



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I706979 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：104126676

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 17 日

(51)Int. Cl. : C08K5/11 (2006.01)

C08K5/12 (2006.01)

(30)優先權：2014/08/19 歐洲專利局

14181413.7

2014/09/04 歐洲專利局

14183613.0

(71)申請人：德商巴斯夫歐洲公司 (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：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

US 2009/0288359A1

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：2 共 65 頁

(54)名稱

包含聚合二羧酸酯的塑化劑組成物

(57)摘要

本發明係關於包含至少一種聚合二羧酸酯之塑化劑組成物；包含熱塑性聚合物或彈性體及此類塑化劑組成物之模製組成物；及此等塑化劑組成物及模製組成物之用途。

The present invention relates to a plasticizer composition which comprises at least one polymeric dicarboxylic ester, to molding compositions which comprise a thermoplastic polymer or an elastomer and such a plasticizer composition, and the use of these plasticizer compositions and molding compositions.

指定代表圖：

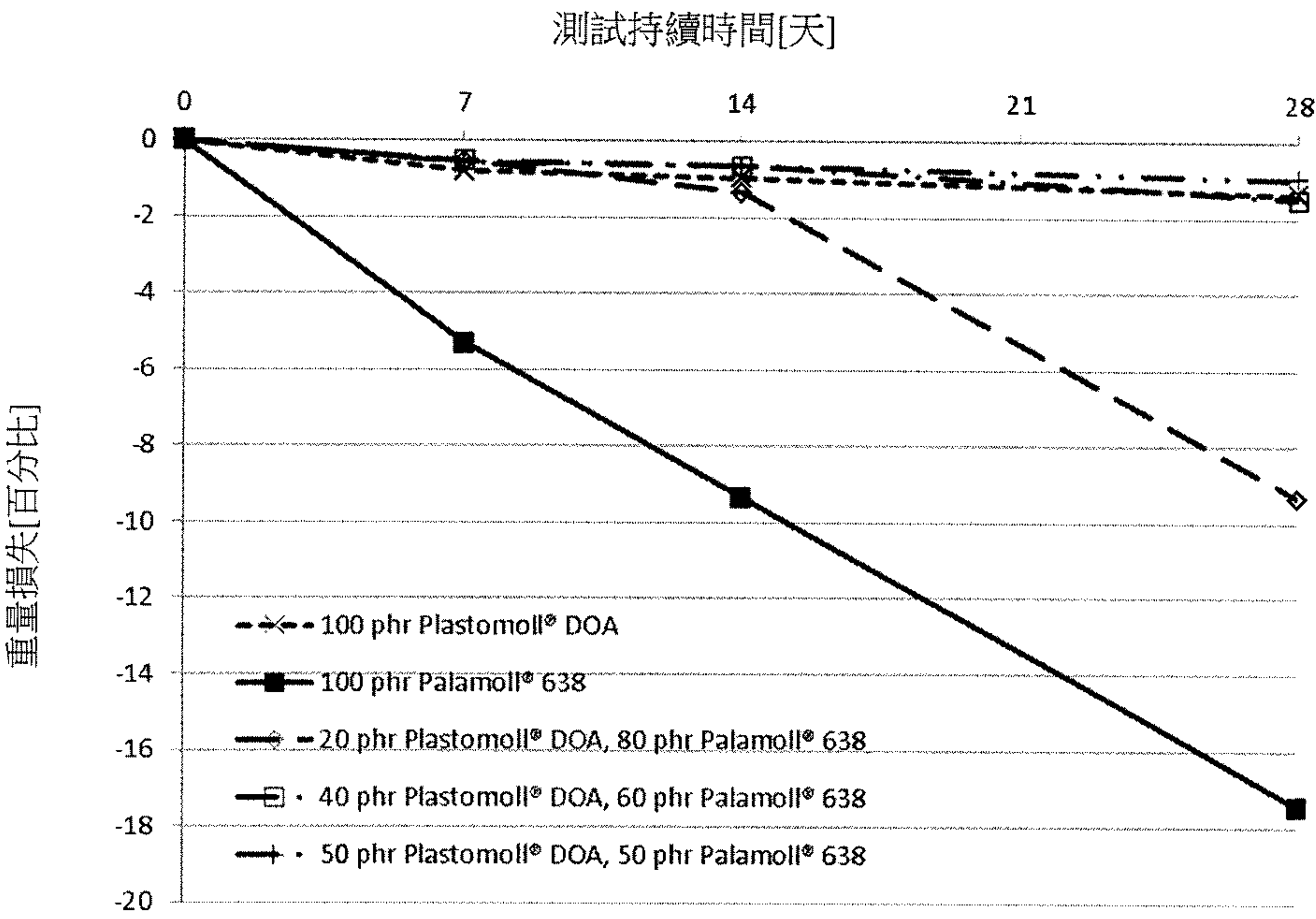
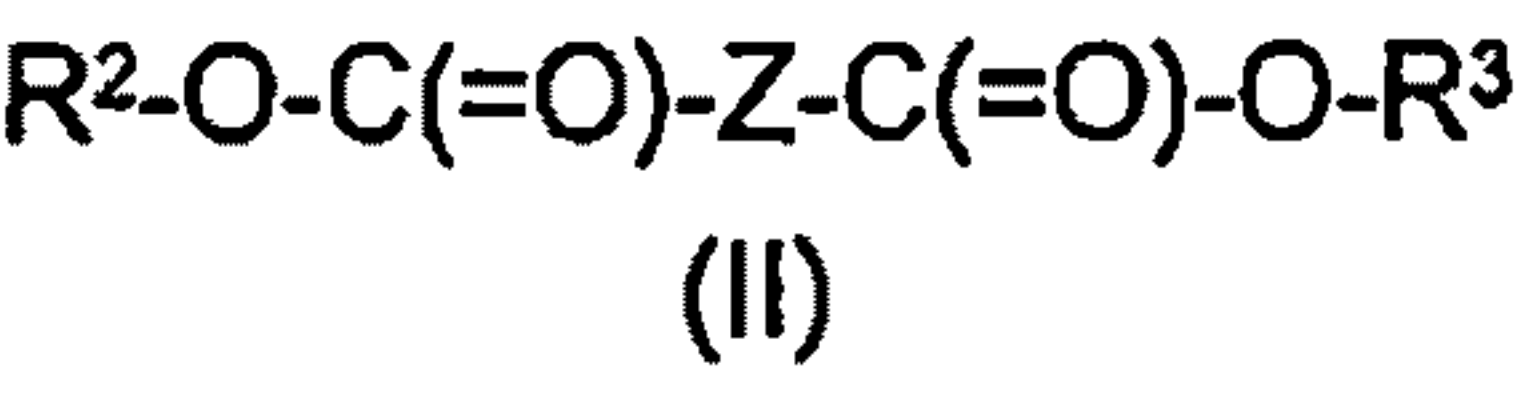
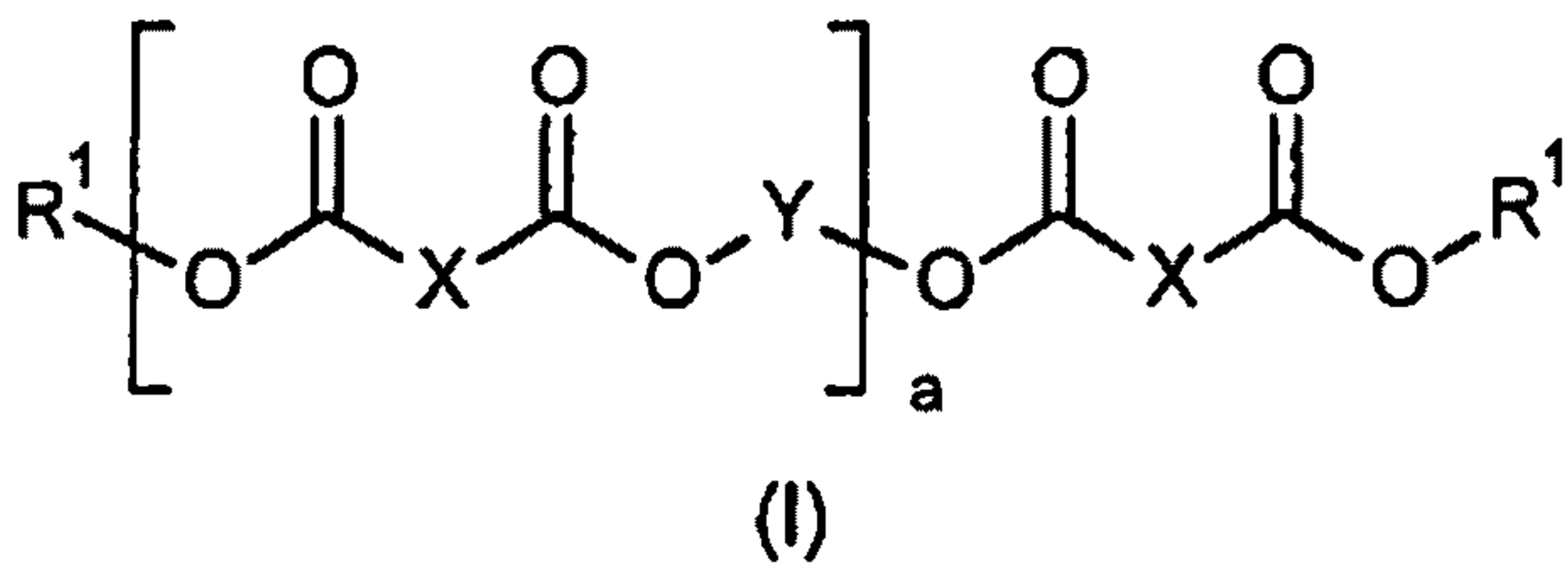


圖 1

特徵化學式：



I706979

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

包含聚合二羧酸酯的塑化劑組成物

PLASTICIZER COMPOSITION COMPRISING POLYMERIC
DICARBOXYLIC ESTERS

【中文】

本發明係關於包含至少一種聚合二羧酸酯之塑化劑組成物；包含熱塑性聚合物或彈性體及此類塑化劑組成物之模製組成物；及此等塑化劑組成物及模製組成物之用途。

【英文】

The present invention relates to a plasticizer composition which comprises at least one polymeric dicarboxylic ester, to molding compositions which comprise a thermoplastic polymer or an elastomer and such a plasticizer composition, and the use of these plasticizer compositions and molding compositions.

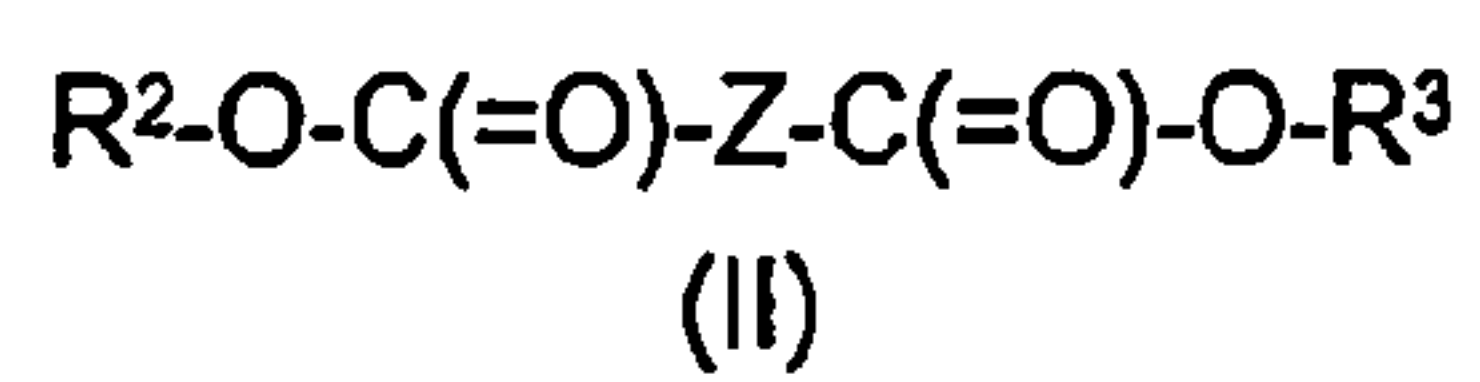
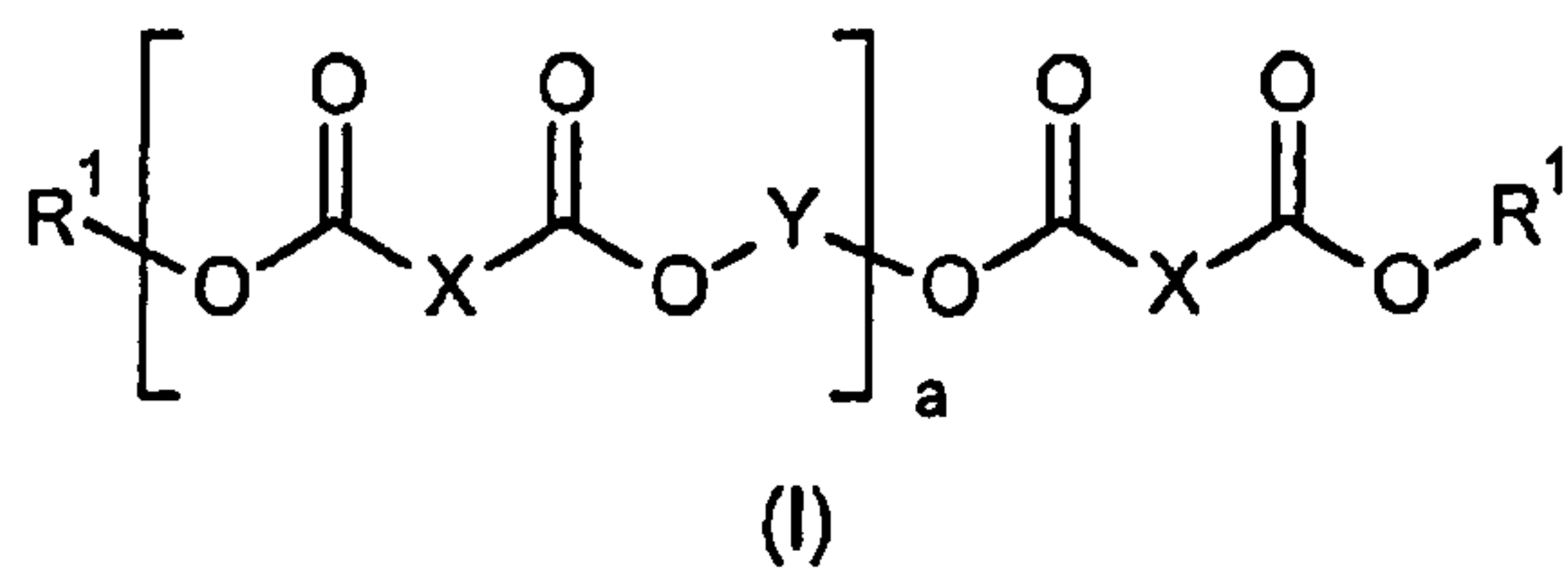
【代表圖】

【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】：



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)

包含聚合二羧酸酯的塑化劑組成物

PLASTICIZER COMPOSITION COMPRISING POLYMERIC
DICARBOXYLIC ESTERS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於包含至少一種聚合二羧酸酯之塑化劑組成物；包含熱塑性聚合物或彈性體及此塑化劑組成物之模製組成物；及此等塑化劑組成物及模製組成物之用途。

【先前技術】

【0002】 藉由添加稱為塑化劑之物質以使得塑膠更軟、可撓性更高及/或可延伸性更高而在多種塑膠中獲得所需加工特性或所需效能特性。一般而言，使用塑化劑用以使塑膠之熱塑性範圍朝向較低溫度移動，以使得在低加工溫度及工作溫度區域中獲得所需彈性特性。

【0003】 聚氯乙烯 (PVC) 之產量為任何塑膠中最高的。因為此材料之多功能性，其當今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。本質上，PVC 為堅硬且脆性的塑膠直至約 80°C，且藉由添加熱穩定劑及其他佐劑而用作剛性 PVC (PVC-U)。可撓性 PVC (PVC-P) 係僅藉由添加適合的塑化劑而獲得，且其可用於剛性 PVC 不適用的許多應用。

【0004】 通常使用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】 物質用作特定聚合物之塑化劑的適合性主要視待塑化之聚合物之特性而定。通常需要與待塑化之聚合物有高相容性、賦予其良好的熱塑性特性且僅具有低蒸發及/或滲出傾向（高持久性）的塑化劑。

【0006】 對於 PVC 及其他塑膠之塑化，市場上可獲得大量不同化合物。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 之高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)。

