



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0100911
(43) 공개일자 2015년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 69/76 (2006.01) C07C 67/03 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/101 (2006.01)
C08K 5/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
C07C 69/76 (2013.01)
C07C 67/03 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7020377
(22) 출원일자(국제) 2014년01월27일
심사청구일자 2015년07월27일
(85) 번역문제출일자 2015년07월27일
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/013175
(87) 국제공개번호 WO 2014/117076
국제공개일자 2014년07월31일
(30) 우선권주장
13/751,835 2013년01월28일 미국(US)

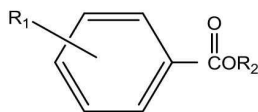
(71) 출원인
엑손모빌 케미칼 패턴즈 인코포레이티드
미국 텍사스 77520 베이타운 베이웨이 드라이브 5200
(72) 발명자
다카 지헤드 엠.
미국 뉴저지주 08889 화이트 하우스 스테이션 글레임 로드 3
데카울 로렌조 씨.
미국 펜실베이니아주 19047 랑혼 오크 릿지 드라이브 149
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 47 항

(54) 발명의 명칭 가소제의 제조를 위한 알킬 방향족 히드로알킬화

(57) 요약

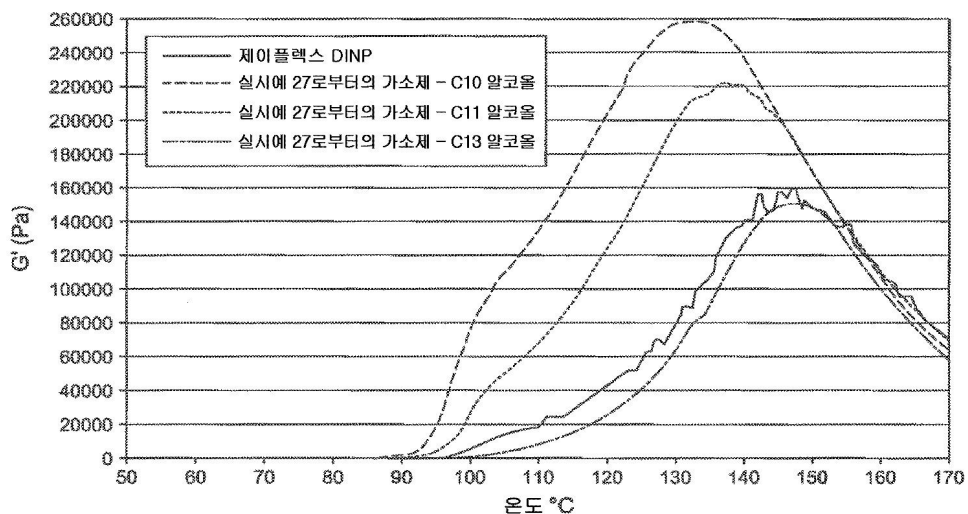
하기 화합물을 제공한다:



상기 식에서,

R₁은 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 포화된 또는 불포화된 환형 탄화수소이고, R₂는 C₄ 내지 C₁₄ 히드록시알킬, 바람직하게는 C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 잔기이다. 상기 화합물의 제조 방법, 및 상기 화합물을 함유하는 가소화된 중합체 조성물도 제공한다.

대표도



- (52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
C08K 5/0016 (2013.01)
C08K 5/101 (2013.01)
C08K 5/12 (2013.01)
C07C 2101/14 (2013.01)

(72) 발명자

코스텔로 크리스틴 에이.

미국 펜실베이니아주 18040 이스턴 윌로우 드라이브
1805

모젤레스키 에드먼드 제이.

미국 뉴저지주 07830 캘리포 호프만 드라이브 28

오스테리스 피에르 제이.

벨기에 비-130 브리셀 임펜즈 101 루 제이

스미르노바 다이아나 에스.

미국 뉴저지주 08829 하이브리지 스틸웰 로드 5

저시마 스테픈

미국 뉴저지주 08809 클린톤 웨스트 메인 스트리트
30

갓윈 엘렌 디.

