



(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 201605945 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：104121822

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 06 日

(51)Int. Cl.：

C08K5/11 (2006.01)

C08K5/12 (2006.01)

C08L27/06 (2006.01)

(30)優先權：2014/07/08

歐洲專利局

14176144.5

(71)申請人：巴斯夫歐洲公司 (德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：馬提亞斯 懷浮爾 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：15 項 圖式數：7 共 72 頁

(54)名稱

包含二羧酸的酯及 1，2-環己烷二羧酸的酯之模製化合物

MOLDING COMPOUNDS CONTAINING ESTERS OF DICARBOXYLIC ACIDS AND ESTERS OF
1,2-CYCLOHEXANEDICARBOXYLIC ACID

(57)摘要

本發明係關於含有至少一種聚合物及一種塑化劑組成物之模製化合物，該塑化劑組成物含有脂族二羧酸的至少一種酯及 1,2-環己烷二羧酸的至少一種酯；及此等塑化劑組成物及模製化合物之用途。

The present invention relates to molding compounds containing at least one polymer and a plasticizer composition which contains at least one ester of an aliphatic dicarboxylic acid and at least one ester of 1,2-cyclohexanedicarboxylic acid, and use of these plasticizer compositions and molding compounds.

指定代表圖：

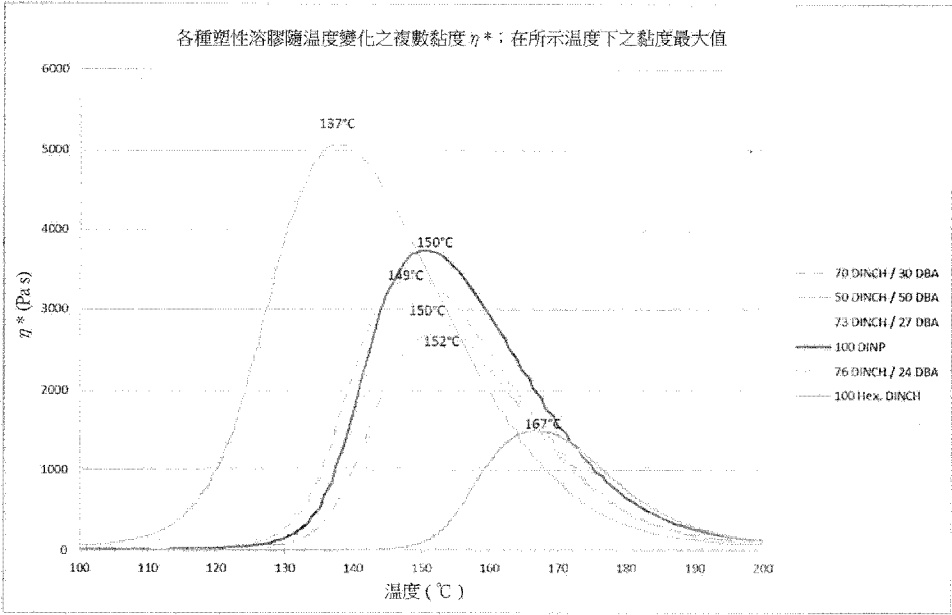
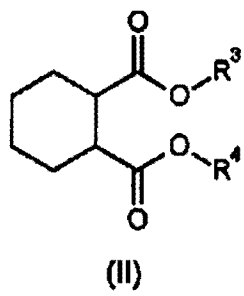
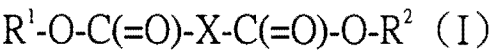


圖1

特徵化學式：



發明摘要

※ 申請案號：104121822

※ 申請日：104. 7. 6

※IPC 分類：
C08K5/11(2006.01)
C08K5/12(2006.01)
C08L27/06(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

包含二羧酸的酯及 1,2-環己烷二羧酸的酯之模製化合物

MOLDING COMPOUNDS CONTAINING ESTERS OF DICARBOXYLIC
ACIDS AND ESTERS OF 1,2-CYCLOHEXANEDICARBOXYLIC ACID

【中文】

本發明係關於含有至少一種聚合物及一種塑化劑組成物之模製化合物，該塑化劑組成物含有脂族二羧酸的至少一種酯及 1,2-環己烷二羧酸的至少一種酯；及此等塑化劑組成物及模製化合物之用途。

【英文】

The present invention relates to molding compounds containing at least one polymer and a plasticizer composition which contains at least one ester of an aliphatic dicarboxylic acid and at least one ester of 1,2-cyclohexanedicarboxylic acid, and use of these plasticizer compositions and molding compounds.

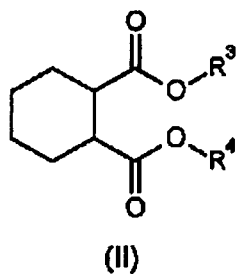
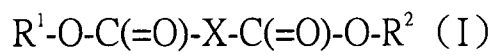
【代表圖】

【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)

包含二羧酸的酯及 1,2-環己烷二羧酸的酯之模製化合物

MOLDING COMPOUNDS CONTAINING ESTERS OF DICARBOXYLIC
ACIDS AND ESTERS OF 1,2-CYCLOHEXANEDICARBOXYLIC ACID

【技術背景】

【0001】 本發明係關於含有至少一種聚合物及一種塑化劑組成物之模製化合物，該塑化劑組成物含有二羧酸的至少一種脂族酯及 1,2-環己烷二羧酸的至少一種酯；及此等塑化劑組成物及模製化合物之用途。

【先前技術】

【0002】 為獲得所需加工或應用特性，將所謂的塑化劑添加至多種塑膠中以使此等塑膠更軟、更有彈性及/或更可伸長。一般而言，使用塑化劑用以使塑膠之熱塑性區域朝向低溫移動，以便在較低加工及使用溫度範圍內獲得所需可撓性特性。

【0003】 聚氯乙烯 (PVC) 為最高產量塑膠之一。由於其可能的應用之範圍極大，現其在日常生活之大量產品中發現。因此，PVC 具有極大的經濟重要性。PVC 最初為剛性且脆性的塑膠直至約 80°C，其經由添加熱穩定劑及其他添加劑用作剛性 PVC (PVC-U)。只有經由添加適合的塑化劑才可獲得可撓性 PVC (PVC-P)，其可用於剛性 PVC 為不適合的多種應用。

【0004】 其中通常使用之塑化劑之其他重要的熱塑性聚合物為例如

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】 物質是否適合用作特定聚合物之塑化劑主要視待塑化之聚合物之特性而定。一般而言，塑化劑與待塑化之聚合物具有高相容性是合乎需要的，亦即，賦予此聚合物良好熱塑特性且僅具有輕微的蒸發及/或滲出傾向（高持久性）。

【0006】 用於 PVC 及其他塑膠之塑化之多種不同化合物為市場上可獲得的。與不同化學結構之醇形成之鄰苯二甲酸二酯由於其與 PVC 之良好相容性及其有利的應用特性而在過去常用作塑化劑，諸如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（諸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））作為快速融合塑化劑（「快速融合物」），例如用於製造所謂的塑性溶膠。且亦可出於相同目的使用短鏈鄰苯二甲酸酯、二苯甲酸酯，諸如二丙二醇二苯甲酸酯。具有良好膠凝特性之其他類別塑化劑為烷基磺酸之苯酯及甲苯酯，其為例如市場上以商品名 Mesamoll®可獲得的。

【0007】 塑性溶膠首先且首要為細粉狀塑膠於液體塑化劑中之懸浮液。在此等中，在環境溫度下聚合物於塑化劑中之溶解速率極低。只有在加熱至較高溫度時聚合物才可觀地溶解於塑化劑中。在該過程中，個別分離的塑膠聚集體膨脹且融合成三維高黏性凝膠。此過程稱為膠凝，且在超過稱為膠凝點或溶解度溫度之某一最低溫度時開始。膠凝步驟為不可逆的。

【0008】 因為塑性溶膠以液體形式存在，所以此等塑性溶膠極常常用

於許多材料（諸如紡織物、玻璃非編織品等）之塗層。就此而言，該塗層極通常由若干層建構。

【0009】 因此，在工業中，在加工塑性溶膠產物時，常用程序為施加塑性溶膠層且在高於溶解度溫度下用塑化劑直接與塑膠（尤其 PVC）接觸來膠化，且因此形成由膠化、部分膠化及未膠化塑膠粒子之混合物組成的固體層。隨後將下一層施加於此膠化上層上，且在施加最後層之後，藉由加熱至較高溫度將全部結構澈底加工成完全膠化塑膠產物。

【0010】 且亦可產生塑性溶膠、塑化劑與塑膠之乾粉混合物。此類乾摻合物，尤其基於 PVC 的乾摻合物，可隨後在高溫下例如藉由擠壓進一步加工成顆粒，或藉由習知模製方法（諸如射出模製、擠壓或壓延）加工成完全膠化塑膠產物。

【0011】 另外，由於對熱塑性聚合物及彈性體之加工的技術及經濟需求不斷提高，需要具有良好膠凝特性之塑化劑。

【0012】 特定言之，在生產且加工 PVC 塑性溶膠，例如用於生產 PVC 塗層時，尤其需要具有低膠凝點之可獲得的塑化劑，此等材料稱為快速融合物。另外，需要塑性溶膠之較長存放期，亦即，未膠化塑性溶膠應顯示在環境溫度下隨著時間推移黏度無或僅略微提高。藉由添加具有快速膠凝特性之適合的塑化劑，此等特性將儘可能地獲得，由此使用其他降低黏度之添加劑及/或溶劑將變得多餘。

【0013】 然而，快速融合物大體上常常具有不令人滿意的與聚合物/添加劑混合物之相容性，且同樣具有不令人滿意的持久性。此外，快速融合物常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，

添加快速融合物常常對最終產物之機械特性具有不良影響。因此，另一已知的用於建立所需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融合物之組合。

【0014】 此外，需要替換至少一些開始時提及之鄰苯二甲酸酯塑化劑，因為懷疑此等塑化劑對健康有害。此尤其應用於敏感用途領域，諸如兒童玩具、食品封裝或藥用物品。

【0015】 在先前技術中，針對不同塑膠且尤其針對 PVC，具有不同特性之各種替代塑化劑為已知的。

【0016】 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，諸如 WO 99/32427 中所描述。與其未氫化之芳族類似物相反，此等化合物為毒理學上無害的且甚至可用於敏感應用領域。

【0017】 WO 00/78704 描述所選環己烷-1,3-二羧酸及 1,4-二羧酸之二烷基酯，其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 描述苯甲酸之異構異壬酯，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及其生產方法。此外，EP 1354867 描述該等混合物作為塑膠，尤其 PVC 及 PVC 塑性溶膠中之塑化劑之用途。為獲得對於塑性溶膠應用足夠之低膠凝溫度，必須使用大量此

等苯甲酸異壬酯。另外，此等塑化劑具有高揮發性且其使用對最終產物之機械特性具有不良影響。

【0020】 EP 1415978 描述苯甲酸之異構十二烷基酯，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及此等混合物作為聚合物之塑化劑，尤其作為 PVC 及 PVC 塑性溶膠之塑化劑之用途。為獲得對於塑性溶膠應用足夠之低膠凝溫度，此處亦必須使用大量此等苯甲酸異癸酯。另外，此等塑化劑亦具有高揮發性且其使用對最終產物之機械特性具有不良影響。

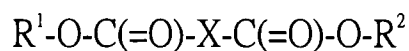
【0021】 WO 03/029339 揭示含有環己烷聚羧酸酯與各種快速膠凝塑化劑之混合物之 PVC 組成物。作為適合的快速膠凝塑化劑，尤其提及各種苯甲酸酯、芳族磺酸酯、檸檬酸酯及磷酸酯。就此而論，亦順帶提及短鏈二甲酸酯，諸如己二酸二丁酯。然而，明確指示，短鏈二甲酸酯僅適用作一定程度上描述之 PVC 組成物中之快速膠凝塑化劑組分(亦即以低於 10 phr 之量)，因為較大量導致不期望地較高塑化劑揮發性。

【0022】 本發明係基於提供含有塑化劑組成物之基於聚合物之模製化合物之問題，該塑化劑組成物一方面賦予該模製化合物良好熱塑性及機械特性，且另一方面賦予良好膠凝特性，亦即，儘可能低的膠凝溫度及/或處於未膠化狀態之低黏度。因此，模製化合物應尤其適用於製備塑性溶膠。模製化合物中所含之塑化劑組成物應顯示與待塑化之聚合物之高相容性，具有高持久性且另外為毒理學上無害的。儘管具有良好膠凝特性，模製化

合物在加工期間且亦在使用最終產物期間應展現較低塑化劑揮發性。

【0023】 出人意料地，藉由含有至少一種聚合物及一種塑化劑組成物之模製化合物解決此問題，該塑化劑組成物含有：

a) 至少一種通式 (I) 之化合物，



(I)

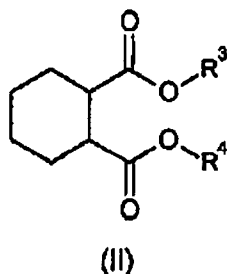
其中，

X 表示含有至少一個雙鍵之未分支鏈或分支鏈 C₂-C₈ 伸烷基或未分支鏈或分支鏈 C₂-C₈ 伸烯基，

且，

R¹ 及 R² 彼此獨立地選自 C₃-C₅ 烷基，

b) 至少一種通式 (II) 之化合物，



其中 R³ 及 R⁴ 彼此獨立地選自分支鏈及未分支鏈 C₇-C₁₂ 烷基殘基，

其中模製化合物中之化合物(I)之含量為以聚合物之 100 重量份計(phr) 至少 11 重量份。

【0024】 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（尤其聚氯乙烯（PVC））及彈性體。

【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性溶膠中之塑化劑的用途。

【0026】 本發明之另一主題為此模製化合物之用途，其用於生產模製品及膜。

【圖式說明】

【0027】

圖 1：

圖 1 展示根據本發明所使用之塑化劑組成物之總含量各為 100 phr 之 PVC 塑性溶膠的膠凝特性。展示隨溫度[°C]變化之塑性溶膠之複數黏度 η [Pa*s]。此處，使用以不同百分比比率含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH® 及己二酸二正丁酯（DBA）之塑化劑組成物。以茲比較，展示僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®（Hex.DINCH）或 Palatinol® N c（DINP）之 PVC 塑性溶膠之膠凝特性。

圖 2：

圖 2 展示含有 Hexamoll® DINCH®與己二酸二正丁酯（DBA）之特定混合物及市售快速融合物 Vestinol® INB（INB）或 Jayflex® MB 10（IDB）作為塑化劑之 PVC 塑性溶膠之膠凝特性。選擇塑化劑混合物中之快速融合物之含量以使得實現 150°C 之膠凝溫度。展示隨溫度[°C]變化之塑性溶膠之複數黏度 η [Pa*s]。另外，以茲比較，展示僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®或 Palatinol® N（DINP）之 PVC 塑性溶膠之膠凝特性。塑性溶膠之總塑化劑含量為 100 phr。

圖 3：

圖 3 展示含有 60 phr 根據本發明之塑化劑組成物及 Hexamoll® DINCH® 與市售快速融合物 Vestinol® INB (INB) 或 Jayflex® MB 10 (IDB) 之各種混合物之 PVC 塑性溶膠的製程揮發性。展示以 % 計之塑性溶膠之重量損失。另外，展示僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH® 或 Palatinol® N (DINP) 之 PVC 塑性溶膠之製程揮發性。

圖 4：

圖 4 展示產生自含有 60 phr 根據本發明之塑化劑組成物及 Hexamoll® DINCH® 與市售快速融合物 Vestinol® INB (INB) 或 Jayflex® MB 10 (IDB) 之各種混合物之 PVC 塑性溶膠的 PVC 膜之肖氏 (Shore) A 硬度。另外，展示產生自僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH® 或 Palatinol® N (DINP) 之 PVC 塑性溶膠之膜的製程揮發性。

圖 5：

圖 5 展示產生自含有 60 phr 根據本發明之塑化劑組成物及 Hexamoll® DINCH® 與市售快速融合物 Vestinol® INB (INB) 或 Jayflex® MB 10 (IDB) 之各種混合物之塑性溶膠之 PVC 膜的膜揮發性。展示以 % 計之 PVC 膜之重量損失。另外，展示產生自僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH® 或 Palatinol® N (DINP) 之 PVC 膜的膜揮發性。

圖 6：

圖 6 展示產生自含有 60 phr 根據本發明之塑化劑組成物及 Hexamoll® DINCH® 與市售快速融合物 Vestinol® INB (INB) 或 Jayflex® MB 10 (IDB) 之各種混合物之塑性溶膠之 PVC 膜的斷裂伸長率 (伸長率)。

圖 7：

圖 7 展示產生自含有 60 phr 根據本發明之塑化劑組成物及 Hexamoll® DINCH®與市售快速融合物 Vestinol® INB (INB) 或 Jayflex® MB 10 (IDB) 之各種混合物之塑性溶膠之 PVC 膜的存放期。展示隨儲存時間[天]變化之乾燥重量損失[%]。

【發明說明】

【0028】 根據本發明之模製化合物具有以下優勢：

- 根據本發明之模製化合物中所含之塑化劑組成物特徵在於與待塑化之聚合物（尤其 PVC）之高相容性。
- 根據本發明之模製化合物中所含之塑化劑組成物具有高持久性且儘管如此仍賦予待塑化之聚合物極佳的膠凝特性。因此，根據本發明之模製化合物在其加工期間且亦在使用最終產物期間顯示較低塑化劑揮發性。
- 根據本發明之模製化合物中所含之塑化劑組成物有利地適用於獲得多種加工及應用特性極其不同且複雜的塑膠。
- 根據本發明之模製化合物有利地適用於塑性溶膠應用。
- 根據 DIN 53408，根據本發明使用之塑化劑組成物中所含之化合物 (I) 由於其極低的溶解度溫度而極其適用作快速融合物。為降低模製化合物中所含之聚合物之膠凝溫度及/或提高其膠凝速率，相對較小量之化合物 (I) 對於根據本發明使用之塑化劑組成物而言為足夠的。
- 根據本發明之模製化合物適用於生產敏感應用領域之模製品及膜，諸如藥用產品、食物封裝、例如房屋及運輸工具中之室內領域的產品、

