(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2006-169245
(P2006-169245A)
(43)公開日　平成18年6月29日(2006.6.29)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C07C 69/30	(2006.01)	C07C	69/30	4H006
C08L 101/00	(2006.01)	C08L	101/00	4J002
C08K 5/103	(2006.01)	C08K	5/103	
C07C 69/78	(2006.01)	C07C	69/78	

審査請求 未請求　請求項の数 14　ＯＬ　外国語出願　（全 45 頁）

(21)出願番号　特願2005-359404 (P2005-359404)
(22)出願日　平成17年12月13日 (2005.12.13)
(31)優先権主張番号　102004060042.2
(32)優先日　平成16年12月14日 (2004.12.14)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

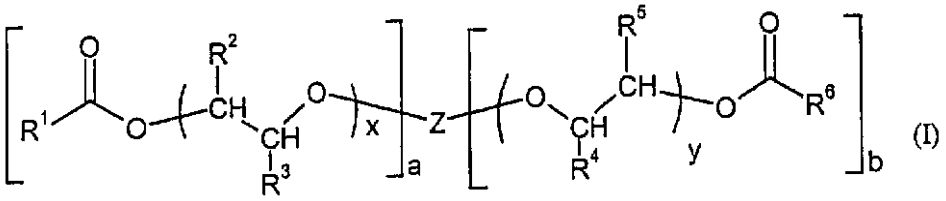
(71)出願人　505422707
ランクセス・ドイチュランド・ゲーエムベーハー
ドイツ・５１３６９・レーフェルクーゼン（番地なし）
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(74)代理人　100089037
弁理士　渡邊　隆
(74)代理人　100108453
弁理士　村山　靖彦
(74)代理人　100110364
弁理士　実広　信哉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】エステル混合物

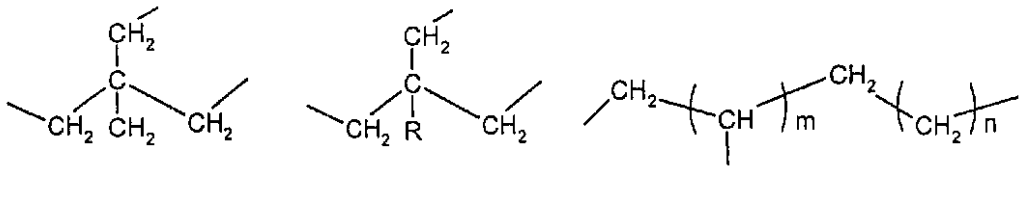
(57)【要約】
【課題】エステル混合物を提供する。
【解決手段】ポリエーテルポリオールと１種以上の芳香族モノカルボン酸または芳香族モノカルボン酸誘導体と１種以上の脂肪族モノカルボン酸または脂肪族モノカルボン酸誘導体とから生成されるエステル化生成物の混合物を含むエステル混合物、その調製方法、およびポリマー用可塑剤としてのその使用。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式（Ｉ）
【化１】

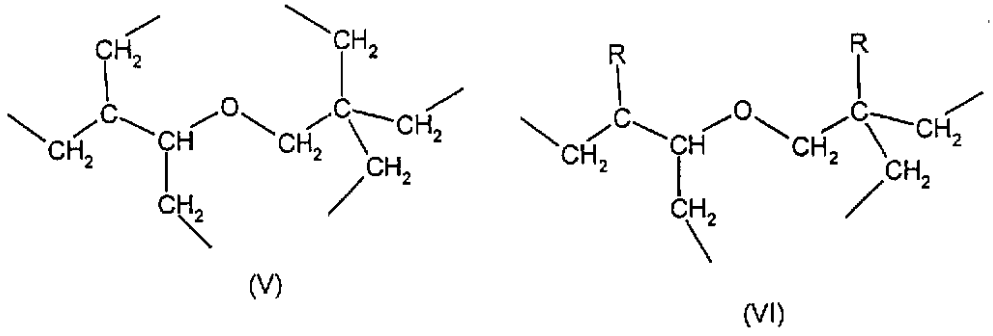


(I)

〔式中、
Ｒ^{1}は、直鎖状もしくは分枝状のＣ$_{5}$～Ｃ$_{21}$－アルキル基であり、
Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、およびＲ^{5}は、それぞれ独立して、ＨまたはＣ$_{1}$～Ｃ$_{4}$－アルキル基であり、
Ｒ^{6}は、１～３個のＣ$_{1}$～Ｃ$_{4}$－アルキル基により場合によっては置換されていてもよいＣ$_{6}$～Ｃ$_{14}$－アリール基であり、
Ｚは、３～６価の脂肪族炭化水素基であり、
ｘおよびｙは、それぞれ独立して０～６であり、ただし、ｘ＋ｙは、＞０でなければならず、
ａは、０～６であり、ただし、ａは、＞０でなければならず、
ｂは、０～６であり、しかも
ａは、＜ｂであるかまたはｂに等しく、かつ
ａ＋ｂの合計は、Ｚ基の価数に等しい〕
で表される化合物を少なくとも２種以上含むエステル混合物。
【請求項２】
前記Ｒ^{1}基が脂肪族モノカルボン酸から誘導されることを特徴とする、請求項１に記載のエステル混合物。
【請求項３】
前記Ｒ^{6}基が芳香族モノカルボン酸から誘導されることを特徴とする、請求項１に記載のエステル混合物。
【請求項４】
前記Ｚ基が一般式（ＩＩ）～（ＶＩ）
【化２】



(II) (III) (IV)



(V)

(VI)

〔式中、

Ｒは、ＨまたはＣ$_{1}$～Ｃ$_{4}$－アルキル鎖であり、
ｍは、１～４であり、そして
ｎは、０～３である〕
のうちの１つに相当することを特徴とする、請求項１～３のいずれか一項に記載のエステル混合物。
【請求項５】
前記Ｚ基が低分子量脂肪族ポリアルコールから誘導されることを特徴とする、請求項１または４に記載のエステル混合物。
【請求項６】
ａ）いずれの場合にも１分子あたり３～６個のヒドロキシル基を有する１種以上のポリエーテルポリオールが、
ｂ）１）少なくとも５０ｍｏｌ％の１種以上の芳香族Ｃ$_{7}$～Ｃ$_{15}$－モノカルボン酸もしくは芳香族Ｃ$_{7}$～Ｃ$_{15}$－モノカルボン酸誘導体と、
２）多くとも５０ｍｏｌ％の１種以上の脂肪族Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{22}$－モノカルボン酸もしくは脂肪族Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{22}$－モノカルボン酸誘導体と、
の混合物（ただし、前記混合物は、１）と２）の合計が１００％にならなければならない。）で、
ｃ）場合により高温において、
ｄ）場合により触媒の存在下において、かつ
ｅ）場合により反応水を除去しながら、
エステル化され、
前記ポリエーテルポリオールが、いずれの場合にも、用いられる全カルボン酸の一部分だけを用いるいくつかの工程でエステル化することも可能である、
ことを特徴とする、請求項１～５のいずれか一項に記載のエステル混合物の製造方法。
【請求項７】
前記ポリエーテルポリオールが、１種以上の
・環状脂肪族エーテル、および
・分子中に３～６個のヒドロキシル基を有する低分子量脂肪族ポリアルコール
を開環重合または共重合することにより得られることを特徴とする、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
・前記芳香族Ｃ$_{7}$～Ｃ$_{15}$－モノカルボン酸もしくは芳香族Ｃ$_{7}$～Ｃ$_{15}$－モノカルボン酸誘導体が無置換型もしくはＣ$_{1}$～Ｃ$_{4}$－アルキル置換型であってもよく、かつ／または
・前記脂肪族Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{22}$－モノカルボン酸もしくは脂肪族Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{22}$－モノカルボン酸誘導体が直鎖状もしくは分枝状で飽和もしくはオレフィン性不飽和であってもよい、
ことを特徴とする、請求項６に記載の方法。
【請求項９】
前記芳香族Ｃ$_{7}$～Ｃ$_{15}$－モノカルボン酸もしくは芳香族Ｃ$_{7}$～Ｃ$_{15}$－モノカルボン酸誘導体が、安息香酸、ｏ－トルイル酸、ｍ－トルイル酸、ｐ－トルイル酸、４－ｔｅｒｔ－ブチル安息香酸、１－ナフトエ酸、および／もしくは２－ナフトエ酸、またはこれらの酸の誘導体、あるいはそれらの混合物であることを特徴とする、請求項６または８に記載の方法。
【請求項１０】
前記脂肪族Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{22}$－モノカルボン酸もしくは脂肪族Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{22}$－モノカルボン酸誘導体が、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、アラキン酸、および／もしくはベヘン酸、またはこれらの酸の誘導体、あるいはそれらの混合物であることを特徴とする、請求項６に記載の方法。
【請求項１１】
・トリメチロールプロパンとプロピレンオキシドとから調製されたポリエーテルポリオ

ールが使用され、
・安息香酸が前記芳香族C_7～C_{15}－モノカルボン酸として使用され、かつ
・ラウリン酸が前記脂肪族C_6～C_{22}－モノカルボン酸として使用される、
ことを特徴とする、請求項６～１０のいずれか一項に記載のエステル混合物の製造方法。
【請求項１２】
請求項１～５のいずれか一項に記載のエステル混合物および請求項６～１２のいずれか一項に従って製造されたエステル混合物の、ポリマー用可塑剤としての使用。
【請求項１３】
前記ポリマーが、添加剤として、安定剤、滑剤、充填剤、顔料、難燃剤、光安定剤、発泡剤、高分子加工助剤、耐衝撃性改良剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、および／または生物安定剤、さらにはそれらの混合物を含むことを特徴とする、請求項１２に記載のポリマー用可塑剤としてのエステル混合物の使用。
【請求項１４】
前記ポリマーが、安息香酸のモノアルキルエステル、モノ、ジ、トリ、もしくはポリアルキレングリコールの安息香酸ジエステル、脂肪族二酸のジアルキルエステル、芳香族二酸のジアルキルエステル、芳香族三酸のトリアルキルエステル、アルカンスルホン酸のフェニルエステル、リン酸のアルキルエステルまたはアリールエステル、ジカルボン酸のポリエステル、さらにはそれらの混合物よりなる系列から選ばれる追加の可塑剤を含むことを特徴とする、請求項１２に記載のポリマー用可塑剤としてのエステル混合物の使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ポリエーテルポリオールと１種以上の芳香族モノカルボン酸または芳香族モノカルボン酸誘導体と、１種以上の脂肪族モノカルボン酸または脂肪族モノカルボン酸誘導体と、から生成されるエステル化生成物の混合物を含むエステル混合物、その調製方法、およびポリマー用可塑剤としてのその使用、に関する。
【背景技術】
【０００２】
可塑剤は、加工や使用に供するのに望ましい特性（たとえば可撓性や伸張性）を付与すべく脆性ポリマーや硬質ポリマー（たとえばポリビニルクロリド（ＰＶＣ））に添加される物質である。
【０００３】
そうした用途に供される可塑剤の重要な物質特性については、たとえば、（非特許文献１）および（非特許文献２）に記載されている。一般的には、液状可塑剤が使用される。それは、好ましくは、１００，０００ｍＰａ・ｓ未満の粘度、１７０℃未満のポリビニルクロリド中溶解温度、および１ｍｇＫＯＨ／ｇ未満の酸価を有する。
【０００４】
可塑剤として物質を使用する場合、それにより可塑化されたポリマー内にそれが実質的に永久に残存することもまた重要である。多くの可塑剤は、可塑化されたポリマーに接触する物質（たとえば他のポリマー）中に移行する傾向がある。滑剤または発泡剤さらには石鹸溶液により、可塑剤が浸出されることもある。可塑化されるポリマーとの相容性が不十分である可塑剤は、加工後に表面上に付着して望ましくないべたついたフィルムを生成する可能性がある。最後に、可塑剤は、その揮発性に起因して、可塑化ポリマー配合物から蒸発する可能性がある。これは、第１に、ポリマー配合物の望ましくない脆化を招き、第２に、低温表面上への可塑剤の同様に望ましくない付着を招く。これらの現象はすべて、可塑化プラスチックから製造された物品が長期間にわたり高温に暴露されたときに特定の度合で生じる。これらのいわゆる高温用途の一例は、自動車のエンジンコンパートメントで使用されるケーブルシースとしての用途である。
【０００５】
したがって、低い揮発性、良好な相容性、および低い移行傾向を有する可塑剤を使用す

ることが好ましい。

【０００６】

リン酸エステルおよびスルホン酸エステルに加えて、特に、カルボン酸のアルキルエステルは、可塑剤として使用するのに有利な物質特性を有する。技術的に適切な可塑剤およびその使用については公知であり、たとえば、（非特許文献１）および（非特許文献３）に記載されている。物質の揮発性は、一般的には、分子量の増加に伴って減少する。したがって、使用されるエステルは、通常、単純エステルではなく、むしろ、分子量がより大きいことを理由として、好ましくは、多塩基性カルボン酸と一価アルコールとのエステル、一塩基性カルボン酸と多価アルコールとのエステル、または多塩基性カルボン酸と多価アルコールとのエステルである。後者のグループのエステルは、オリゴマーエステルまたはポリマーエステルを包含し、粘度が高いことが理由となって、前者の２つのグループの低分子量エステルよりも加工が困難である。

【０００７】

二塩基性および三塩基性のカルボン酸と一価アルコールとのエステルは、可塑剤として最も頻繁に使用される。その例は、フタル酸エステル（たとえばジオクチルフタレート（ＤＯＰ））またはトリメリト酸エステル（たとえばトリオクチルトリメリテート（ＴＯＴＭ））である。揮発性が比較的高いことが理由となり、高温用途に供する場合、ジオクチルフタレートのようなジエステルは一般的には不適当である。三塩基性トリメリト酸の対応するトリエステルであるトリオクチルトリメリテートは、高温用途に供される低揮発性可塑剤として定評がある。しかしながら、トリオクチルトリメリテートは、ジオクチルフタレートよりも、加工が困難であり、入手が容易でなく、かつきわめて高価であるので、多くの用途に使用することはできない。

【０００８】

いくつかのフタル酸エステル（たとえばジオクチルフタレート）は、最近、健康を害する疑いがもたれている。したがって、（非特許文献４）に準拠して、ジオクチルフタレートは、ＥＵでは、生殖能力を損なう可能性および発生毒性を有する可能性があるものとして分類されなければならない。

