當使用經胺基磷酸鹽配位體改質之銻氫甲醯化催化劑時，例如根據 WO 0283695，幾乎僅形成正戊醛。雖然 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，但 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，烯烴原料內包含之異丁烯藉由實際上所有催化劑系統以改變速率氫甲醯化為 3-甲基丁醛，且在一些催化劑之情況下，在較小程度上氫甲醯化為特戊醛。

【0164】 必要時，可藉由在醇醛縮合之前蒸餾成個別組分而將根據所使用之起始物質及催化劑（亦即視情況與異戊醛、3-甲基丁醛及/或特戊醛混合之正戊醛）獲得之  $C_5$  醛完全或在一定程度上分離，且因此此處又可能影響及控制本發明方法中所使用之酯混合物之  $C_{10}$  醇組分的異構體之組成。同樣，有可能在不預先分離個別異構體之情況下將氫甲醯化期間形成之  $C_5$  醛混合物引入至醇醛縮合中。若正戊醛用於醇醛縮合，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）例如藉由 EP-A 366089、US-A

4426524 或 US-A 5434313 中所述之方法進行，則 2-丙基庚醛以唯一縮合物形式產生，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的異構體混合物。當然，醇醛縮合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。相關醇醛縮合物隨後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）氫化，得到相應醇或醇混合物，通常在前述，較佳自反應混合物蒸餾分離且必要時，蒸餾純化之後。

【0165】 如上文所提及，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%，且尤佳 80 至 95 重量%，尤其 85 至 95 重量%。

【0166】 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-異丙基庚醇的混合物，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%。

【0167】 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-甲基己醇的混合物，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%。

【0168】 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-異丙基庚醇的混合物，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%。

【0169】 當使用所提及之 2-丙基庚醇異構體混合物替代純 2-丙基庚醇以用於製備通式 (II) 之化合物時，烷基酯基團及各別地烷基醚基團之異構體組成實際上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

【0170】 用於製備本發明之塑化劑組成物中所包含之通式 (II) 化合物的十一烷醇可為直鏈或分支鏈的，或可由直鏈及分支鏈十一烷醇之混合物組成。較佳使用分支鏈十一烷醇（亦稱為異十一烷醇）之混合物作為醇組分。

【0171】 實質上直鏈十一烷醇可經由 1-癸烯之銻或較佳鈷催化之氫甲醯化及後續所得正十一醛之氫化而獲得。起始烯烴 1-癸烯藉助於先前關於製備 1-辛烯提及之 SHOP 方法製備。

【0172】 關於分支鏈異十一烷醇之製備，可對 SHOP 方法中獲得之 1-癸烯進行骨架異構化，例如藉助於酸沸石分子篩，如 WO 9823566 中所描述，由此形成異構癸烯之混合物，對其進行銻或較佳鈷催化之氫甲醯化，隨後將所得異十一醛混合物氫化，得到用於製備本發明中所使用之化合物 (II) 的異十一烷醇。1-癸烯或異癸烯混合物之藉助於銻或鈷催化之氫甲醯化可如先前關於 C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> 醇之合成所描述實現。類似條件適用於正十一醛或異

十一醛混合物之氫化，分別得到正十一烷醇及異十一烷醇。

【0173】 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

【0174】 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造。所要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。

【0175】 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) 之氫化製備。

【0176】 分支鏈異十二烷醇可類似地藉由烯烴之共二聚及/或低聚合 (例如 WO 0063151 中所描述) 與異十一烯混合物之後續氫甲醯化及氫化 (例如 DE-A 4339713 中所描述) 的已知方法獲得。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

【0177】 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。

【0178】 因此，本發明進一步提供如上文所定義之塑化劑組成物之用

途，其用作塑性溶膠中之塑化劑。

【0179】 塑性溶膠可由各種塑膠製備。在一個較佳具體實例中，本發明之塑性溶膠為 PVC 塑性溶膠。

【0180】 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。

【0181】 塑性溶膠通常在環境溫度下經由各種方法轉化為成品形式，該等方法諸如擴散法、網版印刷、澆鑄法，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。隨後經由加熱進行膠凝，接著冷卻得到具有相對較高或相對較低可撓性之均質產物。

【0182】 PVC 塑性溶膠尤其適用於製備 PVC 箔片、製備無縫空心體及手套以及用於紡織領域，例如用於紡織塗膜。

【0183】 歸因於其非芳族特性，本發明之塑化劑組成物具有有益之光及 UV 穩定特性。因此，使用本發明之塑化劑組成物製備之 PVC 塑性溶膠亦尤其適用於製備用於戶外應用之 PVC 產品。

【0184】 更具體而言，使用本發明之塑化劑組成物製備之 PVC 塑性溶膠適用於製備人造皮革、汽車人造皮革、汽車底部密封劑及接縫密封劑、地毯襯底及重量級塗膜、輸送機傳送帶、浸漬貨物及浸漬塗膜、玩具（諸如玩偶、球或玩具動物）、用於教育之解剖模型、地板、牆壁覆蓋物、（塗膜）紡織物（諸如乳膠服裝、保護性服裝或雨具，諸如雨衣）、防水帆布（例如卡車防水帆布或帳篷）、屋頂板、捲材塗層、屋頂膜、用於封閉件之密封劑、口罩及手套。

模製組成物應用

【0185】 本發明之模製組成物較佳用於製備模製品及箔片。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；輸送機型材，諸如用於傳送帶輸送機之型材；車輛結構組件，例如車身成分、用於引擎之減振器；輪胎；傢俱，例如椅子、桌子或貨架；襯墊及床墊發泡體；密封墊；複合箔片，諸如用於層壓安全玻璃、尤其用於車輛窗及/或窗玻璃之箔片；自黏箔片；層壓箔片；錄音盤；包裝容器；黏著帶箔片；或塗膜。

【0186】 本發明之模製組成物亦適用於製備直接與人或食品接觸之模製品及箔片。其主要為醫療產品、衛生產品、用於食品或飲料之包裝、用於室內領域之產品、玩具及兒童護理物品、運動及休閒產品、服裝或用於紡織物之纖維及其類似物。

【0187】 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子、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。

【0188】 可由本發明之模製組成物製備之用於食品或飲料的包裝為例如保鮮箔、食品或飲料軟管、飲水管、用於儲存或冷凍食品或飲料之容器、蓋墊圈、密封蓋、用於酒類之冠形瓶塞或合成瓶塞。

【0189】 可由本發明之模製組成物製備之用於室內領域的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 tile；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。

【0190】 可由本發明之模製組成物製備之玩具及兒童護理物品為例如玩偶、可充氣玩具（諸如球）、玩具人、玩具動物、用於教育之解剖模型、制模用黏土、游泳輔助裝置、嬰兒車覆蓋物、換尿布用之墊片（baby-changing mat）、暖床器、磨牙環或瓶子。

【0191】 可由本發明之模製組成物製備之運動及休閒產品為例如體操球或其他球、運動墊、坐墊、按摩球及按摩輓、鞋及鞋底、氣墊或飲料瓶。

【0192】 可由本發明之模製組成物製備之服裝為例如橡膠靴。

非 PVC 應用

【0193】 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、潤濕劑、聚結劑及乳化劑；潤滑劑，諸如潤滑油、潤滑脂及潤滑膏；用於化學反應之淬滅劑；鈍感劑；醫藥學產品；黏著劑或密封劑中之塑化劑；抗衝擊改質劑，及抗流動添加劑。

【0194】 下文所描述之圖式及實施例提供本發明之進一步說明。此等圖式及實施例不應理解為限制本發明。

【0195】 以下實施例及圖式中使用以下縮寫：

戊二酸酯表示由以下組分組成之混合物：

組分	量 (% w/w) <sup>1)</sup>
2-甲基戊二酸二環己酯	91.8 ± 2.3
2-乙基丁二酸二環己酯	5.7 ± 1.0
2-甲基戊二酸之環己基單酯及其他雜質	2.5 ± 0.4

1) 藉由 GC 分析測定。

INB 表示苯甲酸異壬酯，

IDB 表示苯甲酸異癸酯，

Hexamoll® DINCH®表示環己烷二甲酸二異壬酯，

DINP 表示鄰苯二甲酸二異壬酯，

phr 表示每一百重量份聚合物之重量份，

GC 表示氣相層析。

### 【圖式說明】

#### 【0196】

圖 1：

圖 1 展示 PVC 塑性溶膠之膠凝性質，該等 PVC 塑性溶膠在各情況下具有 100 phr 之總比例的本發明之塑化劑組成物。塑性溶膠之複數黏度  $\eta^*$  [Pa·s] 描繪為溫度[°C]之函數。為此目的，使用包含市售塑化劑 Hexamoll® DiNCH® 及各種量之快速熔融物戊二酸酯的塑化劑組成物。作為對比，亦展示僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®或 DINP (Palatinol® N) 之 PVC 塑性溶膠的膠凝性質。

圖 2：

圖 2 展示 PVC 塑性溶膠之膠凝性質，該等 PVC 塑性溶膠含有 Hexamoll® DINCH®與戊二酸酯及市售快速熔融物 INB( Vestinol® INB )或 IDB( Jayflex® MB 10) 之特定摻合物。塑化劑組成物中快速熔融物之量經選擇以使得達至 150°C 之膠凝溫度。塑性溶膠之複數黏度  $\eta^*$  [Pa·s]描繪為溫度[°C]之函數。作為對比，亦展示僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®或 DINP( Palatinol® N) 之 PVC 塑性溶膠的膠凝性質。塑性溶膠中塑化劑之總量為 100 phr。

## 圖 3：

圖 3 展示在 190°C 下膠凝化 2 分鐘之 PVC 塑性溶膠之過程揮發性，該等 PVC 塑性溶膠含有 60 phr 之根據本發明之塑化劑組成物以及 Hexamoll® DINCH®與市售快速熔融物 INB (Vestinol® INB) 或 IDB (Jayflex® MB 10) 之不同摻合物。顯示塑性溶膠之重量損失%。作為對比，亦展示僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®或 DINP (Palatinol® N) 之 PVC 塑性溶膠的過程揮發性。

## 圖 4：

圖 4 展示由 PVC 塑性溶膠製備之 PVC 箔片之肖氏 A 硬度 (Shore A hardness)，該等 PVC 塑性溶膠含有 60 phr 之根據本發明之塑化劑組成物以及 Hexamoll® DINCH®與市售快速熔融物 INB (Vestinol® INB) 或 IDB (Jayflex® MB 10) 之不同摻合物。作為對比，亦展示由僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®或 DINP (Palatinol® N) 之 PVC 塑性溶膠製備的 PVC 箔片之肖氏 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 箔片之肖氏 A 硬度。

## 圖 5：

圖 5 展示由 PVC 塑性溶膠製備之 PVC 箔片之箔片揮發性，該等 PVC 塑性溶膠含有 60 phr 之根據本發明之塑化劑組成物以及 Hexamoll® DINCH®與市售快速熔融物 INB (Vestinol® INB) 或 IDB (Jayflex® MB 10) 之不同摻合物。顯示在 130°C 下加熱 PVC 箔片 24 小時之後，PVC 箔片之重量損失%。作為對比，亦展示由僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®或 DINP (Palatinol® N) 之 PVC 塑性溶膠製備的 PVC 箔片之箔片揮發性。

## 圖 6：

圖 6 展示由 PVC 塑性溶膠製備之 PVC 箔片之斷裂伸長率，該等 PVC 塑性溶膠含有 60 phr 之根據本發明之塑化劑組成物以及 Hexamoll® DINCH® 與市售快速熔融物 INB (Vestinol® INB) 或 IDB (Jayflex® MB 10) 之不同摻合物。

## 圖 7：

圖 7 展示由 PVC 塑性溶膠製備之 PVC 箔片之儲存穩定性，該等 PVC 塑性溶膠含有 60 phr 之根據本發明之塑化劑組成物以及 Hexamoll® DINCH® 與市售快速熔融物 INB (Vestinol® INB) 或 IDB (Jayflex® MB 10) 之不同摻合物。顯示在 100%相對濕度下在 70°C 之儲存溫度下乾重損失[%]作為儲存時間[d]之函數。

## 實施例

【0197】 實施例中使用以下原料：

原料	製造商
均聚 PVC 乳液，商標名稱 Solvin® 367 NC	SolVin SA, Brussels, Belgium
均聚 PVC 乳液，商標名稱 Vinnolit® P 70	Vinnolit GmbH, Ismaning, Germany
苯甲酸異壬酯（縮寫：INB），商標名稱 Vestinol® INB	Evonik, Marl, Germany
苯甲酸異癸酯（縮寫：IDB），商標名稱 Jayflex® MB 10	Exxonmobil Chemical Belgium, Antwerpen, Belgium
環己烷二甲酸二異壬酯，商標名稱 Hexamoll® DINCH®	BASF SE, Ludwigshafen, Germany
鄰苯二甲酸二異壬酯（縮寫：DINP），商標名稱 Palatinol® N	BASF SE, Ludwigshafen, Germany
Ba-Zn 穩定劑，商標名稱 Reagens® SLX/781	Reagens S.p.A., Bologna, Italy

I) 製備本發明中所使用之化合物 (I.a) 及 (I.b) 之實施例：

## 實施例 1.1

經由直接酯化製備含有 2-甲基戊二酸二環己酯及 2-乙基丁二酸二環己

## 酯之混合物的程序

【0198】 將 280 g 環己醇、210 g 由 88 重量%之 2-甲基戊二酸及 12 重量%之 2-乙基丁二酸組成之混合物以及 2 g 硫酸相繼引入至 1 l 反應器中。將反應混合物在攪拌同時加熱。在加熱期間，水蒸餾出，同時夾帶少量殘餘輕質醇。將反應介質維持在 120°C 下 3 小時。在加熱 3 小時之後，使介質之溫度回至環境溫度。隨後將介質用飽和 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液洗滌。有機相包含 93% 二酯。隨後將其 180-190°C 下在 20 mmHg 之壓力下蒸餾，以便獲得包含 97-100 重量%之二酯之產物。

【0199】 此方法可類似地用於製備 2-甲基戊二酸二環己酯、2-乙基丁二酸二環己酯及己二酸二環己酯，以單一化合物形式或以其混合物形式。

### II) 效能測試

II.a) 根據 DIN 53408 測定可溶性溫度：

【0200】 為特性化根據本發明在 PVC 中使用之化合物 (I.a) 及 (I.b) 之膠凝效能，根據 DIN 53408 測定可溶性溫度。可溶性溫度愈低，PVC 之各別物質之膠凝效能愈好。

【0201】 下表列舉根據本發明使用之快速熔融物戊二酸酯之可溶性溫度，及作為對比，市售快速熔融物 INB( 苯甲酸異壬酯 ) 商標名稱 Vestinol® INB) 及 IDB( 商標名稱 Jayflex® MB 10) 以及市售塑化劑 Hexamoll® DINCH® 及 DINP ( 商標名稱 Palatinol® N) 的可溶性溫度。

實施例編號	物質	根據 DIN 53408 之可溶性溫度[°C]
1	戊二酸酯	98
V1	Vestinol® INB	128
V2	Jayflex® MB 10	131
V3	Hexamoll® DINCH®	151
V4	Palatinol® N	131

【0202】 如由上表可見，與市售快速熔融物 Vestinol® INB 及 Jayflex® MB 10 兩者以及市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®及 Palatinol® N 兩者相比，根據本發明使用之快速熔融物戊二酸酯展現顯著更低之 PVC 可溶性溫度。

II.b) 測定 PVC 塑性溶膠與本發明之塑化劑組成物之組合的膠凝性質

【0203】 為研究基於本發明之塑化劑組成物的 PVC 塑性溶膠之膠凝性質，根據以下配方製備含有不同比例之市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®及快速熔融物戊二酸酯的混合物（Hexamoll® DINCH®比戊二酸酯之量 =50/50，70/30 及 72/28）之 PVC 塑性溶膠：

添加劑	phr
PVC (70 重量份之均聚 PVC 乳液 (商標名稱 Solvin® 367 NC) 與 30 重量份之均聚 PVC 乳液 (商標名稱 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，商標名稱 Reagens® SLX/781	2

【0204】 作為對比，亦製備僅包含市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®或 DINP (Palatinol® N) 之塑性溶膠。

【0205】 以使得兩種 PVC 類型在一個 PE (聚乙烯) 燒杯中共同稱重之方式製備塑性溶膠。在第二 PE 燒杯中，稱重液體組分。藉助於溶解器 (來自 Jahnke & Kunkel, IKA-Werk, RE-166 A 型，旋轉速度 60 至 6000 min<sup>-1</sup>，溶解器盤之直徑為 40 mm)，在 400 min<sup>-1</sup> 之旋轉速度下將 PVC 攪拌至液體組分中。在形成塑性溶膠之後，將旋轉速度增加至 2500 min<sup>-1</sup>，且將混合物均質化 150 秒。將塑性溶膠自 PE 燒杯轉移至鋼碗中，隨後將其置於乾燥器中之完全真空中以將塑性溶膠脫氣。使用由此製備之塑性溶膠進行流變性量測。所有塑性溶膠之量測在均質化之後 30 分鐘開始。

【0206】 為使液體 PVC 塑性溶膠膠凝且將其自均勻分散於塑化劑中

之 PVC 粒子之狀態轉化為均質固體塑化 PVC 基質，必須以熱量形式引入所需能量。在加工期間可用於此目的之參數為溫度及滯留時間。膠凝愈快，則可選擇愈低溫度（保持滯留時間恆定）或可選擇愈低滯留時間（保持溫度恆定）。在此情況下，膠凝速度之指示為可溶性溫度，亦即此溫度愈低，材料之膠凝進行得愈快。