玩具、育兒物品等。

- 對於根據本發明使用之塑化劑組成物中所含之化合物 (I) 之生產，可使用易於獲取的離析物。

- 生產根據本發明使用之化合物 (I) 之方法簡單且有效。因此，化合物 (I) 可無困難地以大工業規模提供。

【0029】 如先前所提及，出人意料地發現，根據 DIN 53408，根據本發明使用之塑化劑組成物中所含之通式 (I) 之化合物具有極低溶解度溫度，且因此，尤其在與 1,2-環己烷二羧酸的酯組合時，此等化合物適用於改良熱塑性聚合物及彈性體之膠凝特性。就此而言，相對較小量之根據本發明之塑化劑組成物已足以降低膠凝所必需的溫度及/或提高膠凝速率。

【0030】 在本發明之上下文中，表述「快速融合物 (fast fuser)」理解為意謂根據 DIN 53408 之溶解度溫度低於 120°C 之塑化劑。此類快速融合物尤其用於生產塑性溶膠。

【0031】 在本發明之上下文中，先前或下文所使用之縮寫 phr (每一百份樹脂之份數) 表示每一百重量份聚合物之重量份。

【0032】 通式 (I) 中之殘基 R^1 及 R^2 彼此獨立地表示 C_3 至 C_5 烷基。在本發明之上下文中，表述「 C_3 至 C_5 烷基 (C_3 to C_5 alkyl)」包括直鏈或分支鏈 C_3 至 C_5 烷基。其包括正丙基、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、2,2-二甲基丙基及 1-乙基-丙基。較佳地，通式 (I) 中之殘基 R^1 及 R^2 彼此獨立地表示正丁基、異丁基、正戊基、2-甲基丁基或 3-甲基丁基。相當尤其較佳地，通式 (I) 中之殘基 R^1 及 R^2 均表示正丁基。

【0033】 在本發明之上下文中，表述「C₂-C₈ 伸烷基 (C₂-C₈ alkylene group)」指具有 2 至 8 個碳原子之二價烴殘基。二價烴殘基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-伸己基及其類似者。較佳地，C₂-C₈ 伸烷基為未分支鏈 C₂-C₅ 伸烷基，尤其 1,3-伸丙基及 1,4-伸丁基。

【0034】 在本發明之上下文中，「C₂-C₈ 伸烯基」為具有 2 至 8 個碳原子之二價烴殘基，其可為未分支鏈或分支鏈的，其中主鏈具有至少一個雙鍵。較佳地，「C₂-C₈ 伸烯基」為具有一個雙鍵之分支鏈及未分支鏈 C₂-C₆ 伸烯基。其包括例如伸乙烯基、伸丙烯基、1-甲基-伸乙烯基、1-伸丁烯基及 2-伸丁烯基、1-甲基伸丙烯基、2-甲基伸丙烯基、1-伸戊烯基及 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-伸己烯基及 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-伸丁烯基及其類似者。尤其較佳地，「C₂-C₈ 伸烯基」為具有一個雙鍵之未分支鏈 C₂-C₄ 伸烯基。

【0035】 C₂-C₈ 伸烯基中之雙鍵可彼此獨立地以 E 以及 Z 組態或以兩種組態之混合物形式存在。

【0036】 在單或多分支鏈 C_2-C_8 伸烷基及 C_2-C_8 伸烯基中，分支點處之碳原子或各別分支點處之碳原子可彼此獨立地具有 R 或 S 組態或相同或不同比例之兩種組態。

【0037】 較佳地，通式 (I) 之化合物中之 X 表示具有一個雙鍵之未分支鏈 C_2-C_5 伸烷基或未分支鏈 C_2-C_4 伸烯基。

【0038】 尤其較佳地，通式 (I) 之化合物中之 X 表示未分支鏈 C_2-C_5 伸烷基，尤其 1,3-伸丙基及 1,4-伸丁基。

【0039】 較佳通式 (I) 之化合物選自：

戊二酸二-(正丁基)酯，

戊二酸二-異丁酯，

戊二酸二-(正戊基)酯，

戊二酸二-(2-甲基丁基)酯，

戊二酸二-(3-甲基丁基)酯，

己二酸二-(正丁基)酯，

己二酸二-異丁酯，

己二酸二-(正戊基)酯，

己二酸二-(2-甲基丁基)酯，

己二酸二-(3-甲基丁基)酯

及前述化合物中之兩個或兩個以上之混合物。己二酸二-(正丁基)酯為市售的，例如以商品名 Cetiol® B 購自公司 BASF SE, Ludwigshafen。

【0040】 通式 (I) 之尤其較佳化合物為己二酸二-(正丁基)酯。

【0041】 在式 (II) 化合物中，表述「 C_7-C_{12} 烷基 (C_7-C_{12} alkyl)」包括

直鏈及分支鏈 C₇-C₁₂ 烷基。較佳地，C₇-C₁₂ 烷基選自正庚基、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者。尤其較佳地，C₇-C₁₂ 烷基表示正辛基、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。

【0042】 在另一較佳具體實例中，在通式 (II) 之化合物中，殘基 R³ 及 R⁴ 具有相同含義。

【0043】 較佳地，在通式 (II) 之化合物中，殘基 R³ 及 R⁴ 均表示 2-乙基己基，均表示異壬基或均表示 2-丙基庚基。

【0044】 尤其較佳通式 (II) 之化合物為 1,2-環己烷二羧酸二-(異壬基) 酯。

【0045】 藉由調節根據本發明之塑化劑組成物中化合物 (I) 及 (II) 之份數，塑化特性可適用於各別應用。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。

【0046】 至少一種不同於化合物 (I) 及 (II) 之其他塑化劑選自鄰苯二甲酸之二烷基酯、鄰苯二甲酸之烷基芳烷基酯、對苯二甲酸之二烷基酯、偏苯三甲酸之三烷基酯、苯甲酸之烷基酯、二醇之二苯甲酸酯、羥基苯甲酸之酯、飽和單羧酸之酯、不同於化合物 (I) 之飽和二羧酸之酯、不同於化合物 (I) 之不飽和二羧酸之酯、芳族磺酸之醯胺及酯、烷基磺酸之酯、

甘油之酯、異山梨糖醇之酯、磷酸之酯、檸檬酸之三酯、烷基吡咯啉酮衍生物、2,5-呋喃二羧酸之酯、2,5-四氫呋喃二羧酸之酯、環氧化植物油及環氧化脂肪酸之單烷基酯及脂族及/或芳族聚羧酸與至少二元醇之聚酯。

【0047】 可有利地與化合物 (I) 及 (II) 混合之適合的鄰苯二甲酸之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。適合的鄰苯二甲酸之烷基芳烷基酯為例如鄰苯二甲酸苯甲酯丁酯。適合的對苯二甲酸之二烷基酯在烷基鏈中彼此獨立地具有 4 至 13 個 C 原子，尤其 7 至 11 個 C 原子。適合的對苯二甲酸之二烷基酯為例如二-(正丁基)對苯二甲酸二烷基酯、二-(2-乙基己基)對苯二甲酸二烷基酯、二-(異壬基)對苯二甲酸二烷基酯或二-(2-丙基庚基)對苯二甲酸二烷基酯。適合的偏苯三甲酸之三烷基酯在烷基鏈中彼此獨立地具有 4 至 13 個 C 原子，尤其 7 至 11 個 C 原子。適合的苯甲酸之烷基酯在烷基鏈中彼此獨立地具有 7 至 13 個 C 原子，尤其 9 至 13 個 C 原子。適合的苯甲酸之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苯甲酸二乙二醇酯及二苯甲酸二丁二醇酯。適合的飽和單羧酸之酯為例如乙酸、丁酸、戊酸或乳酸之酯。適合的不同於式 (I) 化合物之飽和二羧酸之酯較佳為丁二酸、癸二酸、蘋果酸或酒石酸之酯或烷基鏈中具有 6 至 13 個 C 原子之己二酸之二烷基酯。適合的不飽和二羧酸之酯為例如烷基鏈中具有 6 至 13 個 C 原子之順丁烯二酸及反丁烯二酸之酯。適合的烷基磺酸之酯較佳具有烷基殘基，該殘基具有 8 至 22 個 C 原子。其包括例如十五烷基磺酸之苯基或甲苯基酯。適合的異山梨糖醇之酯為異山梨糖醇之二酯，其較佳經 C₈-C₁₃ 羧酸酯化。適合的磷酸之酯為磷酸三-2-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。在檸檬酸之三酯中，OH 基團可以自由或羧化形式存在，較佳呈乙醯化形式。檸檬酸之乙醯化三酯之烷基殘基較佳彼此獨立地具有 4 至 8 個 C 原子，尤其 6 至 8 個 C 原子。適合的為具有含 4 至 18 個 C 原子之烷基殘基之烷基吡咯啉酮衍生物。2,5-呋喃二羧酸之適合的二烷基酯在烷基鏈中彼此獨立地分別具有 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之二烷基酯在烷基鏈中彼此獨立地分別具有 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。適合的環氧化脂肪酸之單烷基酯可例如以公司 polyOne, USA 之商品名 reFlex™ 獲得。脂族及芳族聚羧酸之聚酯較佳為己二酸與多元醇之聚酯，尤其在伸烷基殘基中具有 2 至 6 個碳原子之聚己二酸二伸烷基二醇酯。

【0048】 在所有前述情況下，烷基殘基可各為直鏈或分支鏈的且各相同或不同。參考開始時關於適合且較佳的烷基殘基作出的一般陳述。

【0049】 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，不同於本發明之塑化劑組成物中之化合物(I)及(II)的至少一種其他塑化劑的量為 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%。

【0050】 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不同於化合物(I)及(II)的其他塑化劑。

【0051】 較佳地，以 100 重量份聚合物計(phr)，根據本發明之模製化合物中之通式(I)之化合物的含量為 11 重量份至 150 重量份。

【0052】 尤其較佳地，根據本發明之模製化合物中之通式 (I) 之化合物的含量為 13 phr 至 100 phr，尤其 15 phr 至 70 phr。

【0053】 較佳地，以 100 重量份聚合物計 (phr)，根據本發明之模製化合物中之通式 (II) 之化合物的含量為 11 重量份至 200 重量份。

【0054】 尤其較佳地，根據本發明之模製化合物中之通式 (II) 之化合物的含量為 13 phr 至 150 phr，尤其 15 phr 至 110 phr。

【0055】 在根據本發明使用之塑化劑組成物中，通式 (I) 之化合物與通式 (II) 之化合物之間的重量比較佳處於 1:20 至 1:1 範圍內，尤其較佳在 1:10 至 1:1.5 範圍內，且尤其在 1:7 至 1:2 範圍內。

【0056】 在一較佳具體實例中，模製化合物中所含之聚合物為熱塑性聚合物。

【0057】 作為熱塑性聚合物，所有可熱塑加工的聚合物均為可能的。特定言之，此等熱塑性聚合物選自：

- 均聚物或共聚物，其含有至少一個藉由聚合併入之單體，該單體選自 C₂-C₁₀ 單烯烴（諸如乙烯或丙烯）、1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯、C₂-C₁₀-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 C₁-C₁₀ 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；
 - 聚砜；
- 及其混合物。

【0058】 將提及例如具有與 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）、聚乙醇（PVAL）、聚乙酸乙烯酯（PVA）、聚乙醇縮丁醛（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）。

【0059】 根據本發明之模製化合物中所含之至少一種熱塑性聚合物較佳為聚氯乙烯（PVC）、聚乙醇縮丁醛（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。

【0060】 視模製化合物中含有何種熱塑性聚合物或熱塑性聚合物混合物而定，使用不同量之塑化劑。一般而言，模製化合物中之總塑化劑含量為 22 phr 至 300 phr（每一百份樹脂之份數=每一百重量份聚合物之重量份），較佳 26 phr 至 200 phr，尤其較佳 30 phr 至 100 phr。

【0061】 特定言之，根據本發明之模製化合物中所含之至少一種熱塑性聚合物為聚氯乙烯（PVC）。

【0062】 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產生。藉由氯乙烯之聚合生產 PVC 及塑化 PVC 之生產及合成例如描述於「Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 2/1 : Polyvinylchlorid」, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München [塑膠手冊(Plastics Handbook),第 2/1 卷: Polyvinyl Chloride",第 2 版]中。

【0063】 對於根據本發明塑化之 PVC，使 PVC 之分子量特性化且根據 DIN 53726 測定之 K 值主要處於 57 與 90 之間，較佳在 61 與 85 之間，尤其在 64 與 75 之間。

【0064】 在本發明之上下文中，混合物之 PVC 含量為 20 重量%至 85 重量%，較佳 35 重量%至 80 重量%，且尤其 45 重量%至 80 重量%。

【0065】 若根據本發明之模製化合物中之熱塑性聚合物為聚氯乙烯，則模製化合物中之總塑化劑含量為 22 phr 至 400 phr，較佳 30 phr 至 200 phr，且尤其 35 phr 至 150 phr。此處，模製化合物中之通式 (I) 之塑化劑的含量較佳為至少 11 phr，尤其較佳至少 13 phr，且尤其至少 15 phr。

【0066】 本發明之另一主題涉及含有至少一種彈性體及至少一種如

先前所定義之塑化劑組成物的模製化合物。

【0067】 較佳地，根據本發明之模製化合物中所含之彈性體至少一種天然橡膠（NR）或至少一種藉由合成途徑產生的橡膠或其混合物。藉由合成途徑產生之較佳橡膠為例如聚異戊二烯橡膠（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）。

【0068】 橡膠或可用硫磺化之橡膠混合物為較佳的。

【0069】 在本發明之上下文中，模製化合物中之彈性體之含量（重量%）為 20%至 85%，較佳 35%至 80%，且尤其 45%至 80%。

【0070】 在本發明之上下文中，除上述組分外還含有至少一種彈性體之模製化合物亦可含有其他適合的添加劑。舉例而言，可含有增強填充劑，諸如碳黑或二氧化矽；其他填充劑，亞甲基供體，諸如六亞甲基四胺（HMT）；亞甲基受體，諸如經腰果酚（來自腰果實）改質之酚樹脂；硫化劑或交聯劑；硫化或交聯促進劑；活化劑；各種類型油；抗老化劑及各種其他添加劑，例如混合成輪胎及其他橡膠化合物。

【0071】 若根據本發明之模製化合物中之聚合物為橡膠，則模製化合物中之總塑化劑含量為 22 phr 至 100 phr，較佳 26 phr 至 80 phr，尤其較佳 30 phr 至 60 phr。此處，模製化合物中之通式（I）之塑化劑的含量較佳為至少 11 phr，尤其較佳至少 13 phr，且尤其至少 15 phr。

模製化合物添加劑

【0072】 在本發明之上下文中，含有至少一種熱塑性聚合物之模製化合物可含有其他適合的添加劑。舉例而言，可含有穩定劑、潤滑劑、填充劑、顏料、阻燃劑、光穩定劑、發泡劑、聚合加工助劑、抗衝擊性改進劑、

光學增亮劑、抗靜電劑或生物穩定劑。

【0073】 一些適合的添加劑更詳細地描述於下文中。然而，所給出之實例不表示對根據本發明之模製化合物之任何限制，而實情為僅用於說明。所有含量資訊均以基於總模製化合物之重量%形式給出。

【0074】 作為穩定劑，固態及液態形式之所有標準 PVC 穩定劑均為可能的，例如常見 Ca/Zn、Ba/Zn、Pb 或 Sn 穩定劑以及酸結合層狀矽酸鹽。

【0075】 根據本發明之模製化合物可具有 0.05%至 7%，較佳 0.1%至 5%，尤其較佳 0.2%至 4%，且尤其 0.5%至 3%含量之穩定劑。

【0076】 潤滑劑降低待處理之聚合物與金屬表面之間的黏著力，且應抵消在混合、塑化及變形期間的摩擦力。

【0077】 作為潤滑劑，根據本發明之模製化合物可含有用於加工塑膠之所有常見潤滑劑。舉例而言，以下各者為可能的：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、羧酸之醯胺及羧酸之酯，例如與以下醇形成之酯：乙醇、脂肪醇、甘油、乙二醇及季戊四醇，及與作為酸組分之長鏈羧酸形成之酯。

【0078】 根據本發明之模製化合物可具有 0.01%至 10%，較佳 0.05%至 5%，尤其較佳 0.1%至 3%，且尤其 0.2%至 2%含量之潤滑劑。

【0079】 填充劑主要正面地影響塑化 PVC 之壓縮、拉伸及彎曲強度及硬度及熱尺寸穩定性。

【0080】 在本發明之上下文中，模製化合物亦可含有填充劑（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、矽酸、砂、矽藻土、矽酸鋁（諸如高嶺土、雲母及長石）。較佳地，碳酸鈣、白堊、白雲石、高嶺土、矽酸鹽、滑石或碳黑用作填充劑。

【0081】 根據本發明之模製化合物可具有 0.01% 至 80%，較佳 0.1% 至 60%，尤其較佳 0.5% 至 50%，且尤其 1% 至 40% 含量之填充劑。