【0007】 需要替換至少一部份之前述鄰苯二甲酸酯塑化劑中，因為懷疑其有損健康。應用之敏感領域，諸如兒童玩具、食品及飲品封裝或醫療製品尤其如此。

【0008】 先前技術中已知對不同塑膠且尤其對 PVC 具有不同特性之各種替代塑化劑。

【0009】 自先前技術已知一種類別塑化劑，其可用作鄰苯二甲酸酯之替代物，其係基於環己烷聚羧酸，如 WO 99/32427 中所描述。相比於其未氫化的芳族類似物，此等化合物為毒理學上可接受的且甚至可用於應用之敏感領域。

【0010】 WO 00/78704 描述所選環己烷-1,3-二羧酸及環己烷-1,4-二羧酸之二烷基酯，其用作合成材料中之塑化劑。

【0011】 此外，己二酸之酯亦用作塑化劑，尤其對於聚氯乙烯而言。最重要之代表為與 C₈、C₉ 及 C₁₀ 醇形成之己二酸酯，例如己二酸二(2-乙基己

基)酯、己二酸二異壬酯及己二酸二異癸酯。所陳述之己二酸酯尤其用於基於可撓性 PVC 之箔片、型材、合成皮革、纜線及管線中（當此等產品在低溫下使用時）。

【0012】 例如 DE 2 009 505 描述用於製備鄰苯二甲酸或己二酸之雙異壬酯之異壬醇，且描述此等雙異壬酯作為用於聚氯乙烯之塑化劑之用途。用於製備雙異壬酯之異壬醇藉由氧化法，藉由與一氧化碳及氫之反應，伴隨視情況選用之後續氫化由 2-乙基己烯製備。據稱所描述之己二酸雙(異壬基)酯適合作為聚氯乙烯之塑化劑且因在使用其塑化之聚氯乙烯材料中之低揮發性、低黏度及良好的低溫強度而為突出的。

【0013】 US 4 623 748 描述藉由酯化己二酸與長鏈醇來製備己二酸二烷基酯。用於酯化之 C_9 、 C_{10} 及/或 C_{13} 醇藉由丙烯或丁烯寡聚物之反應由 Dimersol 方法在作為催化劑之負載型鉭(V)鹵化物/氧化物存在下獲得，以得到相應 C_8 、 C_9 及/或 C_{12} 烯烴，其隨後經受氫甲醯化。據稱此等己二酸二烷基酯因較高閃點而為顯著的且適合用作潤滑劑。

【0014】 EP 1 171 413 描述己二酸或鄰苯二甲酸之二酯與異構壬醇之混合物。據稱所描述之二酯適合作為聚氯乙烯之塑化劑且尤其因在使用其塑化之聚氯乙烯材料中之極好的低溫彈性特性而為突出的。

【0015】 此外，單體塑化劑、各種聚酯同樣用作塑化劑。通常藉由多元醇（例如 1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇或 1,6-己二醇）與聚羧酸（諸如丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸或壬二酸）之酯化製備聚酯塑化劑。視情況，有可能對於末端醇基（在醇過量之合成之情況下）用例如乙酸之單羧酸封端，或

對於末端酸基（在酸過量之合成之情況下）用諸如 2-乙基己醇、異壬醇、2-丙基庚醇或異癸醇之一元醇封端。聚酯塑化劑主要用於生產基於可撓性 PVC 之箔片、塗層、型材、覆地板物及纜線，當尤其對塑化劑之相對於礦油精、油及脂肪之萃取耐受性及抗紫外線性及揮發性之需求加強時。

【0016】 US 5 281 647 描述一種用於生產聚酯塑化劑之方法，其中諸如癸二酸、戊二酸、壬二酸及/或己二酸之二羧酸與高立體障礙二醇及少量直鏈二醇反應形成聚酯，其後聚酯之酸性端基用另一醇酯化，且亦描述其用於塑化橡膠及 PVC 之用途。尤其描述基於己二酸、三甲基戊二醇及丙二醇製備聚酯塑化劑，末端酸基用 2-乙基己醇酯化。據稱此等聚酯適合作為 PVC 及橡膠之塑化劑且因相對於油及肥皂水之高萃取耐受性而為突出的。

【0017】 RO 104 737 描述基於己二酸及丙二醇之聚酯塑化劑，其末端酸基用 2-乙基己醇酯化。據稱聚酯適合作為 PVC 之塑化劑且尤其因儲存時的高穩定性而為顯著的。

【0018】 EP 1 113 034 描述藉由脂族二羧酸、新戊醇、至少一種其他二醇及異構壬醇之反應可獲得之聚酯塑化劑、其製備方法及其作為塑化劑之用途。據稱聚酯尤其因尤其相對於丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯及聚甲基丙烯酸甲酯之低遷移傾向而為突出的。

【0019】 設定所需塑化劑特性之另一已知措施為使用塑化劑（例如至少一種塑化劑，其賦予良好熱塑性特性但不會很好膠凝）與賦予良好膠凝特性之至少一種塑化劑的混合物。

【0020】 WO 03/029339 揭示包含環己烷聚羧酸酯以及環己烷聚羧酸酯與其他塑化劑之混合物的 PVC 組成物。所陳述之適合的其他塑化劑為非

聚合性酯塑化劑，諸如對苯二甲酸酯、鄰苯二甲酸酯、間苯二甲酸酯及己二酸酯。進一步揭示包含環己烷聚羧酸酯與各種快速膠凝塑化劑之混合物之 PVC 組成物。適合的快速膠凝塑化劑尤其提及各種苯甲酸酯、芳族磺酸酯、檸檬酸酯以及磷酸酯。聚酯塑化劑僅作為極其全面的清單之一部分提及，完全未以任何方式在專利說明書中特別指定。

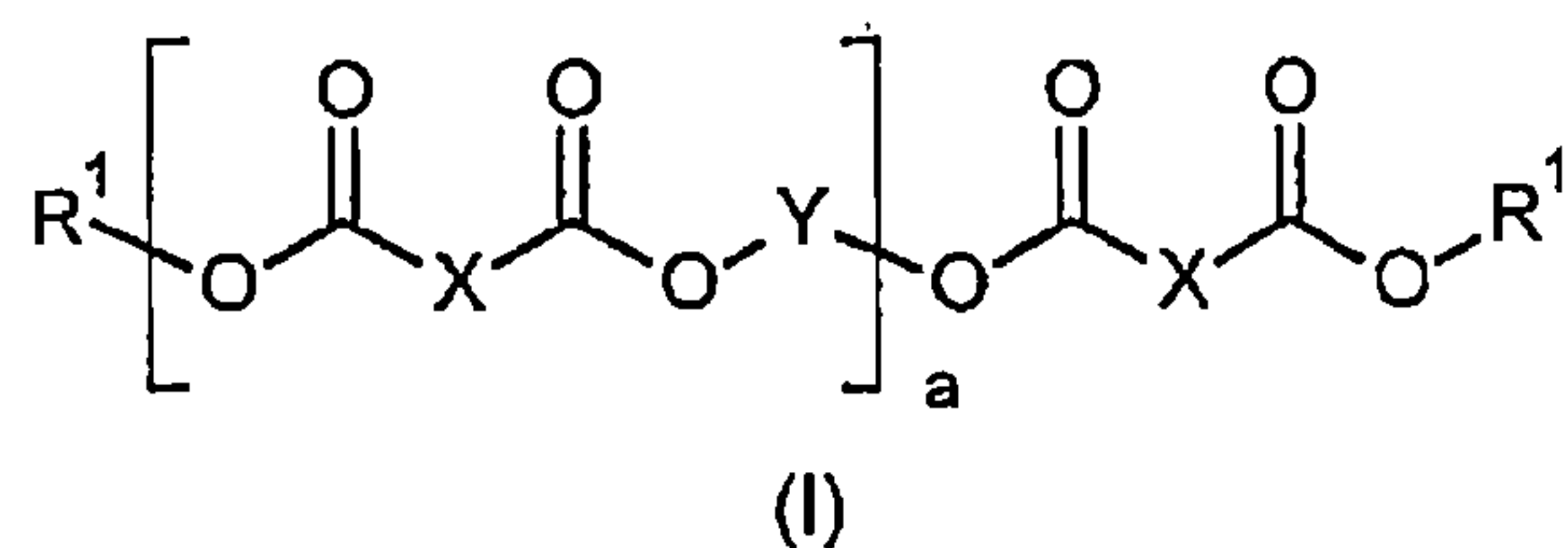
【0021】 然而，自毒理學觀點來看，鄰苯二甲酸酯之可能的替代物之上文所描述之大部分塑化劑及塑化劑組成物的實質性缺點為其缺乏與塑膠，尤其與 PVC 之有效相容性；換言之，其在使用期間很大程度流出且因此導致使用此等塑化劑所產生之塑化塑膠之彈性特性部分損失。聚酯塑化劑尤其如此，其使用對於多種應用（其中尤其對塑化劑之相對於礦油精、油及脂肪之萃取耐受性及抗紫外線性及揮發性之需求加強）而言是重要的。

【發明內容】

【0022】 本發明之目標為提供毒理學上可接受的包含熱塑性聚合物及彈性體之至少一種聚酯塑化劑之塑化劑組成物，其與待塑化之聚合物具有高相容性且其因此在工作期間展示極少或無滲出傾向，從而甚至在較長時間段期間維持使用此等塑化劑所產生之塑化塑膠之彈性特性。

【0023】 出人意料地，此目標藉由包含以下之塑化劑組成物實現：

a) 一或多種通式 (I) 之化合物，



其中，

X 彼此獨立地為未分支鏈或分支鏈 C₂-C₈ 伸烷基或包含至少一個雙鍵之未分支鏈或分支鏈 C₂-C₈ 伸烯基，

Y 為未分支鏈或分支鏈 C₂-C₁₂ 伸烷基或包含至少一個雙鍵之未分支鏈或分支鏈 C₂-C₁₂ 伸烯基，

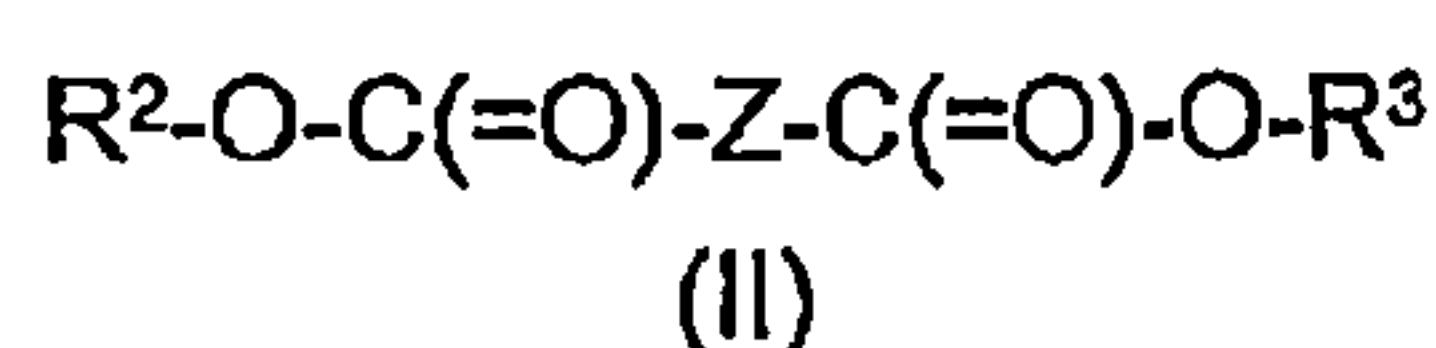
a 為 1 至 100 之整數，

且，

R¹ 彼此獨立地選自未分支鏈或分支鏈 C₄-C₁₂ 烷基基團，

其中化合物 (I) 中所存在之基團 X 可相同或不同，且其中在化合物 (I) 包含超過一個基團 Y 之情況下，此等基團可相同或不同，

b) 一或多種通式 (II) 之化合物，



其中，

Z 為未分支鏈或分支鏈 C₂-C₈ 伸烷基或包含至少一個雙鍵之未分支鏈或分支鏈 C₂-C₈ 伸烯基，

且，

R² 及 R³ 彼此獨立地選自未分支鏈及分支鏈 C₄-C₁₂ 烷基基團。

【0024】 本發明之另一主題為模製組成物，其包含至少一種熱塑性聚合物或彈性體及如上文及下文所定義之塑化劑組成物。

【0025】 本發明之另一主題為如上文及下文所定義之塑化劑組成物作為塑化劑之用途，其用於熱塑性聚合物，更尤其聚氯乙烯 (PVC) 及彈性體。

【0026】 本發明之另一主題為此等模製組成物之用途，其用於生產模製品及箔片。

【圖式簡單說明】

【0027】

圖 1：

圖 1 展示含有 100 phr 塑化劑組成物（以不同比例包含 Palamoll® 638 及 Plastomoll® DOA）之可撓性 PVC 箔片以及（用於比較）僅含有市售塑化劑 Plastomoll® DOA 或 Palamoll® 638 之可撓性 PVC 箔片的塑化劑相容性。所展示之變量為隨測試持續時間（儲存時間）[天]變化之乾燥重量之損失[百分比]。

圖 2：

圖 2 展示含有 100 phr 塑化劑組成物（以不同比例包含 Palamoll® 638 及 Plastomoll® DNA）之可撓性 PVC 箔片以及（用於比較）僅含有市售塑化劑 Plastomoll® DNA 或 Palamoll® 638 之可撓性 PVC 箔片的塑化劑相容性。所展示之變量為隨測試持續時間（儲存時間）[天]變化之乾燥重量之損失[百分比]。

【實施方式】

【0028】 本發明之塑化劑組成物具有以下優勢：

- 本發明之塑化劑組成物因與待塑化之聚合物，更尤其 PVC 之高相容性而為顯著的。
- 本發明之塑化劑組成物完全未展示或僅展示輕微的在最終產物工作期間流出之傾向。因此，甚至在較長時間段期間獲得使用此等塑化劑組

成物所產生之塑化塑膠之彈性特性。

- 本發明之塑化劑組成物宜適用於達到塑膠之極其不同且複雜的加工特性及效能特性之多重性。
- 本發明之塑化劑組成物適用於生產用於應用之敏感領域之模製品及箔片，諸如醫療產品、食品及飲品封裝、例如房屋及運載工具之室內領域產品、玩具、兒童保育物品等。
- 本發明之塑化劑組成物中所存在之化合物(I)可使用易於獲得的起始材料產生。
- 根據本發明使用之化合物(I)之製備方法簡單且有效。因此，化合物(I)可易於以工業規模提供。

【0029】 出於本發明之目的，表述「C₂-C₁₂伸烷基(C₂-C₁₂ alkylene)」係指具有 2 至 12 個碳原子之二價烴基基團。二價烴基基團可為未分支鏈或分支鏈的。其包括例如 1,2-伸乙基、1,2-伸丙基、1,3-伸丙基、1,3-伸丁基、1,4-伸丁基、2-甲基-1,3-伸丙基、1,1-二甲基-1,2-伸乙基、1,4-伸戊基、1,5-伸戊基、2-甲基-1,4-伸丁基、2,2-二甲基-1,3-伸丙基、1,6-伸己基、2-甲基-1,5-伸戊基、3-甲基-1,5-伸戊基、2,3-二甲基-1,4-伸丁基、1,7-伸庚基、2-甲基-1,6-伸己基、3-甲基-1,6-伸己基、2-乙基-1,5-伸戊基、3-乙基-1,5-伸戊基、2,3-二甲基-1,5-伸戊基、2,4-二甲基-1,5-伸戊基、1,8-伸辛基、2-甲基-1,7-伸庚基、3-甲基-1,7-伸庚基、4-甲基-1,7-伸庚基、2-乙基-1,6-伸己基、3-乙基-1,6-伸己基、2,3-二甲基-1,6-伸己基、2,4-二甲基-1,6-伸己基、1,9-伸壬基、2-甲基-1,8-伸辛基、3-甲基-1,8-伸辛基、4-甲基-1,8-伸辛基、2-乙基-1,7-伸庚基、3-乙基-1,7-伸庚基、1,10-伸癸基、2-甲基-1,9-伸壬基、3-甲基-1,9-伸壬基、4-甲基-1,9-

伸壬基、5-甲基-1,9-伸壬基、1,11-伸十一烷基、2-甲基-1,10-伸癸基、3-甲基-1,10-伸癸基、5-甲基-1,10-伸癸基、1,12-伸十二烷基及其類似者。較佳地，「C₂-C₁₂ 伸烷基」包含分支鏈或未分支鏈 C₂-C₈ 伸烷基，更佳分支鏈或未分支鏈 C₂-C₅-伸烷基，更尤其 1,2-伸丙基、1,3-伸丙基、1,4-伸丁基及 2,2-二甲基-1,3-伸丙基。

