

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

- (22) Přihlášeno: **17.04.2003**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **18.04.2002**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2002/10217186**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.09.2004**
(Věstník č. 9/2004)

(21) Číslo dokumentu:

2003-1097

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :
C 07 C 69/78
C 08 K 5/101

- (71) Přihlašovatel:
OXENO OLEFINCHEMIE GMBH, Marl, DE
(72) Původce:
Grass Michael Dr., Haltern am See, DE
Koch Jürgen, Haltern am See, DE
(74) Zástupce:
Čermák Karel Dr., Národní třída 32, Praha 1, 11000

(54) Název přihlášky vynálezu:
Nonylester kyseliny benzoové a jeho použití

- (57) Anotace:
Řešení se týká isomerních nonylbenzoátů, způsobu jejich výroby, jejich směsí s alkylestery kyseliny fialové, alkylestery kyseliny adipové nebo alkylestery kyseliny cyklohexandikarboxylové, jakož i použití těchto směsí.

CZ 2003 - 1097 A3

Nonylester kyseliny benzoové a jeho použití

Oblast techniky

Vynález se týká isomerních nonylbenzoátu, způsobu jejich výroby, jejich směsí s alkylestery kyseliny ftalové, alkylestery kyseliny adipové nebo alkylestery kyseliny cyklohexandikarboxylové jakož i použití těchto směsí.

Dosavadní stav techniky

Polyvinylchlorid (PVC) patří k hospodářsky nejvýznamnějším polymerům. Nachází rozmanité použití jak jako tvrdé PVC tak také jako měkké PVC.

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) přidavkem tak zvaných urychlovačů gelovatění jako například ftaláty s krátkým řetězcem dibutylftalát (DBP), diisobutylftalát (DIBP), benzylbutylftalát (BBP) nebo diisoheptylftalát (DIHP). Vedle ftalátů s krátkým řetězcem lze použít také estery kyseliny benzoové jako dipropylenglykolbenzoát ke stejnému účelu.

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 přidavkem (často drahých) činidel redukujících viskozitu.

Při výrobě PVC-plastisolů je zpravidla vyžadována nízká viskozita a co možná nejnižší teplota gelovatění. Při tom 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.

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), 146-149/. Tato sloučenina má obecně srovnatelně vysoký tlak páry, což vede často k neakceptovatelným ztrátám během zpracování.

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.

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

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.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu jsou proto směsi izomerních isononylesterů kyseliny benzoové, přičemž nonylalkoholy získané zmýdelněním isomerních isononylesterů kyseliny benzoové obsahují méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu.

Dalším předmětem vynálezu jsou způsoby výroby směsí isomerních isononylesterů kyseliny benzoové esterifikací kyseliny benzoové s nonylalkoholy, které obsahují méně než než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu popř. transesterifikací jednoho nebo více alkylesteru/ů kyseliny benzoové, přičemž jejich alkylové zbytky obsahují 1 až 8 atomů uhlíku, s nonylakoholy, které obsahují než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu.

Zmýdelnění esterů kyseliny benzoové popř. dalších, následně ještě uváděných esterů lze dosáhnout běžnými metodami reakce



s alkylickým médiem (viz. např. Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 5 Ed. A 10, S. 254-260).

Nonylalkoholy použité pro výrobu směsí podle vynálezu jsou zpravidla směsi isomerů a označují se často jako Isononanol. 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 isomerů nonylových zbytků lze zprostředkovat obvyklými pro odborníka běžnými měřicími metodami jako spektroskopií NMR, spektroskopií 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, amyloster 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 isomerních alkoholů, dále v textu označované jako isononanol nebo směs isononanolů.

Distribuce isomerů 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_4 , které nejprve obsahují všechny isomery C_4 olefinů vedle nasycených butanů a další nečistoty jako C_3 - a C_5 -olefiny a acetylenové sloučeniny. Oligomerací této směsi olefinů se získají převážně isomery směsi oktenů vedle vyšších oligomerů jako C_{12} - a C_{16} -směsi olefinů.

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

Složení, tj. distribuce isomerů technických směsí nonanolů je závislá na výchozím materiálu a na způsobech oligomerace a hydroformylace. Pro přípravu esterů podle vynálezu lze použít všechny tyto směsi. Výhodné 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. Při tom 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 isomerů 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, v 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 zmýdelnění směsi esterů podle vynálezu.