【0207】 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

【0208】 以兩種勻變率進行量測。第一勻變率用於設定溫度。在 20°C 下，塑性溶膠以恆定幅度 ( $\gamma=1\%$ ) 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，自其評估複數黏度  $\eta^*$ 。與複數黏度  $\eta^*$  之最大值相關的溫度視為塑性溶膠之膠凝溫度。

【0209】 如圖 1 清楚地展示，與僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH® 之 PVC 塑性溶膠相比，具有本發明之塑化劑組成物的 PVC 塑性溶膠在顯著較低溫度下膠凝。即使 72 重量%之 Hexamoll® DINCH® 及 28 重量%之戊二酸酯的組成物達成 150°C 之膠凝溫度。150°C 之膠凝溫度對應於市售塑化劑 Palatinol® N 之膠凝溫度且足以用於許多塑性溶膠應用。有可能藉由進一步增加根據本發明之塑化劑組成物中快速熔融物戊二酸酯之比例，來

進一步顯著降低塑性溶膠之膠凝溫度。

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

【0210】 為研究與本發明之塑化劑組成物相比，基於來自市售快速熔融物之塑化劑組成物的 PVC 塑性溶膠之膠凝性質，首先類似於 II.a) 中所述之方法測定市售快速熔融物 INB (Vestinol® INB) 及 IDB (Jayflex® MB 10) 與市售塑化劑 Hexamoll® DINCH® 之混合比率，該混合比率產生 150°C 之膠凝溫度 (對應於市售塑化劑 Palatinol® N 之膠凝溫度)。

【0211】 對於 Vestinol® INB，此混合比率為 55 重量%之 Vestinol® INB 及 45 重量%之 Hexamoll® DINCH®。對於 IDB (Jayflex® MB 10)，此混合比率為 67 重量%之 IDB (Jayflex® MB 10) 及 33 重量%之 Hexamoll® DINCH®。

【0212】 圖 2 展示與含有本發明之塑化劑組成物之 PVC 塑性溶膠的膠凝曲線相比，含有來自市售快速熔融物 INB (Vestinol® INB) 及 IDB (Jayflex® MB 10) 之塑化劑組成物之 PVC 塑性溶膠的膠凝曲線。作為對比，亦展示僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH® 及 DINP (Palatinol® N) 之 PVC 塑性溶膠之膠凝曲線。

【0213】 圖 2 清楚地展示，在本發明之塑化劑組成物中，低至 28 重量%之比例的本發明之快速熔融物 (亦即戊二酸酯) 足以達成 150°C 之膠凝溫度 (對應於市售塑化劑 Palatinol® N 之膠凝溫度)。與此相反，在基於市售快速熔融物 INB (Vestinol® INB) 及 IDB (Jayflex® MB 10) 之塑化劑組成物中，各別地需要高得多之比例的 55 重量%之 INB 及 67 重量%之 IDB (Jayflex® MB 10) 來達成 150°C 之塑性溶膠膠凝溫度 (對應於市售塑化劑

Palatinol® N 之膠凝溫度)。因此，與市售快速熔融物 INB ( Vestinol® INB ) 及 IDB ( Jayflex® MB 10 ) 相比，本發明之快速熔融物戊二酸酯展現好得多的膠凝特性。

II.d) 與來自市售快速熔融物之塑化劑組成物相比，測定在本發明之塑化劑組成物之加工期間的塑化劑揮發性

【0214】 在加工期間之塑化劑揮發性理解為意謂在塑性溶膠之加工期間塑化劑之重量損失，且此處及下文中亦稱為過程揮發性。

【0215】 如 II.b) 中所描述，根據以下配方，製備基於包含 28 重量% 之快速熔融物戊二酸酯及 72 重量% 之市售塑化劑 Hexamoll® DINCH® 的根據本發明之塑化劑組成物、包含 55 重量% 之市售快速熔融物 INB ( Vestinol® INB ) 及 45 重量% 之市售塑化劑 Hexamoll® DINCH® 的塑化劑組成物、以及包含 67 重量% 之市售快速熔融物 IDB ( Jayflex® MB 10 ) 及 33 重量% 之市售塑化劑 Hexamoll® DINCH® 的塑化劑組成物之塑性溶膠：

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

【0216】 作為對比，亦製備僅包含市售塑化劑 Hexamoll® DINCH® 或 DINP ( Palatinol® N ) 之塑性溶膠。

製備前驅體箔片

【0217】 為研究應用技術特性，必須將液體塑性溶膠轉化成可加工之固體箔。為此，使塑性溶膠在低溫下預膠凝化。

【0218】 塑性溶膠之膠凝在來自 Mathis 之烘箱 ( Mathis 烘箱 ) 中在以

下設置下進行：

- 排氣：                    孔口完全開放
- 新鮮空氣：              開放
- 循環空氣：              最大位置
- 爐頂空氣/爐底空氣：  爐頂空氣位置 1

製備程序：

【0219】 將新的剝離型紙引入 Mathis 烘箱之材料固持器中。將烘箱預加熱至 140°C。膠凝時間設定為 25 秒。藉助於模板將紙與刮板之間的槽設定為 0.1 mm。量規設定為 0.1 mm。隨後，根據量規將槽調節至 0.7 mm 之值。

【0220】 將塑性溶膠塗覆至紙上且用刮板將其光滑化。隨後，按下起動器按鈕且將材料固持器送入烘箱中。在 25 秒之後，將材料固持器自烘箱推出。使塑性溶膠膠凝化，且所形成之箔片可完整地自紙剝離。箔片之厚度為約 0.5 mm。

測定在加工期間之塑化劑揮發性

【0221】 為了測定在加工期間之塑化劑揮發性，藉助於肖氏硬度鋼衝頭（Shore-hardness steel punch）由各預先製備之箔片衝壓 3 個正方形樣品（49x49 mm），稱重且隨後在 Mathis 烘箱中於 190°C 下膠凝化 2 分鐘。在冷卻之後，再次稱重樣品，且評估重量損失%。每次，將樣品精確地定位於剝離型紙上之相同位置，沿紙之寬度均勻分佈。

【0222】 圖 3 清楚地展示，與由 55 重量%之 INB（Vestinol® INB）及 45 重量%之 Hexamoll® DINCH®以及 67 重量%之 IDB（Jayflex® MB 10）及

33 重量%之 Hexamoll® DINCH®組成的塑化劑組成物在加工期間之塑化劑揮發性相比，由 28 重量%之戊二酸酯及 72 重量%之 Hexamoll® DINCH®組成的本發明之塑化劑組成物在加工期間之塑化劑揮發性顯著更低。因此，根據本發明之塑化劑組成物在相應塑性溶膠之加工期間損失顯著較少之塑化劑。

【0223】 儘管如此，由 28 重量%之戊二酸酯及 72 重量%之 Hexamoll® DINCH®組成的本發明之塑化劑組成物之過程揮發性高於純塑化劑 Hexamoll® DINCH®及 Palatinol® N 之過程揮發性。

II.e) 與由基於來自市售快速熔融物之塑化劑組成物之塑性溶膠組成的箔片相比，測定由基於本發明之塑化劑組成物之塑性溶膠組成的箔片之肖氏 A 硬度

【0224】 肖氏 A 硬度特性化塑化 PVC 物件之彈性。肖氏硬度愈低，PVC 物件之彈性愈高。

【0225】 如 II.c) 中所描述，自各預先製備之箔片衝壓 49x49 mm 之樣品，且與過程揮發性之測定類似地膠凝化，三個樣品同時在 190°C 下膠凝化 2 分鐘。因此，總共 27 份箔片樣品膠凝化。所有 27 份樣品在模製框架中堆疊在彼此頂部且在 195°C 下壓縮，得到 10 mm 高度之測試塊狀物。

【0226】 肖氏硬度測定：

- 方法：2003 年 10 月之 DIN EN ISO 868
- 使用來自 Hildebrand 之數位硬度計，DD-3 型
- 來自 27 份膠凝化箔片樣品之 49 mmx49x10 mm (長度x寬度x高度)

之測試塊狀物

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

【0227】 圖 4 清楚地展示，與基於由 55 重量%之 INB ( Vestinol® INB ) 及 45 重量%之 Hexamoll® DINCH®以及 67 重量%之 IDB ( Jayflex® MB 10 ) 及 33 重量%之 Hexamoll® DINCH®組成之塑化劑組成物的塑性溶膠之箔片之肖氏 A 硬度相比，基於由 28 重量%之戊二酸酯及 72 重量%之 Hexamoll® DINCH®組成的本發明之塑化劑組成物之塑性溶膠的箔片之肖氏 A 硬度顯著更低。因此，根據本發明之塑化劑組成物實現 PVC 物件之較大彈性。

【0228】 此外，基於由 28 重量%之戊二酸酯及 72 重量%之 Hexamoll® DINCH®組成的本發明之塑化劑組成物之塑性溶膠的箔片之肖氏 A 硬度顯著低於基於純塑化劑 Hexamoll® DINCH®之塑性溶膠之箔片的肖氏 A 硬度，但高於基於純 Palatinol® N 之塑性溶膠之箔片的肖氏 A 硬度。

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

【0229】 箔片之塑化劑揮發性特性化成品塑化 PVC 物件中塑化劑之揮發性且在此處及下文中亦稱為箔片揮發性。

【0230】 為測定箔片揮發性，如 II.c) 中所描述製備基於包含 28 重量%之戊二酸酯及 72 重量%之 Hexamoll® DINCH®的根據本發明之塑化劑組成物之塑性溶膠，以及基於包含 55 重量%之 INB ( Vestinol® INB ) 及 45 重量%之 Hexamoll® DINCH®以及包含 67 重量%之 IDB ( Jayflex® MB 10 ) 及 33

重量%之 Hexamoll® DINCH®的塑化劑組成物之塑性溶膠。作為對比，亦製備各別地僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®及 Palatinol® N 之塑性溶膠。與上述程序不同，立即使塑性溶膠在 Mathis 烘箱中在 190°C 下膠凝化 2 分鐘。由此獲得之箔片之厚度為約 0.5 mm 且用於測定箔片揮發性。

在 130°C 下經 24 小時期間測定箔片揮發性：

【0231】 自在 190°C 下膠凝化 2 分鐘之塑性溶膠切割四個 150x100 mm 之個別膜，打孔且稱重。隨後將箔片置放於來自 Heraeus 乾燥箱 (5042 E 型) 之乾燥室中之旋轉環上處於 130°C 之溫度下。在乾燥室中，與 800 l/h 之新鮮供氣源對應，空氣每小時更換 18 次。在 24 小時之後，將箔片自乾燥室移出且再次稱重。評估重量損失%且得到箔片之塑化劑揮發性。

【0232】 圖 5 清楚地展示，與由 55 重量%之 INB (Vestinol® INB) 及 45 重量%之 Hexamoll® DINCH®以及 67 重量%之 IDB (Jayflex® MB 10) 及 33 重量%之 Hexamoll® DINCH®組成的塑化劑組成物之箔片揮發性相比，由 28 重量%之戊二酸酯及 72 重量%之 Hexamoll® DINCH®組成的本發明之塑化劑組成物之箔片揮發性顯著更低。因此，根據本發明之塑化劑組成物自相應成品 PVC 物件損失顯著較少塑化劑。

【0233】 儘管如此，由 28 重量%之戊二酸酯及 72 重量%之 Hexamoll® DINCH®組成的本發明之塑化劑組成物之箔片揮發性高於純塑化劑 Hexamoll® DINCH®及 Palatinol® N 之箔片揮發性。

II.g) 與由基於來自市售快速熔融物之塑化劑組成物之塑性溶膠組成的箔片相比，測定由基於本發明之塑化劑組成物之塑性溶膠組成的箔片之機械特性

【0234】 在斷裂伸長率方面特性化塑化 PVC 物件之機械特性。值愈高，塑化 PVC 物件之機械特性愈佳。

【0235】 為測定機械特性，如 II.c) 中所描述製備基於包含 28 重量%之戊二酸酯及 72 重量%之 Hexamoll® DINCH®的根據本發明之塑化劑組成物之塑性溶膠，以及基於包含 55 重量%之 INB (Vestinol® INB) 及 45 重量%之 Hexamoll® DINCH®以及包含 67 重量%之 IDB (Jayflex® MB 10) 及 33 重量%之 Hexamoll® DINCH®的塑化劑組成物之塑性溶膠。作為對比，亦製備各別地僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®及 Palatinol® N 之塑性溶膠。與上述程序不同，立即使塑性溶膠在 Mathis 烘箱中在 190°C 下膠凝化 2 分鐘。由此獲得之箔片之厚度為約 0.5 mm 且用於測定機械特性。

【0236】 測定斷裂伸長率：

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

【0237】 圖 6 清楚地展示，基於由 28 重量%之戊二酸酯及 72 重量%

之 Hexamoll® DINCH®組成的本發明之塑化劑組成物之塑性溶膠的箔片之斷裂伸長率高於基於由 55 重量%之 INB (Vestinol® INB) 及 45 重量%之 Hexamoll® DINCH®以及 67 重量%之 IDB (Jayflex® MB 10) 及 33 重量%之 Hexamoll® DINCH®組成的塑化劑組成物之塑性溶膠之箔片的斷裂伸長率，但低於各別地基於純塑化劑 Hexamoll® DINCH®及 Palatinol® N 之塑性溶膠之箔片的值。

II.h) 與由基於來自市售快速熔融物之塑化劑組成物之塑性溶膠組成的箔片相比，測定由基於本發明之塑化劑組成物之塑性溶膠組成的箔片之相容性（持久性）

【0238】 塑化 PVC 物件中塑化劑之相容性（持久性）特性化在使用期間塑化劑傾向於自塑化 PVC 物件泌出或蒸發且因此削弱 PVC 物件之工作能力的程度。

【0239】 為測定相容性，如 II.c) 中所描述製備基於包含 28 重量%之 戊二酸酯及 72 重量%之 Hexamoll® DINCH®的根據本發明之塑化劑組成物之塑性溶膠，以及基於包含 55 重量%之 INB (Vestinol® INB) 及 45 重量%之 Hexamoll® DINCH®以及包含 67 重量%之 IDB (Jayflex® MB 10) 及 33 重量%之 Hexamoll® DINCH®的塑化劑組成物之塑性溶膠。作為對比，亦製備各別地僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®及 Palatinol® N 之塑性溶膠。與上述程序不同，立即使塑性溶膠在 Mathis 烘箱中在 190°C 下膠凝化 2 分鐘。由此獲得之箔片之厚度為約 0.5 mm 且用於測定相容性（持久性）。

測試方法：

【0240】 測試意欲定性且定量測定塑化 PVC 調配物之相容性。在高

溫度（70°C）及濕度（100%相對濕度）下進行測試。將所獲得之資料評估為儲存時間之函數。

樣品：在標準測試中，以各自 75 mm×110 mm×0.5 mm 之大小使用 10 個樣品（箔片）。將箔片在其寬側打孔，標記且稱重。標記必須為不可消除的且可例如藉由焊接進行。

測試設備：加熱箱、分析天平、量規及針對加熱箱內之溫度之感測器、玻璃盆、不鏽鋼架

測試溫度：70°C

測試介質：在 70°C 下由去礦物質水形成之水蒸氣

程序：

【0241】 加熱箱內之溫度設定為 70°C。將箔片置放於鋼架上，且置放於填充有去礦物質水之玻璃盆中至 5 cm 高度。將玻璃盆用 PE 膜進行水蒸氣緊密封，且置放於加熱箱中。

儲存時間：

【0242】 在 1、3 及 7 天之後，每次自玻璃盆取出 2 個箔片（重複測定），且適應 1 小時，自由懸置於空氣中。隨後，將箔片用甲醇擦拭且稱重（濕值）。隨後，將箔片於乾燥箱（在天然對流下）中乾燥、在 70°C 下自由懸置 16 小時。在自乾燥箱取出之後，將箔片自由懸置、調節 1 小時，且再次稱重（乾值）。結果以重量變化之算術平均值形式給出。

【0243】 圖 7 極清楚地展示，與由 55 重量%之 INB（Vestinol® INB）及 45 重量%之 Hexamoll® DINCH®以及 67 重量%之 IDB（Jayflex® MB 10）及 33 重量%之 Hexamoll® DINCH®組成的塑化劑組成物之泌出特性相比，

- 由 28 重量%之戊二酸酯及 72 重量%之 Hexamoll® DINCH®組成的本發明之塑化劑組成物之泌出特性顯著更佳，但各別地比純塑化劑 Hexamoll® DINCH®及 Palatinol® N 之泌出特性略差。