【0082】 根據本發明之模製化合物亦可含有顏料以調適所獲得的產物用於不同可能的用途。

【0083】 在本發明之上下文中，可使用無機顏料以及有機顏料兩者。作為無機顏料，可使用例如鈷顏料，諸如 $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ；及鉻顏料，例如 Cr_2O_3 。作為有機顏料，單偶氮顏料、縮合偶氮顏料、甲亞胺顏料、蒽醌顏料、喹吡啶酮、酞菁顏料及二噁吩顏料為可能的。

【0084】 根據本發明之模製化合物可具有 0.01% 至 10%，較佳 0.05% 至 5%，尤其較佳 0.1% 至 3%，且尤其 0.5% 至 2% 含量之顏料。

【0085】 為降低可燃性及減少燃燒期間的煙霧釋放，根據本發明之模製化合物亦可含有阻燃劑。

【0086】 作為阻燃劑，可使用例如三氧化二銻、磷酸酯、氯石蠟、氫氧化鋁或硼化合物。

【0087】 根據本發明之模製化合物可具有 0.01% 至 10%，較佳 0.1% 至 8%，尤其較佳 0.2% 至 5%，且尤其 0.5% 至 2% 含量之阻燃劑。

【0088】 為保護由根據本發明之模製化合物產生之物品在表面區域中不受因光影響所致的損壞，模製化合物亦可含有光穩定劑，例如 UV 吸收劑。

【0089】 出於本發明之目的，舉例而言，可使用經基二苯甲酮、經基苯基苯并三唑、氰基丙烯酸酯或受阻胺光穩定劑（HALS）作為光穩定劑，諸如 2,2,6,6-四甲基哌啶之衍生物。

【0090】 根據本發明之模製化合物可具有 0.01%至 7%，較佳 0.1%至 5%，尤其較佳 0.2%至 4%，且尤其 0.5%至 3%含量之光穩定劑，例如 UV 吸收劑。

通式 (I) 之化合物之產生

【0091】 根據本發明之塑化劑組成物中所含之通式 (I) 之化合物之產生描述於下文中。

酯化：

【0092】 生產通式 (I) 之酯化合物可由適當脂族二羧酸與適當脂族醇之酯化實現，該等脂族醇可由熟習此項技術者已知之正常方法實現。其包括選自醇 R^1 -OH 或 R^2 -OH 之至少一種醇組分與通式 $HO-C(=O)-X-C(=O)-OH$ 之二羧酸或其適合的衍生物之反應。適合的衍生物為例如酸鹵化物及酸酐。較佳酸鹵化物為酸氯化物。作為酯化催化劑，可使用就此而言常用之催化劑，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；兩性催化劑，尤其鈦、錫(IV)或鋇化合物，諸如四烷氧基鈦，例如四丁氧基鈦，及氧化錫(IV)。反應中形成之水可藉由常用措施，例如藉由蒸餾移除。WO 02/38531 描述一種用於產生多元羧酸之酯的製程，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騰，b) 將含醇及水之蒸氣藉由分餾分離為富含醇之餾份及富含水之餾份，c) 將富含醇之餾份返回至反應區，且將富含水之餾份自製程排

出。WO 02/38531 中所描述之製程以及其中揭示之催化劑亦適用於酯化。

【0093】 酯化催化劑以有效量使用，其通常處於按酸組分（或酸酐）及醇組分之總和計 0.05 重量%至 10 重量%，較佳 0.1 重量%至 5 重量%範圍內。

【0094】 其他適用於經由酯化來製備通式 (I) 之化合物的製程由例如 US 6,310,235、DE-A 2612355 或 DE-A 1945359 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。

【0095】 一般而言，二羧酸 $\text{HO-C(=O)-X-C(=O)-OH}$ 之酯化在上文所描述之醇組分 $\text{R}^1\text{-OH}$ 或 $\text{R}^2\text{-OH}$ 存在下藉助於有機酸或無機酸，尤其濃硫酸實現。就此而言，醇組分有利地以按存在於反應混合物中之二羧酸 $\text{HO-C(=O)-X-C(=O)-OH}$ 或其適合的衍生物之量計的至少雙倍化學計算量使用。

【0096】 酯化可通常在環境壓力或減壓或加壓下實現。較佳地，酯化在環境壓力或減壓下進行。

【0097】 酯化可在不存在添加之溶劑之情況下或在存在有機溶劑之情況下進行。

【0098】 若酯化在存在溶劑之情況下進行，則此較佳為在反應條件下惰性之有機溶劑。其例如包括脂族烴、鹵化脂族烴、芳族烴及經取代之芳族烴或醚。較佳地，溶劑選自戊烷、己烷、庚烷、石腦油、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。

【0099】 酯化通常在 50°C 至 250°C 之溫度範圍內進行。

【0100】 若酯化催化劑選自有機酸或無機酸，則酯化通常在 50℃至 160℃之溫度範圍內進行。

【0101】 若酯化催化劑選自兩性催化劑，則酯化通常在 100℃至 250℃之溫度範圍內進行。

【0102】 酯化可在不存在或存在惰性氣體之情況下實現。一般而言，惰性氣體理解為意謂在給定反應條件下不與反應中涉及之離析物、試劑、溶劑或形成之產物反應的氣體。

轉酯化：

【0103】 生產通式 (I) 之酯化合物可由不同於通式 (I) 之酯的酯與適當脂族醇藉由熟習此項技術者已知之正常方法之轉酯化實現。其包括二羧酸 $\text{HO-C(=O)-X-C(=O)-OH}$ 之二-(C₁-C₂)烷基酯與至少一種醇 R¹-OH 或 R²-OH 或其混合物在適合的轉酯化催化劑存在下之反應。

【0104】 作為轉酯化催化劑，亦主要用於酯化反應的通常用於轉酯化反應之常用催化劑為可能的。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，例如二烷基錫二羧酸鹽，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；及鋰催化劑，諸如鋰鹽及鋰醇鹽；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)。

【0105】 所使用之轉酯化催化劑之量為 0.05 重量%至 5 重量%，較佳 0.10 重量%至 1 重量%。反應混合物較佳加熱至反應混合物之沸點，以使得反應溫度處於 20°C 與 200°C 之間，視反應物而定。

【0106】 轉酯化可在環境壓力或減壓或加壓下實現。較佳地，轉酯化在 0.001 巴至 200 巴，尤其較佳 0.01 巴至 5 巴之壓力下進行。轉酯化中裂解之低沸點醇較佳持續餾出以使轉酯化反應之平衡移動。此所需的蒸餾塔通常與轉酯化反應器直接連接，且其較佳直接安裝於此上。在使用串聯連接之若干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蒸發之醇混合物可經由一或多個收集管道，較佳自轉酯化反應器級聯之最後容器饋入一個蒸餾塔中。此蒸餾中回收之高沸點醇較佳再次返回至轉酯化中。

【0107】 在使用兩性催化劑之情況下，其分離通常藉由形成之金屬氧化物之水解及後續分離，例如藉由過濾達成。較佳地，在已進行反應之後，催化劑藉由用水洗滌水解且濾出沈澱之金屬氧化物。必要時，濾液可經受進一步處理以分離及/或純化產物。產物較佳藉由蒸餾分離。

【0108】 二羧酸 $\text{HO-C(=O)-X-C(=O)-OH}$ 之二-($\text{C}_1\text{-C}_2$)烷基酯與至少一種醇 $\text{R}^1\text{-OH}$ 或 $\text{R}^2\text{-OH}$ 或其混合物之轉酯化較佳在至少一個鈦(IV)醇化物存在下進行。較佳鈦(IV)醇化物為四丙氧基鈦、四丁氧基鈦或其混合物。較佳地，醇組分以按使用之二-($\text{C}_1\text{-C}_2$ 烷基)酯計至少雙倍化學計算量使用。

【0109】 轉酯化可在不存在或存在添加之有機溶劑之情況下進行。較佳地，轉酯化在存在惰性有機溶劑之情況下進行。適合的溶劑為先前關於

酯化所提及之彼等溶劑。其尤其包括甲苯及 THF。

【0110】 轉酯化中之溫度較佳處於 50°C 至 200°C 範圍內。

【0111】 轉酯化可在不存在或存在惰性氣體之情況下實現。一般而言，惰性氣體理解為意謂在陳述之反應條件下不與反應中涉及之離析物、試劑及溶劑或形成之產物反應的氣體。較佳地，轉酯化在不添加惰性氣體之情況下進行。

【0112】 用於產生通式 (I) 之化合物之脂族二羧酸及脂族醇可商業上獲得或藉由文獻中已知之合成途徑產生。

【0113】 根據本發明之化合物己二酸二正丁酯亦為市售的，例如以商品名 Cetiol® B 購自 BASF SE, Ludwigshafen，及以商品名 Adimoll® DB 購自 Lanxess, Leverkusen。

通式 (II) 之化合物

【0114】 通式 (II) 之化合物可商業上獲得或藉由先前技術中已知之方法產生。

【0115】 一般而言，1,2-環己烷二羧酸的酯主要藉由適當的鄰苯二甲酸酯之核氫化獲得。核氫化可為由 WO 99/32427 中所描述之方法實現。尤其適合的核氫化方法亦描述於例如 WO 2011082991 A2 中。

【0116】 此外，1,2-環己烷二羧酸的酯可藉由 1,2-環己烷二羧酸或其適合的衍生物與適當的醇之酯化獲得。酯化可由熟習此項技術者已知之正常方法實現。

【0117】 通常生產通式 (II) 之化合物之方法以鄰苯二甲酸、1,2-環己烷二羧酸或其適合的衍生物為起始物質，進行酯化或轉酯化，其中適當

的 C₇-C₁₂ 烷醇用作離析物。此等醇通常不為純物質，而實際上為異構體混合物，其組成及純度視產生此等醇所用之特定方法而定。

【0118】 用於生產塑化劑組成物中所含之化合物 (II) 之較佳 C₇-C₁₂ 烷醇可為直鏈或分支鏈的或由直鏈及分支鏈 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，尤其為異壬醇。

庚醇

【0119】 用於生產通式 (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。較佳地，使用分支鏈庚醇（亦描述為異庚醇）之混合物，其可藉由銻或較佳鈷催化之二聚體丙烯之氫甲醯化獲得，可藉由例如用於得到異庚醇混合物之所得異庚醛之 Dimersol®製程及後續氫化而獲得。視其生產而定，由此獲得之異庚醇由若干異構體之混合物組成。基本上直鏈庚醇可藉由銻或較佳鈷催化之 1-己烯之氫甲醯化及用於得到正庚醇之所得正庚醛之後續氫化而獲得。1-己烯或二聚體丙烯之氫甲醯化可由本身已知之方法實現：在銻催化劑均勻溶解於反應介質中之氫甲醯化中，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）；以及錯合銻羰基化合物，尤其與有機膦（諸如三苯膦）或有機亞磷酸酯，較佳螯合二亞磷酸酯之錯合物，如例如 US-A 5288918 中所描述，可用作催化劑。在此等烯烴之鈷催化之氫甲醯化中，通常使用可均勻溶解於反應混合物中之鈷羰基化合物，其在合成氣體作用下在氫甲醯化條件下由鈷鹽現場形成。若鈷催

化之氫甲醯化在三烷基磷或三芳基磷存在下進行，則所需庚醇作為氫甲醯化產物直接形成，以使得無需醛官能基之進一步氫化。

【0120】 對於 1-己烯或己烯異構體混合物之鈷催化之氫甲醯化，例如 Falbe, *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer, Berlin, 1980 中第 162 至 168 頁中所描述之工業上經認可的方法為適合的，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從而獲得己醛混合物，謝爾方法（DE-A 1593368）使用經磷或亞磷酸鹽配位體改質之鈷羰基化合物作為催化劑，因為其另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進行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。

【0121】 對於銻催化之 1-己烯或己烯異構體混合物之氫甲醯化，可使用工業上經認可的使用三苯基磷配位體改質之銻羰基化合物之銻低壓氫甲醯化方法，其為 US-A 4148830 之主題。有利地，對於銻催化之長鏈烯烴（諸如藉由上文所提及之方法獲得之己烯異構體混合物）之氫甲醯化，未經配位體改質之銻羰基化合物可用作催化劑，其中與低壓方法相反，必須設定 80 巴至 400 巴之較高壓力。此類銻較高壓力氫甲醯化方法之實現方式例如描述於 EP-A 695734、EP-B 880494 及 EP-B 1047655 中。

【0122】 在己烯異構體混合物之氫甲醯化之後，以本身正常之方式將所獲得之異庚醛混合物催化氫化成異庚醇混合物。就此而言，較佳使用非均相催化劑，其含有元素週期表之子族 VI 至 VIII 及 I 之金屬及/或金屬氧化

物作為催化活性組分，尤其鉻、鉬、錳、銻、鐵、鈷、鎳及/或銅，視情況沈積於諸如 Al_2O_3 、 SiO_2 及/或 TiO_2 之載體材料上。此類催化劑描述於例如 DE-A 3228881、DE-A 2628987 及 DE-A 2445303 中。尤其有利地，在比異庚醛氫化所需的氫化學計量的量多 1.5% 至 20% 之過量氫之情況下，在 50°C 至 200°C 之溫度下且在 25 巴至 350 巴之氫壓下且根據 WO 01087809 之教示內容，進行異庚醛之氫化，為避免副反應，有利地根據 DE-A 2629897 透過呈水溶液形式之鹼金屬氫氧化物或碳酸鹽添加少量水至氫化程序中。

辛醇

【0123】 多年為最大量生產之塑化劑醇之 2-乙基己醇可藉由正丁醛至 2-乙基己醛及後續氫化其至 2-乙基己醇之醇醛縮合獲得（參見 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 第 5 版, 第 A 10 卷, 第 137 至 140 頁, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1987）。

【0124】 基本上直鏈辛醇可藉由銻或較佳鈷催化之 1-庚烯之氫甲醯化及用於得到正辛醇之所得正辛醛之後續氫化而獲得。為此目的所需之 1-庚烯可由烴之費歇爾-托普希合成（Fischer-Tropsch synthesis）獲得。

【0125】 由於其生產模式，與 2-乙基己醇或正辛醇相反，該醇，異辛醇，不為單一化合物，而實際上為不同分支鏈 C_8 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（其可以視生產條件及使用方法而定之不同比例存在於異辛醇中）之異構體混合物。通常藉由丙烯與丁烯（較佳正丁烯）之共二聚及由此獲得之庚烷異構體之混合物之後續氫甲醯化來產生異辛醇。可隨後以本身正常之方式使氫甲醯化中所獲得之辛醇混合物氫化成異辛醇。

【0126】 丙烯與丁烯共二聚成異構庚烯可有利地藉助於均相催化之 Dimersol®方法（Chauvin 等人；Chem. Ind.;1974 年 5 月,第 375 至 378 頁）進行，其中可溶性鎳-磷錯合物在例如乙基二氯化鋁之乙基鋁氯化物存在下用作催化劑。作為鎳錯合物催化劑之磷配位體，可使用例如三丁基磷、三異丙基磷、三環己基磷及/或三苯甲基磷。反應在 0°C 至 80°C 之溫度下進行，其中有利地設定烯烴存在溶解於液體反應混合物中之壓力（Cornils；Hermann：Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds；第 2 版, 第 1 卷；第 254 至 259 頁, Wiley-VCH, Weinheim 2002）。

【0127】 替代使用均勻溶解於反應介質中之鎳催化劑之 Dimersol®方法，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；其中所得庚烯異構體分佈與在均相催化方法中所得類似。此類催化劑例如用於所謂的 Octol®方法（Hydrocarbon Processing,1986 年 2 月,第 31 至 33 頁）中，極其適合的烯烴二聚及/或共二聚之特定鎳非均相催化劑例如揭示於 WO 9514647 中。

【0128】 替代基於鎳之催化劑，布忍斯特酸（Brønsted acid）非均相催化劑亦可用於丙烯與丁烯之共二聚，其中通常獲得與鎳催化之方法中之庚烯相比更高度分支化庚烯。適用於此之催化劑之實例為磷酸催化劑，例如用磷酸浸漬之矽藻石或矽藻土，諸如烯烴二聚合及/或低聚合之 PolyGas®方法所使用（Chitnis 等人；Hydrocarbon Engineering 10,第 6 期-2005 年 6 月）。丙烯與丁烯至庚烯之共二聚極其適合的布忍斯特酸催化劑為沸石，其由 EMOGAS®方法利用，基於 PolyGas®方法進一步發展。

【0129】 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生產所描述之已知方法，將 1-庚烯及庚烯異構體混合物轉化成正辛醛及辛醛異構體混合物。隨後將此等物質氫化成相應辛醇，例如藉助於上文關於正庚醇及異庚醇之生產所提及之催化劑中之一者。

壬醇

【0130】基本上直鏈壬醇可藉由銻或較佳鈷催化之 1-辛烯之氫甲醯化及由此獲得之正壬醛之後續氫化而獲得。起始烯烴 1-辛烯可例如經由伸乙基低聚合藉助於可均相溶解於反應介質（1,4-丁二醇）中之鎳錯合物催化劑在例如二苯基膦基乙酸或 2-二苯基膦基苯甲酸作為配位體之情況下獲得。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）。

【0131】用於合成根據本發明之塑化劑組成物中所含之通式（II）之二異壬酯之異壬醇不為單一化合物，而實際上為不同分支鏈異構 C₉醇之混合物，其視其生產方式而定，尤其所使用之起始材料亦可具有不同程度之支化。一般而言，異壬醇藉由丁烯之二聚得到異辛烯混合物，隨後進行異辛烯混合物之氫甲醯化及由此獲得之異辛醛混合物之氫化得到異壬醇混合物而產生，如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版，第 A1 卷，第 291 至 292 頁，VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1995 中所說明。

