

(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 2014/044488 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07D 407/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/067524

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. August 2013 (23.08.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102012217199.1
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];
Voßkamp 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:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: ESTER WITH EPOXIDE GROUPS AND CARBONATE GROUPS

(54) Bezeichnung : ESTER MIT EPOXIDGRUPPE UND CARBONATGRUPPE

(57) Abstract: The invention relates to ester and ester mixtures with at least one epoxide ring and at least one carbonate group on the acid chain. The invention also relates to a method for producing said type of ester and to the use of the ester as a plasticizer for polymers.

(57) Zusammenfassung: Ester und Estergemisch mit mindestens einer Epoxidgruppe und mindestens einer Carbonatgruppe an der Säurekette, Verfahren zur Herstellung eines solchen Esters und die Verwendung des Esters als Weichmacher für Polymere.



WO 2014/044488 A2

Ester mit Epoxidgruppe und Carbonatgruppe

Die Erfindung betrifft einen Ester und Estergemische mit mindestens einer Epoxidgruppe und mindestens einer Carbonatgruppe an der Säurekette.

- 5 Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Esters bzw. Estergemisches, wie auch die Verwendung des Esters und Estergemisches als Weichmacher für Polymere.

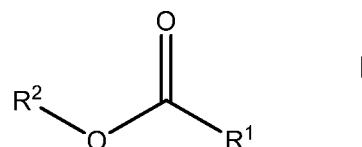
- 10 In den Patentschriften US 2,858,286, US 2,826,591 und GB 786,657 werden carbonierte Fettsäureester mit einem geradzahligen Alkoholrest beschrieben. Bei der hier beschriebenen Herstellung kam stets Phosgen (Kohlenoxiddichlorid) zum Einsatz. Phosgen ist ein für den Menschen sehr giftiges Gas.

- 15 In der WO 01/98404 werden epoxidierte Fettsäureester von Mono-, Di- oder Polyolen beschrieben. Die Fettsäurekomponenten stammen hierbei aus verschiedenen Pflanzenölen. Die Herstellung erfolgt durch Ver- oder Umesterung von ungesättigten Fettsäurederivaten und anschließende Epoxidierung.

- 20 Die Aufgabenstellung bestand zum einen darin weitere Ester (bzw. Estergemische) bereitzustellen, welche gute Weichmachereigenschaften aufweisen. Zum anderen ein Herstellungsverfahren zu entwickeln, bei dem auf den Einsatz von Phosgen verzichtet werden kann. Des Weiteren sollte der Ester (bzw. das Gemisch aus diesen) so beschaffen sein, dass er anhand von einfachen Prozess- / Parameterveränderungen im Herstellungsverfahren bezüglich seiner Weichmachereigenschaften breit modifiziert werden kann.

25

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 Epoxidgruppe und mindestens eine Carbonatgruppe aufweist, und R^2 für einen linearen oder verzweigten Rest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen steht.

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

10 In einer Ausführungsform steht R^2 für einen linearen oder verzweigten Rest mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen.

In einer Ausführungsform steht R^2 für einen linearen oder verzweigten Rest mit 4 bis 8
15 Kohlenstoffatomen.

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
20 Fettsäuren kann beispielsweise Sojaöl herangezogen werden, aber auch andere pflanzliche Öle wie zum Beispiel Rapsöl, Sonnenblumenöl, Tallöl, Palmöl oder Leinöl. Der natürlich vorkommenden Fettsäure(gemische) erhält man beispielsweise durch eine Esterspaltung oder Umesterung der pflanzlichen Öle.

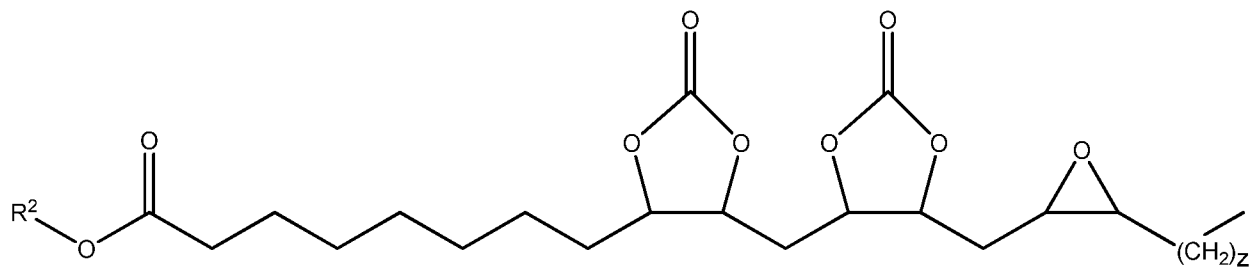
25 In einer Ausführungsform ist direkt in der Säurekette keine Doppelbindung vorhanden. Direkt in der Säurekette bedeutet, dass zwei Kohlenstoffatome in der Säurekette, beispielsweise C9 und C10 durch eine Doppelbindung verknüpft sind. Hierdurch wird nicht ausgeschlossen, dass in einer Seitenkette, welche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

30 In einer Ausführungsform steht R^1 für eine Kohlenstoffkette mit 11 bis 21 Kohlenstoffatomen.

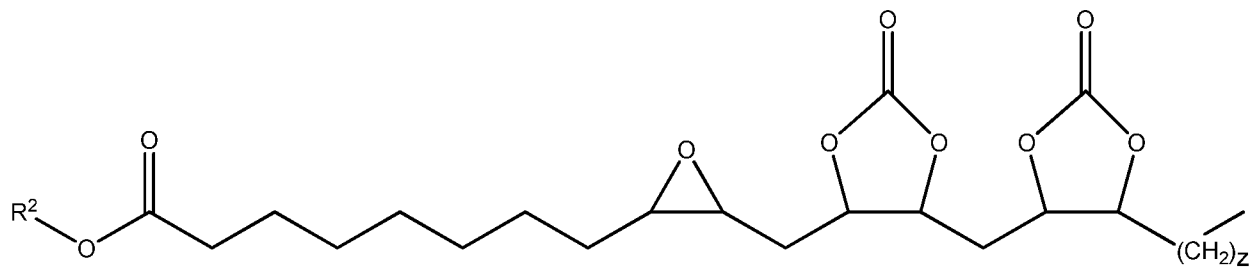
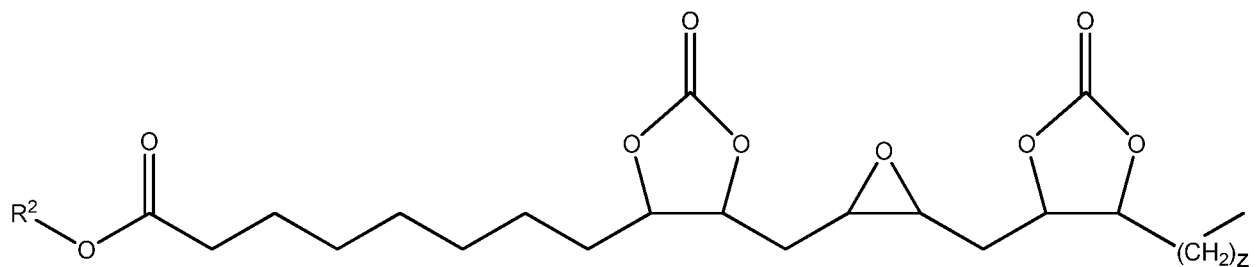
In einer Ausführungsform steht R^1 für eine Kohlenstoffkette mit 17 Kohlenstoffatomen.

3

In einer Ausführungsform weist der Ester die folgende Struktur auf:



5

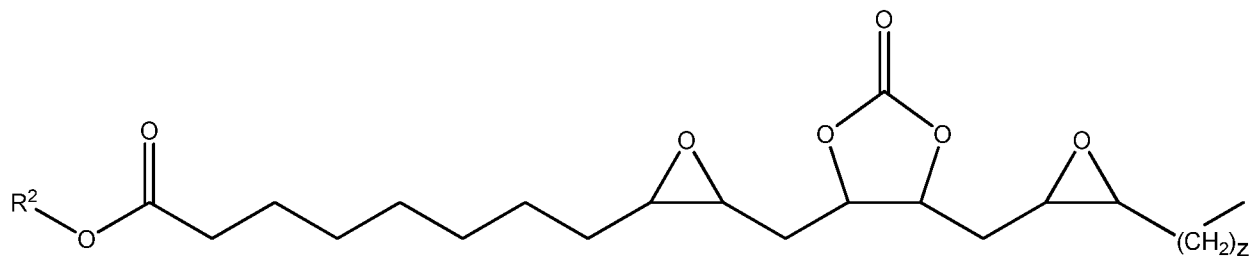


10

wobei z für eine Zahl von 1 bis 5 steht.

