



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

266 264

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 31/00

(21) PV 89/2 H/.G

(22) Prihlášené 09 12 87

(40) Zverejnené 11 04 89

(45) Vydané 13 07 90

(75)
Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc. člen korešpondent SAV.,
PARTIZÁNSKÉ, ILAVSKÝ JÁN prof. ing. DrSc.,
MRAVEC DUŠAN doc. ing. CSc., BRATISLAVA,
LICHVÁR MILAN ing. CSc., MICHALOVCE, OLEJNÍK VINCENT ing.,
STRÁŽSKE

(54)

Spôsob výroby repelentu

(57) Repellent je zvlášť vhodný na bodavý a/lebo savý hmyz, vyrába sa pri 60 až 260 °C katalyzovanou alebo nekatalyzovanou esterifikáciou alebo preesterifikáciou z odpadajúceho vedľajšieho kyslíkatého organického produktu z výroby cyklohexanolu a cyklohexanónu o číisle kyslosti 400 až 750 mg KOH/g s obsahom 35 až 99 % hmot. zmesi najmenej dvoch dikarboxylových kyselín C₄ až C₆ alebo zmesi najmenej dvoch dikarboxylových kyselín C₄ až C₆ s monokarboxylovými kyselinami C₃ až C₆ a hydroxykyselin a/alebo laktónmi C₅ až C₆, najmenej jedným alifatickým alkoholom C₂ až C₆. Donárom alkoholu môže byť aj vedľajší alkoholický produkt z oxidácie cyklohexánu a oxoprocesu. Spôsob je vhodný pre využitie vedľajších produktov v chemických procesoch na výrobu dostupného repelentu pre masovú aplikáciu v poľnohospodárstve.

Vynález sa týka spôsobu výroby repelentu s príjemným zápachom a nejedovatého, zvlášť vhodného na bodavý hmyz a savý hmyz, z dostupných hlavných, ale aj vedľajších petrochemických produktov, čo aj z technického hľadiska umožňuje širokú aplikáciu nielen pre humánne, ale hlavne veterinárne účely.

Vo všeobecnosti sa za repelenty považujú látky, ktoré nielen odpudzujú hmyz, ale sú súčasne nejedovaté, bez nepríjemného zápachu, nedráždia pokožku a sú schopné znížiť pravdepodobnosť pichnutia hmyzom počas 4 h na menej ako 10 %. (B. Melichar a kol.: Chemická léčiva, s. 857, Avicenum Praha, 1987). K takým používaným látkam patrí dimetylftalát, ďalej dimetyléster kyseliny 3,6-endometylén-1,2,5,6-tetrahydroftalovej, butylester kyseliny 6,6-dimetyl-5,6-dihydro-1,4-pyron-2-karboxylovej. Potom 2-metyl-1-1,3-hexándiol, 2-butyl-2-etyl-1,3-propándiol a N,N-dietylamid kyseliny m-toluylovej. Mnohé z nich majú veľmi dobré užitkové vlastnosti, ale ich príprava je technicky náročná alebo majú len "úzky" selektívny účinok, najmä proti komárom. Známe sú tiež repelentné účinky dibutylesterozov individuálnych dikarboxylových kyselín, najmä dibutylester kyseliny jantárovej, kyseliny adipovej a ftalovej. Tak dibutyladipát ($LD_{50} = 12\,900\text{ mg.kg}^{-1}$) je účinný proti kliešťom, ktoré sú navyše prenášačmi mozgovej encefalitídy; dibutyljantarát ($LD_{50} = 8\,000\text{ mg.kg}^{-1}$) je zasa účinný ako repelent proti muchám i švábovi obyčajnému. K známym repelentom patrí aj hydroxyetyl-n-oktysulfid, proti moľom aj benzylester kyseliny benzoovej, proti komárom moskytom dimetylamid kyseliny o-chlórbenzoovej (R. Wegler, vyd.: Chemie der Pflanzenschutz and Schädlingsbekämpfungsmittel, Bd. 1, s. 487 až 496, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1970); Martin H., Worthing C. R.: Pesticide Manual, 4. vydanie, s. 168; British Corp. Protection Consil (Nov. 1974); Marshall Sitting: Pesticides Process Encyklopedia (ndc) Chem. Technology Review No 81 (noyes Data Corp. USA), 1977).