【０００９】

一塩基酸と二価アルコールとのエステルを同様に可塑剤として有利に使用することが可能である。たとえば、（特許文献１）には、種々のグリコールのジベンゾエートが可塑剤として記載されている。（特許文献２）に教示されているように、これらのジベンゾエートのうちのいくつか（たとえば、エチレングリコールジベンゾエート、ジエチレングリコールジベンゾエート、またはトリエチレングリコールジベンゾエート）は、２５℃において固体であるという欠点を有する。

【００１０】

（特許文献３）、（特許文献４）、および（特許文献５）には、ジオールを脂肪族カルボン酸と芳香族カルボン酸との混合物と反応させることにより調製される混合エステルが記載されている。しかしながら、ジオールエステルは、揮発性が比較的高いので、多くの用途で許容されない。

【００１１】

（特許文献６）には、ホットメルト接着剤調製用の可塑剤として、トリメチロールプロパントリベンゾエートという物質が提案されている。この物質は固体であるので、一般的には可塑剤として不適当である。

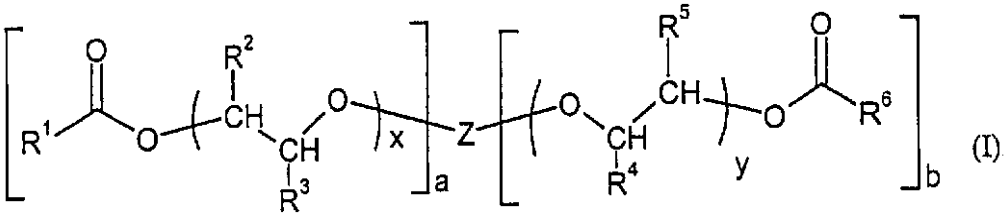
【００１２】

（特許文献７）には、少なくとも１種の芳香族カルボン酸のカルボキシル基と少なくとも６個の炭素原子の脂肪族カルボン酸のカルボキシル基との両方を同一分子中に含有する、ポリメチロールアルカン（たとえばトリメチロールプロパン）のエステルが記載されている。このいわゆる混合エステルは、ビニルクロリドポリマー用の可塑剤として記載されている。しかしながら、その調製には、複雑な二段階調製法が必要とされる（（特許文献７）の第５欄、第１５～１７行）。

【００１３】
（特許文献８）には、トリメチロールプロパンと安息香酸および２－エチルヘキサン酸とのエステルの混合物が記載されている。これは、可塑剤（好ましくはポリビニルクロリド用）として使用される。しかしながら、エチルヘキサン酸の使用は、（非特許文献５）の情報によれば毒性学的に論議の的になっているので回避すべきである。
【００１４】
（特許文献９）には、８～２４個の炭素原子を含有する脂肪族カルボン酸で３～６個のヒドロキシル基を有する多価アルコールのアルキレンオキシド付加物をエステル化することにより調製される可塑剤が記載されている。（特許文献９）に記載されている可塑剤は、好ましくは、ゴム製品用の可塑剤として使用される。しかしながら、この可塑剤は、高い溶解温度を有しているので、いくつかの用途（ポリビニルクロリド）には適さない。
【００１５】
（特許文献１０）には、多価アルコールのアルキレンオキシド付加生成物と芳香族カルボン酸とのエステル化反応により得られる可塑剤が記載されている。（特許文献１０）に記載されている可塑剤は、アクリレート樹脂用の可塑剤として限定的に使用される。しかしながら、この可塑剤は、高粘度であるという特性を有する。
【特許文献１】米国特許第２，９５６，９７８Ｂ１号明細書
【特許文献２】米国特許第６，１８４，２７８Ｂ１号明細書
【特許文献３】米国特許第２，５８５，４４８Ｂ１号明細書
【特許文献４】米国特許第３，３７０，０３２Ｂ１号明細書
【特許文献５】米国特許公開第２００３／００２３１１２Ａ１号明細書
【特許文献６】独国特許出願公開第２　３１８　４１１Ａ１号明細書
【特許文献７】米国特許第３，０７２，５９１Ｂ１号明細書
【特許文献８】国際公開第０２／０５３６３５号パンフレット
【特許文献９】特開平０６－２５４７４Ａ号公報
【特許文献１０】特開２００３－１７１５２３Ａ号公報
【非特許文献１】デイヴィッド・Ｆ・カドガン（Ｄａｖｉｄ　Ｆ．Ｃａｄｏｇａｎ）、クリストファー・Ｊ・ホーウィック（Ｃｈｒｉｓｔｏｐｈｅｒ　Ｊ．Ｈｏｗｉｃｋ）著：「可塑剤（Ｐｌａｓｔｉｃｉｚｅｒｓ）」、ウルマン工業化学百科事典（Ｕｌｌｍａｎｎ’ｓ　Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ　ｏｆ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉａｌ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ）、電子版、第６版、第１～６章、ワイリー・ＶＣＨ（Ｗｉｌｅｙ－ＶＣＨ）刊、ヴァインハイム（Ｗｅｉｎｈｅｉｍ）（２００３年）
【非特許文献２】Ｌ・マイヤー（Ｌ．Ｍｅｉｅｒ）著：「可塑剤（Ｐｌａｓｔｉｃｉｚｅｒｓ）」、Ｒ・ゲヒター（Ｒ．Ｇａｅｃｈｔｅｒ）、Ｈ・ミュラー（Ｈ．Ｍｕｅｌｌｅｒ）編：プラスチック添加剤ハンドブック（Ｔａｓｃｈｅｎｂｕｃｈ　ｄｅｒ　Ｋｕｎｓｔｓｔｏｆｆａｄｄｉｔｉｖｅ［Ｈａｎｄｂｏｏｋ　ｏｆ　ｐｌａｓｔｉｃｓ　ａｄｄｉｔｉｖｅｓ］）、第３版、ｐ．３５７～ｐ．３８２、ハンザー・フェアラーク（Ｈａｎｓｅｒ　Ｖｅｒｌａｇ）刊、ミュンヘン（Ｍｕｎｉｃｈ）（１９９０年）
【非特許文献３】Ｌ・マイヤー（Ｌ．Ｍｅｉｅｒ）著：「可塑剤（Ｐｌａｓｔｉｃｉｚｅｒｓ）」、Ｒ・ゲヒター（Ｒ．Ｇａｅｃｈｔｅｒ）、Ｈ・ミュラー（Ｈ．Ｍｕｅｌｌｅｒ）編：プラスチック添加剤ハンドブック（Ｔａｓｃｈｅｎｂｕｃｈ　ｄｅｒ　Ｋｕｎｓｔｓｔｏｆｆａｄｄｉｔｉｖｅ）、第３版、ｐ．３４１以降、ハンザー（Ｈａｎｓｅｒ）刊、ミュンヘン（Ｍｕｎｉｃｈ）（１９９０年）
【非特許文献４】危険物質に関する指令（Ｄａｎｇｅｒｏｕｓ　Ｓｕｂｓｔａｎｃｅｓ　Ｄｉｒｅｃｔｉｖｅ）６７／５４８／ＥＥＣ
【非特許文献５】Ｗ・Ｊ・スコット（Ｗ．Ｊ．Ｓｃｏｔｔ）、Ｍ・Ｄ・コリンズ（Ｍ．Ｄ．Ｃｏｌｌｉｎｓ）、Ｈ・ナウ（Ｈ．Ｎａｕ）著；環境衛生特集（Ｅｎｖｉｒｏｎｍｅｎｔａｌ　Ｈｅａｌｔｈ　Ｓｕｐｐｌｅｍｅｎｔｓ）、第１０２巻、第Ｓ１１号、１９９４年

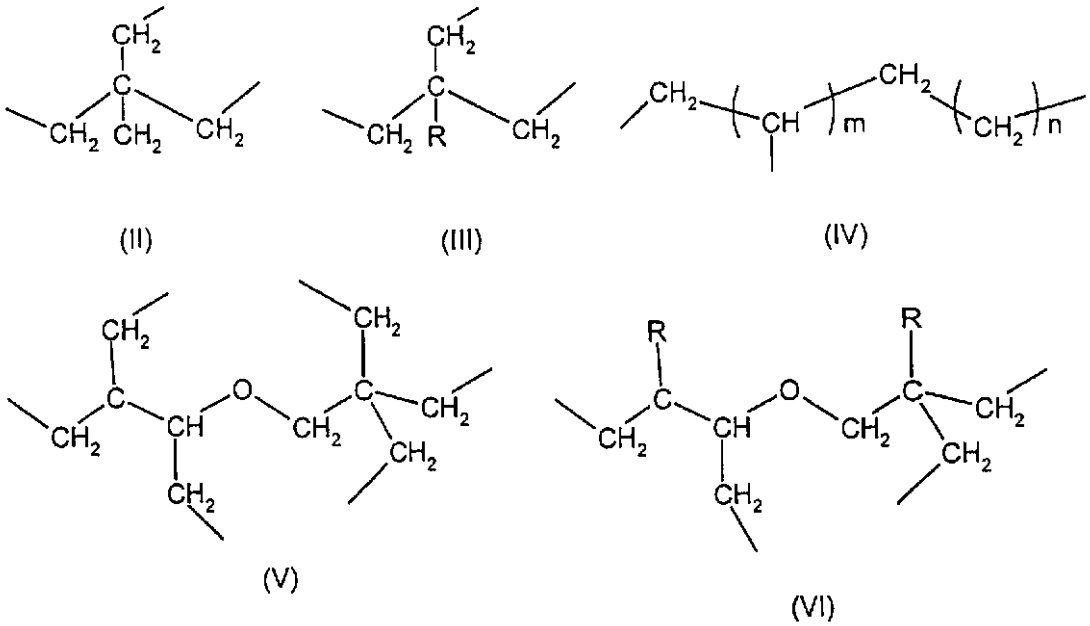
【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】
【００１６】
したがって、本発明の目的は、容易に調製可能であるとともに、有利な加工特性を有し、室温で液体でありかつ長期保存中に液体状態を保持し、低い揮発性および高い熱安定性を特徴とし、しかも毒性学的に論議の的になっている物質を最小限度でしか含まない、ポリマー用可塑剤を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【００１７】
この目的は、一般式（Ｉ）で表される化合物を少なくとも２種以上含むエステル混合物により達成される。
【００１８】
【化１】



【００１９】
〔式中、
R^1は、直鎖状もしくは分枝状のC_5～C_{21}－アルキル基であり、
R^2、R^3、R^4、およびR^5は、それぞれ独立して、ＨまたはC_1～C_4－アルキル基であり、
R^6は、１～３個のC_1～C_4－アルキル基により場合によっては置換されていてもよいC_6～C_{14}－アリール基であり、
Ｚは、３～６価の脂肪族炭化水素基であり、
ｘおよびｙは、それぞれ独立して０～６であり、ただし、ｘ＋ｙは、＞０でなければならず、
ａは、０～６であり、ただし、ａは、＞０でなければならず、
ｂは、０～６であり、しかも
ａは、＜ｂであるかまたはｂに等しく、かつ
ａ＋ｂの合計は、Ｚ基の価数に等しい〕
【００２０】
R^1は、好ましくは、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、アラキン酸、またはベヘン酸のような脂肪族モノカルボン酸から、特にラウリン酸から、誘導される。
【００２１】
式（Ｉ）で特定されている指数ａ、ｂ、ｘ、およびｙは、本発明に係るエステル混合物中に存在するエステルの組成に基づいている。これは、全ての分子が同一の指数により表されるエステルを可塑剤が含むことができるか、または、すべての分子のさまざまな組成を指数が再現しているエステル混合物を可塑剤が含むか、のいずれかを意味する。
【００２２】
R^6基は、芳香族モノカルボン酸、例えば、安息香酸、ｏ－トルイル酸、ｍ－トルイル酸、ｐ－トルイル酸、４－ｔｅｒｔ－ブチル安息香酸、１－ナフトエ酸、または２－ナフトエ酸、特に安息香酸から、誘導されることが好ましい。
【００２３】
Ｚ基は、好ましくは、一般式（ＩＩ）～（ＶＩ）のうちの１つに相当する。
【００２４】

【化２】



【００２５】

〔式中、

Ｒは、ＨまたはＣ$_1$～Ｃ$_4$－アルキル鎖であり、

ｍは１～４であり、そして

ｎは０～３である。〕

【００２６】

Ｚ基は、低分子量脂肪族ポリアルコール、例えば、グリセロール、ジグリセロール、１，２，４－ブタントリオール、トレイトール、エリトリトール、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール、１，２，６－ヘキサントリオール、キシリトール、マンニトール、ソルビトール、またはズルシトール、特に、グリセロール、トリメチロールプロパン、またはペンタエリトリトールから、誘導されることが好ましい。Ｚ基は、特にトリメチロールプロパンから誘導される。

【００２７】

本発明に係るエステルは、典型的には１ｍｇＫＯＨ／ｇ以下の酸価を有する。それらは、０．５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下の酸価を有することが好ましい。

【００２８】

本発明はまた、

ａ）いずれの場合にも１分子あたり３～６個のヒドロキシル基を有する１種以上のポリエーテルポリオールが、

ｂ）１）少なくとも５０ｍｏｌ％の１種以上の芳香族Ｃ$_7$～Ｃ$_{15}$－モノカルボン酸または芳香族Ｃ$_7$～Ｃ$_{15}$－モノカルボン酸誘導体と、

２）多くとも５０ｍｏｌ％の１種以上の脂肪族Ｃ$_6$～Ｃ$_{22}$－モノカルボン酸または脂肪族Ｃ$_6$～Ｃ$_{22}$－モノカルボン酸誘導体と、

の混合物（ただし、混合物は、１）と２）の合計が１００％にならなければならない。）で、

ｃ）場合により高温において、

ｄ）場合により触媒の存在下において、かつ

ｅ）場合により反応水を除去しながら、

エステル化され、

ポリエーテルポリオールが、いずれの場合にも、使用される全カルボン酸の一部分だけを用いるいくつかの工程でエステル化することも可能である、

ことを特徴とする、エステル混合物の調製方法を含む。

【００２９】

上記ポリエーテルポリオールの分子量は、典型的には約１００ｇ／ｍｏｌ～約２０００ｇ／ｍｏｌである。

【００３０】

ポリエーテルポリオールは、好ましくは、１種以上の

・環状脂肪族エーテル、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エチルオキシラン、オキセタン、またはテトラヒドロフラン、特に、エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシド、ならびに、

分子中に３～６個のヒドロキシル基を有する低分子量脂肪族ポリアルコール、例えば、グリセロール、ジグリセロール、１，２，４－ブタントリオール、トレイトール、エリトリトール、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール、１，２，６－ヘキサントリオール、キシリトール、マンニトール、ソルビトール、および／またはズルシトール、特に、グリセロール、トリメチロールプロパン、および／またはペンタエリトリトール

