

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

27. März 2014 (27.03.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/044489 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 317/30 (2006.01) C08K 5/109 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/067549

(22) Internationales Anmeldedatum:

23. August 2013 (23.08.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2012 217 195.9

24. September 2012 (24.09.2012)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme

von US): EVONIK INDUSTRIES AG [DE/DE];

Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): BUCHHOLZ, Stefan [DE/DE];

Darmstädter Str. 38, 63456 Hanau (DE). GRASS, Michael

[DE/DE]; Mosskamp 21b, 45721 Haltern am See (DE).

WOLDT, Benjamin [DE/DE]; Swinemünder Str. 4, 45770

Marl (DE). GEVERS, Andreas [DE/DE]; Wittekindstr. 9,

46240 Bottrop (DE). SCHÄFFNER, Benjamin [DE/DE];

Vofßkamp 22, 46282 Dorsten (DE). BLUG, Matthias

[DE/DE]; Fischenbergstraße 10, 58455 Witten (DE).

MARTIN, Andreas [DE/DE]; Bohndorfer Weg 35e,

12524 Berlin (DE). POLYAKOV, Mykola [UA/DE];

Heinrich-Tessmer-Str. 37, 18146 Rostock (DE).

KÖCKRITZ, Angela [DE/DE]; Dammweg 61, 12437
Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für

jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP,

KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,

ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,

NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,

RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,

TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,

ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für

jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,

TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,

RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,

CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,

LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,

SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,

GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: ESTER WITH CARBONATE GROUPS

(54) Bezeichnung : ESTER MIT CARBONATGRUPPE

(57) Abstract: The invention relates to n-pentylester und iso-pentylester with at least one cyclic carbonate group on the acid chain, to a method for the production and use of the ester as a plasticizer for polymers.

(57) Zusammenfassung: n-Pentylester und iso-Pentylester mit mindestens einer cyclischen Carbonatgruppe an der Säurekette, Verfahren zur deren Herstellung und Verwendung des Esters als Weichmacher für Polymere.



WO 2014/044489 A1

Ester mit Carbonatgruppe

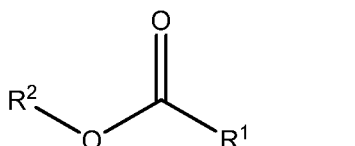
Die Erfindung betrifft einen Ester mit mindestens einer Carbonatgruppe an der Säurekette.
Des Weiteren ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Esters, wie auch die Verwendung
5 des Esters als Weichmacher für Polymere.

In den Patentenschriften US 2,858,286, US 2,826,591 und GB 786,657 werden carbonierte
Fettsäureester mit einem Alkoholrest von geradzahligen Alkoholen beschrieben. Bei der hier
beschriebenen Herstellung kam immer Phosgen (Kohlenoxiddichlorid) zum Einsatz. Phosgen
10 ist ein für den Menschen sehr giftiges Gas.

Die Aufgabenstellung bestand zum einen darin weitere Ester mit einer oder mehreren
Carbonatgruppen bereitzustellen, welche gute Weichmachereigenschaften aufweisen, zum
anderen ein Herstellungsverfahren zu entwickeln, bei dem auf den Einsatz von Phosgen
15 verzichtet werden kann.

Die Aufgabe wird gelöst durch einen Ester nach Anspruch 1.

Ester gemäß der Formel I:



wobei R^1 für eine Kohlenstoffkette mit 7 bis 25 Kohlenstoffatomen steht, und
die Kohlenstoffkette R^1 zusätzlich mindestens eine Carbonatgruppe aufweist, und
25 R^2 für einen Rest steht ausgewählt aus: n-Pentyl, iso-Pentyl.

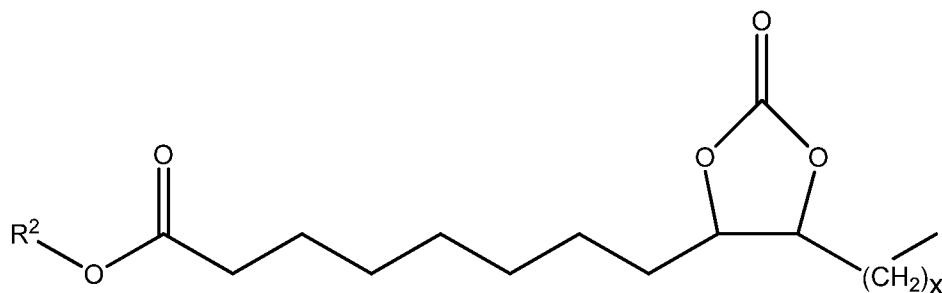
Das „zusätzlich“ soll zum Ausdruck bringen, dass das Kohlenstoffatom der Carbonatgruppe
nicht in der Kohlenstoffkette mitgezählt wird. So ist bei der Linolensäure R^1 immer eine
Kohlenstoffkette mit 17 Kohlenstoffatomen, unabhängig davon, wie viele der drei
30 Doppelbindungen zu einem Carbonat umgewandelt wurden.

In einer Ausführungsform steht R^2 für n-Pentyl.

In einer Ausführungsform wurde der Säureanteil des Esters aus einem pflanzlichen Öl gewonnen. Das ist beispielsweise an einem Estergemisch ersichtlich, welches eine Säurenverteilung aufweist, wie sie in einem pflanzlichen Öl vorkommt. Als Quelle für die Fettsäuren können beispielsweise Sojaöl oder Rapsöl herangezogen werden, aber auch andere pflanzliche Öle. Die natürlichen vorkommenden Fettsäuren(gemische) erhält man beispielsweise durch eine Esterspaltung oder Umesterung der pflanzlichen Öle.

In einer Ausführungsform ist direkt in der Säurekette keine Doppelbindung vorhanden. Direkt in der Säurekette bedeutet, dass zwei Kohlenstoffatome in der Säurekette, beispielsweise C9 und C10 durch eine Doppelbindung verknüpft sind. Hierdurch wird nicht ausgeschlossen, dass in einer Seitenkette, welche von der Säurekette abzweigt eine Doppelbindung vorhanden ist.

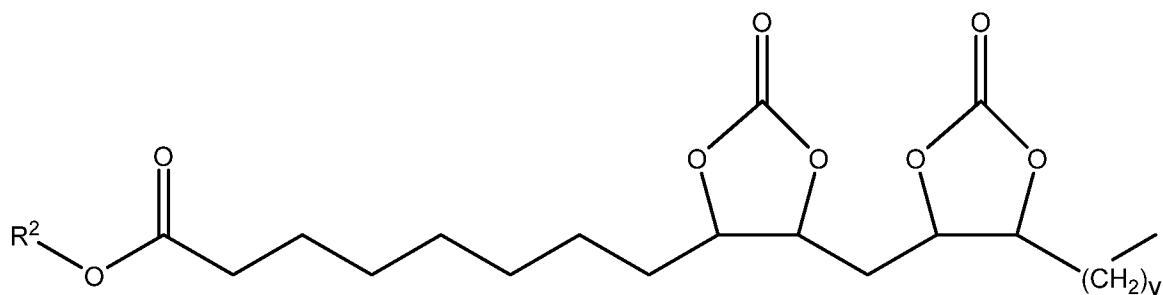
In einer Ausführungsform weist der Ester die folgende Struktur auf:



wobei x für eine Zahl von 1 bis 11 steht.

Vorzugsweise steht x für eine Zahl von 4 bis 11, besonders bevorzugt für eine Zahl von 7 bis 11.