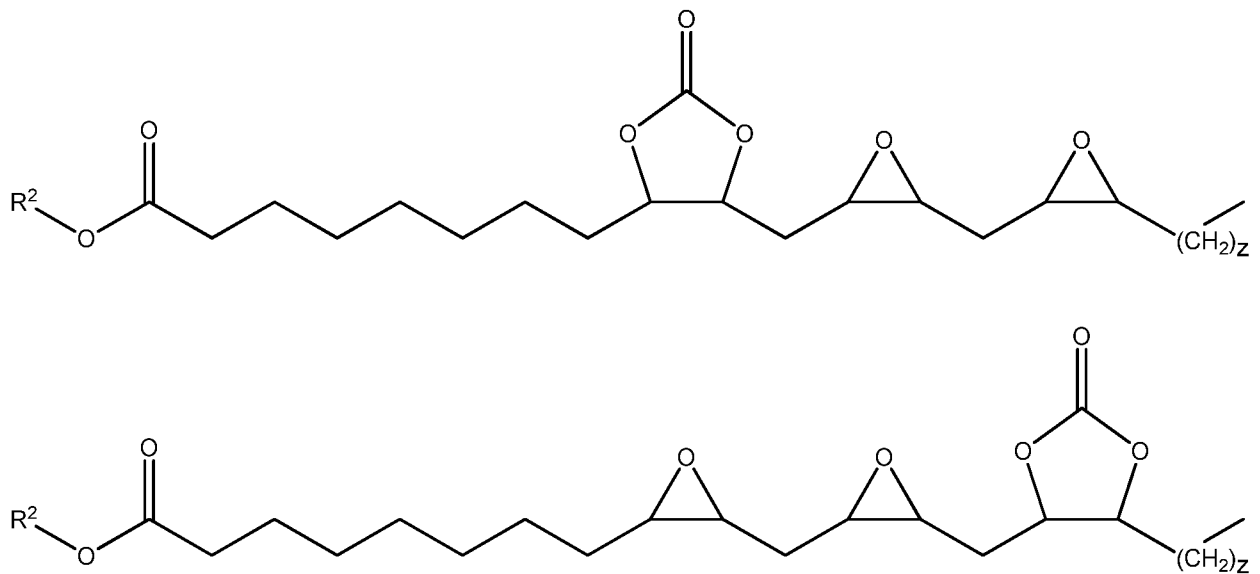
Vorzugsweise ist z gleich 1.

In einer Ausführungsform weist der Ester die folgende Struktur auf:



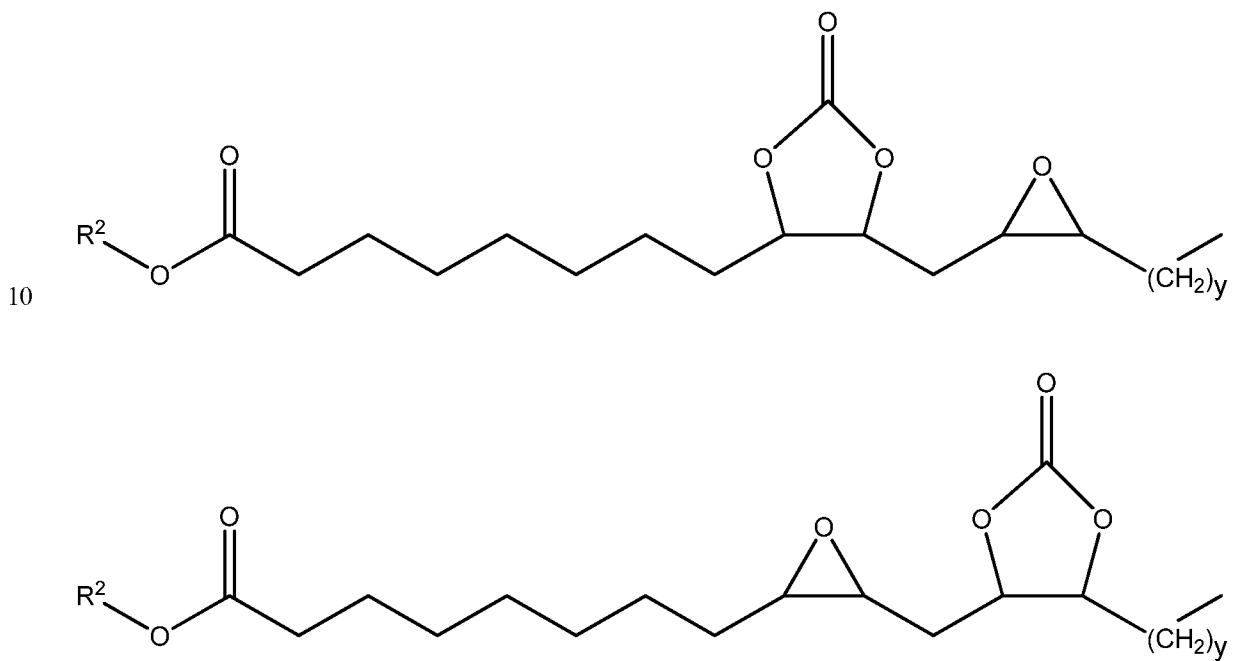
15

4



- 5 wobei z für eine Zahl von 1 bis 5 steht.
Vorzugsweise ist z gleich 1.

In einer Ausführungsform weist der Ester die folgende Struktur auf:



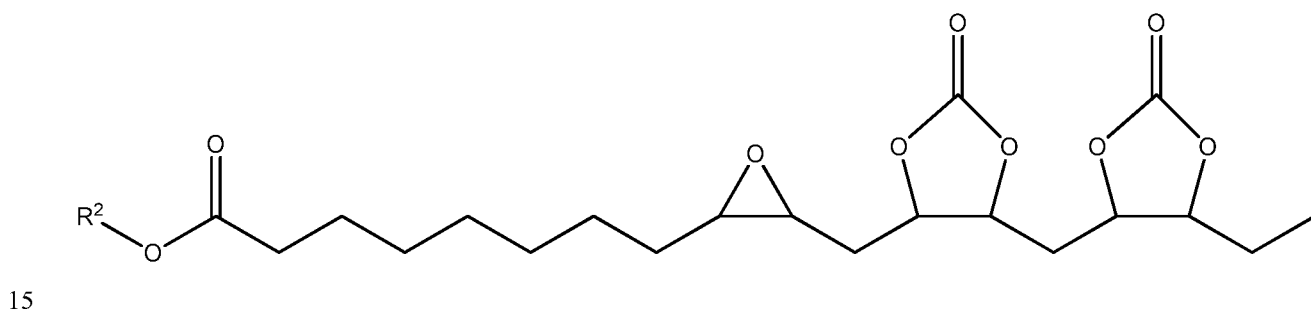
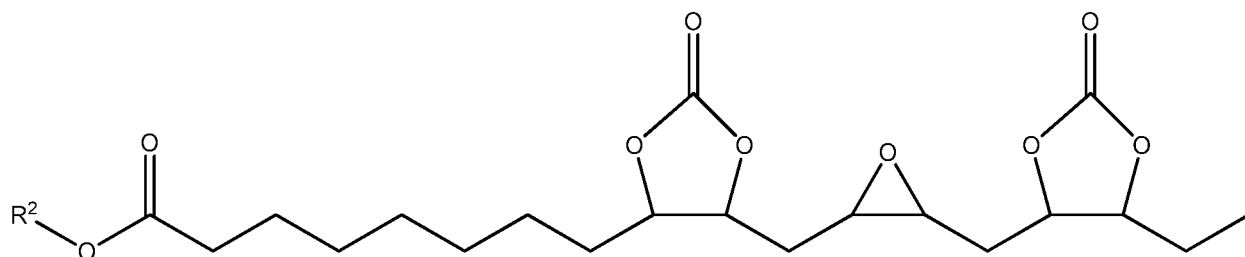
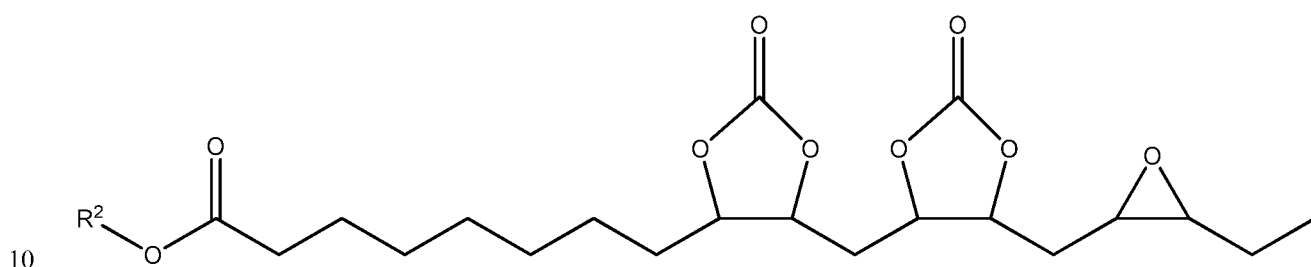
wobei y für eine Zahl von 0 bis 8 steht.

