

# PATENTOVÝ SPIS

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2003-1097**  
(22) Přihlášeno: **17.04.2003**  
(30) Právo přednosti: **18.04.2002 DE 10217186**  
(40) Zveřejněno: **15.09.2004**  
**(Věstník č. 9/2004)**  
(47) Uděleno: **30.08.2012**  
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **10.10.2012**  
**(Věstník č. 41/2012)**

(11) Číslo dokumentu:

## 303 483

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:  
*C07C 69/78* (2006.01)  
*C07C 69/80* (2006.01)  
*C07C 67/02* (2006.01)  
*C07C 67/08* (2006.01)  
*C08K 5/10* (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:  
DE 1 962 500 A; CH 274 531 A.

(73) Majitel patentu:  
Evonik Oxeno GmbH, 45764 Marl, DE  
(72) Původce:  
Grass Michael Dr., Haltern am See, DE  
Koch Jürgen, Haltern am See, DE  
(74) Zástupce:  
Čermák Hořejš Matějka a spol., JUDr. Karel Čermák,  
advokát, Národní 32, Praha 1, 11000

(54) Název vynálezu:  
**Směs pro plasty na bázi nonylesterů kyseliny benzoové a způsob její výroby**

(57) Anotace:  
Směs pro plasty na bázi nonylesterů kyseliny benzoové, která je tvořena směsí I izomerních nonylesterů kyseliny benzoové, ve které podle analýzy alkoholů získaných jejím zmydelněním obsahuje nonylalkoholová část méně než 10 % molárních zbytků 3.5.5-trimethylhexanolu. Způsob výroby směsi I postupem zahrnujícím esterifikaci kyseliny benzoové směsí izomerních nonylalkoholů, která obsahuje méně než 10 % molárních 3.5.5-trimethylhexanolu. Použití výše uvedené směsi pro plasty jako změkčovadla, zejména pro PVC, zvláště ve formě plastisolu, jako přísady do barev a laků nebo jako přísady k lepidlům nebo složkám lepidel.

CZ 303483 B6

## Směs pro plasty na bázi nonylesterů kyseliny benzoové a způsob její výroby

### Oblast techniky

5

Vynález se týká směsi pro plasty na bázi nonylesterů kyseliny benzoové, způsobu její výroby a použití jako změkčovadla pro plasty, zejména PVC, zvláště ve formě plastisolu, jako přísady do barev a laků nebo jako přísady k lepidlům nebo složkám lepidel. Ve směsích podle vynálezu mohou být nonylbenzoáty kombinovány s alkylestery kyseliny ftalové, alkylestery kyseliny adipo-  
10 pové nebo alkylestery kyseliny cyklohexandikarboxylové.

### Dosavadní stav techniky

15

Polyvinylchlorid (PVC) patří k hospodářsky nejvýznamnějším polymerům. Nachází rozmanité použití jak jako tvrdý PVC, tak také jako měkký PVC.

20

Při výrobě měkkého PVC se k PVC přidává změkčovadlo, přičemž v převážném počtu případů nacházejí uplatnění estery kyseliny ftalové, zvláště di-2-ethylhexylftalát (DEHP), diisononylftalát (DINP) a diisodecylftalát (DIDP). S přibývajícím délkou řetězce esteru stoupají teploty rozpustnosti popř. gelovatění a tím teploty zpracování měkkého PVC. Teploty zpracování lze opět redukovat (snižovat) přidávkem tak zvaných urychlovačů gelovatění jako jsou například ftaláty s krátkým řetězcem dibutylftalát (DBP), diisobutylftalát (DIBP), benzylbutylftalát (BBP) nebo diisohexylftalát (DIHP). Vedle ftalátů s krátkým řetězcem lze ke stejnému účelu použít také estery kyseliny benzoové jako dipropylenglykolbenzoát.  
25

30

Tyto urychlovače gelovatění vykazují častokrát vlastnost, která vede v PVC-plastisolech na základě jejich vysoké síly solvatace k silnému vzestupu viskozity s časem. Toto se musí kompenzovat v mnoha případech opět přidávkem (často drahých) činidel redukujících viskozitu.

35

Při výrobě PVC-plastisolů je zpravidla vyžadována nízká viskozita a co možná nejnižší teplota gelovatění. Přitom se žádá vysoká stabilita plastisolu při uskladnění (nepatrný vzestup viskozity v čase).

Vysoká viskozita by byla při strojovém zpracování plastisolu nevýhodná, příliš vysoká teplota gelovatění by vedla ke změně barvy termickým zatížením.

40

Změkčovadla, která v kompozici významně snižují teplotu gelovatění tak také udržují viskozitu plastisolu také po několikadenní dobu uskladnění na nízké hodnotě, jsou doteď sotva známá. Nedávno byl představen 2-ethylbenzoát jako produkt, který by měl splňovat tyto předpoklady /Bohnert, Stanhope, J. Vinyl Addit. Technol. (2000), 6(3), 146 až 149/. Tato sloučenina má  
40 obecně srovnatelně vysoký tlak páry, což vede často k neakceptovatelným ztrátám během zpracování.

45

V DE 19 62 500 se popisuje použití směsi esterů s dlouhým řetězcem kyseliny benzoové a ftalové pro přípravu plastisolů. K výrobě esteru kyseliny benzoové se s výhodou používá 3,5,5-trimethylhexanol; o používání diesterů kyseliny ftalové nejsou žádné údaje.

50

Použití ftalátů s esterovými skupinami, které mají 1 až 8 atomů uhlíku, se dále omezuje vždy z toxikologického hlediska. Estery s delším alkylovým postranním řetězcem jsou sice toxikologicky zařazeny příznivěji, mají však horší vlastnosti při zpracování.

55

Výše uvedené systémy změkčovadel mají v PVC v jejich vlastnostech gelovatění, ve flexibilitě za chladu a ve stabilitě při skladování, ještě potenciál pro zlepšování. Vynález si klade za cíl, najít nová změkčovadla pro umělé hmoty jako např. pro PVC, která mají levné suroviny a srovnatelné nebo zlepšené vlastnosti změkčování jako například zlepšenou schopnost flexibility v chladu a nepatrnou tekutost při nízké úrovni viskozity příslušných plastisolů.