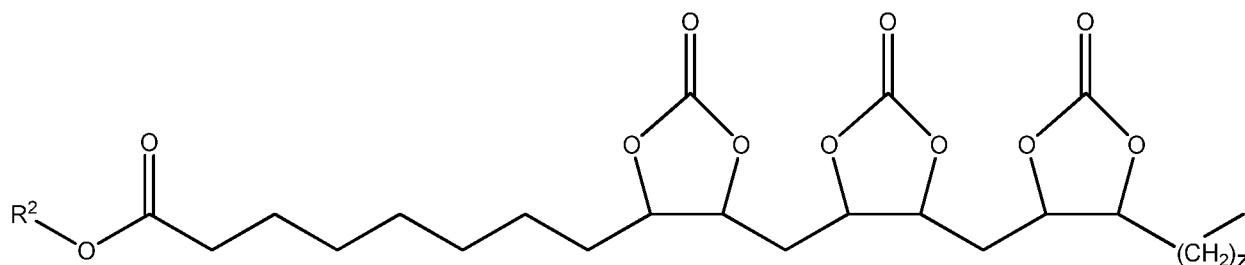
In einer weiteren Ausführungsform weist der Ester die folgende Struktur auf:



wobei y für eine Zahl von 1 bis 8 steht.

Vorzugsweise steht y für eine Zahl von 2 bis 8, besonders bevorzugt für eine Zahl von 4 bis 8.

- 5 In einer weiteren Ausführungsform weist der Ester die folgende Struktur auf:



wobei z für eine Zahl von 1 bis 5 steht.

- 10 Vorzugsweise steht z für 1.

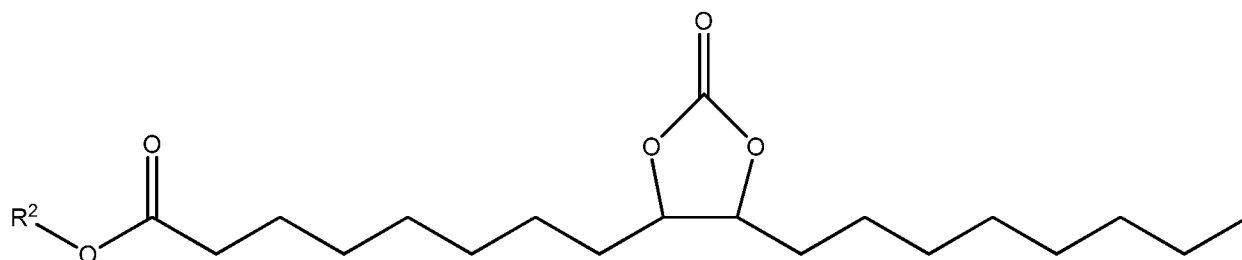
In einer Ausführungsform steht R¹ für eine Kohlenstoffkette mit 11 bis 21 Kohlenstoffatomen. D.h. für die Veresterung wurde eine Säure mit 12 bis 22 Kohlenstoffen in der Säurekette verwendet.

- 15 Unabhängig davon kann der beanspruchte Ester Bestandteil eines Gemisches sein, welches auch Ester umfasst, deren Säuren eine andere Säurekettenlänge aufweisen.

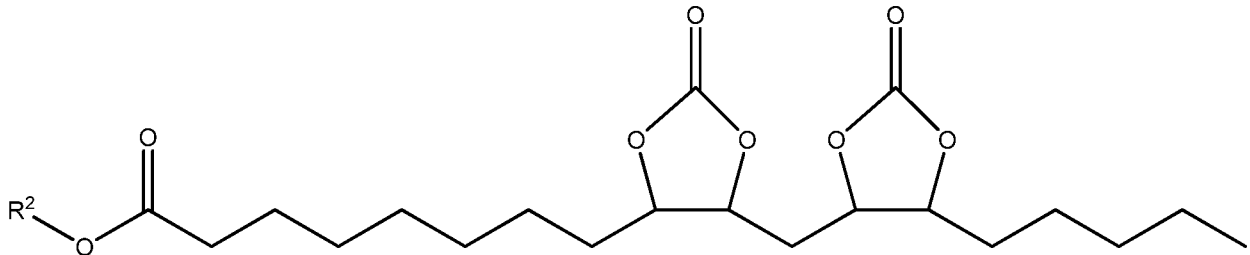
In einer Ausführungsform steht R¹ für eine Kohlenstoffkette mit 17 Kohlenstoffatomen. D.h. für die Veresterung wurde eine Säure mit 18 Kohlenstoffen in der Säurekette verwendet.

- 20 Unabhängig davon kann der beanspruchte Ester Bestandteil eines Gemisches sein, welches auch Ester umfasst, deren Säuren eine andere Säurekettenlänge aufweisen.

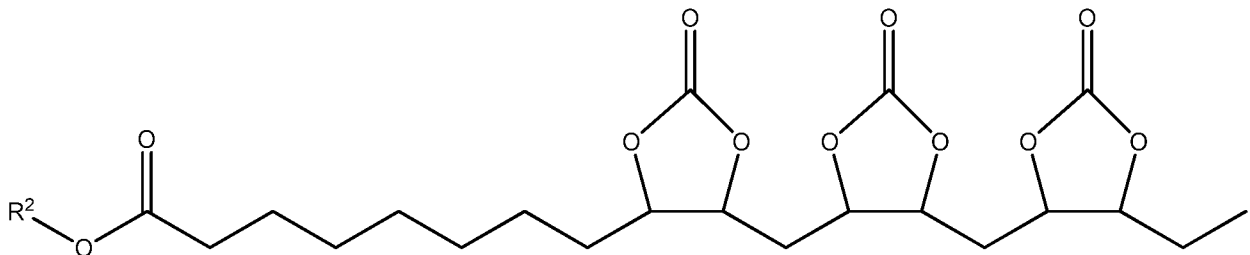
In einer Ausführungsform weist der Ester die folgende Struktur auf:



In einer weiteren Ausführungsform weist der Ester die folgende Struktur auf:



In einer weiteren Ausführungsform weist der Ester die folgende Struktur auf:



Neben dem Ester selbst wird auch dessen Verwendung beansprucht.

Verwendung eines der zuvor beschriebenen Ester als Weichmacher für ein Polymer ausgewählt aus: Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polymilchsäure, Polyurethanen, Polyvinylbutyral, Polyalkylmetacrylaten oder deren Copolymeren.

Bevorzugt ist hierbei die Verwendung eines der zuvor beschriebenen Ester als Weichmacher für Polyvinylchlorid.

Des Weiteren wird ein Verfahren zur Herstellung der zuvor beschriebenen Ester beansprucht.

Verfahren zur Herstellung eines zuvor beschriebenen Esters umfassend die Verfahrensschritte:

- a) Vorlegen eines epoxidierten Fettsäureesters in einem Reaktionsgefäß,
- b) Einleiten von Kohlenstoffdioxid in das Reaktionsgefäß,
- c) Erhitzen des Reaktionsgemisches im Reaktionsgefäß.

Hierbei kann beispielsweise ein Autoklav als Reaktionsgefäß dienen.

In einer Variante des Verfahrens wird dem Reaktionsgemisch ein Phasentransferkatalysator zugesetzt. Bevorzugt wird ein Phasentransferkatalysator verwendet, welcher eine
5 ethylenetherverbrückte Verbindung (-O-C₂H₄-O-) aufweist. Besonders bevorzugt werden Kronenether oder Glykole verwendet.

In einer Variante des Verfahrens wird dem Reaktionsgemisch ein Kronenether zugesetzt. Hierbei ist 18-Krone-6 (= 18-Crown-6) bevorzugt.

10 In einer Variante des Verfahrens wird dem Reaktionsgemisch ein Alkohol zugesetzt mit einer verzweigten oder linearen Alkylkette mit 1 bis 8 C-Atomen. Hierbei sind Alkohole mit einer Alkylkette von 1 bis 3 C-Atomen bevorzugt.

15 In einer Variante des Verfahrens wird dem Reaktionsgemisch ein Iodid zugesetzt. Hierbei ist Kaliumiodid bevorzugt.

In einer Variante des Verfahrens wird nach Erreichen der Reaktionstemperatur der Druck im Reaktionsgefäß durch Zugabe von flüssigem Kohlenstoffdioxids erhöht.