を開環重合または共重合することにより得られる。

【００３１】

上記エステル化反応は、慣用的な触媒（たとえば、チタン（ＩＶ）イソプロポキシド、チタン（ＩＶ）ブトキシド、スズ（ＩＩ）２－エチルヘキサノエート）および／または連行剤（たとえば、トルエンもしくはキシレン）の助けを借りて加速することが可能である。しかしながら、本発明に係るエステル混合物は、上述のポリエーテルポリオールと、用いられるカルボン酸の誘導体（たとえば、カルボン酸エステル、カルボン酸無水物、またはハロゲン化カルボニル）との反応により調製することも可能である。これらの方法およびさらなる方法については、当業者に公知であり、たとえば、Ｗ・リーメンシュナイダー（Ｗ．Ｒｉｅｍｅｎｓｃｈｎｅｉｄｅｒ）：「有機エステル（Ｅｓｔｅｒｓ，Ｏｒｇａｎｉｃ）」、ウルマン工業化学百科事典（Ｕｌｌｍａｎｎ’ｓ Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ ｏｆ Ｉｎｄｕｓｔｒｉａｌ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ）、電子版、第６版、第５章、ワイリー・ＶＣＨ（Ｗｉｌｅｙ－ＶＣＨ）刊、ヴァインハイム（Ｗｅｉｎｈｅｉｍ）（２００３年）に記載されている。エステルの実際の合成に加えて、その調製には、１つ以上の後処理工程、たとえば、水または水溶液による洗浄、漂白、蒸留、乾燥、濾過なども含まれうる。

【００３２】

使用される全カルボン酸のモル量は、用いるポリエーテルポリオール中に存在するヒドロキシル基のモル量よりも少なくてもよいし、それに等しくてもよいし、多くてもよい。用いる全カルボン酸のモル量は、好ましくは、用いるポリエーテルポリオール中に存在するヒドロキシル基のモル量を基準にして８０～１５０ｍｏｌ％である。用いる全カルボン酸のモル量は、より好ましくは、用いるポリエーテルポリオール中に存在するヒドロキシル基のモル量を基準にして９０～１２０ｍｏｌ％である。

【００３３】

反応の終了後、未転化カルボン酸の残分が反応混合物中に残存する可能性がある。これは、特に、用いるポリエーテルポリオール中に存在するヒドロキシル基の全量の１００モル％に相当するよりも多くのカルボン酸を用いた場合に予想される。本発明に係る製造方法では、未転化カルボン酸の残分は、以上に列挙した後処理工程のうちの１つ以上によって反応混合物から除去される。

【００３４】

芳香族C_7～C_{15}－モノカルボン酸または芳香族C_7～C_{15}－モノカルボン酸誘導体は、好ましくは、無置換型またはC_1～C_4－アルキル置換型でありうる。

【００３５】

脂肪族C_6～C_{15}－モノカルボン酸または脂肪族C_6～C_{22}－モノカルボン酸誘導体は、好ましくは、直鎖状または分枝状で飽和またはオレフィン性不飽和でありうる。

【００３６】
用いられる環状脂肪族エーテルは、好ましくは、エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドである。
【００３７】
用いられるポリエーテルポリオールは、好ましくは、グリセロール、トリメチロールプロパン、またはペンタエリトリトールから製造しうるものである。１００～１７００ｍｇＫＯＨ／ｇのヒドロキシル価を有し、トリメチロールプロパンから生成されるポリエーテルポリオールを用いることが、なかでも特に好ましい。
【００３８】
本質的に、ポリエーテルポリオールは、さまざまな鎖長のポリエーテルに加えて、製造反応に使用される低分子量脂肪族ポリアルコールもまた一部分に存在しうる混合物である。ポリエーテルポリオールの分子量は平均値である。用いられるポリエーテルポリオールおよびその製造については公知であり、たとえば、Ｇ・エルテル（Ｇ．Ｏｅｒｔｅｌ）著：「ポリウレタン（Ｐｏｌｙｕｒｅｔｈａｎｅ）」、Ｇ・Ｗ・ベッカー（Ｇ．Ｗ．Ｂｅｃｋｅｒ）、Ｄ・ブラウン（Ｄ．Ｂｒａｕｎ）編：プラスチック・ハンドブック（Ｋｕｎｓｔｓｔｏｆｆ－Ｈａｎｄｂｕｃｈ［Ｐｌａｓｔｉｃｓ　Ｈａｎｄｂｏｏｋ］）、第３版、第７巻、カール・ハンザー・フェアラーク（Ｃａｒｌ　Ｈａｎｓｅｒ－Ｖｅｒｌａｇ）刊、ミュンヘン（Ｍｕｎｉｃｈ）、１９９２年に記載されている。
【００３９】
使用される芳香族C_{7}～C_{15}－モノカルボン酸または芳香族C_{7}～C_{15}－モノカルボン酸誘導体は、好ましくは、安息香酸、ｏ－トルイル酸、ｍ－トルイル酸、ｐ－トルイル酸、４－ｔｅｒｔ－ブチル安息香酸、１－ナフトエ酸、および／もしくは２－ナフトエ酸、またはこれらの酸の誘導体、あるいはそれらの混合物である。安息香酸を使用することが好ましい。
【００４０】
用いる脂肪族C_{6}～C_{22}－モノカルボン酸または脂肪族C_{6}～C_{22}－モノカルボン酸誘導体は、好ましくは、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカエン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、アラキン酸、および／またはベヘン酸、またはこれらの酸の誘導体、あるいはそれらの混合物である。ラウリン酸および／またはパルミチン酸を用いることが好ましい。
【００４１】
以下のものを用いることが、なかでも特に好ましい。
・トリメチロールプロパンとプロピレンオキシドとから製造しうるポリエーテルポリオール、
・芳香族C_{7}～C_{15}－モノカルボン酸として安息香酸、および
・脂肪族C_{6}～C_{22}－モノカルボン酸としてラウリン酸。
【００４２】
本発明に係るエステルの製造方法の如何を問わず、これは、個別のエステルであってもよいし複数のエステルの混合物であってもよい。特に、その調製に用いられるポリエーテルポリオール自体が記載のごとく複数の成分の混合物である場合および／または２種以上のカルボン酸もしくは２種以上のカルボン酸誘導体を用いることによりそれが製造された場合、本発明に係るエステルは混合物である。エステル混合物の場合、１種もしくは複数種のカルボキシル成分のアシル基は、アルコール成分の利用可能なヒドロキシル官能基の間で分配される。この分配は、たとえば、ランダムでありうる。アシル基が分配される結果として、エステル混合物は、用いられるカルボン酸のうちの１種のアシル基だけが存在する個別のエステル分子さらには２～６種の異なるアシル基が存在するエステル分子を含有しうる。
【００４３】
本発明はまた、ポリビニルクロリド、ビニルクロリド系コポリマー、ポリビニリデンクロリド、ポリビニルアセタール、ポリアクリレート、ポリアミド、ポリラクチド、セルロ

ースおよびその誘導体、ゴムポリマー（たとえば、アクリロニトリル－ブタジエンゴム、水素化アクリロニトリル－ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、塩素化ポリエチレン、クロロスルホニルポリエチレン、エチレン－プロピレンゴム、アクリレートゴム、および／またはエピクロロヒドリンゴム）などのポリマー用の可塑剤としての上記エステル混合物の使用を包含する。ポリビニルクロリドが好ましい。

【００４４】

この場合、ポリビニルクロリドは、好ましくは、懸濁重合、乳化重合、またはバルク重合などの当業者に公知の方法でビニルクロリドから単独重合により製造される。本発明に係るエステル混合物は、２０～９９％のポリビニルクロリド、好ましくは４５～９５％のポリビニルクロリド、より好ましくは５０～９０％のポリビニルクロリドとの混合物の状態で使用される。この混合物は、軟質ポリビニルクロリドとして公知であり、本発明に係るエステル混合物およびポリビニルクロリドに加えて、さらに他の好適な添加剤をも含みうる。たとえば、安定剤、滑剤、充填剤、顔料、難燃剤、光安定剤、発泡剤、高分子加工助剤、耐衝撃性改良剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、および／または生物安定剤を存在させうる。含有率データはすべて、重量パーセントである。

【００４５】

本発明はまた、本発明に係る混合物を含むポリマーに関する。

【００４６】

ポリマーは、好ましくは、安定剤、滑剤、充填剤、顔料、難燃剤、光安定剤、発泡剤、高分子加工助剤、耐衝撃性改良剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、および／または生物安定剤、さらにはそれらの混合物などの添加剤をも含む。

【００４７】

いくつかの好適な添加剤について、以下で詳細に説明する。しかしながら、提示された例は、本発明に係る混合物に何ら限定を加えるものではなく、むしろあくまでも例示を目的とした役割を果たすにすぎない。含有率データはすべて、重量％である。

【００４８】

安定剤は、ポリビニルクロリドの加工中および／または加工後に放出された塩酸を中和する。有用な安定剤は、固体や液体の形態の慣用的なポリビニルクロリド安定剤すべて、たとえば、慣用的なＣａ／Ｚｎ、Ｂａ／Ｚｎ、Ｐｂ、またはＳｎ安定剤、さらには酸結合性層状シリケート、たとえばハイドロタルサイトである。本発明に係るエステル混合物は、０．０５～７％、好ましくは０．１～５％、より好ましくは０．２～４％、特に０．５～３％の含有率の安定剤との混合物の状態で使用可能である。

【００４９】

滑剤は、ポリビニルクロリド粒子間で効果を生じて、混合、可塑化、および再造形の過程で摩擦力を抑制するはずである。本発明に係る混合物中に存在する滑剤は、ポリマーの加工用として慣用される滑剤すべてでありうる。たとえば、有用な滑剤は、炭化水素（たとえば、油、パラフィン、およびＰＥワックス）、６～２０個の炭素原子を有する脂肪アルコール、ケトン、カルボン酸（たとえば、脂肪酸およびモンタン酸）、酸化ＰＥワックス、カルボン酸金属塩、カルボキサミド、およびカルボン酸エステル（たとえば、アルコールとしてエタノール、脂肪アルコール、グリセロール、エタンジオール、ペンタエリトリトール、および酸成分として長鎖カルボン酸を有するもの）である。本発明に係るエステル混合物は、０．０１～１０％、好ましくは０．０５～５％、より好ましくは０．１～３％、特に０．２～２％の含有率の滑剤を有する混合物の状態で使用可能である。

【００５０】

充填剤は、特に、可塑化ポリビニルクロリドまたはＰＶＢの圧縮強度、引張強度、および曲げ強度、さらには硬度および耐熱変形性に対して良い方向に影響を及ぼす。本発明に関連して、上記混合物は、充填剤、たとえば、カーボンブラックおよび他の無機充填剤、たとえば、天然炭酸カルシウム（たとえば、チョーク、石灰石、および大理石）、合成炭酸カルシウム、ドロマイト、シリケート、シリカ、サンド、珪藻土、ケイ酸アルミニウム（たとえば、カオリン、雲母、および長石）をも含みうる。使用される充填剤は、好まし

くは、炭酸カルシウム、チョーク、ドロマイト、カオリン、シリケート、タルク、またはカーボンブラックである。本発明に係るエステル混合物は、０．０１～８０％、好ましくは０．１～６０％、より好ましくは０．５～５０％、特に１～４０％の含有率の充填剤を有する混合物の状態で使用可能である。

【００５１】

本発明に係るエステル混合物を用いて配合される混合物は、得られる生成物を可能性のあるさまざまな用途に合わせて調整すべく顔料をも含みうる。本発明に関連して、無機顔料および有機顔料のいずれも使用可能である。使用される無機顔料は、たとえば、ＣｄＳなどのカドミウム顔料、ＣｏＯ／Al_2O_3などのコバルト顔料、およびCr_2O_3などのクロム顔料でありうる。使用される有機顔料は、たとえば、モノアゾ顔料、縮合アゾ顔料、アゾメチン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン、フタロシアニン顔料、ジオキサジン顔料、およびアニリン顔料でありうる。本発明に係るエステル混合物は、０．０１～１０％、好ましくは０．０５～５％、より好ましくは０．１～３％、特に０．５～２％の含有率の顔料を有する混合物の状態で使用可能である。

【００５２】

燃焼の過程での易燃性および煙の発生を低減するために、本発明に係る混合物は、難燃剤をも含みうる。使用される難燃剤は、たとえば、三酸化アンチモン、ホスフェートエステル、クロロパラフィン、水酸化アルミニウム、ホウ素化合物、三酸化モリブデン、フェロセン、炭酸カルシウム、または炭酸マグネシウムでありうる。本発明に係るエステル混合物は、０．０１～１０％、好ましくは０．１～８％、より好ましくは０．２～５％、特に０．５～３％の含有率の難燃剤を有する混合物の状態で使用可能である。

【００５３】

光の作用により表面領域が損傷を受けないように、本発明に係るエステル混合物を含む混合物から製造された物品を保護すべく、混合物は、光安定剤をも含みうる。本発明に関連して、たとえば、ヒドロキシベンゾフェノン類またはヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール類を使用することが可能である。本発明に係るエステル混合物は、０．０１～７％、好ましくは０．１～５％、より好ましくは０．２～４％、特に０．５～３％の含有率の光安定剤を有する混合物の状態で使用可能である。

【００５４】

ポリマーは、場合により、安息香酸のモノアルキルエステル、モノ、ジ、トリ、もしくはポリアルキレングリコールの安息香酸ジエステル、脂肪族二酸のジアルキルエステル、芳香族二酸のジアルキルエステル、芳香族三酸のトリアルキルエステル、アルカンスルホン酸のフェニルエステル、リン酸のアルキルエステルまたはアリールエステル、ジカルボン酸のポリエステル、さらにはそれらの混合物からなる群から選ばれる追加の可塑剤を含みうる。

【００５５】

さらなる可塑剤の例は、以下のとおりである。

・安息香酸のモノアルキルエステル、たとえばイソノニルベンゾエート、

・モノ、ジ、トリ、もしくはポリアルキレングリコールの安息香酸ジエステル、たとえば、プロピレングリコールジベンゾエート、ジエチレングリコールジベンゾエート、ジプロピレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、またはポリエチレングリコールジベンゾエート、

・脂肪族二酸のジアルキルエステル、たとえば、ジ（２－エチルヘキシル）アジペート、ジイソノニルアジペート、ジ（２－エチルヘキシル）セバケート、ジ（２－エチルヘキシル）アゼレート、ジイソノニルシクロヘキサン－１，２－ジカルボキシレート、