**【符號說明】**

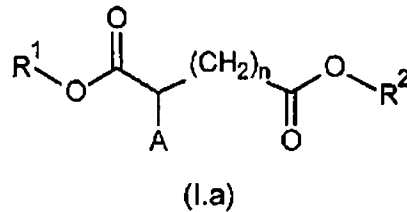
【0244】

無

# 申請專利範圍

1. 一種塑化劑組成物，其包含

a1) 一或多種通式 (I.a) 之化合物，



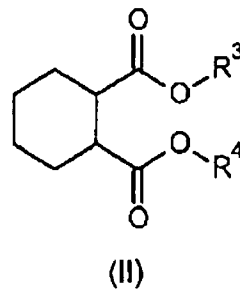
其中

A 為甲基或乙基，

n 為 1 或 2，且

R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，

b) 一或多種通式 (II) 之化合物，

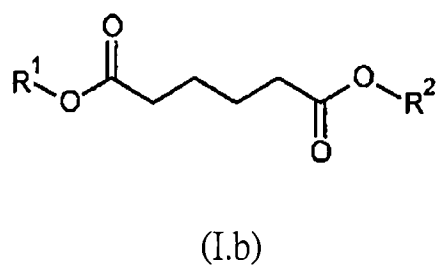


其中

R<sup>3</sup> 及 R<sup>4</sup> 彼此獨立地選自分支鏈及未分支 C<sub>7</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，其另外包含

a2) 一或多種通式 (I.b) 之化合物，



其中

$R^1$  及  $R^2$  彼此獨立地選自  $C_5-C_7$  環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個  $C_1-C_{10}$  烷基部分取代。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之塑化劑組成物，在各情況下，以化合物 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，其包含  
70 至 100 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且  $R^1$  及  $R^2$  彼此獨立地選自  $C_5-C_7$  環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個  $C_1-C_{10}$  烷基部分取代，及  
0 至 30 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且  $R^1$  及  $R^2$  彼此獨立地選自  $C_5-C_7$  環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個  $C_1-C_{10}$  烷基部分取代。
4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之塑化劑組成物，在各情況下，以化合物 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，其包含  
70 至 99 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且  $R^1$  及  $R^2$  彼此獨立地選自  $C_5-C_7$  環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個  $C_1-C_{10}$  烷基部分取代，及  
1 至 30 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且  $R^1$  及  $R^2$  彼此獨立地選自  $C_5-C_7$  環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個  $C_1-C_{10}$  烷基部分取代。
5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之塑化劑組成物，在各情況下，以化合物 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，其包含  
70 至 100 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且

- R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，
- 0 至 30 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，及
- 0 至 10 重量%之一或多種通式 (I.b) 之化合物。
6. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之塑化劑組成物，在各情況下，以化合物 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，其包含
- 70 至 98 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，
- 1 至 30 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，及
- 1 至 10 重量%之一或多種通式 (I.b) 之化合物。
7. 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.a) 及 (I.b) 之化合物中之 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地為環戊基、環己基或環庚基。
8. 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.a) 及 (I.b) 之化合物中之 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 兩者皆為環己基。
9. 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<sup>3</sup> 及 R<sup>4</sup> 兩者皆為 2-乙基己基或兩者皆為異壬基，或兩者皆為 2-丙基庚基。

10. 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包含至少一種其他塑化劑，其不同於該等化合物 (I.a)、(I.b) 及 (II)，且其係選自鄰苯二甲酸二烷酯、鄰苯二甲酸烷酯芳烷酯、不同於化合物 (II) 之環己烷-1,2-二甲酸二烷酯、環己烷-1,3-二甲酸二烷酯、環己烷-1,4-二甲酸二烷酯、對苯二甲酸二烷酯、偏苯三酸三烷酯、苯甲酸烷酯、二醇之二苯甲酸酯、羥基苯甲酸酯、飽和單羧酸之酯、不飽和單羧酸之酯、不同於化合物 (I.a) 及 (I.b) 之飽和二羧酸之酯、不飽和二羧酸之酯、芳族磺酸之醯胺及酯、烷基磺酸酯、甘油酯、異山梨醇酯、磷酸酯、檸檬酸三酯、烷基吡咯啉酮衍生物、2,5-咪喃-二甲酸二烷酯、2,5-四氫咪喃二甲酸二烷酯、環氧化植物油及環氧化脂肪酸單烷基酯、由脂族及/或芳族聚羧酸與至少二元醇製成之聚酯。
11. 如前述申請專利範圍中任一項之塑化劑組成物，其中以該塑化劑組成物中化合物 (I.a)、(II) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，該塑化劑組成物中通式 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之化合物的含量為 5 至 70 重量%。
12. 如前述申請專利範圍中任一項之塑化劑組成物，其中以該塑化劑組成物中化合物 (I.a)、(II) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，該塑化劑組成物中通式 (II) 之化合物的含量為 30 至 95 重量%。
13. 如前述申請專利範圍中任一項之塑化劑組成物，其中通式 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之化合物對通式 (II) 之化合物的重量比率在 1:20 至 2:1 範圍內。
14. 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 13 項中任一項之塑化劑組成物。

15. 如申請專利範圍第 14 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、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 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、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、順丁烯二酸酐及  $\alpha, \beta$ -烯系不飽和單及二羧酸，

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。

16. 如申請專利範圍第 15 項之模製組成物，其中該熱塑性聚合物係選自聚氯乙烯 (PVC)、聚乙烯醇縮丁醛 (PVB)、乙酸乙烯酯之均聚物及共聚物、苯乙烯之均聚物及共聚物、聚丙烯酸酯、熱塑性聚胺甲酸酯 (TPU)

或聚硫化物。

17. 如申請專利範圍第 15 項或第 16 項之模製組成物，其中該熱塑性聚合物為聚氯乙烯（PVC）。
18. 如申請專利範圍第 17 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 5.0 至 300 phr。
19. 如申請專利範圍第 15 項或第 16 項之模製組成物，其包含至少一種不同於聚氯乙烯之熱塑性聚合物，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。
20. 如申請專利範圍第 14 項之模製組成物，其中該聚合物為彈性體，較佳選自天然橡膠、合成橡膠及其混合物。
21. 如申請專利範圍第 20 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。
22. 一種如申請專利範圍第 1 項至第 13 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。
23. 一種如申請專利範圍第 1 項至第 13 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。
24. 一種如申請專利範圍第 14 項至第 21 項中任一項之模製組成物之用途，其用於製備模製品及箔片，例如電裝置之外殼、電腦外殼、工具、管道、纜線、軟管、電線護套、窗框、傳送機型材、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、屋頂板、密封墊、複合箔片、自黏箔片、層壓箔片、錄音盤、合成皮革、包裝容器、黏著帶箔片或塗膜。

25. 一種如申請專利範圍第 14 項至第 21 項中任一項之模製組成物之用途，其用於製備模製品及箔片，該等模製品及箔片直接與人或食品接觸。
26. 如申請專利範圍第 25 項之用途，其中該等直接與人或食品接觸之模製品及箔片為醫療產品、衛生產品、用於食品或飲料之包裝、用於室內領域之產品、玩具及兒童護理物品、運動及休閒產品、服裝或用於紡織物之纖維。