Popri mnohých prednostiach ich nevýhodou je potreba vyrábať a aplikovať viacero repelentov proti širšiemu spektru súčasne pôsobiaceho nepríjemnému hmyzu na človeka a zvlášť vo veľkom meradle na dobytok a ďalšie domáce zvieratá. Širšej aplikácii navyše bráni technicko-ekonomická náročnosť výroby repelentov. Avšak prednosti známych repelentov využíva a navyše zabezpečuje účinnejšiu ochranu proti širokému spektru hlavne bodavého a savého hmyzu repelent podľa tohto vynálezu.

Podstatou spôsobu výroby repelentu zvlášť vhodného na bodavý a/alebo savý hmyz katalyzovanou alebo neakatalyzovanou esterifikáciou alebo preesterifikáciou kyslíkatých organických zlúčenín pri teplote 60 až 260 °C je, že se esterifikuje alebo preesterifikuje odpadajúci vedľajší kyslíkatý organický produkt z výroby cyklohexanolu a cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu o číslu kyslosti 400 až 750 mg KOH/g s obsahom 35 až 99 % hmot. zmesi najmenej dvoch dikarboxylových kyselín C_4 až C_6 alebo zmesi najmenej dvoch dikarboxylových kyselín C_4 až C_6 s monokarboxylovými kyselinami C_3 až C_6 a hydroxykyselinami a/alebo laktónmi C_5 až C_6 , najmenej jedným alifatickým alkoholom C_2 až C_6 v prebytku 10 až 300 % na esterifikované kyseliny a/alebo zmesou najmenej dvoch alkoholov C_3 až C_8 vo vedľajšom alkoholickom produkte obsahujúcom 70 až 90 % hmot. alkoholov z oxidácie cyklohexánu a/alebo oxoprocesu. Pritom esterifikácia a/alebo preesterifikácia sa môže uskutočňovať navyše za použitia vynášača vody, ako xylénol, toluén a pod.

Ide o účinný repelentný prostriedok, v ktorom okrem dibutyladipátu sú účinné nielen ďalšie dialkyladipáty a dialkylestery dikarboxylových kyselín C_5 a C_6 , ďalej estery mono- karboxylových a hydrokarboxylových kyselín C_5 a C_6 a laktóny. Účinok komponentov repelentného prostriedku je synergický. Ide ďalej o nové použitie vedľajších produktov z katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón, na výrobu repelentného prostriedku.

Výhodou spôsobu výroby repelentu podľa tohto vynálezu je širokospektrálny, repelentný a dlhodobý účinok proti bodovému a savému hmyzu, preukázanie, že prímеси viacerých kyslíkatých organických zlúčenín neznižujú, ale zvyšujú repelentný účinok. Ďalšou výhodou je dlhodobá stabilita, široká surovínová dostupnosť a nízka toxicita umožňujúca bezpečnosť výroby, ako aj technická jednoduchosť výroby. V neposlednom rade možnosť oveľa vyššie zhodnotiť

vedľajšie produkty petrochemických procesov, čo všetko umožňuje účinnú plošnú aplikáciu v humánnej a hlavne vo veterinárnej hygiene. Umožňuje chrániť pracovníkov pred dotieravým hmyzom, čím sa tiež zabezpečuje preventívna ochrana pred infekciami.

V živočíšnej výrobe ide o umožnenie ochrany hospodárskych zvierat, čo sa prejavuje aj zvýšenými prírastkami, zvýšenou doživosťou ap.

Repellent podľa tohto vynálezu sa formuluje na aplikovateľný vo forme roztoku v organických rozpúšťadlách. Najvýhodnejšie sú netoxické alebo nízкотoxické rozpúšťadlá, ako etanol, etylacetát, propylénglykol, glycerol, metylizobutylkarbinol ap. Komponentom môžu byť aj pôvodne použité na prípravu repelentu alifatické alkoholy.

Zvlášť vhodná je formulácia na vodné emulzie za spolupôsobenia tenzidov, iónových, ale hlavne bezpopolnatých neiónových tenzidov, ako alkylpolyglykolov, resp. alkylpolyetoxamérov, éterov celulózy ap. Koncentrácia aplikovaného roztoku alebo emulzie repelentu závisí od časovej dĺžky požadovanej ochrany, teploty, ako aj pôsobu aplikácie repelentného prostriedku. V prípadoch možnosti dokonalého rozptýlenia repelentu, napr. vo forme mikrokvapôčiek až hmly je možné aplikovať repelent v koncentrovanej forme, teda bez zriedenia v rozpúšťadlách.