【0030】 表述「C₂-C₁₂ 伸烷基」在其定義內亦包括表述「C₂-C₈ 伸烷基」、「C₂-C₆ 伸烷基」及「C₂-C₅ 伸烷基」。

【0031】 出於本發明之目的，表述「C₂-C₁₂ 伸烯基 (C₂-C₁₂ alkenylene)」係關於具有 2 至 12 個碳原子之二價烴基基團，其可為未分支鏈或分支鏈的，其中主鏈具有至少一個雙鍵。「C₂-C₁₂ 烯烴」較佳包含具有一個雙鍵之分支鏈及未分支鏈 C₂-C₈ 伸烯基。其包括例如伸乙烯基、伸丙烯基、1-甲基伸乙烯基、1-伸丁烯基、2-伸丁烯基、1-甲基伸丙烯基、2-甲基伸丙烯基、1-伸戊烯基、2-伸戊烯基、1-甲基-1-伸丁烯基、1-甲基-2-伸丁烯基、1-伸己烯基、2-伸己烯基、3-伸己烯基、1-甲基-1-伸戊烯基、1-甲基-2-伸戊烯基、1-甲基-3-伸戊烯基、1,4-二甲基-1-伸丁烯基、1,4-二甲基-2-伸丁烯基、1-伸庚烯基、2-伸庚烯基、3-伸庚烯基、1-伸辛烯基、2-伸辛烯基、3-伸辛烯基及其類似者。特別較佳地，「C₂-C₁₂ 伸烯基」包含具有一個雙鍵之分支鏈及未分支鏈 C₂-C₆ 伸烯基，更尤其具有一個雙鍵之分支鏈及未分支鏈 C₂-C₄ 伸烯基。

【0032】 C₂-C₁₂ 伸烯基中之雙鍵可彼此獨立地以 E 或 Z 組態或以兩種組態之混合物形式存在。

【0033】 表述「C₂-C₁₂ 伸烯基」在其定義內亦包括表述「C₂-C₈ 伸烯基」

及「C₂-C₆伸烯基」。

【0034】 出於本發明之目的，表述「C₄-C₁₂烷基 (C₄-C₁₂ alkyl)」係指具有 4 至 12 個碳原子之未分支鏈或分支鏈烷基。其包括正丁基、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、1-甲基戊基、2-甲基戊基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、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者。較佳地，「C₄-C₁₂烷基」包含分支鏈或未分支鏈 C₇-C₁₂烷基，更尤其分支鏈或未分支鏈 C₈-C₁₀烷基。

【0035】 表述「C₄-C₁₂烷基」在其定義內亦包括表述「C₇-C₁₂烷基」及「C₈-C₁₀烷基」。

【0036】 通式 (I) 中之 X 在每次出現時獨立地較佳為未分支鏈或分支鏈 C₂-C₈伸烷基，更佳為未分支鏈或分支鏈 C₂-C₆伸烷基。更特定而言，通式 (I) 中之 X 在每次出現時獨立地為未分支鏈 C₂-C₅伸烷基 ($=(\text{CH}_2)_k$ ，其中 $k=2、3、4$ 或 5)，尤其為 1,3-伸丙基及 1,4-伸丁基。

【0037】 通式 (I) 中之 Y 較佳為未分支鏈或分支鏈 C₂-C₁₂伸烷基，更佳為未分支鏈或分支鏈 C₂-C₅伸烷基。更特定而言，通式 (I) 中之 Y 為分支鏈或未分支鏈 C₃-C₅伸烷基，尤其為 1,2-伸丙基、1,3-伸丙基、1,4-伸丁基及 2,2-二甲基-1,3-伸丙基。

【0038】 通式 (I) 中之基團 R¹ 彼此獨立地較佳為 C₈-C₁₀烷基，例如

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、異癸基或 2-丙基庚基。通式 (I) 中之基團 R^1 尤其較佳均為正辛基、異壬基或 2-丙基庚基。

【0039】 化合物 (I) 中所存在之基團 X 較佳相同。

【0040】 若化合物 (I) 含有超過一個基團 Y，則在第一較佳變體中其相同。

【0041】 若化合物 (I) 含有超過一個基團 Y，則在第二變體中其不同。

【0042】 在第一尤其較佳變體中，化合物 (I) 中所存在之基團 X 相同，其中化合物 (I) 包含超過一個不同的基團 Y。

【0043】 在第二尤其較佳變體中，化合物 (I) 中所存在之基團 X 相同，其中化合物 (I) 包含超過一個相同的基團 Y。

【0044】 在通式 (I) 之化合物中，a 較佳為 1 至 70 之整數，更佳為 2 至 50 之整數，更尤其為 5 至 40 之整數。

【0045】 本發明之塑化劑組成物中所使用之通式 (I) 之化合物由於其聚合性質不為單式的化合物，而實際上為不同化合物之混合物。一方面，化合物 (I) 具有不同鏈長且因此藉由平均莫耳質量特性化。另一方面，兩個基團 R^1 以及重複單元中所存在之基團 X 及 Y 可不同。此外，基團 R^1 可包含如下文所定義之異構體混合物。

【0046】 本發明之塑化劑組成物中所存在之通式 (I) 之聚酯塑化劑的重量平均莫耳質量通常在 500 至 15000 範圍內，較佳在 2000 至 10000 範圍內，更佳在 3000 至 8000 範圍內。重量平均莫耳質量一般藉助於凝膠滲透

層析法 (GPC)，於四氫呋喃中，相對於聚苯乙烯標準物測定。

【0047】 本發明之塑化劑組成物中所存在之通式 (I) 之聚酯塑化劑在 20°C 下根據 DIN 51757 通常具有在 1.000 g/cm³ 至 1.200 g/cm³ 範圍內，較佳在 1.010 g/cm³ 至 1.170 g/cm³ 範圍內，更佳在 1.020 g/cm³ 至 1.150 g/cm³ 範圍內的密度。

【0048】 本發明之塑化劑組成物中所存在之通式 (I) 之聚酯塑化劑在 20°C 下根據 DIN EN ISO 3219 通常具有在 1000 mPa*s 至 20000 mPa*s 範圍內，較佳在 1200 mPa*s 至 15000 mPa*s 範圍內，更佳在 1500 mPa*s 至 14000 mPa*s 範圍內的黏度。為根據 DIN EN ISO 3219 測定動態黏度，藉助於吸管將各別塑化劑之較小樣品放置於適合的流變儀之定子-轉子單元之定子上，該流變儀包含直徑 25 mm 之錐體板量測單元。隨後，在 20°C 及 128 rpm 下藉由旋轉測試測定動態黏度。

【0049】 本發明之塑化劑組成物中所存在之通式 (I) 之聚酯塑化劑根據 DIN 51423 通常具有在 1.440 至 1.485 範圍內，較佳在 1.450 至 1.480 範圍內，更佳在 1.460 至 1.475 範圍內的折射率 n_{D20}。

【0050】 在通式 (II) 之化合物中，Z 較佳為未分支鏈 C₂-C₅ 伸烷基或具有一個雙鍵之未分支鏈 C₂-C₄ 伸烯基。

【0051】 更佳地，通式 (II) 之化合物中之 Z 為未分支鏈 C₂-C₅ 伸烷基，更尤其為 1,3-伸丙基及 1,4-伸丁基。

【0052】 在通式 (II) 之化合物中，基團 R² 及 R³ 彼此獨立地較佳為 C₈-C₁₂ 烷基，例如正辛基、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。更佳地，通式 (II) 之化合物中之基團

R^2 及 R^3 彼此獨立地為 C_8-C_{10} 烷基。

【0053】 在另一較佳具體實例中，通式 (II) 之化合物中之基團 R^2 及 R^3 相同。

【0054】 更特定而言，在通式 (II) 之化合物中，基團 R^2 及 R^3 均為 2-乙基己基、均為異壬基或均為 2-丙基庚基。

【0055】 尤其較佳的通式 (II) 之化合物為己二酸二(2-乙基己基)酯、己二酸二(異壬基)酯及己二酸二(2-丙基庚基)酯。

【0056】 在本發明之一個較佳具體實例中，在通式 (I) 及 (II) 之化合物中，

X 為未分支鏈或分支鏈 C_2-C_6 伸烷基，

Y 彼此獨立地為未分支鏈或分支鏈 C_2-C_5 伸烷基，

Z 為未分支鏈 C_2-C_5 伸烷基，

a 為 5 至 40 之整數，

R^1 彼此獨立地為 C_8-C_{10} 烷基，及

R^2 及 R^3 均為 C_8-C_{12} 烷基，

其中化合物 (I) 中所存在之基團 X 相同。

【0057】 在本發明之一個尤其較佳具體實例中，在通式 (I) 及 (II) 之化合物中，

X 為未分支鏈 C_2-C_5 伸烷基，

Y 彼此獨立地為未分支鏈或分支鏈 C_3-C_5 伸烷基，

Z 為 1,3-伸丙基及 1,4-伸丁基，

a 為 5 至 40 之整數，

R¹ 基團均為正辛基、均為異壬基或均為 2-丙基庚基，及

R² 及 R³ 均為 2-乙基己基、均為異壬基或均為 2-丙基庚基，

其中化合物 (I) 中所存在之基團 X 相同。

【0058】 藉由調節根據本發明之塑化劑組成物中之化合物 (I) 及 (II) 之份數，塑化特性可適用於各別應用。此可藉由常規實驗實現。為了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定應用時，添加除化合物 (I) 及 (II) 以外的其他塑化劑可能是有幫助的。因此，如上文所定義，塑化劑組成物可包含至少一種其他塑化劑，其與化合物 (I) 及 (II) 不同。

【0059】 與化合物 (I) 及 (II) 不同的至少一種其他塑化劑選自鄰苯二甲酸烷基芳烷基酯、1,2-環己烷二羧酸酯、1,3-環己烷二羧酸酯、1,4-環己烷二羧酸酯、偏苯三甲酸三烷基酯、苯甲酸烷基酯、二醇之二苯甲酸酯、羥基苯甲酸酯、飽和單羧酸酯、不飽和單羧酸酯、除化合物 (II) 外之飽和二羧酸酯、除化合物 (II) 外之不飽和二羧酸酯、芳族磺酸之醯胺及酯、烷基磺酸酯、丙三醇酯、異山梨糖醇酯、磷酸酯、檸檬酸三酯、烷基吡咯啉酮衍生物、2,5-呋喃二羧酸酯、2,5-四氫呋喃二羧酸酯、環氧化植物油及環氧化脂肪酸之單烷基酯及除化合物 (I) 外之脂族及/或芳族聚羧酸與至少二元醇之聚酯。

【0060】 適合的鄰苯二甲酸烷基芳烷基酯為例如鄰苯二甲酸苯甲酯丁酯。適合的 1,2-環己烷二羧酸二烷基酯在烷基鏈中彼此獨立地具有 4 至 13 個 C 原子，較佳 8 至 13 個 C 原子。適合的環己烷-1,2-二羧酸二烷基酯之實例為環己烷-1,2-二甲酸二異壬酯。適合的 1,3-環己烷二羧酸二烷基酯在烷

基鏈中彼此獨立地具有 4 至 13 個 C 原子，較佳 8 至 13 個 C 原子。適合的 1,4-環己烷-二羧酸二烷基酯在烷基鏈中彼此獨立地具有 4 至 13 個 C 原子，較佳 8 至 11 個 C 原子。適合的 1,4-環己烷二羧酸二烷基酯之實例為二-(2-乙基己基)-環己烷-1,4-二甲酸酯。偏苯三甲酸三烷基酯較佳在各情況下在烷基鏈中彼此獨立地具有 4 至 13 個 C 原子，更尤其 7 至 11 個 C 原子。適合的苯甲酸烷基酯在各情況下在烷基鏈中彼此獨立地具有 7 至 13 個 C 原子，更尤其 9 至 13 個 C 原子。適合的苯甲酸烷基酯為例如苯甲酸異壬酯、苯甲酸異癸酯或苯甲酸 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。適合的飽和單羧酸酯為例如乙酸、丁酸、戊酸或乳酸之酯。適合的不飽和單羧酸酯為例如丙烯酸酯。適合的與化合物 (II) 不同之飽和二羧酸酯為例如蘋果酸或酒石酸之酯。適合的烷基磺酸酯較佳具有含 8 至 22 個 C 原子之烷基基團。其包括例如十五烷基磺酸之苯基或甲苯基酯。適合的異山梨糖醇酯為異山梨糖醇二酯，其較佳經 C₈-C₁₃ 羧酸酯化。適合的磷酸酯為磷酸三-2-乙基己酯、磷酸三辛酯、磷酸三苯酯、磷酸異癸酯二苯酯、磷酸雙(2-乙基己基)苯酯及磷酸 2-乙基己酯二苯酯。在檸檬酸三酯中，OH 基團可以自由或羧化形式存在，較佳呈乙醯化形式。乙醯化檸檬酸三酯之烷基基團較佳彼此獨立地具有 4 至 8 個 C 原子，更尤其 6 至 8 個 C 原子。適合的為具有含 4 至 18 個 C 原子之烷基基團之烷基吡咯啉酮衍生物。適合的 2,5-呋喃二羧酸二烷基酯在各情況下在烷基鏈中彼此獨立地具有 7 至 13 個 C 原子，較佳 8 至 12 個 C 原子。適合的 2,5-四氫呋喃二羧酸二烷基酯在各情況下在烷基鏈中彼此獨立地具有 7 至 13 個 C 原子，較佳 8 至 12 個 C 原子。

適合的環氧化植物油為例如環氧化大豆油，例如可獲自 Galata-Chemicals, Lampertheim, Germany。例如可以商標名 reFlex™ 獲自 PolyOne, USA 之環氧化脂肪酸單烷基酯亦為適合的。

【0061】 在所有上述情況下，烷基基團可在各情況下為直鏈或分支鏈的且在各情況下相同或不同。參考開始時關於適合且較佳的烷基基團給出的一般觀測。

【0062】 以塑化劑組成物中至少一種其他塑化劑及化合物(I)及(II)之總重量計，與本發明之塑化劑組成物中之化合物(I)及(II)不同的至少一種其他塑化劑之量為 0 重量%至 50 重量%，較佳 0 重量%至 40 重量%，更佳 0 重量%至 30 重量%，且尤其 0 重量%至 25 重量%。

【0063】 在一較佳具體實例中，不向根據本發明之塑化劑組成物中添加如上文所定義之與化合物(I)及(II)不同的其他塑化劑。

【0064】 以塑化劑組成物中之化合物(I)及(II)之總重量計，本發明之塑化劑組成物中之通式(I)之化合物的量較佳為 10 wt%至 99 wt%，更佳 30 wt%至 95 wt%，且更尤其 50 wt%至 90 wt%。

【0065】 以塑化劑組成物中之化合物(I)及(II)之總重量計，本發明之塑化劑組成物中之通式(II)之化合物的量較佳為 1 wt%至 90 wt%，更佳 5 wt%至 70 wt%，且更尤其 10 wt%至 50 wt%。

【0066】 在本發明之塑化劑組成物中，通式(II)之化合物與通式(I)之化合物之間之重量比較佳在 1:100 至 10:1 範圍內，更佳在 1:20 至 2:1 範圍內，且尤其在 1:10 至 1:1 範圍內。

模製組成物

【0067】 本發明之另一主題係關於包含至少一種聚合物及如上文所定義之塑化劑組成物之模製組成物。

【0068】 在一個較佳具體實例中，模製組成物中所存在之聚合物包含熱塑性聚合物。

【0069】 適合的熱塑性聚合物包括可經熱塑性處理之所有聚合物。更特定而言，此等熱塑性聚合物選自：

- 均聚物或共聚物，其包含至少一種共聚合單體，該單體選自 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、具有分支鏈及未分支鏈 C_1-C_{10} 醇之醇組分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、 α, β -烯系不飽和單羧酸及二羧酸及順丁烯二酸酐；

- 乙烯基縮醛之均聚物及共聚物；
- 聚乙烯酯；
- 聚碳酸酯（PC）；
- 聚酯，諸如聚對苯二甲酸伸烷基酯、聚羥基烷酸酯（PHA）、聚丁二酸伸丁酯（PBS）及聚丁二酸己二酸伸丁酯（PBSA）；

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

及其混合物。

【0070】 實例包括具有與 C₄-C₈醇（尤其丁醇、己醇、辛醇及 2-乙基己醇）之基團相同或不同的醇殘基的聚丙烯酸酯、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）或乙酸/丁酸纖維素（CAB）。

【0071】 本發明之模製組成物中所存在之至少一種熱塑性聚合物較佳包含聚氯乙烯（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。

【0072】 視模製組成物中所存在之熱塑性聚合物或熱塑性聚合物混合物而定，需要不同量之塑化劑來實現所需熱塑性特性。塑化劑之適當量可經由一些常規實驗測定。若模製組成物中所存在之至少一種熱塑性聚合物並非 PVC，則模製組成物之塑化劑含量典型地為 0.5 至 300 phr（每一百份樹脂之份數，亦即每一百重量份聚合物之重量份），較佳 1.0 至 130 phr，更佳 2.0 至 100 phr。