【0132】作為生產異壬醇之起始物質，可使用異丁烯、順丁烯及反 2-丁烯以及 1-丁烯或此等丁烯異構體之混合物。在主要藉助於液體（例如硫酸或磷酸）或固體（例如塗覆於作為載體材料之矽藻石、SiO₂ 或 Al₂O₃ 或沸

石上之磷酸、布忍斯特酸) 催化之純異丁烯之二聚中，主要獲得高度分支化 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化異壬醇。

【0133】 支化程度較低之異壬醇為較佳的。此類略微支化異壬醇混合物經由丁烯二聚、異辛烯之氫甲醯化及所得異辛醛混合物之氫化之上文所描述的途徑由直鏈丁烯 1-丁烯及順丁烯及/或反 2-丁烯產生，其可視情況仍含有少量異丁烯。較佳原料為所謂的萃餘物 II，其在以下步驟之後由裂化器，例如蒸汽裂化器之 C₄ 餾份獲得：藉由其部分氫化而消除丙二烯、乙炔及二烯（尤其 1,3-丁二烯）以得到直鏈丁烯，或藉由萃取蒸餾將其分離，例如藉助於 N-甲基吡咯啉酮，且隨後藉由其與甲醇或異丁醇之反應（藉由工業上經認可的方法）進行其中含有之異丁烯之布忍斯特酸催化之移除，其中形成燃料添加劑甲基第三丁基醚（MTBE）或用於獲得純異丁烯之異丁基第三丁基醚。

【0134】 除 1-丁烯及順丁烯及反 2-丁烯外，萃餘物 II 亦含有正丁烷及異丁烷及殘餘量達 5 重量%之異丁烯。

【0135】 萃餘物 II 中所含之直鏈丁烯或丁烯混合物之二聚可藉助於當前工業上利用之方法進行，諸如上文關於異庚烯混合物之產生所描述之方法，例如藉助於非均相布忍斯特酸催化劑，諸如 PolyGas® 方法或 EMOGAS® 方法中所使用之催化劑，藉助於使用均相溶解於反應介質中之鎳錯合物催化劑之 Dimersol® 方法，或藉助於含有氧化鎳(II)之非均相催化劑藉由 Octol® 方法或根據 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生產所描述之

已知方法，將由此獲得之異辛烯混合物轉化成異辛醛混合物。隨後，將此等物質氫化成適合的異壬醇混合物，例如藉助於上文關於異庚醇之生產所提及之催化劑中之一者。

【0136】 由此產生之異壬醇異構體混合物可經由其異指數 (isoindex) 特性化，該異指數可由異壬醇混合物中之個別異構異壬醇組分之支化程度乘以其在異壬醇混合物中之含量百分比來計算。因此例如正壬醇為異壬醇混合物之異指數貢獻值 0，甲基辛醇（一個分支）貢獻值 1，且二甲基庚醇（兩個分支）貢獻值 2。線性度愈大，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藉由將異壬醇混合物氣相層析分離成其個別異構體來測定，且因此藉由氣相層析分析之標準方法測定其在異壬醇混合物中之含量百分比之更詳細定量。為提高異構壬醇之揮發性且改良氣相層析分離，其有利地在氣相層析分析之前藉由標準方法三甲基矽烷基化，例如藉由與 N-甲基-N-三甲基矽烷基三氟乙醯胺反應。為在氣相層析分析中儘可能實現個別組分之良好分離，較佳使用具有聚二甲基矽氧烷作為固定相之毛細管柱。此類毛細管柱為市售的且僅需要由熟習此項技術者進行一些常規實驗以自多種商業出售產品選擇對於分離任務而言最佳的產品。

【0137】 根據本發明之塑化劑組成物中所使用之通式 (II) 之二異壬酯通常用異指數為 0.8 至 2，較佳 1.0 至 1.8，且尤其較佳 1.1 至 1.5 之異壬醇酯化，該等異壬醇可藉由上文所提及之方法產生。

【0138】 僅舉例而言，異壬醇混合物之可能的組成物，諸如可用於生產根據本發明使用之通式 (II) 之化合物陳述如下，但應注意詳細陳述之異壬醇混合物中之異構體之含量可視起始物質（例如萃餘物 II，其丁烯組成可

視生產模式及所使用之生產條件波動（例如所使用之催化劑壽命及與其適應之溫度及壓力條件）而變化）之組成而變化。

【0139】 舉例而言，藉由鈷催化之氫甲醯化及所產生之異辛烷混合物之後續氫化（使用萃餘物 II 作為原料，藉助於根據 WO 9514647 之催化劑及方法）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，其限制條件為該等組分

之總和共計 100 重量%。

【0140】 根據以上陳述，藉由鈷催化之氫甲醯化及所產生之異辛烯混合物之後續氫化（使用含有仲乙基之丁烯混合物作為原料，藉助於 PolyGas® 或 EMOGAS® 方法）而產生之異壬醇混合物可視原料組成及所使用之反應條件之波動而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；

其限制條件為該等組分之總和共計 100 重量%。

癸醇

【0141】 用於合成根據本發明之塑化劑組成物中所含之通式 (II) 之二異癸酯之異癸醇不為單一化合物，而實際上為不同分支鏈異構癸醇之複雜混合物。

【0142】 此等物質通常藉由以下方式產生：進行丙二醇之鎳或布忍斯特酸催化之三聚，例如藉由上文所描述之 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由此獲得之異壬烯異構體混合物氫甲醯化，且將所形成之異癸醛異構體混合物氫化，例如藉助於上文關於 C₇-C₉ 醇之生產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）。由此產生之異癸醇通常為高度支化的。

【0143】 用於合成根據本發明之塑化劑組成物中所含之通式(II)之二(2-丙基庚基)酯之 2-丙基庚醇可為純 2-丙基庚醇或諸如通常在 2-丙基庚醇之工業生產期間形成之丙基庚醇異構體混合物且通常亦稱為 2-丙基庚醇。

【0144】 純 2-丙基庚醇可藉由正戊醛之醇醛縮合及由此形成之 2-丙基庚醛之後續氫化而獲得，例如根據 US-A 2921089。一般而言，視生產方法而定，市售的 2-丙基庚醇以及主要組分 2-丙基庚醇含有 2-丙基庚醇異構體 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-4,4-二甲基戊醇中之一或多者。由於在醇醛縮合過程中此等異構體之醛前體之較低形成速率，在 2-丙基庚醇中例如 2-乙基-2,4-二甲基己醇、2-乙基-2-甲基庚醇及/或 2-乙基-2,5-二甲基己醇之 2-丙基庚醇之其他異構體之存在為可能的，其僅以痕量（即使有的話）存在於 2-丙基庚醇中且實際上對由此類 2-丙基庚醇異構體混合物產生之化合物之塑化劑特性無作用。

【0145】 作為用於生產 2-丙基庚醇之起始物質，可使用不同烴源：1-丁烯、2-丁烯、萃餘物 I（烷烴/烯烴混合物，獲自丙二烯、乙炔及二烯移除後裂化器之 C₄餾份，與 1-丁烯及 2-丁烯一起仍含有大量異丁烯）或萃餘物 II（其藉由移除異丁烯獲自萃餘物 I 且除 1-丁烯及 2-丁烯外仍僅含有少量異丁烯作為烯烴組分）。當然，萃餘物 I 及萃餘物 II 之混合物亦可用作生產 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正常之方法氫甲醯化，其中 1-丁烯形成正戊醛與異戊醛之混合物，名稱異戊醛表示化合物 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限制內變化。舉例而言，在使用經三苯基膦（Rh/TPP）改質之

均相銻催化劑之情況下，通常由 10:1 至 20:1 之正/異比率 1-丁烯形成正戊醛及異戊醛，而在使用經亞磷酸酯配位體（例如根據 US-A 5288918 或 WO 05028407）或胺基磷酸酯配位體（例如根據 WO 0283695）改質之銻氫甲醯化催化劑之情況下，幾乎完全形成正戊醛。當 Rh/TPP 催化劑系統僅在氫甲醯化中極其緩慢地轉化 2-丁烯以使得大部分 2-丁烯可再次自氫甲醯化混合物回收時，2-丁烯之氫甲醯化在該等亞磷酸酯配位體或胺基磷酸酯配位體改質之銻催化劑之情況下成功，從而主要形成正戊醛。相比之下，藉由實際上所有催化劑系統，烯烴原料中所含之異丁烯轉化成 3-甲基丁醛（即使以不同速率）且視催化劑而定在較小程度上轉化成特戊醛。

【0146】 視所使用之起始材料及催化劑而定，必要時視情況與異戊醛、3-甲基丁醛及/或特戊醛混合之所獲得之 C_5 醛（亦即，正戊醛）可在醇醛縮合之前藉由蒸餾完全或部分分離成個別組分，以使得此處亦有可能影響及控制根據本發明使用之酯混合物之 C_{10} 醇組分之異構體組成物。同樣地，有可能在不事先分離個別異構體之情況下將如氫甲醯化中所形成之 C_5 醛混合物饋入醇醛縮合。在醇醛縮合中，其可藉助於鹼性催化劑，諸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 中所描述之方法進行，在使用正戊醛之情況下 2-丙基庚醛作為唯一縮合產物形成，而在異構 C_5 醛之混合物之情況下，形成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，醇醛縮合可藉由個別異構體之有意反應進行控制以使得主要或完全形成單一醇醛縮合產物。通常在藉由蒸餾事先自反應混合物中分離及（必要時）藉由蒸餾之純化之後，用習知氫化催化劑（例如上文針對醛氫化所提

及之彼等催化劑) 相關醇醛縮合產物可隨後氫化成相應醇或醇混合物。

【0147】 如已提及，根據本發明之塑化劑組成物中所含之通式 (II) 之化合物可用純 2-丙基-庚醇酯化。然而，一般而言，使用 2-丙基庚醇與該等丙基-庚醇異構體之混合物來生產此等酯，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%。

【0148】 2-丙基庚醇與丙基庚醇異構體之適合的混合物包括例如具有 60 重量%至 98 重量% 2-丙基庚醇、1 重量%至 15 重量% 2-丙基-4-甲基-己醇及 0.01 重量%至 20 重量% 2-丙基-5-甲基-己醇及 0.01 重量%至 24 重量% 2-異丙基庚醇之彼等混合物，其中個別組分之含量總和不超過 100 重量%。較佳地，個別組分之含量合計為 100 重量%。

【0149】 2-丙基庚醇與丙基庚醇異構體之其他適合的混合物包括例如具有 75 重量%至 95 重量% 2-丙基庚醇、2 重量%至 15 重量% 2-丙基-4-甲基-己醇、1 重量%至 20 重量% 2-丙基-5-甲基己醇、0.1 重量%至 4 重量% 2-異丙基庚醇、0.1 重量%至 2 重量% 2-異丙基-4-甲基己醇及 0.1 重量%至 2 重量% 2-異丙基-5-甲基-己醇之彼等化合物，其中個別組分之含量總和不超過 100 重量%。較佳地，個別組分之含量合計為 100 重量%。

【0150】 2-丙基庚醇與丙基庚醇異構體之較佳混合物包括具有 85 重量%至 95 重量% 2-丙基庚醇、5 重量%至 12 重量% 2-丙基-4-甲基己醇及 0.1 重量%至 2 重量% 2-丙基-5-甲基己醇及 0.01 重量%至 1 重量% 2-異丙基庚醇之彼等混合物，其中個別組分之含量總和不超過 100 重量%。較佳地，個別組分之含量合計為 100 重量%。

【0151】 在使用該等 2-丙基庚醇異構體混合物替代純 2-丙基庚醇以用於生產通式 (II) 之化合物之情況下，具有烷基酯基團或烷基醚基團之異構體組成物實際上對應於用於酯化之丙基庚醇之組成物。

十一烷醇

【0152】 用於生產根據本發明之塑化劑組成物中所含之通式 (II) 之化合物之十一烷醇可為直鏈或分支鏈的或由直鏈及分支鏈十一烷醇之混合物構成。較佳地，分支鏈十一烷醇之混合物，亦描述為異十一烷醇，用作醇組分。

【0153】 基本上直鏈十一烷醇可藉由銻或較佳鈷催化之 1-癸烯之氫甲醯化及由此獲得之正十一醛之後續氫化而獲得。起始烯烴 1-癸烯經由上文生產 1-辛烯時所提及之 SHOP 方法產生。

【0154】 對於分支鏈異十一烷醇之生產，SHOP 方法中所獲得之 1-癸烯可經受骨架異構化，例如藉助於如 WO 9823566 中所描述之酸性沸石分子篩，其中形成異構癸烯之混合物，其銻或較佳鈷催化之氫甲醯化及所獲得之異十一醛混合物之後續氫化產生用於生產根據本發明使用之化合物 (II) 之異十一烷醇。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上文關於 C₇ 至 C₁₀ 醇之合成所描述實現。正十一醛或異十一醛混合物氫化成正十一烷醇及/或異十一烷醇同樣如此。

【0155】 在藉由蒸餾純化來自氫化之輸出物之後，可使用如上文所描述之 C₇ 至 C₁₁ 烷基醇或其混合物，用於生產根據本發明使用之通式 (II) 之二酯化合物。

十二烷醇

【0156】基本上直鏈十二烷醇可有利地經由 Alfol®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，該等化合物由三乙基鋁經由若干乙基化反應使用齊格勒-納塔（Ziegler-Natta）催化劑逐步建構而成。由具有自其產生之不同鏈長基本上直鏈之烷基醇之混合物，可在藉由蒸餾分離 C₁₂ 烷基醇餾份之後獲得所需正十二烷醇。

【0157】或者，正十二烷醇亦可藉由天然脂肪酸甲酯（例如來自椰子油）之氫化產生。

【0158】分支鏈異十二烷醇可以類似於先前針對烯烴之共二聚及/或低聚合所描述之方法（例如 WO 0063151 中）與異十一烯混合物之後續氫甲醯化及氫化（如 DE-A 4339713 中所描述）而獲得。在藉由蒸餾純化來自氫化之輸出物之後，由此獲得之異十二烷醇或其混合物可如上文所描述用於生產根據本發明使用之通式（II）之二酯化合物。

【0159】如上文已陳述，如先前所定義，含有至少一種通式（I）之化合物及至少一種通式（II）之化合物的根據本發明使用之塑化劑組成物與待塑化之聚合物具有高相容性且賦予此等待塑化之聚合物極佳的膠凝特性。儘管如此，由此塑化之聚合物混合物在加工期間且亦在使用最終產物期間顯示較低塑化劑揮發性。

【0160】因此，本發明之另一主題涉及含有如先前所定義之至少一種通式（I）之化合物及至少一種通式（II）之化合物之塑化劑組成物的用途，其用作熱塑性聚合物及彈性體之塑化劑，其中化合物（I）之含量為以待塑化之熱塑性聚合物或彈性體之 100 重量份計（phr）至少 11 重量份。

塑性溶膠應用

【0161】 根據本發明之塑化劑組成物因為其良好膠凝特性而尤其適用於生產塑性溶膠。

【0162】 因此，本發明之另一主題涉及含有如先前所定義之至少一種通式 (I) 之化合物及至少一種通式 (II) 之化合物之塑化劑組成物的用途，其用作塑性溶膠中之塑化劑，其中化合物 (I) 之含量為以待塑化之熱塑性聚合物或彈性體之 100 重量份計 (phr) 至少 11 重量份。

【0163】 塑性溶膠可由各種塑膠產生。在一較佳具體實例中，根據本發明之塑性溶膠為 PVC 塑性溶膠。

【0164】 根據本發明之 PVC 塑性溶膠之總塑化劑含量通常為 22 phr 至 400 phr，較佳 30 phr 至 200 phr。此外，PVC 塑性溶膠中之通式 (I) 之塑化劑之含量較佳為至少 11 phr，尤其較佳至少 13 phr，且尤其至少 15 phr。

【0165】 通常在環境溫度下將塑性溶膠經由各種方法轉化成製成品形式，諸如擴散法、網板印刷、鑄造法（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。

【0166】 PVC 塑性溶膠尤其適用於生產 PVC 膜、生產無縫空心體及手套且適用於紡織領域，諸如用於紡織塗層。

【0167】 更特定言之，使用本發明之塑化劑組成物製備之 PVC 塑性溶膠適用於生產人造皮革、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層、輸送機傳送帶、浸漬貨物及浸漬塗層、玩具（諸如玩偶、球或玩具動物）、教育解剖模型、地板、牆壁覆蓋物、塗佈紡織物（諸如乳膠服裝、保護性外衣或雨衣）、防水布（例如卡車防水布、帳篷布

或屋頂防水膜)、帳篷、捲材塗層、封閉件之密封劑、呼吸面罩及手套。

模製化合物應用

【0168】 根據本發明之模製化合物較佳用於生產模製品及膜。其尤其包括電氣器具之外殼，諸如廚房器具及電腦外殼；工具；設備；管道；電纜；軟管，諸如塑膠軟管、花園及灌溉軟管、工業橡膠軟管或化學軟管；電線塗層；窗框；汽車製造組件，諸如車身組件、發動機振動阻尼器、輪胎；傢俱，諸如椅子、桌子或架子、襯墊及床墊發泡體；密封件；複合板，諸如複合安全玻璃，尤其運載工具及窗玻璃之膜；唱片；封裝容器；膠帶膜或塗層。

【0169】 另外，根據本發明之模製化合物亦適用於生產與人或食物直接接觸之模製品及膜。其主要為藥用產品、衛生產品、食物封裝、室內領域之產品、玩具及育兒物品、運動及休閒產品、衣物或面料纖維及其類似者。