圖式

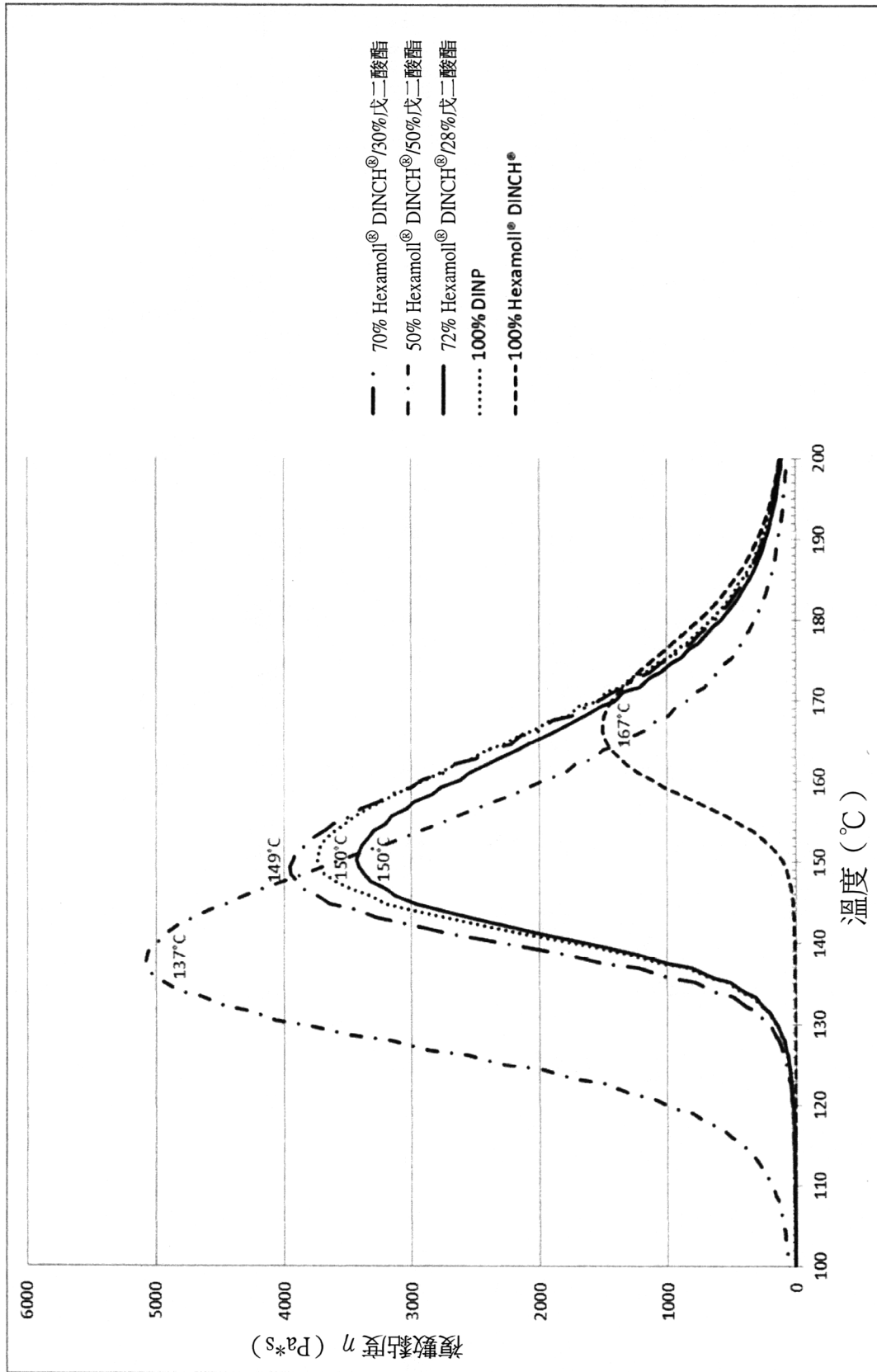


圖1

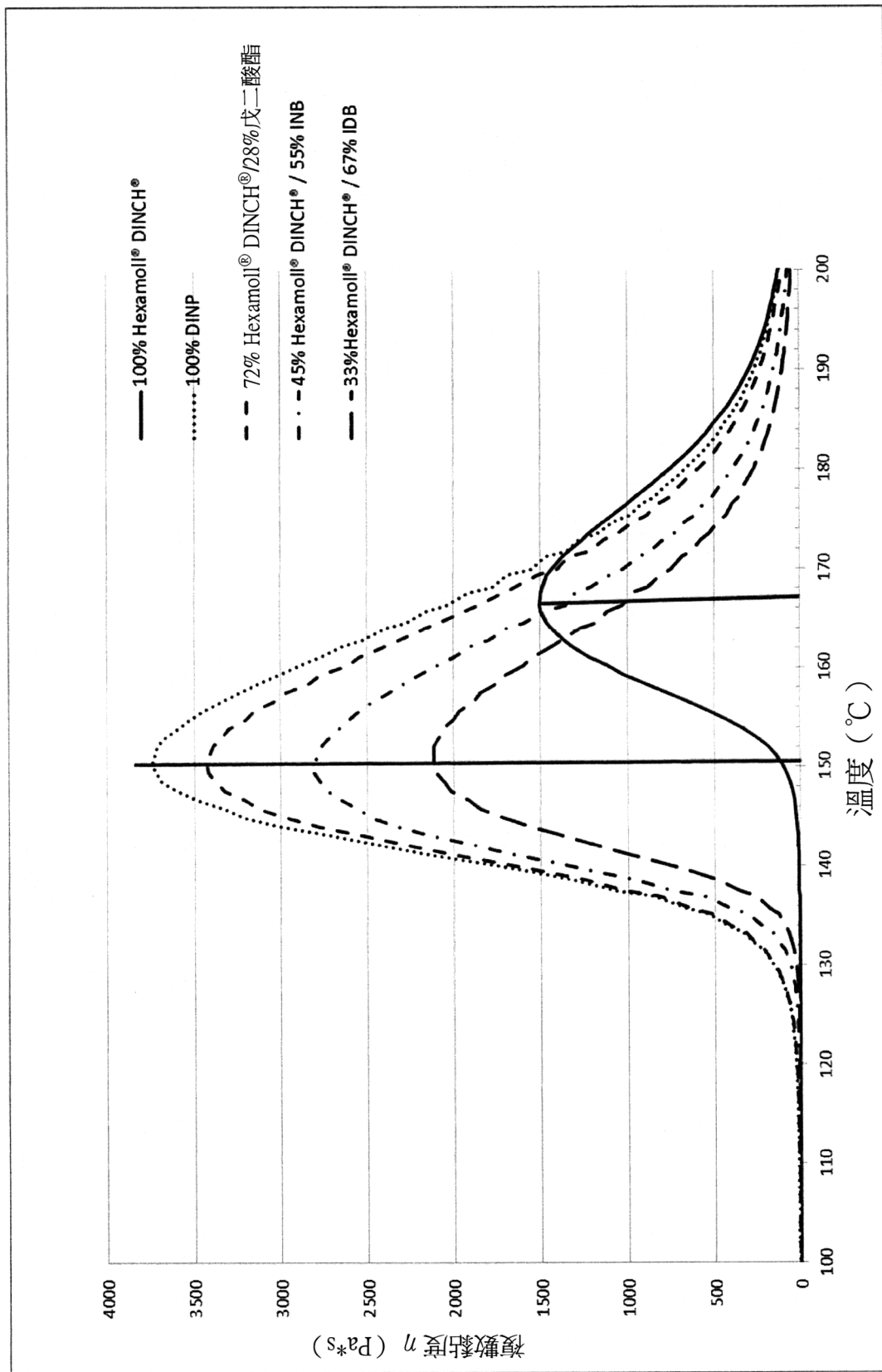


圖2

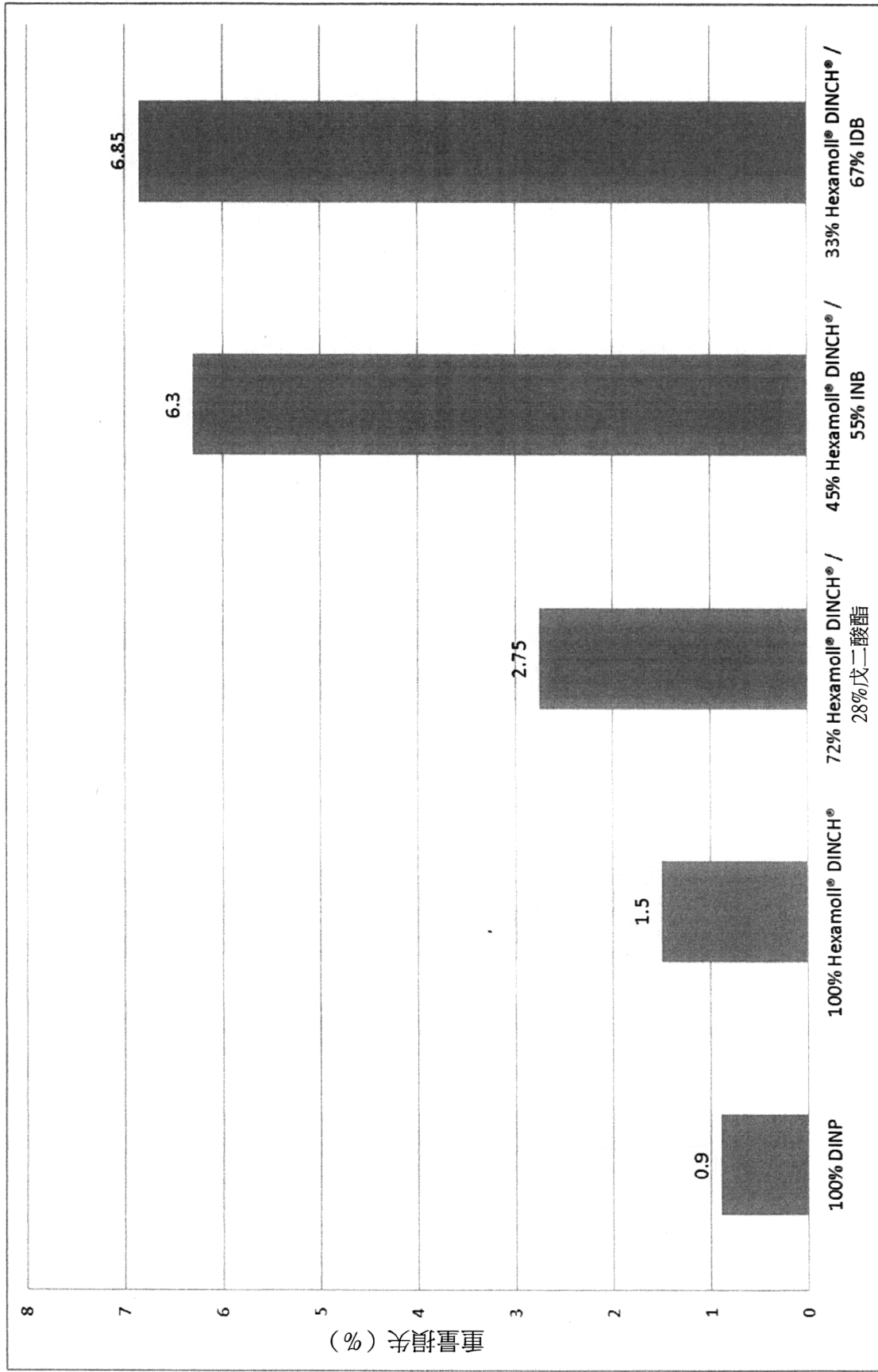


圖3

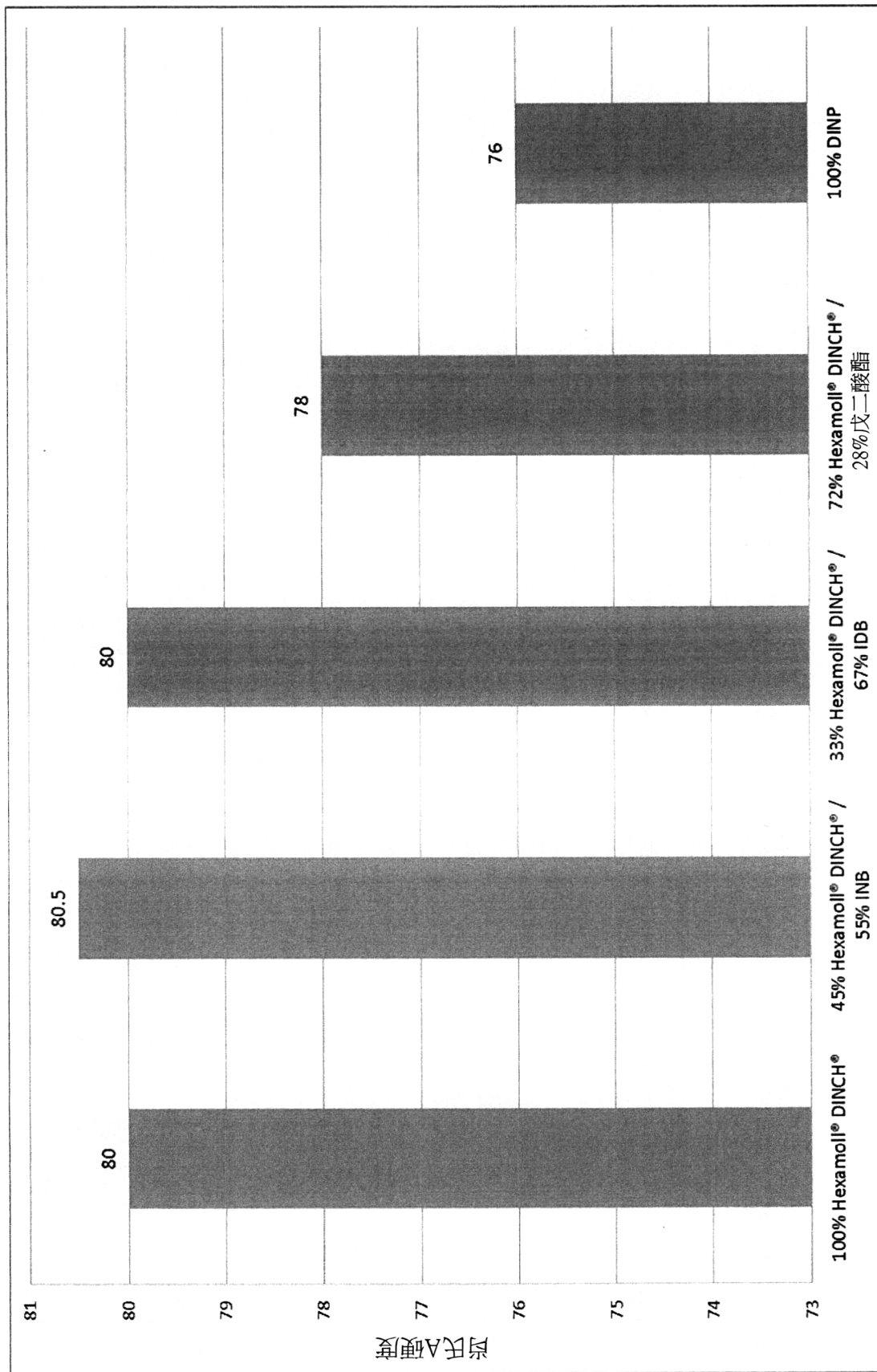


圖4

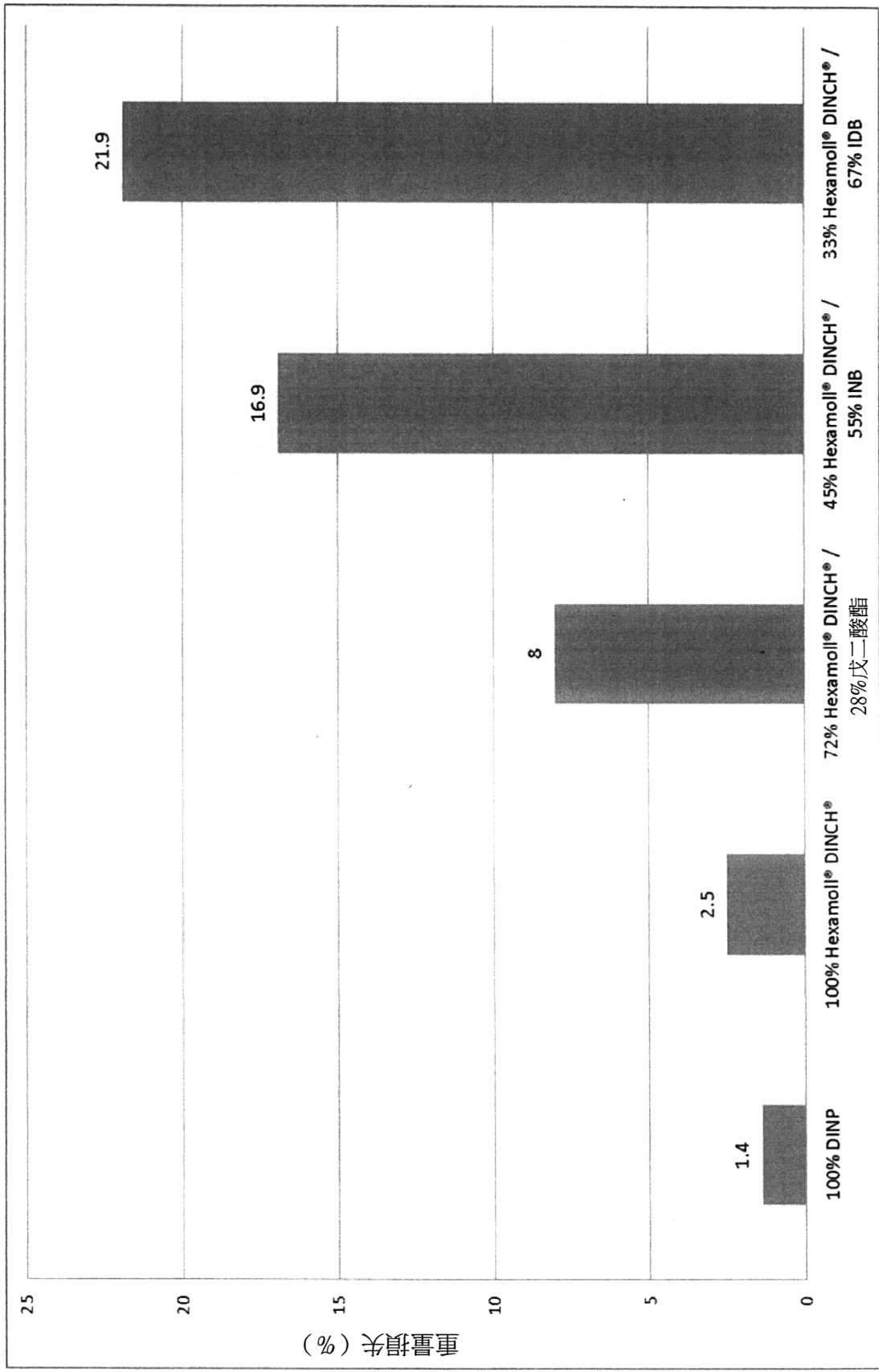


圖5

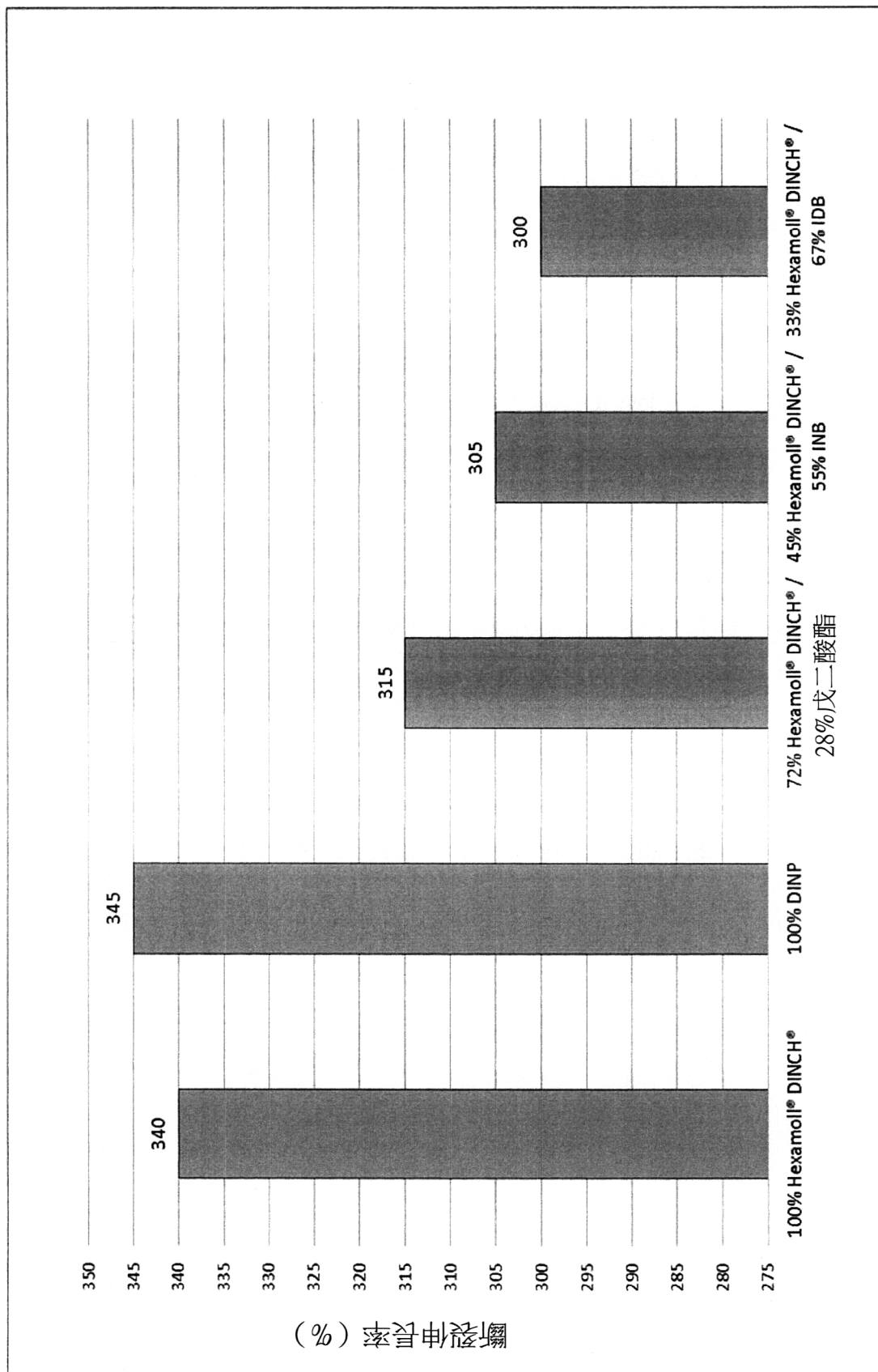


圖6

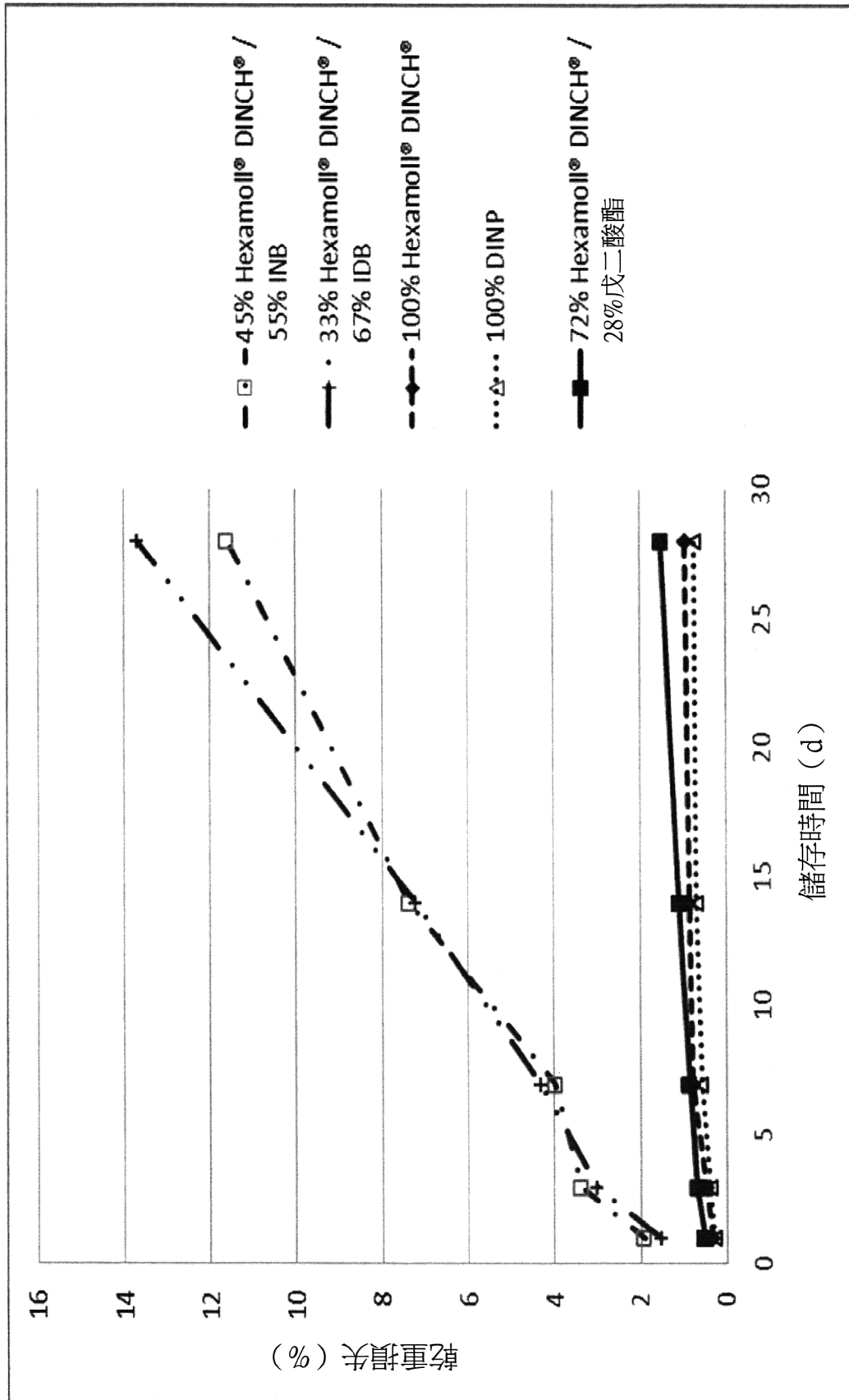


圖7

# 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)

包含飽和二羧酸之環烷基酯及 1,2-環己烷二羧酸酯的塑化劑組成物

Plasticizer Composition which Comprises Cycloalkyl Esters of Saturated Dicarboxylic Acids and 1,2-Cyclohexane Dicarboxylic Esters

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種塑化劑組成物，其包含至少一種飽和二羧酸環烷基酯及至少一種 1,2-環己烷二羧酸酯；模製組成物，其包含熱塑性聚合物或彈性體及此塑化劑組成物；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要加工特性或所要效能特性。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要彈性特性。

【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。所要塑化劑通常為具有與待塑化之聚合物之高相容性之塑化劑，亦即產生良好熱塑特性之塑化劑，且對由蒸發及/或分泌引起之損失僅具有低敏感性（具有高持久性）。

【0006】 存在許多不同的用於塑化 PVC 及其他塑膠之市售化合物。在過去，通常使用與不同化學結構之醇形成之鄰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）、鄰苯二甲酸苯甲酯丁酯（BBP）或鄰苯二甲酸二異庚酯（DIHP））作為快速熔融塑化劑（所謂「快速熔融物」），例如用於製備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，且以商標名稱 Mesamoll®市售。

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

【0008】 因為塑性溶膠呈液體形式，因此此等塑性溶膠極通常用於許

塑性溶膠中之塑化劑。為達成對於塑性溶膠應用足夠低之膠凝溫度，需要大量之苯甲酸異壬酯。此外，此等塑化劑為高度揮發性的且其添加對最終產品之機械特性具有不良影響。

【0020】 EP 1354867 描述異構苯甲酸十二烷酯；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；以及一種該等混合物之用途，其用作聚合物中之塑化劑，尤其用作 PVC 及 PVC 塑性溶膠中之塑化劑。為達成對於塑性溶膠應用足夠低之膠凝溫度，必須應用大量之該等苯甲酸十二烷酯。此外，此等塑化劑亦為高度揮發性的且其添加對最終產品之機械特性具有不良影響。

