

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02812974.1

[51] Int. Cl.

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/75 (2006.01)

C07C 67/303 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1267398C

[22] 申请日 2002.9.14 [21] 申请号 02812974.1

[30] 优先权

[32] 2001.9.27 [33] DE [31] 10147776.7

[86] 国际申请 PCT/EP2002/010332 2002.9.14

[87] 国际公布 WO2003/029179 德 2003.4.10

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.26

[71] 专利权人 奥克森诺奥勒芬化学股份有限公司

地址 德国马尔

[72] 发明人 W·比施肯 M·格拉斯

A·凯茨克 D·马施迈尔

F·尼尔利希 A·图赫伦斯基

审查员 朱宝华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 马崇德

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

从芳族多羧酸偏酯制备脂环族多羧酸酯的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种从芳族多羧酸偏酯通过氢化偏酯, 随后酯化该化合物制备脂环族多羧酸全酯的方法。

1. 一种脂环族多羧酸酯的制备方法，其特征在于
 - a) 氢化相应的芳族多羧酸的偏酯或氢化相应的芳族多羧酸酐的偏酯，和
 - 5 b) 得到的脂环族偏酯与醇反应从而得到全酯。
2. 如权利要求 1 所述的方法，
其特征在於
所述芳族偏酯的氢化使用包含至少一种元素周期表第 8 过渡族中金属的催化剂进行。
- 10 3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，
其特征在於
用于完全酯化脂环族偏酯的醇或醇混合物与皂化芳族多羧酸偏酯中得到的醇或醇混合物相同。
- 15 4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，
其特征在於
用于完全酯化脂环族偏酯的醇或醇混合物与皂化芳族多羧酸偏酯中生成的醇或醇混合物不同。
- 20 5. 如权利要求 1 至 4 任一项所述的方法，
其特征在於
芳族多羧酸或相应的多羧酸酐含有 2、3 或 4 个羧基官能团。
- 20 6. 如权利要求 1 至 5 任一项所述的方法，
其特征在於
芳族多羧酸或相应的多羧酸酐含有 1 至 5 个缩合苯环。
- 25 7. 如权利要求 1 至 6 任一项所述的方法，
其特征在於
醇成分为具有 1 至 25 个碳原子的支链的或不带支链的烷基、环烷基和/或烷氧基烷基。
- 25 8. 如权利要求 1 至 7 任一项所述的方法，
其特征在於
脂环族偏酯生成全酯的反应在钛或锆化合物催化下进行。
- 30 9. 如权利要求 1 至 8 任一项所述的方法，
其特征在於

使用的芳族多羧酸偏酯为 1,2-、1,3 -或 1,4 -苯二甲酸的单酯。

10. 如权利要求 1 至 8 任一项所述的方法，

其特征在于

使用的芳族多羧酸偏酯为 1,2,3-、 1,2, 4- 或 1,3,5-苯三酸的

5 单酯或二酯。

从芳族多羧酸偏酯制备脂环族多羧酸酯的方法

5 本发明涉及一种从芳族多羧酸偏酯(通过氢化和随后酯化)制备脂环族多羧酸全酯的方法。

脂环族多羧酸酯—例如环己烷-1,2-二羧酸酯—用作润滑油中的组分以及用作金属加工中的助剂。它们还用作聚烯烃的增塑剂。

10 为了增塑 PVC, 经常使用由苯二甲酸的酯, 例如二丁基、二辛基、二壬基或二癸基的酯。由于这些苯二甲酸酯越来越被认为是有害健康的, 所以它们在塑料中的使用可能会受到限制。因此脂环族多羧酸酯—其中一些已经在文献中作为塑料的增塑剂进行了描述—可用作替代品, 即使其应用技术情形稍有不同。

15 脂环族多羧酸酯可通过酯化相应的脂环族多羧酸, 其酸酐或偏酯得到。这些化合物中可以低成本得到的很少, 因为它们必须以多步合成制备。

例如, 环己烷-1,2-二羧酸酯可通过丁二烯与马来酸酐或与富马酸酯或马来酸酯进行 Diels - Alder 反应、随后氢化环己烷衍生物中的烯属双键得到。如果用马来酸酐作原料, 所述合成还包括酯化过程。