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

In einer Ausführungsform ist R^2 ausgewählt aus: n-Butyl, iso-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, 2-

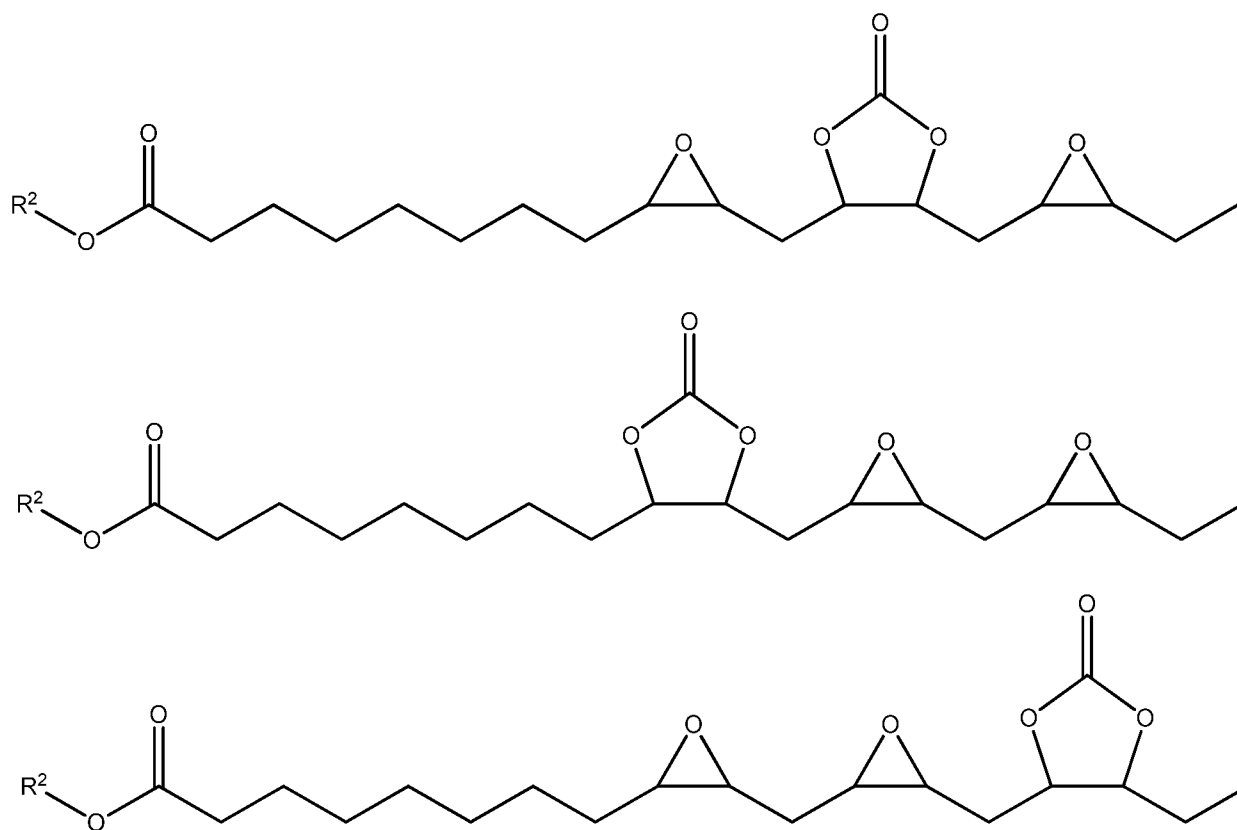
5 Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, 2-Propylheptyl, iso-Decyl.

In einer Ausführungsform weist der Ester eine der drei folgenden Strukturen auf:



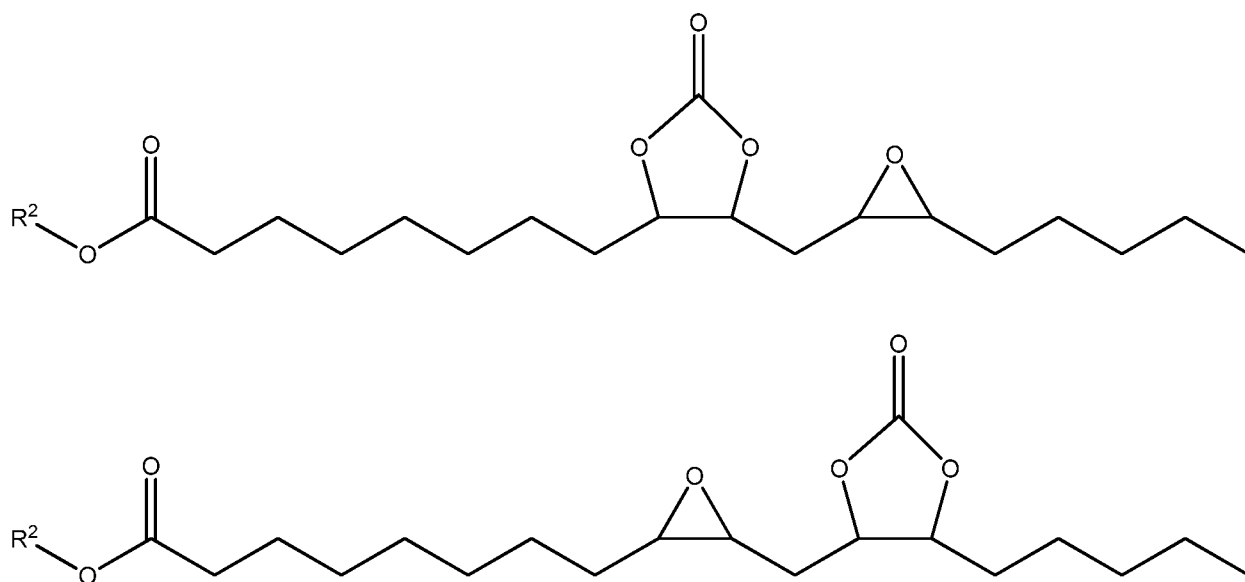
In einer weiteren Ausführungsform weist der Ester eine der drei folgenden Strukturen auf:

6



In einer weiteren Ausführungsform weist der Ester eine der beiden folgenden Strukturen auf:

5



Des Weiteren wird ein Estergemisch beansprucht, welches mindestens zwei der zuvor beschriebenen Ester, welche in ihrer Strukturformel nicht identisch sind, umfasst.

Das Estergemisch weist hierbei vorzugsweise eine statistische Verteilung von Säureketten auf, wie man sie durch eine Esterspaltung von pflanzlichen Fetten erhält. Besonders bevorzugt, wie man sie durch die Esterspaltung von Sojaöl erhält.

In einer Ausführungsform weist R^1 einen Carbonierungsgrad von 0,5 bis 90 mol-% auf.

In einer Ausführungsform weist R^1 einen Carbonierungsgrad von 8 bis 90 mol-% auf.

In einer Ausführungsform weist R^1 einen Carbonierungsgrad von 8 bis 60 mol-% auf.

Der Carbonierungsgrad und die Selektivität errechnen 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 Epoxidring) mit dem Integral zwischen 4,2 und 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 Gesamtumsatzes der Epoxide und der Gesamtausbeute der Carbonate. Die Bestimmung des einzelnen Umsatzes von epoxidiertem Methyl-Oleat bzw. epoxidiertem Methyl-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 durch Integration der verschiedenen Signale der einzelnen epoxidierten Fettsäureester. Als interner Standard wurde die in der Lösung enthaltene Palmitinsäure verwendet, welches in der Reaktion inert ist.

Neben dem Ester und dem Estergemisch wird auch deren Verwendung beansprucht.

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

- 5 Verwendung eines der zuvor beschriebenen Ester oder Estergemisches als Weichmacher für Polyvinylchlorid.