Repellent sa môže aplikovať aj vo forme rozpustnej v polyglykoloch, resp. polyetylénoxide, napr. o teplote tavenia okolo 35 °C, teda vo forme masť ľahko zmývateľných vodou, pritom netoxických a s dlhou životnosťou účinku.

Výroba repelentu sa uskutočňuje esterifikáciou zmesi dikarboxylových kyselín C₄ až C₆, hlavne kyselín: jantárovej, glutárovej, adipovej a preesterifikáciou kondenzátov hydroxykyselín C₅ až C₆, laktónov. Donárom týchto kyselín je predovšetkým koncentrát zmesi kyslíkatých organických látok, ktorá sa získava izoláciou z vodného roztoku vedľajšieho kyslíkatého organického medziproduktu z oxidácie cyklohexánu na cyklohexanón a cyklohexanol (odtiahnuté vo výrobni z kolóny DK-109), najčastejšie predovšetkým vody, oddestilovaním alebo rektifikáciou najmä za zníženého tlaku. Potom kryštalizáciou a oddelením kryštalického podielu, ako filtráciou sedimentáciou a najmä odstreďovaním, čím sa získa predmetný koncentrát. Pozostáva zo zmesi hlavne dikarboxylových, monokarboxylových a hydroxykarboxylových kyselín, resp. ich esterov a poloesterov. V závislosti od zloženia východiskového vodného roztoku zmesi organických látok, od účinnosti oddelenia vody, zahustenia a kryštalizácie, ako aj účinnosti izolácie kryštalického podielu máva najčastejšie koncentrát takéto zloženie: voda = 2 až 15 % hmot.; číslo kyslosti = 400 až 800 mg KOH.g⁻¹; obsah OH = 3 až 8 % hmot.; kyseliny adipovej = 35 až 80 % hmot.; kyseliny glutárovej = 0,5 až 3,0 % hmot.; kyseliny jantárovej = 4 až 10 % hmot.; kyseliny propionovej = 0,01 až 0,3 % hmot.; kyseliny maslovej = 0,01 až 0,3 % hmot.; kyseliny valerovej = 0,01 až 1 % hmot. Zvyšok tvoria kyseliny 5-hydroxyvalerová, 6-hydroxykaprónová, produkty kondenzácie, ako estery, oligoméry a ďalšie bližšie neidentifikované kyslíkaté organické zlúčeniny.

Ďalším zdrojom môže byť zmes dikarboxylových kyselín, vznikajúca "dooxidáciou" uvedeného koncentráту alebo iného podobného vedľajšieho produktu z oxidácie cyklohexánu, či už katalytickou dooxidáciou, kyslík obsahujúcim plynom, napr. za katalytického účinku zlúčenín kobaltu, alebo dooxidáciou ozónom, oxidmi dusíka a kyselinou dusičnou, čím sa spravidla dosiahne ešte vyššia koncentrácia dikarboxylových kyselín.

Donárom alkoholu alebo zmesi alkoholov sú jednak individuálne alkoholy C₂ až C₈, najmä n-butanol, izobutanol, n-amylalkohol, ale tiež zmesi alkoholov vznikajúce ako hlavný alebo vedľajší produkt petrochemických procesov. Takým je napr. hlavný produkt, ale tiež vedľajšie produkty z výroby butanolov (n-butanolu a izobutanolu) a 2-etylhexanolu oxoprocesom z propénu a syntézneho plynu. Takým vedľajším produktom z rektifikácie 2-etylhexanolu v procese oxosyntézy je ľahký podiel, frakcia o t. v. 109 až 183 °C/101 kPa (2-EHLP) obsahujúca 15 až

30 % hmot. izobutanolu, 40 až 60 % hmot. n-butanolu, 10 až 20 % 2-ethylhexanolu, 2 až 6 % izoamylalkoholu, s prímiesami aldehydov, ketónov, éterov, esterov a ďalších bližšie neidentifikovaných kyslíkatých organických zlúčenín. Potom organický podiel z vypieracích vôd, tzv. stripol, obsahujúci 70 až 85 % zmesi n-butanolu s izobutanolom, 1 až 5 % hmot. n-butyraldehydu, 5 až 25 % vody, prímiesí toluénu, esterov a ďalších bližšie neidentifikovaných prímiesí.