・芳香族二酸のジアルキルエステル、たとえば、ジ（２－エチルヘキシル）フタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ベンジルブチルフタレート、ベンジルイソオクチルフタレート、ベンジルイソノニルフタレート、

・芳香族三酸のトリアルキルエステル、たとえば、トリ－（２－エチルヘキシル）トリメリテート、

・アルカンスルホン酸のフェニルエステル、たとえば、ランクセス・ドイチュラント・ＧｍｂＨ（Ｌａｎｘｅｓｓ　Ｄｅｕｔｓｃｈｌａｎｄ　ＧｍｂＨ）製の製品メザモール（Ｍｅｓａｍｏｌｌ）（登録商標）、
・リン酸のアルキルエステルまたはアリールエステル、たとえば、トリ（２－エチルヘキシル）ホスフェート、ジフェニル２－エチルヘキシルホスフェート、ジフェニルクレシルホスフェート、またはトリクレシルホスフェート、
・アジピン酸またはフタル酸などのジカルボン酸と、１，２－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、または１，６－ヘキサンジオールなどのジオールと、から得られるポリエステル。

【００５６】

本発明に関連して、本発明に係るエステル混合物は、エチレン、プロピレン、ブタジエン、ビニルアセテート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、分枝状もしくは非分枝状C_1～C_{10}－アルコールのアルコール成分を有するアクリレートおよびメタクリレート、スチレン、またはアクリロニトリルに基づくホモポリマーおよびコポリマーよりなる群から選択されるさらなるポリマーを含む混合物の状態で使用することも可能である。例としては、C_4～C_8－アルコール（特に、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、および２－エチルヘキサノール）よりなる群から選ばれる同一のもしくは異なるアルコール基を有するポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート－ブチルアクリレートコポリマー、メチルメタクリレート－ブチルメタクリレートコポリマー、エチレン－ビニルアセテートコポリマー、塩素化ポリエチレン、ニトリルゴム、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレンコポリマー、エチレン－プロピレンコポリマー、エチレン－プロピレン－ジエンコポリマー、スチレン－アクリロニトリルコポリマー、アクリロニトリル－ブタジエンゴム、スチレン－ブタジエンエラストマー、およびメチルメタクリレート－スチレン－ブタジエンコポリマーが挙げられる。

【００５７】

本発明に係るエステル混合物を用いて調製される混合物は、たとえば、電気機器（たとえば台所用品）用ケーシングおよびコンピューターケーシング、パイプライン、器具、ケーブル、ワイヤーシース、窓枠の製造に、室内設計に、乗物や家具の組立てに、床仕上げ材、医療用品、食品包装材、ガスケット、フィルム、複合フィルム、複合安全ガラス用フィルム（特に、乗物分野や建築分野向け）、レコードディスク、合成皮革、玩具、包装容器、接着テープフィルム、衣服、被覆材に、布用繊維として、有用である。

【００５８】

本発明に係るエステル混合物は、良好な加工性および低い揮発性を有する。本発明に係るエステル混合物を用いて製造される軟質ポリビニルクロリド物品は、特に、非常に良好な熱安定性を有することを特徴とし、強制エアオーブン内における熱エージングの過程で低い重量損失しか呈さず、かつコンゴーレッド試験で高いＨＣｌ安定性を呈することにより特性付けられる。

【００５９】

以下の実施例を参照しながら本発明について詳細に説明するが、これにより本発明に何ら限定を加えようとするものではない。

【００６０】

［実施例］

指定した部数は、重量基準である。

【００６１】

〔実験方法〕

攪拌機、接触温度計、水分離器、還流冷却器、および調節装置付きホットプレートを備えた四口フラスコ中において、緩やかな窒素ストリーム下で、トリメチロールプロパンとプロピレンオキシドとから生成されたヒドロキシル価８８６ｍｇＫＯＨ／ｇの４８７．５部のポリエーテルポリオール、芳香族モノカルボン酸として６３１．４部の安息香酸、脂肪族モノカルボン酸として５００．８部のラウリン酸、および連行剤として１８８部のキ

シレンを溶融した。２．３部のチタンテトラ（イソプロポキシド）を触媒として添加し、攪拌しながら混合物を２００℃で２０時間、次に２２０℃で２時間煮沸した。この後、１３２部の水が分離した。２２０℃および３ｍｂａｒにおいて２時間以内で揮発性成分を除去した。１２０℃まで冷却した後、反応生成物を約３０部のガラス粉末と混合し、３０分間攪拌した後、焼結ガラス吸引濾過器を通して吸引濾過した。液体が単離され、酸価を決定した。

【００６２】

〔実施例１～４および本発明に係らない比較例Ｃ１～Ｃ５〕

表１に列挙された出発原料を用いて上記の方法により、本発明に係る化合物１～４および本発明に係らない化合物Ｃ１～Ｃ５を調製した。

【００６３】

〔エステル混合物の物理的特性〕

エステル混合物に重要な物理的データ（表１参照）を以下の方法により決定した。

粘度：ヘプラー（Ｈｏｅｐｐｌｅｒ）落球粘度計を使用してＤＩＮ　５３０１５（２００１年）に準拠

流動点：ＤＩＮ　ＩＳＯ　３０１６（１９８２年）に準拠

酸価：ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　２１１４（２００２年６月）に準拠

【００６４】

【表１】

表1:　本発明に係る実施例1～4および本発明に係らない実施例Ｃ１～Ｃ５

実施例	アルコール（部）	酸（部）	モル比[2]	酸価 mg KOH/g	ヒドロキシル価 mg KOH/g	粘度 mPa·s（23℃）	流動点 ℃	溶解温度 ℃
1	ポリエーテル A[1] (390.0)	安息香酸（610.6）、ラウリン酸（200.0）	2.5 / 0.5 / 1	0.3	6.7	2010	- 10	140
2	ポリエーテル A[1] (487.5)	安息香酸（631.4）、ラウリン酸（500.0）	2 / 1 / 1	1.0	2.9	500	- 26	150
3	ポリエーテル B[1] (390.0)	安息香酸（366.4）、ラウリン酸（600.9）	1.5 / 1.5 / 1	0.3	5.6	221	- 27	163
4	ポリエーテル B[2] (405.0)	安息香酸（557.8）、ラウリン酸（304.5）	3 / 1 / 1	0.6	0.0	742	- 13	153
C1	TMP (134.2)	ラウリン酸（620.7）	0 / 3 / 1	1.3	0.0	63	12	>200
C2 DE 2 318 411	TMP (134.2)	安息香酸（378.6）	3 / 0 / 1	0.5	3.2	固体	固体	試験せず
C3	TMP (268.4)	安息香酸（495.8）、ラウリン酸（406.0）	2 / 1 / 1	1.6	0.0	565[5]	- 26[5]	147
C4	ポリエーテル C[3] (301.5)	ラウリン酸（400.6）	0 / 1 / 1	1.4	4.4	89	- 12	>200
C5	V 250[1] (390.9)	安息香酸（244.2）ラウリン酸（800.0）	1 / 2 / 1	0.6	5.5	131	- 22	185

[1] ポリエーテルA：　トリメチロールプロパンとプロピレンオキシドとの生成物、ヒドロキシル価 886 mg KOH/g、1分子あたりのヒドロキシ基数3
[2] ポリエーテルB：　ペンタエリトリトールとエチレンオキシドとの生成物、ヒドロキシル価 837 mg KOH/g、1分子あたりのヒドロキシ基数4
[3] ポリエーテルC：　トリメチロールプロパンとエチレンオキシドとの生成物、ヒドロキシル価 362 mg KOH/g、1分子あたりのヒドロキシ基数3
[4] 安息香酸のモル数/脂肪酸のモル数/アルコールのモル数
[5] 室温で3週間保存後、多量の結晶性沈殿を生じる

= 本発明に係らない

【００６５】
可塑剤としてエステル混合物の取扱いおよび加工を行う場合、その粘度および流動点は

、重要な特性パラメーターである。
【００６６】
市販の可塑剤は、約１０ｍＰａ～１０，０００ｍＰａ超の粘度を有する液体である（たとえば、Ｌ・マイヤー（Ｌ．Ｍｅｉｅｒ）著：「可塑剤（Ｗｅｉｃｈｍａｃｈｅｒ）」、Ｒ・ゲヒター（Ｒ．Ｇａｅｃｈｔｅｒ）、Ｈ・ミュラー（Ｈ．Ｍｕｅｌｌｅｒ）編：プラスチック添加剤ハンドブック（Ｔａｓｃｈｅｎｂｕｃｈ ｄｅｒ Ｋｕｎｓｔｓｔｏｆｆａｄｄｉｔｉｖｅ）、第３版、ｐ．３８３－ｐ．４２５，ハンザー・フェアラーク（Ｈａｎｓｅｒ Ｖｅｒｌａｇ）刊、ミュンヘン（Ｍｕｎｉｃｈ）（１９９０年）を参照されたい）。列挙された実施例は、この好ましい粘度範囲内にある。
【００６７】
流動点は、液体が自由流動性を残している最低温度を意味する。列挙された実施例の流動点は非常に低いので、物質は、１５℃超の慣用的な室温で非拘束自由流動を保持する。
【００６８】
〔結晶化傾向〕
軟質ポリビニルクロリドの加工機は、液状可塑剤を使用できるように装備されている。最初は液状の可塑剤がたとえば保存中に完全結晶化または部分結晶化を起こすことは、望ましくない。なぜなら、再溶解または溶融および均一化が追加の作業工程を構成することになるからである。
【００６９】
物質Ｃ２は、ホットメルト接着剤調製用の可塑剤として独国特許出願公開第２　３１８４１１Ａ１号明細書で提案されている。Ｃ２は固体であるので、軟質ポリビニルクロリドを得るための通常の加工には適さない。
【００７０】
米国特許第３，０７２，５９１Ｂ１号明細書には、少なくとも１種の芳香族カルボン酸のカルボキシル基と少なくとも６個の炭素原子の脂肪族カルボン酸のカルボキシル基の両方を同一分子中に含有するポリメチロールアルカン（たとえばトリメチロールプロパン）のエステルを基剤とするポリビニルクロリド用の可塑剤が記載されている。しかしながら、これらのいわゆる混合エステルを調製するために、複雑な二段階調製法が必要とされる（米国特許第３，０７２，５９１Ｂ１号明細書、第５欄、第１５～１７行）。この望ましくない複雑さを回避するために、他の実施例で利用される一段階法を実施例Ｃ３で用いてそのようなエステルを調製した。しかしながら、判明したとおり、Ｃ３では、室温で３週間保存した後、大量の結晶性沈殿が生成する。４℃で保存した場合、４日後程度の早い時期に結晶化が始まる。したがって、Ｃ３は不十分な保存安定性しか有しないので可塑剤として不適当である。
【００７１】
驚くべきことにかつ先行技術からは予想外なことに、本発明に係るエステル混合物は、室温で液体であるとともに結晶化を生じる傾向を何ら示さないという特筆すべき点を有する。実施例２と比較例３との比較からわかるように、ポリエーテルポリオールに基づく本発明に係るエステルまたはエステル混合物は、ポリオールに基づく本発明に係らないエステルまたはエステル混合物とは対照的に、同等な組成の酸成分を用いたときの際立って低減された結晶化傾向により特性付けられる。２１日間超にわたり４℃で保存した後でさえも、エステル混合物２は、透明性および流動性を保持する。
【００７２】
〔溶解温度〕
ポリビニルクロリド中溶解温度は、可塑剤のゲル化能を記述するための重要な特性パラメーターである。１７０℃超の溶解温度を有する可塑剤は、その工程にあまりにも多くのエネルギーが必要とされるので採算が合わない。それに加えて、１７０℃超の溶解温度は、可塑剤とポリビニルクロリドとの間の相容性（コンパティビリティ）が不十分であることを示している。
【００７３】

本発明に係るエステル混合物１～４は、良好なゲル化能を有する。酸成分がラウリン酸だけよりなるかまたは主にそれよりなる比較例Ｃ１、Ｃ４、およびＣ５は、１７０℃超の溶解温度を有するので可塑剤として不適当である。

【００７４】

〔揮発性および熱重量測定〕

ブラベンダー（Ｂｒａｂｅｎｄｅｒ）Ｈ－Ａ－Ｇ，Ｅ’湿分試験機の助けを借りて表２に指定されている条件下で可塑剤の加熱過程における重量損失を測定することにより、本発明に係るエステル混合物１～４ならびに市販の可塑剤ジオクチルフタレート（オクセノ・オレフィンヘミー・ＧｍｂＨ（Ｏｘｅｎｏ　Ｏｌｅｆｉｎｃｈｅｍｉｅ　ＧｍｂＨ）製の「フェスチノール（Ｖｅｓｔｉｎｏｌ）ＡＨ」、略号：ＤＯＰ）およびトリオクチルトリメリテート（イーストマン・ケミカル・カンパニー（Ｅａｓｔｍａｎ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙ）製の「イーストマン（Ｅａｓｔｍａｎ）ＴＯＴＭ」、略号：ＴＯＴＭ）の揮発性を決定した。

【００７５】

このほか、上述した物質を熱重量測定により分析してその揮発性を特性付けた。この目的のために、以下の２つの異なる温度プログラムを用いた。

１）サンプルを１５０℃の等温に６５分間保持し、エステル混合物／可塑剤の残量を秤量した。開始値に対するパーセントとして残分量を表２に報告する。

２）１０℃／分の加熱速度で２５℃から４００℃までサンプルを加熱した。２４５．７℃において依然として存在していた特定の残分量（出発物質に対する％で）さらにはエステル混合物／可塑剤の５０％が消失したときの温度を測定し、表２に報告した。

【００７６】

上述した方法のいずれにおいても、サンプル上に５０ｍｌ／分の窒素ストリームを通過させた。メトラー・トレド（Ｍｅｔｔｌｅｒ　Ｔｏｌｅｄｏ）ＴＧＡ／ＳＤＴＡ８５１ｅ計測器を使用した。

【００７７】

【表２】

表２：　揮発性および熱重量測定

実施例(HAJG)	130℃のオーブン中における6時間後の重量損失	150℃の等温における65分後の残分	10℃/分の加熱速度で245.7℃における残分	10℃/分の加熱速度で50%損失における℃単位の温度
1	0.2 %	99.9 %	99.4 %	356.0
2	0.3 %	99.7 %	99.0 %	361.0
3	0.2 %	99.7 %	99.3 %	364.1
4	0.8 %	99.6 %	99.1 %	378.1
DOP	1.7 %	91.1 %	86.7 %	278.1
TOTM	0.2 %	99.6 %	98.9 %	338.0