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

10

Verfahren zur Herstellung eines zuvor beschriebenen Esters oder Estergemisches umfassend die Verfahrensschritte:

- a) Vorlegen eines epoxidierten Fettsäureesters oder eines epoxidierten Fettsäureestergemisches in einem Reaktionsgefäß,
- 15 b) Einleiten von Kohlenstoffdioxid in das Reaktionsgefäß,
- c) Erhitzen des Reaktionsgemisches im Reaktionsgefäß,
- d) Beendigung der Carbonierungsreaktion, bevor eine vollständige Carbonierung der Epoxidgruppen vorliegt.

- 20 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 ethylenetherverbrückte Verbindung ($-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-$) aufweist. Besonders bevorzugt werden

- 25 Kronenether oder Glykole verwendet.

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

- 30 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.

In einer Variante des Verfahrens wird dem Reaktionsgemisch ein Halogenidsalz zugesetzt. Bevorzugt wird ein Iodid verwendet. Hierbei ist Kaliumiodid besonders bevorzugt.

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

In einer Variante des Verfahrens wird der Carbonierungsgrad durch die Reaktionsdauer des epoxidierten Fettsäureesters oder des epoxidierten Fettsäureestergemisches mit dem Kohlendioxid gesteuert.

10

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

Beispiele

15

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

20 In einen 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. In einem 2 L Rundkolben, ausgestattet mit einem Wasserbad und einem KPG-Rührer, wurden 250 g epoxidiertes Sojaöl (Epoxol D65, Fa. Avokal GmbH) gegeben. Anschließend wurde der Kolben unter Rühren (200 Umdrehungen pro Minute) auf 50 °C erhitzt.

25 Die zuvor hergestellte Katalysatorlösung wurde mit 50 mL n-Propanol verdünnt und anschließend unter Rühren in den Rundkolben gefüllt. Die Reaktionsmischung wurde 2.5 Stunden bei 350 Umdrehungen pro Minute und 50 °C gerührt. Ein Teil des entstandenen Glycerols konnte nach 2 Stunden Standzeit von der übrigen Reaktionsmischung bei Raumtemperatur abgeschieden werden.

30

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 7 eingesetzt.

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

In einem 500 mL Rundkolben wurden 300 mL n-Propanol gefüllt. 2.0 g (0.5 Gew. %) Natriummethanolat (Fa. Aldrich) wurden in kleinen Portionen unter Rühren langsam
10 hinzugegeben und 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. In einem 2 L Rundkolben, ausgestattet mit einem Wasserbad und einem KPG-Rührer, wurden 400 g epoxidiertes Sojaöl gegeben. Anschließend wurde der Kolben unter Rühren (200 Umdrehungen pro Minute) auf 50 °C erhitzt.

Die zuvor hergestellte Katalysatorlösung wurde mit 125 mL n-Propanol verdünnt und
15 anschließend unter Rühren in den Rundkolben gefüllt. Die Reaktionsmischung wurde 2.5 Stunden bei 350 Umdrehungen pro Minute und 50 °C gerührt. Ein Teil des entstandenen Glycerols konnte nach 2 Stunden Standzeit von der übrigen Reaktionsmischung bei Raumtemperatur abgeschieden werden.

20 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
25 Rotationsverdampfer bei 80 °C entfernt. Das Produkt wurde ohne weitere Aufarbeitungsschritte zur Herstellung cyclischer Carbonate nach Beispiel 7 eingesetzt.

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

Tabelle 1:

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

- 5 Beispiel 7: Kaliumiodid in Kombination mit Kronenethern (18-Crown-6) in der Carbonierung unter Verwendung epoxidierter Fettsäuremethylester

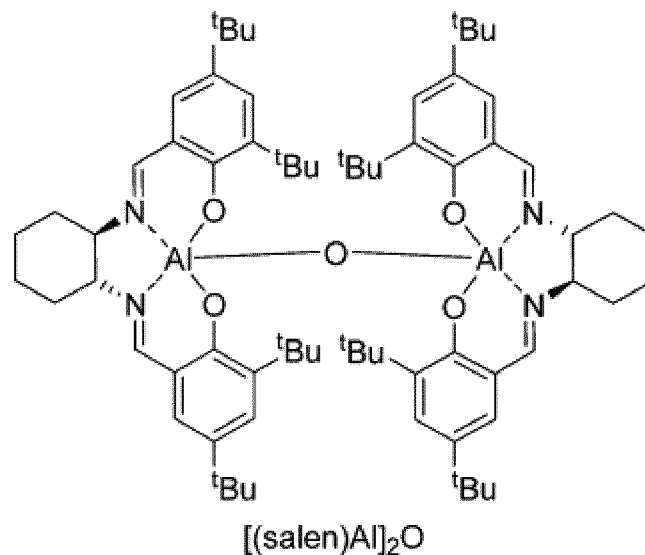
In einen 25 mL Autoklaven (Fa. Parr), ausgestattet mit einem KPG-Rührer, wurden 2.5 g epoxidierter Fettsäuremethylester (Nexo E1, Fa. Nexoleum), 0.1257 g (5 Gew. %) Kaliumiodid
 10 (Fa. Aldrich) und 0.0881 g (3.5 Gew. %) Kronenether (18-Crown-6) (Fa. Aldrich) gegeben und der Autoklav anschließend verschlossen. 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
 15 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
 20 Reaktionsgefäß geöffnet. Zur Bestimmung der Umsätze wurden Messungen mittels NMR und Gaschromatographie durchgeführt. Für die gaschromatographischen Messungen wurde das Produkt in einen 25 mL Messzylinder überführt und mit Methanol aufgefüllt. Auf diese Weise konnte ein Umsatz von 90 % und eine Selektivität > 99% festgestellt werden.

Tabelle 2: Die in Tabelle 2 aufgeführten Versuche wurden analog zu Beispiel 7 mit verschiedenen Katalysatoren durchgeführt. Dabei wurden die entsprechenden Katalysatoren im Verhältnis von 5 Gew. % zu dem epoxidierten Fettsäuremethylester eingesetzt. Der Co-Katalysator wurde, sofern eingesetzt, im Verhältnis von 3.5 Gew. % eingesetzt.

5

Bsp. Nr.	Katalysator	Co-Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität [%]
8	Tetrabutylammoniumbromid (TBABr)	-	69	> 99
9	TBABr auf Silica geträgert (SiO ₂)	-	15	> 99
10	Tetrabutylammoniumbromid	Calciumchlorid (CaCl ₂)	70	> 99
11	Tributylhydroxylammoniumiodid (Bu ₃ NOH)I	-	81	> 99
12	Tetrabutylammoniumiodid	-	75	> 99
13	Kaliumiodid	-	2	> 99
14	Kaliumiodid	Polykronenether	19	> 99
15	Kaliumiodid	Soja-Lecithin	22	> 99
16	Kaliumiodid	[2.2.2] Kryptand	83	> 99
17	Kaliumiodid	Monoethylenglykol	17	> 99
18	Kaliumiodid	Diethylenglykol	64	> 99
19	Kaliumiodid	Polyethylenglykol 200	79	> 99
20	Kaliumiodid	Polyethylenglykol 400	84	> 99
21	Kaliumiodid	1-Butyl-3-methylimidazoliumthiocyanat	47	> 99
22	Kaliumiodid	Tris[2-(2methoxy)ethyl]-amin	23	> 99
23	Kaliumbromid	18-Crown-6 Kronenether	55	> 99
24	Natriumiodid	15-Crown-5 Kronenether	94	> 99
25	Zinnchlorid (SnCl ₄ · H ₂ O)	-	> 99	0
26	Zinnchlorid (SnCl ₄ · H ₂ O)	TBABr	64	82
27	Zinkbromid (ZnBr ₂)	Pyridin	88	56
28	Zinkiodid (ZnI ₂)	Pyridin	> 99	74
29	Zinkiodid (ZnI ₂)	-	21	> 99
30	1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid auf Silica geträgert (SiO ₂)	-	13	> 99
31	1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid	-	50	> 99
32	1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid	-	26	> 99
33	1-Butyl-4-methylpyridiniumiodid	-	65	> 99
34	Tetrahexyltetradecylphosphoniumbromid	-	53	> 99
35	SiO ₂	-	7	> 99
36	SiO ₂ (Aerosil 200)	-	12	> 99

In einer Abwandlung von Beispiel 7 wurde in Beispiel 49 ein bimetallischer Aluminium-Salen-Katalysator mit nachfolgender Struktur eingesetzt:



Der Katalysator wurde in Kombination mit Tetrabutylammoniumbromid als Phasentransferkatalysator eingesetzt. Unter analogen Bedingungen zu Beispiel 7 wurde der Aluminium-Salen-Katalysator mit 1,3 Gew.-% und Tetrabutylammoniumbromid als Ko-Katalysator ebenfalls mit 1,3 Gew.-% eingesetzt. Dabei wurde nach 19 Stunden ein Carbonierungsgrad von 80 % und eine Selektivität > 99 % erzielt.