【0170】 可由根據本發明之模製化合物產生之藥用產品為例如用於腸內餵食及血液透析之管、通風軟管、輸液管、輸液袋、血液袋、導管、氣管、即拋式注射器、手套或呼吸器面罩。

【0171】 可由根據本發明之模製化合物產生之食品封裝例如包含食品薄膜、食品軟管、飲用水軟管、用於儲存或冷凍食物之容器、蓋密封件、封蓋、冠形瓶塞或人造葡萄酒瓶塞。

【0172】 可由根據本發明之模製化合物產生之室內領域之產物為例如地面覆蓋物，其可為均勻或由若干層建構，由至少一個發泡層組成；諸如地板覆蓋物、體育地板或豪華乙烯瓷磚（LVT）、人造皮革、牆壁覆蓋物

或建築物中之發泡或非發泡牆紙或運載工具中之面層或控制台蓋。

【0173】 可由根據本發明之模製化合物產生之玩具及育兒物品為例如玩偶、可充氣玩具（諸如球）、遊戲棋子、玩具動物、教育解剖模型、建模黏土、游泳助件、玩具汽車蓋、嬰兒更換襯墊、熱水瓶、牙套或瓶子。

【0174】 可由根據本發明之模製化合物產生運動及休閒產品為例如健身球、練習墊、座墊、按摩球及滾筒、鞋子及/或鞋底、球、充氣床墊或飲用瓶。

【0175】 可由根據本發明之模製化合物產生之衣物為例如橡膠靴。

非 PVC 應用

【0176】 另外，本發明包括如先前所定義之根據本發明之塑化劑組成物之用途，其用作添加劑或/及用於添加劑中，該等添加劑選自：壓延添加劑、黏度改進劑、表面活性組成物（諸如流體）及膜形成助劑、消泡劑、防泡劑、濕潤劑、聚結劑及乳化劑、潤滑劑（諸如潤滑油、潤滑脂及潤滑糊劑）、化學反應淬滅劑、脫敏產物、黏著劑或密封劑中之塑化劑、抗衝擊改質劑及漂浮劑。

【0177】 基於下文所描述之圖式及實施例更詳細說明本發明。然而，圖式及實施例不應理解為限制本發明。

【0178】 在以下實施例及圖式中，使用以下縮寫：

DBA 表示己二酸二-(正丁基)酯，

INB 表示苯甲酸異壬酯，

IDB 表示苯甲酸異癸酯，

HD 或 DINCH 表示環己烷二羧酸二異壬酯，

DINP 表示鄰苯二甲酸二異壬酯，且

phr 表示每 100 重量份聚合物之重量份。

實施例

在實施例中，使用以下成分：

成分	製造商
均聚乳液 PVC，商品名 Solvin® 367 NC	SolVin SA, Brussels, Belgium
均聚乳液 PVC，商品名 Vinnolit® P 70	Vinnolit GmbH, Ismaning, Germany
苯甲酸異壬酯(縮寫：INB)，商品名 Vestinol® INB	Evonik, Marl, Germany
苯甲酸異癸酯(縮寫：IDB)，商品名 Jayflex® MB 10	Exxonmobil Chemical Belgium, Antwerp, Belgium
環己烷二羧酸二異壬酯(縮寫：HD 或 DINCH)，商品名 Hexamoll® DINCH®	BASF SE, Ludwigshafen, Deutschland
鄰苯二甲酸二異壬酯(縮寫：DINP)，商品名 Palatinol® N	BASF SE, Ludwigshafen, Deutschland
Ba-Zn 穩定劑，商品名 Reagens® SLX/781	Reagens S.p.A., Bologna, Italy

I) 生產根據本發明使用之化合物 (I)：

實施例 1

藉由直接酯化之己二酸二-(正丁基)酯(縮寫：DBA)之合成

【0179】 將含 445 g (6.00 mol，4.0 當量) 正丁醇之 500 g 甲苯置於裝備有 Dean-Stark 水分離器及具有壓力補償之滴液漏斗之 2 L 圓底燒瓶中。混合物在攪拌下加熱至回流且每當反應減緩時，以 3 至 4 份添加 219 g (1.50 mol，1.0 當量) 己二酸，繼而添加 11.5 g (0.12 mol，8 mol%) 99.9% 硫酸。基於 Dean-Stark 設備中之分離水之量追蹤反應過程。在完全反應之後，自反應混合物取出樣品且藉由 GC 進行分析。反應混合物冷卻至室溫，轉移至分液漏斗中且用飽和 NaHCO₃ 溶液洗滌兩次。有機相用飽和鹽溶液洗滌，用無水 Na₂SO₄ 脫水且在減壓下移除溶劑。藉由分餾來純化粗產物。

【0180】 由此獲得之己二酸二正丁酯具有 0.960 g/cm³ 之密度(根據

DIN 51757 測定)、6.0 mPa*s 之黏度(根據 DIN 51562)、1.4350 之折射率 n_D^{20} (根據 DIN 51423)、0.03 mg KOH/g 之酸值(根據 DIN EN ISO 2114)、0.02% 之含水量(根據 DIN 51777, 部分 1)及 99.86%之 GC 純度。

II) 應用技術測試：

II.a) 根據 DIN 53408 測定溶解度溫度：

【0181】 為特性化根據本發明用於 PVC 製造化合物(I)之膠凝特性，根據 DIN 53408 測定溶解度溫度。根據 DIN 53408，在裝備有加熱台之顯微鏡下以透射光觀測一滴 1 g PVC 於 19 g 塑化劑中之漿料。此處溫度自 60°C 起始以 2°C/分鐘線性升高。溶合溫度為 PVC 粒子變得不可見(亦即不再能辨別其輪廓及對比度)時的溫度。溶解度溫度愈低，PVC 之相關物質之膠凝效能愈好。

【0182】 在下表中，列出根據本發明使用之塑化劑己二酸二正丁酯之溶解度溫度及動態黏度及(為進行比較)商品名 Vestinol® INB 之市售快速融合物苯甲酸異壬酯(INB)及商品名 Jayflex® MB 10 之苯甲酸異癸酯(IDB)及商品名 Hexamoll® DINCH®之市售塑化劑環己烷二羧酸二異壬酯(DINCH)及商品名 Palatinol® N 之鄰苯二甲酸二異壬酯(DINP)的溶解度溫度。

實施例編號	物質	根據 DIN 53408 之溶解度溫度[°C]
1	己二酸二正丁酯	119
V1	Vestinol® INB	128
V2	Jayflex® MB 10	131
V3	Hexamoll® DINCH®	151
V4	Palatinol® N	131

【0183】 如自表中清楚可見，根據本發明使用之快速融合物己二酸二正丁酯顯示比兩種市售快速融合物 Vestinol® INB 及 Jayflex® MB 10 或兩種

市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®及 Palatinol® N 顯著較低之 PVC 之溶解度溫度。

II.b) 測定含有根據本發明使用之塑化劑組成物之 PVC 塑性溶膠之膠凝特性：

【0184】 為研究含有根據本發明使用之塑化劑組成物之 PVC 塑性溶膠之膠凝特性，根據下式製備含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®與快速融合物己二酸二正丁酯之不同百分比（Hexamoll® DINCH®與己二酸二正丁酯 50/50、70/30、73/27 及 76/24）混合物之 PVC 塑性溶膠：

成分	含量[phr]
PVC（70 重量份均聚乳液 PVC 商品名 Solvin® 367 NC 及 30 重量份均聚乳液 PVC 商品名 Vinnolit® P 70 之混合物）	100
根據本發明使用之塑化劑組成物	100
Ba-Zn 穩定劑，商品名 Reagens® SLX/781	2

【0185】 為進行比較，亦產生僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®或 DINP（Palatinol® N）之塑性溶膠。

【0186】 生產塑性溶膠以使得兩種 PVC 類型在 PE（聚乙烯）燒杯中一起稱重之方式實現。將液體組分稱取至第二 PE 燒杯中。PVC 藉助於溶解器（Jahnke & Kunkel, IKA-Werk，型號 RE-166 A，60-6000 rpm，溶解器盤直徑= 40 mm）以 400 rpm 攪拌至液體組分中。在形成塑性溶膠之後，旋轉速率提高至 2500 rpm，且將其均質化 150 秒。將塑性溶膠自 PE 燒杯轉移至鋼盤中且將此暴露於乾燥器中之 10 毫巴之壓力下。此用於移除塑性溶膠中所含之空氣。隨後關閉真空泵，用空氣填充乾燥器且塑性溶膠再次轉移至 PE 燒杯中。塑性溶膠現在準備好進行流變學量測。所有塑性溶膠之量測均在均質化之後 30 分鐘開始。

【0187】 為使液體 PVC 塑性溶膠膠凝且將其自均相分散於塑化劑中之 PVC 粒子狀態轉化為均質、固體、可撓性 PVC 基質，此所需之能量必須以熱量形式供應。在加工方法中，參數溫度及滯留時間可用於此。膠凝進行愈快（此處之指標為溶解度溫度，亦即此愈低，材料凝膠愈快），可選擇之溫度（在相同滯留時間下）或滯留時間（在相同溫度下）愈低。

【0188】 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
振幅（ γ ）：	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

【0189】 以兩種勻變率進行量測。第一勻變用以設定探針溫度。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 η^* 。與複數黏度 η^* 之最大值相關的溫度視為塑性溶膠之膠凝溫度。

【0190】 如圖 1 中極清楚可見，含有根據本發明使用之塑化劑組成物之 PVC 塑性溶膠在相比於僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH® 之 PVC 塑性溶膠顯著較低之溫度下膠凝。在 73% Hexamoll® DINCH® 及 23% 己二酸二正丁酯之組成的情況下，已達成 150°C 之膠凝溫度，其對應於市售塑化劑 Palatinol® N 之膠凝溫度且對於多種塑性溶膠應用足夠。藉由進一步增加根據本發明使用之塑化劑組成物中之快速融合物己二酸二正丁酯之含量，可

進一步顯著降低塑性溶膠之膠凝溫度。

II.c) 測定含有市售快速融合物之塑化劑組成物之 PVC 塑性溶膠相比於含有根據本發明使用之塑化劑組成物之塑性溶膠之膠凝特性：

【0191】 為比較含有市售快速融合物之塑化劑組成物之 PVC 塑性溶膠與含有根據本發明使用之塑化劑組成物之 PVC 塑性溶膠之膠凝特性，使用類似於 II.b) 中描述之方法之程序。就此而言，首先針對商品名 Vestinol® INB 之市售快速融合物苯甲酸異壬酯及商品名 Jayflex® MB 10 之苯甲酸異癸酯，測定與商品名 Hexamoll® DINCH® 之市售塑化劑環己烷二羧酸二異壬酯之混合比率，該市售塑化劑環己烷二羧酸二異壬酯引起 150°C 之膠凝溫度，其對應於市售塑化劑 Palatinol® N 之膠凝溫度中之對於多種塑性溶膠應用而言為足夠的。

【0192】 對於 Vestinol® INB，此混合比率為約 55% Vestinol® INB 及 45% Hexamoll® DINCH®，且對於 Jayflex® MB 10 為約 67% Jayflex® MB 10 及 33% Hexamoll® DINCH®。

【0193】 在圖 2 中，具有市售快速融合物 Vestinol® INB 及 Jayflex® MB 之塑化劑組成物之 PVC 塑性溶膠之膠凝曲線展示在一起以相比於含有根據本發明使用之塑化劑組成物之 PVC 塑性溶膠之膠凝曲線。另外，為進行比較，其亦含有僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH® 或 Palatinol® N (DINP) 之 PVC 塑性溶膠之膠凝曲線。自圖 2 極清楚可見，在根據本發明使用之塑化劑組成物中，僅 27% 之快速融合物己二酸二正丁酯之含量已足夠達到 150°C 之膠凝溫度，其對應於市售塑化劑 Palatinol® N 之膠凝溫度且對於多種塑性凝膠應用而言為足夠的。另一方面，在包含市售快速融合物

Vestinol® INB 及 Jayflex® MB 之塑化劑組成物之情況下，為達到 150°C 之塑性溶膠之膠凝溫度，分別需要 55% Vestinol® INB 或 67% Jayflex® MB 之顯著較高含量。因此，根據本發明使用之快速融合物 DBA（己二酸二正丁酯）比常用快速融合物 Vestinol® INB 及 Jayflex® MB 10 具有顯著較好膠凝作用。

II.d) 測定根據本發明使用之塑化劑組成物相比於市售快速融合物之塑化劑組成物之製程揮發性：

【0194】 製程揮發性理解為意謂在加工塑性溶膠期間塑化劑之重量損失。如 II.c) 中所描述，使用 27%快速融合物己二酸二正丁酯及 73%市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®之塑化劑組成物及 55%市售快速融合物 Vestinol® INB 及 45%市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®及 67%市售快速融合物 Jayflex® MB 10 及 33%市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®之塑化劑組成物來產生塑性溶膠。使用下式。

成分	含量[phr]
PVC（70 重量份均聚乳液 PVC 商品名 Solvin® 367 NC 及 30 重量份均聚乳液 PVC 商品名 Vinnolit® P 70 之混合物）	100
塑化劑組成物	60
Ba-Zn 穩定劑，商品名 Reagens® SLX/781	2

【0195】 另外，為進行比較，產生僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®或 Palatinol® N（DINP）之塑性溶膠。

生產預膜

【0196】 為能夠對塑性溶膠測定應用技術特性，液體塑性溶膠必須轉化成可加工固體膜。就此而言，塑性溶膠在低溫下預膠凝。

【0197】 塑性溶膠之膠凝在 Mathis 烘箱中實現。

【0198】 Mathis 烘箱之設定：

- 排氣：閥完全打開
- 新鮮空氣：打開
- 循環空氣：最大位置
- 頂部空氣/底部空氣：頂部空氣設定 1

生產程序：

【0199】 新備用紙安放在 Mathis 烘箱上之安裝裝置中。烘箱預加熱至 140°C 且膠凝時間設定為 25 秒。對於間隙設定，紙與刮刀之間間隙藉由厚度模板設定為 0.1 mm。厚度規設定為 0.1 mm。間隙隨後設定為量規上 0.7 mm 之值。

【0200】 將塑性溶膠塗覆至紙上且藉由刮刀展塗平整。隨後，藉助於開始按鈕將安裝裝置引入烘箱中。在 25 秒之後，安裝裝置再次移動離開烘箱。塑性溶膠經膠凝化且形成之膜僅可以一片從紙拉出。此膜之厚度為約 0.5 mm。

測定製程揮發性

【0201】 為測定製程揮發性，藉由肖氏硬度衝頭自各預膜衝壓出 3 個正方形測試片（49x49 mm），稱重且隨後在 Mathis 烘箱中在 190°C 下膠凝化 2 分鐘。冷卻之後，對此等測試片再稱重且計算以 % 計之重量損失。為此，測試片始終安置在備用紙上之恰好相同位置。

【0202】 如自圖 3 極清楚可見，27% 己二酸二正丁酯及 73% Hexamoll® DINCH® 之塑化劑組成物之製程揮發性顯著低於 55% Vestinol® INB 及 45% Hexamoll® DINCH® 及 67% Jayflex® MB 及 33% Hexamoll® DINCH® 之塑化劑組成物之製程揮發性。因此，在基於根據本發明之塑化劑組成物加工塑性

溶膠中，損失顯著較少的塑化劑。

【0203】 然而，27%己二酸二正丁酯及 73% Hexamoll® DINCH®之塑化劑組成物之製程揮發性高於純塑化劑 Hexamoll® DINCH®及 Palatinol® N 之製程揮發性。

II.e) 測定來自含有根據本發明使用之塑化劑組成物之塑性溶膠之膜相比於來自含有具有市售快速融合物之塑化劑組成物之塑性溶膠之膜的肖氏 A 硬度：

【0204】 肖氏 A 硬度為塑化 PVC 物品之可撓性之量度。肖氏硬度愈低，PVC 物品之可撓性愈大。

【0205】 為測定肖氏 A 硬度，自如 II.d)中所描述之預膜衝壓出 49x49 mm 膜片，且類似於揮發性測試，各自在三個封裝中在 190°C 下膠凝化 2 分鐘。因此，總共 27 片膜經膠凝化。此等 27 片一個接一個置放於壓機框架中且在 195°C 下壓縮為 10 mm 厚肖氏塊。

【0206】 肖氏硬度量測之描述：

方法：DIN EN ISO 868，2003 年 10 月

- 使用儀器：Hildebrand 公司之數位硬度計型號 DD-3
- 測試片：49 mmx49 mmx10 mm（長度x寬度x厚度）；在 195°C 之溫度下自約 27 片 0.5 mm 厚膠凝化膜按壓
- 測試片在量測之前的儲存時間：在氣候室中在 23°C 及 50%相對濕度下 7 天
- 量測時間：15 秒
- 量測 10 個個別值且自其計算平均值。

【0207】 如自圖 4 極清楚可見，來自具有 27%己二酸二正丁酯及 73% Hexamoll® DINCH®之塑化劑組成物之塑性溶膠之膜的肖氏 A 硬度顯著低於來自具有 55% Vestinol® INB 及 45% Hexamoll® DINCH®及 67% Jayflex® MB 及 33% Hexamoll® DINCH®之塑化劑組成物之塑性溶膠之膜的肖氏 A 硬度。因此，含有己二酸二正丁酯及 Hexamoll® DINCH 之塑化劑組成物之根據本發明之用途產生 PVC 物品之更大可撓性。

【0208】 來自具有 27%己二酸二正丁酯及 73% Hexamoll® DINCH®之塑化劑組成物之塑性溶膠之膜的肖氏 A 硬度此外亦顯著低於來自具有純塑化劑 Hexamoll® DINCH®之塑性溶膠之膜的肖氏 A 硬度，且與來自具有純塑化劑 Palatinol® N 之塑性溶膠之膜的肖氏 A 硬度大致相當。