Ďalším zdrojom technicky nízkohodnotovaných alifatických alkoholov je predný alkoholický vedľajší produkt z procesu oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón, izolovaný z rektifikácie (z kolony FK-102) prevážne cyklohexanol-cyklohexanónovej zmesi. Hustota tejto bezfarebnej kvapaliny pri teplote 20 °C býva v rozsahu 840 až 865 kg.m⁻³ a v rozsahu 92 až 142 °C/101 kPa vydestiluje 95 %; číslo kyslosti 0,01 až 5 mg KOH/g; číslo zmydelnenia 10 až 60 mg KOH/g; bromové číslo 8 až 39 mg KOH/g; hydroxylové skupiny 8 až 22 % hmot.; karbonylové skupiny 2 až 8 % hmot.; obsahuje obvykle 48 až 53 % amylalkoholu; 8 až 10 % n-butanolu; 5 až 7 % izobutanolu; 1 až 2 % sek. butylalkoholu; 3 až 5 % izoamylalkoholu; 18 až 20 % cyklohexanónu; 8 až 10 % cyklopentanolu, okolo 5 % cyklopentanónu a okolo 2 % vody. Prímiesi cyklohexánu, cyklohexénu a cyklohexanolu tvoria okolo 1 %. v neposlednom rade, možno účelne využiť okrem etanolu, či už fermentačného alebo syntetického pôvodu aj destilačný zvyšok z destilácie etanolu, tzv. pribudlinu, s obsahom alifatických alkoholov C₂ až C₅.

Na esterifikáciu sa používajú obvyklé esterifikačné katalyzátory, ako silné minerálne kyseliny (kyselina sírová, kyselina trihydrogénfosforečná), zlúčeniny bóru spolu s polyhydroxy-zlúčeninami, zlúčeniny titánu, antimónu germánia, zinku, cínu, molybdénu, mangánu a železa.

Ako vynášače vody z prostredia esterifikácie sú vhodné organické látky, vytvárajúce s vodou azeotropické zmesi. Vhodný je hlavne toluén a zmes xylénov, ale možno na tento účel využiť aj prebytok a ďalšie komponenty "donórov", alkoholov, používaných na výrobu repelentu.

Spôsob výroby repelentu podľa tohto vynálezu možno uskutočňovať diskontinuálne, polo-pretržite alebo nepretržite. Ďalšie údaje o repelente a spôsobe jeho výroby sú zrejmé z príkladov.

P r í k l a d 1

Do trojhrdlej banky o objeme 500 cm³, opatrenej spätným chladičom, s esterifikačným nadstavcom, teplomerom a miešadlom, ponorenej do temperovaného olejového kúpeľa sa naváži 222 g (3 móly) n-butanolu, 2 g kyseliny sírovej o koncentrácii 96 % hmot. a 100 g koncentráту - kryštalického podielu, t. j. zmesi organických kyslíkatých látok, izolovanej z vodného roztoku vedľajšieho kyslíkatého organického medziproduktu z oxidácie cyklohexánu na cyklohexanón a cyklohexanol (odtiahnuté vo výrobni z kolóny DK-109), oddestilovaním hlavne vody za zníženého tlaku a oddelením kryštalického podielu. Koncentrát má toto zloženie: voda = 4,0 % hmot., kyselina adipová 66,0 % hmot.; kyselina jantárová = 7,0 % hmot.; kyselina glutárová = 1,5 % hmot.; ďalej prímiesi kyselín C₁ až C₆, hydroxy kyselín C₅ až C₆ a cyklohexylesterov; číslo kyslosti = 590,5 mg KOH/g.

Potom sa reakčná zmes vyhreje až do teploty varu za neustáleho miešania, pričom počas esterifikácie sa odvádza reakčná voda vo forme binárneho azeotropu s n-butanolom, ktorý je v esterifikačnej zmesi v nadbytku. Voda sa v deličke oddeľuje od n-butanolu, ktorý sa prepádom vracia späť do reaktora - esterifikačnej banky. Esterifikácia sa ukončí počas 4 h, pričom voda prestane oddestilovávať už po 3 h. Reakčná zmes sa potom zneutralizuje hydrouhličitanom sódnym, premyje dôkladne vodou a po oddestilovaní nadbytočného n-butanolu sa ďalej predestiluje za zníženého tlaku. Prítomné kyseliny v koncentráte zreagujú kvantitatívne; vydestilovaný n-butanol sa použije na ďalšiu esterifikáciu.