Analog zu Beispiel 7 wurden gemäß Tabelle 10 weitere Untersuchungen des Phasentransferkatalysators durchgeführt. Dabei wurde Kaliumiodid analog zu Beispiel 7 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 10: 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
50	Methanol	33 Gew.-%	82 %	> 99 %
51	Ethanol	190 Gew.-%	34 %	> 99 %

Die Versuche in Tabelle 10 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 7 wurden gemäß Tabelle 11 weitere Untersuchungen des Phasentransferkatalysators hinsichtlich seiner Reaktivität in heterogener Lösung durchgeführt. Die Versuchsbedingungen entsprechen denen aus Beispiel 7, 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 11:

Bsp. Nr.	Ko-Katalysator	Menge im Vgl. zu Substrat (Verhältnis)	Carbonierungsgrad	Selektivität
52	PEG400		86 %	> 99 %
53	PEG400 / H ₂ O	25 Gew.% (19:1)	92 %	> 99 %
54	PEG400 / H ₂ O	25 Gew.% (1:1)	20 %	> 99 %
55	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 Mischungen Polyethylenglykol 400 und Wasser in Verhältnissen zwischen 19:1 und 1:1 bevorzugt.

Beispiel 37: Herstellung von Epoxycarbonaten aus epoxidierten Fettsäurepropylestern mit CO₂.

- 136 g epoxidierte Fettsäure-n-propylester (aus Beispiel 1) sowie 7.12 g (5 Gew. %) Kaliumiodid (Fa. Aldrich) und 3.42 g (2.5 Gew. %) 18-Crown-6 Kronenether (Fa. Aldrich) wurden in einen
- 5 250 mL Autoklaven (Fa. Parr), ausgestattet 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
- 10 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.
- Nach 6 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.
- 20 Analog zu den in Beispiel 7 und 37 beschriebenen Versuchen, wurden verschiedene epoxidierte Fettsäureester durch Umsetzung mit CO₂ in die entsprechenden Epoxycarbonate überführt. Der Carbonierungsgrad wurde hierbei durch die Reaktionsdauer des epoxidierten Fettsäureesters mit dem Kohlendioxid (= Reaktionszeit) gesteuert.
- 25 Der Carbonierungsgrad wurde wie zuvor beschrieben bestimmt.

Tabelle 3: Synthese von Carbonaten im größeren Maßstab.

Nr.	Epoxidiertes Edukt	Pflanzenöl- ursprung	Katalysator	Reaktions- zeit [h]	Umsatz (Epoxid) %	Selektivität %
38	Fettsäuremethylester	Sojaöl	KI + 18-Crown-6 ¹	6	55	> 99
39	Fettsäure-iso-pentyl- ester	Sojaöl	KI + 18-Crown-6 ¹	20	91	> 99
40	Fettsäure-iso-pentyl- ester	Sojaöl	KI + 18-Crown-6 ¹	6	62	> 99
41	Fettsäure-iso-pentyl- ester	Sojaöl	KI + 18-Crown-6 ¹	2,5	23	> 99
42	Fettsäure-iso-pentyl- ester	Sojaöl	KI + 18-Crown-6 ¹	0,5	8	> 99
43	Fettsäure-iso-octyl- ester	Sojaöl	KI + 18-Crown-6 ¹	6	54	> 99
44	Fettsäure-n-octyl- ester	Sojaöl	KI + 18-Crown-6 ¹	6	49	> 99
45	Fettsäure-n-decyl- ester	Sojaöl	KI + 18-Crown-6 ¹	6	44	> 99
46	Fettsäure-iso-nonyl- ester	Sojaöl	KI + 18-Crown-6 ¹	6	44	> 99
47	Fettsäure-iso-nonyl- ester	Sojaöl	KI + 18-Crown-6 ¹	3	21	> 99
48	Fettsäure-n-pentyl- ester	Leinöl	KI + 18-Crown-6 ¹	5	45	> 99

¹ KI + 18-Crown-6 = Kaliumiodid und Kronenether 18-Crown-6

5

Wie der letzten Spalte der Tabelle 3 entnommen werden kann, fanden keine nennenswerten Nebenreaktionen statt. Das beschriebene Verfahren ist somit hoch selektiv und somit äußerst effizient.

10 Vergleichsversuche für die Plastisolanwendung:

1. Herstellung des Plastisols

Es wurden PVC-Plastisole hergestellt, wie sie beispielsweise zur Fertigung von Deckstrichen für Fußbodenbeläge verwendet werden. Die Angaben in den Plastisolrezepturen sind jeweils in Gewichtsanteilen. Als PVC wurde Vestolit B 7021-Ultra verwendet. Als Vergleichssubstanz wurde Diisononylphthalat (DINP, VESTINOL® 9 der Fa. Evonik Industries) verwendet. Die Rezepturen der Polymerzusammensetzungen sind in Tabelle 4 aufgelistet.

15

Tabelle 4:

Rezeptur:	1	2	3	4	5	6	7	8	9*	10*	11*	12*	13	14
Additiv -- Charge:														
B 7021 -- Ultra	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
DINP	50													
Carb. FSE (Methyl 100)		50												
Carb. FSE (Methyl 0)			50											
Carb. FSE (Propyl 100)				50										
Carb. FSE (Propyl 57)					50									
Carb. FSE (Propyl 49)						50								
Carb. FSE (Propyl 0)							50							
Carb. FSE (iso-Pentyl 99)								50						
Carb. FSE (iso-Pentyl 90)									50					
Carb. FSE (iso-Pentyl 60)										50				
Carb. FSE (iso-Pentyl 23)											50			
Carb. FSE (iso-Pentyl 8)												50		
Carb. FSE (iso-Pentyl 0)													50	
Carb. FSE (n-Pentyl 99)														50
Drapex 39	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Mark CZ 149	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Rezeptur:	15*	16	17	18*	19	20	21*	22	23*	24*	25	26
Additiv -- Charge:												
B 7021 -- Ultra	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Carb. FSE (n-Pentyl 49)	50											
Carb. FSE (n-Pentyl 0)		50										
Carb. FSE (2EH 98)			50									
Carb. FSE (2EH 60)				50								
Carb. FSE (2EH 0)					50							
Carb. FSE (n-Octyl 98)						50						
Carb. FSE (n-Octyl 49)							50					
Carb. FSE (n-Octyl 0)								50				
Carb. FSE (Isononyl 44)									50			
Carb. FSE (Isononyl 22)										50		
Carb. FSE (n-Decyl 100)											50	
Carb. FSE (n-Decyl 0)												50
Drapex 39	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Mark CZ 149	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

* Polymerzusammensetzung umfassend einen erfindungsgemäßen Ester

5

Bei den Rezepturen sind der Alkylrest der Alkoholkomponente des Fettsäureesters und der Carbonierungsgrad in Klammern nachgestellt. Ein Carbonierungsgrad von 98 oder größer wird hierbei als Vollcarbonierung angesehen.

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).

- 5 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
- 10 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Nach dem Einschalten des Rührers wurde so lange 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 bei 25,0 °C temperiert.

15 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 eingestellt und das Messsystem „CC27“ verwendet wurde.

- 20 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 aufgenommen wurden (zur Nivellierung eventuell auftretender thixotroper Effekte).
 - 25 2. Eine Scherraten-Abwärtsrampe, beginnend bei 200 s⁻¹ und endend bei 0,1 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 / Reifung der Plastisole von 24 h durchgeführt. Zwischen den Messungen wurden die Plastisole
- 30 bei 25 °C gelagert.

In der nachfolgenden Tabelle 5 sind jeweils die Viskositäten für die PVC-Pasten bei einer Schergeschwindigkeit von 100 s⁻¹ aufgeführt. Die Pastennummer korreliert hierbei mit der Rezepturnummer aus Tabelle 4.