20 很多情况下, 脂环族多羧酸酯通过相应芳族多羧酸酯的环氢化制备。

US 5286898 和 US 5319129 描述了这样的方法: 可在用 Ni、Pt 和/或 Ru 处理过的承载的 Pd 催化剂上, 在 140℃或更高温度和 50 至 170 bar 的压力下氢化对苯二甲酸二甲酯得到相应的六氢二甲基对苯二甲酸酯。DE 2823165 公开了这样一种方法: 在 70 至 250℃和 30 至 25 200 bar, 在承载的 Ni-、Ru-、Rh-和/或 Pd 催化剂上氢化芳族羧酸酯, 从而得到相应的脂环族羧酸酯。US 3027398 描述了在 110 至 140℃和 35 至 105 bar 下在承载的 Ru 催化剂上将对苯二甲酸二甲酯氢化的方法。

30 DE 19756913 和 WO 99/32427 公开了一种氢化苯多羧酸酯以得到相应的脂环族化合物的方法。这里, 使用载体催化剂, 该载体催化剂上单独地包含 Ru 或同时包含元素周期表第 I、第 VII 或第 VIII 过渡族中的至少一种金属, 并且具有 50%的大孔。

用于环氧化法的芳族羧酸酯主要通过酯化相应的羧酸或其酸酐制备，相应的偏酯作为反应混合物中的中间产物生成。这里为了达到完全酯化，可需要相对较长的反应时间和/或相对较激烈的反应条件。

因此在上述文献中描述的脂环族多羧酸酯的制备方法基于下列反应顺序：

1. 制备芳族多羧酸酯，其中通常先形成偏酯，该偏酯进行反应得到全酯
2. 纯化和处理得到的多羧酸酯以得到纯净的产品
3. 氢化芳族多羧酸酯以得到相应的脂环族多羧酸酯
- 10 4. 任选地：纯化和处理得到的脂环族多羧酸酯以得到纯净的产品。

还有可想像的氢化不纯粗酯的变化方案。然而，这些方法的特别的缺点是加氢接触的活性被酯化催化剂的沉积物降低，结果是需要频繁更换催化剂，从而降低了经济性。

- 15 由于酯化反应通常是均相催化的，所以酯化的粗产物必须在其氢化之前除去催化剂、副产物和醇，即必须进行处理。这种处理比较复杂，因为通常使用的方法包括两个纯化阶段并因此有两次产率损失。

因此，目的是提供脂环族多羧酸酯的简单且经济的制备方法。

- 20 令人惊讶的是，可用一种简单且经济的方法得到脂环族多羧酸酯：氢化芳族多羧酸的芳族偏酯或氢化包含一种或多种芳族多羧酸的一种或多种偏酯的混合物、随后酯化得到的脂环族多羧酸偏酯。

因此本发明提供一种脂环族多羧酸酯的制备方法，其中

- a) 氢化相应的芳族多羧酸的偏酯或氢化相应的芳族多羧酸酸酐的偏酯，和
- 25 b) 得到的脂环族偏酯与醇反应从而得到相应的全酯。

该全酯可任选地通过过滤、水蒸汽蒸馏或用水蒸汽汽提进行纯化。

可用于本发明方法的原料是纯物质，例如就酯侧链而言为异构纯的化合物和异构体的混合物，或也可能是不同酯的混合物，就酯基的链长而言和就芳族体系而言。

- 30 就酯侧链而言的异构体混合物的一种制备方法是，例如，在苯二甲酸异壬醇酯制备过程中的方法，异壬醇为 C₉ 异构体混合物。还可以使用 C₈ 和 C₉ 苯二甲酸偏酯的混合物和/或 1, 2-和 1, 4-苯二甲酸偏酯的异

构混合物。苯二甲酸偏酯是其仍具有羧酸官能团的单酯。

在本发明方法的一个特别的实施方案中,偏酯首先由芳族多羧酸或其相应的酸酐和醇或醇的混合物制备。羧酸或其酸酐的酯化方法为本领域技术人员所知。在多羧酸的酯化中,特别是在其酸酐的酯化中,5 首先生成偏酯,即酯化反应没有进行到完全酯化的多羧酸酯的程度。因此,例如,在苯二甲酸酐与醇的酯化反应中,首先在升高的温度下按照自催化机理形成相应的单酯。然而,如果希望得到相应的二酯,宜于在更高温度下和/或添加催化剂进行第二个酯化阶段。