미국 텍사스주 77586 씨브룩 라이브 오크 레인
919

페일러 케서린 앤

미국 텍사스주 77030 휴스턴 #622 마로닐 스트리트
2222

디플로리오 빅터

미국 뉴저지주 07016 크렌포드 미르틀 스트리트 14

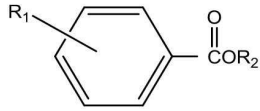
니얼트 디디에

벨기에 비-1200 브뤼셀 51 아브뉴 드 볼뤼베 생 램
버트

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식의 화합물:



상기 식에서,

R₁은 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 포화된 또는 불포화된 환형 탄화수소이고, R₂는 C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 탄화수소 잔기이다.

청구항 2

제1항에 있어서, R₁이 오르토-위치, 메타-위치 또는 파라-위치에 위치하는 것인 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, R₁이 파라-위치에 위치하는 페닐인 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, R₁이 오르토-위치, 메타-위치 또는 파라-위치에서 알킬 및/또는 OXO-에스테르-치환된 페닐인 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서, R₁이 오르토-위치, 메타-위치 또는 파라-위치에서 알킬 및/또는 OXO-에스테르-치환된 사이클로헥실인 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서, R₂가 잔기 당 평균 0.2개 내지 5.0개의 분지를 갖는 C₅ 내지 C₁₀ OXO-알코올의 탄화수소 잔기인 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서, 탄화수소 잔기가 알코올성 베타 탄소에서 잔기 당 평균 0.05개 내지 0.4개의 분지를 갖는 것인 화합물.

청구항 8

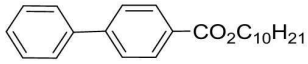
제1항에 있어서, 탄화수소 잔기가 잔기 당 평균 1.3개 내지 5.0개 이상의 메틸 분지를 갖는 것인 화합물.

청구항 9

제1항에 있어서, 탄화수소 잔기가 잔기 당 평균 0.35개 내지 1.5개의 펜던트(pendant) 메틸 분지를 갖는 것인 화합물.

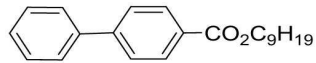
청구항 10

제1항에 있어서, 하기 화학식으로 표시되는 화합물:



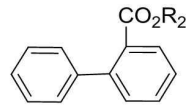
청구항 11

제1항에 있어서, 하기 화학식으로 표시되는 화합물:



청구항 12

제1항에 있어서, 하기 화학식으로 표시되는 화합물:

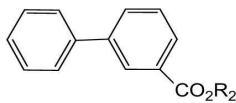


상기 식에서,

R₂는 C₉H₁₉, C₁₀H₂₁ 또는 C₁₃H₂₇이다.

청구항 13

제1항에 있어서, 하기 화학식으로 표시되는 화합물:

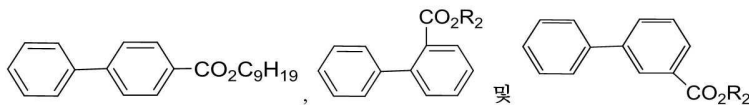


상기 식에서,

R₂는 C₉H₁₉, C₁₀H₂₁ 또는 C₁₃H₂₇이다.

청구항 14

제1항에 있어서, 임의의 비의 하기 화합물들의 혼합물로 표시되는 화합물:

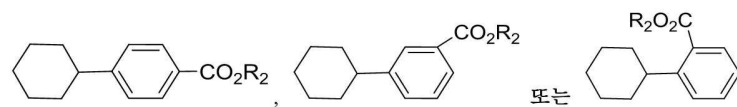


상기 식에서,

R₂는 C₉H₁₉, C₁₀H₂₁ 또는 C₁₃H₂₇이다.

청구항 15

제1항에 있어서, 하기 화학식으로 표시되는 화합물:



상기 식에서,

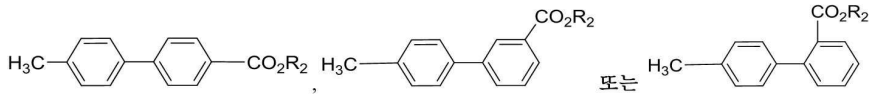
R₂는 C₉H₁₉, C₁₀H₂₁ 또는 C₁₃H₂₇이다.

청구항 16

제1항에 있어서, 임의의 비의 제15항의 화합물의 혼합물로 표시되는 화합물.