Bylo zjištěno, že isononylester kyseliny benzoové samotný nebo ve směsi s dialkylesterem kyseliny adipové a/nebo esterem kyseliny cyklohexandikarboxylové má požadované technické profily použití.

5

### Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu v základním provedení i) je směs pro plasty na bázi nonylesterů kyseliny benzoové, která je tvořena směsí I izomerních nonylesterů kyseliny benzoové, ve které podle analýzy alkoholů získaných jejím zmýdlením obsahuje nonylalkoholová část méně než 10 % molárních zbytků 3,5,5-trimethylhexanolu.

10

Přednostní provedení této směsi představují zejména dále uvedená provedení

15

ii) směs pro plasty podle provedení i), která kromě směsi I dále zahrnuje alkylestery kyseliny ftalové s alkylovými zbytky obsahujícími 4 až 13 atomů uhlíku při hmotnostním poměru 1 až 99 % směsi I k 99 až 1 % hmotn. alkylesterů kyseliny ftalové;

20

iii) směs pro plasty podle provedení ii), ve které je alkylesterem kyseliny ftalové směs II izomerních dinonylesterů kyseliny ftalové;

25

iv) směs pro plasty podle provedení iii), ve kterém podle analýzy alkoholů získaných zmýdlením obsahuje nonylalkoholová část esterů směsi II méně než 10 % molárních zbytků 3,5,5-trimethylhexanolu;

30

v) směs pro plasty podle provedení i), která kromě směsi I dále zahrnuje alkylestery kyseliny adipové s alkylovými zbytky obsahujícími 4 až 13 atomů uhlíku při hmotnostním poměru 1 až 99 % směsi I k 99 až 1 % hmotn. alkylesterů kyseliny adipové;

35

vi) směs pro plasty podle provedení v), ve které je alkylesterem kyseliny adipové směs III izomerních dinonylesterů kyseliny adipové;

40

vii) směs pro plasty podle provedení v), ve které podle analýzy alkoholů získaných zmýdlením obsahuje nonylalkoholová část esterů směsi III méně než 10 % molárních zbytků 3,5,5-trimethylhexanolu;

45

viii) směs pro plasty podle provedení i), která kromě směsi I dále zahrnuje alkylestery kyseliny cyklohexandikarboxylové s alkylovými zbytky obsahujícími 4 až 13 atomů uhlíku při hmotnostním poměru 1 až 99 % směsi I k 99 až 1 % hmotn. alkylesterů kyseliny cyklohexandikarboxylové;

50

ix) směs pro plasty podle provedení viii), ve které je alkylesterem kyseliny cyklohexandikarboxylové směs IV izomerních diisononylesterů kyseliny cyklohexandikarboxylové;

x) směs pro plasty podle provedení ix), ve které podle analýzy alkoholů získaných zmýdlením obsahuje nonylalkoholová část esterů směsi IV méně než 10 % molárních zbytků 3,5,5-trimethylhexanolu;

Předmětem vynálezu je dále také

– způsob výroby směsi I izomerních nonylesterů kyseliny benzoové podle provedení i) postupem zahrnujícím esterifikaci kyseliny benzoové směsí izomerních nonylalkoholů, kde použita směs izomerních nonylalkoholů obsahuje méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu (provedení vynálezu xi)); a

– způsob výroby směsi I izomerních nonylesterů kyseliny benzoové podle provedení i) postupem zahrnujícím transesterifikaci jednoho nebo více alkylesterů kyseliny benzoové s alkylovými zbytky obsahujícími 1 až 8 atomů uhlíku směsí izomerních nonylalkoholů, kde použitá směs izomerních nonylalkoholů obsahuje méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu (provedení vynálezu xii)).

Předmětem vynálezu je konečně také

– použití směsi pro plasty podle kteréhokoliv z provedení i) až x) jako změkčovadla (provedení vynálezu xiii)), přičemž plastem je přednostně polyvinylchlorid (provedení vynálezu xiv)), který je s výhodou ve formě plastisolu (provedení vynálezu xv));

– použití směsi pro plasty podle kteréhokoliv z provedení i) až x) jako přísady do barev a laků; a

– použití směsi pro plasty podle kteréhokoliv z provedení i) až x) jako přísady k lepidlům nebo složkám lepidel.

Zmýdelnění esterů kyseliny benzoové popř. dalších, následně ještě uváděných esterů lze dosáhnout běžnými metodami reakce s alkalickým médiem (viz. např. Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 5 Ed. A 10, S. 254 až 260).

Nonylalkoholy použité pro výrobu směsí podle vynálezu jsou zpravidla směsi izomerů a označují se často jako Isononanoly. Směsi podle vynálezu popř. nonylalkoholy použité při způsobu podle vynálezu mají vysokou linearitu, která je vyznačena podílem nižším než 10 % molárních (0–10), s výhodou nižším než 5 % molárních (0–5), zvláště výhodně nižším než 2 % molárních (0–2), 3,5,5-trimethylhexanolu. Tyto údaje se vztahují na všechny následně uváděné směsi. Takové směsi jsou komerčně dostupné pod označením čísel CAS 27458–94–2, 68515–81–1, 68527–05–9 nebo 68526–84–1.

„CAS-čísla“, znamenají čísla Chemical Abstracts' Registry Number. Distribuci izomerů nonylových zbytků lze zprostředkovat obvyklými pro odborníka běžnými měřicími metodami jako spektroskopii NMR, spektroskopii GC nebo GC/MS.

Nonylbenzoáty podle vynálezu lze použít jako činidla snižující viskozitu a změkčovadla urychlující gelovatění a vyznačují se oproti známým systémům při modifikování umělých hmot jako PVC velmi výhodnou kombinací nepatrné tekutosti, dobrou schopností gelovatět, dobrou flexibilizací za chladu a nepatrným vzestupem viskozity v plastisolech. Při jedné variantě způsobu se transesterifikuje jeden nebo více alkylesterů kyseliny benzoové, výhodně methylester kyseliny benzoové, ethylester kyseliny benzoové, propylester kyseliny benzoové, isobutylester kyseliny benzoové, amylester kyseliny benzoové a/nebo butylester kyseliny benzoové.