II.f) 測定來自含有根據本發明使用之塑化劑組成物之塑性溶膠之膜相比於來自含有市售快速融合物之塑化劑組成物之塑性溶膠之膜的膜揮發性：

【0209】 膜揮發性為塑化 PVC 製成品中塑化劑之揮發性之量度。為測試膜揮發性，如 II.c) 中所描述，產生具有 27%己二酸二正丁酯及 73% Hexamoll® DINCH®之塑化劑組成物之塑性溶膠及具有 55% Vestinol® INB 及 45% Hexamoll® DINCH®及 67% Jayflex® MB 及 33% Hexamoll® DINCH®之塑化劑組成物之塑性溶膠。此外，為進行比較，產生僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®或 Palatinol® N (DINP) 之塑性溶膠。然而，對於此處之測試，預膜並非首先產生，而實情為塑性溶膠在 Mathis 烘箱中在 190°C 下直接膠凝化 2 分鐘。膜揮發性之測試在由此獲得之約 0.5 mm 厚膜上進行。

歷經 24 小時在 130°C 下測試膜揮發性：

【0210】 為測定膜揮發性，自 190°C 下膠凝化 2 分鐘之塑性溶膠切割出四個個別膜（150x100 mm）且打孔及稱重。膜懸掛於設定為 130°C 之 5042 型 Heraeus 乾燥箱中之旋轉星形架上。在箱中，空氣每小時改變 18 次。此對應於 800 l/hr 新鮮空氣。在箱中 24 小時之後，取出膜且再稱重。以%計之重量損失給出塑化劑組成物之膜揮發性。

【0211】 如自圖5極清楚可見，27%己二酸二正丁酯及 73% Hexamoll® DINCH®之塑化劑組成物之膜揮發性顯著低於 55% Vestinol® INB 及 45% Hexamoll® DINCH®及 67% Jayflex® MB 及 33% Hexamoll® DINCH®之塑化劑組成物之膜揮發性。因此，在含有根據本發明之塑化劑組成物之 PVC 膜的情況下，塑化 PVC 製成品中較少塑化劑蒸發。

【0212】 然而，27%己二酸二正丁酯及 73% Hexamoll® DINCH®之塑化劑組成物之膜揮發性高於純塑化劑 Hexamoll® DINCH®及 Palatinol® N 之膜揮發性。

II.g) 測定來自含有根據本發明之塑化劑組成物之塑性溶膠之膜相比於來自含有市售快速融合物之塑化劑組成物之塑性溶膠之膜的斷裂伸長率（伸長率）：

【0213】 塑化 PVC 物品之機械特性例如藉助於斷裂伸長率特性化。此值愈高，塑化 PVC 物品之機械特性愈好。

【0214】 為測試斷裂伸長率，如 II.c) 中所描述，產生具有 27%己二酸二正丁酯及 73% Hexamoll® DINCH®之塑化劑組成物之塑性溶膠及具有 55% Vestinol® INB 及 45% Hexamoll® DINCH®及 67% Jayflex® MB 及 33% Hexamoll® DINCH®之塑化劑組成物之塑性溶膠。此外，為進行比較，產生

僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®或 Palatinol® N (DINP) 之塑性溶膠。然而，對於此處之測試，預膜並非首先產生，而實情為塑性溶膠在 Mathis 烘箱中在 190°C 下直接膠凝化 2 分鐘。斷裂伸長率之測試在由此獲得之約 0.5 mm 厚膜上進行。

【0215】 測定斷裂伸長率（伸長率）：

- 方法：根據 DIN EN ISO 527 部分 1 及部分 3 之測試
- 機器：Zwicki 型號 TMZ 2.5/TH1S
- 測試片：根據 DIN EN ISO 527 部分 3 之 2 型膜條帶，150 mm 長，15 mm 寬，衝壓出
- 每測試撕開之測試片之數目：10 個樣品
- 條件：標準大氣壓條件 23°C (+1°C)，50%相對濕度
- 儲存時間：在量測之前在標準大氣壓條件下 7 天
- 夾具：具有 6 巴夾持壓力之光滑凸面
- 安裝長度：100 mm
- 量測長度（=總安裝長度）：100 mm
- 測試速度：100 mm/min

【0216】 如自圖 6 極清楚可見，由具有 27%己二酸二正丁酯及 73% Hexamoll® DINCH®之塑化劑組成物之塑性溶膠產生之膜的斷裂伸長率（伸長率）之值顯著高於由包含 55% Vestinol® INB 及 45% Hexamoll® DINCH®及 67% Jayflex® MB 及 33% Hexamoll® DINCH®之塑性溶膠產生之膜的值，且與由僅包含純塑化劑 Hexamoll® DINCH®及 Palatinol® N 之塑性溶膠產生之膜的值大致相當或甚至略微優於其值。

II.h) 測定來自含有根據本發明使用之塑化劑組成物之塑性溶膠之膜相比於含有市售快速融合物之塑化劑組成物之塑性溶膠之膜的相容性（持久性）：

【0217】 塑化 PVC 物品中之塑化劑之相容性（持久性）特性化塑化劑傾向於在使用塑化 PVC 物品期間流出且從而減損 PVC 物品之使用特性之程度。

【0218】 為測試相容性（持久性），如 II.c) 中所描述，產生具有 27% 己二酸二正丁酯及 73% Hexamoll® DINCH®之根據本發明之塑化劑組成物之塑性溶膠及具有 55% Vestinol® INB 及 45% Hexamoll® DINCH®及 67% Jayflex® MB 及 33% Hexamoll® DINCH®之塑化劑組成物之塑性溶膠。此外，為進行比較，產生僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®或 Palatinol® N (DINP) 之塑性溶膠。然而，對於此處之測試，預膜並非首先產生，而實情為塑性溶膠在 Mathis 烘箱中在 190°C 下直接膠凝化 2 分鐘。機械特性之測試在由此獲得之約 0.5 mm 厚膜上進行。

測試方法：

測試程序之目的

【0219】 該測試用於可撓性 PVC 調配物之相容性之定性及定量量測。其在高溫（70°C）及高濕度（100%相對濕度）下進行。相對於存放期評估獲得之資料。

測試片：

【0220】 對於標準測試，每調配物使用 10 個具有 75x110x0.5 mm 之尺寸的測試片（膜）。膜在寬側上打孔，標記且稱重。標記必須防污且可例

如藉由焊鐵實現。

測試設備：

【0221】 加熱箱，分析天平，具有用於量測加熱箱內部溫度之感測器之溫度量測裝置，玻璃盆，防銹材料之金屬支架；

測試溫度：70°C

測試介質：在 70°C 下自去離子水形成之水蒸氣

程序：

【0222】 加熱箱內部之溫度設定為所需的 70°C。測試膜懸掛於導線架上且置於用水（去離子水）填充約 5 cm 深度之玻璃凹槽中。僅具有相同組成之膜可儲存於標記及編號之盆中，以避免干擾及促進在對應儲存時間之後的移除。

【0223】 玻璃凹槽藉由聚乙烯膜而密封不透汽(!)，以使得隨後形成於玻璃凹槽中之水蒸氣無法逸出。

儲存時間：

【0224】 在 1、3、7 及 14 天儲存時間之後，每次自玻璃凹槽移除 2 個膜（雙重測定）且在空氣中自由懸掛適應 1 小時。在此之後，膜在通風櫥中藉由甲醇清潔（藉由甲醇濕潤之毛巾）且稱重（濕值）。隨後，膜在乾燥箱中在 70°C 下自由懸掛乾燥 16 小時（自然對流）。在自乾燥箱移除之後，膜在實驗室中開放式懸掛適應 1 小時，且隨後再次稱重（乾值）。作為測試結果，在各情況下陳述重量變化之算術平均值。

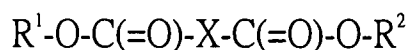
【0225】 如自圖 7 極清楚可見，27% 己二酸二正丁酯及 73% Hexamoll® DINCH® 之塑化劑組成物之滲出特性顯著優於 55% Vestinol® INB 及 45%

Hexamoll® DINCH®及 67% Jayflex® MB 及 33% Hexamoll® DINCH®之塑化劑組成物之滲出特性，但劣於純塑化劑 Hexamoll® DINCH®及 Palatinol® N 之滲出特性。

申請專利範圍

1. 一種含有至少一種聚合物及一種塑化劑組成物之模製化合物，該塑化劑組成物含有：

a) 至少一種通式 (I) 之化合物，



(I)

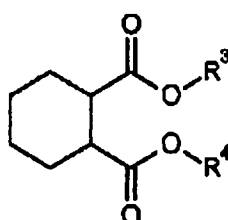
其中，

X 表示含有至少一個雙鍵之未分支鏈或分支鏈 C₂-C₈ 伸烷基或未分支鏈或分支鏈 C₂-C₈ 伸烯基，

且，

R¹ 及 R² 彼此獨立地選自 C₃-C₅ 烷基，

b) 至少一種通式 (II) 之化合物，



(II)

其中 R³ 及 R⁴ 彼此獨立地選自分支鏈及未分支鏈 C₇-C₁₂ 烷基殘基，

其特徵在於該模製化合物中之該化合物 (I) 之含量為以聚合物之 100 重量份計 (phr) 至少 11 重量份。

2. 如申請專利範圍第 1 項之模製化合物，其特徵在於在該通式 (I) 之化合物中，X 表示未分支鏈 C₂-C₅ 伸烷基。
3. 如申請專利範圍第 1 項及第 2 項之模製化合物，其特徵在於在該通式 (I) 之化合物中，R¹ 及 R² 彼此獨立地表示正丁基、異丁基、正戊基、

2-甲基丁基或 3-甲基丁基。

4. 如前述申請專利範圍中任一項之模製化合物，其特徵在於在該通式(I)之化合物中， R^1 及 R^2 均表示正丁基。
5. 如前述申請專利範圍中任一項之模製化合物，其特徵在於在該通式(II)之化合物中， R^3 及 R^4 均表示 2-乙基己基、均表示異壬基或均表示 2-丙基庚基。
6. 如前述申請專利範圍中任一項之模製化合物，其特徵在於該塑化劑組成物視情況含有不同於該化合物(I)及化合物(II)之另一塑化劑，其選自鄰苯二甲酸之二烷基酯、鄰苯二甲酸之烷基芳烷基酯、對苯二甲酸之二烷基酯、偏苯三甲酸之三烷基酯、苯甲酸之烷基酯、二醇之二苯甲酸酯、羥基苯甲酸酯、飽和單羧酸之酯、不同於化合物(I)之飽和二羧酸酯、不同於化合物(I)之不飽和二羧酸酯、芳族磺酸之醯胺及酯、烷基磺酸酯、甘油酯、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-呋喃二羧酸之酯、2,5-四氫呋喃二羧酸之酯、環氧化植物油及環氧化脂肪酸之單烷基酯及脂族及/或芳族聚羧酸與至少二元醇之聚酯。
7. 如前述申請專利範圍中任一項之模製化合物，其特徵在於該聚合物為熱塑性聚合物，其選自：
均聚物或共聚物，其含有至少一個藉由聚合併入之單體，所述單體選自 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、偏二氯乙烯、四氟乙烯、丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸酯及 C_1 - C_{10} 醇之甲基丙烯酸酯、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。

8. 如申請專利範圍第 7 項之模製化合物，其特徵在於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。
9. 如申請專利範圍第 7 項或第 8 項中任一項之模製化合物，其特徵在於該熱塑性聚合物為聚氯乙烯 (PVC)。
10. 如前述申請專利範圍中任一項之模製化合物，其特徵在於該聚合物為彈性體，較佳選自天然橡膠、合成橡膠及其混合物。
11. 一種塑化劑組成物之用途，所述塑化劑組成物含有如申請專利範圍第 1

- 項至第 6 項中任一項中所定義之至少一種通式 (I) 之化合物及至少一種通式 (II) 之化合物，其用作用於熱塑性聚合物及彈性體之塑化劑，其特徵在於該化合物 (I) 之含量為以待塑化之熱塑性聚合物或彈性體之 100 重量份計 (phr) 至少 11 重量份。
12. 一種塑化劑組成物之用途，所述塑化劑組成物含有如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項中所定義之至少一種通式 (I) 之化合物及至少一種通式 (II) 之化合物，其用作塑性溶膠中之塑化劑，其特徵在於該化合物 (I) 之含量為以待塑化之熱塑性聚合物或彈性體之 100 重量份計 (phr) 至少 11 重量份。
13. 一種如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項之模製化合物之用途，其用於生產模製品及膜，諸如電氣器具之外殼、電腦外殼、工具、管道、電纜、軟管、電線塗層、窗框、運載工具製造組件、輪胎、傢俱、襯墊及床墊發泡體、防水布、密封件、複合板、唱片、人造皮革、封裝容器、膠帶膜或塗層。
14. 一種如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項之模製化合物之用途，其用於生產與人或食物直接接觸之模製品及膜。
15. 如申請專利範圍第 14 項之用途，其特徵在於與人或食物直接接觸之該等模製品及膜為藥用產品、衛生產品、食物封裝、室內領域之產品、玩具及育兒物品、運動及休閒產品、衣物或面料纖維。