청구항 17

제1항에 있어서, 하기 화학식으로 표시되는 화합물:

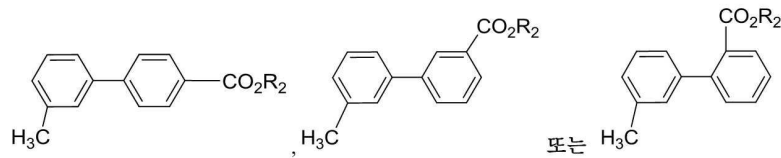


상기 식에서,

R₂는 C₉H₁₉, C₁₀H₂₁ 또는 C₁₃H₂₇이다.

청구항 18

제1항에 있어서, 하기 화학식으로 표시되는 화합물:

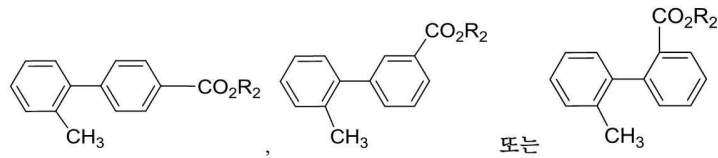


상기 식에서,

R₂는 C₉H₁₉, C₁₀H₂₁ 또는 C₁₃H₂₇이다.

청구항 19

제1항에 있어서, 하기 화학식으로 표시되는 화합물:



상기 식에서,

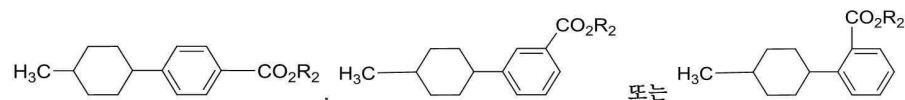
R₂는 C₉H₁₉, C₁₀H₂₁ 또는 C₁₃H₂₇이다.

청구항 20

제1항에 있어서, 임의의 비의 제17항 내지 제19항 중 어느 한 항의 화합물의 혼합물로 표시되는 화합물.

청구항 21

제1항에 있어서, 하기 화학식으로 표시되는 화합물:

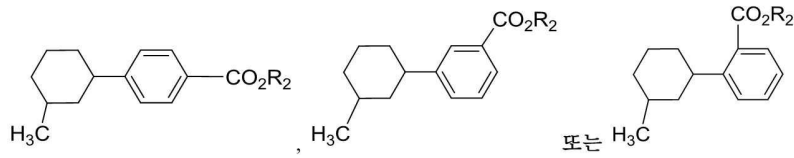


상기 식에서,

R₂는 C₉H₁₉, C₁₀H₂₁ 또는 C₁₃H₂₇이다.

청구항 22

제1항에 있어서, 하기 화학식으로 표시되는 화합물:

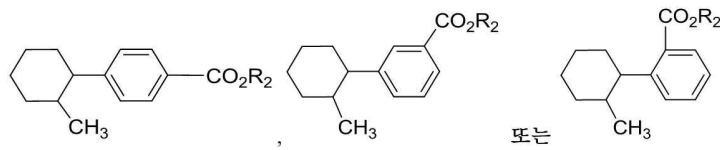


상기 식에서,

R₂는 C₉H₁₉, C₁₀H₂₁ 또는 C₁₃H₂₇이다.

청구항 23

제1항에 있어서, 하기 화학식으로 표시되는 화합물:



상기 식에서,

R₂는 C₉H₁₉, C₁₀H₂₁ 또는 C₁₃H₂₇이다.

청구항 24

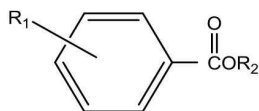
제1항에 있어서, 임의의 비의 제21항 내지 제23항 중 어느 한 항의 화합물의 혼합물로 표시되는 화합물.

청구항 25

제1항에 있어서, 임의의 비의 제20항 또는 제24항의 화합물의 혼합물로 표시되는 화합물.

청구항 26

알킬화된 비페닐을 형성하기에 적합한 조건 하에서 벤젠 또는 알킬화된 벤젠을 반응시키는 단계;
 비페닐을 임의적으로 알킬화하여 상기 알킬화된 비페닐을 형성하는 단계;
 상기 알킬화된 비페닐 상의 알킬 기(들)를 산화시켜 하나 이상의 산 기를 형성하는 단계; 및
 에스테르화 조건 하에서 상기 산 기(들)를 OXO-알코올과 반응시켜 하기 화합물을 형성하는 단계
 를 포함하는, 하기 화학식의 화합물을 제조하는 방법:



상기 식에서,

R₁은 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 환형 탄화수소이고, R₂는 C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 탄화수소 잔기이다.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 반응 단계가 벤젠을 사용함으로써 수행되고, 상기 임의적 알킬화 단계가 알코올을 사용함으로써 수행되는 것인 방법.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 알코올이 메탄올이고, 상기 알킬화 단계가 산 촉매의 존재 하에서 수행되는 것인 방법.