【0021】 WO 03/029339 描述包含環己烷聚羧酸酯與不同快速熔融塑化劑之混合物的 PVC 組成物。作為適合快速熔融塑化劑，尤其提及苯甲酸、芳族磺酸、檸檬酸以及磷酸之不同酯。就此而言，亦順便提及二羧酸之低碳烷基酯，諸如己二酸二丁酯。然而，WO 03/029339 明確教示，二羧酸之低碳烷基酯僅在有限程度上適用作快速熔融塑化劑，因為於 PVC 組成物中更大量使用此等化合物導致非所要高塑化劑揮發性。

【0022】 本發明之一個目標為提供一種用於熱塑性聚合物及彈性體之塑化劑組成物，其一方面提供良好熱塑性及機械特性，且另一方面提供良好的膠凝特性，亦即低膠凝點。因此，塑化劑組成物意欲尤其適用於提供塑性溶膠。塑化劑組成物意欲具有與待塑化聚合物之高相容性，且具有高持久性，且此外不具有毒理學問題。此外，塑化劑組成物意欲在加工期間及在最終產品使用期間皆展現低揮發性。

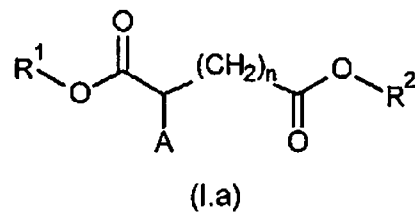
【0023】 更具體而言，本發明之一個目標為提供一種用於 Hexamoll®

DINCH® (環己烷-1,2-二甲酸二異壬酯) 之非鄰苯二甲酸酯混合組分，其充當快速熔融塑化劑，與高塑化劑效率以及低揮發性組合，產生具有與鄰苯二甲酸二異壬酯 (DINP) 類似之膠凝特性的非鄰苯二甲酸酯塑化劑混合物。

### 【發明內容】

【0024】 出人意料地，該目標藉由一種塑化劑組成物實現，該塑化劑組成物包含

a1) 一或多種通式 (I.a) 之化合物，



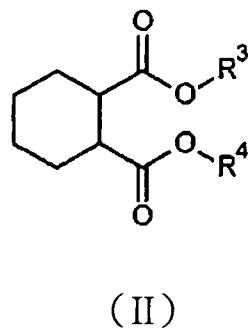
其中

A 為甲基或乙基，

n 為 1 或 2，且

R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，

b) 一或多種通式 (II) 之化合物，

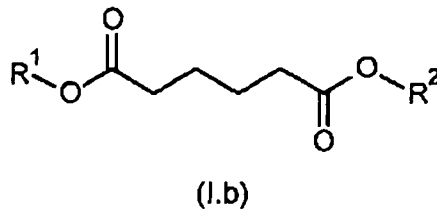


其中

R<sup>3</sup> 及 R<sup>4</sup> 彼此獨立地選自分支鏈及未分支 C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> 烷基部分。

【0025】 本發明進一步關於如上文所定義之塑化劑組成物，其另外包含

a2) 一或多種通式 (I.b) 之化合物，



其中

R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代。

【0026】 本發明進一步提供模製組成物，其包含至少一種熱塑性聚合物或彈性體及一種如上文及下文所定義之塑化劑組成物。

【0027】 本發明進一步提供如上文及下文所定義之塑化劑組成物之用途，其用作用於熱塑性聚合物（尤其聚氯乙烯（PVC））及彈性體之塑化劑。

【0028】 本發明進一步提供如上文及下文所定義之塑化劑組成物之用途，其用作塑性溶膠中之塑化劑。

【0029】 本發明進一步提供該等模製組成物之用途，其用於製備模製品及箔片。

### 【圖式簡單說明】

【0030】

圖 1：

圖 1 展示 PVC 塑性溶膠之膠凝性質，該等 PVC 塑性溶膠在各情況下具有 100 phr 之總比例的本發明之塑化劑組成物。塑性溶膠之複數黏度  $\eta^*$  [Pa·s] 描繪為溫度[°C]之函數。為此目的，使用包含市售塑化劑 Hexamoll® DiNCH® 及各種量之快速熔融物戊二酸酯的塑化劑組成物。作為對比，亦展示僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®或 DINP (Palatinol® N) 之 PVC 塑性溶膠的膠凝性質。

圖 2：

圖 2 展示 PVC 塑性溶膠之膠凝性質，該等 PVC 塑性溶膠含有 Hexamoll® DINCH®與戊二酸酯及市售快速熔融物 INB (Vestinol® INB) 或 IDB (Jayflex® MB 10) 之特定摻合物。塑化劑組成物中快速熔融物之量經選擇以使得達至 150°C 之膠凝溫度。塑性溶膠之複數黏度  $\eta^*$  [Pa·s]描繪為溫度[°C]之函數。作為對比，亦展示僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®或 DINP (Palatinol® N) 之 PVC 塑性溶膠的膠凝性質。塑性溶膠中塑化劑之總量為 100 phr。

圖 3：

圖 3 展示在 190°C 下膠凝化 2 分鐘之 PVC 塑性溶膠之過程揮發性，該等 PVC 塑性溶膠含有 60 phr 之根據本發明之塑化劑組成物以及 Hexamoll® DINCH®與市售快速熔融物 INB (Vestinol® INB) 或 IDB (Jayflex® MB 10) 之不同摻合物。顯示塑性溶膠之重量損失%。作為對比，亦展示僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®或 DINP (Palatinol® N) 之 PVC 塑性溶膠的過程揮發性。

圖 4：

圖 4 展示由 PVC 塑性溶膠製備之 PVC 箔片之肖氏 A 硬度 (Shore A

hardness)；該等 PVC 塑性溶膠含有 60 phr 之根據本發明之塑化劑組成物以及 Hexamoll® DINCH®與市售快速熔融物 INB (Vestinol® INB) 或 IDB (Jayflex® MB 10) 之不同摻合物。作為對比，亦展示由僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®或 DINP (Palatinol® N) 之 PVC 塑性溶膠製備的 PVC 箔片之肖氏 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 箔片之肖氏 A 硬度。

圖 5：

圖 5 展示由 PVC 塑性溶膠製備之 PVC 箔片之箔片揮發性，該等 PVC 塑性溶膠含有 60 phr 之根據本發明之塑化劑組成物以及 Hexamoll® DINCH®與市售快速熔融物 INB (Vestinol® INB) 或 IDB (Jayflex® MB 10) 之不同摻合物。顯示在 130°C 下加熱 PVC 箔片 24 小時之後，PVC 箔片之重量損失 %。作為對比，亦展示由僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®或 DINP (Palatinol® N) 之 PVC 塑性溶膠製備的 PVC 箔片之箔片揮發性。

圖 6：

圖 6 展示由 PVC 塑性溶膠製備之 PVC 箔片之斷裂伸長率，該等 PVC 塑性溶膠含有 60 phr 之根據本發明之塑化劑組成物以及 Hexamoll® DINCH®與市售快速熔融物 INB (Vestinol® INB) 或 IDB (Jayflex® MB 10) 之不同摻合物。

圖 7：

圖 7 展示由 PVC 塑性溶膠製備之 PVC 箔片之儲存穩定性，該等 PVC 塑性溶膠含有 60 phr 之根據本發明之塑化劑組成物以及 Hexamoll® DINCH®與市售快速熔融物 INB (Vestinol® INB) 或 IDB (Jayflex® MB 10) 之不同

摻合物。顯示在 100%相對濕度下在 70°C 之儲存溫度下乾重損失[%]作為儲存時間[d]之函數。

### 【實施方式】

【0031】 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，且儘管如此向待塑化聚合物提供極佳膠凝特性。
- 本發明之塑化劑組成物在加工期間及在最終產品使用期間皆展現低揮發性。
- 本發明之塑化劑組成物有利地適用於實現塑膠之多種多樣的極其不同且複雜之加工特性及使用特性。
- 本發明之塑化劑組成物有利地適用於製備塑性溶膠。
- 根據 DIN 53408，單獨或與化合物 (I.b) 組合之化合物 (I.a) 由於其極低的可溶性溫度而具有極好的作為快速熔融物之適合性。本發明之塑化劑組成物中即使少量之化合物 (I.a) 視情況與化合物 (I.b) 一起亦足以降低熱塑性聚合物膠凝所需之溫度及/或增加其膠凝率。
- 本發明之塑化劑組成物適用於製備用於敏感的應用領域之模製品及箔片，實例為醫療產品、用於食品及飲料之包裝、用於室內領域（例如房屋及車輛中）之產品；其他實例為玩具、兒童護理物品等。
- 化合物 (I.a) 以及化合物 (I.b) 可藉由使用可容易獲得之起始物質製備。

- 製備根據本發明使用之化合物 (I.a) 及 (I.b) 之方法簡單且高效。

因此，化合物 (I.a) 及 (I.b) 可無難度地以大工業規模提供。

【0032】 如上文所提及，已意外發現，單獨或與化合物 (I.b) 組合之通式 (I.a) 之化合物具有極低可溶性溫度以及極佳膠凝特性。

【0033】 已發現，化合物 (I.a) 視情況與化合物 (I.b) 一起、具體而言與通式 (II) 之 1,2-環己烷二羧酸酯組合適用於改良熱塑性聚合物及彈性體之膠凝效能。本發明之塑化劑組成物中即使少量之化合物 (I.a) 視情況與化合物 (I.b) 一起亦足以降低膠凝所需之溫度及/或增加膠凝率。

【0034】 出於本發明之目的，表述「快速熔融物 (fast fuser)」意謂根據 DIN 53408 具有低於 120°C 之可溶性溫度的塑化劑。此等快速熔融物尤其用於製備塑性溶膠。

【0035】 通式 (I.a) 之化合物在經甲基或乙基取代之碳原子 (C-2) 處為手性的。就此而言，本發明係關於通式 (I.a) 之各別酯之純(2R)-立體異構體或純(2S)-立體異構體，以及通式 (I.a) 之各別酯之以任何及所有比率包含(2R)-及(2S)-立體異構體兩者的混合物。純異構體及任何所要組成之異構體混合物同樣適合作為快速熔融物。

【0036】 出於本發明之目的，表述「C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基 (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl)」包含具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基或具有 3 至 10 個碳原子之分支鏈烷基。其中包括甲基、乙基、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、1-乙基丙基、正己基、2-己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、

1,1-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1-乙基-2-甲基丙基、正庚基、2-庚基、3-庚基、2-乙基戊基、1-丙基丁基、正辛基、異辛基、2-乙基己基、正壬基、異壬基、2-丙基己基、正癸基、異癸基、2-丙基庚基及其類似基團。較佳之 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基包含直鏈 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基或分支鏈 C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> 烷基。尤佳為直鏈 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 烷基或分支鏈 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> 烷基。

【0037】 表述「C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> 烷基 (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl)」包含直鏈及分支鏈 C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> 烷基。較佳地，C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> 烷基係選自正庚基、1-甲基己基、2-甲基己基、1-乙基戊基、2-乙基戊基、1-丙基丁基、1-乙基-2-甲基丙基、正辛基、異辛基、2-乙基己基、正壬基、異壬基、2-丙基己基、正癸基、異癸基、2-丙基庚基、正十一烷基、異十一烷基、正十二烷基、異十二烷基及其類似基團。尤佳地，C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> 烷基為正辛基、正壬基、異壬基、2-乙基己基、異癸基、2-丙基庚基、正十一烷基或異十一烷基。

【0038】 出於本發明之目的，表述「C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基 (C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-cycloalkyl)」包含具有 5 至 7 個、尤其具有 6 個碳原子之環烴。其中包括環戊基、環己基及環庚基。

【0039】 經取代之 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基在其環大小允許時可具有一或多個（例如 1、2、3、4 或 5 個）C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基取代基。C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基之實例為 2-及 3-甲基環戊基、2-及 3-乙基環戊基、2-、3-及 4-甲基環己基、2-、3-及 4-乙基環己基、2-、3-及 4-丙基環己基、2-、3-及 4-異丙基環己基、2-、3-及 4-丁基環己基、2-、3-及 4-第二丁基環己基、2-、3-及 4-第三丁基環己基、2-、3-及 4-甲基環庚基、2-、3-及 4-乙基環庚基、2-、3-及 4-丙基環庚基、2-、3-

及 4-異丙基環庚基、2-、3-及 4-丁基環庚基、2-、3-及 4-第二丁基環庚基及 2-、3-及 4-第三丁基環庚基。

【0040】 在本發明之第一較佳具體實例中，如上文所定義之塑化劑組成物包含

- 一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，及

- 視情況一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代。

【0041】 更具體而言，在此第一較佳具體實例中，在各情況下，以化合物 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，如上文所定義之塑化劑組成物包含

- 70 至 100 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，及

- 0 至 30 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代。

【0042】 亦更具體而言，在本發明之該第一具體實例中，在各情況下，以化合物 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，如上文所定義之塑化劑組成物包含

- 95 至 100 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，及

- 0 至 5 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代。

**【0043】** 亦更具體而言，在本發明之該第一具體實例中，在各情況下，以化合物 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，如上文所定義之塑化劑組成物包含

- 70 至 99 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，及

- 1 至 30 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代。

**【0044】** 在本發明之第二較佳具體實例中，如上文所定義之塑化劑組成物包含

- 一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，

- 視情況一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一

個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基部分取代，及

- 視情況一或多種通式 (I.b) 之化合物。

【0045】 更具體而言，在本發明之此第二較佳具體實例中，在各情況下，以化合物 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，如上文所定義之塑化劑組成物包含

- 70 至 100 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基部分取代，

- 0 至 30 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基部分取代，及

- 0 至 10 重量%之一或多種通式 (I.b) 之化合物。

【0046】 亦更具體而言，在本發明之此第二較佳具體實例中，在各情況下，以化合物 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，如上文所定義之塑化劑組成物包含

- 70 至 98 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基部分取代，

- 1 至 30 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基部分取代，及

- 1 至 10 重量%之一或多種通式 (I.b) 之化合物。

【0047】 在本發明之第三較佳具體實例中，如上文所定義之塑化劑組成物包含

- 一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，及

- 一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代。

【0048】 更具體而言，在此第三較佳具體實例中，在各情況下，以化合物 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，如上文所定義之塑化劑組成物包含

- 70 至 95 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，及

- 5 至 30 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代。

【0049】 亦更具體而言，在此第三較佳具體實例中，在各情況下，以化合物 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，如上文所定義之塑化劑組成物包含

- 70 至 95 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可

經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，

- 5 至 30 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，及

- 0 至 10 重量%之一或多種通式 (I.b) 之化合物。

【0050】 較佳地，通式 (I.a) 及 (I.b) 之化合物中部分 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地為環戊基、環己基及環庚基。

● 【0051】 在另一較佳具體實例中，通式 (I.a) 及 (I.b) 之化合物中部分 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 之定義相同。

【0052】 較佳之通式 (I.a) 之化合物係選自

2-甲基戊二酸二環戊酯，

2-甲基戊二酸二環己酯，

2-甲基戊二酸二環庚酯，

2-乙基丁二酸二環戊酯，

● 2-乙基丁二酸二環己酯，

2-乙基丁二酸二環庚酯，

以及上述化合物中之 2 者或 2 者以上之混合物。

【0053】 較佳之通式 (I.b) 之化合物係選自

己二酸二環戊酯，

己二酸二環己酯，

己二酸二環庚酯，

以及上述化合物中之 2 者或 2 者以上之混合物。

【0054】 尤其較佳之通式 (I.a) 之化合物為 2-甲基戊二酸二環己酯及 2-乙基丁二酸二環己酯。

【0055】 尤佳之通式 (I.b) 之化合物為己二酸二環己酯。

【0056】 2-甲基戊二酸二環己酯可購自公司 Solvay, Brussels, Belgium, 且可含有 2-乙基丁二酸二環己酯。

【0057】 已發現, 2-甲基戊二酸二環己酯與 2-乙基丁二酸二環己酯之組合單獨或視情況與己二酸二環己酯一起尤其有利地適用作快速熔融物。

【0058】 在另一較佳具體實例中, 通式 (II) 之化合物中部分  $R^3$  及  $R^4$  之定義相同。

【0059】 較佳地, 通式 (II) 之化合物中部分  $R^3$  及  $R^4$  兩者皆為 2-乙基己基或兩者皆為異壬基, 或兩者皆為 2-丙基庚基。

【0060】 尤佳之通式 (II) 之化合物為 1,2-環己烷二甲酸二(異壬基)酯。

【0061】 藉由調節根據本發明之塑化劑組成物中化合物 (I.a) 及存在時之 (I.b) 比化合物 (II) 的分率, 塑化特性可適於各別應用。此可藉由常規實驗實現。為進一步改質根據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特殊應用時, 添加除化合物 (I.a)、(I.b) 及 (II) 以外之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不同於化合物 (I.a)、(I.b) 及 (II) 之其他塑化劑。

【0062】 至少一種不同於化合物 (I.a)、(I.b) 及 (II) 之其他塑化劑係選自鄰苯二甲酸二烷酯、鄰苯二甲酸烷酯芳烷酯、不同於化合物 (II) 之環己烷-1,2-二甲酸二烷酯、環己烷-1,3-二甲酸二烷酯、環己烷-1,4-二甲酸二

烷酯、對苯二甲酸二烷酯、對苯二甲酸二烷酯、偏苯三酸三烷酯、苯甲酸烷酯、二醇之二苯甲酸酯、羥基苯甲酸酯、飽和單羧酸之酯、不飽和單羧酸之酯、不同於化合物 (I.a) 及 (I.b) 之飽和二羧酸之酯、不飽和二羧酸之酯、芳族磺酸之醯胺及酯、烷基磺酸酯、甘油酯、異山梨醇酯、磷酸酯、檸檬酸三酯、烷基吡咯啉酮衍生物、2,5-咪喃-二甲酸二烷酯、2,5-四氫咪喃二甲酸二烷酯、環氧化植物油及環氧化脂肪酸單烷基酯、由脂族及/或芳族聚羧酸與至少二元醇製成之聚酯。