20 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne deren Anwendungsbreite einzuschränken, die sich aus der Beschreibung ergibt.

Beispiele

Synthese der epoxidierten Fettsäureester

Beispiel 1: Herstellung eines epoxidierten Fettsäure n-Propylesters durch Umesterung von epoxidiertem Sojaöl mit n-Propanol unter Verwendung von Natrium (Na)

30 In einem 250 mL Rundkolben wurden 100 mL n-Propanol gefüllt. 1.7 g (0.8 Gew. %) Natrium wurden in kleinen Portionen unter Rühren langsam hinzugegeben und 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit 50 mL n-Propanol verdünnt und zusammen mit 250 g epoxidiertem Sojaöl in einen 2 L Rundkolben (ausgestattet mit einem Wasserbad und

einem KPG-Rührer) überführt. Anschließend wurde der Kolben unter Rühren (200 Umdrehungen pro Minute) auf 50 °C erhitzt.

Die Reaktionsmischung wurde 2.5 Stunden bei 350 Umdrehungen pro Minute und 50 °C gerührt. Ein Teil des entstandenen Glycerins konnte nach 2 Stunden Standzeit von der übrigen Reaktionsmischung bei Raumtemperatur abgeschieden werden.

Anschließend wurde die Mischung in einen 2 L Scheidetrichter überführt. Zu der Mischung wurden 400 mL Wasser mit einer Temperatur von 80 °C hinzugegeben und sorgfältig geschüttelt. Nach der Trennung der beiden Phasen, wurde die wässrige Phase abgetrennt.

Dieser Extraktionsvorgang wurde weitere 4 Mal wiederholt bis die wässrige Phase pH-neutral war. Der überschüssige Alkohol wurde anschließend durch Vakuumdestillation am Rotationsverdampfer bei 80 °C entfernt. Das Produkt wurde ohne weitere Aufarbeitungsschritte zur Herstellung cyclischer Carbonate nach Beispiel 9 eingesetzt.

Beispiel 2: Herstellung von epoxidiertem Fettsäure n-Propylester durch Umesterung von epoxidiertem Sojaöl mit n-Propanol unter Verwendung von Natriummethanolat (NaOMe)

In einen 250 mL Rundkolben wurden 300 mL n-Propanol gefüllt. 2.0 g (0.5 Gew. %) Natriummethanolat (Fa. Aldrich) wurden in kleinen Portionen unter Rühren langsam hinzugegeben und 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 125 mL n-Propanol verdünnt. Anschließend wurde die Mischung zusammen mit 400 g epoxidiertem Sojaöl in einen 2 L Rundkolben (ausgestattet mit einem Wasserbad und einem KPG-Rührer) überführt. Anschließend wurde der Kolben unter Rühren (200 Umdrehungen pro Minute) auf 50 °C erhitzt.

Die Reaktionsmischung wurde 2.5 Stunden bei 350 Umdrehungen pro Minute und 50 °C gerührt. Ein Teil des entstandenen Glycerins konnte nach 2 Stunden Standzeit von der übrigen Reaktionsmischung bei Raumtemperatur abgeschieden werden.

Anschließend wurde die Mischung in einen 2 L Scheidetrichter überführt. Zu der Mischung wurden 400 mL Wasser mit einer Temperatur von 80 °C hinzugegeben und sorgfältig geschüttelt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt. Dieser Extraktionsvorgang wurde weitere 4 Mal wiederholt bis die wässrige Phase pH-neutral war. Der überschüssige Alkohol wurde anschließend durch Vakuumdestillation am Rotationsverdampfer bei 80 °C entfernt. Das

Produkt wurde ohne weitere Aufarbeitungsschritte zur Herstellung cyclischer Carbonate nach Beispiel 9 eingesetzt.

Analog der Beispiele 1 und 2 wurden gemäß der Tabelle 1 auch andere Ester erzeugt.

5

Tabelle 1: Synthese verschiedener epoxidierter Fettsäureester aus *n*-Alkoholen unter Verwendung von Natriummethanolat oder Natrium.

Bsp. Nr.	Epoxidiertes Pflanzenöl	Menge [g]	Alkohol	Volumen [mL]	Menge MeONa [g]	Menge Na [g]
3	Sojaöl	400	n-Propanol	425	2.0	-
4	Sojaöl	250	n-Propanol	150	-	1.7
5	Sojaöl	636	n-Pentanol	525	6.4	-
6	Sojaöl	300	n-Pentanol	240	-	2.3
7	Sojaöl	400	n-Octanol	488	3.5	-
8	Sojaöl	400	n-Decanol	593	4.0	-

Katalysatorscreening

10

Beispiel 9: Kaliumiodid in Kombination mit Kronenethern (18-Crown-6) in der Carbonierung unter Verwendung epoxidierter Fettsäuremethylester

15

In einen 25 mL Autoklaven (Fa. Parr) ausgestattet mit einem KPG-Rührer wurden 2.5 g epoxidierte Fettsäuremethylester (Nexo E1, Fa. Nexoleum), 0.1257 g (5 Gew. %) Kaliumiodid (Katalysator) (Fa. Aldrich) und 0.0881 g (3.5 Gew. %) Kronenether (Co-Katalysator) (18-Crown-6) (Fa. Aldrich) gegeben und der Autoklav anschließend verschlossen. Anschließend wurde ein System zum Einfüllen des Kohlenstoffdioxids (CO₂) angeschlossen (Umgebaute HPLC Pumpe der Fa. Shimadzu und eine CO₂-Steigrohrflasche der Fa. Air Liquide). Der Autoklav wurde dreimal mit CO₂ (ca. 10 bar) gespült bevor ein Druck von ca. 35 bar eingestellt wurde. Die Anfangsrührgeschwindigkeit wurde auf 300 Umdrehungen pro Minute eingestellt und der Autoklav auf 100 °C temperiert. Nach Erreichen der Temperatur wurde flüssiges CO₂ eingefüllt, bis ein Druck von 100 bar im Autoklaven erreicht wurde. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 500 Umdrehungen pro Minute erhöht. Nach 17 Stunden wurde der Rührer abgeschaltet und der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt. CO₂ wurde langsam aus dem System abgelassen und das Reaktionsgefäß geöffnet. Zur Bestimmung der Umsätze wurden Messungen mittels

25

NMR und Gaschromatographie durchgeführt. Für die gaschromatographischen Messungen wurde das Produkt in einen 25 mL Messzylinder überführt und mit Methanol aufgefüllt. In den Untersuchungen konnten ein Umsatz von 90 % und eine Selektivität > 99% festgestellt werden.

5 Der Carbonierungsgrad errechnet sich wie folgt aus der Analytik mittels Gaschromatographie (GC) und ^1H -NMR.

Die ^1H -NMR-Analyse wurde an einem AV 300 (Fa. Bruker) Spektrometer, 300 MHz (Lösungsmittel: CDCl_3) durchgeführt. Der Epoxidumsatz konnte durch Vergleich der Integrale zwischen 2,8 und 3,1 ppm (Wasserstoffatome im Epoxyring) mit dem Integral zwischen 4,2 und
10 5,1 ppm (Wasserstoffatome im Carbonatring) bestimmt werden. Außerdem wurde das Verhältnis Epoxidring-Protonen zur Methylengruppe-Protonen ($-\text{CH}_2-\text{COOR}$) bei 2,29 ppm in der Produktmischung mit dem Verhältnis im Edukt verglichen. Eine ähnliche Prozedur wurde von Doll *et al.* (*Green Chem.* 2005, 7, 849) und von Aerts *et al.* (*J. Am. Chem. Oil Soc.* 2004, 81, 841) berichtet. Die Auswertung der NMR-Spektren erlaubt die Bestimmung des