청구항 29

제26항에 있어서, 상기 반응 단계가 벤젠을 사용함으로써 수행되고, H₂의 존재 하에서 벤젠을 반응시켜 1 몰의 상기 벤젠을 수소화하여 사이클로헥센을 형성함으로써 벤젠을 히드로알킬화하는 단계; 벤젠을 상기 사이클로헥센으로 알킬화하여 사이클로헥실벤젠을 형성하는 단계; 상기 사이클로헥실벤젠을 탈수소화하여 비페닐을 형성하는 단계; 및 상기 비페닐의 한 또는 두 방향족 모이어티를 알킬화하여 상기 알킬화된 비페닐을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 30

제29항에 있어서, 상기 히드로알킬화 단계가 수소화 촉매의 존재 하에서 수행되고, 상기 알킬화 단계가 알킬화 촉매를 사용함으로써 수행되고, 상기 탈수소화 단계가 탈수소화 촉매를 사용함으로써 수행되는 것인 방법.

청구항 31

제30항에 있어서, 상기 수소화 촉매가 백금, 팔라듐, 루테튬, 니켈, 아연, 주석, 코발트 및 이 금속들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되고, 이때 팔라듐이 특히 유리하고; 상기 알킬화 촉매가 제올라이트 및 혼합된 금속 산화물로 구성된 군으로부터 선택되고; 상기 탈수소화 촉매가 백금, 팔라듐, Ru, Rh, 니켈, 아연, 주석, 코발트 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 32

제26항에 있어서, 상기 반응 단계가 산소 및 산화적 커플링 촉매의 존재 하에서 벤젠을 사용하여 비페닐을 형성함으로써 수행되고, 상기 비페닐의 한 또는 두 방향족 모이어티를 알킬화하여 상기 알킬화된 비페닐을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 33

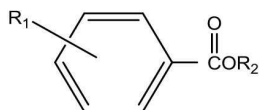
제32항에 있어서, 상기 알킬화 단계가 알킬화 촉매를 사용함으로써 수행되는 것인 방법.

청구항 34

제26항에 있어서, 반응 단계가 톨루엔을 사용함으로써 수행되고, H₂ 및 수소화 촉매의 존재 하에서 톨루엔을 반응시켜 메틸 사이클로헥센을 형성하는 단계; 알킬화 촉매의 존재 하에서 상기 메틸 사이클로헥센을 톨루엔과 반응시켜 메틸 사이클로헥실 톨루엔을 형성하는 단계; 및 탈수소화 촉매의 존재 하에서 상기 메틸 사이클로헥실 톨루엔을 탈수소화하여 디메틸-비페닐인 알킬화된 비페닐을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 35

열가소성 중합체 및 하나 이상의 하기 화학식의 가소제를 포함하는 중합체 조성물:



상기 식에서,

R₁은 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 포화된 또는 불포화된 환형 탄화수소이고, R₂는 C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 탄화수소 잔기이다.

청구항 36

제35항에 있어서, 열가소성 중합체가 비닐 클로라이드 수지, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 고무, 폴리(메트)아크릴 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 중합체 조성물.

청구항 37

제1항에 있어서, R₁이 톨릴이고 R₂가 C₉ 또는 C₁₀ 히드록카빌인 조성물.

청구항 38

제26항에 있어서, 에스테르화 조건 하에서 상기 산 기(들)를 OXO-알코올과 반응시킨 후, 반응 생성물이 염기성 용액과 접촉되는 것인 방법.

청구항 39

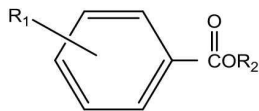
제1항에 있어서, R₁이 OXO-에스테르로 치환된 포화된 또는 불포화된 환형 탄화수소인 조성물.