Tabelle 5:

Pastenr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9*	10*
Pastenviskosität nach 24 h (100 s ⁻¹)	4.00	40.7	3.99	40.6	15.2	6.08	3.02	27.1	23.1	12.8

Pastenr.	11*	12*	13	14	15*	16	17	18*	19	20
Pastenviskosität nach 24 h (100 s ⁻¹)	3.56	2.13	2.32	21.2	6.02	1.60	27.1	11.3	2.57	28.6

Pastenr.	21*	22	23*	24*	25	26
Pastenviskosität nach 24 h (100 s ⁻¹)	6.65	1.91	6.49	3.40	24.0	1.78

5 * Pasten umfassend einen erfindungsgemäßen Ester

Im Vergleich weisen Pasten der vollständig carbonierten Fettsäureester (2, 4, 8, 14, 17, 20 und 25) und hochgradig carbonierten Fettsäureester (9) eine deutlich erhöhte Pastenviskosität auf. Carbonierungsgrade von größer 50 % und kleiner 90 % (5, 10, 18) führen hingegen nur noch zu schwach erhöhten Pastenviskositäten. Bei den Pasten mit einem Carbonierungsgrad von größer 0 % bis 50 % (6, 11, 12, 15, 21, 23, 24) konnte bei den Proben 11, 12 und 24 sogar ein Wert für die Viskosität erreicht werden, welcher unter dem Wert der Referenzsubstanz (DINP) liegt.

PVC-Pasten auf Basis einer Polymerzusammensetzung, welche einen erfindungsgemäßen Ester umfassen, weisen im Vergleich mit einer analogen Paste auf Basis der vollständig carbonierten Fettsäureester unabhängig von der Scherrate eine geringere Scherviskosität und hierdurch eine verbesserte Verarbeitbarkeit auf. Dies stellt einen deutlichen Vorteil in Bezug auf die Verarbeitung, und somit auch in Bezug auf die Weichmachereigenschaften dar.

20 3. Glasübergangstemperaturen

Die Glaspunkte wurden mittels DMTA (Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse) an einem Rheometer (MCR 301 der Fa. Anton Paar Germany GmbH) bestimmt. Das Rheometer war neben der Standardausrüstung mit einer Temperiereinrichtung (CTD 450), dem Messsystem (SRF 12), einem Stickstoffverdampfer (EVU 10), einem Gegentemperierthermostaten (Viscotherm VT2) und einem Stickstoffbehälter (Apollo 50 Cryotherm GmbH & Co KG) ausgerüstet.

Für die Messung wurden mit einer Stanze von der Fa. Zwick rechteckige Probenkörper mit den Maßen 40 mm x 10 mm ausgestanzt. Die Dicke der Probe wurde vor jeder Messung mit einem Dickenmessgerät (Mitutoya KXL 047 Genauigkeit 0,01 mm) an 3 verschiedenen Stellen bestimmt. Der Mittelwert der Dicke wurde in der Software Rheoplus 3.6.1 übernommen. Es wurden lediglich Probekörper mit Dicken von 0,9 – 1,1 mm verwendet.

Nachdem das Rheometer initialisiert wurde, wurde die Probe in das Messsystem eingespannt und das Messsystem justiert. Ein Messprogramm mit folgenden Parametern wurde in der Software erstellt:

10 **Messeinstellungen**

Abschnitt 1

Zeitvorgabe 200 Messpunkte
Abschnittsdauer 135,7min

Messprofil

15 -Deformation Amplitude gamma 0,001%
Frequenz $f = 1\text{ Hz}$
-Normalkraft $F_N = -1\text{ N}$
-Temperatur $T_{[-1]} = -100\dots+35^\circ\text{C lin}$

20 **Abschnitt 2**

Zeitvorgabe 1 Messpunkt verwerfen
Abschnittsdauer 0,1min

Messprofil

-Normalkraft $F_N = -1\text{ N}$
25 -Temperatur $T_{[-1]} = 35^\circ\text{C}$

Ereignissteuerung Standardmodus

-Breche Versuch ab, ... wenn $T_{[-1]} < 35^\circ\text{C}$

30 Mit Hilfe der Flüssigstickstofftemperierung wurde die CTD 450 nun auf -100°C heruntergekühlt und die Messung nach einer einminütigen Temperaturkonstanz gestartet. Für jede Probe wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt. Die Auswertung der Glaspunkte erfolgte über die Rheologie Software Rheoplus 3.6.1. Als Glaspunkt wird die Temperatur am Maximum des Verlustmoduls (G'') bezeichnet.

Tabelle 6:

Prüfkörpernummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9*	10*
Glasübergang (DMTA, °C)	-36.6	-5.10	-40.6	-9.20	-13.5	-34.9	-44.3	-4.90	-6.90	-14.5

Prüfkörpernummer	11*	12*	13	14	15*	16	17	18*	19	20
Glasübergang (DMTA, °C)	-37.4	-42.8	-43.6	-14.4	-29.8	-47.1	-7.60	-19.6	-24.9	-7.30

5

Prüfkörpernummer	21*	22	23*	24*	25	26
Glasübergang (DMTA, °C)	-16.6	-50.5	-25.9	-48.7	-12.5	-48.1

Im Vergleich weisen Pasten der vollständig carbonierten Fettsäureester (2, 4, 8, 14, 17, 20 und 25) und hochgradig carbonierten Fettsäureester (9) eine deutlich höhere Glasübergangstemperatur auf. In diesen Fällen liegt die Glasübergangstemperatur jeweils über
10 -14,0 °C.

Bei den Prüfkörpern, welche einen erfindungsgemäßen Ester umfassen, konnte für die Prüfkörper mit der Nummer 11, 12 und 24 eine Glasübergangstemperatur erzielt werden, welche sogar noch unter dem Wert der Referenzprobe (1) liegt. Der Prüfkörper 6 weist eine Glasübergangstemperatur im Bereich des Referenzmaterials 1 auf.

15 Hohe Glasübergangstemperaturen begrenzen die möglichen Anwendungen der entsprechenden Polymere. Für die meisten Außenanwendungen können diese Polymere nicht eingesetzt werden, da sie in den Wintermonaten spröde und brüchig werden würden. Die niedrigen Glasübergangstemperaturen sind somit eine positive Weichmachereigenschaft.

20 4. Thermostabilitäten

Die Thermostabilitätsmessungen wurden an einem Thermotester (Typ LTE-TS Fa. Mathis AG) durchgeführt. Der Probenrahmen für die Thermostabilitätsmessung ist mit 14 Aluschienen bestückt. Die Aluschienen dienen als Probenhalter, in denen Proben bis zu einer Maximalbreite von 2 cm gelegt werden. Die Probenlänge beträgt 40 cm.

25 Die Ränder der zu untersuchenden Folien wurden mit Hilfe einer Schlagschere entfernt und die Folien wurden rechtwinklig geschnitten (Maße: 20 cm x 30 cm). Dann wurden zwei Streifen (20 * 2 cm) abgeschnitten. Die Streifen wurden nebeneinander in die Aluschienen vom Rahmen für die Thermostabilitätsmessung befestigt. Nach eingeregelter Temperatur wurde der Rahmen in

der Führung des Thermotesters eingerastet und die Messung gestartet. Am Mathis Thermotester wurden folgende Parameter eingestellt:

Temperatur: 200°C

Intervallvorschub: 28 mm

5 Intervallzeit: 1 min

Lüfterumdrehungszahl: 1800 U/min Mit Hilfe eines Byk Farbmessgerätes (Spectro Guide 45/0 Fa. Byk Gardner) wurden die L* a* b* incl. eines Gelbwertes Y nach Index D1925 ermittelt. Die eingestellte Lichtart C/2° und die Verwendung eines Probenbeobachters wurden benutzt um optimale Messergebnisse zu erzielen. Die Probenstreifen wurden nun bei jedem Vorschub (28
10 mm) vermessen. Die Messwerte wurden direkt auf der Musterkarte hinter einer weißen Kachel bestimmt. Als Schwarzfärbung wurde der erste Messwert nach Überschreiten des Gelbwertmaximums bezeichnet.

Tabelle 7:

Prüfkörpernummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9*	10*
Zeit bis Schwarzfärbung (min)	11	9	-	8	-	-	-	9	11	-

15

Prüfkörpernummer	11*	12*	13	14	15*	16	17	18*	19	20
Zeit bis Schwarzfärbung (min)	-	-	-	9	-	-	9	-	-	8

Prüfkörpernummer	21*	22	23*	24*	25	26
Zeit bis Schwarzfärbung (min)	-	-	-	-	9	-

Die Prüfkörper, welche auf vollständig carbonierten Fettsäureestern (2, 4, 8, 14, 17, 20 und 25) basieren, neigen unter Verarbeitungstemperaturen zur Schwarzfärbung. Alle diese Proben zeigten in einer Zeitspanne von weniger als 10 Minuten eine Schwarzfärbung. Der Prüfkörper auf Basis des hochcarbonierten Weichmachers (9) zeigt eine Thermostabilität auf DINP Niveau. Alle anderen Prüfkörper auf Basis einer Polymerzusammensetzung umfassend einen erfindungsgemäßen Ester zeigten im betrachteten Zeitintervall von 14 Minuten keine Schwarzfärbung. Somit wiesen, mit Ausnahme der Probe 9, alle Polymerzusammensetzungen, welche einen erfindungsgemäßen Ester aufweisen, verbesserte Weichmachereigenschaften in Bezug auf die Referenzsubstanz (DINP) auf.