对于本发明的目的,偏酯是指除至少一个酯官能团之外还含有至少10 一个自由羧酸官能团或酸酐官能团的化合物。

本发明方法的一个优点是在该方法两个步骤中都可以施加影响到脂环族多羧酸衍生物的顺/反比例,因此可得到具有不同反式含量的产品。通过本发明方法得到的产品可比直接氢化相应芳族多羧酸酯得到的产品具有更高的反式含量。顺式和反式化合物的应用技术性能不同。15 宜于使用富含反式的产品作为塑料的增塑剂,如果例如,增塑剂要求具有相对较低的挥发度的话。

另一个优点是通过本发明的方法制备脂环族多羧酸酯仅仅需要一个纯化阶段,其可能由两个或更多分步组成。

本发明用于氢化偏酯的方法的催化剂大多数情况下是与文献中已20 知的氢化芳族全酯以得到相应脂环族全酯相同的已知催化剂。

多数情况下这些是载体催化剂。其中的活性金属原则上可以是元素周期表第 VIII 族的所有金属。其中的活性金属优选铂、铑、钯、钴、镍或钌,或这些金属的两种或多种的混合物。其他的活性金属可以是元素周期表第一或第七过渡族的元素,例如铜、铈或其组合。

25 用于加氢催化剂的载体材料可以是活性炭、氧化铝、铝硅酸盐、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、氧化镁、氧化锌或其混合物。

本发明方法可使用来自 Degussa AG, Düsseldorf, 类型名称 H14163 和 B4168/10r 的钌-氧化铝催化剂。

30 用于本发明方法的氢化芳族偏酯的催化剂可通过将元素周期表第 VIII 过渡族的至少一种金属负载在适当载体上进行制备。

负载可以通过在金属盐水溶液中浸渍载体、通过喷涂合适的金属盐溶液到载体上或通过其他适当方法实现。元素周期表第 VIII 过渡族金

属的适当盐为硝酸盐、亚硝酰基硝酸盐、卤化物、碳酸盐、羧酸盐、乙酰丙酮化物、氯配合物、亚硝酸配合物 (Nitritokomplexe) 或相应金属的胺配合物。

然后干燥涂有或浸有金属盐溶液的载体, 优选在 100 至 150℃ 的温度下, 并且可选择地在 200 至 600℃, 优选 350 至 450℃ 的温度下焙烧。

然后, 涂布和干燥过、并且可选择地焙烧过的载体通过包含游离氢的气流处理, 在 30 至 600℃ 的温度下, 优选 100 至 450℃ 进行活化。该气流优选由氢气和氮气的混合物组成。合适的是在活化过程中增加氢含量。例如, 该气体混合物中的氢气含量可以在活化开始时为 10% 而在活化过程结束时为超过 90%。

任选地, 活化可以在与氢化偏酯相同的反应器中进行。任选地, 催化剂的活化可以在滴流于催化剂上的液相存在下进行。

在所有情况下均以催化剂的总重量为基准, 施用于载体的金属盐溶液的量是使得活性金属的总含量为 0.01 至 30 重量%, 优选 0.01 至 5 重量%, 更优选 0.05 至 2 重量%。

催化剂上金属的表面积为 1 至 50 m²/g。金属的表面积按照 J. Lemaitre 等人 “Characterization of Heterogeneous Catalysts” (Ed. Francis Delannay, Marcel Dekker, New York 1984, 第 310 - 324 页) 中描述的化学吸附法进行测定。

催化剂的载体材料可以是多孔性的、中孔性的或微孔性的, 或具有不同数目、属于提到的三个范围内的孔。其 BET 表面积为 5 至 600 m²/g。

本发明方法中的氢化优选在液相中进行。可以在固定床中的悬浮催化剂或颗粒 (stükigen) 催化剂上连续或间歇地进行氢化。在本发明方法中, 优选在固定床中配置的催化剂上连续氢化, 其中产品/原料相在反应条件下主要为液态。