【0073】 本發明之模製組成物中所存在之至少一種熱塑性聚合物尤

其為聚氯乙烯（PVC）。

【0074】 聚氯乙烯藉由氯乙烯之同元聚合反應獲得。根據本發明使用之聚氯乙烯（PVC）可例如藉由懸浮液聚合、微懸浮液聚合、乳液聚合或本體聚合製備。藉由氯乙烯之聚合之 PVC 製備及塑化 PVC 之產生及組成描述於例如「Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch,第 2/1 卷: Polyvinylchlorid」,第 2 版, Carl Hanser Verlag, Munich 中。

【0075】 對於根據本發明塑化之 PVC，使 PVC 之莫耳質量特性化且根據 DIN 53726 測定之 K 值通常在 57 及 90 範圍內，較佳在 61 及 85 範圍內，尤其在 64 及 80 範圍內。

【0076】 出於本發明之目的，混合物中之 PVC 之量為 20 wt%至 95 wt%，較佳 40 wt%至 90 wt%，且尤其 45 wt%至 85 wt%。

【0077】 在本發明之模製組成物中之熱塑性聚合物為聚氯乙烯之情況下，模製組成物之總塑化劑含量為 5 phr 至 300 phr，較佳 15 phr 至 150 phr，且更佳 30 phr 至 120 phr。

【0078】 本發明之另一主題係關於包含彈性體及根據本發明之塑化劑組成物的模製組成物。

【0079】 本發明之模製組成物中所存在之彈性體可為天然橡膠（NR）或以合成方式產生之橡膠或其混合物。以合成方式產生之較佳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）或氯丁二烯橡膠（CR）。

【0080】 較佳橡膠或橡膠混合物為可經硫磺化之彼等者。

【0081】 出於本發明之目的，以模製組成物之總重量計，本發明之模

製組成物中之彈性體之量為 20 wt%至 95 wt%，較佳 45 wt%至 90 wt%，且尤其 50 wt%至 85 wt%。

【0082】 出於本發明之目的，包含至少一種彈性體之模製組成物可包含除以上成分以外之其他適合的佐劑。舉例而言，可存在增強填充劑，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；硫化或交聯促進劑；活化劑；各種類型的油；老化抑制劑；及併入例如輪胎化合物及例如其他橡膠化合物中之其他各種佐劑。

【0083】 在本發明之模製組成物中之聚合物包含彈性體，尤其橡膠之情況下，模製組成物中如上文所定義之本發明之塑化劑組成物之總含量為 1.0 phr 至 60 phr，較佳 2.0 phr 至 40 phr，更佳 3.0 phr 至 30 phr。

【0084】 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的彈性體，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 wt%至 50 wt%，較佳 3 wt%至 40 wt%，尤其 5 wt%至 30 wt%。

【0085】 視聚合物混合物中之彈性體之份數大小而定，實現所需特性所必需的此等模製組成物中之本發明之塑化劑組成物之量可劇烈變化。

【0086】 此等模製組成物中之本發明之塑化劑組成物之總含量典型地在 0.5 phr 至 300 phr 範圍內，較佳在 1.0 phr 至 150 phr 範圍內，更佳在 2.0 phr 至 120 phr 範圍內。

模製組成物佐劑

【0087】 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的佐劑。可存在之實例包括穩定劑、潤滑劑、填充劑、

顏料、阻燃劑、光穩定劑、發泡劑、聚合加工助劑、抗衝擊增韌劑、光學增亮劑、抗靜電劑或生物穩定劑。

【0088】 在下文中更詳細地描述多種適合的佐劑。然而，所給出之實例並不對本發明之模製組成物施加任何限制，而實際上僅出於闡明之目的提供。以作為整體之模製組成物計，所有量細節以 wt% 數字計。

【0089】 所涵蓋之穩定劑包括呈固態及液態形式之所有慣用 PVC 穩定劑，實例為慣用 Ca/Zn、Ba/Zn、Pb 或 Sn 穩定劑以及酸結合頁矽酸鹽。

【0090】 本發明之模製組成物可具有 0.05% 至 7%，較佳 0.1% 至 5%，更佳 0.2% 至 4%，且更尤其 0.5% 至 3% 之穩定劑含量。

【0091】 潤滑劑降低待處理之聚合物與金屬表面之間的黏著力，且用以抵消在混合、塑化及變形期間的摩擦力。

【0092】 本發明之模製組成物可包含慣用於加工塑膠之所有潤滑劑作為潤滑劑。彼等所涵蓋之潤滑劑之實例包括烴（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，實例為具有醇類（乙醇、脂肪醇、丙三醇、乙二醇、季戊四醇）及作為酸組分之長鏈羧酸之彼等者。

【0093】 本發明之模製組成物可具有 0.01% 至 10%，較佳 0.05% 至 5%，更佳 0.1% 至 3%，且更尤其 0.2% 至 2% 之潤滑劑含量。

【0094】 填充劑以積極的方式尤其影響塑化 PVC 之抗壓強度、抗張強度及撓曲強度以及硬度及熱變形抗性。

【0095】 出於本發明之目的，模製組成物亦可包含填充劑（諸如碳黑）及其他無機填充劑，諸如天然碳酸鈣（例如白堊、石灰石及大理石）、合成

碳酸鈣、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）。所使用之較佳填充劑為碳酸鈣、白堊、白雲石、高嶺土、矽酸鹽、滑石或碳黑。

【0096】 本發明之模製組成物可具有 0.01%至 80%，較佳 0.1%至 60%，更佳 0.5%至 50%，且更尤其 1%至 40%之填充劑含量。

【0097】 本發明之模製組成物亦可包含顏料以使所得產物適用於不同可能的應用。

【0098】 出於本發明之目的，無機顏料及有機顏料均可使用。所使用之無機顏料可為例如鈷顏料，諸如 $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ；及鉻顏料，例如 Cr_2O_3 。所涵蓋之有機顏料包括例如單偶氮顏料、縮合偶氮顏料、甲亞胺顏料、蔥醌顏料、喹吖啶酮、酞菁顏料及二噁吩顏料。

【0099】 本發明之模製組成物可具有 0.01%至 10%，較佳 0.05%至 5%，更佳 0.1%至 3%，且更尤其 0.5%至 2%之顏料含量。

【0100】 為了降低可燃性且降低燃燒時釋放之煙霧量，本發明之模製組成物亦可包含阻燃劑。

【0101】 可使用之阻燃劑之實例包括三氧化二銻、磷酸酯、氯石石蠟、氫氧化鋁及硼化合物。

【0102】 本發明之模製組成物可具有 0.01%至 10%，較佳 0.1%至 8%，更佳 0.2%至 5%，且更尤其 0.5%至 2%之阻燃劑含量。

【0103】 為保護由本發明之模製組成物產生之製品表面區域不受因光影響所致的損壞，模製組成物亦可包含光穩定劑，例如 UV 吸收劑。

【0104】 出於本發明之目的，舉例而言，可使用羥基二苯甲酮、羥基

苯基苯并三唑、氨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。

【0105】 本發明之模製組成物可具有 0.01%至 7%，較佳 0.1%至 5%，更佳 0.2%至 4%，且更尤其 0.5%至 3%之光穩定劑（例如 UV 吸收劑）含量。

製備通式（I）之化合物

【0106】 如例如 EP 1113034 B1 中所描述，藉由在作為封端基團之一元醇及酯化催化劑存在下脂族二羧酸與二醇之酯化以技術上習知的方式製備本發明之聚酯塑化劑。經由二羧酸及二醇之添加比率控制聚酯塑化劑之鏈長或平均莫耳重量。

【0107】 用於製備通式（I）之聚酯塑化劑之二羧酸較佳為未分支鏈或分支鏈 C₂-C₆烷基二羧酸，更佳未分支鏈 C₂-C₅烷基二羧酸。用於製備通式（I）之聚酯塑化劑之二羧酸更尤其為戊二酸及/或己二酸，尤其為己二酸。

【0108】 用於製備通式（I）之聚酯塑化劑之二醇較佳為未分支鏈或分支鏈 C₂-C₈烷基二醇，更佳為未分支鏈及分支鏈 C₂-C₆烷基二醇，諸如 1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、1,4-戊二醇、1,5-戊二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,2-己二醇、1,3-己二醇、1,4-己二醇、1,5-己二醇、1,6-己二醇、2-甲基-1,3-戊二醇、1,7-己二醇、2,2-二甲基-1,3-戊二醇或此等二醇之混合物。更特定而言，用於製備通式（I）之聚酯塑化劑之二醇為 1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇或此等二醇之混合物。

【0109】 製備通式（I）之聚酯塑化劑時用作鏈封端之一元醇較佳為未分支鏈或分支鏈 C₇-C₁₂烷醇或未分支鏈或分支鏈 C₇-C₁₂烷醇之混合物。其

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、2-丙基己醇、正癸醇、異癸醇、2-丙基庚醇、正十一烷醇、異十一烷醇、正十二烷醇、異十二烷醇或此等醇之混合物。更佳地，製備通式 (I) 之聚酯塑化劑時用作鏈封端之一元醇為正辛醇、異辛醇、2-乙基己醇、正壬醇、異壬醇、2-丙基己醇、正癸醇、異癸醇、2-丙基庚醇或此等醇之混合物，且尤其為正辛醇、異壬醇、2-丙基庚醇或此等醇之混合物。

【0110】 本發明之塑化劑組成物尤其包含至少一種使用以下起始材料製備之通式 (I) 之化合物：

己二酸、1,2-丙二醇及正辛醇，或

己二酸、1,2-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇及異壬醇，或

己二酸、1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇及異壬醇。

【0111】 所使用之酯化催化劑通常為慣用於彼目的之催化劑，實例為無機酸，諸如硫酸及磷酸；有機磺酸，諸如甲烷磺酸及對甲苯磺酸；兩性催化劑，更尤其鈦化合物，錫(IV)化合物或鋇化合物，諸如四烷氧基鈦，例如四丁氧基鈦，及錫(IV)氧化物。

【0112】 使用有效量之酯化催化劑，其典型地在以酸組分及醇組分之總和計 0.05 wt% 至 10 wt%，較佳 0.1 wt% 至 5 wt% 範圍內。

【0113】 適用於經由酯化生產通式 (I) 之化合物之其他方法例如描述於 US 6,310,235、US 5,324,853、DE-A 2612355 或 DE-A 1945359 中。

【0114】 酯化一般可在環境壓力下或在減壓或高壓下進行。酯化較佳在環境壓力或減壓下進行。

【0115】 酯化可在添加溶劑不存在下或在有機溶劑存在下進行，該有

機溶劑較佳與酯化反應期間所形成的水形成共沸混合物。

【0116】 若酯化在溶劑存在下進行，則所討論之溶劑較佳為在反應條件下惰性之有機溶劑。此類溶劑包括例如脂族烴、鹵化脂族烴、芳族及經取代芳族烴或醚。溶劑較佳選自戊烷、己烷、庚烷、輕汽油、石油醚、環己烷、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、苯、甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、二丁基醚、THF、二噁烷及其混合物。

【0117】 酯化通常在 50°C 至 250°C 之溫度範圍內進行。

【0118】 在酯化催化劑選自有機酸或無機酸之情況下，酯化典型地在 50°C 至 160°C 之溫度範圍內進行。

【0119】 在酯化催化劑選自兩性催化劑之情況下，酯化通常在 100°C 至 250°C 之溫度範圍內進行。

【0120】 酯化可在惰性氣體存在或不存在下進行。一般言之，惰性氣體為在現有反應條件下不會與參與反應之反應物或試劑或溶劑或所形成之產物有任何反應之氣體。

【0121】 在一個較佳具體實例中，將作為酯化催化劑之例如己二酸、1,4-丁二醇、新戊二醇、異壬醇以及鈦酸異丙基丁酯裝入反應容器中，起初加熱至 100°C 至 140°C，且藉由攪拌進行均質化。隨後在 160°C 至 190°C 下在大氣壓下加熱反應混合物。伴隨除去水之酯化在約 150°C 下開始。藉由蒸餾經由管柱分離出反應形成之水。蒸餾出之醇組分被分離出且返回。隨後將反應混合物進一步加熱至 200°C 至 250°C，施加 150 毫巴至 300 毫巴之減壓，且反應之其他水藉由將氮傳送通過其自反應混合物中移除。在 200°C 至 250°C 下，在減壓下且伴隨氮傳送通過其攪拌反應混合物，直至反應混合物之

酸值達到< 15 mg KOH/g 之水準。

【0122】 隨後，針對最終酯化，將反應混合物泵送至第二容器中，且在 200°C 至 250°C 下，在 10 毫巴至 150 毫巴之減壓下攪拌且伴隨藉由將增加的氮流傳送通過反應混合物移除殘餘水及過量異壬醇，直至反應混合物之酸值達到< 1.0 mg KOH/g 之水準。其後，亦在 100°C 至 140°C 下過濾反應產物。

【0123】 用於製備通式 (I) 之化合物之脂族二羧酸、二醇及一元醇可商業獲得或藉由自文獻已知之合成途徑製備。

【0124】 市售聚酯塑化劑亦可用作通式 (I) 之聚酯塑化劑。適合的市售聚酯塑化劑為例如廠商 BASF SE, Ludwigshafen 以商標名 Palamoll® 638 (基於己二酸、1,2-丙二醇及正辛醇之聚酯塑化劑)、Palamoll® 652 (基於己二酸、1,2-丙二醇、新戊二醇及異壬醇之聚酯塑化劑)、Palamoll® 654 (基於己二酸、1,4-丁二醇、新戊二醇及異壬醇之聚酯塑化劑) 或 Palamoll® 656 (基於己二酸、1,4-丁二醇、新戊二醇及異壬醇之聚酯塑化劑) 提供之聚酯塑化劑。

通式 (II) 之化合物

【0125】 通式 (II) 之化合物可商業獲得或藉由例如 EP 1171413 B1 中所描述之先前技術中已知之方法製備。

【0126】 一般而言，通式 (II) 之酯化合物根據熟習此項技術者已知之慣用方法藉由相應脂族二羧酸與相應脂族醇之酯化製備，如上文關於通式 (I) 之化合物之製備已闡明。其包括選自醇 R^2 -OH 及 R^3 -OH 之至少一種醇組分與通式 $HO-C(=O)-Z-C(=O)-OH$ 之二羧酸或其適合的衍生物之反應。

適合的衍生物為例如醯基鹵化物及酸酐。較佳醯基鹵化物為醯基氯化物。

【0127】 藉由熟習此項技術者已知之慣用方法，亦可藉由與通式(II)之酯不同的酯與相應脂族醇之轉酯化製備通式(II)之酯化合物。其包括在適合的轉酯化催化劑存在下二羧酸 $\text{HO-C(=O)-Z-C(=O)-OH}$ 之二($\text{C}_1\text{-C}_4$)烷基酯，更尤其二甲基或二乙基酯與至少一種醇 $\text{R}^2\text{-OH}$ 及/或 $\text{R}^3\text{-OH}$ 或其混合物之反應。

【0128】 所涵蓋之轉酯化催化劑包括常用於轉酯化反應之慣用催化劑，此等催化劑通常亦用於酯化反應。其包括例如無機酸，諸如硫酸及磷酸；有機磺酸，諸如甲磺酸及對甲苯磺酸；或選自以下之群的特定金屬催化劑：錫(IV)催化劑，實例為二烷基錫羧酸鹽，諸如二乙酸二丁基錫；三烷基錫醇鹽；單烷基錫化合物，諸如二氧化單丁基錫；錫鹽，諸如乙酸錫或氧化錫；選自鈦催化劑、單體及聚合鈦酸酯及鈦螯合物之群，諸如正鈦酸四乙酯、正鈦酸四丙酯、正鈦酸四丁酯及鈦酸三乙醇胺；選自鋯催化劑、鋯酸酯及鋯螯合物之群，諸如鋯酸四丙酯、鋯酸四丁酯及鋯酸三乙醇胺；以及鋰催化劑，諸如鋰鹽、鋰醇鹽；或乙醯基丙酮酸鋁(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)。

【0129】 所使用之轉酯化催化劑之量為 0.05 wt% 至 5 wt%，較佳 0.10 wt% 至 1 wt%。反應混合物較佳加熱至反應混合物之沸點，且因此反應溫度視反應物而定處於 20°C 與 200°C 之間。

【0130】 轉酯化可在環境壓力下或在減壓或高壓下進行。較佳在 0.001 巴至 200 巴，更佳 0.01 巴至 5 巴之壓力下進行轉酯化。在轉酯化期間

除去之低沸點醇較佳藉由蒸餾連續移除，以便轉變轉酯化反應中之平衡。此目的所需之蒸餾塔通常與轉酯化反應器直接連接且較佳直接安裝於該反應器上。在使用串聯連接之複數個轉酯化反應器之情況下，此等反應器中之每一者可裝備有蒸餾塔，或可經由一或多個收集管線向蒸餾塔供應以蒸氣形式較佳自轉酯化反應器級聯中之最末容器釋放出之醇混合物。此蒸餾中回收之高沸點醇較佳返回至轉酯化。