S výhodou se při výrobě isononylbenzoátů podle vynálezu použijí jakož i používané nonylftaláty a/nebo –adipáty a/nebo estery cyklohexandikarboxylové kyseliny, technické směsi nonanolů, tj. směsi izomerních alkoholů, dále v textu označované jako isononanol nebo směs isononanolů.

Distribuce izomerů této směsi se určuje způsobem přípravy použitého nonylového alkoholu (isononanol).

Isononanol se připravuje hydroformylací oktenů, které se opět získávají rozdílným způsobem. Jako suroviny k tomu slouží obecně technické proudy C, které nejprve obsahují všechny izomery C<sub>4</sub>olefinů vedle nasycených butanů a další nečistoty jako C<sub>3</sub>- a C<sub>5</sub>-olefiny a acetylované sloučeniny. Oligomerací této směsi olefinů se získají převážně izomery směsi oktenů vedle vyšších oligomerů jako C<sub>12</sub>- a C<sub>16</sub>-směsi olefinů.

Tyto směsi oktenů se hydroformylují na příslušné aldehydy a nakonec se hydrogenují na alkohol.

Složení, tj. distribuce izomerů technických směsí nonanolů je závislá na výchozím materiálu a na způsobech oligomerace a hydroformylace. Pro přípravu esterů podle vynálezu lze použít všechny tyto směsi. Výhodně směsi nonanolů jsou ty, které byly získány hydroformylací  $C_8$ - směsí olefinů, získané oligomerací v podstatě lineárních butenů na niklových katalyzátorech (např. proces OCTOL), v přítomnosti nemodifikovaných kobaltových sloučenin a následnou hydrogenací hydroformylační směsi zbavené katalyzátoru. Přitom činí podíl isobutenů ve výchozí látce, vztaženo na celkový obsah butenů, méně než 5 % hmotn., s výhodou méně než 3 % hmotn., zvláště s výhodou méně než 1 % hmotn. Tímto se dosahuje, že podíl silně rozvětvených izomerů nonanolu, mimo jiné také 3,5,5-trimethylhexanolu, který se ukázal jako málo výhodný, se zřetelně zpětně stává kompaktním. Směsi podle vynálezu obsahují proto pod 10, s výhodou pod 5, zvláště s výhodou pod 3, obzvláště s výhodou pod 1 % hmotn. esteru 3,5,5-trimethylhexanolu. Tyto požadavky se vztahují na směsi alkoholů, které by vznikly ze zmydelnění směsi esterů podle vynálezu.

Předmětem vynálezu jsou také směsi alkylesterů kyseliny benzoové, jejichž zmydelněním získané alkoholové směsi alkoholů s čísly CAS 68551-09-7, 91994-92-2, 68526-83-0, 66455-17-2, 68551-08-6, 85631-14-7 nebo 97552-90-4.

Jedná se zde o směsi alkoholů, které vedle uvedených isononylalkoholů obsahují také alkoholy se 7 až 15 atomy uhlíku (podle CAS definice).

Dále jsou předměty vynálezu směsi isononylesterů kyseliny benzoové, výhodně isononylester kyseliny benzoové s právě dialkylestery kyseliny ftalové, výhodně diisononylestery kyseliny ftalové, nebo s dialkylestery kyseliny adipové, výhodně diisononylestery kyseliny adipové nebo s dialkylestery kyseliny cyklohexandikarboxylové, výhodně diisononylestery kyseliny cyklohexandikarboxylové.

Tyto směsi podle vynálezu lze definovat následovně:

- b) směsi obsahující 1 až 99 % izomerních isononylesterů kyseliny benzoové, přičemž jejich zmydelněním získané nonylalkoholy obsahují méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu a 1 až 99 % hmotn. dialkylesteru kyseliny ftalové, kde alkylové zbytky obsahují 4 až 13 atomů uhlíku. Výhodnými estery kyseliny ftalové jsou diisononylestery kyseliny ftalové. Zvláště výhodně obsahují isononanoly získané zmydelněním diisononylesterů kyseliny ftalové méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu.
- d) Směsi obsahující 1 až 99 % hmotn. izomerních isononylesterů kyseliny benzoové, přičemž jejich zmydelněním získané nonylalkoholy obsahují méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu a 1 až 99 % hmotn. alkylesteru kyseliny adipové, kde alkylové zbytky obsahují 4 až 13 atomů uhlíku. Výhodnými estery kyseliny adipové jsou diisononylestery kyseliny adipové. Zvláště výhodně obsahují isononanoly získané zmydelněním diisononylesterů kyseliny adipové méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu.
- f) Směsi obsahující 1 až 99 % hmotn. izomerních isononylesterů kyseliny benzoové, přičemž jejich zmydelněním získané nonylalkoholy obsahují méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu a 1 až 99 % hmotn. alkylesteru kyseliny cyklohexandikarboxylové, kde alkylové zbytky obsahují 4 až 13 atomů uhlíku. Výhodnými dialkylestery kyseliny cyklohexandikarboxylové jsou diisononylestery kyseliny cyklohexandikarboxylové. Zvláště výhodně obsahují isononanoly získané zmydelněním isononylesterů kyseliny cyklohexandikarboxylové méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu. Mezi estery kyseliny cyklohexandikarboxylové jsou výhodně opět ty s karboxyskupinami v polohách 1,2.

Podíly uvedených esterů v jednotlivých směsích se sčítají do 100 %.

Směsi podle vynálezu se definují složením uvedených esterů, ne způsobem nebo pořadím výroby směsi. Směsi ve smyslu tohoto vynálezu jsou také, když se uvedené estery smíchají v uvedeném poměru současně nebo postupně s další látkou jako umělé hmoty (např. PVC).

5 Esterifikaci kyseliny benzoové, ftalové popř. anhydridu kyseliny ftalové a/nebo kyseliny adipové a/nebo kyseliny cyklohexandikarboxylové popř. jejich anhydridů s jedním izomerně čistým nonanolem nebo směsí isononanolu na příslušné estery lze provádět autokatalyticky nebo kataly-  
 10 ticky, např. s Broenstedtovými nebo Lewisovými kyselinami. Zcela jedno který druh katalýzy se zvolí, vzniká (ustaví se) vždy na teplotě závislá rovnováha mezi použitými výchozími látkami (kyselina a alkohol) a produkty (ester a voda). Aby se rovnováha posunula ve prospěch esteru, lze použít nosné činidlo, s jehož pomocí se odstraňuje reakční voda. Jelikož směsi alkoholů pou-  
 15 žité při esterifikaci vřou níže než kyselina benzoová a její estery a s vodou mají oblast omezené mísitelnosti, používají se často jako nosné činidlo, které se po oddělení vody může vracet zpět do procesu.