● **【0063】** 可有利地與化合物 (I.a)、(II) 及存在時之 (I.b) 混合之適合鄰苯二甲酸二烷酯彼此獨立地在烷基鏈中具有 4 至 13 個碳原子、較佳 7 至 13 個碳原子。適合之鄰苯二甲酸烷酯芳烷酯之實例為鄰苯二甲酸苯甲酯丁酯。不同於化合物 (II) 的適合之環己烷-1,2-二甲酸二烷酯在各情況下彼此獨立地在烷基鏈中具有 3 至 6 個碳原子、尤其 4 至 6 個碳原子。適合之環己烷-1,3-二甲酸二烷酯彼此獨立地在烷基鏈中具有 4 至 13 個 C 原子、較佳 8 至 13 個 C 原子。適合之環己烷-1,4-二甲酸二烷酯彼此獨立地在烷基鏈中具有 4 至 13 個 C 原子、較佳 8 至 11 個 C 原子。適合之環己烷-1,4-二甲酸二烷酯之實例為環己烷-1,4-二甲酸二(2-乙基己基)酯。適合之對苯二甲酸二烷酯在各種情況下彼此獨立地在烷基鏈中具有 4 至 13 個碳原子、尤其 7 至 11 個碳原子。適合之對苯二甲酸二烷酯之實例為對苯二甲酸二(正丁基)酯、對苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、對苯二甲酸二(異壬基)酯及對苯二甲酸二(2-丙基庚基)酯。適合之偏苯三酸酯在各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。適合之苯甲酸烷酯在各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。適合之苯甲

酸烷酯之實例為苯甲酸異壬酯、苯甲酸異癸酯及苯甲酸 2-丙基庚酯。適合的二醇之二苯甲酸酯為二乙二醇二苯甲酸酯、二丙二醇二苯甲酸酯、三丙二醇二苯甲酸酯及二丁二醇二苯甲酸酯。適合的飽和單羧酸之酯為例如乙酸、丁酸、戊酸或乳酸之酯。適合的不飽和單羧酸之酯為例如丙烯酸之酯。不同於化合物 (I.a) 及 (I.b) 的適合的飽和二羧酸之酯為丁二酸、戊二酸、癸二酸、蘋果酸、酒石酸之酯，或 2-乙基-丁二酸、2-甲基戊二酸或己二酸之二烷基酯。適合的 2-乙基-丁二酸、2-甲基戊二酸或己二酸之二烷基酯在各情況下彼此獨立地在烷基部分中具有 4 至 13 個碳原子、尤其 6 至 10 個碳原子。較佳地，不飽和二羧酸之酯為順丁烯二酸及反丁烯二酸之酯。適合之烷基磺酸酯較佳具有具備 8 至 22 個碳原子之烷基部分。以實例說明之，包括十五烷基磺酸之苯基及甲苯基酯。適合之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。適合之磷酸酯為磷酸三-2-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)酯苯酯及磷酸 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。較佳地，乙醯化檸檬酸三酯之烷基部分彼此獨立地具有 4 至 8 個碳原子、尤其 6 至 8 個碳原子。適合之烷基吡咯啉酮衍生物具有具備 4 至 18 個碳原子之烷基部分。適合之 2,5-呋喃-二甲酸二烷酯彼此獨立地在烷基鏈中具有 4 至 13 個碳原子、較佳 5 至 12 個碳原子。適合之 2,5-四氫呋喃-二甲酸二烷酯彼此獨立地在烷基鏈中具有 4 至 13 個碳原子、較佳 5 至 12 個碳原子。適合之環氧化植物油為例如環氧化大豆油，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。

【0064】 在所有上述情況下，烷基部分可在各情況下為直鏈或分支鏈且在各情況下相同或不同。參考與引言中之適合且較佳之烷基部分相關之一般描述。

【0065】 以塑化劑組成物中至少一種其他塑化劑及化合物 (I.a)、(II) 及存在時之 (I.b) 的總重量計，本發明之塑化劑組成物中至少一種不同於化合物 (I.a)、(I.b) 及 (II) 之其他塑化劑之量為 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%。

【0066】 在一較佳具體實例中，不添加如上文所定義的不同於化合物 (I.a)、(I.b) 及 (II) 之其他塑化劑至根據本發明之塑化劑組成物中。

【0067】 較佳地，以塑化劑組成物中化合物 (I.a)、(II) 及存在時之 (I.b) 的總重量計，本發明之塑化劑組成物中通式 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之化合物的含量為 5 至 70 重量%，尤其 10 至 50 重量%。

【0068】 較佳地，以塑化劑組成物中化合物 (I.a)、(II) 及存在時之 (I.b) 的總重量計，本發明之塑化劑組成物中通式 (II) 之化合物之含量為 30 至 95 重量%，尤其 50 至 90 重量%。

【0069】 本發明之塑化劑組成物中通式 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之化合物對通式 (II) 之化合物的重量比率典型地在 1:20 至 2:1 範圍內，較佳在 1:10 至 1:1 範圍內。

#### 模製組成物

【0070】 本發明進一步提供一種模製組成物，其包含如上文所定義之

至少一種聚合物及一種塑化劑組成物。

【0071】 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。

【0072】 可使用之熱塑性聚合物為任何可熱塑性加工之聚合物。特定言之，其為選自以下之熱塑性聚合物：

- 包含至少一種選自以下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、分支鏈或未分支  $C_1$ - $C_{10}$  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、順丁烯二酸酐及  $\alpha, \beta$ -烯系不飽和單及二羧酸，

- 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）、丁二酸己二酸聚伸丁酯（PBSA），

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

及其混合物。

【0073】 以實例說明之，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）。

【0074】 較佳地，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）、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。

【0075】 所使用之塑化劑之量根據本發明之模製組成物中所包含之熱塑性非 PVC 聚合物或熱塑性非 PVC 聚合物混合物而不同。非 PVC 模製組成物中如上文所定義之本發明之塑化劑組成物的總量通常在 0.5 至 300 phr（每一百份樹脂份數=每一百重量份聚合物之重量份）範圍內，較佳在 1.0 至 130 phr 範圍內，尤佳在 2.0 至 100 phr 範圍內。

【0076】 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）。

【0077】 聚氯乙烯係經由氯乙烯之同元聚合反應獲得。以實例說明之，本發明中所使用之聚氯乙烯 (PVC) 可經由懸浮液聚合、微懸浮液聚合、乳液聚合或本體聚合製備。以實例說明之，PVC 經由氯乙烯聚合之製備以及塑化 PVC 之製備及組成描述於「Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch」[Plastics Handbook], 第 2/1 卷: Polyvinylchlorid [Polyvinyl chloride], 第 2 版, Carl Hanser Verlag, Munich 中。

【0078】 對於在本發明中之塑化 PVC，K 值（其特性化 PVC 之莫耳質量且係根據 DIN 53726 測定）多半在 57 至 90 範圍內，較佳在 61 至 85 範圍內，尤其在 64 至 80 範圍內。

【0079】 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，尤佳在 45 至 85% 範圍內。

【0080】 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的總量在 5 至 300 phr 範圍內，較佳在 15 至 150 phr 範圍內，且尤其在 30 至 120 phr 範圍內。

【0081】 本發明進一步提供模製組成物，其包含彈性體及根據本發明之塑化劑組成物。

【0082】 本發明之模製組成物中所存在之彈性體可為天然橡膠 (NR) 或合成橡膠或其混合物。較佳之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)。

【0083】 較佳為可由硫來硫化之橡膠或橡膠混合物。

【0084】 出於本發明之目的，以模製組成物之總重量計，本發明之模製組成物中彈性體之含量為 20 至 95 wt.%，較佳 45 至 90 wt.%，且尤其 50 至 85 wt.%。

【0085】 出於本發明之目的，除以上成分之外，包含彈性體之模製組成物可包含其他適合添加劑。以實例說明之，材料可包含強化填充劑（諸如碳黑或二氧化矽）、其他填充劑（諸如酚系樹脂）、硫化劑或交聯劑、硫化促進劑或交聯促進劑、活化劑、各種類型之油、抗氧化劑及其他各種添加劑，以實例說明之其可混合入輪胎組成物及其他橡膠組成物中。

【0086】 若本發明之模製組成物中之聚合物包含彈性體、尤其橡膠，則模製組成物中如上文所定義之本發明之塑化劑組成物的總量在 1.0 至 60 phr 範圍內，較佳在 2.0 至 40 phr 範圍內，尤佳在 3.0 至 30 phr 範圍內。

【0087】 另外，模製組成物中之聚合物可為 PVC 與彈性體之混合物。關於可用於此等聚合物混合物中之適合且較佳之彈性體，參考上文所提及之解釋。此等聚合物混合物中之彈性體之量典型地為 1 至 50 wt.%，較佳 3 至 40 wt.%，尤其 5 至 30 wt.%。

【0088】 視聚合物混合物中之彈性體之份數大小而定，此等模製組成物中本發明之塑化劑組成物的實現所要特性所需之量可劇烈變化。

【0089】 此等模製組成物中本發明之塑化劑組成物之總含量典型地在 0.5 至 300 phr 範圍內，較佳在 1.0 至 150 phr 範圍內，更佳在 2.0 至 120 phr 範圍內。

#### 模製組成物添加劑

【0090】 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。以實例說明之，材料可包含潤滑劑、填充劑、顏料、阻燃劑、光穩定劑及其他穩定劑、發泡劑、聚合加工助劑、抗衝擊改質劑、光學增亮劑、抗靜電劑或生物穩定劑。

【0091】 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，而實際上僅用於說明。以全部模製組成物計，所有與含量有關之資料皆為重量%。

【0092】 可使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，以及酸結合分層矽酸鹽。

【0093】 本發明之模製組成物可具有 0.05 至 7%、較佳 0.1 至 5%、尤佳 0.2 至 4% 且尤其 0.5 至 3% 含量之穩定劑。

【0094】 潤滑劑降低待加工之聚合物與金屬表面之間的黏著力，且用以抵消在混合、塑化及變形期間之摩擦力。

【0095】 本發明之模製組成物可包含任何習知地用於塑膠加工之潤滑劑作為潤滑劑。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。

【0096】 本發明之模製組成物可具有 0.01 至 10%、較佳 0.05 至 5%、尤佳 0.1 至 3% 且尤其 0.2 至 2% 之潤滑劑含量。

【0097】 填充劑主要對塑化 PVC 之壓縮強度、拉伸強度及撓曲強度以及硬度及抗熱性具有有利作用。

【0098】 出於本發明之目的，模製組成物亦可包含填充劑（諸如碳黑）

及其他有機填充劑，諸如天然碳酸鈣（例如白堊、石灰石及大理石）、白雲石、矽酸鹽、二氧化矽、砂、矽藻土、矽酸鋁（諸如高嶺土、雲母及長石）及合成碳酸鈣。較佳地，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。

【0099】 本發明之模製組成物可具有 0.01 至 80%、較佳 0.1 至 60%、尤佳 0.5 至 50% 且尤其 1 至 40% 含量之填充劑。

【0100】 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。

【0101】 出於本發明之目的，有可能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。

【0102】 本發明之模製組成物可具有 0.01 至 10%、較佳 0.05 至 5%、尤佳 0.1 至 3% 且尤其 0.5 至 2% 含量之顏料。

【0103】 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。

【0104】 可使用之阻燃劑之實例為二氧化二銻、磷酸酯、氬石蠟、氫氧化鋁及硼化合物。

【0105】 本發明之模製組成物可具有 0.01 至 10%、較佳 0.1 至 8%、尤佳 0.2 至 5% 且尤其 0.5 至 2% 含量之阻燃劑。

【0106】 模製組成物亦可包含光穩定劑，例如 UV 吸收劑，以便保護由本發明之模製組成物製備之物品免受由光作用引起之表面損害。

【0107】 出於本發明之目的，以實例說明之，有可能使用經基二苯甲酮、經基苯基苯并三唑、氰基丙烯酸酯或受阻胺光穩定劑（HALS）（諸如 2,2,6,6-四甲基哌啶之衍生物）作為光穩定劑。

【0108】 本發明之模製組成物可具有 0.01 至 7%、較佳 0.1 至 5%、尤佳 0.2 至 4% 且尤其 0.5 至 3% 含量之光穩定劑，例如 UV 吸收劑。

製備通式 (I.a) 及 (I.b) 之化合物

【0109】 下文描述通式 (I.a) 及 (I.b) 之化合物之製備。

【0110】 用於製備通式 (I.a) 及 (I.b) 之化合物的原料為市售的。舉例而言，環己醇可購自 BASF SE, Ludwigshafen, Germany，且 2-乙基丁二酸可購自 Solvay SA, Brussels, Belgium。

【0111】 2-乙基丁二酸、2-甲基戊二酸及己二酸習知地可經由使戊烯酸經基羰基化而製備，如例如 US 6,372,942 中所述。

酯化

【0112】 通式 (I.a) 及 (I.b) 之酯化合物可經由使 2-甲基丁二酸、2-乙基丁二酸、2-甲基戊二酸、2-乙基戊二酸或己二酸（尤其 2-甲基戊二酸、2-乙基丁二酸、己二酸或其適合衍生物）與相應脂族醇酯化而製備。適合的二羧酸之衍生物之實例為醯基鹵化物及酸酐。較佳之醯基鹵化物為醯基氯化物。較佳，如上文所定義之 2-甲基戊二酸、2-乙基丁二酸、己二酸及其混合物用作二羧酸起始物質。酯化可根據熟習此項技術者已知的習知方法進行。其中包括使至少一種選自醇  $R^1-OH$  及各別地  $R^2-OH$  之醇組分與前述二羧酸起始物質反應，如例如類似於 US 2010/0292121 中所述之酯化反應方法。可使用之酯化催化劑為習知地用於此目的之催化劑，例如無機酸，諸

如硫酸及磷酸；兩性催化劑，尤其鈦化合物、錫(IV)化合物或鉛化合物，例如四烷氧基鈦化合物，例如四丁氧基鈦，及氧化錫(IV)。反應期間產生之水可藉由習知措施，例如藉由蒸餾來移除。WO 02/38531 描述一種製備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點，b) 將包含醇及水之蒸氣分級分離，得到富含醇之溶離份及富含水之溶離份，c) 使富含醇之溶離份返回反應區，且將富含水之溶離份自過程排出。

● **【0113】** 使用有效量之酯化催化劑，且以全部酸組分（或酸酐）及醇組分計，該有效量通常在 0.05 至 10 重量%、較佳 0.1 至 5 重量%範圍內。

**【0114】** 適用於經由酯化製備通式 (I.a) 及 (I.b) 之化合物的其他方法由例如 US 6,310,235、DE-A 2612355 或 DE-A1945359 揭示。所提及之文獻之全部內容皆以引用的方式併入本文中。

● **【0115】** 一般而言，如上文所定義之 2-甲基丁二酸、2-乙基丁二酸、2-甲基戊二酸、2-乙基戊二酸、己二酸或其適合衍生物（尤其 2-甲基戊二酸、2-乙基丁二酸、己二酸或其混合物）之酯化較佳在如上文所述之醇組分  $R^1$ -OH 及/或  $R^2$ -OH 存在下，藉助於有機酸或無機酸（尤其濃硫酸）進行。以反應混合物中二羧酸或其適合衍生物之總量計，此處醇組分之使用量有利地為化學計算量之至少兩倍。

**【0116】** 酯化通常可在環境壓力下或在減壓或高壓下進行。較佳地，酯化在環境壓力或減壓下進行。

**【0117】** 酯化可在不存在任何添加溶劑之情況下或在有機溶劑存在下進行。

【0118】 若酯化在溶劑存在下進行，則該溶劑較佳為在反應條件下呈惰性之有機溶劑。以實例說明之，其中包括脂族烴、鹵化脂族烴以及芳族烴及經取代之芳族烴及醚。較佳地，溶劑為選自以下之溶劑：戊烷、己烷、庚烷、石油英、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、二丁醚、THF、二噁烷及其混合物。

【0119】 酯化通常在 50 至 250°C 範圍內之溫度下進行。

【0120】 若酯化催化劑係選自有機酸或無機酸，則酯化通常在 50 至 160°C 範圍內之溫度下進行。

【0121】 若酯化催化劑係選自兩性催化劑，則酯化通常在 100 至 250 °C 範圍內之溫度下進行。

【0122】 酯化可在不存在惰性氣體之情況下或在惰性氣體存在下進行。表述惰性氣體通常意謂在當時反應條件下不與反應中涉及之起始物質、試劑或溶劑或所得產物發生任何反應之氣體。較佳地，酯化在不添加任何惰性氣體之情況下進行。

轉酯化：

【0123】 通式 (I.a) 及 (I.b) 之酯化合物可經由使不同於化合物 (I.a) 及 (I.b) 的如上文所定義之 2-甲基丁二酸、2-乙基丁二酸、2-甲基戊二酸、2-乙基戊二酸或己二酸之酯（尤其 2-甲基戊二酸、2-乙基丁二酸、己二酸或其混合物之酯）與相應脂族醇轉酯化而製備。轉酯化可根據熟習此項技術者已知的習知方法進行。其中包括使如上文所定義的 2-甲基丁二酸、2-乙基丁二酸、2-甲基戊二酸、2-乙基戊二酸或己二酸之二(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-烷基酯（尤其 2-甲基戊二酸、2-乙基丁二酸或己二酸之二(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-烷基酯）以及此等二羧酸之