【0131】 在使用兩性催化劑之情況下，其通常藉由所形成之金屬氧化物（例如藉由過濾）之水解及後續移除來移除。較佳地，在已進行反應之後，藉由用水洗滌水解催化劑且藉由過濾分離沉澱金屬氧化物。必要時，出於分離及/或純化產物之目的，濾液可經受進一步處理。產物較佳藉由蒸餾分離出。

【0132】 二(C₁-C₄)烷基酯，更尤其二羧酸 HO-C(=O)-Z-C(=O)-OH 之二甲基或二乙基酯與至少一種醇 R²-OH 及/或 R³-OH 或其混合物之轉酯化較佳在至少一種鈦(IV)醇鹽存在下進行。較佳鈦(IV)醇鹽為四丙氧基鈦、四丁氧基鈦或其混合物。以所採用之二(C₁-C₄)烷基酯計，較佳使用至少兩倍化學計算量之醇組分。

【0133】 轉酯化可在不存在或存在添加有機溶劑之情況下進行。轉酯化較佳在惰性有機溶劑存在下進行。適合的有機溶劑為上文關於酯化所陳述之彼等者。其尤其包括甲苯及 THF。

【0134】 在轉酯化期間之溫度較佳在 50°C 至 200°C 範圍內。

【0135】 轉酯化可在惰性氣體不存在或存在之情況下進行。惰性氣體通常為在當時的反應條件下不會與涉及反應之反應物、試劑或溶劑或所形

成之產物有任何反應之氣體。轉酯化較佳在不添加惰性氣體之情況下進行。

【0136】 用於製備通式 (II) 之化合物之方法中之共同因素為以相應脂族二羧酸或其適合的衍生物為起始物質，進行酯化或轉酯化，其中相應 C₄-C₁₂ 烷醇用作反應物。此等醇可為純物質或異構體混合物，其組成及純度視其特定製備方法而定。

【0137】 用於製備塑化劑組成物中所存在之化合物 (II) 之 C₄-C₁₂ 烷醇可為直鏈或分支鏈的，或可由直鏈及分支鏈 C₄-C₁₂ 烷醇之混合物組成。其包括正丁醇、異丁醇、正戊醇、異戊醇、正己醇、異己醇、正庚醇、異庚醇、正辛醇、異辛醇、2-乙基己醇、正壬醇、異壬醇、異癸醇、2-丙基庚醇、正十一烷醇、異十一烷醇、正十二烷醇或異十二烷醇。較佳 C₇-C₁₂ 烷醇為 2-乙基己醇、異壬醇及 2-丙基庚醇，尤其 2-乙基己醇。

【0138】 用於製備通式 (II) 之化合物之脂族二羧酸及脂族醇可商業獲得或藉由自文獻已知之合成途徑製備。

【0139】 用於製備本發明之塑化劑組成物中所存在之化合物 (I) 及 (II) 之較佳 C₇-C₁₂ 烷醇可為直鏈或分支鏈的，或可由直鏈及分支鏈 C₇-C₁₂ 烷醇之混合物組成。其包括正庚醇、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、正十二烷醇或異十二烷醇。尤其較佳 C₇-C₁₂ 烷醇為 2-乙基己醇、異壬醇及 2-丙基庚醇，更尤其異壬醇。

庚醇

【0140】 在庚醇用於製備通式 (I) 及 (II) 之化合物之情況下，其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，其可藉由二聚體丙烯之銻催化或較佳鈷催化之氫甲醯化製備，該二聚體丙烯可例如藉由 Dimersol® 方法及後續用於得到異庚醇混合物之所得異庚醛之氫化獲得。根據其製備，由此獲得之異庚醇混合物由複數種異構體組成。實質上直鏈庚醇可藉由 1-己烯之銻催化或較佳鈷催化之氫甲醯化及後續所得正庚醛至正庚醇之氫化獲得。1-己烯或二聚體丙烯之氫甲醯化可根據本身已知之方法進行：在銻催化劑均勻溶解於反應介質中之氫甲醯化之情況下，有可能不僅使用未經錯合之銻羰基化合物（其在合成氣體作用下在氫甲醯化混合物中之氫甲醯化反應之條件下現場形成，例如由銻鹽），亦使用錯合銻羰基化合物，更尤其與有機膦（諸如三苯膦）或有機磷酸酯，較佳螯合二亞磷酸酯之錯合物（如例如 US-A 5288918 中所描述）作為催化劑。在此等烯烴之鈷催化之氫甲醯化之情況下，通常使用鈷羰基化合物，其可均勻溶解於反應混合物中且其在合成氣體作用下在氫甲醯化反應之條件下由鈷鹽形成。在鈷催化之氫甲醯化在三烷基膦或三芳基膦存在下進行之情況下，所需庚醇作為氫甲醯化產物直接形成，意謂不需要進一步氫化醛官能基。

【0141】 用於 1-己烯或己烯異構體混合物之鈷催化之氫甲醯化之適合的方法之實例為 Falbe, New Syntheses with Carbon Monoxide, Springer, Berlin, 1980 中之第 162-168 頁中闡明之彼等經認可的工業方法，諸如魯爾化學方法（Ruhrchemie process）、巴斯夫方法（BASF process）、庫爾曼方法（Kuhlmann process）或謝爾方法（Shell process）。儘管魯爾化學、巴斯夫及庫爾曼方法用未經配位體改質之鈷羰基化合物作為催化劑進行操作，且產生己醛混合物，但謝爾方法（DE-A 1593368）使用經膦或亞磷酸酯配位體改質之鈷羰基

化合物作為催化劑，其藉助於其額外較高的氫化活性直接產生己醇混合物。用未經配位體改質之鈷羰基錯合物實現氫甲醯化之有利的具體實例詳細地描述於 DE-A 2139630、DE-A 2244373、DE-A 2404855 及 WO 01014297 中。

【0142】 1-己烯或己烯異構體混合物之銻催化之氫甲醯化可使用經認可的使用經三苯膦配位體改質之銻羰基化合物（其為 US-A 4148830 之標的物）的工業低壓銻氫甲醯化方法。未經配位體改質之銻羰基化合物可有利地用作長鏈烯烴（例如藉由上文所描述之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 巴至 400 巴之較高壓力。此類型之高壓銻氫甲醯化方法之實施描述於例如 EP-A 695734、EP-880494 及 EP-B 1047655 中。

【0143】 在己烯異構體混合物之氫甲醯化之後獲得之異庚醛混合物以本身習知的方式催化氫化，得到異庚醇混合物。出於此目的，較佳使用非均相催化劑，其包含元素週期表之第 VI 族至第 VIII 族或過渡族 I 之金屬及/或金屬氧化物作為催化活性組分，特定言之，鉻、鈮、錳、銻、鐵、鈷、鎳及/或銅，視情況沉積於載體材料，諸如 Al_2O_3 、 SiO_2 及/或 TiO_2 上。此類型之催化劑描述於例如 DE-A 3228881、DE-A 2628987 及 DE-A 2445303 中。尤其宜使用高於異庚醛之氫化所需的氫之化學計算量 1.5% 至 20% 之過量的氫，在 50°C 至 200°C 之溫度下且在 25 巴至 350 巴之氫壓力下進行異庚醛之氫化，且為了避免副反應，根據 DE-A 2628987，在氫化過程期間添加少量水，根據 WO 01087809 之教示，宜以鹼金屬氫氧化物或鹼金屬碳酸鹽之水性溶液形式添加。

辛醇

【0144】 多年來，2-乙基己醇為產量最大的塑化劑醇，且其可經由進行正丁醛之醇醛縮合產生 2-乙基己醛且隨後將其氫化得到 2-乙基己醇而獲得(參見 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 第 5 版, 第 A 10 卷, 第 137-140 頁, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1987)。

【0145】 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用於得到正辛醇之所得正辛醛之後續氫化獲得。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。

【0146】 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 C₈ 醇 (例如 2,3-二甲基-1-己醇、3,5-二甲基-1-己醇、4,5-二甲基-1-己醇、3-甲基-1-庚醇及 5-甲基-1-庚醇，視所使用之製備條件及製備方法而定，此等醇可以不同定量比例存在於異辛醇中) 之異構體混合物。通常經由丙烯與丁烯 (較佳正丁烯) 之共二聚，及所得庚烯異構體之混合物的後續氫甲醯化來製備異辛醇。可隨後將在氫甲醯化中獲得之辛醛異構體混合物以本身習知的方式氫化，得到異辛醇。

【0147】 丙烯與丁烯之產生異構庚烯之共二聚宜藉助於均質催化之 Dimersol® 方法 (Chauvin 等人; Chem. Ind.; 1974 年 5 月, 第 375-378 頁) 獲得，其在乙基鋁氯化物 (例如二氯化乙基鋁) 存在下使用可溶性鎳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°C 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)。

【0148】 在使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藉由沉積於支撐物上之非均相 NiO 催化劑進行；此處所得之庚烯異構體分佈與在均相催化方法中所得類似。此類型之催化劑例如用於稱為 Octol® 方法 (Hydrocarbon Processing, 1986 年 2 月, 第 31-33 頁) 之方法中，且具有用於烯烴二聚或烯烴共二聚之良好適合性的特定非均相鎳催化劑揭示於例如 WO 9514647 中。

【0149】 代替基於鎳之催化劑，丙烯與丁烯之共二聚亦可使用非均相布氏酸 (Brønsted-acid) 催化劑；此處所得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，例如經磷酸浸漬之矽藻石或矽藻土，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產生庚烯之共二聚的極良好適合性的布氏酸催化劑為沸石，其用於基於 PolyGas® 方法而進一步發展的 EMOGAS® 方法中。

【0150】 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解釋之已知方法，將 1-庚烯及庚烯異構體混合物分別轉化成正辛醛及辛醛異構體混合物。隨後，將此等物質氫化以產生相應辛醇，例如藉助於上文關於正庚醇及異庚醇之製備所提及之催化劑中之一者。

壬醇

【0151】 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

化及所得正壬醛之後續氫化獲得。起始烯烴 1-辛烯可例如藉助於可均勻溶解於反應介質（1,4-丁二醇）中之鎳錯合物催化劑與作為配位體之例如二苯基-膦基乙酸或 2-二苯基膦基苯甲酸之乙烯低聚合而獲得。此方法亦稱為謝爾高級烯烴法（Shell Higher Olefins Process）或 SHOP 方法（參見 Weisermel, Arpe: Industrielle Organische Chemie [Industrial organic chemistry]; 第 5 版, 第 96 頁; Wiley-VCH, Weinheim 1998）。

【0152】 用於合成本發明之塑化劑組成物中所包含之通式(I)及(II)之二異壬酯的異壬醇不為單式化合物，而實際上為不同分支鏈之異構 C₉醇之混合物，其可具有不同分支程度，視其製備方式以及所使用之起始材料而定。異壬醇通常經由用於得到異辛烯混合物之丁烯之二聚、異辛烯混合物之後續氫甲醯化及用於得到異壬醇混合物之所得異辛醛混合物之氫化而製備，如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 第 A1 卷, 第 291-292 頁, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1995 中所解釋。

【0153】 異丁烯、順-2-丁烯及反-2-丁烯以及 1-丁烯或此等丁烯異構體之混合物可用作用於產生異壬醇之起始物質。純異丁烯之二聚（主要藉助於液態布氏酸（例如硫酸或磷酸）或藉助於固態布氏酸（例如作為載體材料施用於矽藻石、SiO₂或 Al₂O₃之磷酸）或沸石催化）主要產生高度分支之化合物 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產生高度分支之異壬醇。

【0154】 較佳為具有低分支程度之異壬醇。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-2-丁烯及/或反-2-丁烯

製備（其視情況亦可包含相對較少量之異丁烯）。較佳原料為稱為萃餘物 II 之物質，其係在以下步驟之後由裂化器，例如蒸汽裂化器之 C₄ 餾份獲得：經由其部分氫化而除去丙二烯、乙炔及二烯（尤其 1,3-丁二烯）以得到直鏈丁烯，或經由萃取蒸餾將其移除，例如藉助於 N-甲基吡咯啉酮，且隨後經由其與甲醇或異丁醇之反應（藉由經認可的大規模工業方法，其中形成燃料添加劑甲基第三丁基醚（MTBE））進行其中包含之異丁烯之布氏酸催化之移除，或藉助於用於獲得純異丁烯之異丁基第三丁基醚。

【0155】 除 1-丁烯以及順-2-丁烯及反-2-丁烯以外，萃餘物 II 亦包含正丁烷及異丁烷以及至多 5 重量%之殘餘量的異丁烯。

【0156】 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解釋之方法，例如藉助於非均相布氏酸催化劑，諸如 PolyGas®方法或 EMOGAS®方法中所使用之彼等催化劑，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。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所解釋之已知方法，將所得異辛烯混合物轉化成異辛醛混合物。隨後，將此等物質氫化得到適合的異壬醇混合物，例如藉助於上文關於異庚醇之製備所提及之催化劑中之一者。

【0157】 所得異壬醇異構體混合物可藉由其異構指數（iso-index）特性化，異構指數可由異壬醇混合物中之個別異構異壬醇組分之分支程度乘以異壬醇混合物中之此等組分之百分比比例來計算：例如，正壬醇向異壬

醇混合物之異構指數貢獻值 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，相關異壬醇混合物之異構指數愈低。因此，異壬醇混合物之異構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來測定，且藉由氣相層析分析之標準方法測定異壬醇混合物中此等異構體之百分比定量比例之伴隨定量。為了提高異構壬醇之揮發性且改良此等物質之氣相層析分離，其宜在氣相層析分析之前藉助於標準方法三甲基矽烷基化，例如經由與 N-甲基-N-三甲基矽烷基三氟乙醯胺反應。為了在氣相層析分析期間獲得個別組分之最大分離品質，較佳使用具有聚二甲基矽氧烷作為固定相之毛細管柱。此類型之毛細管柱可商購獲得，且熟習此項技術者僅需進行極少的常規實驗便可自多種不同市售產品選擇具有用於此分離任務之理想適合性的管柱。

【0158】 本發明之塑化劑組成物中使用之通式 (I) 及 (II) 之二異壬酯通常由具有 0.8 至 2，較佳 1.0 至 1.8，且尤其較佳 1.1 至 1.5 之異構指數之異壬醇（其可藉由上述方法製備）酯化。

【0159】 在下文僅藉助於實例陳述可用於製備根據本發明使用之通式 (I) 及 (II) 之化合物之異壬醇混合物的可能的組成，且此處應注意，異壬醇混合物內個別列出之異構體之比例可視起始物質（例如萃餘物 II，其中之丁烯組成可隨製備方法變化）之組成及所使用之製備條件之變化（例如所利用之催化劑之壽命及必須根據其適當調整之溫度及壓力條件）而變化。

【0160】 舉例而言，經由鈷催化之氫甲醯化及後續異辛烯混合物（使用萃餘物 II 作為原料藉助於根據 WO 9514647 之催化劑及方法製備）之氫化

而產生之異壬醇混合物可具有以下組成：

- 1.73 重量%至 3.73 重量%，較佳 1.93 重量%至 3.53 重量%，尤其較佳 2.23 重量%至 3.23 重量%之 3-乙基-6-甲基-己醇；
- 0.38 重量%至 1.38 重量%，較佳 0.48 重量%至 1.28 重量%，尤其較佳 0.58 重量%至 1.18 重量%之 2,6-二甲基庚醇；
- 2.78 重量%至 4.78 重量%，較佳 2.98 重量%至 4.58 重量%，尤其較佳 3.28 重量%至 4.28 重量%之 3,5-二甲基庚醇；
- 6.30 重量%至 16.30 重量%，較佳 7.30 重量%至 15.30 重量%，尤其較佳 8.30 重量%至 14.30 重量%之 3,6-二甲基庚醇；
- 5.74 重量%至 11.74 重量%，較佳 6.24 重量%至 11.24 重量%，尤其較佳 6.74 重量%至 10.74 重量%之 4,6-二甲基庚醇；
- 1.64 重量%至 3.64 重量%，較佳 1.84 重量%至 3.44 重量%，尤其較佳 2.14 重量%至 3.14 重量%之 3,4,5-三甲基己醇；
- 1.47 重量%至 5.47 重量%，較佳 1.97 重量%至 4.97 重量%，尤其較佳 2.47 重量%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 重量%至 10.00 重量%，較佳 4.50 重量%至 9.50 重量%，尤其較佳 5.00 重量%至 9.00 重量%之 3,4-二甲基庚醇；
- 0.99 重量%至 2.99 重量%，較佳 1.19 重量%至 2.79 重量%，尤其較佳 1.49 重量%至 2.49 重量%之 4-乙基-5-甲基己醇及 3-乙基庚醇；
- 2.45 重量%至 8.45 重量%，較佳 2.95 重量%至 7.95 重量%，尤其較佳 3.45 重量%至 7.45 重量%之 4,5-二甲基庚醇及 3-甲基辛醇；