15 Alkohol použitý k tvorbě esteru popř. izomerní směs alkoholů, která slouží současně jako nosné činidlo, se používá v přebytku, s výhodou 5 až 50 %, zvláště 10 až 30 % množství potřebného k tvorbě esteru.

20 Jako katalyzátory při esterifikaci se mohou použít kyseliny, jako například kyselina sírová, methansulfonová nebo p-toluensulfonová, nebo kovy nebo jejich sloučeniny. Vhodné jsou např. cín, titan, zirkonium, které se používají jako jemně rozdělené kovy nebo účelově ve formě jejich solí, oxidů nebo rozpustných organických sloučenin. Kovové katalyzátory jsou oproti protono-  
 25 vým kyselinám vysokoteplotními katalyzátory, které dosahují své plné aktivity často teprve při teplotách přes 180 °C. Používají se však s výhodou, protože ve srovnání s protonovou katalýzou tvoří méně vedlejších produktů, jako například z použitých alkoholů olefiny. Příkladnými před-  
 30 staviteli kovových katalyzátorů jsou práškový cín, oxid cínu (II), oxalát cínu (II), ester kyseliny titanové jako tetraisopropylorthotitanát nebo tetrabutylorthotitanát jakož i ester zirkonia jako tetrabutylzirkonát.

30 Koncentrace katalyzátoru závisí na druhu katalyzátoru. U výhodně použitých titanových slouče-  
 35 nin činí tato 0,005 až 1,0 % hmotn. vztaheno na reakční směs, zvláště 0,01 až 0,5 % hmotn., zcela výhodně 0,01 až 0,1 % hmotn..

35 Reakční teploty leží za použití titanových katalyzátorů v rozmezí 160 až 270 °C, s výhodou při 180 až 250 °C. Optimální teploty závisí na použitých látkách, fázi reakce a na koncentraci kataly-  
 40 zátoru. Lze je lehce stanovit pro jednotlivé případy pomocí pokusů. Vyšší teploty zvyšují reakční rychlosti a podporují vedlejší reakce, jako například odštěpování vody z alkoholů nebo tvorbu barevných vedlejších produktů. Pro odstraňování alkoholu je příznivé, že alkohol lze z reakční směsi oddestilovat. Požadovaná teplota nebo oblast požadovaných teplot lze nastavit tlakem  
 45 v reakční nádobě. U níže vřoucích alkoholů se proto provádí reakce ze přetlaku a u výše vřoucích alkoholů za sníženého tlaku. Například se pracuje při reakci kyseliny benzoové se směsí izomerních nonanolů v teplotním rozmezí 170 až 250 °C a při tlacích 0,1 až 0,001 MPa.

45 Množství kapaliny přivedené do reakce může částečně nebo zcela sestávat z alkoholu, který byl získán zpracováním azeotropního destilátu. Zpracování je také možné provádět v pozdějším časovém bodě a odstraněné množství kapaliny zcela nebo částečně doplňovat ze zásobníku s připraveným alkoholem.

50 Surová směs esterů, která vedle esteru/ů, alkoholu, katalyzátoru nebo jeho následných produktů obsahuje popřípadě vedlejší produkty, se zpracovává známými způsoby. Zpracování zahrnuje přitom následující kroky: oddělení přebytečného alkoholu a popř. snadno vřoucích látek, neutra-  
 55 lizaci příslušných kyselin, destilaci s vodní parou, převedení katalyzátoru na lehce filtrovatelný zbytek, oddělení pevných látek a popřípadě sušení. Podle použitého způsobu zpracování může být přitom pořadí těchto kroků různé. Destilací lze tak oddělovat nonylester nebo směs nonyl-  
 60 esterů z reakční směsi, popřípadě po neutralizaci směsi.

Alternativně lze získat nonylbenzoáty podle vynálezu transesterifikací esteru kyseliny benzoové s nonanolem nebo směs isonanolu. Jako výchozí látka se použije ester kyseliny benzoové, na kyslíkový atom esterové skupiny jsou navázány alkylové zbytky s 1 až 8 atomy uhlíku. Tyto zbytky mohou být alifatické, s přímým nebo rozvětveným řetězcem, alicyklické nebo aromatické.

5 Jedna nebo více methylenových skupin tohoto alkylového zbytku může/mohou být substituována/y kyslíkem. Je účelné, aby alkohol tvořící základ výchozího esteru vřel níže než použitý nonanol nebo směs isonanolů. Výhodnou výchozí látkou je methylester kyseliny benzoové.

Transesterifikace se provádí katalyticky, například s Bronstedtovou nebo Lewisovou kyselinou nebo bází. Je zcela jedno který katalyzátor se použije, neboť vzniká vždy teplotně závislá rovnováha mezi výchozími látkami (alkylbenzoát a nonanol nebo směs isonanolů) a produkty (nonylester nebo směs nonylesterů a uvolněný alkohol). Aby se rovnováha posunula ve prospěch nonylesteru nebo směsi isononylesterů, oddestilovává se z reakční směsi alkohol vznikající z výchozího esteru.

15 Je zde také účelné, používat nonanol popř. směs isonanolů v přebytku.

Jako katalyzátory transesterifikace lze použít kyseliny, jako například kyselina sírová, methansulfonová kyselina nebo *p*-toluensulfonová kyselina, nebo kovy nebo jejich sloučeniny. Vhodné jsou např. cín, titan, zirkonium, které se používají jako jemně rozdělené kovy nebo účelově ve formě jejich solí, oxidů nebo rozpustných organických sloučenin. Kovové katalyzátory jsou oproti protonovým kyselinám vysokoteplotními katalyzátory, které dosahují své plné aktivity často teprve při teplotách přes 180 °C. Používají se však s výhodou, protože ve srovnání s protonovou katalýzou tvoří méně vedlejších produktů, jako například z použitých alkoholů olefiny. Příkladnými představiteli kovových katalyzátorů jsou práškový cín, oxid cínu (II), oxalát cínu (II), ester kyseliny titanové jako tetraisopropylorthotitanát nebo tetrabutylorthotitanát jakož i ester zirkonia jako tetrabutylzirkonát.