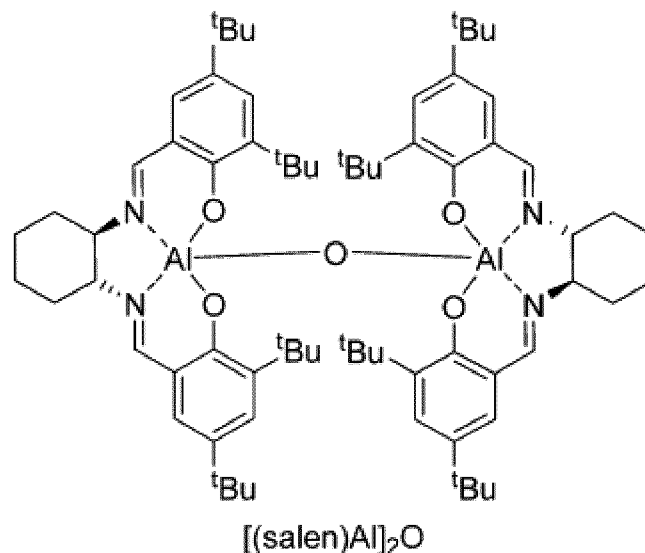
15 Gesamtumsatzes der Epoxide und der Gesamtausbeute der Carbonate. Die Bestimmung des Umsatzes und die Selektivität von epox. Me-Oleat bzw. epox. Me-Linoleat erfolgte mittels GC-Analyse. Dafür konnte ein GC-2012 Chromatograph (Fa. Shimadzu) mit einer HP-5 (15 m x 1,5 μm x 0,53 mm) Säule (He-Fluss: 2,5 ml/min) und FID verwendet werden. Als Lösungsmittel wurde Ethylacetat eingesetzt. Die Umsatzbestimmung für die einzelnen Fettsäureester erfolgte
20 durch Integration der verschiedenen Signale der einzelnen epoxidierten und carbonierten Fettsäureester. Als interner Standard wurde die in der Lösung enthaltene Palmitinsäure verwendet, welches in der Reaktion inert ist.

Analog zum Beispiel 9 wurden gemäß Tabelle 2 weitere Untersuchungen des Katalysators
25 durchgeführt.

Tabelle 2: Untersuchungen verschiedener geeigneter Katalysatoren für die Carbonierung von epoxidierten Fettsäuremethylestern (Nexo E1, Fa. Nexoleum).

Bsp. Nr.	Katalysator	Co-Katalysator	Carbonierungsgrad	Selektivität
10	-	Tetrabutylammoniumbromid	69 %	> 99 %
11	Kaliumiodid	Diethylenglykol	64 %	> 99 %
12	Natriumiodid	Kronenether 15-Crown-5	94 %	> 99 %

- 5 In einer Abwandlung von Beispiel 9 wurde in Beispiel 24 ein bimetallischer Aluminium-Salen-Katalysator mit nachfolgender Struktur eingesetzt:



- Der Katalysator wurde in Kombination mit Tetrabutylammoniumbromid als
- 10 Phasentransferkatalysator eingesetzt. Unter analogen Bedingungen zu Beispiel 9 wurde der Aluminium-Salen-Katalysator mit 1,3 Gew-% und Tetrabutylammoniumbromid als Co-Katalysator ebenfalls mit 1,3 Gew.% eingesetzt. Dabei wurde nach 19 Stunden ein Carbonierungsgrad von 80 % und eine Selektivität > 99 % erzielt.
- 15 Analog zu Beispiel 9 wurden gemäß Tabelle 11 weitere Untersuchungen des Phasentransferkatalysators durchgeführt. Dabei wurde Kaliumiodid analog zu Beispiel 9 mit 3,5

Gew.-% als Katalysator eingesetzt und die Art und Menge des Ko-Katalysators variiert. Dabei wurde die Eignung unterschiedlicher Alkohole als Phasentransferkatalysatoren untersucht.

Tabelle 11: Untersuchungen verschiedener geeigneter Ko-Katalysatoren für die Carbonierung von epoxidierten Fettsäuremethylestern (Nexo E1, Fa. Nexoleum) mit Kaliumiodid.

Bsp. Nr.	Ko-Katalysator	Menge im Vgl. zu Substrat (Verhältnis)	Carbonierungsgrad	Selektivität
25	Methanol	33 Gew.-%	82 %	> 99 %
26	Ethanol	190 Gew.-%	34 %	> 99 %

Die Versuche in Tabelle 11 zeigen deutlich, dass auch kurzkettige Alkohole wie Ethanol und Methanol erfolgreich in der Reaktion eingesetzt werden können. Insbesondere Methanol weist eine hohe Eignung als Phasentransferkatalysator und Lösungsmittel für Kaliumiodid auf.

Methanol kann aufgrund des günstigeren Preises und der leichten Abtrennbarkeit durch Destillation gegenüber anderen Phasentransferkatalysatoren vorzuziehen sein.

In einer Abwandlung von Beispiel 9 wurden gemäß Tabelle 12 weitere Untersuchungen des Phasentransferkatalysators hinsichtlich seiner Reaktivität in heterogener Lösung durchgeführt.

Die Versuchsbedingungen entsprechen denen aus Beispiel 9, lediglich die Reaktionszeit wurde auf 6 Stunden verkürzt. Durch Zumischung von Wasser kann ein zweiphasiges Reaktionssystem erreicht werden, wodurch die Abtrennung und Wiederverwendung des Katalysators deutlich vereinfacht werden kann.

Tabelle 12:

Bsp. Nr.	Ko-Katalysator	Menge im Vgl. zu Substrat (Verhältnis)	Carbonierungsgrad	Selektivität
27	PEG400		86 %	> 99 %
28	PEG400 / H ₂ O	25 Gew.% (19:1)	92 %	> 99 %
29	PEG400 / H ₂ O	25 Gew.% (1:1)	20 %	> 99 %
30	PEG400 / H ₂ O	25 Gew.% (1:3)	7 %	> 99 %

PEG: Polyethylenglykol

Die Versuche zeigen, dass auch eine Kombination von Phasentransferkatalysatoren mit Wasser möglich ist. Die exakte Einstellung der Menge an Wasser in der binären Mischung ist essentiell um zum einen die Ausbildung eines Zweiphasensystems am Reaktionsende zu erreichen, und zum anderen eine effiziente Umsetzung zu erreichen. Dabei sind insbesondere

5 Mischungen Polyethylenglykol 400 und Wasser in Verhältnissen zwischen 19:1 und 1:1 bevorzugt.

Beispiel 13: Polyoxometallaten des Typs $(\text{TBA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}]$ (TBA = Tetrabutylammonium) in der Carbonierung unter Verwendung von 9,10-Epoxysearinsäuremethylester

10 In einen 25 mL Autoklaven (Fa. Parr) ausgestattet mit einem KPG-Rührer wurden 2.5 g 9,10-Epoxysearinsäuremethylester (techn. Fa. Hobum), 0.565 g (ca. 2 mol%) $(\text{TBA})_6[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}]$ (die Synthese erfolgte in Analogie zu der Literaturvorschrift von Yasuda *et al.* *J. Catal.* 2005, 233, 119-122.) gegeben und der Autoklav anschließend verschlossen. Anschließend wurde ein

15 System zum Einfüllen des Kohlenstoffdioxids (CO_2) angeschlossen (Umgebaute HPLC Pumpe der Fa. Shimadzu und eine CO_2 -Steigrohrflasche der Fa. Air Liquide). Der Autoklav wurde dreimal mit CO_2 (ca. 10 bar) gespült bevor ein Druck von ca. 35 bar eingestellt wurde. Die Anfangsrührgeschwindigkeit wurde auf 300 Umdrehungen pro Minute eingestellt und der Autoklav auf 100 °C temperiert. Nach Erreichen der Temperatur wurde flüssiges CO_2 eingefüllt,

20 bis ein Druck von 100 bar im Autoklaven erreicht wurde. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 500 Umdrehungen pro Minute erhöht. Nach 17 Stunden wurde der Rührer abgeschaltet und der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt. CO_2 wurde langsam aus dem System abgelassen und das Reaktionsgefäß geöffnet. Zur Bestimmung der Umsätze wurden Messungen mittels NMR und Gaschromatographie durchgeführt. Für die gaschromatographischen Messungen

25 wurde das Produkt in einen 25 mL Messzylinder überführt und mit Methanol aufgefüllt. In den Untersuchungen konnten ein Umsatz von 33 % und eine Selektivität > 99% festgestellt werden.