청구항 40

제35항에 있어서, 열가소성 중합체가 폴리비닐 클로라이드인 중합체 조성물.

청구항 41

2개 이상의 하기 화학식의 화합물을 포함하는 혼합물:



상기 식에서,

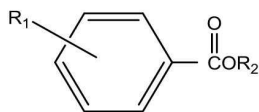
제1 화합물에서, R₁은 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 포화된 환형 탄화수소이고, R₂는 C₄ 내지 C₁₄ 히드록카빌, 바람직하게는 C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 탄화수소 잔기이고; 제2 화합물에서, R₁은 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 불포화된 환형 탄화수소이고, R₂는 C₄ 내지 C₁₄ 히드록카빌, 바람직하게는 C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 탄화수소 잔기이다.

청구항 42

제41항에 있어서, R₁이 각각 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 C₆ 고리인 혼합물.

청구항 43

2개 이상의 하기 화학식의 화합물을 포함하는 혼합물:



상기 식에서,

R₁은 각각 독립적으로 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 포화된 또는 불포화된 환형 탄화수소이고, R₂는 각각 독립적으로 C₄ 내지 C₁₄ 히드록카빌, 바람직하게는 C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 탄화수소 잔기이다.

청구항 44

(i) 100 중량부의 PVC; (ii) 20 내지 60 부의 제1항의 화합물; (iii) 충전제; 및 (iv) 안정화제를 포함하는 와이어 및 케이블 코팅 제제.

청구항 45

제44항에 있어서, 충전제가 100 부의 PVC 당 1 내지 30 중량부로 존재하고, 안정화제가 100 부의 PVC 당 5 내지

15 중량부로 존재하는 것인 제제.

청구항 46

제44항에 따른 제제 또는 조성물로 코팅된 와이어 및 케이블.

청구항 47

제1항의 화합물 및 이의 전체적 또는 부분적 유사체를 포함하는 조성물.

명세서

기술분야

우선권

[0001]

본원은 2013년 1월 28일자로 출원된 미국 특허출원 제13/751,835호(이의 개시내용은 전체적으로 본원에 참고로 도입됨)의 우선권 및 이익을 주장한다. 본원은 2013년 1월 28일자로 출원된 미국 특허출원 제13/751,835호의 일부계속출원이다.

[0002]

분야

[0003]

본 개시내용은 비-프탈레이트인 방향족 에스테르 가소제로의 경로에 관한 것이다.

[0004]

배경기술

[0005]

가소제는 수지의 유연성, 가공성 또는 팽창성을 증가시키기 위해 수지(통상적으로 플라스틱 또는 엘라스토머) 내로 도입된다. 가소제는 "가소화된" 또는 유연성 폴리비닐 클로라이드(PVC) 제품의 제조에서 가장 많이 사용된다. 가소화된 PVC의 전형적인 용도는 필름, 시트, 튜빙(tubing), 코팅된 직물, 와이어 및 케이블 절연체 및 재킷팅(jacketing), 장난감, 바닥 재료, 예컨대, 비닐 시트 바닥 또는 비닐 바닥 타일, 접착제, 밀봉제, 잉크, 및 의료 제품, 예컨대, 혈액 백 및 튜빙 등을 포함한다.

[0006]

소량의 가소제를 사용하는 다른 중합체 시스템은 폴리비닐 부티랄, 아크릴계 중합체, 나일론, 폴리올레핀, 폴리우레탄, 및 특정 플루오로플라스틱을 포함한다. 가소제는 (종종 이 물질이 가소제보다는 오히려 고무용 증량제의 정의에 속하지만) 고무와 함께 사용될 수도 있다. 주요 가소제들의 목록 및 상이한 중합체 시스템과의 이들의 상용성은 문헌("Plasticizers," A. D. Godwin, in Applied Polymer Science 21st Century, edited by C. D. Craver and C. E. Carraher, Elsevier (2000); pp. 157-175)에서 제공되어 있다.