Dále lze použít bazické katalyzátory, jako například oxidy, hydroxidy, hydrogenuhličitany, uhličitany nebo alkoholáty alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin. Z této skupiny se s výhodou používají alkoholáty, jako například ethylát sodný. Alkoholáty lze také připravit *in situ* z alkalického kovu a nonanolu popř. směsi isonanolů.

Koncentrace katalyzátoru závisí na druhu katalyzátoru. Leží obvykle v rozmezí 0,005 až 1,0 % hmotn. vztaženo na reakční směs.

35 Reakční teploty pro transesterifikaci leží převážně v rozmezí 100 až 220 °C. Musí být alespoň tak vysoké, aby bylo možné oddestilovat z reakční směsi alkohol vznikající z výchozího esteru za příslušného tlaku, nejčastěji normálního.

40 Transesterifikační směsi lze rovněž zpracovat způsobem popsaným u esterifikačních směsí.

Směsi podle vynálezu mohou být vpravovány do umělých hmot samotné nebo v kombinaci s jinými změkčovadly. Výhodnými umělými hmotami jsou PVC, PVB, homo- a kopolymery na bázi ethyleny, propylenu, butadienu, vinylacetátu, glycidylakrylátu, glycidylmethakrylátu, akrylátů s alkylovými zbytky rozvětvených nebo nerozvětvených alkoholů obsahujících 1 až 8 atomů uhlíku navázanými na atom kyslíku esterové skupiny, styren, akrylnitril, homo- kopolymery cyklických olefinů. Jako představitele výše uvedených skupin mohou být jmenovány následující umělé hmoty: polyakryláty se stejnými nebo různými alkylovými zbytky se 4 až 10 atomy uhlíku, navázanými na kyslíkový atom esterové skupiny, zvláště s *n*-butylovým, *n*-hexylovým, *n*-oktylovým, isononylovým a 2-ethylhexylovým zbytkem, polymethakrylát, polymethylmethakrylát, methylakrylát-butylakrylát-kopolymer, methylmethakrylát-butylmethakrylát-kopolymer, ethylen-vinylacetát-kopolymer, chlorovaný polyethylen, nitrilkaučuk, akrylnitril-butadien-styren-kopolymer, ethylen-propylen-kopolymer, ethylen-propylen-dien-kopolymer, styren-akrylnitril-kopolymer, akrylnitril-butadien-kaučuk, styren-butadien-elastomer, methylmethakrylát-styren-butadien-kopolymer a/nebo nitrocelulóza.

Jako typy PVC přicházejí v úvahu PVC suspenze, PVC hmoty, PVC mikrosuspenze nebo s výhodou PVC emulze. Vedle popsanych esterů kyseliny cyklohexandikarboxylové, kyseliny ftalové, kyseliny adipové a kyseliny benzoové jakož i dalších změkčovadel lze do receptur směsí připojit další čtené pro odborníka v oboru známé komponenty. Příklady toho jsou plniva, pigmenty, stabilizátory, antiadhezivní prostředky, nadouvadla, kicker, antioxidanty, biocidy atp.

S výhodou se používají směsi podle vynálezu k výrobě plastisolů, zvláště z nichž PVC se zvláště výhodnými vlastnostmi technického zpracování. Tyto plastisoly lze použít v četných produktech jako například umělé kůže, podlahy, tapety atp. Mezi těmito použitími zvláště výhodné je použití v cushion vinyl (CV)–podlahovinách, zde zvláště v povrchové vrstvě, kde způsobuje zlepšení v odolnosti vůči skvrnám („Stain Resistance“). Použitím směsí podle vynálezu jako podílu receptury lze získat plastisoly s nízkou viskozitou jakož i zvýšenou stabilitou při skladování a současně s urychleným gelováním a zlepšenou flexibilitou v chladu.

Dále mohou být použity nonylbenzoáty nebo výše uvedené směsi podle vynálezu s ftaláty, adipáty, a/nebo cyklohexandikarboxyláty jako flexibilizační prostředky v lacích, barvách, inkoustech nebo lepidlech popř. v komponentech lepidel.

Následující příklady mají vysvětlit vynález, aniž by omezily oblast použití, která je dána popisem a patentovými nároky.

#### Příklady provedení vynálezu

##### Příklad 1

##### Výroba isononylbenzoátu

Do destilační baňky o obsahu 4 l s nasazeným odlučovačem vody a zpětným chladičem jakož i s nátrubkem pro odběr vzorků a teploměrem bylo naváženo 976 g kyseliny benzoové (8 mol), 1728 g isononanolu firmy OXENO Olefinchemie GmbH (12 mol) a 0,59 g butyltitanátu (0,06 % vztaheno na množství kyseliny) a pod atmosférou dusíku zahřátou k varu. Voda vznikající při esterifikaci se pravidelně odnímala. Když číslo kyselosti pokleslo pod 0,1 mg KOH/g, (po asi 3 h) vsázka se nejprve zchladila pod 60 °C a vsadila se na 20cm kolonu Multifill. Potom se tlak snížil na 0,2 kPa a nejprve se oddestiloval přebytečný alkohol (asi 120 °C). Po oddělení mezifrakce až 140 °C, mohl destilovat v rozmezí teplot 142 až 147 °C (při 0,2 kPa), měřeno na hlavě kolony, isononylbenzoát. Plynovou chromatografií byla stanovena čistota > 99,7 %. Dynamická viskozita produktu při 20 °C činila 8,4 mPa\*s.

##### Příklad 2

##### Výroba 2-ethylhexylbenzoátu (srovnávací příklad)

Analogicky jako v příkladu 1 provedeným postupem reaguje 12 mol 2-ethylbenzoátu s 8 mol kyseliny benzoové a tetrabutyltitanát.

Po destilaci se získá 2-ethylbenzoát o chromatograficky stanovené čistotě 99,7 %.