Analog zum Beispiel 13 wurden gemäß Tabelle 2 weitere Untersuchungen des Katalysators durchgeführt.

30 Tabelle 3: Untersuchungen verschiedener geeigneter Polyoxometallatkatalysatoren für die Carbonierung von 9,10-Epoxysearinsäuremethylester (techn., Fa. Hobum).

Bsp. Nr.	Katalysator	Carbonierungsgrad	Selektivität
14	(TBA) ₆ [α -SiW ₁₁ O ₃₉ Co] • (C ₇ H ₈) (TBA = Tetrabutylammonium)	69 %	> 99 %
15	(THA) ₅ [α -SiW ₁₁ O ₃₉ Fe]•(C ₇ H ₈) ₂ (THA = Tetraheptylammonium)	73 %	> 99

Synthese der Carbonate für Weichmacheruntersuchungen

- 5 Beispiel 16: Synthese von Carbonaten aus epoxidierten Fettsäuremethylestern durch Verwendung von CO₂ und einem Katalysator

153.4 g epoxidierte Fettsäuremethylester (Nexo E1, Fa. Nexoleum) sowie 7.69 g Tetrabutylammoniumbromid (Fa. Aldrich) wurden in einen 250 mL Autoklaven (Fa. Parr) ausstattet mit KPG-Rührer gefüllt und der Autoklav fest verschlossen. Anschließend wurde ein System zum Einfüllen des Kohlenstoffdioxids (CO₂) angeschlossen (Umgebaute HPLC Pumpe der Fa. Shimadzu und eine CO₂-Steigrohrflasche der Fa. Air Liquide). Der Autoklav wurde dreimal mit CO₂ (ca. 10 bar) gespült bevor ein Druck von ca. 35 bar eingestellt wurde. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 350 Umdrehungen pro Minute eingestellt und der Autoklav auf 100 °C erhitzt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde der Druck durch Zugabe von flüssigem CO₂ auf 105 bar erhöht und die Rührgeschwindigkeit auf 500 Umdrehungen pro Minute erhöht. Das System wurde 6 Tage bei Druck und Temperatur gehalten, um einen Vollumsatz zu ermöglichen.

Nach 6 Tagen Reaktionszeit wurde der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt und überschüssiges CO₂ langsam aus dem System abgelassen. Die Reaktionsmischung wurde aus dem Autoklaven entfernt und in 200 mL Ethylacetat gelöst. Kaliumiodid und der Kronenether wurden durch Extraktion in einem 2 L Scheidetrichter mit 4 x 200 mL Wasser entfernt. Anschließend wurde die Produktmischung über Natriumsulfat getrocknet. Ethylacetat wurde abschließend an einem Rotationsverdampfer bei 70 °C, 10 mbar über 5 Stunden entfernt. Es wurde eine Umsetzung > 99 % und eine Selektivität bzgl. der Carbonate von > 99 % ermittelt.

Beispiel 17: Synthese von Carbonaten aus epoxidierten Fettsäureisopentylester durch Verwendung von CO₂ und einem Katalysator

169.5 g epoxidierte Fettsäureisopentylester (PLS Green 5, Fa. Petrom) sowie 8.4 g Kaliumiodid (Fa. Aldrich) und 5.4 g Kronether (18-Crown-6) (Fa. Aldrich) wurden in einen 250 mL Autoklaven (Fa. Parr) ausgestattet mit KPG-Rührer, gefüllt und der Autoklav fest verschlossen.

5 Anschließend wurde ein System zum Einfüllen des Kohlenstoffdioxids (CO₂) angeschlossen (Umgebaute HPLC Pumpe der Fa. Shimadzu und eine CO₂-Steigrohrflasche der Fa. Air Liquide). Der Autoklav wurde dreimal mit CO₂ (ca. 10 bar) gespült bevor ein Druck von ca. 35 bar eingestellt wurde. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 350 Umdrehungen pro Minute eingestellt und der Autoklav auf 100 °C erhitzt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde
10 der Druck durch Zugabe von flüssigem CO₂ auf 105 bar erhöht und die Rührgeschwindigkeit auf 500 Umdrehungen pro Minute erhöht. Das System wurde 112 Stunden bei Druck und Temperatur gehalten, um einen Vollumsatz zu ermöglichen.

Nach 112 Stunden Reaktionszeit wurde der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt und überschüssiges CO₂ langsam aus dem System abgelassen. Die Reaktionsmischung wurde aus
15 dem Autoklaven entfernt und in 200 mL Ethylacetat gelöst. Kaliumiodid und der Kronenether wurden durch Extraktion in einem 2 L Scheidetrichter mit 4 x 200 mL Wasser entfernt. Anschließend wurde die Produktmischung über Natriumsulfat getrocknet. Ethylacetat wurde abschließend an einem Rotationsverdampfer bei 70 °C, 10 mbar über 5 Stunden entfernt. Es wurde ein Umsatz von > 99 % und eine Selektivität bzgl. der Carbonate > 99 % ermittelt.

20

Analog zu Beispiel 17 wurden gemäß Tabelle 4 weitere Proben für die Anwendungstests durchgeführt.

Tabelle 4: Synthese verschiedener carbonierter Fettsäurederivate in Gegenwart von Kaliumiodid und Kronenether (18-Crown-6).

Bsp. Nr.	Substrat	Reaktionszeit	Carbonierungsgrad	Selektivität
18	Epoxidierter Fettsäure-n-propylester	116 h	99 %	> 99 %
19	Epoxidierter Fettsäure-isooctylester	144 h	99 %	> 99 %
20	9,10-Epoxystearin-säuremethylester	214 h	99 %	> 99 %
21	Epoxidierter Fettsäure-n-pentylester	140 h	99 %	> 99 %
22	Epoxidierter Fettsäure-n-octylester	115 h	98 %	> 99 %
23	Epoxidierter Fettsäure-n-decylester	121 h	98 %	> 99 %

5

Vergleichsversuche für die Plastisolanwendung:

1. Herstellung des Plastisols

Es wurde ein PVC-Plastisol hergestellt, wie es beispielsweise zur Fertigung von

- 10 Deckstrichfilmen für Fußbodenbeläge verwendet wird. Die Angaben in den Plastisolrezepturen sind jeweils in Gewichtsanteilen. Als PVC wurde Vestolit B 7021-Ultra verwendet. Als Vergleichssubstanzen wurden Diisononylphthalat (DINP, VESTINOL 9 der Fa. Evonik Industries) und das Carbonat des Fettsäuremethylesters (carb FSE Methyl) (von Beispiel 16) verwendet. Die neben den Vergleichssubstanzen eingesetzten Weichmacher wurden nach den
- 15 Beispielen 17-23 hergestellt. Die Rezepturen der Polymerzusammensetzungen sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5: Rezepturen der Polymerzusammensetzungen

Rezeptur:	1	2	3	4*	5*	6	7	8
B 7021-Ultra	100	100	100	100	100	100	100	100
DINP	50							
Carb. FSE (Methyl)		50						
Carb. FSE (n-Propyl)			50					
Carb. FSE (n-Pentyl)				50				
Carb. FSE (iso-Pentyl)					50			
Carb. FSE (n-Octyl)						50		
Carb. FSE (iso-Octyl)							50	
Carb. FSE (n-Decyl)								50
Drapex 39	3	3	3	3	3	3	3	3
Mark CZ 149	2	2	2	2	2	2	2	2

* Polymerzusammensetzung umfassend einen erfindungsgemäßen Ester

5

Bei den Rezepturen ist der Alkylrest (entspricht dem ehemaligen Alkohol, der zur Ver- / oder Umesterung verwendet wurde) des Fettsäureesters in Klammern nachgestellt. Der Carbonierungsgrad beträgt bei allen Carbonaten > 95 %.