Předmětem vynálezu jsou také směsi alkylesterů kyseliny benzoové, jejichž zmýdelněním 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.

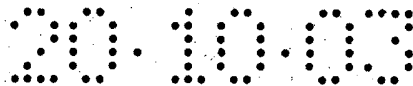
Jedná se zde o směsi alkoholů, které vedle uvedených isononylalkoholů obsahují také alkoholy se 7 až 15 atomy uhlíku (podle CAS definice).

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 1-99 % isomerních isononylesterů kyseliny benzoové, přičemž jejich zmýdelněním získané nonylalkoholy obsahují méně než 10 % molárních 3,5,5-

- trimethylhexanolu a 1-99 % 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 zmýdelněním diisononylesterů kyseliny ftalové méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu.
- d) Směsi obsahující 1-99 % hmotn. isomerních isononylesterů kyseliny benzoové, přičemž jejich zmýdelněním získané nonylalkoholy obsahují méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu a 1-99 % hmotn. alkylesterů kyseliny adipové, kde alkylové zbytky obsahují 4 až 13 atomů uhlíku. Výhodnými estery kyseliny adipové jsou diisononylestery kyseliny adipové. Zvláště výhodně obsahují isononanoly získané zmýdelněním diisononylesterů kyseliny adipové méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu.
- f) Směsi obsahující 1-99 % hmotn. isomerních isononylesterů kyseliny benzoové, přičemž jejich zmýdelněním získané nonylalkoholy obsahují méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu a 1-99 % 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 zmýdelněním isononylesterů kyseliny cyklohexandikarboxylové méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu. Mezi estery kyseliny cyklohexandikarboxylové jsou výhodné 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).

Esterifikaci kyseliny benzoové, ftalové popř. anhydridu kyseliny ftalové a/nebo kyseliny adipové a/nebo kyseliny cyklohexandikarboxylové popř. jejich anhydridů s jedním isomerně čistým nonanolem nebo směsí isononanolu na příslušné estery lze provádět autokatalyticky nebo katalyticky, 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 použité 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.

Alkohol použitý k tvorbě esteru popř. isomerní 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.

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 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.

Koncentrace katalyzátoru závisí na druhu katalyzátoru. U výhodně použitých titanových sloučenin činí tato 0,005 až 1,0 % hmotových vztaženo na reakční směs, zvláště 0,01 až 0,5 % hmotových, zcela výhodně 0,01 až 0,1 % hmotových.

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 katalyzátoru. 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

v reakční nádobě. U níže vroucích alkoholů se proto provádí reakce ze přetlaku a u výše vroucích alkoholů za sníženého tlaku. Například se pracuje při reakci kyseliny benzoové se směsí isomerních nonanolů v teplotním rozmezí 170 až 250 °C a při tlacích 1 bar až 10 mbar.

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 za zásobníku s připraveným alkoholem.

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

Alternativně lze získat nonylbenzoáty podle vynálezu transesterifikací esteru kyseliny benzoové s nonanolem nebo směsí 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. 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 isononanolů. Výhodnou výchozí látkou je methylester kyseliny benzoové.

Transesterifikace se provádí katalyticky, například s Broenstédovou 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 isononanolů) 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.

Je zde také účelné, používat nonanol popř. směs isononanolů 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 báze katalyzátory, jako například oxidy, hydroxidy, hydrogenuhličitan, uhličitan nebo alkoholáty alkylických 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 % hmotových vztaženo na reakční směs.

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.

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 ko-polymery na bázi ethylenu, propylenu, butadienu, vinylacetátu, glycidylakralátu, glycidylmethakrylátu, akrylátů s alkylovými zbytky rozvětvených nebo nerozvětvených alkoholů obsahujících 1 až 8 atomů uhlíku navázanými na atom kyslíku esterové skupiny, styren, akrylnitril, homo-ko-polymery cyklických olefinů. Jako představitele výše

vedených 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-hexylylovým, 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 nitrocelulosa.