圖式



圖1

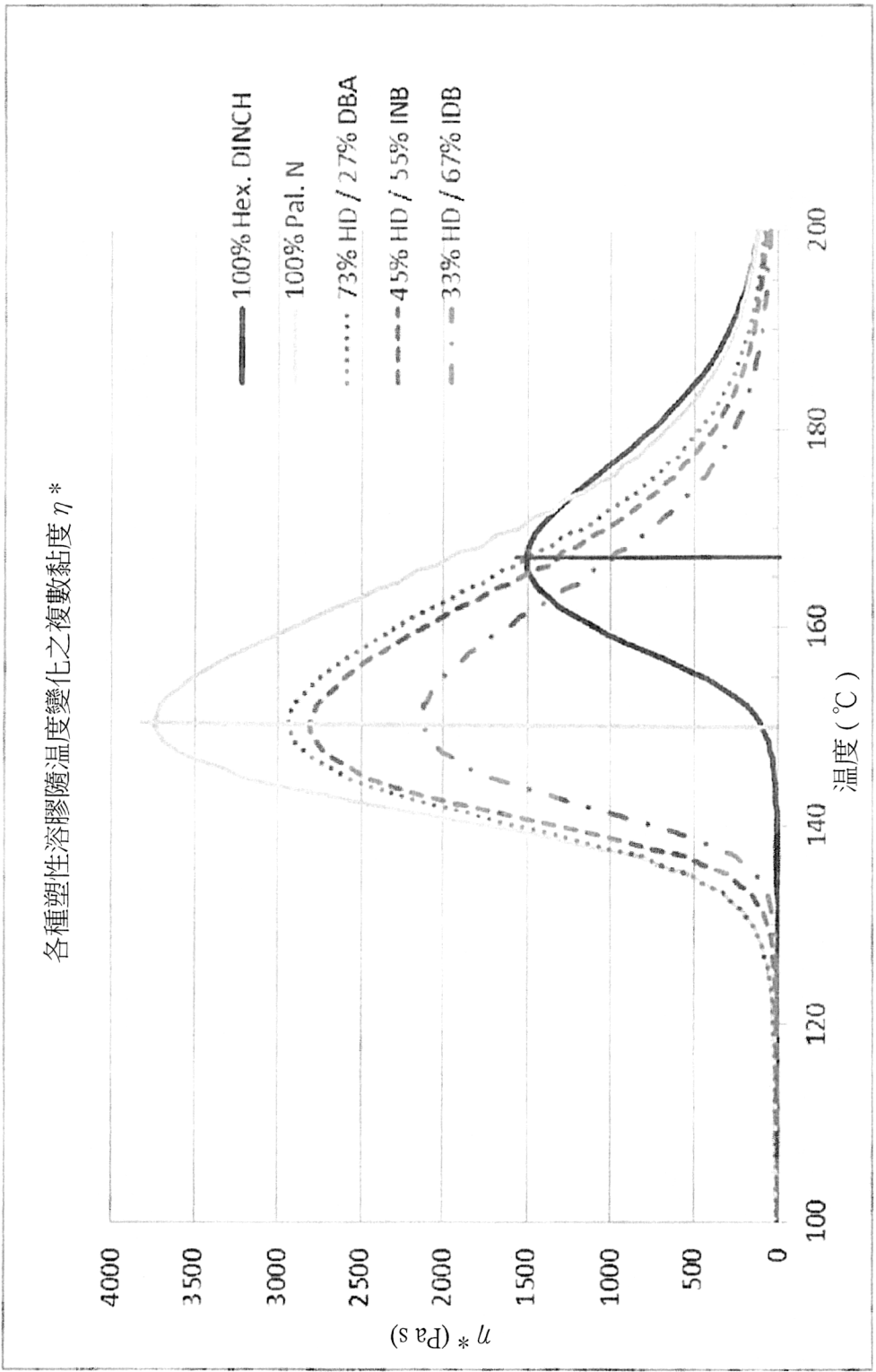


圖2

具有60phr塑化劑之塑性溶膠之製程揮發性

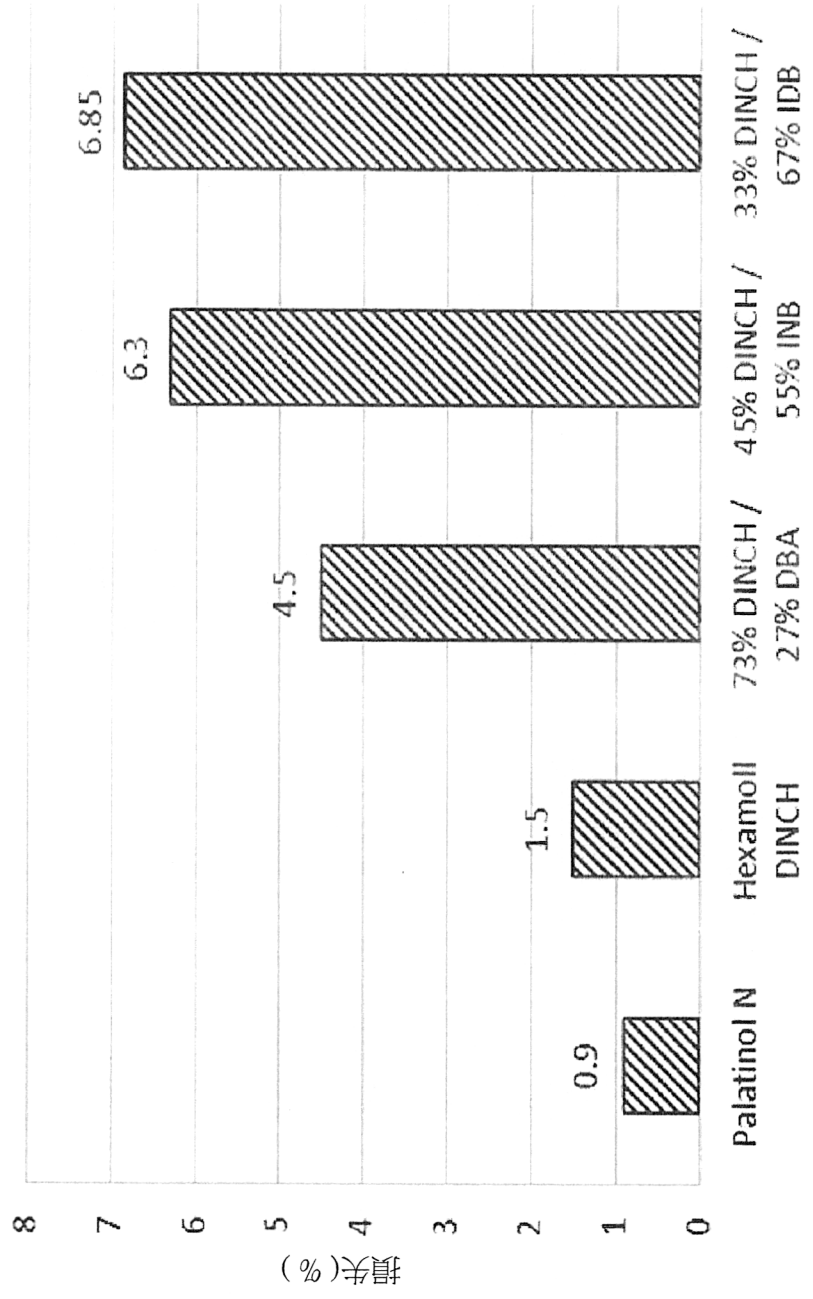


圖3

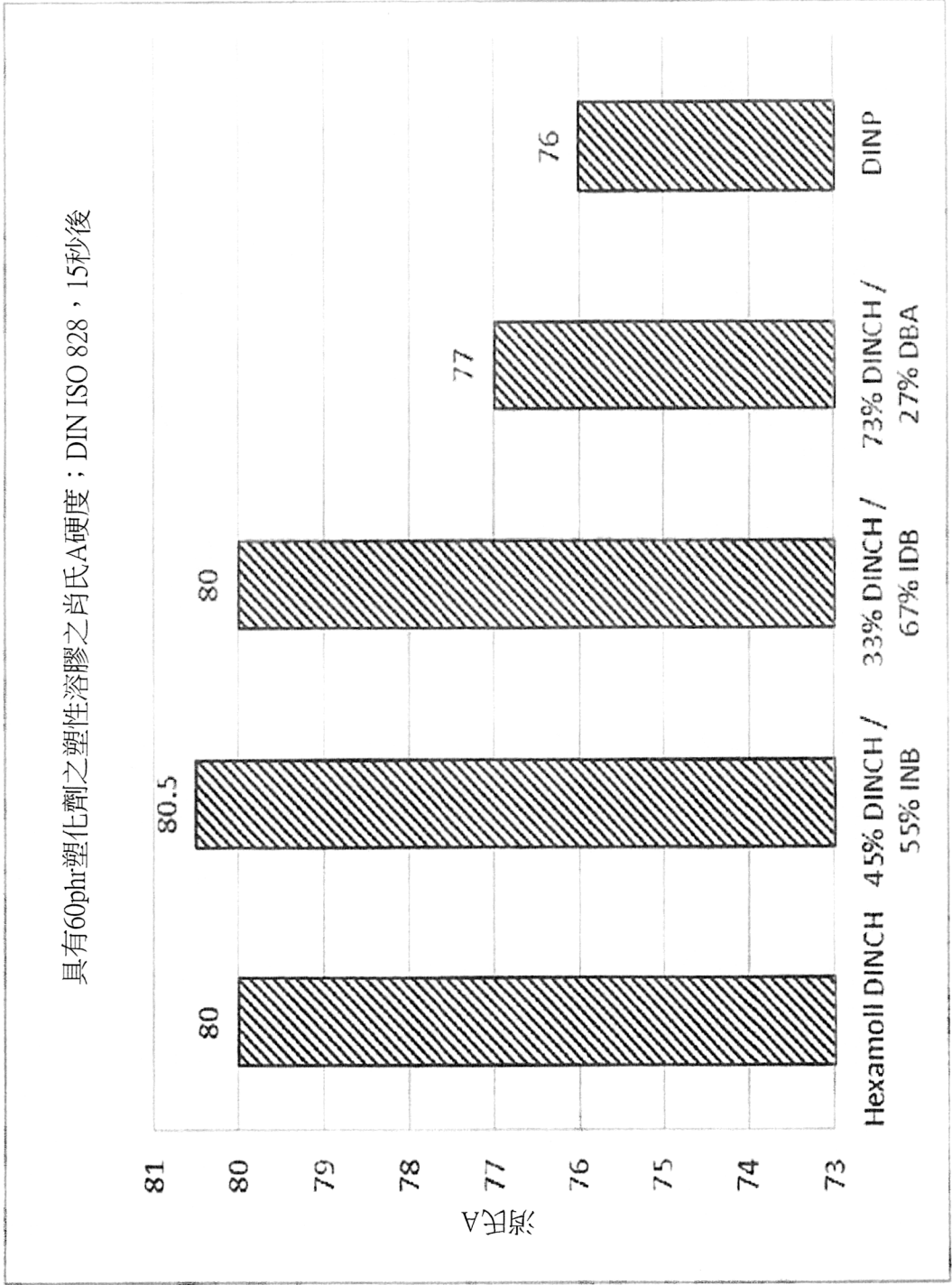


圖4

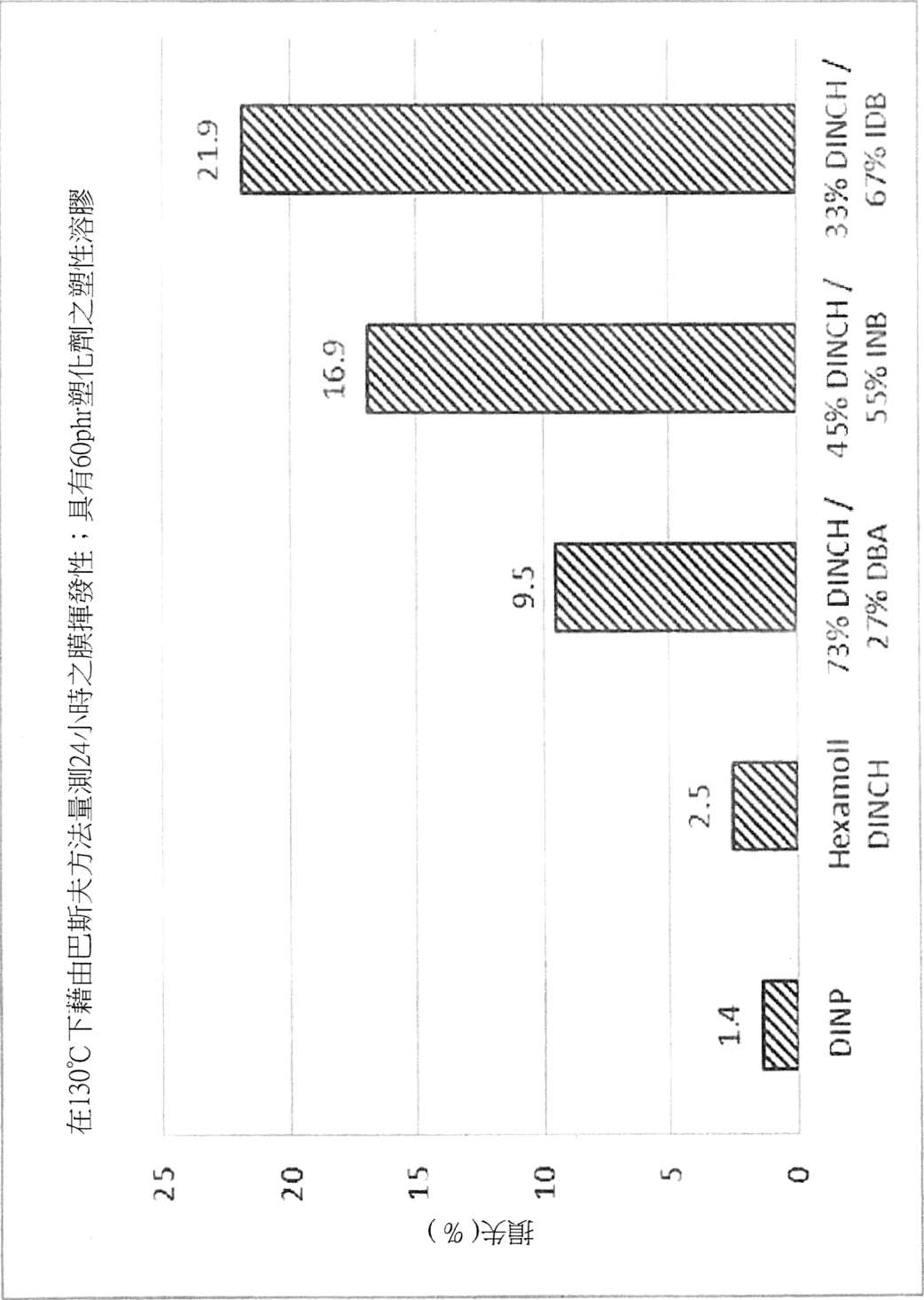


圖5

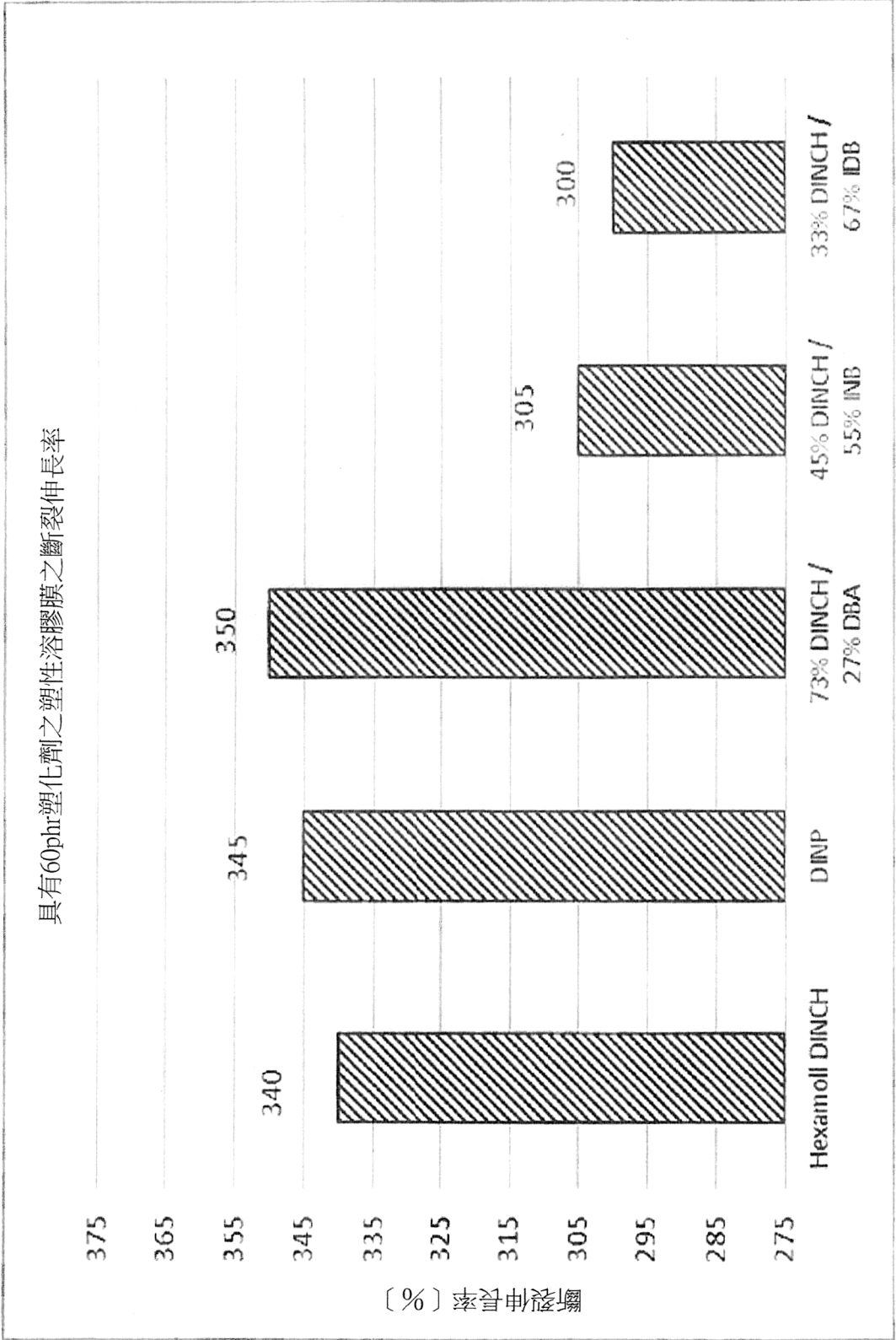


圖6

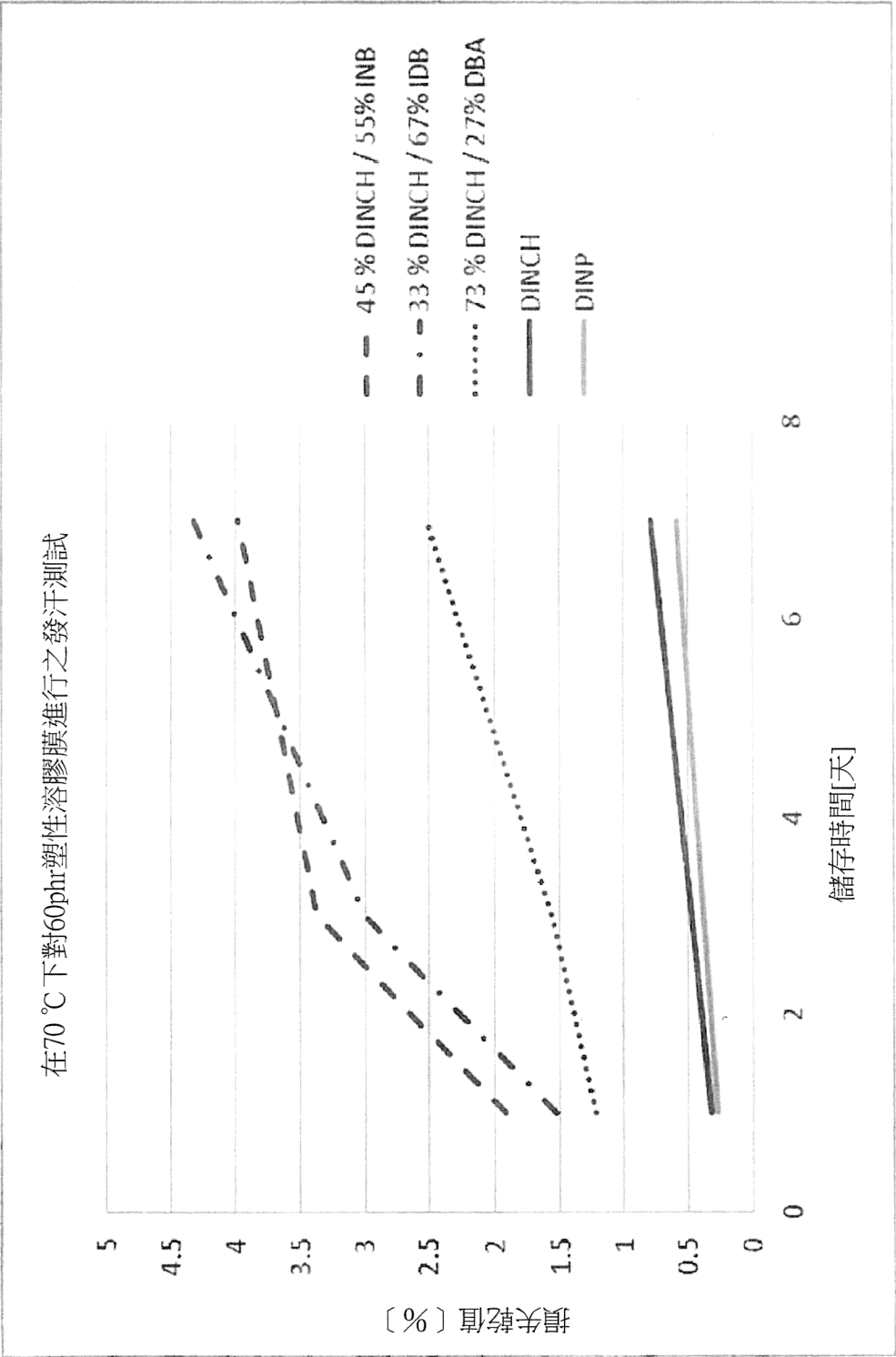


圖7

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)