- 10 Neben den 50 Gewichtsteilen Weichmacher enthält jede Rezeptur noch 3 Gewichtsteile eines epoxidierten Sojabohnenöls als Co-Stabilisator (Drapex 39, Fa. Galata), sowie 2 Gewichtsteile eines Thermostabilisators auf Ca/Zn-Basis (Mark CZ 149, Fa. Galata).

- 15 Die Weichmacher wurden vor der Zugabe auf 25 °C temperiert. Zuerst wurden die flüssigen Bestandteile und dann die pulverförmigen in einen PE-Becher eingewogen. Von Hand wurde die Mischung mit einem Salbenspatel so eingerührt, dass kein unbenetztes Pulver mehr vorhanden war. Der Mischbecher wurde dann in die Klemmvorrichtung eines DissolVERRührers eingespannt. Vor dem Eintauchen des Rührers in die Mischung wurde die Drehzahl auf 1800 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Nach dem Einschalten des Rührers wurde so lange
- 20 gerührt, bis die Temperatur an der Digitalanzeige des Thermofühlers 30,0 °C erreichte. Damit war sicher gestellt, dass die Homogenisierung des Plastisols bei einem definierten Energieeintrag erreicht wurde. Danach wurde das Plastisol sofort auf 25,0 °C temperiert.

2. Messung der Plastisol-Viskositäten

Die Messung der Viskosität der PVC-Plastisole wurde mit einem Physica MCR 101 (Fa. Anton-Paar) durchgeführt, wobei der Rotationsmodus und das Messsystem „CC27“ verwendet wurden.

5

Das Plastisol wurde zunächst im Ansatzbehälter durch Rühren mit einem Spatel nochmals homogenisiert, anschließend in das Messsystem eingefüllt und isotherm bei 25 °C vermessen. Während der Messung wurden folgende Punkte angesteuert:

1. Eine Vorscherung von 100 s^{-1} für den Zeitraum von 60 s, bei der keine Messwerte
10 aufgenommen wurden (zur Nivellierung eventuell auftretender thixotroper Effekte).
2. Eine Scherraten-Abwärtsrampe, beginnend bei 200 s^{-1} und endend bei $0,1 \text{ s}^{-1}$, aufgeteilt in eine logarithmische Reihe mit 30 Schritten mit jeweils 5 Sekunden Messpunktdauer.

Die Messungen wurden in der Regel (wenn nicht anders angegeben) nach einer Lagerung /
15 Reifung der Plastisole von 24 h durchgeführt. Zwischen den Messungen wurden die Plastisole bei 25 °C gelagert.

In der nachfolgenden Tabelle 6 sind jeweils die Viskositäten für die PVC-Pasten bei einer Schergeschwindigkeit von 100 s^{-1} aufgeführt. Die Pastennummer korreliert hierbei mit der
20 Rezepturnummer aus Tabelle 5.

Tabelle 6:

Pastenr.	1	2	3	4*	5*	6	7	8
Pastenviskosität nach 24 h (100 s^{-1})	4,00	40,7	40,6	21,2	27,1	28,6	27,2	24,0

- 25 Im Vergleich weisen die Pasten 4, 5, 6, 7 und 8 eine geringere Pastenviskosität auf, als die Pasten 2 und 3, welche die carbonierten Fettsäuremethyl bzw. -propylester umfassen. PVC-Pasten auf Basis einer erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung (4 und 5) weisen im Vergleich mit einer analogen Paste auf Basis des carbonierten Fettsäuremethylesters unabhängig von der Scherrate eine geringere Scherviskosität und hierdurch eine verbesserte
30 Verarbeitbarkeit auf.

3. Flüchtigkeit

Die Flüchtigkeit der reinen Weichmacher wurde mit Hilfe des Halogentrockners HB 43-S der Fa. Mettler Toledo bestimmt. Vor der Messung wurde eine leere saubere Aluschale im Wägeteller platziert. Danach wurde die Aluschale mit einem Vlies tariert und etwa fünf Gramm Weichmacher auf das Vlies pipettiert und genau verwogen.

- 5 Durch das Schließen des Heizmoduls wurde die Messung gestartet und die Probe mit maximaler Heizrate (Voreinstellung) von Raumtemperatur auf 200 °C aufgeheizt. Der entsprechende Masseverlust durch Verdampfung wurde alle 30 Sekunden automatisch durch Wägung bestimmt. Nach 10 min wurde die Messung vom Gerät automatisch beendet.
- 10 Von jeder Probe wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt. Die Mittelwerte der Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt. Die Weichmachernummer (WM-Nr.) korreliert hierbei mit der Rezepturnummer aus Tabelle 2.

Tabelle 7:

15

WM-Nr.	1	2	3	4*	5*	6	7	8
Masseverlust [%]	3,86	9,89	7,60	5,37	5,73	3,88	3,50	2,91

- 20 Die Polymerzusammensetzung der Pasten 2 und 3 zeigt einen deutlich höheren Masseverlust als jene Polymerzusammensetzungen der Pasten 4 bis 8. Ein deutlich erhöhter Masseverlust schränkt die Anwendbarkeit der Weichmacher stark ein.

4. Wasserbeständigkeit

- 25 Die Alterungsbeständigkeit unter verschiedenen Umgebungsbedingungen ist ein weiteres wesentliches Qualitätskriterium für PVC-Weichmacher. Insbesondere das Verhalten gegenüber Wasser (Wasseraufnahme & Auswaschverhalten von Rezepturbestandteilen) und gegenüber erhöhten Temperaturen (Ausdunstung von Rezepturbestandteilen & thermische Alterung) bietet einen Einblick in die Alterungsbeständigkeit.
- 30 Nimmt ein Kunststoffartikel in größerem Umfang Wasser auf, so verändern sich dadurch einerseits seine Materialeigenschaften, andererseits auch sein optisches Aussehen (z.B. Eintrübung). Eine hohe Wasseraufnahme ist demnach in der Regel unerwünscht. Das Auswaschverhalten ist ein zusätzliches Kriterium für die Permanenz der Formulierungsbestandteile unter Gebrauchsbedingungen. Dies gilt insbesondere für
- 35 Stabilisatoren, Weichmacher und/oder ihre Bestandteile, da eine Konzentrationsminderung im

Kunststoffartikel bei diesen Rezepturbestandteilen sowohl die Materialeigenschaften verschlechtern als auch die Lebensdauer dramatisch reduzieren kann.

Für die Bestimmung der Wasserbeständigkeit wurden ausgelierte 1 mm-Polymerfilme, die aus den entsprechenden Plastisolen hergestellt wurden (Gelieberingungen im Mathisofen: 200 °C/2 min.), verwendet. Als Prüfkörper wurden Folienkreise mit 3 cm Durchmesser ausgeschnitten. Vor der Wasserlagerung wurden die Prüfkörper für 24 Stunden in einem mit Trockenmittel (KC-Trockenperlen, Fa. BASF SE) ausgerüsteten Exsikkator bei 25 °C gelagert. Das Ausgangsgewicht (Einwage) wurde mit einer Analysenwaage auf 0,1 mg genau bestimmt. Die Prüfkörper wurden nun in einem mit vollentsalztem (VE) Wasser gefülltem Schüttelbad (Typ „WNB 22“ mit Peltierkühlvorrichtung „CDP“; Fa. Memmert GmbH) bei einer Temperatur von 30 °C für 7 Tage mit Probenhaltern unter der Wasseroberfläche gelagert und kontinuierlich bewegt. Anschließend wurden die Prüfkörper für 24 Stunden in einem mit Trockenmittel (KC-Trockenperlen) ausgerüsteten Exsikkator bei 25 °C gelagert und anschließend ausgewogen (Endauswage = Gewicht nach Trocknung). Aus der Differenz zur Einwage vor der Wasserlagerung wurde der prozentuale Massenverlust durch Wasserlagerung (entspricht Verlust durch Auswaschungen) berechnet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt. Die Prüfkörpernummer korreliert hierbei mit der Rezepturnummer aus Tabelle 5.