Dynamická viskozita produktu činila při 20 °C 6,8 mPa\*s.



## Příklad 3

## Výroba 3,5,5-trimethylhexylbenzoátu (srovnávací příklad)

5 V autoklávu o objemu 2 l se hydroformyluje 1000 g 2,4,4-trimethyl-1-pentenu (diisobuten) firmy Oxeno při 135 °C za syntézního tlaku 27,0 MPa pod dobu 3 hodin v přítomnosti nemodifikovaného rhodiového katalyzátoru. Aktivní katalyzátor se generuje *in situ* z rhodiumnonanoátu (s 24,8 % hmotn. Rh). Koncentrace rhodia vztaženo na diisobuten byla stanovena 20 ppm.

10 Po 3 hodinách byla reakce přerušena a autokláv se ochladil na 20 °C. Výtěžek reakce činil 93,5 % hmotn. 3,5,5-trimethylhexanal, 2,5 % hmotn. 3,5,5-trimethylhexanolu, 3,4 % hmotn. C<sub>8</sub>-zbytkových uhlovodíků a 0,6 % hmotn. výše vroucích látek.

V laboratorní destilační koloně se reakční výtěžek destilací zbavil rhodiového katalyzátoru.

15 Výtěžek hydroformylace bez Rh se nakonec hydrogenoval v kapalně fázi v reaktoru s pevným ložem v přítomnosti katalyzátoru Cu/Cr/Ni při 180 °C a 2,5 MPa. Po hydrogenaci 3,5,5-trimethylhexanal na cílový produkt 3,5,5-trimethylhexanol se výtěžek hydrogenace zbavil cílenou destilací lehce vroucích látek (C<sub>8</sub>-zbytkových uhlovodíků). Po destilaci se získal 3,5,5-trimethylhexanol o čistotě nad 99,5 % hmotn.

20 Analogicky jako v příkladu 1 provedeným postupem reaguje 6 mol takto připraveného 3,5,5-trimethylhexanolu se 4 mol kyseliny benzoové a tetrabutyltitanát.

Po destilaci se získá 3,5,5-trimethylhexylbenzoát o chromatograficky stanovené čistotě 99,7 %. Dynamická viskozita produktu činila při 20 °C 7,9 mPa\*s.

## 25 Příklad 4

Porovnání těkavosti 2-ethylbenzoátu, 3,5,5-trimethyl hexylbenzoátu a isononylbenzoátu pomocí dynamického měření TGA

30 Aby se získalo svědectví o těkavosti produktů, porovnávaly se příslušné ztráty hmoty při vyšších teplotách esterů kyseliny benzoové připravených podle příkladů 1 až 3 pomocí dynamické metody TGA.

35 K tomuto účelu se asi 40 mg vzorku ohřívalo pod atmosférou dusíku v přístroji značky DuPont Instruments TGA 951 v teplotním rozmezí 20 až 300 °C při dynamickém nárůstu teploty 10 K/min a pokaždé se stanovila ztráta hmoty v %.

V níže uvedené tabulce jsou zaznamenány neodpařené podíly (= 100 %- ztráta hmoty v %):

## 40 Tabulka 2

Teplota °C	Isononyl- benzoát	2-ethylhexyl- benzoát	3,5,5-trimethyl- hexylbenzoát
140	98,5%	98,1%	93,6%
170	93,7%	91,1%	72,9%
200	75,7%	68,2%	9,4%
230	24,2%	12,4%	0%

Teplota, při které se odpařilo 50 % vzorku, činí u isononylbenzoátu podle vynálezu 218 °C a u srovnávacího vzorku 2-ethylbenzoátu jen 213 °C. U 3,5,5-trimethylhexylbenzoátu se odpařilo při 184 °C 50 % vzorku. Tímto se prokázala nepatrná těkavost připraveného produktu podle vynálezu vzhledem ke srovnávacím produktům.

5

## Příklad 5

## Výroba plastisolů

10

V recepturách 1 až 3 jsou zastoupeny pouze tři rychle gelující změkčovadla, aby se vypracovaly častěji rozdíly mezi těmito typy. Receptury 4 až 6 obsahují praxirelevantní směsi z VESTINOLU 9 (DINP firmy OXENO Olefinchemie GmbH) a urychlovač gelovatění v typických kompozicích Deckstrich. Navážky komponent jsou uvedeny v následující tabulce.

15

Tabulka 3: Receptury (všechny údaje v phr= hmotnostní díly na 100 dílů PVC)

	1	2	3	4	5	6
VESTOLIT B 7021 (emulsions PVC)	100	100	100	100	100	100
VESTINOL 9 (DINP, OXENO)	0	0	0	35	35	35
Isononylbenzoát (př. 1)	50			15		
2-ethylhexylbenzoát (př. 2)		50			15	
3,5,5-trimethylhexylbenzoát (př. 3)			50			15
Drapex 39 (Co-stabilizátor, Crompton)	3	3	3	3	3	3
Mark CZ 140 (Ca/Zn-stab., Crompton)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

20

Změkčovadla se před přidávkem temperovala na 25 °C. Nejprve se do PE-kádinky navázily kapalně podíly, pak práškové. Ručně špachtlí se směs míchala tak, aby už nebyl žádný nezkrope-  
ný prášek. Kádinka se směsí se pak naplnila do upínacího zařízení míchačky. Před ponořením míchadla do směsi se nastavila otáčky na 1800 otáček za min. Po zapojení míchadla se míchalo tak dlouho, dokud teplota nedosáhla na digitálním ukazateli termočidla 30,0 °C. Tím se jistě stanovilo, že se dosáhlo homogenizace plastisolu při definované energetické jednotce. Potom se plastisol hned temperoval při 25,0 °C.

25

30

## Příklad 6

## Proměření viskozit plastisolů

35

Měření viskozit plastisolů připravených v příkladu 5 se provádělo s ohledem na DIN 53 019 Rheometrem Physica DSR 4000, který byl řízen softwarem US 200.