混合物之二(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-烷基酯與至少一種選自醇 R<sup>1</sup>-OH 及各別地 R<sup>2</sup>-OH 之醇組分或其混合物在適合轉酯化催化劑存在下反應。

【0124】 可使用之轉酯化催化劑為通常用於轉酯化反應之習知催化劑，其中此等催化劑多半亦用於酯化反應。以實例說明之，其中包括無機酸，諸如硫酸及磷酸；及特定金屬催化劑，其來自錫(IV)催化劑之群，例如二甲酸二烷基錫（諸如二乙酸二丁基錫）、三烷基錫醇鹽、單烷基錫化合物（諸如二氧化單丁基錫）、錫鹽（諸如乙酸錫）或氧化錫；來自鈦催化劑之群：單體及聚合鈦酸酯及鈦螯合物，例如正鈦酸四乙酯、正鈦酸四丙酯、正鈦酸四丁酯、鈦酸三乙醇胺；來自鋇催化劑之群：鋇酸酯及鋇螯合物，例如鋇酸四丙酯、鋇酸四丁酯、鋇酸三乙醇胺；以及鋰催化劑，諸如鋰鹽、鋰醇鹽；及乙醯基丙酮酸鋁(III)、乙醯基丙酮酸鉻(III)、乙醯基丙酮酸鐵(III)、乙醯基丙酮酸鈷(II)、乙醯基丙酮酸鎳(II)及乙醯基丙酮酸鋅(II)。

【0125】 所使用之轉酯化催化劑之量為 0.05 至 5 重量%，較佳 0.1 至 1 重量%。較佳將反應混合物加熱至反應混合物之沸點，反應溫度因此視反應物而為 20°C 至 200°C。

【0126】 轉酯化可在環境壓力下或在減壓或高壓下進行。較佳地，轉酯化在 0.001 至 200 巴範圍內、尤其 0.01 至 5 巴範圍內之壓力下進行。在轉酯化期間去除之相對低沸點醇較佳藉由蒸餾連續移除，以使轉酯化反應之平衡偏移。達成此目的所需之蒸餾塔通常具有與轉酯化反應器之直接連接，且該塔較佳直接連接至轉酯化反應器。若串聯使用複數個轉酯化反應器，則該等反應器中之每一者可具有蒸餾塔，或較佳可藉助於一或多個收集管線將蒸發之醇混合物自轉酯化反應器級聯之最末貯槽引入蒸餾塔中。

該蒸餾中回收之相對高沸點醇較佳返回轉酯化中。

【0127】 若使用兩性催化劑，則通常經由水解及後續所得金屬氧化物之移除（例如經由過濾）來移除。較佳地，在反應完成之後，藉助於用水洗滌使催化劑水解，且藉由過濾來移除沈澱之金屬氧化物。濾液必要時可經歷進一步處理以用於產物之分離及/或純化。較佳地，藉由蒸餾來分離產物。

【0128】 轉酯化可在不存在添加有機溶劑之情況下或在添加有機溶劑存在下進行。較佳地，轉酯化在惰性有機溶劑存在下進行。適合之有機溶劑為上文關於酯化所提及之有機溶劑。其中尤其包括甲苯及 THF。

【0129】 轉酯化較佳在 50 至 200°C 範圍內之溫度下進行。

【0130】 轉酯化可在不存在惰性氣體之情況下或在惰性氣體存在下進行。表述惰性氣體通常意謂在當時反應條件下不與反應中涉及之起始物質、試劑或溶劑或所得產物發生任何反應之氣體。較佳地，轉酯化在不添加任何惰性氣體之情況下進行。

【0131】 如上文所提及，用於製備化合物 (I.a) 及 (I.b) 之二羧酸或各別地其適合衍生物及醇  $R^1$ -OH 及/或  $R^2$ -OH 可購得或藉由現有技術（例如 US 6,372,942）中所述之方法製備。

【0132】 用於製備塑化劑組成物中所含之化合物 (I.a) 及 (I.b) 的適合醇  $R^1$ -OH 及/或  $R^2$ -OH 係選自視情況經  $C_1$ - $C_{10}$  烷基取代之  $C_3$ - $C_7$  環烷醇。較佳之醇  $R^1$ -OH 及/或  $R^2$ -OH 各別地係選自環戊醇、環己醇及環庚醇。

通式 (II) 之化合物

【0133】 通式 (II) 之化合物可購得或藉由現有技術中已知之方法製

備。

【0134】 1,2-環己烷二羧酸酯通常主要經由相應鄰苯二甲酸酯之環氫化來獲得。環氫化可如上文所提及藉由 WO 99/32427 中所述之方法進行。尤其適合之環氫化方法亦描述於例如 WO 2011082991 A2 中。

【0135】 此外，1,2-環己烷二羧酸酯可經由 1,2-環己烷二羧酸或其適合衍生物與相應醇之酯化來獲得。酯化可藉由熟習此項技術者已知之習知方法進行。

● 【0136】 用於製備通式 (II) 之化合物之方法共有的特徵為，以鄰苯二甲酸、1,2-環己烷二羧酸或其適合衍生物為起始物質，進行酯化或轉酯化反應，其中使用相應 C<sub>7</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。

● 【0137】 用於製備本發明之塑化劑組成物中所含之化合物 (II) 的較佳 C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> 烷醇可為直鏈或分支鏈的，或可由直鏈及分支鏈 C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> 烷醇之混合物組成。其中包括正庚醇、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。尤佳之 C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> 烷醇為 2-乙基己醇、異壬醇及 2-丙基庚醇，尤其異壬醇。

#### 庚醇

● 【0138】 用於製備通式 (II) 之化合物之庚醇可為直鏈或分支鏈的，或可由直鏈及分支鏈庚醇之混合物組成。較佳使用分支鏈庚醇（亦稱為異庚醇）之混合物，其係經由銻或較佳鈷催化之丙烯二聚體（以實例說明之，可藉由 Dimersol® 方法獲得）之氫甲醯化及後續所得異庚醛之氫化得到異庚

醇混合物而製備。因為用於其製備之方法，所得異庚醇混合物由複數種異構體組成。實質上直鏈庚醇可經由銻或較佳鈷催化之 1-己烯之氫甲醯化及後續所得正庚醛之氫化得到正庚醇而獲得。1-己烯或丙烯二聚體之氫甲醯化可藉由本身已知之方法實現：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例如由銻鹽現場形成），而且為錯合銻羰基化合物，尤其與有機膦（諸如三苯基膦）或有機亞磷酸鹽、較佳螯合二亞磷酸鹽之錯合物，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的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反應之條件下由鈷鹽現場形成。若鈷催化之氫甲醯化在三烷基膦或三芳基膦存在下進行，則所要庚醇係作為氫甲醯化產物而直接形成，且因此隨後無需醛官能基之進一步氫化。

【0139】 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方法之實例為 Falbe, *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer, Berlin, 1980 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以未經配位體改質之鈷羰基化合物作為催化劑而操作且因此得到己醛混合物，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 提供用未經配

位體改質之鈷羰基錯合物進行氫甲醯化之有利具體實例的詳細描述。

【0140】 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用經三苯基膦配位體改質之銻羰基化合物之工業低壓銻氫甲醯化方法，其為 US-A 4148830 之標的物。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進行描述於例如 EP-A 695734、EP-880494 及 EP-B 1047655 中。

【0141】 在己烯異構體混合物之氫甲醯化之後獲得的異庚醛混合物以本身習知之方式催化氫化，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，尤其鉻、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，作為催化活性組分。此類型之催化劑描述於例如 DE-A 3228881、DE-A 2628987 及 DE-A 2445303 中。尤其宜用高於異庚醛之氫化所需的氫氣之化學計算量 1.5 至 20% 之過量氫氣，在 50 至 200°C 之溫度下且在 25 至 350 巴之氫氣壓力下進行異庚醛之氫化，且為避免副反應，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溶液形式添加。

### 辛醇

【0142】 多年來，2-乙基己醇為產量最大之塑化劑醇，且其可經由正丁醛之醇醛縮合得到 2-乙基己醛及其後續氫化得到 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 GmbH, Weinheim 1987)。

【0143】 實質上直鏈辛醇可經由 1-庚烯之銻或較佳鈷催化之氫甲醯化及後續所得正辛醛之氫化得到正辛醇而獲得。此目的所需之 1-庚烯可由 1-庚烯之費歇爾-托普希合成 (Fischer-Tropsch synthesis) 獲得。

【0144】 藉助於用於醇異辛醇之製備途徑, 與 2-乙基己醇或正辛醇相比, 醇異辛醇不為單式化合物, 而實際上為不同分支鏈 C<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) 之異構體混合物; 此等醇可視所使用之製備條件及製備方法而以各種定量比例存在於異辛醇中。異辛醇通常經由丙烯與丁烯 (較佳正丁烯) 之共二聚及後續所得庚烯異構體混合物之氫甲醯化而製備。在氫甲醯化中獲得之辛醛異構體混合物可隨後以本身習知之方式氫化, 得到異辛醇。

【0145】 丙烯與丁烯之得到異構庚烯之共二聚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) 實現, 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 (Comils; Hermann: Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds; 第 2 版, 第 1 卷; 第 254-259 頁, Wiley-VCH, Weinheim 2002)。

【0146】 在用均勻溶解於反應介質中之鎳催化劑操作之 Dimersol® 方法的替代方法中, 丙烯與丁烯之共二聚亦可用沈積於載體上之非均相 NiO 催化劑進行; 此處所獲得之庚烯異構體分佈類似於均相催化之方法中所獲

得之庚烯異構體分佈。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。

【0147】 丙烯與丁烯之共二聚亦可使用非均相布朗斯特酸 (Brønsted-acid) 催化劑替代基於鎳之催化劑; 此處所獲得之庚烯與鎳催化之方法相比通常分支度更高。適用於此目的之催化劑之實例為固體磷酸催化劑, 例如經磷酸浸透之矽藻石或矽藻土, 其在 PolyGas® 方法中用於烯烴二聚或烯烴低聚合 (Chitnis 等人; Hydrocarbon Engineering 10, 第 6 期 - 2005 年 6 月)。具有用於丙烯與丁烯之得到庚烯之共二聚的極好適合性的布朗斯特酸催化劑為沸石, 其用於基於 PolyGas® 方法而進一步發展之 EMOGAS® 方法中。

【0148】 1-庚烯及庚烯異構體混合物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, 轉化為正辛醛及各別地辛醛異構體混合物。其隨後例如藉助於上文關於正庚醇及異庚醇之製備所提及的催化劑中之一者氫化以得到相應辛醇。

#### 壬醇

【0149】 實質上直鏈壬醇可經由 1-辛烯之銻或較佳鈷催化之氫甲醯化及後續所得正壬醛之氫化而獲得。起始烯烴 1-辛烯可例如藉由藉助於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進行乙烯低聚合而獲得。此方法亦

稱為謝爾高級烯烴法(Shell Higher Olefins Process)或SHOP法(參見 Weisermel, Arpe: Industrielle Organische Chemie [Industrial organic chemistry]; 第5版, 第96頁; Wiley-VCH, Weinheim 1998)。

【0150】 用於本發明之塑化劑組成物中所包含的通式(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，該等醇可視其製備方式以及尤其所使用之起始物質而具有各種分支度。異壬醇通常經由丁烯之二聚得到異辛烯混合物、後續異辛烯混合物之氫甲醯化及所得異辛醛混合物之氫化得到異壬醇混合物而製備，如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第5版, 第A1卷, 第291-292頁, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1995 中所說明。

【0151】 異丁烯、順-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製備異壬醇之起始物質。純異丁烯之二聚（主要藉助於液體布朗斯特酸（例如硫酸或磷酸）或藉助於施用於作為載體材料之矽藻石、SiO<sub>2</sub>或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或沸石的固體布朗斯特酸（例如磷酸）催化）主要得到高度分支之化合物 2,4,4-三甲基戊烯，亦稱為二異丁烯，其在醛之氫甲醯化及氫化之後得到高度分支之異壬醇。

【0152】 較佳為具有低分支度之異壬醇。具有極少分支之此類型之異壬醇混合物藉助於涉及丁烯二聚、異辛烯之氫甲醯化及所得異辛醛混合物之氫化的上文所描述之途徑，由直鏈丁烯 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）製備。較佳之原料為稱為萃餘物 II 之物質，其係在以下步驟之後由裂化器（例如蒸汽裂化器）之 C<sub>4</sub>餾分獲得：經由其部分氫化而去除丙二烯、乙炔及二烯（尤其 1,3-丁二烯）以得到直鏈

丁烯；或經由萃取蒸餾例如藉助於 N-甲基吡咯啉酮將其移除，且隨後藉由經認可的大規模工業方法經由其與甲醇或異丁醇之反應進行其中所包含的異丁烯之布朗斯特酸催化之移除，其中形成燃料添加劑甲基第三丁基醚（MTBE）或用以獲得純異丁烯之異丁基第三丁基醚。

【0153】 除 1-丁烯以及順-及反-2-丁烯以外，萃餘物 II 亦包含正及異丁烷以及至多 5 重量%之殘餘量的異丁烯。

【0154】 萃餘物 II 中所包含之直鏈丁烯或丁烯混合物之二聚可藉助於大型工業規模上使用之熟悉方法進行，例如上文關於異庚烯混合物之製備所說明之方法，例如藉助於非均相布朗斯特酸催化劑，諸如 PolyGas®方法或 EMOGAS®方法中所使用之催化劑，藉助於使用均勻溶解於反應介質中之鎳錯合物催化劑之 Dimersol®方法，或藉助於非均相、含有氧化鎳(II)之催化劑藉由 Octol®方法或藉由 WO 9514647 之方法。所得異辛烯混合物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，轉化為異辛醛混合物。其隨後例如藉助於上文關於異庚醇之製備所提及的催化劑中之一者氫化以得到適合異壬醇混合物。

【0155】 所得異壬醇異構體混合物可藉由其異指數（iso-index）特性化，異指數可由異壬醇混合物中之個別異構異壬醇組分之分支度乘以異壬醇混合物中之此等組分之百分比來計算：以實例說明之，正壬醇向異壬醇混合物之異指數貢獻值 0，甲基辛醇（單分支）貢獻值 1，且二甲基庚醇（雙分支）貢獻值 2。線性度愈高，則相關異壬醇混合物之異指數愈低。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

異構體且對異壬醇混合物中此等異構體之百分比定量比例進行伴隨定量（藉由氣相層析分析之標準方法測定）來測定。為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，例如經由與 N-甲基-N-三甲基矽烷基三氟乙醯胺反應而三甲基矽烷基化。為在氣相層析分析期間獲得最大的個別組分分離品質，較佳使用毛細管柱且用聚二甲矽氧烷作為固定相。此類型之毛細管柱可商業獲得，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。

【0156】 本發明之塑化劑組成物中所使用的通式 (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。

【0157】 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的可能組成，且此處應注意，視起始物質（例如萃餘物 II）之組成、可隨製備方法變化之丁烯組成及所使用之製備條件（例如所使用之催化劑之使用期以及溫度及壓力條件（其必須經適當調節））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。

【0158】 以實例說明之，經由鈷催化之氫甲醯化及後續異辛烯混合物（使用萃餘物 II 作為原料藉助於根據 WO 9514647 之催化劑及方法製備）之氫化而製備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%之具有 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%。

【0159】 根據上述內容，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（使用藉助於用含有乙烯之丁烯混合物作為原料之 PolyGas®方法或 EMOGAS®方法製備之異辛烯混合物）製備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%、尤佳 1.5 至 5.5 重量%之具有 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

【0160】 用於合成本發明之塑化劑組成物中所包含的通式 (II) 之二

異癸基酯之異癸醇不為單式化合物，而實際上為不同分支鏈異構癸醇之複雜混合物。

【0161】 此等物質通常經由以下方式製備：鎳或布朗斯特酸催化之丙烯之三聚，例如藉由上文所說明之 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使所得異壬烯異構體混合物氫甲醯化，且使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 GmbH, Weinheim 1985）。所得異癸醇通常具有高分支度。

【0162】 用於合成本發明之塑化劑組成物中所包含的通式 (II) 之二(2-丙基庚基)酯之 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的類型之丙基庚醇異構體混合物且通常亦稱為 2-丙基庚醇。

【0163】 純 2-丙基庚醇可經由正戊醛之醇醛縮合及隨後所得 2-丙基庚醛之氫化而獲得，例如根據 US-A 2921089。藉助於該製備方法，除主要組分 2-丙基庚醇以外，商業上可獲得之 2-丙基庚醇通常包含以下 2-丙基庚醇異構體中之一或多者：2-丙基-4-甲基己醇、2-丙基-5-甲基己醇、2-異丙基庚醇、2-異丙基-4-甲基己醇、2-異丙基-5-甲基己醇及/或 2-丙基-4,4-二甲基戊醇。2-丙基庚醇中可能存在 2-丙基庚醇之其他異構體，例如 2-乙基-2,4-二甲基己醇、2-乙基-2-甲基庚醇及/或 2-乙基-2,5-二甲基己醇，但因為醇醛縮合中此等異構體之醛前驅體之形成率較低，所以 2-丙基庚醇中存在之此等物質之量在其存在時僅為痕量，且其實際上不影響測定由此等 2-丙基庚