可以选择本发明方法的不同方案。在一个或更多阶段, 可以绝热或几乎等温—即温升通常小于 10℃—地进行。在后一种情况下, 所有的反应器, 合适地为管式反应器, 可以绝热或几乎等温地进行操作, 以及一个或多个反应器绝热地进行操作而其他反应器几乎等温地进行操作。此外还可以以直接通过 (im geraden Durchgang) 或在产品回收下氢化芳族多酯。

本发明的方法以液体/气体混合相或液相的并流模式在三相反应器中进行, 其中, 氢化气体以自身已知的方式分配入液体原料/产物流。为了使液体分布均匀、反应热的散热提高和空时产率提高, 反应器优选以每小时每 m^2 空反应器横截面 15 至 120 m^3 的高液体流率进行操作, 更优选每小时每 m^2 空反应器横截面 25 至 80 m^3 。如果反应器以直接通过进行操作, 那么催化剂上的液时空速 (LHSV) 可以为 0.1 至 10 h^{-1} 。

可以在没有或优选有溶剂存在下进行氢化。可以使用的溶剂为形成原料和产品均相溶液的任何液体, 其在氢化条件下具有惰性, 并易于从产品中分离。溶剂还可以为两种或多种物质的混合物, 任选地还包含水。

可用作溶剂的物质的实例如下:

直链或环状醚, 例如四氢呋喃或二氧六环, 以及具有 1 至 13 个碳原子烷基的脂族醇。

15 优选可使用的醇的实例为异丙醇、正丁醇、异丁醇、正戊醇、2-乙基己醇、壬醇、工业用壬醇混合物、癸醇和工业用癸醇混合物。

如果用醇作溶剂, 适合的是使用在产品皂化期间产生的醇或醇混合物 (例如在单异壬基苯二甲酸酯的氢化中用异壬醇作为溶剂)。这可以避免任何通过酯交换形成的副产物。另外的优选溶剂为氢化产品本身。

20 使用溶剂可以限制反应器进料中芳族化合物的浓度, 而结果可以实现反应器内更好的温度控制。这可以将副反应减少到最少并因此提高产品产率。反应器进料中的芳族化合物含量优选为 1 至 35%, 特别优选 5 至 25%。在反应器以环路模式操作的情况下希望的浓度范围可以通过循环率 (回收至原料的氢化出料与原料的量比例) 进行调节。

本发明方法中的氢化在 5 至 300 bar 的压力范围内进行, 优选 15 至 220 bar, 更优选 50 至 200 bar。氢化温度为 50 至 200°C , 优选 80 至 160°C 。

30 可使用的氢化气体为任何希望的含氢气体混合物, 其中不含对催化剂有害量的物质, 例如一氧化碳或硫化氢。惰性的气体成分的实例为氮气或甲烷。优选使用纯度大于 95% 的氢气, 优选大于 98%。

优选用于本发明方法的芳族多羧酸和其相应的酸酐含有 2、3 或 4

个羧基官能团。这种类型化合物的实例为苯二甲酸和偏苯三酸。

芳族多羧酸和各自相应的多羧酸酐优选含有 1 至 5 个稠合苯环或其他稠合基团。稠合苯环的实例为苯系、联苯系、萘系、蒽系和菲系。

- 5 特别优选的芳族多羧酸偏酯为 1,2 -、1,3 -或 1,4 -苯二甲酸(或其酸酐)的单酯和 1,2,3 -、1,2,4 -、或 1,3,5 -苯三酸的单酯或双酯。

在本发明的方法中,优选单异壬基苯二甲酸酯或单辛基苯二甲酸酯或单癸基苯二甲酸酯进行反应以得到相应的环己烷二羧酸酯。

- 10 本发明的方法可以使用下列芳族酸的偏酯:

萘-1,2 -二羧酸、萘-1,3 -二羧酸、萘-1,4 -二羧酸、萘-1,5 -二羧酸、萘-1,6 -二羧酸、萘-1,7 -二羧酸、萘-1,8 -二羧酸、苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、苯-1,2,3 -三羧酸、苯-1,2,4 -三羧酸(偏苯三酸)、苯-1,3,5 -三羧酸(均苯三酸)、苯-1,2,3,4 -
15 四羧酸、苯-1,2,4,5 -四羧酸(均苯四酸)。还可使用由提到的酸通过用烷基、环烷基或烷氧基烷基取代芳环上一个或多个氢原子制备的酸。还可使用具有蒽骨架、菲骨架或二苯醚骨架的多羧酸。