【００７８】

エステル混合物１～４は、標準的可塑剤ジオクチルフタレートよりも揮発性が低いことを特徴とする。熱重量測定データから明らかなように、本発明に係るエステル混合物の揮発性は、低揮発性を理由として高温用途に供することが推奨される特殊可塑剤トリオクチルトリメリテートよりも低い。

【００７９】

〔ポリビニルクロリド配合物〕

さらに試験するために、エステル混合物１～４および表３に列挙した添加剤を用いて、Ｃａ／Ｚｎ型（カルシウム－亜鉛安定剤を有する）およびＰｂ型（鉛安定剤を有する）の軟質ポリビニルクロリド配合物を製造した。

【００８０】
【表３】
表３：　ポリビニルクロリド配合物の組成

成分	Ca/Zn 型 配合物中の部	Pb 型 配合物中の部
ポリビニルクロリド （ヴィノリート（Vinnolit）（登録商標）H70 DF）	100	100
可塑剤	70	70
安定剤（クロンプトン・マーク （Crompton Mark）（登録商標）EZ 735）[1]	12	0
安定剤（インタースタブ （Interstab）（登録商標）LGH 6017）[2]	0	8
ステアリン酸カルシウム	1	1
チョーク（オムヤ（Omya）（登録商標）BSH）[3]	30	30
酸化防止剤（チバ（Ciba）（登録商標） イルガノックス（Irganox）（登録商標）1010）[4]	0.2	0.2

[1] クロンプトン・マーク（Crompton Mark）（登録商標）EZ 735は、Ca/Zn安定剤である
[2] インタースタブ（Interstab）（登録商標）LGH 6017は、アクロス・ケミカルス（Akros Chemicals）製の鉛安定剤である。安全性データシートによれば、それは、約2%のステアリン酸鉛（CAS No. 1072-35-1）、約6%の二塩基性ステアリン酸鉛（CAS No. 12578-12-0）、および約83%の二塩基性フタル酸鉛（CAS No. 57142-78-6）を含有する。
[3] オムヤ（Omya）（登録商標）BSHは、シャンパーニュ地方産のチョークである。この製品は、コーティングが施されている。
[4] スペシャル・ケム・エス・エイ（SpecialChem S.A.）製のチバ（Ciba）（登録商標）イルガノックス（Irganox）（登録商標）1010は、ペンタエリトリチルテトラキス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシシンナメート）（CAS No. 6683-19-8）という組成を有するフェノール系酸化防止剤である。

【００８１】
最初に、記載の成分を室温で混合し、続いて、以下の条件下でローラーにかけた（圧延した）。
ローラー：サーヴィテック・ポリミックス（Ｓｅｒｖｉｔｅｃ　Ｐｏｌｉｍｉｘ）１１０Ｌ
温度：１６０℃
時間：１０分間
フロントロールのローラー速度：２０（ｒｐｍ）
バックロールのローラー速度：２４（ｒｐｍ）
圧延シートの厚さ：０．７ｍｍ
【００８２】
次に、冷却された圧延シートを以下の条件下でプレスしてフィルムを得た。
プレスタイプ：シュヴァーベンタン・ポリスタート（Ｓｃｈｗａｂｅｎｔｈａｎ　Ｐｏｌｙｓｔａｔ）２００Ｔ
温度：１７０℃
時間：１０分間
圧力：４００ｂａｒ
フィルム厚さ：０．３～１ｍｍ
【００８３】
〔ポリビニルクロリド配合物の耐熱性〕
フィルムの耐熱性を以下の試験方法により決定した。
強制エアオーブン中保存：
１ｍｍの厚さを有するサイズ３０×３０ｍｍのフィルムを表４に指定された温度および時間で強制エアオーブン中に吊るして保存した。保存後、重量変化を測定し、使用したフ

ィルムの重量を基準にして％で報告した。
コンゴーレッド試験：
厚さ０．７ｍｍの圧延シートから得た顆粒を用いて、１９７１年のＤＩＮ５３３８１－１に準拠してコンゴーレッド試験を行った。２００℃においてＨＣｌ放出の結果として起こる指示薬の色変化が目視可能になる時間を表４に列挙する。
【００８４】
【表４】
表4：　ＰＣＶ配合物の耐熱性

試験	強制エアオーブン 7日間/120℃	強制エアオーブン 14日間/140℃	強制エアオーブン 7日間/120℃	強制エアオーブン 14日間/140℃	コンゴーレッド
配合物タイプ	Ca/Zn	Ca/Zn	Pb	Pb	Pb
可塑剤	重量変化	重量変化	重量変化	重量変化	変化前の分単位の時間
1	-1.5 %	-7.7 %	-1.9 %	-6.1 %	152
2	-1.8 %	-6.3 %	-2.1 %	-7.5 %	180
3	-1.4 %	-6.3 %	-1.5 %	-5.5 %	213
4	-2.6 %	-6.0 %	-3.9 %	-13.2 %	139
TOTM	-2.4 %	-9.7 %	-2.3 %	-8.1 %	112

【００８５】
強制エアオーブン中における重量損失が最小であること、およびコンゴーレッド指示薬の変化前の時間が最長であることにより、耐熱性が高いことが示される。表４のデータから実証されるように、トリオクチルトリメリテート（ＴＯＴＭ）と比較して、平均して、本発明に係るエステル混合物の熱安定性は良好である。
【００８６】
〔移行〕
軟質ポリビニルクロリドから他のポリマー中への本発明に係るエステル混合物の移行を評価するために、上述のＣａ／Ｚｎ型ポリビニルクロリド配合物から円形試験試料（Φ５０ｍｍ）を作製し、両側にポリエチレンフィルム（アトフィナ・ラクテン（Ａｔｏｆｉｎａ　Ｌａｑｔｅｎｅ）（登録商標）ＬＤＯ０３０４）を接触させ、接触された試験試料を７０℃の乾燥キャビネット中に保存し、５ｋｇの錘で荷重を加え、試験試料の重量変化を１２日間にわたり監視した。表５は、三重測定から得られた重量変化の平均値をもとの試料重量を基準にして重量％として再現したものである。
【００８７】
【表５】
表5：　可塑剤の移行

使用したエステル混合物/可塑剤	1日間	2日間	5日間	12日間
1	-0.5 %	-0.8 %	-0.8 %	-1.0 %
2	-0.8 %	-1.0 %	-1.2 %	-1.5 %
TOTM	-1.2 %	-1.5 %	-2.1 %	-2.6 %

【００８８】
測定された重量損失が大きいほど、移行によりポリエチレンに移動したエステル混合物

／可塑剤の量は多い。表６のデータから実証されるように、トリオクチルトリメリテートと比較して本発明に係るエステル混合物１および２の耐移行性は際立って良好である。

【００８９】

〔抽出〕

液体媒体による軟質ポリビニルクロリドからの本発明に係るエステル混合物の抽出を評価するために、上述のＣａ／Ｚｎ型ポリビニルクロリド配合物から円形試験試料（Φ６０ｍｍ）を作製し、表６に指定された５０ｍｌの媒体で満たされたペトリ皿中に浸漬し、表６に指定された温度の乾燥キャビネット中に皿を１０日間保存した。その後、洗浄した試験試料の重量変化を測定した。もとのサンプル重量を基準にして重量％として表６に再現する。

【００９０】

【表６】

表６：　　可塑剤の抽出

使用したエステル混合物/可塑剤	ASTM油 23℃	ASTM油 60℃	IRM 902 23℃	IRM 902 60℃	IRM 903 23℃	IRM 903 60℃
1	-0.3 %	-10.5 %	-0.2 %	-8.8 %	-0.1 %	-9.8 %
2	-2.1 %	-14.5 %	-1.9 %	-13.7 %	-2.3 %	-12.4 %
TOTM	-6.7 %	-18.2 %	-4.0 %	-15.4 %	-8.3 %	-14.0 %

【００９１】

測定された重量損失が大きいほど、抽出により媒体中に移動した可塑剤の量は多い。表６のデータから実証されるように、トリオクチルトリメリテートと比較して本発明に係る可塑剤１および２の耐抽出性は際立って良好である。

フロントページの続き

(72)発明者　ヤン－ゲルト・ハンゼル
ドイツ・Ｄ－５１０６９・ケルン・ハイリゲンハウザー・シュトラーセ・１
(72)発明者　エーベルハルト・クッカート
ドイツ・Ｄ－５１３７５・レヴァークーゼン・クールマンヴェーク・３５
(72)発明者　ヨハネス・カウレン
ドイツ・Ｄ－５１５１９・オーデンタール・アム・シュタインベルク・５
(72)発明者　トーマス・ファックラム
ドイツ・Ｄ－５１３７５・レヴァークーゼン・マクス－リーバーマン－シュトラーセ・２０

Ｆターム(参考) 4H006 AA01 AA03 AB50
4J002 AB011 AC071 AC091 BB022 BB151 BB241 BB252 BD031 BD101 BF021
BG031 BG041 CF191 CH041 CL001 DA039 DE239 DJ039 DJ049 EA018
EC018 EH038 EH048 EH058 EH156 FD019 FD026 FD037 FD099 FD109
FD139 FD172 FD178

【外国語明細書】

Ester mixtures

The present invention relates to ester mixtures comprising a mixture of esterification products formed from polyether polyols, one or more aromatic monocarboxylic acids or aromatic monocarboxylic acid derivatives and one or more aliphatic monocarboxylic acids or aliphatic monocarboxylic acid derivatives, to a process for their preparation, and to their use as plasticizers for polymers.

Plasticizers are substances which are added to brittle and hard polymers, for example polyvinyl chloride (PVC), in order to impart to them properties desirable for processing and use, such as flexibility and tensility.

The important substance properties of plasticizers for the application are described, for example, in David F. Cadogan, Christopher J. Howick: "Plasticizers", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release, 6th ed., chap. 1 - 6, Wiley-VCH, Weinheim 2003 and L. Meier: "Plasticizers", in R. Gächter, H. Müller (Ed.): *Taschenbuch der Kunststoffadditive [Handbook of plastics additives]*, 3rd edition, p. 357-p. 382, Hanser Verlag, Munich 1990. In general, liquid plasticizers are used. They preferably have a viscosity of below 100 000 mPa·s, a dissolution temperature in polyvinyl chloride of below 170°C and an acid number of below 1 mg KOH/g.

For the use of a substance as a plasticizer, it is also important that it remains substantially permanently within the polymer plasticized with it. Many plasticizers tend to migrate into substances in contact with the plasticized polymer, for example other polymers. Lubricants or blowing agents and also soap solutions can leach out plasticizers. Plasticizers with insufficient compatibility with the polymer to be plasticized can be deposited on the surface after processing and form an undesired, greasy film. Finally, plasticizers, owing to their volatility, can evaporate out of a plasticized polymer formulation. This leads firstly to undesired embrittlement of the polymer formulation and secondly to the likewise undesired precipitation of the plasticizer on cold surfaces. All of these phenomena occur to a particular degree when an object produced from plasticized plastic is exposed to elevated temperatures for a prolonged period. One example of these so-called high-temperature applications is that of cable sheathing which is used in the engine compartment of an automobile.

Preference is thus given to using plasticizers having low volatility, good compatibility and low

migration tendency.

In addition to phosphoric esters and sulphonic esters, especially the alkyl esters of carboxylic acids have favourable substance properties for use as plasticizers. The technically relevant plasticizers and their use are known and are described, for example, in David F. Cadogan, Christopher J. Howick: "Plasticizers", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release, 6th ed., chap. 1 - 6, Wiley-VCH, Weinheim 2003 and L. Meier: "Plasticizers", in R. Gächter, H. Müller (Ed.): *Taschenbuch der Kunststoffadditive*, 3rd edition, p. 341 ff., Hanser, Munich 1990. The volatility of substances generally decreases with increasing molecular weight. Therefore, the esters used are usually not simple esters, but rather, owing to their higher molecular weights, preferably esters of polybasic carboxylic acids with monohydric alcohols, esters of monobasic carboxylic acids with polyhydric alcohols or esters of polybasic carboxylic acids with polyhydric alcohols. The latter group of esters comprises oligomeric or polymeric esters which, owing to their high viscosities, are more difficult to process than the former two groups of low molecular weight esters.

Esters of di- and tribasic carboxylic acids with monohydric alcohols are used the most frequently as plasticizers. Examples thereof are the phthalic esters, for example dioctyl phthalate (DOP), or trimellitic esters, for example trioctyl trimellitate (TOTM). Owing to their comparatively high volatility for high-temperature applications, diesters such as dioctyl phthalate are generally unsuitable. The corresponding triester of the tribasic trimellitic acid, trioctyl trimellitate, is established as a low-volatility plasticizer for high-temperature applications. However, trioctyl trimellitate is more difficult to process, less readily available and distinctly more expensive than dioctyl phthalate, and therefore cannot be used for many applications.

Some phthalic esters, for example dioctyl phthalate have in recent times come under suspicion of being harmful to health. Thus, according to the Dangerous Substances Directive 67/548/EEC, dioctyl phthalate has to be classified in the EU as possibly impairing fertility and possibly having developmental toxicity.

Esters of monobasic acids with dihydric alcohols can likewise be used advantageously as plasticizers. For example, US 2,956,978 B1 describes dibenzoates of various glycols as plasticizers. As US 6,184,278 B1 teaches, some of these dibenzoates, for example ethylene glycol dibenzoate, diethylene glycol dibenzoate or triethylene glycol dibenzoate, have the disadvantage that they are solid at 25°C.

US 2,585,448 B1, US 3,370,032 B1 and US 2003/0023112 A1 describe mixed esters which are prepared by reaction of diols with a mixture of aliphatic and aromatic carboxylic acids. However, the relatively high volatility of the diol esters excludes them from many applications.

DE 2 318 411 A1 proposes, as a plasticizer for hot-melt adhesive preparations, the substance trimethylolpropane tribenzoate. Since this substance is a solid, it is generally unsuitable as a plasticizer.

US 3,072,591 B1 describes esters of polymethylolalkanes, for example trimethylolpropane, which contain, in the same molecule, both carboxyl radicals of at least one aromatic carboxylic acid and carboxyl radicals of aliphatic carboxylic acids of at least 6 carbon atoms. These so-called mixed esters are described as plasticizers for vinyl chloride polymers. However, their preparation requires a complicated two-stage preparation process (US 3,072, 591 B1, column 5, lines 15 - 17).