醇異構體混合物製備之化合物的塑化劑特性。

【0164】 各種烴來源可用作製備 2-丙基庚醇之起始物質，例如 1-丁烯、2-丁烯、萃餘物 I (烷/烯烴混合物)，該萃餘物 I 係在移除丙二烯、乙炔及二烯之後由裂化器之 C<sub>4</sub> 餾分獲得且其除 1-及 2-丁烯以外亦包含大量異丁烯或萃餘物 II，該萃餘物 II 係經由移除異丁烯由萃餘物 I 獲得且因此除 1-及 2-丁烯以外僅包含少量異丁烯作為烴烴組分。當然，亦有可能使用萃餘物 I 及萃餘物 II 之混合物作為製備 2-丙基庚醇之原料。此等烴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-丁烯產生正及異戊醛之混合物，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界限內變化。以實例說明之，當使用經三苯基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/異比率形成正及異戊醛，而當使用經亞磷酸鹽配位體改質之銻氫甲醯化催化劑時，例如根據 US-A 5288918 或 WO 05028407，或當使用經胺基磷酸鹽配位體改質之銻氫甲醯化催化劑時，例如根據 WO 0283695，幾乎僅形成正戊醛。雖然 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，但 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，烴烴原料內包含之異丁烯藉由實際上所有催化劑系統以改變速率氫甲醯化為 3-甲基丁醛，且在一些催化劑之情況下，在較小程度上氫甲醯化為特戊醛。

【0165】 必要時，可藉由在醇醛縮合之前蒸餾成個別組分而將根據所使用之起始物質及催化劑 (亦即視情況與異戊醛、3-甲基丁醛及/或特戊醛

混合之正戊醛) 獲得之 C<sub>5</sub> 醛完全或在一定程度上分離，且因此此處又可能影響及控制本發明方法中所使用之酯混合物之 C<sub>10</sub> 醇組分的異構體之組成。同樣，有可能在不預先分離個別異構體之情況下將氫甲醯化期間形成之 C<sub>5</sub> 醛混合物引入至醇醛縮合中。若正戊醛用於醇醛縮合，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）例如藉由 EP-A 366089、US-A 4426524 或 US-A 5434313 中所述之方法進行，則 2-丙基庚醛以唯一縮合物形式產生，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的異構體混合物。當然，醇醛縮合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。相關醇醛縮合物隨後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）氫化，得到相應醇或醇混合物，通常在前述，較佳自反應混合物蒸餾分離且必要時，蒸餾純化之後。

【0166】 如上文所提及，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%，且尤佳 80 至 95 重量%，尤其 85 至 95 重量%。

【0167】 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-異丙基庚醇的混合物，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%。

【0168】 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-甲基己醇的混合物，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%。

【0169】 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-異丙基庚醇的混合物，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%。

【0170】 當使用所提及之 2-丙基庚醇異構體混合物替代純 2-丙基庚醇以用於製備通式 (II) 之化合物時，烷基酯基團及各別地烷基醚基團之異構體組成實際上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

【0171】 用於製備本發明之塑化劑組成物中所包含之通式 (II) 化合物的十一烷醇可為直鏈或分支鏈的，或可由直鏈及分支鏈十一烷醇之混合物組成。較佳使用分支鏈十一烷醇（亦稱為異十一烷醇）之混合物作為醇組分。

【0172】 實質上直鏈十一烷醇可經由 1-癸烯之銻或較佳鈷催化之氫甲醯化及後續所得正十一醛之氫化而獲得。起始烯烴 1-癸烯藉助於先前關於製備 1-辛烯提及之 SHOP 方法製備。

【0173】 關於分支鏈異十一烷醇之製備，可對 SHOP 方法中獲得之

1-癸烯進行骨架異構化，例如藉助於酸沸石分子篩，如 WO 9823566 中所描述，由此形成異構癸烯之混合物，對其進行銻或較佳鈷催化之氫甲醯化，隨後將所得異十一醛混合物氫化，得到用於製備本發明中所使用之化合物 (II) 的異十一烷醇。1-癸烯或異癸烯混合物之藉助於銻或鈷催化之氫甲醯化可如先前關於 C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> 醇之合成所描述實現。類似條件適用於正十一醛或異十一醛混合物之氫化，分別得到正十一烷醇及異十一烷醇。

【0174】 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

【0175】 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造。所要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。

【0176】 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) 之氫化製備。

【0177】 分支鏈異十二烷醇可類似地藉由烯烴之共二聚及/或低聚合 (例如 WO 0063151 中所描述) 與異十一烯混合物之後續氫甲醯化及氫化 (例如 DE-A 4339713 中所描述) 的已知方法獲得。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

【0178】 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。

【0179】 因此，本發明進一步提供如上文所定義之塑化劑組成物之用途，其用作塑性溶膠中之塑化劑。

【0180】 塑性溶膠可由各種塑膠製備。在一個較佳具體實例中，本發明之塑性溶膠為 PVC 塑性溶膠。

【0181】 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。

【0182】 塑性溶膠通常在環境溫度下經由各種方法轉化為成品形式，該等方法諸如擴散法、網版印刷、澆鑄法，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。隨後經由加熱進行膠凝，接著冷卻得到具有相對較高或相對較低可撓性之均質產物。

【0183】 PVC 塑性溶膠尤其適用於製備 PVC 箔片、製備無縫空心體及手套以及用於紡織領域，例如用於紡織塗膜。

【0184】 歸因於其非芳族特性，本發明之塑化劑組成物具有有益之光及 UV 穩定特性。因此，使用本發明之塑化劑組成物製備之 PVC 塑性溶膠亦尤其適用於製備用於戶外應用之 PVC 產品。

【0185】 更具體而言，使用本發明之塑化劑組成物製備之 PVC 塑性溶膠適用於製備人造皮革、汽車人造皮革、汽車底部密封劑及接縫密封劑、地毯襯底及重量級塗膜、輸送機傳送帶、浸漬貨物及浸漬塗膜、玩具（諸

如玩偶、球或玩具動物)、用於教育之解剖模型、地板、牆壁覆蓋物、(塗膜)紡織物(諸如乳膠服裝、保護性服裝或雨具,諸如雨衣)、防水帆布(例如卡車防水帆布或帳篷)、屋頂板、捲材塗層、屋頂膜、用於封閉件之密封劑、口罩及手套。

#### 模製組成物應用

【0186】 本發明之模製組成物較佳用於製備模製品及箔片。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;輸送機型材,諸如用於傳送帶輸送機之型材;車輛結構組件,例如車身成分、用於引擎之減振器;輪胎;傢俱,例如椅子、桌子或貨架;襯墊及床墊發泡體;密封墊;複合箔片,諸如用於層壓安全玻璃、尤其用於車輛窗及/或窗玻璃之箔片;自黏箔片;層壓箔片;錄音盤;包裝容器;黏著帶箔片;或塗膜。

【0187】 本發明之模製組成物亦適用於製備直接與人或食品接觸之模製品及箔片。其主要為醫療產品、衛生產品、用於食品或飲料之包裝、用於室內領域之產品、玩具及兒童護理物品、運動及休閒產品、服裝或用於紡織物之纖維及其類似物。

【0188】 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子、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。

【0189】 可由本發明之模製組成物製備之用於食品或飲料的包裝為例如保鮮箔、食品或飲料軟管、飲水管、用於儲存或冷凍食品或飲料之容

器、蓋墊圈、密封蓋、用於酒類之冠形瓶塞或合成瓶塞。

【0190】 可由本發明之模製組成物製備之用於室內領域的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 tile；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。

【0191】 可由本發明之模製組成物製備之玩具及兒童護理物品為例如玩偶、可充氣玩具（諸如球）、玩具人、玩具動物、用於教育之解剖模型、制模用黏土、游泳輔助裝置、嬰兒車覆蓋物、換尿布用之墊片（baby-changing mat）、暖床器、磨牙環或瓶子。

【0192】 可由本發明之模製組成物製備之運動及休閒產品為例如體操球或其他球、運動墊、坐墊、按摩球及按摩輥、鞋及鞋底、氣墊或飲料瓶。

【0193】 可由本發明之模製組成物製備之服裝為例如橡膠靴。

#### 非 PVC 應用

【0194】 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、潤濕劑、聚結劑及乳化劑；潤滑劑，諸如潤滑油、潤滑脂及潤滑膏；用於化學反應之淬滅劑；鈍感劑；醫藥學產品；黏著劑或密封劑中之塑化劑；抗衝擊改質劑，及抗流動添加劑。

【0195】 下文所描述之圖式及實施例提供本發明之進一步說明。此等圖式及實施例不應理解為限制本發明。

【0196】 以下實施例及圖式中使用以下縮寫：

戊二酸酯表示由以下組分組成之混合物：

組分	量 (% w/w) <sup>1)</sup>
2-甲基戊二酸二環己酯	91.8 ±2.3
2-乙基丁二酸二環己酯	5.7 ±1.0
2-甲基戊二酸之環己基單酯及其他雜質	2.5 ± 0.4

1) 藉由 GC 分析測定。

INB 表示苯甲酸異壬酯，

IDB 表示苯甲酸異癸酯，

Hexamoll® DINCH®表示環己烷二甲酸二異壬酯，

DINP 表示鄰苯二甲酸二異壬酯，

phr 表示每一百重量份聚合物之重量份，

GC 表示氣相層析。

實施例

【0197】 實施例中使用以下原料：

原料	製造商
均聚 PVC 乳液，商標名稱 Solvin® 367 NC	SolVin SA, Brussels, Belgium
均聚 PVC 乳液，商標名稱 Vinnolit® P 70	Vinnolit GmbH, Ismaning, Germany
苯甲酸異壬酯（縮寫：INB），商標名稱 Vestinol® INB	Evonik, Marl, Germany
苯甲酸異癸酯（縮寫：IDB），商標名稱 Jayflex® MB 10	Exxonmobil Chemical Belgium, Antwerpen, Belgium
環己烷二甲酸二異壬酯，商標名稱 Hexamoll® DINCH®	BASF SE, Ludwigshafen, Germany
鄰苯二甲酸二異壬酯（縮寫：DINP），商標名稱 Palatinol® N	BASF SE, Ludwigshafen, Germany
Ba-Zn 穩定劑，商標名稱 Reagens® SLX/781	Reagens S.p.A., Bologna, Italy

I) 製備本發明中所使用之化合物 (I.a) 及 (I.b) 之實施例：

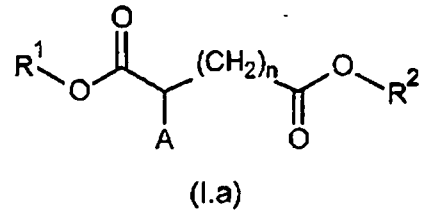
實施例 1.1

經由直接酯化製備含有 2-甲基戊二酸二環己酯及 2-乙基丁二酸二環己

# 申請專利範圍

1. 一種塑化劑組成物，其包含

a1) 一或多種通式 (I.a) 之化合物，



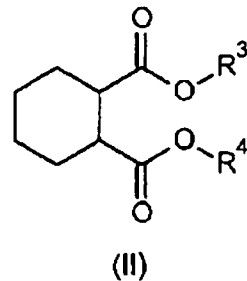
其中

A 為甲基或乙基，

n 為 1 或 2，且

R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，

b) 一或多種通式 (II) 之化合物，

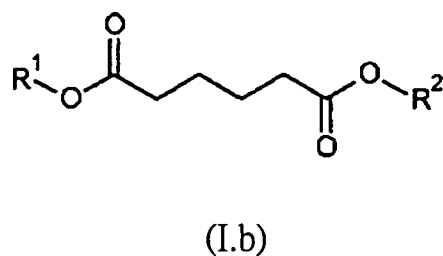


其中

R<sup>3</sup> 及 R<sup>4</sup> 彼此獨立地選自分支鏈及未分支 C<sub>7</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，其另外包含

a2) 一或多種通式 (I.b) 之化合物，



其中

R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之塑化劑組成物，在各情況下，以化合物 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，其包含  
70 至 100 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，及  
0 至 30 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代。
4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之塑化劑組成物，在各情況下，以化合物 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，其包含  
70 至 99 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代，及  
1 至 30 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 彼此獨立地選自 C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> 環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 烷基部分取代。
5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之塑化劑組成物，在各情況下，以化合物 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，其包含  
70 至 100 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且

- $R^1$  及  $R^2$  彼此獨立地選自  $C_5$ - $C_7$  環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個  $C_1$ - $C_{10}$  烷基部分取代，
- 0 至 30 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且  $R^1$  及  $R^2$  彼此獨立地選自  $C_5$ - $C_7$  環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個  $C_1$ - $C_{10}$  烷基部分取代，及
- 0 至 10 重量%之一或多種通式 (I.b) 之化合物。
6. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之塑化劑組成物，在各情況下，以化合物 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，其包含
- 70 至 98 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為甲基，n 為 2，且  $R^1$  及  $R^2$  彼此獨立地選自  $C_5$ - $C_7$  環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個  $C_1$ - $C_{10}$  烷基部分取代，
- 1 至 30 重量%之一或多種化合物 (I.a)，其中 A 為乙基，n 為 1，且  $R^1$  及  $R^2$  彼此獨立地選自  $C_5$ - $C_7$  環烷基，其中該等環烷基部分未經取代或可經至少一個  $C_1$ - $C_{10}$  烷基部分取代，及
- 1 至 10 重量%之一或多種通式 (I.b) 之化合物。
7. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之塑化劑組成物，其中該等通式 (I.a) 及 (I.b) 之化合物中之  $R^1$  及  $R^2$  彼此獨立地為環戊基、環己基或環庚基。
8. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之塑化劑組成物，其中該等通式 (I.a) 及 (I.b) 之化合物中之  $R^1$  及  $R^2$  兩者皆為環己基。
9. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之塑化劑組成物，其中該等通式 (II) 之化合物中之  $R^3$  及  $R^4$  兩者皆為 2-乙基己基或兩者皆為異壬基，或兩者皆為 2-丙基庚基。

10. 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包含至少一種其他塑化劑，其不同於該等化合物 (I.a)、(I.b) 及 (II)，且其係選自鄰苯二甲酸二烷酯、鄰苯二甲酸烷酯芳烷酯、不同於化合物 (II) 之環己烷-1,2-二甲酸二烷酯、環己烷-1,3-二甲酸二烷酯、環己烷-1,4-二甲酸二烷酯、對苯二甲酸二烷酯、偏苯三酸三烷酯、苯甲酸烷酯、二醇之二苯甲酸酯、羥基苯甲酸酯、飽和單羧酸之酯、不飽和單羧酸之酯、不同於化合物 (I.a) 及 (I.b) 之飽和二羧酸之酯、不飽和二羧酸之酯、芳族磺酸之醯胺及酯、烷基磺酸酯、甘油酯、異山梨醇酯、磷酸酯、檸檬酸三酯、烷基吡咯啉酮衍生物、2,5-呋喃-二甲酸二烷酯、2,5-四氫呋喃二甲酸二烷酯、環氧化植物油及環氧化脂肪酸單烷基酯、由脂族及/或芳族聚羧酸與至少二元醇製成之聚酯。
11. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之塑化劑組成物，其中以該塑化劑組成物中化合物 (I.a)、(II) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，該塑化劑組成物中通式 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之化合物的含量為 5 至 70 重量%。
12. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之塑化劑組成物，其中以該塑化劑組成物中化合物 (I.a)、(II) 及存在時之 (I.b) 之總重量計，該塑化劑組成物中通式 (II) 之化合物的含量為 30 至 95 重量%。
13. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之塑化劑組成物，其中通式 (I.a) 及存在時之 (I.b) 之化合物對通式 (II) 之化合物的重量比率在 1:20 至 2:1 範圍內。
14. 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 13 項中任一項之塑化劑組成物。

15. 如申請專利範圍第 14 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、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 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、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、順丁烯二酸酐及  $\alpha, \beta$ -烯系不飽和單及二羧酸，

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。

16. 如申請專利範圍第 15 項之模製組成物，其中該熱塑性聚合物係選自聚氯乙烯 (PVC)、聚乙烯醇縮丁醛 (PVB)、乙酸乙烯酯之均聚物及共聚物、苯乙烯之均聚物及共聚物、聚丙烯酸酯、熱塑性聚胺甲酸酯 (TPU)

或聚硫化物。

17. 如申請專利範圍第 15 項或第 16 項之模製組成物，其中該熱塑性聚合物為聚氯乙烯 (PVC)。
18. 如申請專利範圍第 17 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 5.0 至 300 phr。
19. 如申請專利範圍第 15 項或第 16 項之模製組成物，其包含至少一種不同於聚氯乙烯之熱塑性聚合物，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。
20. 如申請專利範圍第 14 項之模製組成物，其中該聚合物為彈性體，較佳選自天然橡膠、合成橡膠及其混合物。
21. 如申請專利範圍第 20 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。
22. 一種如申請專利範圍第 1 項至第 13 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。
23. 一種如申請專利範圍第 1 項至第 13 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。
24. 一種如申請專利範圍第 14 項至第 21 項中任一項之模製組成物之用途，其用於製備模製品及箔片，例如電裝置之外殼、電腦外殼、工具、管道、纜線、軟管、電線護套、窗框、傳送機型材、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、屋頂板、密封墊、複合箔片、自黏箔片、層壓箔片、錄音盤、合成皮革、包裝容器、黏著帶箔片或塗膜。

25. 一種如申請專利範圍第 14 項至第 21 項中任一項之模製組成物之用途，其用於製備模製品及箔片，該等模製品及箔片直接與人或食品接觸。
26. 如申請專利範圍第 25 項之用途，其中該等直接與人或食品接觸之模製品及箔片為醫療產品、衛生產品、用於食品或飲料之包裝、用於室內領域之產品、玩具及兒童護理物品、運動及休閒產品、服裝或用於紡織物之纖維。