Jako typy PVC přicházejí v úvahu PVC suspenze, PVC hmoty, PVC mikrosuspenze nebo s výhodou PVC emulze. Vedle popsaných esterů kyseliny cyklohexandikarboxylové, kyseliny ftalové, kyseliny adipové a kyseliny benzoové jakož i dalších změkčovadel lze do receptur směsí připojit další četné 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 gelovatěním 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 komponentách 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 % vztaženo na množství kyseliny) a pod atmosférou dusíku zahřáto 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 2 mbar a nejprve se oddestiloval přebytečný alkohol (asi 120 °C). Po oddělení meziběhu (Zwischenlaufen) až 140 °C, mohl destilovat v rozmezí teplot 142 až 147 °C (při 2 mbar), 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)

V autoklávu o objemu 2 l se hydroformyluje 1000 g 2,4,4-trimethyl-1-pentenu (diisobuten) firmy Oxeno (lze připravit například podle DE 10106593.0) při 135 °C za tlaku syntézy 270 bar 3 hodiny dlouho 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.

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. C₈-zbytkových uhlovodíků a 0,6 % hmotn. výše vroucích látek.

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

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 25 bar. Po hydrogenaci 3,5,5-trimethylhexanalů na cílový produkt 3,5,5-trimethylhexanol se výtěžek hydrogenace zbavil cílenou destilací lehce vroucích látek (C₈-zbytkových uhlovodíků). Po destilaci se získal 3,5,5-trimethylhexanol o čistotě nad 99,5 % hmotn.

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.

Příklad 4

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

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.

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 %):

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.

Příklad 5

Výroba plastisolů

V recepturách 1 až 3 jsou zastoupeny pouze tři rychle gelující změkčovadla, aby se vypracovaly častěji rozdíl mezi těmito typy. Receptury 4-6 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.

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

Změkčovadla se před přidavkem temperovala na 25 °C. Nejprve se do PE-kádinky navážily kapalné podíly, pak práškové. Ručně špachtlí se směs míchala tak, aby už nebyl žádný nezkropený prášek. Kádinka se směsí se pak naplnila do upínacího zařízení míchačky. Před ponořením míchadla do směsi se nastavily 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.

Příklad 6

Proměření viskozit plastisolů

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⁻¹ pro období 60 s, u které nebyla pořízena naměřená hodnota
- svažující se rampa, začínající při 200 s⁻¹ až k 0,1 s⁻¹, 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⁻¹ a 118 s⁻¹ příslušné hodnoty viskozity získané ve výše uvedených časových intervalech.

Tabulka 4: Rychlost otáčení 1,06 s⁻¹ (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

Tabulka 5: Rychlost otáčení 118 s⁻¹ (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

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.

Příklad 7

Měření vlastnosti gelovatění

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

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

Kontinuální oscilace

Automatická směrnice tečného napětí

Výchozí tečné napětí 0,3 Pa

Soll-deformace 0,002

Šířka štěrbin 0,5mm

Provádění průběhu měření

Na spodní destičku měřicího systému byla nanesena špachtlí kapka plastisolu pro měření (receptury z příkladů 1-3) 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.

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.

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).

Z tomto 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).

Příklad 7

Posuzování vlastností v chladu analýzou torsního kmitání

Plastisoly připravené v příkladu 5 byly vytahovány na papírové release v běžné laboratorní peci pro gelovatění (Mathis LTSV) při 200 °C dvě minuty dlouho na 1 mm silnou folii a gelovány.

Potom byly z folie vysekány kusy 60 mm dlouhé, 80 mm široké s 1 mm silné a byl určována tuhost G' a modul ztráty G'' v torzním kyvadle typu MYRENNE ATM III podle DIN EN ISO 6721 (část 2) při teplotách -100 °C až +100 °C a s frekvencí 1 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 folií 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

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.

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.