Plastisol se míchal v nádobce ještě jednou špachtlí a měřil se v měřicím systému Z3 (DIN 25 mm) podle návodu. Měření probíhalo automaticky při 25 °C přes software. Byly zjištěny následující body:

- otáčení (Vorscherung) 100 s<sup>-1</sup> pro období 60 s, u které nebyla pořízena naměřená hodnota
- svažující se rampa, začínající při 200 s<sup>-1</sup> až 0,1 s<sup>-1</sup>, rozdělena do logaritmické řady se 30 kroky s pokaždé 5 s dobou měření.

Zpracování naměřených dat se provádělo po každém měření automaticky softwarem. Stanovena byla viskozita v závislosti na rychlosti otáčení. Měření byla prováděna každé 2 h, 24 h a 7 d. Mezi těmito časovými úseky byla pasta skladována při 25 °C.

V obou následujících tabulkách jsou uvedeny pro rychlosti otáčení 1,06 s<sup>-1</sup> a 118 s<sup>-1</sup> příslušné hodnoty viskozity získané ve výše uvedených časových intervalech.

15

Tabulka 4: Rychlost otáčení 1,06 s<sup>-1</sup> (údaje viskozit v Pa\*s)

receptura	1	2	3	4	5	6
2 h	0,71	0,81	0,60	1,97	1,96	1,81
24 h	0,93	1,24	0,77	2,35	2,41	2,39
7 d	1,39	2,63	0,99	2,93	3,19	3,04

20

Tabulka 5: Rychlost otáčení 118 s<sup>-1</sup> (údaje viskozit v Pa\*s)

receptura	1	2	3	4	5	6
2 h	0,59	0,61	0,46	2,50	2,49	2,14
24 h	0,73	0,86	0,57	2,91	2,93	2,93
7 d	1,00	1,51	0,72	3,45	3,60	3,51

25

Naměřenými hodnotami uvedenými v Tabulkách 4 a 5 se má ukázat, že se plastisoly s isononylbenzoátem podle vynálezu zde jen nepodstatně odlišují v hodnotách viskozity od obou benzoátů ze stavu techniky. Zvláště ve směsi s DINP se právě odlišují tři benzoáty.

30

#### Příklad 7

##### Měření vlastnosti gelovatění

35

Zkoumání chování gelovatění plastisolů se provádělo v oscilačním viskozimetru značky Bohlin CVO (měřicí systém PP20), který byl provozován.

Byly nastaveny následující parametry:

Modus: teplotní gradient

Start-teplota 25 °C

40

Konec-teplota 180 °C

Stupeň ohřevu/chlazení 2 °C/min

Teplota po měření 25 °C  
 Oscilační frekvence 2 Hz  
 Doba zpoždění 1 s  
 Doba čekání 15 s  
 5 Kontinuální oscilace  
 Automatická směrnice tečného napětí  
 Výchozí tečné napětí 0,3 Pa  
 Soll-deformace 0,002  
 Šířka štěrbin 0,5 mm

10

#### Provádění průběhu měření

15

Na spodní destičku měřicího systému byla nanesena špachtlí kapka plastisolu pro měření (receptury z příkladů 1 až 3) bez vzduchových bublin. Přitom se dávalo pozor na to, aby po spuštění měřicího systému nějaký plastisol z měřicího systému se mohl rozpínat (ne více než 6 mm kolem dokola). Nakonec byl odstraněn ochranný kryt, který slouží jako tepelná izolace, a měření začalo.

20

Vynášena byla komplexní viskozita plastisolu v závislosti na teplotě. Použití prekursoru gelovatění je seznatelné z náhlého silného nárůstu komplexní viskozity. Čím dříve nastane nárůst viskozity, tím lepší je schopnost gelovatění systému.

25

Na Obr. 1 je uveden relevantní výřez průběhu viskozita–teplota (křivka gelovatění) pro využití gelovatění. Osa Y ukazuje komplexní viskozitu v Pa\*s, osa X teploty ve °C. Protážená linie označuje plastisol 3 (3,5,5–trimethylhexalbenzoát), tečkovaná linie označuje plastisol 2 (2–ethylhexalbenzoát) a čárkovaná linie označuje plastisol 1 (isononylbenzoát).

30

Z tohoto zobrazení, ve kterém jsou obsaženy z důvodu přehlednosti jen kompozice urychlovačů gelovatění bez DINP (1 až 3), je seznatelné, že u isononylbenzoátového plastisolu nastává zřetelně dříve nárůst viskozity než u odpovídajícího plastisolu s 3,5,5–trimethylhexylbenzoátem, tj. s gelovatěním. O něco nižší teplota gelovatění plastisolu na bázi 2–ethylhexylbenzoátu je v souladu s očekáváním, že se snižující se délkou řetězce klesá teplota gelovatění. Překvapující je přitom, že efekt rozdílného rozvětvení při stejné molekulové hmotnosti zde zřetelně významněji ustupuje, než efekt při přechodu od 2–ethylhexyl–(C8) k isononylbenzoátu (C9).

35

#### Příklad 8

40

Posuzování vlastností v chladu analýzou torzního kmitání Plastisoly připravené v příkladu 5 byly vytahovány a gelovány v běžné laboratorní peci pro gelovatění (Mathis LTSV) při 200 °C dvě minuty dlouho na 1 mm silnou fólii.

45

Potom byly z fólie vysekány kusy 60 mm dlouhé, 80 mm široké s 1 mm silné a byla určována tuhost  $G'$  a modul ztráty  $G''$  v torzním kyvadle typu MYRENNE ATM III podle DIN EN ISO 6721 (část 2) při teplotách –100 až +100 °C a s frekvencí  $1\text{ s}^{-1}$ .

Z maxima  $G''$  lze stanovit teplotu zesklivatění  $T_G$ . Toto je míra pro flexibilitu při nízkých teplotách. Teploty zesklivatění plastisolů 1 až 6 z příkladu 5 připravených fólií lze nalézt v tabulce 6:

Tabulka 6

Plastisol č.	1	2	3	4	5	6
$T_g$ v °C	-49	-47	-39	-35	-35	-33

5 Zatím co dosažené teploty zesklivatění s isononylbenzoátem a 2-ethylhexylbenzoátem zvláště ve směsích leží na podobné úrovni, je však isononylbenzoát zřetelně výhodnější než 3,5,5-trimethylhexylbenzoát.