偏酯和全酯的醇成分可以是支链的或不带支链的烷基、环烷基和烷氧基烷基,其具有 1 至 25、优选 3 至 15、更优选 8 至 13 个碳原子。

- 20 可以使用醇混合物和不同醇各自的偏酯混合物。混合物可以是不同链长的醇或者相同链长醇的异构混合物。

本发明的方法还可以使用包含至少两种偏酯的混合物。这种类型的原料实例可以是:

- 25 由三元羧酸部分酯化制备的混合物。在这些混合物中可以同时存在单烷基和二烷基酯。

在多羧酸与醇混合物部分酯化中生成含有至少两种偏酯的混合物。

另一种偏酯混合物的制备方法为通过至少两种多羧酸混合物与醇或醇混合物反应进行制备。

- 30 低成本的醇混合物经常用于工业中的酯化。其实例为:

C₅ 醇混合物,由直链丁烯通过加氢甲酰化,随后氢化制备;

C₅ 醇混合物,由包含直链丁烯和异丁烯的丁烯混合物通过加氢甲酰

化, 随后氢化制备;

C₆ 醇混合物, 由戊烯或由两种或多种戊烯的混合物通过加氢甲酰化, 随后氢化制备;

5 C₇ 醇混合物, 由三聚乙烯或二聚丙烯或由己烯异构体, 或由其它的己烯异构体混合物通过加氢甲酰化, 随后氢化制备;

2-乙基己醇(2 异构体), 通过正丁醛醛醇缩合, 随后氢化制备;

10 C₉ 醇混合物, 由 C₄ 烯烃通过二聚、加氢甲酰化和氢化制备。这里原料可以是异丁烯或是直链丁烯的混合物, 或是直链丁烯与异丁烯的混合物。C₄ 烯烃可以借助于各种催化剂进行二聚, 例如质子酸、沸石、有机金属镍化合物或含有固体的含镍催化剂。C₈ 烯烃混合物可以用铑催化剂或钴催化剂进行加氢甲酰化。因此有多种工业用 C₉ 醇混合物。

C₁₀ 醇混合物通过三聚丙烯加氢甲酰化, 随后氢化制备;

2-丙基庚醇(2 异构体), 通过戊醛醛醇缩合, 随后氢化制备;

15 C₁₀ 醇混合物, 由至少两种 C₅ 醛混合物通过醛醇缩合随后氢化制备;

C₁₃ 醇混合物, 由六聚乙烯、四聚丙烯或三聚丁烯通过加氢甲酰化, 随后氢化制备。

其他的醇混合物可以由烯烃或烯烃混合物通过加氢甲酰化, 随后氢化得到, 其中的烯烃或烯烃混合物例如在费-托合成法、烃的脱氢法、20 复分解反应、聚合汽油(Polygas)法中或在其他工业生产方法中制备。

此外可以使用含有不同 C 数烯烃的烯烃混合物制备醇混合物。

本发明的方法可以使用由芳族多羧酸和上述醇混合物制备的所有偏酯混合物。根据本发明, 优选由苯二甲酸或苯二甲酸酐与具有 1 至 25 个碳原子的醇或醇的异构混合物制备的酯。

25 所用的偏酯可为异构纯的酯或异构偏酯的混合物或各种非异构偏酯的混合物的形式, 或优选在偏酯制备过程中, 任选地在催化剂去除之后生成的反应混合物。

用于本发明方法的偏酯可以是纯物质或工业用的例如来自酯化反应的混合物。该类型混合物中除偏酯外还含有例如全酯、多羧酸/多羧酸酐(以偏酯为基准, 在各自为 0 至 15 mol%)、醇、水和/或酯化催30 化剂。