Pri destilácii surového reakčného produktu za zníženého tlaku sa zachytáva frakcia

120 až 170 °C/1,34 kPa (pričom hlavný podiel 90 ± 2 % z destilátu predstavuje frakcia o t. v. 140 až 170 °C/1,3 kPa). Destilát, získaný repelent z 97,6 % pozostáva zo zmesi di-n-butylesterov kyselín: jantárovej, glutárovej a adipovej; zvyšok tvoria ďalšie kyslíkaté zlúčeniny. Takto získaný repelent sa aplikuje postrekom na pokožku vo forme etanolickeho roztoku o koncentrácii 25 % hmot. Má repelentný účinok najmä proti kliešťom, muchám napadajúcim dobytok a ovadom.

Ďalej sa aplikuje vo forme čerstvo pripravenej vodnej emulzie v množstve 15 % hmot. vo vode, za prítomnosti 1 % hmot. alkylpolyetoxaméru (alkyl je C_{10} až C_{16}) ako emulgátora.

Za inak rovnakých podmienok, pasúci sa dobytok postriekaný uvedenou vodnou emulziou repelentu (sledované počas 4 h) za tepelného letného počasia (teplota 27 °C) napadlo len 2 až 3 % mŕch a ovadov v porovnaní s neošetreným (emulziou repelentu nepostriekaným) dobytkom. Podobný výsledok sa dosahuje aj pri ošetrovaní dobytká etanolickým roztokom repelentu.

Pr í k l a d 2

V esterifikačnom zariadení špecifikovanom v príklade 1 sa uskutočňuje esterifikácia kryštalického koncentráту, získaného izoláciou z kyslých vôd z DK-109, špecifikovaného v príklade 1, pôsobením predného alkoholického vedľajšieho produktu, izolovaného z rektifikácie (z kolony FK-102) prevážne cyklohexanol - cyklohexanónovej zmesi z oxidácie cyklohexánu o hustote $d_4^{20} = 855 \text{ kg/m}^3$; OH = 14,3 % hmot.; bromové číslo = 28,8 g Br/100 g; číslo kyslosti = 0,95 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 21,0 mg KOH/g; CHO = 4,5 % hmot.; priemerná mólová hmotnosť = 109,4 g/mol; frakcia o t. v. 106 až 142 °C/101 kPa tvorí 95 %. Predný vedľajší alkoholický produkt obsahuje 51,9 % hmot. n-amylalkoholu; 3,7 % hmot. izoamylalkoholu; 9,5 % n-butanolu; 5,6 % hmot. izobutylalkoholu; 0,2 % hmot. izopropylalkoholu; 1,1 % hmot. sek. butylalkoholu; 19,7 % hmot. zmesi cyklohexanónu so 4-metyl-1-pentanolom, pričom zvyšok tvorí najmenej 8 ďalších bližšie neidentifikovaných kyslíkatých organických látok (hlavne estery kyselín C_1 až C_6). Predný vedľajší alkoholický produkt sa naváži v množstve 200 g. Ako katalyzátor sa použije 1,5 g kyseliny sírovej o konc. 97 % a ako "vynášač" vody 100 cm³ n-heptánu. Ostatné podmienky sú podobné ako u esterifikácie špecifikovanej v príklade 1.

Po 3 h sa ukončí esterifikácia a sčasti preesterifikácia a po ďalšej hodine sa surový produkt zneutralizuje hydrogénuhličitanom sodným, premyje dôkladne vodou. Jedna polovica sa zriedi dvojnásobným množstvom etanolu, pričom sa prejavuje štiplavým zápachom a ošetrí sa ním dobytok. Napadanie dobytká muchami a ovadmi je 1 až 2 % v porovnaní s neošetreným dobytkom.

Druhá časť surového produktu sa destiluje, oddelí sa n-heptán a nižšievrúci podiel a potom sa za zníženého tlaku oddelí hlavná frakcia o t. v. 170 až 185 °C/1,3 kPa. Získa sa 28 g repelentu, pozostávajúceho z 86 % zmesi esterov uvedených kyselín a alkoholov. Na rozdiel od surového produktu nemá nepríjemný zápach.