- 1.21 重量%至 5.21 重量%，較佳 1.71 重量%至 4.71 重量%，尤其較佳 2.21 重量%至 4.21 重量%之 4,5-二甲基庚醇；
- 1.55 重量%至 5.55 重量%，較佳 2.05 重量%至 5.05 重量%，尤其較佳 2.55 重量%至 4.55 重量%之 5,6-二甲基庚醇；
- 1.63 重量%至 3.63 重量%，較佳 1.83 重量%至 3.43 重量%，尤其較佳 2.13 重量%至 3.13 重量%之 4-甲基辛醇；
- 0.98 重量%至 2.98 重量%，較佳 1.18 重量%至 2.78 重量%，尤其較佳 1.48 重量%至 2.48 重量%之 5-甲基辛醇；
- 0.70 重量%至 2.70 重量%，較佳 0.90 重量%至 2.50 重量%，尤其較佳 1.20 重量%至 2.20 重量%之 3,6,6-三甲基己醇；
- 1.96 重量%至 3.96 重量%，較佳 2.16 重量%至 3.76 重量%，尤其較佳 2.46 重量%至 3.46 重量%之 7-甲基辛醇；
- 1.24 重量%至 3.24 重量%，較佳 1.44 重量%至 3.04 重量%，尤其較佳 1.74 重量%至 2.74 重量%之 6-甲基辛醇；
- 0.1 重量%至 3 重量%，較佳 0.2 重量%至 2 重量%，尤其較佳 0.3 重量%至 1 重量%之正壬醇；
- 25 重量%至 35 重量%，較佳 28 重量%至 33 重量%，尤其較佳 29 重量%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%。

【0161】 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®方法產生之異辛烯混合物）產

生之異壬醇混合物可在以下組成範圍內變化：

- 6.0 重量%至 16.0 重量%，較佳 7.0 重量%至 15.0 重量%，尤其較佳 8.0 重量%至 14.0 重量%之正壬醇；
- 12.8 重量%至 28.8 重量%，較佳 14.8 重量%至 26.8 重量%，尤其較佳 15.8 重量%至 25.8 重量%之 6-甲基辛醇；
- 12.5 重量%至 28.8 重量%，較佳 14.5 重量%至 26.5 重量%，尤其較佳 15.5 重量%至 25.5 重量%之 4-甲基辛醇；
- 3.3 重量%至 7.3 重量%，較佳 3.8 重量%至 6.8 重量%，尤其較佳 4.3 重量%至 6.3 重量%之 2-甲基辛醇；
- 5.7 重量%至 11.7 重量%，較佳 6.3 重量%至 11.3 重量%，尤其較佳 6.7 重量%至 10.7 重量%之 3-乙基庚醇；
- 1.9 重量%至 3.9 重量%，較佳 2.1 重量%至 3.7 重量%，尤其較佳 2.4 重量%至 3.4 重量%之 2-乙基庚醇；
- 1.7 重量%至 3.7 重量%，較佳 1.9 重量%至 3.5 重量%，尤其較佳 2.2 重量%至 3.2 重量%之 2-丙基己醇；
- 3.2 重量%至 9.2 重量%，較佳 3.7 重量%至 8.7 重量%，尤其較佳 4.2 重量%至 8.2 重量%之 3,5-二甲基庚醇；
- 6.0 重量%至 16.0 重量%，較佳 7.0 重量%至 15.0 重量%，尤其較佳 8.0 重量%至 14.0 重量%之 2,5-二甲基庚醇；
- 1.8 重量%至 3.8 重量%，較佳 2.0 重量%至 3.6 重量%，尤其較佳 2.3 重量%至 3.3 重量%之 2,3-二甲基庚醇；
- 0.6 重量%至 2.6 重量%，較佳 0.8 重量%至 2.4 重量%，尤其較佳 1.1

重量%至 2.1 重量%之 3-乙基-4-甲基己醇；

- 2.0 重量%至 4.0 重量%，較佳 2.2 重量%至 3.8 重量%，尤其較佳 2.5

重量%至 3.5 重量%之 2-乙基-4-甲基己醇；

- 0.5 重量%至 6.5 重量%，較佳 1.5 重量%至 6 重量%，尤其較佳 1.5

重量%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

【0162】 用於合成本發明之塑化劑組成物中所包含之通式(I)及(II)之二異癸基酯的異癸醇不為單式化合物，而實際上為不同分支鏈異構癸醇之錯合混合物。

【0163】 此等物質通常經由以下方式製備：鎳或布氏酸催化之丙烯之三聚，例如藉由上文所解釋之 PolyGas®或 EMOGAS®方法，隨後藉助於均相銻或鈷羰基催化劑，較佳藉助於鈷羰基催化劑將所得異壬烯異構體混合物氫甲醯化，且將所得異癸醛異構體混合物氫化，例如藉助於上文關於 C₇-C₉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程度。

【0164】 用於合成本發明之塑化劑組成物中所包含之通式(I)及(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-丙基庚醇之工業生產期間形成之類型之丙基庚醇異構體混合物且同樣通常稱為 2-丙基庚醇。

【0165】 純 2-丙基庚醇可經由正戊醛之醇醛縮合及所得 2-丙基庚醛

之後續氫化獲得，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，商業上可獲得的 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，2-丙基庚醇中此等物質之量僅為痕量（若其完全存在），且其實際上不影響測定由此等 2-丙基庚醇異構體混合物產生之化合物之塑化劑特性。

【0166】 可使用不同烴來源作為用於製備 2-丙基庚醇之起始物質，例如 1-丁烯、2-丁烯、萃餘物 I（烷烴/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 C₄ 餾份獲得且其除 1-丁烯及 2-丁烯以外亦包含大量異丁烯或萃餘物 II，該萃餘物 II 係自萃餘物 I 經由移除異丁烯獲得且因此除 1-丁烯及 2-丁烯以外僅包含少量異丁烯作為烯烴組分。當然，亦有可能使用萃餘物 I 及萃餘物 II 之混合物作為用於製備 2-丙基庚醇之原料。此等烯烴或烯烴混合物可用鈷或銻催化劑藉由本身習知之方法氫甲醯化，且此處 1-丁烯產生正戊醛與異戊醛之混合物，術語異戊醛表示化合物 2-甲基丁醛，其正/異比率可視所使用之催化劑及氫甲醯化條件而在相對較寬限度內變化。舉例而言，當使用經三苯膦改質之均相銻催化劑（Rh/TPP）時，通常自 1-丁烯以 10:1 至 20:1 之正/異比率形成正戊醛及異戊醛，而當使用經亞磷酸酯配位體改質之銻氫甲醯化催化劑時，例如根據 US-A 5288918 或 WO 05028407，或當使用經胺基磷酸酯配位體改質之銻氫甲醯化催化劑

時，例如根據 WO 0283695，幾乎只形成正戊醛。儘管 Rh/TPP 催化劑系統在氫甲醯化中僅極緩慢地轉化 2-丁烯，且因此可自氫甲醯化混合物回收大部分 2-丁烯，但 2-丁烯由所提及之經亞磷酸酯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不同速率氫甲醯化為 3-甲基丁醛，在一些催化劑的情況下，以較小程度氫甲醯化為特戊醛。

【0167】 必要時可在醇醛縮合之前完全或在一定程度上藉由蒸餾將根據所使用之起始材料及催化劑（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）獲得的 C_5 醛分離成個別組分，且因此此處同樣有可能影響及控制本發明方法中所使用之酯混合物之 C_{10} 醇組分之異構體組成。同樣，有可能在不預先分離個別異構體的情況下將氫甲醯化期間形成之 C_5 醛混合物引入醇醛縮合中。若正戊醛用於醇醛縮合，則其可藉助於鹼性催化劑，例如氫氧化鈉或氫氧化鉀之水溶液進行，例如藉由 EP-A 366089、US-A 4426524 或 US-A 5434313 中所描述之方法，2-丙基庚醛以唯一縮合物形式產生，而若使用異構 C_5 醛之混合物，則產物包含相同醛分子之均質醇醛縮合產物及不同戊醛異構體之交叉醇醛縮合產物之異構體混合物。當然，可經由個別異構體之靶向反應以使得主要或完全形成單一醇醛縮合異構體之方式控制醇醛縮合。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彼等催化劑）將相關醇醛縮合物氫化，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。

【0168】 如上文所提及，本發明之塑化劑組成物中所包含之通式 (I) 及 (II) 之化合物可經純 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 重量%至 98 重量%，且尤其較佳 80 重量%至 95 重量%，尤其 85 重量%至 95 重量%。

【0169】 2-丙基庚醇與丙基庚醇異構體之適合的混合物包含例如具有 60 重量%至 98 重量%之 2-丙基庚醇、1 重量%至 15 重量%之 2-丙基-4-甲基己醇及 0.01 重量%至 20 重量%之 2-丙基-5-甲基己醇及 0.01 重量%至 24 重量%之 2-異丙基庚醇之彼等混合物，其中個別成分之比例總和不超過 100 重量%。

【0170】 較佳地，個別成分之比例總共為 100 重量%。

【0171】 2-丙基庚醇與丙基庚醇異構體之其他適合的混合物包含例如具有 75 重量%至 95 重量%之 2-丙基庚醇、2 重量%至 15 重量%之 2-丙基-4-甲基己醇、1 重量%至 20 重量%之 2-丙基-5-甲基己醇、0.1 重量%至 4 重量%之 2-異丙基庚醇、0.1 重量%至 2 重量%之 2-異丙基-4-甲基己醇及 0.1 重量%至 2 重量%之 2-異丙基-5-甲基己醇之彼等混合物，其中個別成分之比例總和不超過 100 重量%。較佳地，個別成分之比例總共為 100 重量%。

【0172】 2-丙基庚醇與丙基庚醇異構體之較佳混合物包含具有 85 重量%至 95 重量%之 2-丙基庚醇、5 重量%至 12 重量%之 2-丙基-4-甲基己醇及 0.1 重量%至 2 重量%之 2-丙基-5-甲基己醇及 0.01 重量%至 1 重量%之 2-異丙基庚醇之彼等混合物，其中個別成分之比例總和不超過 100 重量%。較佳地，個別成分之比例總共為 100 重量%。

【0173】 當使用所提及之 2-丙基庚醇異構體混合物代替純 2-丙基庚醇以用於製備通式 (I) 及 (II) 之化合物時，烷基酯基團及個別地，烷基

醚基團之異構體組成在實際術語中對應於用於酯化之丙基庚醇異構體混合物之組成。

十一烷醇

【0174】 用於製備本發明之塑化劑組成物中所包含之通式(I)及(II)之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構成。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。

【0175】 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所得正十一醛之後續氫化獲得。起始烯烴 1-癸烯藉助於關於製備 1-辛烯之先前提及之 SHOP 方法產生。

【0176】 對於分支鏈異十一烷醇之製備，可使 SHOP 方法中所獲得之 1-癸烯經受骨架異構化，例如藉助於酸性沸石分子篩，如 WO 9823566 中所描述，在此情況下形成異構癸烯之混合物，其銻或較佳鈷催化之氫甲醯化與所得異十一醛混合物之後續氫化產生分支鏈異十一烷醇。此分支鏈異十一烷醇用於製備本發明中所使用之通式(I)及(II)之化合物。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 C₇-C₁₀ 醇之合成所描述實現。類似考量適用於正十一醛或異十一醛混合物之氫化，分別得到正十一烷醇及異十一烷醇。

【0177】 在氫化產物之蒸餾純化之後，所得 C₇-C₁₁ 烷醇或其混合物可如上文所描述用於製備本發明中所使用之化合物(I)或通式(II)之二酯化合物。

十二烷醇

【0178】 實質上直鏈十二烷醇可有利地藉助於 Alfol®方法或 Epal®方法獲得。此等方法包括直鏈三烷基鋁化合物之氧化及水解，該等直鏈三烷基鋁化合物係以三乙基鋁為起始物質，藉由使用齊格勒-納塔催化劑（Ziegler-Natta catalyst）藉助於複數個乙基化反應逐步構築。所需正十二烷醇可由所得不同鏈長之實質上直鏈烷醇之混合物在 C₁₂ 烷醇部分之蒸餾排出之後獲得。

【0179】 或者，正十二烷醇亦可經由天然脂肪酸甲酯（例如來自椰子油）之氫化產生。

【0180】 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（如例如 WO 0063151 中所描述）與異十一烯混合物之後續氫甲醯化及氫化（如例如 DE-A 4339713 中所描述）之已知方法獲得。在氫化產物之蒸餾純化之後，所得異十二烷醇或其混合物可如上文所描述用於製備本發明中所使用之化合物（I）或通式（II）之二酯化合物。

模製組成物應用

【0181】 本發明之模製組成物較佳用於生產模製品及箔片。其中有尤其電氣裝置（例如廚房器具）之外殼及電腦外殼；工具；設備；管道；纜線；軟管，例如塑膠軟管、水軟管及灌溉軟管、工業橡膠軟管或化學軟管；電線護套；窗型材；傳送機型材，諸如帶傳送機型材；運載工具構造組件，例如車身組件、發動機振動阻尼器；輪胎；傢俱，例如椅子、桌子或架子；襯墊發泡體及床墊發泡體；防水布，例如卡車防水布或帳篷布；屋頂板；墊片；複合箔片，諸如用於層壓安全玻璃，尤其運載工具窗及/或窗戶窗格之箔片；自黏箔片；層壓箔片；記錄盤；合成皮革；封裝容器；膠帶箔片

或塗層。

【0182】 本發明之模製組成物亦適用於生產直接與人或食品接觸之模製品及箔片。其主要為醫療產品、衛生產品、食品或飲品封裝、室內領域產品、玩具及兒童保育物品、運動及休閒產品、服裝或紡織物纖維及其類似物。

【0183】 可由本發明之模製組成物產生之醫療產品為例如用於腸內營養及血液透析之管道、呼吸管、輸液管、輸液袋、血液袋、導管、氣管、即拋式注射器、手套或口罩。

【0184】 可由本發明之模製組成物產生之用於食品或飲品之封裝為例如保鮮箔、食品或飲品軟管、飲水管、用於儲存或冷凍食品或飲品之容器、蓋板密封條、密封蓋、用於酒類之冠形瓶塞或合成瓶塞。

【0185】 可由本發明之模製組成物產生之用於室內領域之產品為例如地面覆蓋物（其可具有均質結構或可由複數個層（例如至少一個發泡層）構成，實例為地板覆蓋物、運動地板或豪華乙烯瓷磚（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運載工具中之包層或控制台覆蓋物。

【0186】 可由本發明之模製組成物產生之玩具及兒童保育物品為例如玩偶、可充氣玩具（諸如球）、玩具人、玩具動物、教育解剖模型、建模黏土、游泳助件、嬰兒車覆蓋物、嬰兒更換襯墊、暖床器、磨牙環或瓶子。

【0187】 可由本發明之模製組成物產生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。

【0188】 可由本發明之模製組成物產生之服裝為例如（塗佈）紡織物，諸如乳膠衣物、保護性衣物；或雨具，諸如雨衣或橡膠靴。

非 PVC 應用

【0189】 本發明亦包括本發明之塑化劑組成物作為選自以下之助劑及/或在其中之用途：壓延助劑；流變助劑；界面活性劑組成物，諸如助流劑及成膜劑、去泡劑、消泡劑、濕潤劑、聚結劑及乳化劑；潤滑劑，諸如潤滑油、潤滑脂及潤滑膏；用於化學反應之淬滅劑；鈍感劑；醫藥產品；黏著劑或密封劑中之塑化劑；抗衝擊改質劑，及標準化添加劑。

【0190】 下文所描述之實施例及圖式提供本發明之進一步解釋。此等實施例及圖式不應理解為限制本發明。

【0191】 下文之實施例及圖式使用以下縮寫：

phr 表示每 100 重量份聚合物之重量份。

實施例

用於實施例中之成分如下：

成分	製造商
懸浮液 PVC，商標名 Solvin® 271 SP	SolVin SA, Brussels, Belgium
基於己二酸、1,2-丙二醇及正辛醇之聚酯塑化劑，商標名 Palamoll® 638（縮寫：638）	BASF SE, Ludwigshafen, Germany
己二酸二(2-乙基己基)酯，商標名 Plastomoll® DOA（縮寫：DOA）	BASF SE, Ludwigshafen, Germany
己二酸二(異壬基)酯，商標名 Plastomoll® DNA（縮寫：DNA）	BASF SE, Ludwigshafen, Germany
Ba-Zn 穩定劑，商標名 Reagens® SLX/781	Reagens S.p.A., Bologna, Italy