10 Na závěr lze shrnout, že receptury na bázi isononylbenzoátu v porovnání s těmi na bázi 3,5,5-trimethylhexylbenzoátu při prakticky shodné hodnotě viskozity vykazují zřetelné výhody ve vztahu k gelovatění, flexibilitě za chladu a těkavosti. Naproti tomu u receptur na bázi 2-ethylhexylbenzoátu lze redukovat zvláště těkavost a ještě zlepšovat flexibilitu za chladu.

15

### PATENTOVÉ NÁROKY

20 1. Směs pro plasty na bázi nonylesterů kyseliny benzoové, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že je tvořena směsí I izomerních nonylesterů kyseliny benzoové, ve které podle analýzy alkoholů získaných jejím zmýdlením obsahuje nonylalkoholová část méně než 10 % molárních zbytků 3,5,5-trimethylhexanolu.

25 2. Směs pro plasty podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že kromě směsi I dále zahrnuje alkylestery kyseliny ftalové s alkylovými zbytky obsahujícími 4 až 13 atomů uhlíku při hmotnostním poměru I až 99 % směsi I k 99 až 1 % hmotn. alkylesterů kyseliny ftalové.

30 3. Směs pro plasty podle nároku 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že alkylesterem kyseliny ftalové je směs II izomerních dinonyl esterů kyseliny ftalové.

4. Směs pro plasty podle nároku 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že podle analýzy alkoholů získaných zmýdlením obsahuje nonylalkoholová část esterů směsi II méně než 10 % molárních zbytků 3,5,5-trimethylhexanolu.

35

5. Směs pro plasty podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že kromě směsi I dále zahrnuje alkylestery kyseliny adipové s alkylovými zbytky obsahujícími 4 až 13 atomů uhlíku při hmotnostním poměru I až 99 % směsi I k 99 až 1 % hmotn. alkylesterů kyseliny adipové.

40 6. Směs pro plasty podle nároku 5, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že alkylesterem kyseliny adipové je směs III izomerních dinonyl esterů kyseliny adipové.

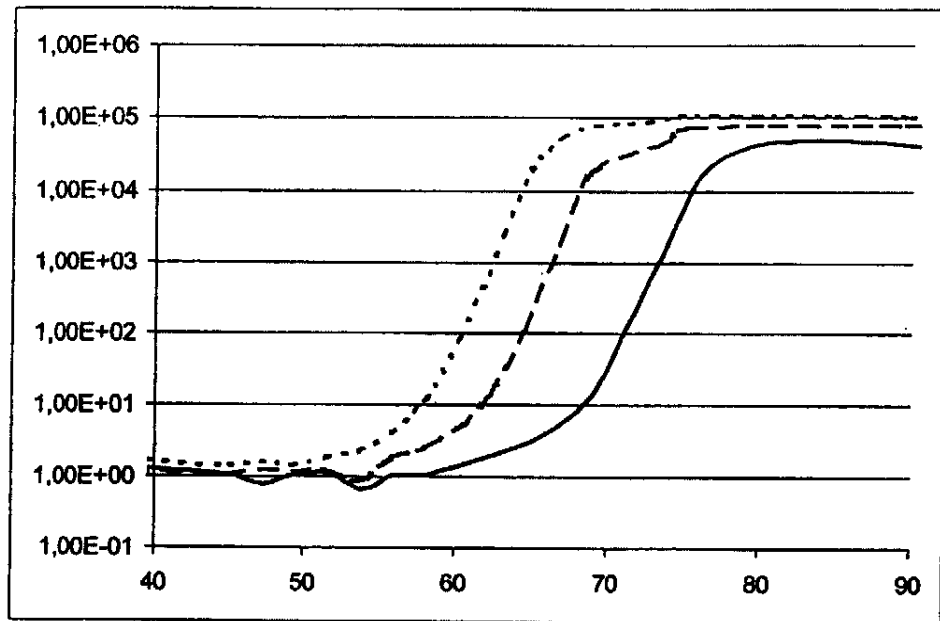
7. Směs pro plasty podle nároku 5, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že podle analýzy alkoholů získaných zmýdlením obsahuje nonylalkoholová část esterů směsi III méně než 10 % molárních zbytků 3,5,5-trimethylhexanolu.

45 8. Směs pro plasty podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že kromě směsi I dále zahrnuje alkylestery kyseliny cyklohexandikarboxylové s alkylovými zbytky obsahujícími 4 až 13 atomů uhlíku při hmotnostním poměru I až 99 % směsi I k 99 až 1 % hmotn. alkylesterů kyseliny cyklohexandikarboxylové.

50

9. Směs pro plasty podle nároku 8, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že alkylesterem kyseliny cyklohexandikarboxylové je směs IV izomerních diisononylesterů kyseliny cyklohexandikarboxylové.
- 5 10. Směs pro plasty podle nároku 9, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že podle analýzy alkoholů získaných zmydlením obsahuje nonylalkoholová část esterů směsi IV méně než 10 % molárních zbytků 3,5,5-trimethylhexanolu.
- 10 11. Způsob výroby směsi I izomerních nonylesterů kyseliny benzoové podle nároku 1 postupem zahrnujícím esterifikaci kyseliny benzoové směsí izomerních nonylalkoholů, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že směs izomerních nonylalkoholů obsahuje méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu.
- 15 12. Způsob výroby směsi I izomerních nonylesterů kyseliny benzoové podle nároku 1 postupem zahrnujícím transesterifikaci jednoho nebo více alkylesterů kyseliny benzoové s alkylovými zbytky obsahujícími 1 až 8 atomů uhlíku směsí izomerních nonylalkoholů, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že směs izomerních nonylalkoholů obsahuje méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu.
- 20 13. Použití směsi pro plasty podle kteréhokoliv z nároků 1 až 10 jako změkčovadla.
14. Použití podle nároku 13, kde plastem je polyvinylchlorid.
15. Použití podle nároku 14, kde polyvinylchlorid je ve formě plastisolu.
- 25 16. Použití směsi pro plasty podle kteréhokoliv z nároků 1 až 10 jako přísady do barev a laků.
17. Použití směsi pro plasty podle kteréhokoliv z nároků 1 až 10 jako přísady k lepidlům nebo složkám lepidel.
- 30

I výkres



OBR. 1

---

Konec dokumentu

---