Tabelle 8:

Prüfkörper-Nr.	1	2	3	4*	5*	6	7	8
Masseverlust [%]	0,00	-0,92	-0,89	-0,11	-0,25	-0,03	-0,01	-0,44

25

Der Masseverlust der Prüfkörper 2 und 3 ist gegenüber dem Masseverlust der restlichen Prüfkörper 4 bis 7 sowie 1 deutlich erhöht. Deutlich erhöhte Masseverluste schränken die Anwendbarkeit der Weichmacher stark ein.

Aufgrund der zu hohen Pastenviskosität, der hohen Flüchtigkeit und der schlechten Wasserlagerung können Methyl- (2) und Propylester (3) der carbonierten Fettsäuren nicht als Universalweichmacher („General Purpose“-Weichmacher) verwendet werden.

5. Gelierverhalten

Die Untersuchung des Gelierverhaltens der Pasten wurde im Physica MCR 101 im Oszillationsmodus mit einem Platte-Platte Messsystem (PP25), welches schubspannungsgesteuert betrieben wurde, vorgenommen. Eine zusätzliche Temperierhaube wurde an das Gerät angeschlossen, um eine homogene Wärmeverteilung und eine gleichmäßige Probentemperatur zu erreichen.

Folgende Parameter wurden eingestellt:

Modus: Temperatur-Gradient
Start-Temperatur: 25 °C
End-Temperatur: 180 °C
Heiz/Kühlrate: 5 °C/min
Oszillations-Frequenz: 4-0,1 Hz Rampe logarithmisch
Kreisfrequenz Omega: 10 1/s
Anzahl Messpunkte: 63
Messpunktdauer: 0,5 min
Automatische Spaltnachführung F: 0 N
Konstante Messpunktdauer
Spaltweite 0,5 mm

Durchführung der Messung:

Auf die untere Messsystemplatte wurde mit dem Spatel ein Tropfen der zu messenden Paste luftblasenfrei aufgetragen. Dabei wurde darauf geachtet, dass nach dem Zusammenfahren des Messsystems etwas Paste gleichmäßig aus dem Messsystem herausquellen konnte (nicht mehr als ca. 6 mm rundum). Anschließend wurde die Temperierhaube über der Probe positioniert und die Messung gestartet. Bestimmt wurde die sogenannte komplexe Viskosität der Paste in Abhängigkeit von der Temperatur. Da eine bestimmte Temperatur in einer (durch die Heizrate von 5 °C/min.) festgelegten Zeitspanne erreicht wird, wird neben der Geliertemperatur auch eine Aussage zur Geliergeschwindigkeit des vermessenen Systems erhalten. Ein Einsetzen des Geliervorganges war in einem plötzlichen starken Anstieg der komplexen Viskosität zu erkennen. Je früher dieser Viskositätsanstieg einsetzt, desto besser ist die Gelierfähigkeit des Systems.

Aus den erhaltenen Messkurven werden die Temperaturen entnommen, welche benötigt werden um komplexe Viskositäten von 1000 bzw. 25000 mPas zu erreichen. Zusätzlich wurde

die maximale Viskosität aufgenommen, da diese in den meisten Fällen mit der Verträglichkeit zwischen Weichmacher und Polymer korreliert.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt. Die Pastennummer korreliert hierbei mit der

5 Rezepturnummer aus Tabelle 5.

Tabelle 9:

Pastenr.	1	4*	5*	6	7	8
Temperatur bei 1000 mPas	86	82	84	88	85	96
Temperatur bei 25000 mPas	125	104	112	129	117	-
Maximale Viskosität	28200	32200	31600	25200	29300	21800

15 Gelierverhalten:

Im Vergleich zu der Paste 1, die DINP enthält, weisen die Pasten 4 und 5, welche einen erfindungsgemäßen Ester umfassen, eine deutlich schnellere Gelierung auf. Die Gelierung der Pasten 4 und 5 verläuft auch schneller als die Gelierung der Pasten 6 und 7. Dies stellt einen deutlichen Vorteil der Pasten dar, welche einen erfindungsgemäßen Ester als Weichmacher

20 umfassen. Des Weiteren erreicht die gemessene Maximalviskosität der Pasten 4 und 5 die höchsten Werte.

6. Weichmachende Wirkung

Die Shore-Härte ist ein Maß für die Weichheit eines Probekörpers. Je weiter bei einer bestimmten Messdauer eine genormte Nadel in den Probenkörper eindringen kann, desto

25 niedriger fällt der Messwert aus. Der Weichmacher mit der höchsten Effizienz ergibt bei gleicher Weichmachermenge den niedrigsten Wert für die Shore-Härte. Da in der Praxis Formulierungen / Rezepturen häufig auf eine bestimmte Shore-Härte hin eingestellt bzw. optimiert werden, kann bei sehr effizienten Weichmachern demnach ein bestimmter Anteil in

30 der Rezeptur eingespart werden, was eine Kostenreduktion für den Verarbeiter bedeutet.

Zur Bestimmung der Shore-Härten wurden die wie oben beschrieben hergestellten Pasten in runde Gießformen aus Messing mit einem Durchmesser von 42 mm gegossen (Einwaage: 20,0 g). Dann wurden die Pasten in den Formen im Umlufttrockenschrank 30 min bei 200 °C geliert,

nach Abkühlung entnommen und vor der Messung mindestens 24 Stunden im Klimaschrank (25 °C) gelagert. Die Dicke der Scheiben betrug ca. 12 mm.

Die Härte-Messungen wurden nach DIN 53 505 mit einem Shore-A-Messgerät der Fa. Zwick-Roell durchgeführt, der Messwert jeweils nach 3 Sekunden abgelesen. An jedem Prüfkörper wurden Messungen an drei verschiedenen Stellen durchgeführt, und ein Mittelwert gebildet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 dargestellt. Die Prüfkörpernummer korreliert hierbei mit der Rezepturnummer aus Tabelle 5.

10 Tabelle 10:

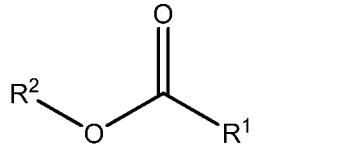
Prüfkörper-Nr.	1	4*	5*	6	7	8
Shore A	80	81	82	85	84	86

Im Vergleich zu den Prüfkörpern 1, 4 und 5 weisen die Prüfkörper 6 bis 8 erhöhte Shore A-Härten, also eine geringere „Weichheit“ auf. Mit den erfindungsgemäßen Weichmachern können PVC-Mischungen hergestellt werden, die eine bessere Effizienz besitzen als beim Einsatz der entsprechenden Octyl- oder Decylester. Dadurch kann Weichmacher eingespart werden, was zu geringeren Rezepturkosten führt. Dies stellt wiederum einen deutlichen Vorteil gegenüber den anderen carbonisierten Fettsäureestern dar.

Die n-Pentyl- bzw. iso-Pentylester der carbonierten Fettsäuren weisen somit deutliche Vorteile bezüglich ihrer Weichmachereigenschaften verglichen mit den Estern anderer Alkohole auf.