包含二羧酸的酯及 1,2-環己烷二羧酸的酯之模製化合物

MOLDING COMPOUNDS CONTAINING ESTERS OF DICARBOXYLIC
ACIDS AND ESTERS OF 1,2-CYCLOHEXANEDICARBOXYLIC ACID

【技術領域】

● 【0001】 本發明係關於含有至少一種聚合物及一種塑化劑組成物之模製化合物，該塑化劑組成物含有二羧酸的至少一種脂族酯及 1,2-環己烷二羧酸的至少一種酯；及此等塑化劑組成物及模製化合物之用途。

【先前技術】

● 【0002】 為獲得所需加工或應用特性，將所謂的塑化劑添加至多種塑膠中以使此等塑膠更軟、更有彈性及/或更可伸長。一般而言，使用塑化劑用以使塑膠之熱塑性區域朝向低溫移動，以便在較低加工及使用溫度範圍內獲得所需可撓性特性。

【0003】 聚氯乙烯 (PVC) 為最高產量塑膠之一。由於其可能的應用之範圍極大，現其在日常生活之大量產品中發現。因此，PVC 具有極大的經濟重要性。PVC 最初為剛性且脆性的塑膠直至約 80°C，其經由添加熱穩定劑及其他添加劑用作剛性 PVC (PVC-U)。只有經由添加適合的塑化劑才可獲得可撓性 PVC (PVC-P)，其可用於剛性 PVC 為不適合的多種應用。

【0004】 其中通常使用之塑化劑之其他重要的熱塑性聚合物為例如

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】 物質是否適合用作特定聚合物之塑化劑主要視待塑化之聚合物之特性而定。一般而言，塑化劑與待塑化之聚合物具有高相容性是合乎需要的，亦即，賦予此聚合物良好熱塑特性且僅具有輕微的蒸發及/或滲出傾向（高持久性）。

【0006】 用於 PVC 及其他塑膠之塑化之多種不同化合物為市場上可獲得的。與不同化學結構之醇形成之鄰苯二甲酸二酯由於其與 PVC 之良好相容性及其有利的應用特性而在過去常用作塑化劑，諸如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（諸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））作為快速融合塑化劑（「快速融合物」），例如用於製造所謂的塑性溶膠。且亦可出於相同目的使用短鏈鄰苯二甲酸酯、二苯甲酸酯，諸如二丙二醇二苯甲酸酯。具有良好膠凝特性之其他類別塑化劑為烷基磺酸之苯酯及甲苯酯，其為例如市場上以商品名 Mesamoll®可獲得的。

【0007】 塑性溶膠首先且首要為細粉狀塑膠於液體塑化劑中之懸浮液。在此等中，在環境溫度下聚合物於塑化劑中之溶解速率極低。只有在加熱至較高溫度時聚合物才可觀地溶解於塑化劑中。在該過程中，個別分離的塑膠聚集體膨脹且融合成三維高黏性凝膠。此過程稱為膠凝，且在超過稱為膠凝點或溶解度溫度之某一最低溫度時開始。膠凝步驟為不可逆的。

【0008】 因為塑性溶膠以液體形式存在，所以此等塑性溶膠極常常用

等苯甲酸異壬酯。另外，此等塑化劑具有高揮發性且其使用對最終產物之機械特性具有不良影響。

【0020】 EP 1415978 描述苯甲酸之異構十二烷基酯，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及此等混合物作為聚合物之塑化劑，尤其作為 PVC 及 PVC 塑性溶膠之塑化劑之用途。為獲得對於塑性溶膠應用足夠之低膠凝溫度，此處亦必須使用大量此等苯甲酸異癸酯。另外，此等塑化劑亦具有高揮發性且其使用對最終產物之機械特性具有不良影響。

【0021】 WO 03/029339 揭示含有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。作為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、檸檬酸酯及磷酸酯。就此而論，亦順帶提及短鏈二甲酸酯，諸如己二酸二丁酯。然而，明確指示，短鏈二甲酸酯僅適用作一定程度上描述之 PVC 組成物中之快速膠凝塑化劑組分(亦即以低於 10 phr 之量)，因為較大量導致不期望地較高塑化劑揮發性。

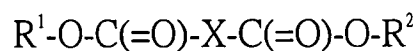
【發明內容】

【0022】 本發明係基於提供含有塑化劑組成物之基於聚合物之模製化合物之問題，該塑化劑組成物一方面賦予該模製化合物良好熱塑性及機械特性，且另一方面賦予良好膠凝特性，亦即，儘可能低的膠凝溫度及/或處於未膠化狀態之低黏度。因此，模製化合物應尤其適用於製備塑性溶膠。模製化合物中所含之塑化劑組成物應顯示與待塑化之聚合物之高相容性，具有高持久性且另外為毒理學上無害的。儘管具有良好膠凝特性，模製化

合物在加工期間且亦在使用最終產物期間應展現較低塑化劑揮發性。

【0023】 出人意料地，藉由含有至少一種聚合物及一種塑化劑組成物之模製化合物解決此問題，該塑化劑組成物含有：

a) 至少一種通式 (I) 之化合物，



(I)

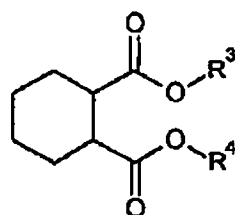
其中，

X 表示含有至少一個雙鍵之未分支鏈或分支鏈 C₂-C₈ 伸烷基或未分支鏈或分支鏈 C₂-C₈ 伸烯基，

且，

R¹ 及 R² 彼此獨立地選自 C₃-C₅ 烷基，

b) 至少一種通式 (II) 之化合物，



(II)

其中 R³ 及 R⁴ 彼此獨立地選自分支鏈及未分支鏈 C₇-C₁₂ 烷基殘基，

其中模製化合物中之化合物(I)之含量為以聚合物之 100 重量份計(phr)至少 11 重量份。

【0024】 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（尤其聚氯乙烯（PVC））及彈性體。

【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性溶膠中之塑化劑的用途。

【0026】 本發明之另一主題為此模製化合物之用途，其用於生產模製品及膜。

【圖式簡單說明】

【0027】

圖 1：

圖 1 展示根據本發明所使用之塑化劑組成物之總含量各為 100 phr 之 PVC 塑性溶膠的膠凝特性。展示隨溫度[°C]變化之塑性溶膠之複數黏度 η [Pa*s]。此處，使用以不同百分比比率含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH® 及己二酸二正丁酯（DBA）之塑化劑組成物。以茲比較，展示僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®（Hex.DINCH）或 Palatinol® N c（DINP）之 PVC 塑性溶膠之膠凝特性。

圖 2：

圖 2 展示含有 Hexamoll® DINCH®與己二酸二正丁酯（DBA）之特定混合物及市售快速融合物 Vestinol® INB（INB）或 Jayflex® MB 10（IDB）作為塑化劑之 PVC 塑性溶膠之膠凝特性。選擇塑化劑混合物中之快速融合物之含量以使得實現 150°C 之膠凝溫度。展示隨溫度[°C]變化之塑性溶膠之複數黏度 η [Pa*s]。另外，以茲比較，展示僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH®或 Palatinol® N（DINP）之 PVC 塑性溶膠之膠凝特性。塑性溶膠之總塑化劑含量為 100 phr。

圖 3：

圖 3 展示含有 60 phr 根據本發明之塑化劑組成物及 Hexamoll® DINCH® 與市售快速融合物 Vestinol® INB (INB) 或 Jayflex® MB 10 (IDB) 之各種混合物之 PVC 塑性溶膠的製程揮發性。展示以%計之塑性溶膠之重量損失。另外，展示僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH® 或 Palatinol® N (DINP) 之 PVC 塑性溶膠之製程揮發性。

圖 4：

圖 4 展示產生自含有 60 phr 根據本發明之塑化劑組成物及 Hexamoll® DINCH® 與市售快速融合物 Vestinol® INB (INB) 或 Jayflex® MB 10 (IDB) 之各種混合物之 PVC 塑性溶膠的 PVC 膜之肖氏 (Shore) A 硬度。另外，展示產生自僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH® 或 Palatinol® N (DINP) 之 PVC 塑性溶膠之膜的製程揮發性。

圖 5：

圖 5 展示產生自含有 60 phr 根據本發明之塑化劑組成物及 Hexamoll® DINCH® 與市售快速融合物 Vestinol® INB (INB) 或 Jayflex® MB 10 (IDB) 之各種混合物之塑性溶膠之 PVC 膜的膜揮發性。展示以%計之 PVC 膜之重量損失。另外，展示產生自僅含有市售塑化劑 Hexamoll® DINCH® 或 Palatinol® N (DINP) 之 PVC 膜的膜揮發性。

圖 6：

圖 6 展示產生自含有 60 phr 根據本發明之塑化劑組成物及 Hexamoll® DINCH® 與市售快速融合物 Vestinol® INB (INB) 或 Jayflex® MB 10 (IDB) 之各種混合物之塑性溶膠之 PVC 膜的斷裂伸長率 (伸長率)。

圖 7：

圖 7 展示產生自含有 60 phr 根據本發明之塑化劑組成物及 Hexamoll® DINCH®與市售快速融合物 Vestinol® INB (INB) 或 Jayflex® MB 10 (IDB) 之各種混合物之塑性溶膠之 PVC 膜的存放期。展示隨儲存時間[天]變化之乾燥重量損失[%]。

【實施方式】

【0028】 根據本發明之模製化合物具有以下優勢：

- 根據本發明之模製化合物中所含之塑化劑組成物特徵在於與待塑化之聚合物（尤其 PVC）之高相容性。
- 根據本發明之模製化合物中所含之塑化劑組成物具有高持久性且儘管如此仍賦予待塑化之聚合物極佳的膠凝特性。因此，根據本發明之模製化合物在其加工期間且亦在使用最終產物期間顯示較低塑化劑揮發性。
- 根據本發明之模製化合物中所含之塑化劑組成物有利地適用於獲得多種加工及應用特性極其不同且複雜的塑膠。
- 根據本發明之模製化合物有利地適用於塑性溶膠應用。
- 根據 DIN 53408，根據本發明使用之塑化劑組成物中所含之化合物 (I) 由於其極低的溶解度溫度而極其適用作快速融合物。為降低模製化合物中所含之聚合物之膠凝溫度及/或提高其膠凝速率，相對較小量之化合物 (I) 對於根據本發明使用之塑化劑組成物而言為足夠的。
- 根據本發明之模製化合物適用於生產敏感應用領域之模製品及膜，諸如藥用產品、食物封裝、例如房屋及運載工具中之室內領域的產品、

玩具、育兒物品等。

- 對於根據本發明使用之塑化劑組成物中所含之化合物(I)之生產，可使用易於獲取的離析物。

- 生產根據本發明使用之化合物(I)之方法簡單且有效。因此，化合物(I)可無困難地以大工業規模提供。

【0029】 如先前所提及，出人意料地發現，根據 DIN 53408，根據本發明使用之塑化劑組成物中所含之通式(I)之化合物具有極低溶解度溫度，且因此，尤其在與 1,2-環己烷二羧酸的酯組合時，此等化合物適用於改良熱塑性聚合物及彈性體之膠凝特性。就此而言，相對較小量之根據本發明之塑化劑組成物已足以降低膠凝所必需的溫度及/或提高膠凝速率。

【0030】 在本發明之上下文中，表述「快速融合物(fast fuser)」理解為意謂根據 DIN 53408 之溶解度溫度低於 120°C 之塑化劑。此類快速融合物尤其用於生產塑性溶膠。

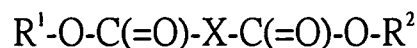
【0031】 在本發明之上下文中，先前或下文所使用之縮寫 phr (每一百份樹脂之份數) 表示每一百重量份聚合物之重量份。

【0032】 通式(I)中之殘基 R^1 及 R^2 彼此獨立地表示 C_3 至 C_5 烷基。在本發明之上下文中，表述「 C_3 至 C_5 烷基(C_3 to C_5 alkyl)」包括直鏈或分支鏈 C_3 至 C_5 烷基。其包括正丙基、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、2,2-二甲基丙基及 1-乙基-丙基。較佳地，通式(I)中之殘基 R^1 及 R^2 彼此獨立地表示正丁基、異丁基、正戊基、2-甲基丁基或 3-甲基丁基。相當尤其較佳地，通式(I)中之殘基 R^1 及 R^2 均表示正丁基。

申請專利範圍

1. 一種含有至少一種聚合物及一種塑化劑組成物之模製化合物，該塑化劑組成物含有：

a) 至少一種通式 (I) 之化合物，



(I)

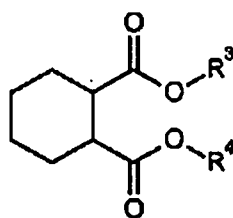
其中，

X 表示含有至少一個雙鍵之未分支鏈或分支鏈 C₂-C₈ 伸烷基或未分支鏈或分支鏈 C₂-C₈ 伸烯基，

且，

R¹ 及 R² 彼此獨立地選自 C₃-C₅ 烷基，

b) 至少一種通式 (II) 之化合物，



(II)

其中 R³ 及 R⁴ 彼此獨立地選自分支鏈及未分支鏈 C₇-C₁₂ 烷基殘基，

其特徵在於該模製化合物中之該化合物 (I) 之含量為以聚合物之 100 重量份計 (phr) 至少 11 重量份。

2. 如申請專利範圍第 1 項之模製化合物，其特徵在於在該通式 (I) 之化合物中，X 表示未分支鏈 C₂-C₅ 伸烷基。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之模製化合物，其特徵在於在該通式 (I) 之化合物中，R¹ 及 R² 彼此獨立地表示正丁基、異丁基、正戊基、

2-甲基丁基或 3-甲基丁基。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之模製化合物，其特徵在於在該通式 (I) 之化合物中， R^1 及 R^2 均表示正丁基。
5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之模製化合物，其特徵在於在該通式 (II) 之化合物中， R^3 及 R^4 均表示 2-乙基己基、均表示異壬基或均表示 2-丙基庚基。
6. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之模製化合物，其特徵在於該塑化劑組成物視情況含有不同於該化合物 (I) 及化合物 (II) 之另一塑化劑，其選自鄰苯二甲酸之二烷基酯、鄰苯二甲酸之烷基芳烷基酯、對苯二甲酸之二烷基酯、偏苯三甲酸之三烷基酯、苯甲酸之烷基酯、二醇之二苯甲酸酯、羥基苯甲酸酯、飽和單羧酸之酯、不同於化合物 (I) 之飽和二羧酸酯、不同於化合物 (I) 之不飽和二羧酸酯、芳族磺酸之鹽胺及酯、烷基磺酸酯、甘油酯、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-呋喃二羧酸之酯、2,5-四氫呋喃二羧酸之酯、環氧化植物油及環氧化脂肪酸之單烷基酯及脂族及/或芳族聚羧酸與至少二元醇之聚酯。
7. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之模製化合物，其特徵在於該聚合物為熱塑性聚合物，其選自：
均聚物或共聚物，其含有至少一個藉由聚合併入之單體，所述單體選自 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、偏二氯乙烯、四氟乙烯、丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸酯及 C_1 - C_{10} 醇之甲基丙烯酸酯、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。

8. 如申請專利範圍第 7 項之模製化合物，其特徵在於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。
9. 如申請專利範圍第 8 項之模製化合物，其特徵在於該熱塑性聚合物為聚氯乙烯 (PVC)。
10. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之模製化合物，其特徵在於該聚合物為彈性體，較佳選自天然橡膠、合成橡膠及其混合物。
11. 一種塑化劑組成物之用途，所述塑化劑組成物含有如申請專利範圍第 1

- 項至第 6 項中任一項中所定義之至少一種通式 (I) 之化合物及至少一種通式 (II) 之化合物，其用作用於熱塑性聚合物及彈性體之塑化劑，其特徵在於該化合物 (I) 之含量為以待塑化之熱塑性聚合物或彈性體之 100 重量份計 (phr) 至少 11 重量份。
12. 一種塑化劑組成物之用途，所述塑化劑組成物含有如申請專利範圍第 1 項至第 6 項中任一項中所定義之至少一種通式 (I) 之化合物及至少一種通式 (II) 之化合物，其用作塑性溶膠中之塑化劑，其特徵在於該化合物 (I) 之含量為以待塑化之熱塑性聚合物或彈性體之 100 重量份計 (phr) 至少 11 重量份。
13. 一種如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項之模製化合物之用途，其用於生產模製品及膜，諸如電氣器具之外殼、電腦外殼、工具、管道、電纜、軟管、電線塗層、窗框、運載工具製造組件、輪胎、傢俱、襯墊及床墊發泡體、防水布、密封件、複合板、唱片、人造皮革、封裝容器、膠帶膜或塗層。
14. 一種如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項之模製化合物之用途，其用於生產與人或食物直接接觸之模製品及膜。
15. 如申請專利範圍第 14 項之用途，其特徵在於與人或食物直接接觸之該等模製品及膜為藥用產品、衛生產品、食物封裝、室內領域之產品、玩具及育兒物品、運動及休閒產品、衣物或面料纖維。