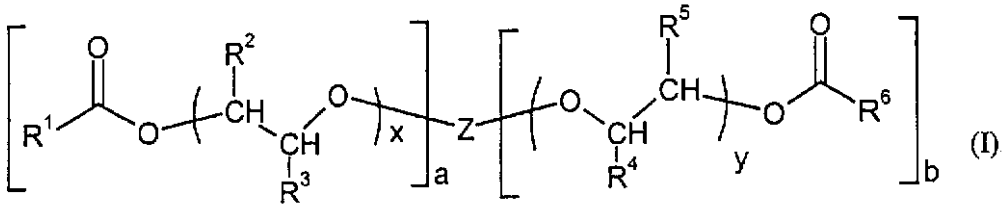
WO 02/053635 describes mixtures of esters of trimethylolpropane, benzoic acid and 2-ethylhexanoic acid which are used as plasticizers, preferably for polyvinyl chloride. However, the use of ethylhexanoic acid is, according to the information of W. J. Scott, M. D. Collins, H. Nau; Environmental Health Supplements, Volume 102, Number S11, 1994, toxicologically controversial and should be avoided.

JP 06-25474 A describes plasticizers which are prepared by esterifying alkylene oxide adducts of polyhydric alcohols having 3 to 6 hydroxyl groups with aliphatic carboxylic acids which contain 8 to 24 carbon atoms. The plasticizers described in JP 06-25474 A are preferably used as plasticizers for rubber items. However, these plasticizers have a high dissolution temperature which makes them unsuitable for some applications (polyvinyl chloride).

JP 2003-171523 A describes plasticizers which are obtained by esterification reaction of an alkylene oxide addition product, of a polyhydric alcohol and of an aromatic carboxylic acid. The plasticizers described in JP 2003-171523 A are used exclusively as plasticizers for acrylate resins. However, these plasticizers are characterized by a high viscosity.

It is therefore an object of the present invention to provide plasticizers for polymers which can be prepared easily and have favourable processing properties, are liquid at room temperature and also remain liquid in the course of prolonged storage, feature low volatility and high thermal stability, and comprise a minimum of toxicologically controversial substances.

This object is achieved by an ester mixture comprising at least two or more compounds of the general formula (I)



(I)

in which

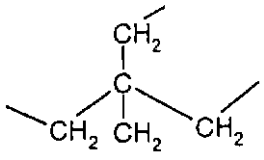
R^1	is a straight-chain or branched C_5- to C_{21}-alkyl radical,
R^2, R^3, R^4 and R^5	are each independently H or C_1- to C_4-alkyl radicals,
R^6	is a C_6- to C_{14}-aryl radical which is optionally substituted by one to three C_1- to C_4-alkyl radicals,
Z	is a 3- to 6-valent aliphatic hydrocarbon radical,
x and y	are each independently 0 to 6, where x + y has to be > 0,
a	is 0 to 6, where a has to be > 0,
b	is 0 to 6 and
	a is < or equals b and
	the sum of a + b equals the valency of the Z radical.

The R^1 derives preferably from aliphatic monocarboxylic acids such as hexanoic acid, heptanoic acid, octanoic acid, nonanoic acid, decanoic acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, arachic acid or behenic acid, especially from lauric acid.

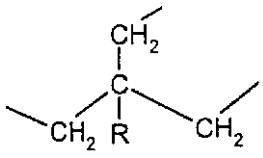
The indices a, b, x and y specified in the formula (I) are based on the composition of the esters present in the inventive ester mixtures. This means either that the plasticizer can comprise esters in which all molecules are described by the same indices or that the plasticizer comprises an ester mixture in which the indices reproduce the different composition of all molecules.

The R^6 radical derives preferably from aromatic monocarboxylic acids such as benzoic acid, o-toluic acid, m-toluic acid, p-toluic acid, 4-tert-butylbenzoic acid, 1-naphthoic acid or 2-naphthoic acid, in particular from benzoic acid.

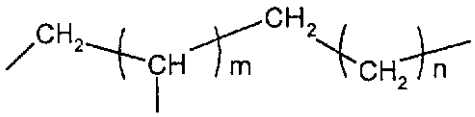
The Z radical preferably corresponds to one of the general formulae (II) to (VI)



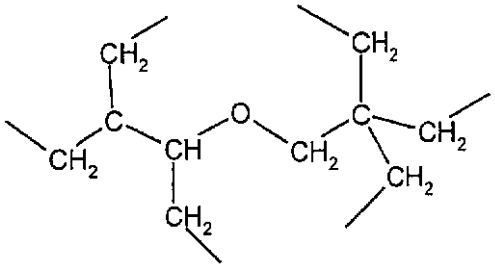
(II)



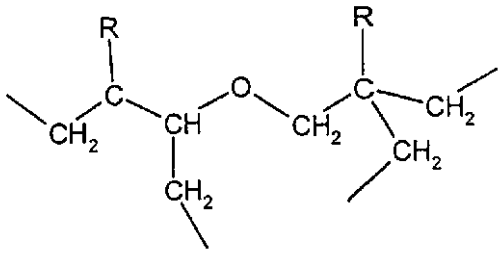
(III)



(IV)



(V)



(VI)

in which

R is H or a C_1- to C_4-alkyl chain,

m is 1 to 4 and

n is 0 to 3.

The Z radical preferably derives from low molecular weight aliphatic polyalcohols such as glycerol, diglycerol, 1,2,4-butanetriol, threitol, erythritol, trimethylolpropane, ditrimethylolpropane, trimethylolethane, pentaerythritol, dipentaerythritol, 1,2,6-hexanetriol, xylitol, mannitol, sorbitol or dulcitol, in particular from glycerol, trimethylolpropane or pentaerythritol. The Z radical particularly derives from trimethylolpropane.

The inventive esters typically have an acid number of less than or equal to 1 mg KOH/g. They preferably have an acid number of less than or equal to 0.5 mg KOH/g.

The invention also encompasses a process for preparing the, characterized in that

The invention also includes a process for preparing the ester mixture, characterized in that

a) one or more polyether polyols having in each case from 3 to 6 hydroxyl groups per molecule are esterified with

b) a mixture of

1) at least 50 mol% of one or more aromatic C_7- to C_{15}-monocarboxylic acids or aromatic C_7- to C_{15}-monocarboxylic acid derivatives and

2) at most 50 mol% of one or more aliphatic C_6- to C_{22}monocarboxylic acids or aliphatic C_6- to C_{22}-monocarboxylic acid derivatives

where the mixtures 1) and 2) in total have to add up to 100%

c) optionally at elevated temperature,

d) optionally in the presence of catalysts and

e) optionally with removal of the water of reaction,

it also being possible for the polyether polyols to be esterified in several steps with in each case only a portion of the total carboxylic acids to be used.

The molecular weight of the polyether polyols is typically between about 100 g/mol and about 2000 g/mol.

The polyether polyols are obtained preferably by ring-opening polymerization or copolymerization of one or more

- cyclic aliphatic ethers such as ethylene oxide, propylene oxide, ethyloxirane, oxetan or tetrahydrofuran, especially ethylene oxide and/or propylene oxide and

low molecular weight aliphatic polyalcohols having 3 to 6 hydroxyl groups in the molecule, such as glycerol, diglycerol, 1,-2-,4-butanetriol, threitol, erythritol, trimethylolpropane, ditrimethylolpropane, trimethylolethane, pentaerythritol, dipentaerythritol, 1,2,6-hexanetriol, xylitol, mannitol, sorbitol and/or dulcitol, especially glycerol, trimethylolpropane and/or pentaerythritol.

The esterification reactions can be accelerated with the aid of customary catalysts, for example titanium(IV) isopropoxide, titanium(IV) butoxide, tin(II) 2-ethylhexanoate, and/or of entraining agents, for example toluene or xylene. However, the inventive ester mixtures can also be prepared by the reaction of the above-described polyether polyols with derivatives of the carboxylic acids used, for example carboxylic esters, carboxylic anhydrides or carbonyl halides. These and further methods are known to those skilled in the art and are described, for example, in W. Riemenschneider: "Esters, Organic", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release, 6th edition, ch. 5, Wiley-VCH, Weinheim 2003. In addition to the actual

synthesis of the esters, their preparation can also include one or more workup steps, for example washing with water or aqueous solutions, bleaching, distillation, drying, filtration and the like.

The molar amount of all carboxylic acids used may be less than, equal to, or greater than the molar amount of the hydroxyl groups present in the polyether polyol used. The molar amount of all carboxylic acids used is preferably 80 - 150 mol% based on the molar amount of the hydroxyl groups present in the polyether polyol used. The molar amount of all carboxylic acids used is more preferably 90 - 120 mol% based on the molar amount of the hydroxyl groups present in the polyether polyol used.

After the end of the reaction, a residue of unconverted carboxylic acids may remain in the reaction mixture. This is to be expected in particular when more carboxylic acids are used than correspond to 100 mol% of the total of the hydroxyl groups present in the polyether polyol used. In the inventive preparation process, a residue of unconverted carboxylic acids is removed from the reaction mixture by one or more of the above-listed workup steps.

The aromatic C_7- to C_{15}-monocarboxylic acids or aromatic C_7- to C_{15}-monocarboxylic acid derivatives may preferably be unsubstituted or C_1- to C_4- alkyl-substituted.

The aliphatic C_6- to C_{15}-monocarboxyic acids or aliphatic C_6- to C_{22}-monocarboxylic acid derivatives may preferably be straight-chain or branched, saturated or olefinically unsaturated.

The cyclic aliphatic ethers used are preferably ethylene oxide and/or propylene oxide.

The polyether polyols used are preferably those which can be prepared from glycerol, trimethylolpropane or pentaerythritol. Very particular preference is given to using polyether polyols formed from trimethylolpropane which have a hydroxyl number between 100 and 1700 mg KOH/g.

By their nature, the polyether polyols are mixtures in which, in addition to polyethers of different chain length, the low molecular weight aliphatic polyalcohols used in the preparation reaction may also be present in portions. The molecular weights of the polyether polyols are average values. The polyether polyols used and their preparation are known and are described, for example, in G. Oertel: "Polyurethane", in G. W. Becker, D. Braun (Ed.): Kunststoff-Handbuch [Plastics Handbook], 3rd Edition, Vol. 7, Carl Hanser-Verlag, Munich, 1992.

The aromatic C_7- to C_{15}-monocarboxylic acids or aromatic C_7- to C_{15}-monocarboxylic acid derivatives used are preferably benzoic acid, o-toluic acid, m-toluic acid, p-toluic acid, 4-tert-butylbenzoic acid, 1-naphthoic acid and/or 2-naphthoic acid, or derivatives of these acids or mixtures thereof. Preference is given to using benzoic acid.

The aliphatic C_6- to C_{22}-monocarboxylic acids or aliphatic C_6- to C_{22}-monocarboxylic acid derivatives used are preferably hexanoic acid, heptanoic acid, octanoic acid, nonanoic acid, decaenoic acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, arachic acid and/or behenic acid, or derivatives of these acids or mixtures thereof. Preference is given to using lauric acid and/or palmitic acid.

Very particular preference is given to using

- polyether polyols which can be prepared from trimethylolpropane and propylene oxide;
- benzoic acid as the aromatic C_7- to C_{15}-monocarboxylic acid; and
- lauric acid as the aliphatic C_6- to C_{22}-monocarboxylic acid.

Irrespective of the preparation method of the inventive esters, these may either be individual esters or mixtures of a plurality of esters. The inventive esters are mixtures especially when the polyether polyols used for their preparation are, as described, themselves mixtures of a plurality of components and/or when they have been prepared by using more than one carboxylic acid or more than one carboxylic acid derivative. In the case of ester mixtures, the acyl radicals of the carboxyl component or carboxyl components are distributed between the available hydroxyl functions of the alcohol component. This distribution may, for example, be random. As a consequence of the distribution of the acyl radicals, the ester mixture may contain individual ester molecules in which only the acyl radical of one of the carboxylic acids used is present, and also ester molecules in which two to six different acyl radicals are present.

The invention also encompasses the use of the ester mixtures as plasticizers for polymers such as polyvinyl chloride, vinyl chloride-based copolymers, polyvinylidene chloride, polyvinyl acetals, polyacrylates, polyamides, polylactides, cellulose and its derivatives, rubber polymers such as acrylonitrile-butadiene rubber, hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber, chloroprene rubber, chlorinated polyethylene, chlorosulphonyl polyethylene, ethylene-propylene rubber, acrylate rubber and/or epichlorohydrin rubber. Preference is given to polyvinyl chloride.

In this case, the polyvinyl chloride is prepared preferably by homopolymerization from vinyl chloride by methods known to those skilled in the art, such as suspension, emulsion or bulk polymerization. The inventive ester mixtures are used in mixtures with 20 to 99% polyvinyl chloride, preferably 45 to 95% polyvinyl chloride, more preferably 50 to 90% polyvinyl chloride. These mixtures are known as soft polyvinyl chloride and may, in addition to the inventive ester mixtures and polyvinyl chloride, also comprise other suitable additives. For example, stabilizers, lubricants, fillers, pigments, flame retardants, light stabilizers, blowing agents, polymeric

processing assistants, impact modifiers, optical brighteners, antistats and/or biostabilizers may be present. All content data are percentages by weight.

The present invention also relates to polymers which comprise the inventive mixtures.

The polymers also preferably comprise additives such as stabilizers, lubricants, fillers, pigments, flame retardants, light stabilizers, blowing agents, polymeric processing assistants, impact modifiers, optical brighteners, antistats and/or biostabilizers, and also mixtures thereof.

Some suitable additives will be described in detail below. However, the examples adduced do not constitute any restriction of the inventive mixtures, but rather serve merely for illustration. All content data are % by weight.

Stabilizers neutralize the hydrochloric acid released during and/or after the processing of the polyvinyl chloride. Useful stabilizers are all customary polyvinyl chloride stabilizers in solid and liquid form, for example customary Ca/Zn, Ba/Zn, Pb or Sn stabilizers, and also acid-binding sheet silicates such as hydrotalcite. The inventive ester mixtures may be used in mixtures with a content of stabilizers of 0.05 to 7%, preferably 0.1 to 5%, more preferably 0.2 to 4% and in particular 0.5 to 3%.