I) 製備實施例

I.a) 製備聚合塑化劑 Palamoll® 638（基於己二酸、1,2-丙二醇及正辛醇之聚合物塑化劑）

【0192】 將 6500 kg 己二酸（市售產品，例如可獲自廠商 BASF SE, Ludwigshafen）、3207 kg 1,2-丙二醇（市售產品，例如可獲自廠商 BASF SE, Ludwigshafen）、1170 kg 正辛醇（市售產品，例如可獲自廠商 Sasol, Johannesburg, South-Africa）以及 0.5 kg 鈦酸異丙基正丁酯（市售產品，例如可獲自廠商 DuPont, Wilmington, US）放置於 15 m³ 反應器容器中，加熱至 130 °C，且藉由攪拌使其均質化。隨後將反應混合物加熱至 175°C 且在標準壓力下攪拌 4 小時。在除去水之情況下之酯化開始於約 150°C 之溫度。經由蒸餾自反應混合物分離反應期間形成之水。使蒸餾水移除期間蒸餾出之 1,2-丙二醇及正辛醇與水分離且循環回反應容器中。

【0193】 然後，將反應混合物加熱至 230°C，施加 200 毫巴之壓力，且藉由將氮流（2 m³/h）傳送經由反應混合物來移除殘餘水。在此等反應條件下總共 22 小時之攪拌之後，反應混合物之酸值下降至 < 15 mg KOH/g 之值。隨後在 230°C 及 100 毫巴下攪拌反應混合物，同時將氮流之流速增加至

30 m³/h，且將其傳送通過反應混合物以便移除殘餘水及過量正辛醇。在此等反應條件下攪拌 10 小時之後，反應混合物之酸值下降至 < 1 mg KOH/g 之值。此後，在 120°C 下過濾反應產物以尤其移除不溶性催化劑副產物。

【0194】 以此方式產生之聚合塑化劑含有 49 mol-% 己二酸單元、42 mol-% 1,2-丙二醇單元及 9 mol-% 正辛醇單元。聚合塑化劑具有 20°C 下 1.12 g/cm³ 之密度、20°C 下 9000 mPa*s 之動態黏度及 1.467 之折射率 n_{D20}。

I.b) 製備塑化劑 Plastomoll® DOA (二-(2-乙基己基)-己二酸酯)

【0195】 在 2 l 高壓釜中，在 500 rpm 之攪拌速度及 230°C 之反應溫度下，經由 782 g 2-乙基己醇（市售產品，例如可獲自廠商 Oxea, Oberhausen）（基於己二酸之量過量 20%）與 365 g 己二酸（市售產品，例如可獲自廠商 BASF SE, Ludwigshafen）及作為催化劑之 0.42 g 鈦酸異丙基正丁酯（市售產品，例如可獲自廠商 DuPont, Wilmington, US）之酯化進行塑化劑之合成。將穩定氮流（10 l/h）傳送通過反應混合物以便連續地移除酯化反應期間形成的水。反應時間為 180 分鐘。此後，在 50 毫巴之壓力下蒸餾出過量 2-乙基己醇。在 80°C 下，藉由攪拌 10 分鐘來用 150 mL 0.5 wt% NaOH 溶液中和 1000 g 未經處理之二-(2-乙基己基)-己二酸酯。形成兩相混合物，其包含上部有機相及下部水相（包含水解催化劑之廢液）。丟棄水相且用 200 ml 水洗滌有機相兩次。為了進一步純化，在 180°C 及 50 毫巴之壓力下用水蒸汽處理經中和及洗滌之二-(2-乙基己基)-己二酸酯 2 小時。隨後在 150°C 及 50 毫巴之壓力下使用氮流（2 l/h）乾燥經純化之二-(2-乙基己基)-己二酸酯 30 分鐘，使其與活性木炭混合，攪拌 5 分鐘，且經裝備有過濾助件 Supra-Theorit 5 之過濾網過濾（在 80°C 之溫度下）。

【0196】 由此獲得之二-(2-乙基己基)-己二酸酯具有 20°C 下 0.925 g/cm³ 之密度、20°C 下 14.0 mPa*s 之動態黏度、1.4470 之折射率 n_{D20}、0.04 mg KOH/g 之酸值、0.03% 之水含量及 99.93% 之純度（經由 GC 量測）。

I.c) 製備塑化劑 Plastomoll® DNA（己二酸二異壬酯）

步驟 1（丁烯之二聚）：

【0197】 丁烯之二聚在 30 巴下在由兩個反應器腔室（長度：在各情況下為 4 m，直徑：在各情況下為 80 cm）組成之絕熱反應器中伴隨中間冷卻連續地進行。用作二聚方法之起始物質之萃餘物 II 具有以下組成：

異丁烷：2 Gew. %

正丁烷：10 Gew. %

異丁烯：2 Gew. %

1-丁烯：32 Gew. %

反-2-丁烯：37 Gew. %

順-2-丁烯：17 Gew. %

【0198】 由 50 wt% NiO、12.5 wt% TiO₂、33.5 wt% SiO₂ 及 4 wt% Al₂O₃ 組成之呈 5x5 mm 錠劑形式之材料（根據 DE 4339713 製備）用作催化劑。使用 0.375 kg 萃餘物 II/1 Katalysator^h 之通量、3 之未轉化之 C₄ 碳水化合物至新鮮萃餘物 II 之反饋比率、第一反應器腔室處 38°C 之進入溫度及第二反應器腔室處 60°C 之進入溫度來進行二聚。基於萃餘物 II 中所存在之丁烯，轉化率為 83.1%；針對所需辛烯之選擇率為 83.3%。藉由反應器排出物之分餾來將辛烷部分與未轉化之萃餘物 II 及高沸點物質分離。

步驟 2（氫甲醯化及後續氫化）：

【0199】 在高壓釜中，在 280 巴之合成氣體壓力及 185°C 之溫度下，在 0.13 wt% 催化劑八羰基二鈷 ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) 及 75 g 水存在下，750 g 步驟 1 中所獲得之辛烷混合物與合成氣體（以 60:40 之混合比率包含 H_2 及 CO ）不連續反應 5 小時。藉由將新鮮合成氣體按壓至高壓釜中來再補給在反應期間消耗的合成氣體（可經由高壓釜中之壓力衰退偵測）。在壓力釋放之後，藉由添加 10 wt% 乙酸且藉由將空氣傳送通過反應混合物來以氧化方式自所得反應混合物中移除鈷催化劑，且在 125°C 及 280 巴之氫壓下在阮尼鎳（Raney-nickel）存在下使所得有機產物相氫化 10 小時。隨後使由此獲得之產物混合物經受分餾以便自 C_8 石蠟及高沸點物質中分離所需異壬醇部分。

步驟 3（酯化）：

【0200】 在合成方法之第三步驟中，在 2 l 高壓釜中，在 500 rpm 之攪拌速度及 230°C 之反應溫度下，用 365.25 g 己二酸（市售產品，例如可獲自廠商 BASF SE, Ludwigshafen）及作為催化劑之 0.42 g 鈦酸異丙基丁酯（市售產品，例如可獲自廠商 DuPont, Wilmington, US）轉化 865.74 g 步驟 2 中所獲得之異壬醇部分（基於己二酸之量過量 20 莫耳%）。將穩定氮流（10 l/h）傳送通過反應混合物以便連續地移除酯化反應期間形成的水。反應時間為 180 分鐘。此後，在 50 毫巴之壓力下蒸餾出過量異壬醇。在 80°C 下，藉由攪拌 10 分鐘來用 150 mL 0.5 wt% NaOH 溶液中和 1000 g 未經處理之己二酸二異壬酯。形成兩相混合物，其包含上部有機相及下部水相（包含水解催化劑之廢液）。丟棄水相且用 200 ml 水洗滌有機相兩次。為了進一步純化，在 180°C 及 50 毫巴之壓力下用水蒸汽處理經中和及洗滌之己二酸二異壬酯 2 小時。此後，在 150°C 及 50 毫巴之壓力下使用氮流（2 l/h）乾燥經純化之己

二酸二異壬酯 30 分鐘，隨後使其與活性木炭混合，攪拌 5 分鐘，且經裝備有過濾助件 Supra-Theorit 5 之吸濾網過濾（在 80°C 之溫度下）。

【0201】 由此獲得之己二酸二異壬酯具有 20°C 下 0.920 g/cm³ 之密度、20°C 下 19.2 mPa*s 之動態黏度、1.4500 之折射率 nD20、0.03 mg KOH/g 之酸值、0.02% 之水含量及 99.86% 之純度（經由 GC 量測）。

II) 使用本發明塑化劑組成物及使用市售塑化劑產生之可撓性 PVC 箔片調配物之製備及測試：

調配物：

成分	比例[phr]
PVC（均聚懸浮液 PVC，商標名 Solvin® 271 SP）	100
本發明塑化劑組成物	100
Ba-Zn 穩定劑，商標名 Reagens® SLX/781	2

實施例	塑化劑組成物		
	Palamoll® 638 量[%]	Plastomoll® DOA 量[%]	Plastomoll® DNA 量[%]
1	80	20	0
2	60	40	0
3	50	50	0
4	80	0	20
5	60	0	40
6	50	0	50
C1	100	0	0
C2	0	100	0
C3	0	0	100

II.a) 製備可撓性 PVC 箔片

【0202】 在室溫下使用手動混合器混合 150 g PVC（均聚懸浮液 PVC，商標名 Solvin® 271 SP）、150 g 塑化劑組成物及 2 g Ba/Zn 穩定劑（商標名 Reagens® SLX/781）。隨後將混合物塑化於油加熱之實驗室混合輥床（Collin，自動輥床類型 150，直徑：252 mm，寬度：450 mm"）上且處理成

研磨板。兩個輥之溫度在各情況下均為 180°C；旋轉速度為 15 轉/分鐘（前輥）及 12 轉/分鐘（後輥）；轉動時間為 5 分鐘。此得到厚度為 0.53 mm 之研磨板。在冷卻之後，在 190°C 之溫度下在 150 巴之壓力下歷經 180 秒在來自 Collin 之類型「實驗室板壓力機 400 P」之壓力機中按壓研磨板，得到厚度為 0.50 mm 之可撓性 PVC 箔片。

II.b) 測試可撓性 PVC 箔片中之塑化劑之相容性

研究目的

【0203】 該測試用於對可撓性 PVC 調配物中之塑化劑之相容性進行定量。其在高溫（70°C）及 100%相對濕度下進行。針對儲存時間評估所獲得之資料。

測試樣本：

【0204】 使用尺寸為 75×110×0.5 mm 之測試樣本（箔片）進行該測試。箔片於較寬側面上穿孔、雕刻（焊鐵）且稱重。

測試設備：

【0205】 70°C 下之 Heraeus 乾燥箱、分析天平、乾燥箱內具有用於室內量測之感測器之 Testotherm 溫度計。

程序：

【0206】 乾燥箱內部之溫度設定為所需的 70°C。使所製備之稱取箔片懸浮於線架上且插入填充有約 5 cm 水之玻璃槽（充分去礦物質水）中。應注意，確保箔片不彼此接觸。箔片之較低邊緣不應懸掛至水中。玻璃槽用聚乙烯箔片密封以使得水蒸汽不可滲透，從而使得隨後玻璃槽中產生之水蒸汽不能逸出。每日監測玻璃水池中之水含量，且替換所損失的任何水。

儲存時間

【0207】 在第 7 天、第 14 天及第 28 天之後，自玻璃槽中取出兩個箔片且在空氣中以自由懸浮形式調節一小時。隨後使用甲醇清潔箔片表面。隨後在具有強制對流之乾燥箱中，箔片在 70°C 下以自由懸浮形式乾燥 16 小時。在自乾燥箱中移出之後，箔片以自由懸浮形式調節一小時且隨後稱重。在各情況下報告之數據為箔片之重量損失之算術平均值。

結果

【0208】 圖 1 及圖 2 展示使用本發明塑化劑組成物（實施例 1 至 6）以及使用純聚合物或單體塑化劑（比較實施例 1 至 3）所產生之 PVC 箔片之相容性測試的結果。所展示之參數為隨測試持續時間（儲存時間）[天] 變化之乾燥重量之損失[百分比]。

【0209】 如圖 1 中極清楚可見，純聚合物塑化劑 Palamoll® 638 與 PVC 具有極其不佳的相容性。28 天後相容性測試中之重量損失幾乎為 18%。對於給定 100 phr 之總塑化劑含量，添加剛好 20 phr 之 Plastomoll® DOA 導致塑化劑之重量損失顯著減少了幾乎一半，於是相容性顯著改良。經由進一步提高 Plastomoll® DOA 之添加量，對於相同總塑化劑含量，重量損失可幾乎降低至純 Plastomoll® DOA 之較低重量損失水準。

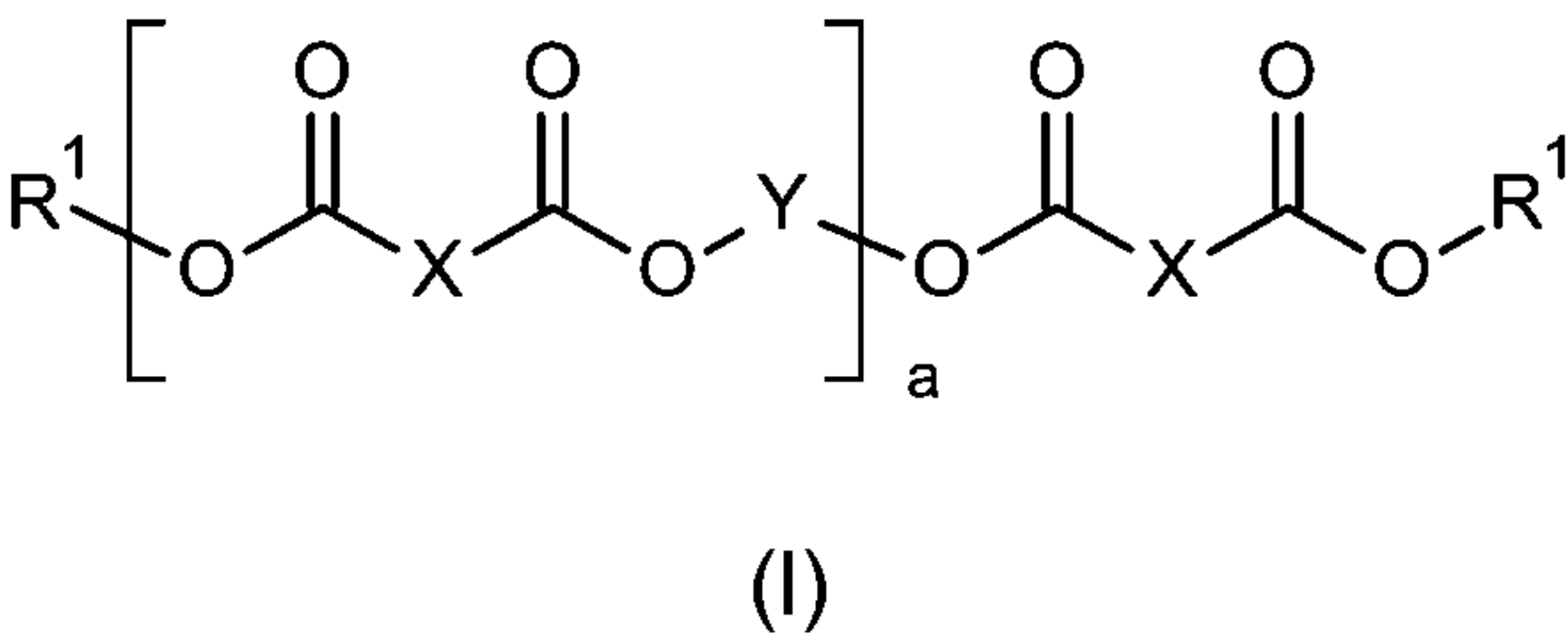
【0210】 如圖 2 中極清楚可見，對於 100 phr 之相同總塑化劑含量，添加剛好 20 phr 之 Plastomoll® DNA 亦導致塑化劑之重量損失顯著減少了幾乎一半，於是相容性顯著改良。此處同樣，經由進一步提高 Plastomoll® DNA 之添加量，在相同總塑化劑含量之情況下，重量損失可幾乎降低至純 Plastomoll® DNA 之較低重量損失水準。