芳族多羧酸或其酸酐与醇(醇混合物)可以任选地以指定比例单独

或一起送入氢化阶段。例如，苯二甲酸酐与醇(醇混合物)可以送入以环路模式操作的加氢反应器的外环路中。这里的偏酯形成主要发生在外环流中。

芳族多羧酸的部分酯化可以通过已知方法进行，不使用催化剂或使用 Lewis 或 Brönstedt 酸或金属化合物催化剂。

由芳族多羧酸酐制备偏酯通常不需要催化剂。例如，苯二甲酸酐与醇在 110 至 160℃ 的温度范围内迅速反应得到相应的偏酯。芳族羧酸的酸酐可以与过量的醇进行反应。在偏酯混合物中可以有少量的全酯。因为在任何情况下氢化出料都进行酯化，所以用于偏酯制备的过量的醇的量宜于已为例如继氢化之后的酯化阶段作好准备。

除脂环族偏酯之外，氢化出料还可包含全酯和脂环族多羧酸、醇以及溶剂、副产物和水。

这些混合物优选通过自身已知的方法进行反应得到全酯，而不进一步纯化。该后酯化可按照自催化或催化机理——例如使用 Brönstedt 或 Lewis 酸——进行。不管选择何种催化剂，结果始终为在原料(偏酯，任选的羧酸和醇)与产品(酯和水)之间的、随温度而变的平衡。为了使平衡向有利于全酯的方向移动，可以使用用来从混合物中除去反应水的夹带剂。因为用于酯化的醇比多羧酸及其偏酯和全酯的沸点低，并且不与水完全混溶，它们可用作夹带剂，其可以在除水之后又返回到该工艺中。

用于形成全酯并同时充当夹带剂的醇或醇混合物过量使用，优选为形成多羧酸全酯需要量的 5 至 50%，更优选 10 至 30%。

可以使用的酯化催化剂为酸，例如硫酸、甲磺酸或对甲苯磺酸；或金属或其化合物。适当的实例为锡、钛、锆，其可以金属粉末使用，或宜于以其盐，其氧化物或可溶性有机化合物的形式使用。与质子酸不同，所述金属催化剂为高温催化剂，其仅仅在温度超过 180℃ 时才能实现其全部活性。然而，优选使用这些催化剂，因为它们形成的副产物的量——例如来自所用醇的烯烃——比用质子催化剂形成的副产物的量小。金属催化剂的实例为锡粉、锡(II)氧化物、锡(II)草酸盐、钛酸酯，例如四异丙基正钛酸酯或四丁基正钛酸酯；以及锆酯，例如四丁基锆酸盐。

在脂环族偏酯的完全酯化过程中所用的醇或醇混合物可以与芳族

多羧酸偏酯的皂化中会生成或生成的那些相同。

在本发明的一个优选实施方案中,用于完全酯化脂环族偏酯的醇或醇混合物与皂化芳族多羧酸偏酯中生成的醇或醇混合物不同。

在本发明的一个优选实施方案中,首先制备偏酯,例如像引用的专利文献中一样。

随后用于本发明方法步骤 b) 的完全酯化中的醇或混合物可以与例如用于制备偏酯的醇或醇混合物相同。

在本发明方法步骤 b) 的酯化中还可以使用另一种醇或另一种醇混合物。因此,例如,可以氢化具有 C₆ 醇成分的偏酯并且与 C₆ 醇成分反应从而得到全酯。

10 催化剂的浓度取决于催化剂的类型。对于优选使用的钛化合物,以反应混合物为基准,其为 0.005 至 1.0 重量%,优选 0.01 至 0.5 重量%,更优选 0.01 至 0.1 重量%。

当使用钛催化剂时,其反应温度为 160 至 270℃,优选 180 至 250℃。其最佳温度取决于原料、反应过程和催化剂浓度。通过每个单个情况的实验其可以容易确定。较高温提高反应速率而有利于副反应进行,例如醇的脱水或显色副产物的形成。为了除去反应水,能通过蒸馏除去反应混合物中的醇是有利的。要求的温度或要求的温度范围可借助于反应设备中的压力进行设定。因此,在低沸点醇的情况下,反应在高于大气压的压力进行;和在较高沸点醇的情况下其在减压下进行。例如,在苯二甲酸酐与异构壬醇混合物反应的过程中,操作温度范围为 170 至 250℃,压力为 1 bar 至 10 mbar 范围。