Lubricants should be effective between the polyvinyl chloride particles and counteract frictional forces in the course of mixing, plasticizing and reshaping. The lubricants present in the inventive mixtures may be all lubricants which are customary for the processing of polymers. For example, useful lubricants are hydrocarbons such as oils, paraffins and PE waxes, fatty alcohols having 6 to 20 carbon atoms, ketones, carboxylic acids such as fatty acids and montanic acids, oxidized PE wax, metal salts of carboxylic acids, carboxamides and carboxylic esters, for example with the alcohols ethanol, fatty alcohols, glycerol, ethanediol, pentaerythritol and long-chain carboxylic acids as the acid component. The inventive ester mixtures may be used in mixtures having a content of lubricants of 0.01 to 10%, preferably 0.05 to 5%, more preferably 0.1 to 3% and in particular 0.2 to 2%.

Fillers influence in particular the compressive strength, tensile strength and flexural strength, and also the hardness and heat distortion resistance, of plasticized polyvinyl chloride or PVB in a positive way. In the context of the invention, the mixtures may also comprise fillers, for example carbon black and other inorganic fillers, such as natural calcium carbonates, for example chalk, limestone and marble, synthetic calcium carbonates, dolomite, silicates, silica, sand, diatomaceous earth, aluminium silicates, such as kaolin, mica and feldspar. The fillers used are preferably calcium carbonates, chalk, dolomite, kaolin, silicates, talc or carbon black. The inventive ester

mixtures may be used in mixtures having a content of fillers of 0.01 to 80%, preferably 0.1 to 60%, more preferably 0.5 to 50% and in particular 1 to 40%.

The mixtures formulated with the inventive ester mixtures may also comprise pigments in order to adjust the resulting product to different possible uses. In the context of the present invention, both inorganic pigments and organic pigments may be used. The inorganic pigments used may, for example, be cadmium pigments such as CdS, cobalt pigments such as CoO/Al_2O_3, and chromium pigments, for example Cr_2O_3. The organic pigments used may, for example, be monoazo pigments, condensed azo pigments, azomethine pigments, anthraquinone pigments, quinacridones, phthalocyanine pigments, dioxazine pigments and aniline pigments. The inventive ester mixtures may be used in mixtures having a content of pigments of 0.01 to 10%, preferably 0.05 to 5%, more preferably 0.1 to 3% and in particular 0.5 to 2%.

In order to reduce the flammability and the evolution of smoke in the course of burning, the inventive mixtures may also comprise flame retardants. The flame retardants used may, for example, be antimony trioxide, phosphate esters, chloroparaffin, aluminium hydroxide, boron compounds, molybdenum trioxide, ferrocene, calcium carbonate or magnesium carbonate. The inventive ester mixtures may be used in mixtures having a content of flame retardant of 0.01 to 10%, preferably 0.1 to 8%, more preferably 0.2 to 5% and in particular 0.5 to 3%.

In order to protect articles which have been produced from a mixture comprising the inventive ester mixtures from damage in the surface region by the influence of light, the mixtures may also comprise light stabilizers. In the context of the present invention, it is possible, for example, to use hydroxybenzophenones or hydroxyphenylbenzotriazoles. The inventive ester mixtures may be used in mixtures having a content of light stabilizers of 0.01 to 7%, preferably 0.1 to 5%, more preferably 0.2 to 4% and in particular 0.5 to 3%.

The polymers may optionally comprise additional plasticizers from the group of monoalkyl esters of benzoic acid, benzoic diesters of mono-, di-, tri- or polyalkylene glycols, dialkyl esters of aliphatic diacids, dialkyl esters of aromatic diacids, trialkyl esters of aromatic triacids, phenyl esters of alkanesulphonic acids, alkyl or aryl esters of phosphoric acid, polyesters of dicarboxylic acids, and also mixtures thereof.

Examples of further plasticizers are

- the monoalkyl esters of benzoic acid, for example isononyl benzoate,

- the benzoic diesters of mono-, di-, tri- or polyalkylene glycols, for example propylene glycol dibenzoate, diethylene glycol dibenzoate, dipropylene glycol dibenzoate, triethylene glycol dibenzoate or polyethylene glycol dibenzoate,
- the dialkyl esters of aliphatic diacids, for example di(2-ethylhexyl) adipate, diisononyl adipate, di(2-ethylhexyl) sebacate, di(2-ethylhexyl) azelate, diisononyl cyclohexane 1,2-dicarboxylate,
- the dialkyl esters of aromatic diacids, for example di(2-ethylhexyl) phthalate, diisononyl phthalate, diisodecyl phthalate, benzyl butyl phthalate, benzyl isooctyl phthalate, benzyl isononyl phthalate,
- the trialkyl esters of aromatic triacids, for example tri-(2-ethylhexyl) trimellitate,
- the phenyl esters of alkanesulphonic acids, for example the product Mesamoll® from Lanxess Deutschland GmbH,
- the alkyl or aryl esters of phosphoric acid, for example tri(2-ethylhexyl) phosphate, diphenyl 2-ethylhexyl phosphate, diphenyl cresyl phosphate or tricresyl phosphate,
- polyesters which from dicarboxylic acids such as adipic acid or phthalic acid, and diols such as 1,2-propanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol or 1,6-hexanediol.

In the context of the invention, the inventive ester mixtures may also be used in mixtures which comprise further polymers selected from the group consisting of homo- and copolymers based on ethylene, propylene, butadiene, vinyl acetate, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, acrylates and methacrylates having alcohol components of branched or unbranched C_1- to C_{10}-alcohols, styrene or acrylonitrile. Examples include polyacrylates having identical or different alcohol radicals from the group of the C_4- to C_8-alcohols, particularly of butanol, hexanol, octanol and 2-ethylhexanol, polymethyl methacrylate, methyl methacrylate-butyl acrylate copolymers, methyl methacrylate-butyl methacrylate copolymers, ethylene-vinyl acetate copolymers, chlorinated polyethylene, nitrile rubber, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers, ethylene-propylene copolymers, ethylene-propylene-diene copolymers, styrene-acrylonitrile copolymers, acrylonitrile-butadiene rubber, styrene-butadiene elastomers and methyl methacrylate-styrene-butadiene copolymers.

The mixtures prepared with the inventive ester mixtures are, for example, useful for the production of casings for electrical equipment, for example kitchen equipment and computer casings, pipelines, appliances, cables, wire sheathing, window profiles, in interior design, in vehicle and

furniture construction, in floorcoverings, medical articles, food packaging, gaskets, films, composite films, films for composite safety glass, in particular for the vehicles sector and the architecture sector, phonographic disks, synthetic leather, toys, packaging containers, adhesive tape films, clothing, coatings, as fibres for fabrics.

The inventive ester mixtures have good processability and low volatility. Soft polyvinyl chloride articles produced with the inventive ester mixtures feature in particular very good thermostability and are characterized by a low weight loss in the course of thermal ageing in a forced-air oven, and a high HCl stability in the Congo Red test.

The invention will be illustrated in detail with reference to the examples which follow, without any intention that this should bring about a restriction of the invention.

Examples

The parts specified are by weight.

Experimental method

487.5 parts of a polyether polyol formed from trimethylolpropane and propylene oxide with the hydroxyl number 886 mg KOH/g, 631.4 parts of benzoic acid as the aromatic monocarboxylic acid, 500.8 parts of lauric acid as the aliphatic monocarboxylic acid and 188 parts of xylene as the entraining agent were melted under a gentle nitrogen stream in a four-necked flask with stirrer, contact thermometer, water separator, reflux condenser and hotplate with regulator. 2.3 parts of titanium tetra(isopropoxide) were added as the catalyst and the mixture was boiled at 200°C with stirring for 20 h and then at 220°C for 2 h. After this time, 132 parts of water had separated out. The volatile constituents were drawn off at 220°C and 3 mbar within 2 h. After cooling to 120°C, the reaction product was admixed with approx. 30 parts of glass powder and, after stirring for 30 minutes, filtered with suction through a sintered glass suction filter. The liquid was isolated and the acid number determined.

Examples 1 to 4 and noninventive Comparative Examples C1 to C5

The inventive compounds 1 to 4 and the noninventive compounds C1 to C5 were prepared by the above method using the starting materials listed in Table 1.

Physical properties of the ester mixtures

The physical data important for ester mixtures (see Table 1) were determined by the following methods:

Viscosity: to DIN 53015 (2001) by means of Höppler falling-ball viscometer

Pour point: to DIN ISO 3016 (1982)

Acid number: to DIN EN ISO 2114 (June 2002)

Table 1: **Inventive Examples 1 to 4 and noninventive Examples C1 to C5**

Example	Alcohol (parts)	Acid(s) (parts)	Molar ratio[2)]	Acid number mg KOH/g	Hydroxyl number mg KOH/g	Viscosity mPa·s (23°C)	Pour point °C	Dissolution temperature °C
1	Polyether A[1)] (390.0)	Benzoic acid (610.6), Lauric acid (200.0)	2.5 / 0.5 / 1	0.3	6.7	2010	- 10	140
2	Polyether A[1)] (487.5)	Benzoic acid (631.4), Lauric acid (500.0)	2 / 1 / 1	1.0	2.9	500	- 26	150
3	Polyether B[1)] (390.0)	Benzoic acid (366.4), Lauric acid (600.9)	1.5 / 1.5 / 1	0.3	5.6	221	- 27	163
4	Polyether B[2)] (405.0)	Benzoic acid (557.8), Lauric acid (304.5)	3 / 1 / 1	0.6	0.0	742	- 13	153
C1	TMP (134.2)	Lauric acid (620.7)	0 / 3 / 1	1.3	0.0	63	12	>200
C2 DE 2 318 411	TMP (134.2)	Benzoic acid (378.6)	3 / 0 / 1	0.5	3.2	Solid	Solid	Not tested
C3	TMP (268.4)	Benzoic acid (495.8), Lauric acid (406.0)	2 / 1 / 1	1.6	0.0	565[5)]	- 26[5)]	147
C4	Polyether C[3)] (301.5)	Lauric acid (400.6)	0 / 1 / 1	1.4	4.4	89	- 12	>200
C5	V 250[1)] (390.9)	Benzoic acid (244.2). Lauric acid (800.0)	1 / 2 / 1	0.6	5.5	131	- 22	185

[1)] Polyether A: product of trimethylolpropane and propylene oxide, hydroxyl number 886 mg KOH/g, 3 hydroxyl groups per molecule
[2)] Polyether B: product of pentaerythritol and ethylene oxide, hydroxyl number 837 mg KOH/g, 4 hydroxyl groups per molecule
[3)] Polyether C: product of trimethylolpropane and ethylene oxide, hydroxyl number 362 mg KOH/g, 3 hydroxyl groups per molecule
[4)] mole of benzoic acid/mole of fatty acid/mole of alcohol
[5)] after storage at room temperature for three weeks, a large amount of a crystalline precipitate forms

= noninventive

For the handling and processing of ester mixtures as plasticizers, their viscosity and pour point are important characteristic parameters.

Commercial plasticizers are liquids having viscosities between about 10 mPas and more than 10 000 mPas (see, for example, L. Meier: "Weichmacher", in R. Gächter, H. Müller (Ed.): *Taschenbuch der Kunststoffadditive*, 3rd edition, p. 383 - p. 425, Hanser Verlag, Munich 1990). The examples cited lie within this preferred viscosity range.

The pour point indicates the lowest temperature at which a liquid is still free-flowing. The pour points of the examples cited are so low that the substances retain unrestricted free flow at customary room temperatures of above 15°C.

Crystallization tendency

The processors of soft polyvinyl chloride are equipped for the use of liquid plasticizers. Full or partial crystallization of an originally liquid plasticizer, for example during storage, is undesired, since the redissolution or melting and homogenization constitute additional working steps.

The substance C2 has been proposed in DE 2 318 411 A1 as a plasticizer for hot-melt adhesive preparations. Since C2 is a solid, it is unsuitable for the usual processing to give soft polyvinyl chlorides.

US 3,072,591 B1 describes plasticizers for polyvinyl chloride, based on esters of polymethylolalkanes, for example trimethylolpropane, which contain, in the same molecule, both carboxyl radicals of at least one aromatic carboxylic acid and carboxyl radicals of aliphatic carboxylic acids of at least 6 carbon atoms. However, a complicated two-stage preparation process is needed to prepare these so-called mixed esters (US 3,072,591 B1, column 5, lines 15 - 17). In order to avoid this undesired complexity, the one-stage process employed in the other examples was used in example C3 to prepare such esters. However, as was found, a large amount of a crystalline precipitate forms in C3 after storage at room temperature for three weeks. The crystallization on storage at 4°C begins as early as after four days. C3 thus has insufficient storage stability and is therefore unsuitable as a plasticizer.

Surprisingly, and unforeseeably from the prior art, the inventive ester mixtures are notable in that they are liquids at room temperature and do not exhibit any tendency toward crystallization. As the comparison of Example 2 with Comparative Example 3 shows, the inventive esters or ester mixtures based on polyether polyols, in contrast to the noninventive esters or ester mixtures based on polyols, are characterized by a distinctly lower crystallization tendency with identical

composition of the acid components. Even after storage at 4°C for over 21 days, the ester mixture 2 remains clear and fluid.

Dissolution temperature

The dissolution temperature in polyvinyl chloride is an important characteristic parameter for describing the gelling capacity of a plasticizer. Plasticizers having a dissolution temperature of above 170°C are not economically viable since their processing demands too much energy. In addition, a dissolution temperature of above 170°C indicates inadequate compatibility between plasticizer and polyvinyl chloride.

The inventive ester mixtures 1 to 4 have good gelling capacity. The Comparative Examples C1, C4 and C5, whose acid component consists only or predominantly of lauric acid, have dissolution temperatures of above 170°C and are unsuitable as plasticizers.

Volatility and thermogravimetry

The volatilities of the inventive ester mixtures 1 to 4 and of the commercial plasticizers dioctyl phthalate ("Vestinol AH" from Oxeno Olefinchemie GmbH, abbreviaton: DOP) and trioctyl trimellitate ("Eastman TOTM" from Eastman Chemical Company, abbreviation: TOTM) were determined by determining the weight loss in the course of heating of the plasticizer under the conditions specified in Table 2 with the aid of a Brabender H-A-G, E' moisture tester.

In addition, the abovementioned substances were analyzed by means of thermogravimetry to characterize their volatility. To this end, two different temperature programmes were employed:

1) The samples were kept at 150°C isothermally for 65 minutes and the remaining amount of ester mixture/plasticizer was weighed. Table 2 reports the residue amount as a percentage of the starting value.

2) The samples were heated at a heating rate of 10°C/min from 25°C to 400°C. Determined and reported in Table 2 were the particular residue amount (in % of the starting material) which was still present at 245.7°C, and also the temperature at which 50% of the ester mixture/plasticizer had disappeared.