Aufgrund der bisher erzielten Testergebnisse wurden die Pasten der vollständig carbonierten Fettsäureester (2, 4, 8, 14, 17, 20 und 25) nicht weiter betrachtet.

5. Flüchtigkeit

- 5 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.

- 10 Durch das Schließen des Heizmoduls wurde die Messung gestartet und die Probe mit maximaler Heizrate (Voreinstellung) von Raumtemperatur auf 200 °C aufgeheizt und alle 30 Sekunden der entsprechende Masseverlust durch Verdampfung automatisch durch Wägung bestimmt. Nach 10 min wurde die Messung vom Gerät automatisch beendet.

- 15 Von jeder Probe wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt und der Wert für den Masseverlust nach den 10 Minuten notiert.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt. Die Weichmachernummer (WM-Nr.) korreliert hierbei mit der Rezepturnummer aus Tabelle 4.

- 20 Tabelle 8:

WM-Nr.	1	3	5	6	7	10*	11*	12*	13
Masseverlust [%]	3,86	18,68	9,93	11,91	18,09	6,41	7,00	8,03	8,53

WM-Nr.	15*	16	18*	19	21*	22	23*	24*	26
Masseverlust [%]	6,36	9,69	3,47	4,61	3,88	4,40	2,80	3,63	2,61

- 25 Die kurzkettigen epoxidierten Fettsäuremethyl- und propylester (WM-Nr. 3 und 7) zeigen gegenüber DINP und den erfindungsgemäßen Weichmachern einen deutlich erhöhten Masseverlust (> 18 Gew.-%). Auch die teilweise carbonierten Fettsäuremethyl- und propylester weisen mit mehr als 9 Gew.-% einen erhöhten Massenverlust auf. Deutlich erhöhte Masseverluste schränken die Anwendbarkeit der Weichmacher stark ein.

6. Wasserbeständigkeit

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.

Für die Bestimmung der Wasserbeständigkeit wurden ausgelierte 1 mm dicke 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. Nach der Lagerung wurden die Kreise dem Wasserbad entnommen, abgetrocknet und ausgewogen (= Gewicht nach 7 Tagen). Nach der Auswage wurden die Prüfkörper wiederum für 24 Stunden in einem mit Trockenmittel (KC-Trockenperlen) ausgerüsteten Exsikkator bei 25 °C gelagert und anschließend nochmals 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 9 dargestellt. Die Prüfkörpernummer korreliert hierbei mit der Rezepturnummer aus Tabelle 4.

Tabelle 9:

Prüfkörper-Nr.	1	3	5	6	7	10*	11*	12*	13
Masseverlust [%]	0,09	4,55	1,50	1,36	3,15	0,38	0,28	0,39	0,68

Prüfkörper-Nr.	15*	16	18*	19	21*	22	23*	24*	26
Masseverlust [%]	0,40	0,86	0,08	0,16	0,56	1,02	0,21	0,15	1,03

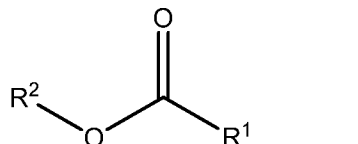
Der Masseverlust der Prüfkörper basierend auf epoxidierten Fettsäureestern (Prüfkörper 3, 7, 13, 16, 22, 26) (Ausnahme 19) und Prüfkörpern der teilweise carbonierten Methyl- und

Propylfettsäureester (Prüfkörper 5 und 6) ist mit > 0.4 Gew.-% gegenüber dem Industriestandard DINP und den Prüfkörpern, welche aus einem Weichmacher hergestellt wurden, der einen erfindungsgemäßen Ester umfasst, deutlich erhöht. Deutlich erhöhte Masseverluste schränken die Anwendbarkeit der Weichmacher stark ein.

- 5 Die zuvor beschriebenen Versuche haben aufgezeigt, dass die erfindungsgemäßen Ester gute bis sehr gute Weichmachereigenschaften aufweisen. Es konnte gezeigt werden, dass über den Carbonierungsgrad die Weichmachereigenschaften des Esters verändert und somit gezielt eingestellt werden können. Somit ist es möglich den Ester gezielt auf die
- 10 Weichmachereigenschaft hin zu optimieren, welche im geplanten Einsatz des Weichmachers als kritisch erachtet wird. Mit dem beschriebenen Verfahren kann je nach Anwendungsbereich des Weichmachers somit der erfindungsgemäße Ester bis zum gewünschten Grad carboniert werden, und weist danach die gewünschten Weichmachereigenschaften auf.

Patentansprüche:

1. Ester gemäß der Formel I:



wobei R¹ für eine Kohlenstoffkette mit 7 bis 25 Kohlenstoffatomen steht, und
die Kohlenstoffkette R¹ zusätzlich mindestens eine Epoxidgruppe und mindestens eine
Carbonatgruppe aufweist, und

10 R² für einen linearen oder verzweigten Rest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen steht.

2. Ester nach Anspruch 1,

wobei R² für einen linearen oder verzweigten Rest mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen steht.

15 3. Ester nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

wobei R² für einen linearen oder verzweigten Rest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen steht.

4. Ester nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

wobei R¹ für eine Kohlenstoffkette mit 11 bis 21 Kohlenstoffatomen steht.

20

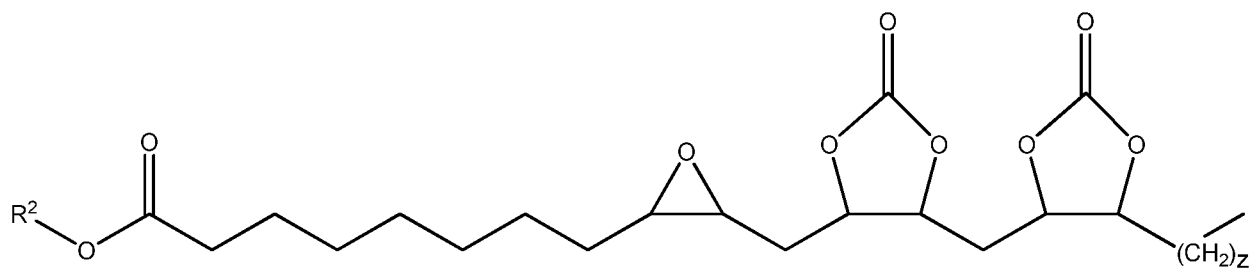
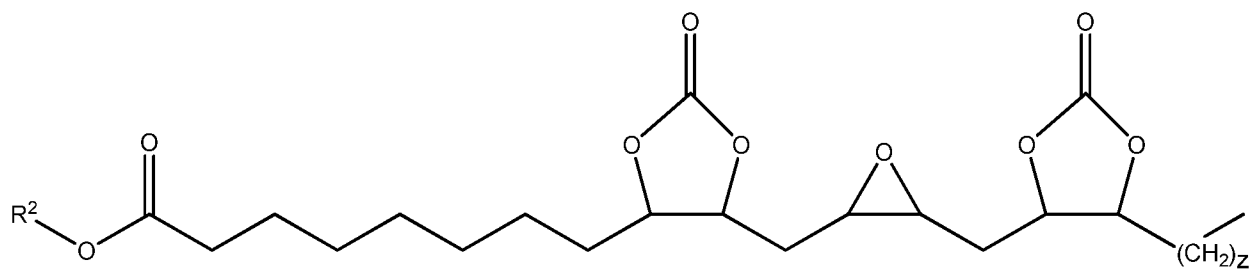
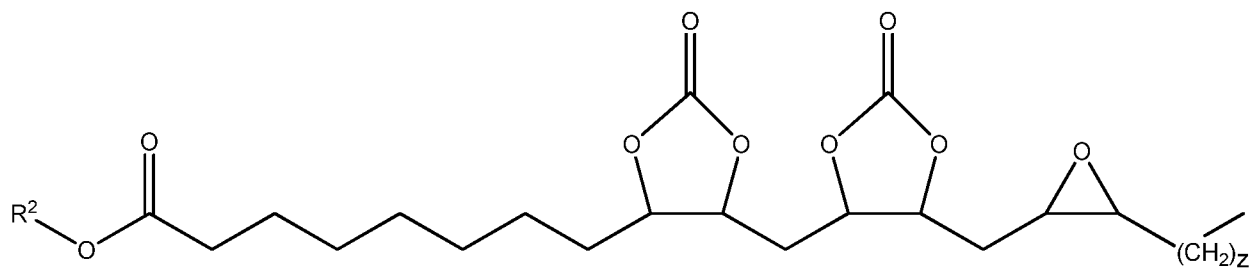
5. Ester nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

wobei R¹ für eine Kohlenstoffkette mit 17 Kohlenstoffatomen steht.