返回到反应的液体量可以部分或完全由醇组成,醇通过处理共沸馏出物得到。处理还可以在后面进行并且除去的液体量完全地或部分地用新鲜的醇—即供料槽提供的醇—替换。

25 粗酯混合物按照本身已知的方法进行处理,该混合物除全酯之外还包含醇、少量的偏酯、催化剂或其下游产品,以及任选的副产物。该处理过程包含下列步骤:分离过量的醇和任选的低沸点成分,任选包括水蒸汽蒸馏,中和存在的酸,催化剂转化为易于进行过滤的残渣,分离固体,和任选地进行干燥。这些步骤的顺序可以不同,取决于所用的处理方法。

30 粗酯混合物的处理方法例如在 DE 19721347C2 中进行了描述。

本发明进一步提供了根据本发明制备的脂环族多羧酸酯作为塑料中增塑剂的用途。优选的塑料为 PVC,基于乙烯、丙烯、丁烯、醋酸乙

烯酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸酯的均聚物和共聚物，或基于具有键合到酯基氧原子的支链的或不带支链的烷基并且含有一个至十个碳原子的丙烯酸酯，苯乙烯，丙烯腈的均聚物和共聚物，环烯烃的均聚物或共聚物。

5 例如下列塑料可作为上述基团提及：

聚丙烯酸酯，其含有键合到酯基氧原子上的 4 至 8 碳原子的相同或不同的烷基，尤其含有正丁基、正己基、正辛基和 2-乙基己基；聚甲基丙烯酸酯；聚甲基丙烯酸甲酯；丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯共聚物；甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丁酯共聚物；乙烯-醋酸乙烯酯共聚物；氯化聚乙烯；丁腈橡胶；丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物；乙烯-丙烯共聚物；10 乙烯-丙烯二烯共聚物；苯乙烯-丙烯腈共聚物；丙烯腈-丁二烯橡胶；苯乙烯-丁二烯弹性体；甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-丁二烯共聚物。

本发明的脂环族多羧酸酯还可以用于改性塑料混合物，例如聚烯烃与聚酰胺的混合物。

15 本发明还提供了由塑料和根据本发明制备的脂环族多羧酸酯的混合物。适当的塑料为上述化合物。这种类型的混合物优选包含至少 5 重量%、优选 20 至 80 重量%、更优选 30 至 70 重量%的脂环族多羧酸酯。

由塑料、特别是 PVC 得到的并且包含一种或多种本发明的脂环族多羧酸酯的混合物可以包含在例如下列产品中：

20 电气装置的外壳，例如厨房用具，计算机外壳，录音和电视器材、管道系统、装置、电缆、金属编织层、绝缘胶带、窗户轮廓的外壳和元件，在室内装饰中，在交通工具的结构和家具的结构中，塑料溶胶，在地板覆盖材料中，医学产品，食品或饮料的包装，衬垫，膜，复合薄膜，唱片，人造革，玩具，包装容器，胶带膜，衣服，涂料和用于25 纤维织物的纤维。

由塑料、特别是 PVC 得到的并且包含一种或多种本发明的脂环族多羧酸酯的混合物还可例如用于制备下列产品：

电气装置的外壳，管道系统，器械，电缆，金属编织层，窗户外形，地板覆盖材料，医学产品，玩具，食品或饮料包装，衬垫，膜，复合30 薄膜，唱片，人造革，包装容器，胶带膜，衣服，涂料或用于纤维织物的纤维。

除上述应用外，本发明的脂环族多羧酸酯还可用作润滑油中的成

分、冷却剂中的成分或金属加工液体。

下列实施例对本发明进行非限制地说明, 不限制说明书和权利要求给出的范围。

5 实施例 1: 邻苯二甲酸二异壬酯 (Vestinol 9) 的氢化(对比实施

590 g Vestinol 9 使用纯氢在钨催化剂 B4168/10r 存在下, 于
600ml 加压反应器中在 200 bar 和 120℃下进行氢化。氢气吸收停止
后, 就将反应器泄压, 然后分析产品。这样, 邻苯二甲酸二异壬酯的
转化率为 99.9%。环己烷-1,2-二羧酸二(异壬基)酯的产率为 99.8%,
10 其中顺式/反式的比率通过 ^1H -NMR 光谱测定为 97:3。