In both of the abovementioned methods, a nitrogen stream of 50 ml/min was passed over the samples. A Mettler Toledo TGA/SDTA 851 e instrument was used.

Table 2: **Volatility and thermogravimetry**

Example (HAJG)	Weight loss in an oven after 6 h at 130°C	Residue after 65 min at 150°C isothermal	Residue at 245.7°C and heating rate 10°C/min	Temperature in °C at 50% loss and heating rate 10°C/min
1	0.2 %	99.9 %	99.4 %	356.0
2	0.3 %	99.7 %	99.0 %	361.0
3	0.2 %	99.7 %	99.3 %	364.1
4	0.8 %	99.6 %	99.1 %	378.1
DOP	1.7 %	91.1 %	86.7 %	278.1
TOTM	0.2 %	99.6 %	98.9 %	338.0

The ester mixtrues 1 to 4 feature a lower volatility than the standard plasticizer dioctyl phthalate. The thermogravimetry data reveal that the volatility of the inventive ester mixtures is lower than that of the speciality plasticizer trioctyl trimellitate which is recommended for high-temperature applications owing to its low volatility.

Polyvinyl chloride compounds

For further testing, the ester mixtures 1 to 4 and the additives listed in Table 3 were used to produce the soft polyvinyl chloride compounds of the Ca/Zn type (with calcium-zinc stabilizer) and Pb type (with lead stabilizer).

Table 3: **Composition of the polyvinyl chloride compounds**

Constituent	Parts in Ca/Zn type compounds	Parts in Pb type compounds
Polyvinyl chloride (Vinnolit ®H70 DF)	100	100
Plasticizer	70	70
Stabilizer (Crompton Mark® EZ 735)[1)]	12	0
Stabilizer (Interstab ®LGH 6017) [2]	0	8
Calcium stearate	1	1
Chalk (Omya ®BSH) [3]	30	30
Antioxidant (Ciba® Irganox ®1010) [4]	0.2	0.2

1 Crompton Mark® EZ 735 is a Ca/Zn stabilizer.

2 Interstab® LGH 6017 is a lead stabilizer from Akros Chemicals. According to the safety data sheet, it contains approx. 2% lead stearate (CAS No. 1072-35-1), approx. 6% dibasic lead stearate (CAS No. 12578-12-0) and approx. 83% dibasic lead phthalate (CAS No. 57142-78-6).

3 Omya® BSH is a chalk from the Champagne region. The product is coated.

[4] Ciba® Irganox® 1010 from SpecialChem S.A. is a phenolic antioxidant having the formula pentaerythtrityl tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxycinnamate) (CAS No. 6683-19-8).

The components mentioned were first mixed at room temperature and subsequently rolled under the following conditions:

Roller:	Servitec Polimix 110 L
Temperature:	160°C
Time:	10 min
Roller speed of front roll:	20 (rpm)
Roller speed of back roll:	24 (rpm)
Thickness of the rolled sheet:	0.7 mm

The cooled rolled sheet was then pressed under the following conditions to give films:

Press type:	Schwabenthan Polystat 200T
Temperature:	170°C
Time:	10 min
Pressure:	400 bar
Film thickness:	0.3 - 1 mm

Thermal resistance of the polyvinyl chloride compounds

The thermal resistance of the films was determined by the following test methods:

Storage in a forced-air oven:

Films of size 30 × 30 mm with a thickness of 1 mm were stored hanging in a forced-air oven at the temperatures and times specified in Table 4. After the storage, the changes in weight were determined and reported in % based on the weight of the film used.

Congo Red test:

The Congo Red test was carried out to DIN 53381-1 of 1971 using granule obtained from rolled sheets of thickness 0.7 mm. The time after which the colour change of the indicator is visible, occurring as a result of HCl release at 200°C, is listed in Table 4.

Table 4: Thermal resistance of the PCV compounds

Test	Forced-air oven 7 d/120°C	Forced-air oven 14 d/140°C	Forced-air oven 7 d/120°C	Forced-air oven 14 d/140°C	Congo Red
Compd. type	Ca/Zn	Ca/Zn	Pb	Pb	Pb
Plasticizer	Change in weight	Change in weight	Change in weight	Change in weight	Min. before change
1	-1.5 %	-7.7 %	-1.9 %	-6.1 %	152
2	-1.8 %	-6.3 %	-2.1 %	-7.5 %	180
3	-1.4 %	-6.3 %	-1.5 %	-5.5 %	213
4	-2.6 %	-6.0 %	-3.9 %	-13.2 %	139
TOTM	-2.4 %	-9.7 %	-2.3 %	-8.1 %	112

A high thermal resistance is expressed in a minimum weight loss in the forced-air oven and in a maximum time before change of the Congo Red indicator. The data in Table 4 demonstrate the better thermal stability on average of the inventive ester mixtures in comparison to trioctyl trimellitate (TOTM).

Migration

In order to assess the migration of the inventive ester mixtures from soft polyvinyl chlorides into another polymer, circular test specimens (∅ 50 mm) were produced from the above-described Ca/Zn type polyvinyl chloride compound and contacted on both sides with polyethylene film (Atofina Laqtene® LDO 0304), and the contacted test specimens were stored in a drying cabinet at 70°C, weighted down with a 5 kg weight, and a change in weight of the test specimens was monitored over a period of 12 days. Table 5 reproduces the mean values of the changes in weight from a triple determination as % by weight based on the original specimen weights.

Table 5: Plasticizer migration

Ester mixture/ plasticizer used	1 day	2 days	5 days	12 days
1	-0.5 %	-0.8 %	-0.8 %	-1.0 %
2	-0.8 %	-1.0 %	-1.2 %	-1.5 %
TOTM	-1.2 %	-1.5 %	-2.1 %	-2.6 %

The greater the weight loss measured, the greater the amount of ester mixture/plasticizer which has been transferred into the polyethylene by migration. The data in Table 6 demonstrate the distinctly better migration resistance of the inventive ester mixtures 1 and 2 in comparison to trioctyl trimellitate.

Extraction

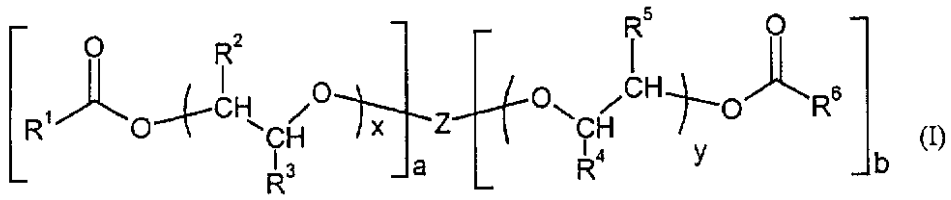
In order to assess the extraction of the inventive ester mixtures from soft polyvinyl chloride by liquid media, circular test specimens (∅ 60 mm) were produced from the above-described Ca/Zn type polyvinyl chloride compound and immersed into a Petri dish filled with 50 ml of the media specified in Table 6, and the dishes were stored in a drying cabinet at the temperature specified in Table 6 for 10 days. Afterwards, the change in weight of the cleaned test specimens was determined and is reproduced in Table 6 as a % by weight based on the original sample weights.

Table 6: Plasticizer extraction

Ester mixture/ plasticizer used	ASTM oil 23°C	ASTM oil 60°C	IRM 902 23°C	IRM 902 60°C	IRM 903 23°C	IRM 903 60°C
1	-0.3 %	-10.5 %	-0.2 %	-8.8 %	-0.1 %	-9.8 %
2	-2.1 %	-14.5 %	-1.9 %	-13.7 %	-2.3 %	-12.4 %
TOTM	-6.7 %	-18.2 %	-4.0 %	-15.4 %	-8.3 %	-14.0 %

The larger the measured weight loss, the greater the amount of plasticizer which has been transferred into the medium by extraction. The data in Table 6 demonstrate the distinctly better extraction resistance of the inventive plasticizers 1 and 2 in comparison to trioctyl trimellitate.

1. Ester mixture comprising at least two or more compounds of the general formula (I)



(I)

in which

R^1	is a straight-chain or branched C_5- to C_{21}-alkyl radical,
R^2, R^3, R^4 and R^5	are each independently H or C_1- to C_4-alkyl radicals,
R^6	is a C_6- to C_{14}-aryl radical which is optionally substituted by one to three C_1- to C_4-alkyl radicals,
Z	is a 3- to 6-valent aliphatic hydrocarbon radical,
x and y	are each independently 0 to 6, where x + y has to be > 0,
a	is 0 to 6, where a has to be > 0,
b	is 0 to 6 and

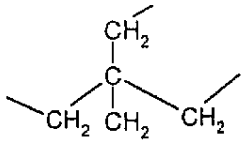
a is < or equals b and

the sum of a + b equals the valency of the Z radical.

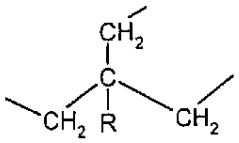
2. Ester mixture according to Claim 1, characterized in that the R^1 radical derives from aliphatic monocarboxylic acids.

3. Ester mixture according to Claim 1, characterized in that the R^6 radical derives from aromatic monocarboxylic acids.

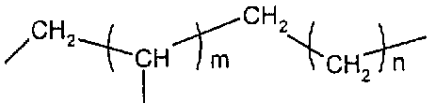
4. Ester mixture according to one or more of Claims 1 to 3, characterized in that the Z radical corresponds to one of the general formulae (II) to (VI)



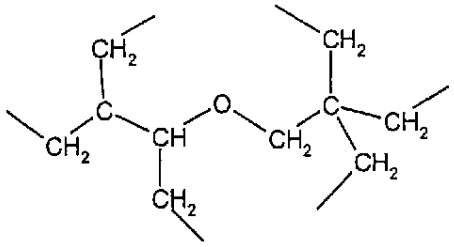
(II)



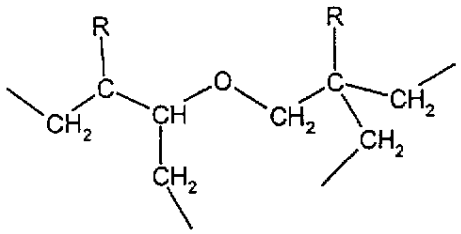
(III)



(IV)



(V)



(VI)

in which

R is H or a C_1- to C_4-alkyl chain,

m is 1 to 4 and

n is 0 to 3.

5. Ester mixture according to Claims 1 and 4, characterized in that the Z radical derives from low molecular weight aliphatic polyalcohols.

6. Process for preparing the ester mixture according to one or more of Claims 1 to 5, characterized in that

a) one or more polyether polyols having in each case from 3 to 6 hydroxyl groups per molecule are esterified with

b) a mixture of

1) at least 50 mol% of one or more aromatic C_7- to C_{15}-monocarboxylic acids or aromatic C_7- to C_{15}-monocarboxylic acid derivatives and

2) at most 50 mol% of one or more aliphatic C_6- to C_{22}-monocarboxylic acids or aliphatic C_6- to C_{22}-monocarboxylic acid derivatives

where the mixtures 1) and 2) in total have to add up to 100%

c) optionally at elevated temperature,

d) optionally in the presence of catalysts and

e) optionally with removal of the water of reaction,

it also being possible for the polyether polyols to be esterified in several steps with in each case only a portion of the total carboxylic acids to be used.

7. The process according to Claim 6, characterized in that the polyether polyols are obtained by ring-opening polymerization or copolymerization of one or more

- cyclic aliphatic ethers and
- low molecular weight aliphatic polyalcohols having 3 to 6 hydroxyl groups in the molecule.

8. Process according to Claim 6, characterized in that

- the aromatic C_7- to C_{15}-monocarboxylic acids or aromatic C_7- to C_{15}-monocarboxylic acid derivatives may be unsubstituted or C_1- to C_4-alkyl-substituted and/or
- the aliphatic C_6- to C_{22}-monocarboxylic acids or aliphatic C_6- to C_{22}-monocarboxylic acid derivatives may be straight-chain or branched, saturated or olefinically unsaturated.

9. Process according to Claims 6 and 8, characterized in that the aromatic C_7- to C_{15}-monocarboxylic acids or aromatic C_7- to C_{15}-monocarboxylic acid derivatives are benzoic acid, o-toluic acid, m-toluic acid, p-toluic acid, 4-tert-butylbenzoic acid, 1-naphthoic acid and/or 2-naphthoic acid, or derivatives of these acids or mixtures thereof.

10. Process according to Claim 6, characterized in that the aliphatic C_6- to C_{22}-monocarboxylic acids or aliphatic C_6- to C_{22}-monocarboxylic acid derivatives are hexanoic acid, heptanoic acid, octanoic acid, nonanoic acid, decanoic acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, arachic acid and/or behenic acid or derivatives of these acids or mixtures thereof.

11. Process for preparing the ester mixture according to Claims 6 to 10, characterized in that

- polyether polyols prepared from trimethylolpropane and propylene oxide are used;

- benzoic acid is used as the aromatic C_7- to C_{15}-monocarboxylic acid; and
- lauric acid is used as the aliphatic C_6- to C_{22}-monocarboxylic acid.

12. Use of the ester mixtures according to Claims 1 to 5 and the ester mixtures prepared according to Claims 6 to 12 as plasticizers for polymers.

13. Use of the ester mixtures as plasticizers for polymers according to Claim 12, characterized in that the polymers comprise, as additives, stabilizers, lubricants, fillers, pigments, flame retardants, light stabilizers, blowing agents, polymeric processing assistants, impact modifiers, optical brighteners, antistats and/or biostabilizers, and also mixtures thereof.

14. Use of the ester mixtures as plasticizers for polymers according to Claim 12, characterized in that the polymers comprise additional plasticizers from the series consisting of monoalkyl esters of benzoic acid, benzoic diesters of mono-, di-, tri- or polyalkylene glycols, dialkyl esters of aliphatic diacids, dialkyl esters of aromatic diacids, trialkyl esters of aromatic triacids, phenyl esters of alkanesulphonic acids, alkyl or aryl esters of phosphoric acid, polyesters of dicarboxylic acids, and also mixtures thereof.

1 Abstract

Abstract

Ester mixtures comprising a mixture of esterification products formed from polyether polyols, one or more aromatic monocarboxylic acids or aromatic monocarboxylic acid derivatives and one or more aliphatic monocarboxylic acids or aliphatic monocarboxylic acid derivatives, to a process for their preparation, and to their use as plasticizers for polymers.

2 Representative Drawing

None