- **【符號說明】**
無

申請專利範圍

1. 一種塑化劑組成物，其包含：

a) 一或多種通式 (I) 之化合物，



其中，

X 彼此獨立地為未分支鏈或分支鏈 C₂-C₈ 伸烷基或包含至少一個雙鍵之未分支鏈或分支鏈 C₂-C₈ 伸烯基，

Y 為未分支鏈或分支鏈 C₂-C₁₂ 伸烷基或包含至少一個雙鍵之未分支鏈或分支鏈 C₂-C₁₂ 伸烯基，

a 為 1 至 100 之整數，

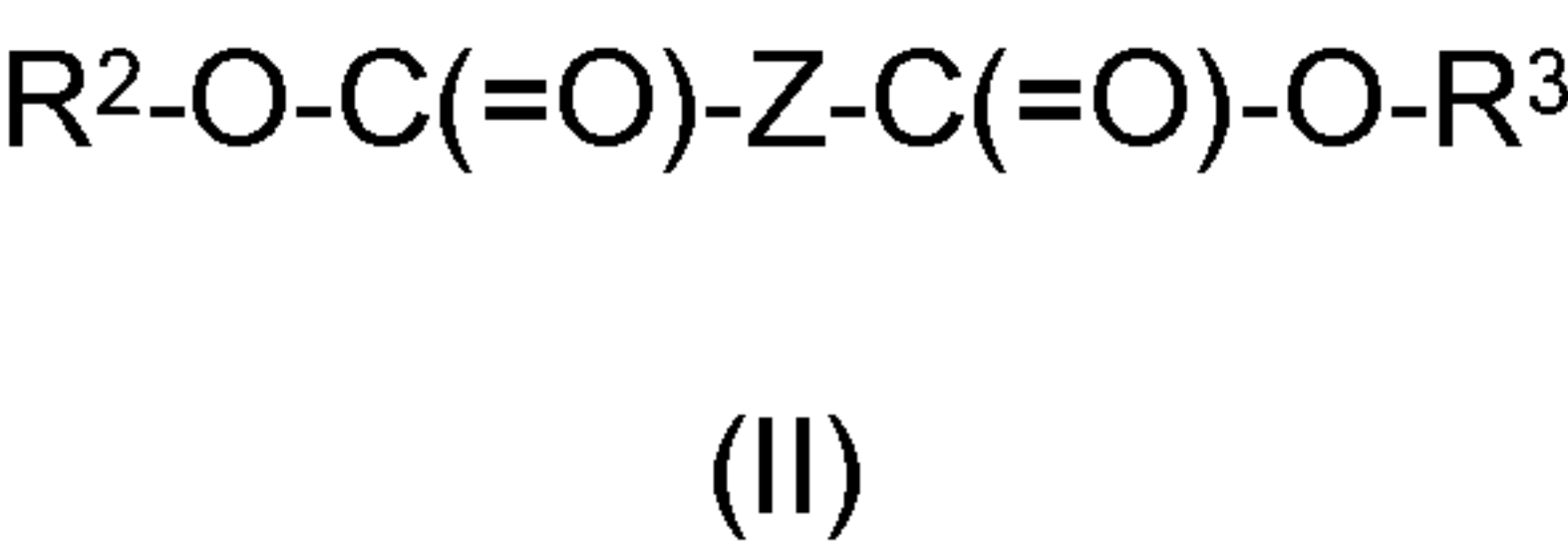
且，

R¹ 彼此獨立地選自未分支鏈或分支鏈 C₄-C₁₂ 烷基基團，

其中該等化合物 (I) 中所存在之基團 X 可相同或不同，且其中在該等化合物 (I) 包含超過一個基團 Y 之情況下，此等基團相同；

及

b) 一或多種通式 (II) 之化合物，



其中，

Z 為未分支鏈或分支鏈 C₂-C₈ 伸烷基或包含至少一個雙鍵之未分支鏈

或分支鏈 C_2-C_8 伸烯基，

且，

R^2 及 R^3 彼此獨立地選自未分支鏈及分支鏈 C_4-C_{12} 烷基基團，

其中該塑化劑組成物中該通式 (I) 之化合物之量為 10 wt% 至 90 wt%，

且

其中該塑化劑組成物中該通式 (II) 之化合物之量為 10 wt% 至 90 wt%。

2. 如申請專利範圍第 1 項之塑化劑組成物，其中該等化合物 (I) 之重量平均莫耳質量在 500 至 15000 範圍內。
3. 如申請專利範圍第 1 項及第 2 項中任一項之塑化劑組成物，其中在該等通式 (I) 之化合物中，X 彼此獨立地為分支鏈或未分支鏈 C_2-C_6 伸烷基，且 Y 為分支鏈或未分支鏈 C_2-C_5 伸烷基。
4. 如申請專利範圍第 1 項及第 2 項中任一項之塑化劑組成物，其中該等化合物 (I) 中所存在之基團 X 相同，且該等化合物 (I) 包含超過一個基團 Y，其為相同。
5. 如申請專利範圍第 1 項及第 2 項中任一項之塑化劑組成物，其中該等通式 (I) 之化合物中之 R^1 彼此獨立地為正辛基、異辛基、2-乙基己基、正壬基、異壬基、2-丙基己基、正癸基、異癸基或 2-丙基庚基。
6. 如申請專利範圍第 1 項及第 2 項中任一項之塑化劑組成物，其中該等通式 (I) 之化合物中之兩個基團 R^1 均為正辛基、均為異壬基或均為 2-丙基庚基。
7. 如申請專利範圍第 1 項及第 2 項中任一項之塑化劑組成物，其中該等通式 (II) 之化合物中之 Z 為未分支鏈 C_2-C_5 伸烷基。

8. 如申請專利範圍第 1 項及第 2 項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^2 及 R^3 均為 2-乙基己基、均為異壬基或均為 2-丙基庚基。
9. 如申請專利範圍第 1 項及第 2 項中任一項之塑化劑組成物，其中該塑化劑組成物視情況可包含與該等化合物 (I) 及 (II) 不同的其他塑化劑，且其選自：鄰苯二甲酸烷基芳烷基酯、1,2-環己烷二羧酸酯、1,3-環己烷二羧酸酯、1,4-環己烷二羧酸酯、偏苯三甲酸三烷基酯、苯甲酸烷基酯、二醇之二苯甲酸酯、羥基苯甲酸酯、飽和單羧酸酯、不飽和單羧酸酯、除化合物 (II) 外之飽和二羧酸酯、除化合物 (II) 外之不飽和二羧酸酯、芳族磺酸之醯胺及酯、烷基磺酸酯、丙三醇酯、異山梨糖醇酯、磷酸酯、檸檬酸三酯、烷基吡咯啉酮衍生物、2,5-呋喃二羧酸酯、2,5-四氫呋喃二羧酸酯、環氧化植物油及環氧化脂肪酸之單烷基酯及除化合物 (I) 外之脂族及/或芳族聚羧酸與至少二元醇之聚酯。
10. 如申請專利範圍第 1 項及第 2 項中任一項之塑化劑組成物，其中該通式 (II) 之化合物與該通式 (I) 之化合物之間的重量比在 1:20 至 2:1 範圍內。
11. 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 10 項中任一項之塑化劑組成物。
12. 如申請專利範圍第 11 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：
均聚物或共聚物，其包含至少一種共聚合單體，該單體選自 C_2 - C_{10} 單烯烴、1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯、乙烯醇及其 C_2 - C_{10} 烷基酯、氯乙烯、

偏氯乙烯、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、C₁-C₁₀ 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 α, β -烯系不飽和單羧酸及二羧酸，

乙烯基縮醛之均聚物及共聚物，

聚乙烯酯，

聚碳酸酯，

聚酯，

聚醚，

聚醚酮，

熱塑性聚胺甲酸酯，

聚硫化物，

聚砜，

聚醚砜，

纖維素烷基酯，

及其混合物。

13. 如申請專利範圍第 12 項之模製組成物，其中該熱塑性聚合物選自聚氯乙烯 (PVC)、聚乙烯醇縮丁醛 (PVB)、乙酸乙烯酯之均聚物及共聚物、苯乙烯之均聚物及共聚物、聚丙烯酸酯、熱塑性聚胺甲酸酯 (TPU) 或聚硫化物。
14. 如申請專利範圍第 12 項及第 13 項中任一項之模製組成物，其中該熱塑性聚合物為聚氯乙烯 (PVC)。
15. 如申請專利範圍第 14 項之模製組成物，其中該模製組成物中該塑化劑

組成物之量為 5.0 phr 至 300 phr。

16. 如申請專利範圍第 12 項及第 13 項中任一項之模製組成物，其包含至少一種除聚氯乙烯外之熱塑性聚合物，其中該模製組成物中該塑化劑組成物之量為 0.5 phr 至 300 phr。
17. 如申請專利範圍第 11 項之模製組成物，其中該聚合物為彈性體。
18. 如申請專利範圍第 17 項之模製組成物，其中該彈性體選自天然橡膠、合成橡膠及其混合物。
19. 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量為 1.0 phr 至 60 phr。
20. 一種如申請專利範圍第 1 項至第 10 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。
21. 一種如申請專利範圍第 11 項至第 19 項中任一項之模製組成物之用途，其用於生產模製品及箔片。
22. 如申請專利範圍第 21 項之用途，其中該模製品及箔片呈電氣裝置之外殼、電腦外殼、工具、管道、纜線、軟管、電線護套、窗型材、傳送機型材、運載工具構造組件、輪胎、傢俱、襯墊發泡體及床墊發泡體、防水布、屋頂板、墊片、複合箔片、自黏箔片、層壓箔片、記錄盤、合成皮革、封裝容器、膠帶箔片或塗層。
23. 一種如申請專利範圍第 11 項至第 19 項中任一項之模製組成物之用途，其用於生產模製品及箔片，該等模製品及箔片直接與人或食品接觸。
24. 如申請專利範圍第 23 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、食品或飲品封裝、室內領域產品、

玩具及兒童保育物品、運動及休閒產品、服裝或紡織物纖維。

圖式

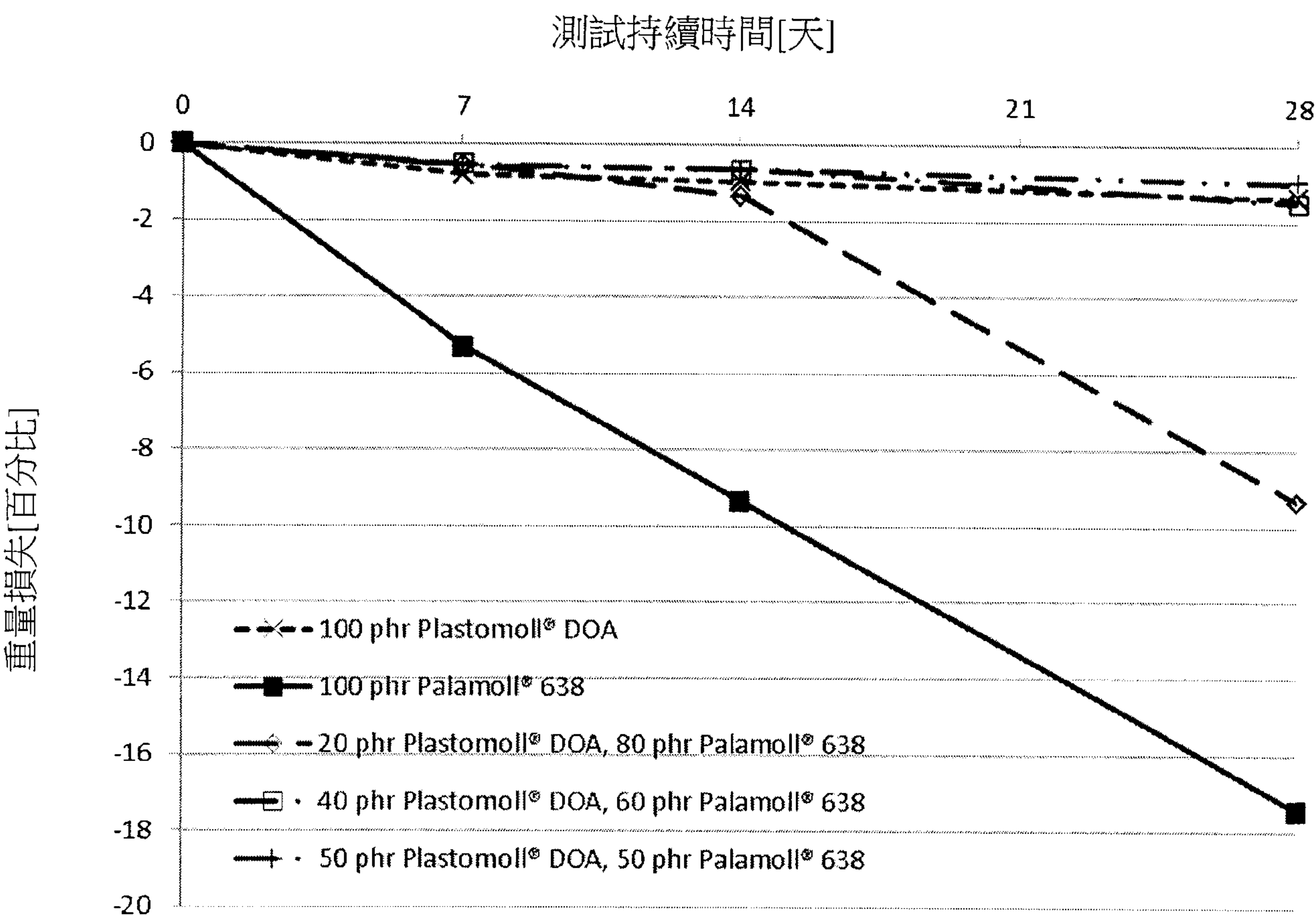


圖 1

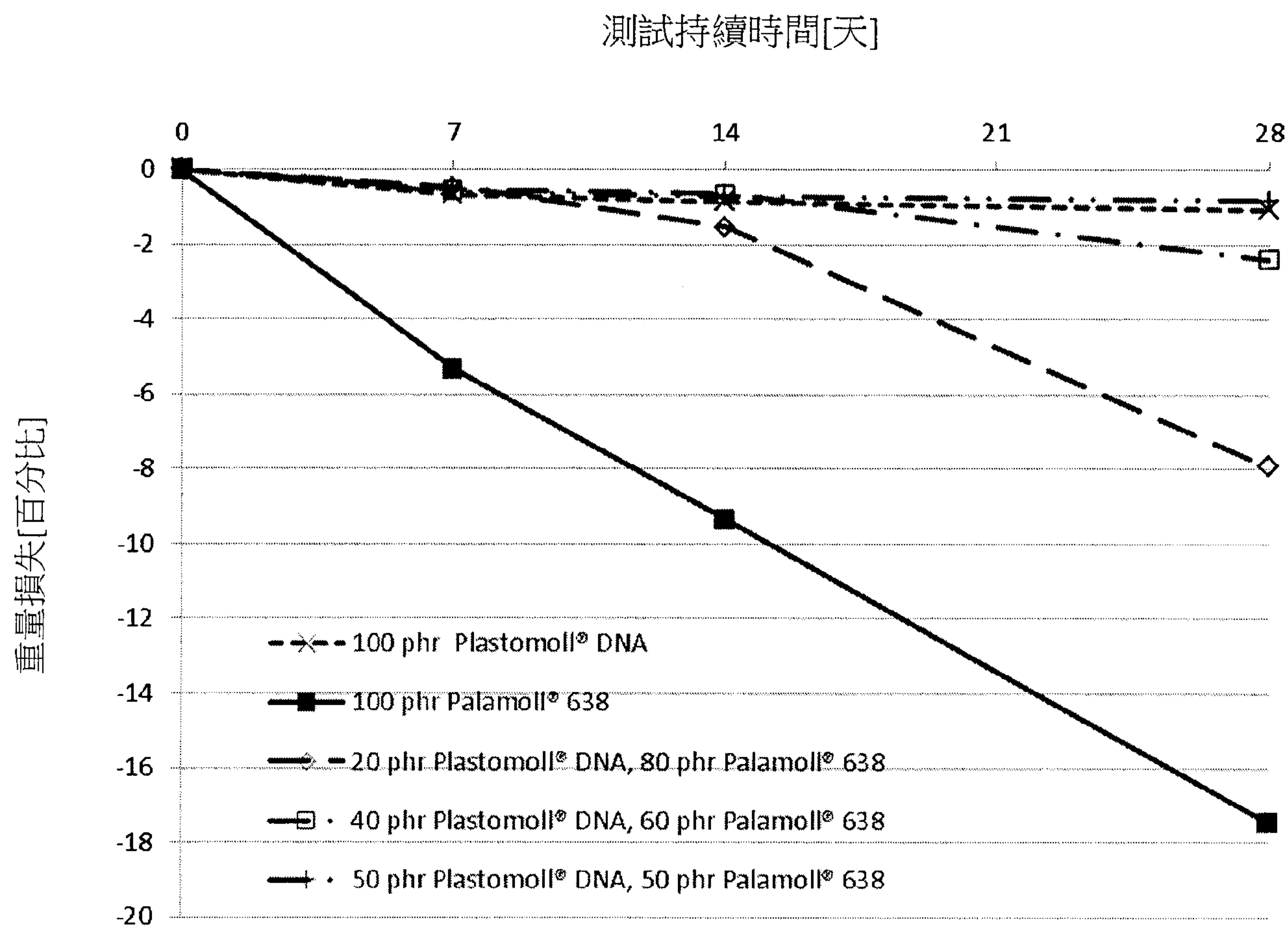


圖 2