Patentansprüche:

1. Ester gemäß der Formel I:



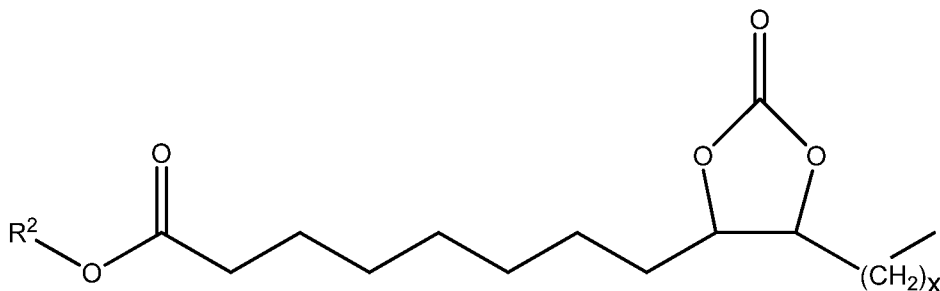
wobei R^1 für eine Kohlenstoffkette mit 7 bis 25 Kohlenstoffatomen steht, und die Kohlenstoffkette R^1 zusätzlich mindestens eine Carbonatgruppe aufweist, und R^2 für einen Rest steht ausgewählt aus: n-Pentyl, iso-Pentyl.

2. Ester nach Anspruch 1, wobei R^2 für n-Pentyl steht.

3. Ester nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei der Säureanteil des Esters aus einem pflanzlichen Öl gewonnen wurde.

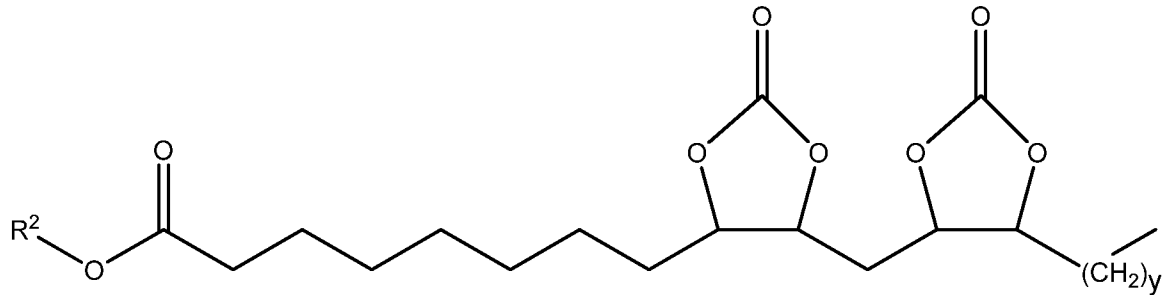
4. Ester nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei direkt in der Säurekette keine Doppelbindung vorhanden ist.

5. Ester nach einem der Ansprüche 1 bis 4, der die folgende Struktur aufweist:



wobei x für eine Zahl von 1 bis 11 steht.

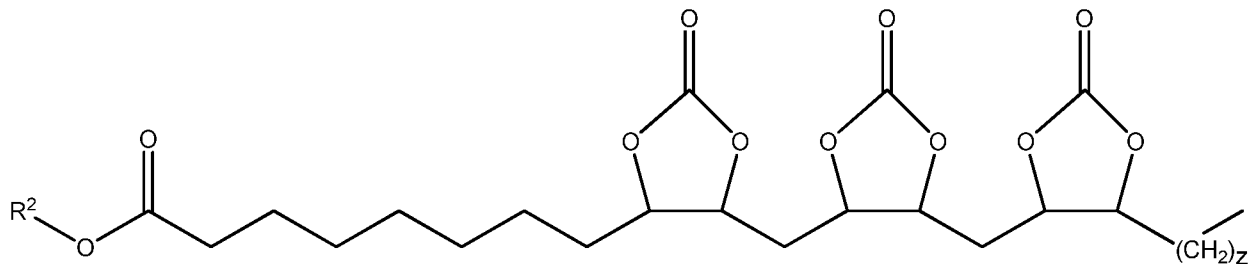
6. Ester nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
der die folgende Struktur aufweist:



5

wobei y für eine Zahl von 0 bis 8 steht.

7. Ester nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
der die folgende Struktur aufweist:



10

wobei z für eine Zahl von 1 bis 5 steht.

15

8. Ester nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
wobei R^1 für eine Kohlenstoffkette mit 11 bis 21 Kohlenstoffatomen steht.

9. Ester nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
wobei R^1 für eine Kohlenstoffkette mit 17 Kohlenstoffatomen steht.

20

10. Verwendung eines Esters nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
als Weichmacher für ein Polymer ausgewählt aus: Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid,
Polymilchsäure, Polyurethanen, Polyvinylbutyral, Polyalkylmetacrylaten oder deren
Copolymeren.

11. Verwendung eines Esters nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
als Weichmacher für Polyvinylchlorid.

5 12. Verfahren zur Herstellung eines Esters nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
umfassend die Verfahrensschritte:

- a) Vorlegen eines epoxidierten Fettsäureesters in einem Reaktionsgefäß,
- b) Einleiten von Kohlenstoffdioxid in das Reaktionsgefäß,
- c) Erhitzen des Reaktionsgemisches im Reaktionsgefäß.

10

13. Verfahren nach Anspruch 12,
wobei dem Reaktionsgemisch ein Phasentransferkatalysator zugesetzt wird.

15

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13,
wobei dem Reaktionsgemisch ein Iodid zugesetzt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14,
wobei nach Erreichen der Reaktionstemperatur der Druck im Reaktionsgefäß durch Zugabe
von flüssigem Kohlenstoffdioxids erhöht wird.

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/067549

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07D317/30 C08K5/00 C08K5/109
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 858 286 A (RIEDEMANN WILLIAM L) 28 October 1958 (1958-10-28) cited in the application	1-5,8-11
Y	column 1, line 56 - column 2, line 29; claims 6,7; table	6,7, 12-15
Y	----- KENNETH M DOLL ET AL: "Synthesis of Carbonated Fatty Methyl Esters Using Supercritical Carbon Dioxide", JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 53, 1 January 2005 (2005-01-01), pages 9608-9614, XP007921633, ISSN: 0021-8561, DOI: 10.1021/JF0516179 [retrieved on 2005-10-29] Scheme 1; page 9608 - page 9610 -----	6,7, 12-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 November 2013

Date of mailing of the international search report

13/11/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Steinreiber, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/067549

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2858286 A	28-10-1958	BE 543378 A US 2858286 A	05-11-2013 28-10-1958

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07D317/30 C08K5/00 C08K5/109
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07D C08K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 858 286 A (RIEDEMANN WILLIAM L) 28. Oktober 1958 (1958-10-28) in der Anmeldung erwähnt	1-5,8-11
Y	Spalte 1, Zeile 56 - Spalte 2, Zeile 29; Ansprüche 6,7; Tabelle	6,7, 12-15
Y	----- KENNETH M DOLL ET AL: "Synthesis of Carbonated Fatty Methyl Esters Using Supercritical Carbon Dioxide", JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, Bd. 53, 1. Januar 2005 (2005-01-01), Seiten 9608-9614, XP007921633, ISSN: 0021-8561, DOI: 10.1021/JF0516179 [gefunden am 2005-10-29] Scheme 1; Seite 9608 - Seite 9610 -----	6,7, 12-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,
aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach
dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-
scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer
anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden
soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie
ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum
oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der
Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der
Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden
Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf
erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet
werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren
Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und
diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. November 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/11/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Steinreiber, J

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP2013/067549

Im Recherchenbericht
angeführtes Patentdokument

Datum der
Veröffentlichung

Mitglied(er) der Patentfamilie

Datum der
Veröffentlichung

US 2858286	A	28-10-1958	BE	543378 A	05-11-2013
			US	2858286 A	28-10-1958