Pri aplikácii na hovädzí dobytok, vo forme etanolickeho roztoku o konc. 18 % hmot., atakovanie dobytká muchami a ovadmi je 1 až 3 %.

Pr í k l a d 3

V zariadení špecifikovanom v príklade 1 sa uskutoční esterifikácia a preesterifikácia 120 g kryštalického koncentráту prevážne dikarboxylových kyselín C_4 až C_6 , takisto špecifikovaného v príklade 1, zmesou 250 g frakcie 109 až 182,5 °C/101 kPa alkoholov ľahkého podielu z rektifikácie 2-etylhexanolu v oxoprocse (z výroby n-butanolu, izobutanolu a 2-etylhexanolu); jeho hustota $d_4^{20} = 812,2 \text{ kg/m}^3$; $n_D^{20} = 1,4088$; OH = 19,4 % hmot.+ CHO = 0,24 % hmot.; bromové číslo = 1,3 g Br/100 g; $H_2O = 0,4$ % hmot.; číslo kyslosti = 1,26 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 2,5 mg KOH/g; n-butanol + neznáma látka = 51,7 % hmot.; izobutanol = 20,7 % hmot.; izoamylalkohol = 4,1 hmot.; 2-etylhexanol = 15,3 % hmot.; 2-etylhexenal = 2,0 % hmot. a 2 % ďalšie neznáme zložky.

Ako esterifikačný katalyzátor sa použije zmes 1,5 g kyseliny trihydrogénfosforečnej s 1 g kyseliny sírovej o koncentrácii 96 %. "Vynášačom" vody je 100 cm³ n-heptánu. Esterifikácia sa ukončí počas 3 h. Po zneutralizovaní reakčnej zmesi sa táto štyrikrát premyje vodou a destiluje. Po oddestilovaní n-heptánu a neskonvertovaných nízkovrúcich zložiek sa zvyšný surový produkt destiluje za zníženého tlaku. Zachytáva sa frakcia o t. v. 140 až 180 °C/1,4 kPa v množstve 70 g, v ktorej prevládajú butylestery dikarboxylových kyselín, najmä kyselín adipovej, jantárovej a glutárovej. Získaný repelent aplikovaný vo forme vodnej emulzie o koncentrácii účinnej látky 17 % hmot., atakovanie dobytka ovadmi a muchami zníži na 2 až 3 %.

Pri aplikácii surového produktu esterifikácie, len po oddelení n-heptánu je síce zapáchajúci po neskonvertovaných alkoholoch a ďalších prímiesiach, ale po trojnásobnom zriedení etanolom má takisto repelentný účinok; zníži atakovanie dobytka muchami na 1 až 2 %.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby repelentu zvlášť vhodného na bodavý a/alebo savý hmyz katalyzovanou alebo nekatalyzovanou esterifikáciou a/alebo preesterifikáciou kyslíkatých organických zlúčenín pri teplote 60 až 260 °C, vyznačujúci sa tým, že sa esterifikuje a/alebo preesterifikuje odpadajúci vedľajší kyslíkatý organický produkt z výroby cyklohexanolu a cyklohexanónu oxidáciou cyklohexánu o číslе kyslosti 400 až 750 mg KOH/g s obsahom 35 až 99 % hmot. zmesi najmenej dvoch dikarboxylových kyselín C₄ až C₆ ďalej poprípade obsahujúcej monokarboxylové kyseliny, C₃ až C₆ a hydroxykyseliny a/alebo laktóny C₅ až C₆, najmenej jedným alifatickým alkoholom C₂ až C₈ v prebytku 10 až 300 % na esterifikované kyseliny, pričom tento alkohol je poprípade tvorený vedľajším alkoholickým produktom z oxidácie cyklohexánu a/alebo z oxoprocesu, jehož obsah alkoholov je 70 až 96 %.

2. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že esterifikácia a/alebo preesterifikácia sa uskutočňuje navyše za použitia vynášača vody, s výhodou xylénov alebo toluénu.

3. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že surový produkt esterifikácie, s výhodou po oddelení aspoň časti neskonvertovaných surovín a/alebo oddestilovaní prevážne zmesi esterov, sa formuluje na aplikovateľný organický roztok alebo vodnú emulziu repelentu.