测量仪器:	来自 Bruker 公司的 Avance DPX-360 NMR 光谱仪
测量频率:	360MHz
取样头:	QNP 取样头, 5 mm
15 溶剂:	CDCl_3 (氘化度为 99.8%)
标准物:	四甲基硅烷(TMS)
测量温度:	303 K
扫描数:	32
延迟:	1 s
20 采集时间:	4.4 s
谱宽:	7440.5 Hz
脉冲角度:	30°
脉冲宽度:	3.2 μs 。

为记录 ^1H -NMR 光谱例如在大约 0.6 ml CDCl_3 (含 1 重量%的 TMS)
25 中溶解大约 20 mg 的样品。光谱在上述条件下记录并用 TMS = 0 ppm
进行校准。

在得到的 ^1H 核磁共振谱中, 顺式和反式二烷基六氢邻苯二甲酸酯
次甲基的信号可分别为大约 2.8 ppm 和 2.6 ppm 的化学位移, 从而区
别开来。信号向低场位移与顺式化合物(更大的 ppm 值)相当。为了量
30 化异构体, 该整数确定为 3.0 ppm 至 2.8 (2) ppm 和 2.7 (2) ppm 至
2.5 ppm, 这两个整数在信号的中间分开。这两个异构体结构的比值可
从强度比值确定。

实施例 2: 单异壬基邻苯二甲酸酯的合成

444 g 邻苯二甲酸酐 (3 mol) 和 432 g 异壬醇 (3 mol) (Vestinol 9 的前体) 在具有内置温度计和搅拌器并配置了回流冷凝器的圆底烧瓶内慢慢加热。单酯在 117℃ 的温度下开始形成并可通过明显升温观测到。在温升之后, 立刻停止加热。大约 10 分钟后, 冷却此时达到大约 150℃ 终温的混合物。氢化定量进行。

气相色谱法可以确定组合物为大约 95 重量%的单酯、3 重量%的二酯、0.5 重量%的异壬醇和 1.5 重量%的邻苯二甲酸。

实施例 3: 单异壬基邻苯二甲酸酯的氢化

将 487 g (1.67 mol) 实施例 2 制备的单酯混合物不进行处理与 240 g (1.67 mol) 的异壬醇 (Vestinol 9 的前体) 混合, 并装入 1000 ml 氮氮氛下的反应器中。加入 74 g 钨催化剂 B4168/10r 后, 在 200 bar 和 120℃ 用氢气进行氢化。芳族羧酸衍生物的环氢化结束后, 就将反应器泄压。

实施例 4: 酯化环氢化后的单酯从而得到二酯

将来自实施例 3 的反应器出料转移到标准酯化装置并进一步与 120g (0.83 mol) 异壬醇和大约 0.07 g 的钛酸四丁酯混合。用甲苯作夹带剂, 且其在反应混合物中的量为保持酯化温度恒定在 180℃ 的有效量。在加入的醇和甲苯回流下并在大气压下进行酯化, 生成的水由脱水器脱除。酯化进行到酸值为 < 0.5 mg KOH/g。在该温度下用 Claisen 桥蒸馏除去醇直到达到 10 mbar 的终压。然后冷却混合物至 80℃ 并用 10% 浓度的氢氧化钠溶液逐滴中和, 随后再搅拌约 30 分钟。

然后该酯在 10mbar 的真空下加热至 180℃。在恒温下通过浸管滴加蒸馏水或软化水 (8%, 以粗酯的起始重量为基准)。

处理工作一结束, 就停止供热。

接着产品在真空中冷却至 80℃。随后用抽滤漏斗, 使用滤纸和助滤剂过滤, 得到清滤液。

顺式-和反式-环己烷-1,2-羧酸二酯的比值通过 ¹H-NMR 确定 (参见上面)。该值为 51 至 49。

实施例 5: 酯化环氢化后的单酯从而得到二酯

实施例 3 出来的产品以与实施例 4 类似的方法进行酯化, 不同的是不加入甲苯。这导致酯化温度升至 250℃。

处理之后，产品通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱试验给出顺式/反式比值为大约 21/79。

实施例 4 和 5 表明具有不同反式含量的环己烷-1,2-二羧酸酯可通过改变酯化条件制备。

- 5 本发明的方法在单酯氢化和二酯氢化中使用相同的氢化条件下比 Vestinol 9 氢化（对比实施例 1）得到的反式含量更高。