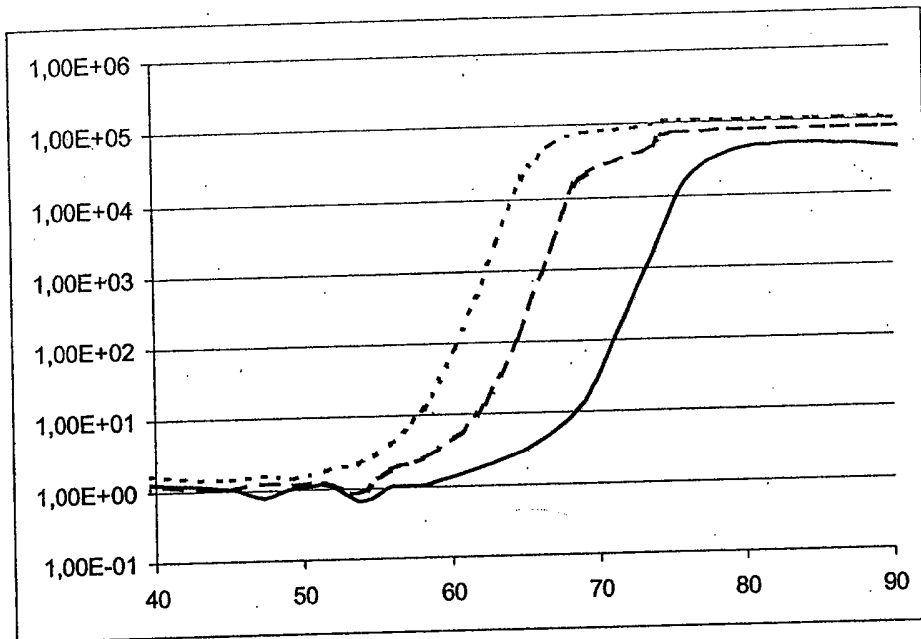
PATENTOVÉ NÁROKY

1. Směsi isomerních isononylesterů kyseliny benzoové vyznačující se tím, že nonylalkoholy získané zmýdelněním isomerních isononylesterů kyseliny benzoové obsahují méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu.
2. Směsi obsahující 1 až 99 % isomerních isononylesterů kyseliny benzoové, přičemž nonylalkoholy získané jejich zmýdelněním obsahují méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu a 1 až 99 % hmotn. dialkylesteru kyseliny ftalové, jejíž alkylové zbytky obsahují 4 až 13 atomů uhlíku.
3. Směs podle nároku 2 vyznačující se tím, že se jako alkylester kyseliny ftalové použije diisononylester kyseliny ftalové.
4. Směs podle nároku 3 vyznačující se tím, že nonylalkoholy získané zmýdelněním isononylesterů kyseliny ftalové obsahují méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu.
5. Směsi obsahující 1 až 99 % isomerních isononylesterů kyseliny benzoové, přičemž nonylalkoholy získané jejich zmýdelněním obsahují méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu a 1 až 99 % hmotn. alkylesteru

- kyseliny adipové, jejíž alkylové zbytky obsahují 4 až 13 atomů uhlíku.
6. Směs podle nároku 5 vyznačující se tím, že se jako alkylester kyseliny adipové použije diisononylester kyseliny adipové.
 7. Směs podle nároku 6 vyznačující se tím, že nonylalkoholy získané zmydlením diisononylesterů kyseliny adipové obsahují méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu.
 8. Směsi obsahující 1 až 99 % isomerních isononylesterů kyseliny benzoové, přičemž nonylalkoholy získané jejich zmydlením obsahují méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu a 1 až 99 % hmotn. alkylesteru kyseliny cyklohexandikarboxylové, jejíž alkylové zbytky obsahují 4 až 13 atomů uhlíku.
 9. Směs podle nároku 8 vyznačující se tím, že se jako alkylester kyseliny cyklohexandikarboxylové použije diisononylester kyseliny cyklohexandikarboxylové.
 10. Směs podle nároku 9 vyznačující se tím, že nonylalkoholy získané zmydlením diisononylesterů kyseliny cyklohexandikarboxylové obsahují méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu.
 11. Způsob výroby isomerních nonylesterů kyseliny benzoové, připravených esterifikací kyseliny benzoové s nonylalkoholy, které obsahují méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu.
 12. Způsob výroby isomerních nonylesterů kyseliny benzoové, připravených transesterifikací jednoho nebo více alkylesterů kyseliny benzoové, kde tyto alkylové zbytky mají 1 až 8 atomů uhlíku, s nonylalkoholy, které obsahují méně než 10 % molárních 3,5,5-trimethylhexanolu.

13. Použití směsi podle jednoho z nároků 1 až 10 nebo 11 a 12 jako změkčovadel v umělých hmotách.
14. Použití směsi podle jednoho z nároků 1 až 10 nebo 11 a 12 jako změkčovadel v PVC.
15. Použití směsi podle jednoho z nároků 1 až 10 nebo 11 a 12 jako změkčovadel v PVC-plastisolech.
16. Použití směsi podle jednoho z nároků 1 až 10 nebo 11 a 12 v barvách a lacích.
17. Použití směsi podle jednoho z nároků 1 až 10 nebo 11 a 12 v lepidlech nebo komponentách lepidel.

O.Z. 6004



OBR. 1