6. Ester nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

25 der eine der drei folgenden Strukturen aufweist:

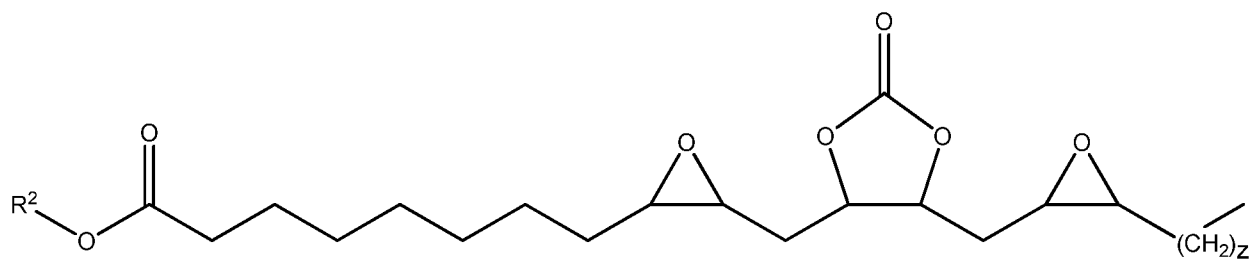
27



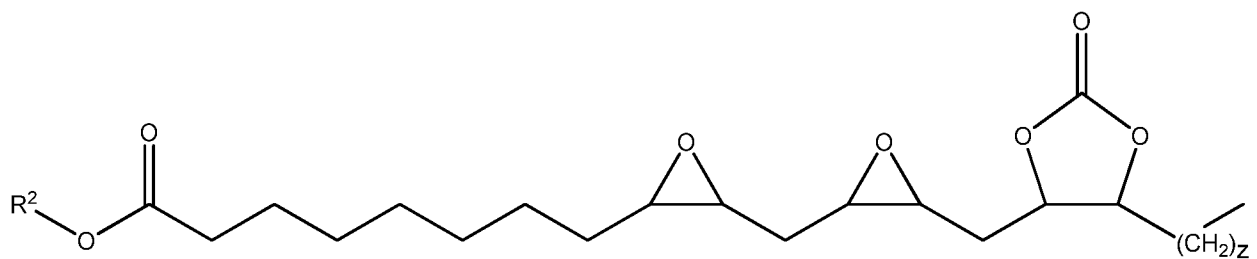
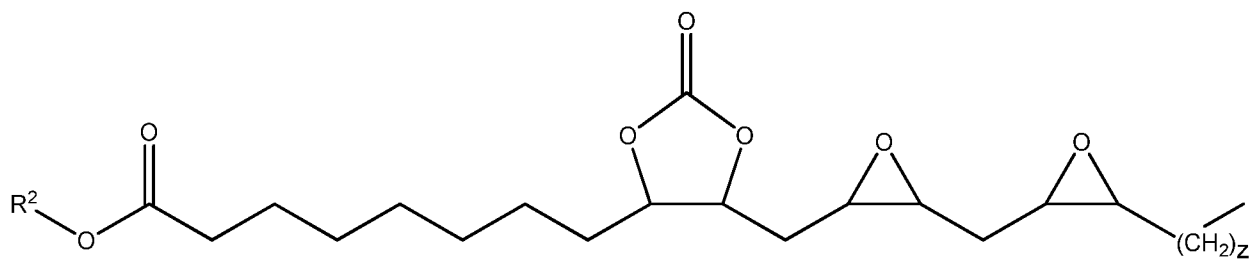
5

wobei z für eine Zahl von 1 bis 5 steht.

- 10 7. Ester nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
der eine der drei folgenden Strukturen aufweist:

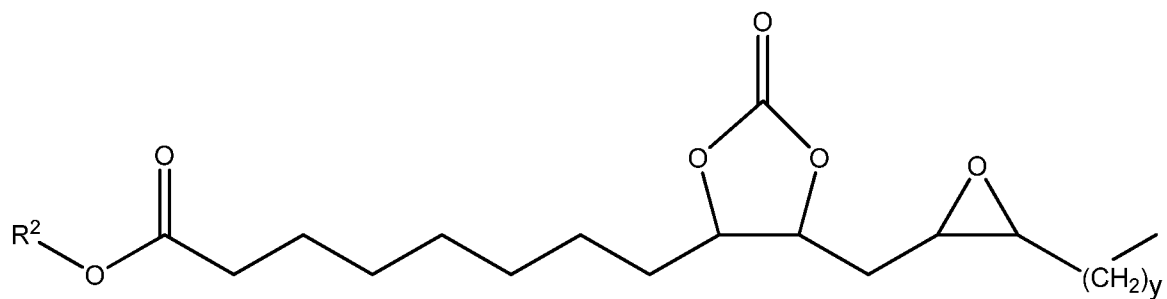


28

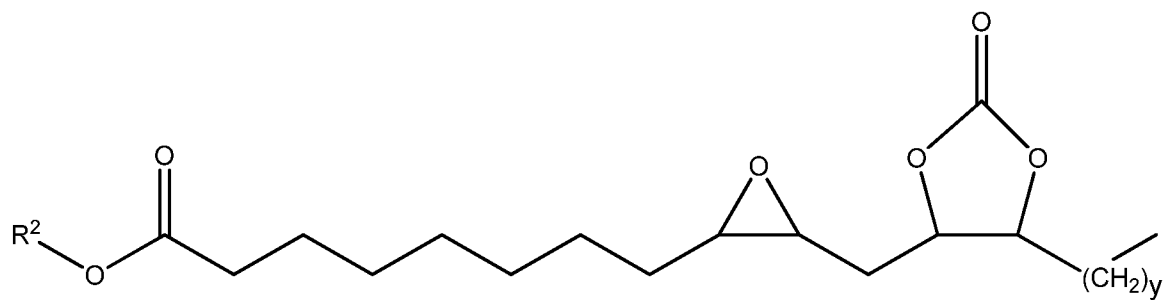


5 wobei z für eine Zahl von 1 bis 5 steht.

8. Ester nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
der eine der beiden folgenden Strukturen aufweist:



10



15

wobei y für eine Zahl von 0 bis 8 steht.

9. Ester nach einem der Ansprüche 1 bis 8,

wobei R^2 ausgewählt ist aus: n-Butyl, iso-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-
5 Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, 2-Propylheptyl, iso-Decyl.

10. Estergemisch umfassend mindestens zwei der zuvor beschriebenen Ester, welche in ihrer Strukturformel nicht identisch sind.

10 11. Ester oder Estergemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
wobei R^1 einen Carbonierungsgrad von 0,5 bis 90 mol-% aufweist.

12. Verwendung eines Esters oder Estergemisches nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
als Weichmacher für ein Polymer ausgewählt aus: Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid,
15 Polymilchsäure, Polyurethanen, Polyvinylbutyral, Polyalkylmetacrylaten oder deren
Copolymeren.

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

20

14. Verfahren zur Herstellung eines Esters oder Estergemisches nach einem der Ansprüche 1
bis 11,

umfassend die Verfahrensschritte:

- a) Vorlegen eines epoxidierten Fettsäureesters oder eines epoxidierten
25 Fettsäureestergemisches in einem Reaktionsgefäß,
b) Einleiten von Kohlenstoffdioxid in das Reaktionsgefäß,
c) Erhitzen des Reaktionsgemisches im Reaktionsgefäß,
d) Beendigung der Carbonierungsreaktion, bevor eine vollständige Carbonierung der
Epoxidgruppen vorliegt.

30

15. Verfahren nach Anspruch 14,

wobei der Carbonierungsgrad durch die Reaktionsdauer des epoxidierten Fettsäureesters oder
des epoxidierten Fettsäureestergemisches mit dem Kohlendioxid gesteuert wird.