[0007]

가소제는 그의 화학구조를 기초로 특징구명될 수 있다. 가소제의 가장 중요한 화학적 부류는 2002년에 전세계적으로 PVC 가소제 사용의 85%를 차지한 프탈산 에스테르이다. 그러나, 최근에 PVC, 특히 제품이 식품과 접촉하는 최종 용도, 예컨대, 병 마개 라이너(liner) 및 밀봉제, 의료 및 식품 필름, 또는 의료 검사용 장갑, 혈액 백 및 IV 전달 시스템, 유연성 튜빙, 또는 장난감 등에서 가소제로서의 프탈레이트 에스테르의 사용을 감소시키고자 하는 노력이 있다. 그러나, 가소화된 중합체 시스템의 이들 용도 및 대부분의 다른 용도의 경우, 프탈레이트 에스테르에 대한 성공적인 대체물은 지금까지 발견되지 않았다.

[0008]

프탈레이트에 대한 이러한 제안된 한 대체물은 사이클로헥산산 기체의 에스테르이다. 1990년대 후반 및 2000년대 초반에, 사이클로헥사노에이트, 사이클로헥산디오에이트 및 사이클로헥산폴리오에이트 에스테르 기체의 다양한 조성물들이 반-강성 내지 고도 유연성 물질의 다양한 제품들에 유용한 것으로 주장되었다. 예를 들면, 국제 특허출원 공보 제WO 99/32427호, 국제 특허출원 공보 제WO 2004/046078호, 국제 특허출원 공보 제WO 2003/029339호, 국제 특허출원 공보 제WO 2004/046078호, 미국 특허출원 공보 제2006-0247461호 및 미국 특허 제7,297,738호를 참조한다.

[0009]

다른 제안된 대체물은 벤조산(예를 들면, 미국 특허 제6,740,254호 및 동시계류중인 통상적으로 양도된 미국 가 특허출원 제61/040,480호(2008년 3월 28일자로 출원됨) 참조), 또는 예컨대, 미국 특허 제6,777,514호 및 동시계류중인 통상적으로 양도된 미국 특허 공보 제2008/0242895호(2008년 3월 28일자로 출원됨)에 기재된 폴리케톤 기체의 에스테르를 포함한다. 훨씬 더 긴 알킬 기(C_{16} 내지 C_{18})를 갖는 에폭시화된 대두유가 가소제로서 시도되었으나, 일반적으로 PVC 안정화제로서 사용된다. 안정화제는 가소제보다 훨씬 더 낮은 농도로 사용된다. 동시계류중인 통상적으로 양도된 미국 가 특허출원 제61/203,626호(2008년 12월 24일자로 출원됨)는 매우 다양한 수치

들과의 현저한 상용성을 갖는, C₃ 내지 C₉ 올레핀의 히드로포르밀화 및 후속 산화로부터 유도된 산들의 조합물을 사용한 글리세롤의 에스테르화에 의해 생성된, 20 내지 25의 총 탄소수의 트리에스테르 기를 갖는 트리글리세라이드를 개시한다.

[0010] 미국 특허 제2,520,084호(Dazzi)는 페닐 벤조산과 지방족 탄화수소 알코올의 에스테르를 가소제로서 사용한 가소화된 비닐 클로라이드 중합체를 개시한다. 적합한 에스테르는 2-에틸헥실 m-페닐벤조에이트, 상응하는 파라-페닐벤조에이트 및 오르토-페닐벤조에이트, 또는 이들의 혼합물; 및 n-헥실, 2-메틸헵틸, 도데실, 디메틸헵틸, 2-부톡시에틸 및 이소옥틸 알코올, 및 8개 내지 14개의 원자를 갖는 다른 상동성 선형 또는 분지형 알코올의 다양한 페닐벤조에이트이다. 페닐벤조산의 부톡시에틸 및 2-에틸헥실 에스테르가 예시된다.

[0011] 문헌("Esters of diphenic acid and their plasticizing properties", Kulev et al., Izvestiya Tomskogo Politekhnikheskogo Instituta (1961) 111)은 비닐 클로라이드를 위한 가소제로서 유용한, 디펜산의 에스테르화에 의해 제조된 디이소아밀 디펜에이트, 비스(2-에틸헥실 디펜에이트, 및 혼합된 헵틸, 옥틸 및 노닐 디펜에이트를 개시한다.

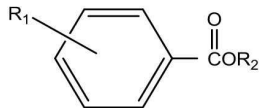
[0012] 문헌("Synthesis of dialkyl diphenates and their properties", Shioda et al., Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi (1959), 17)은 디펜산을 디펜산 무수물로 전환시키고 디펜산 무수물을 에스테르화하여 필연적으로 디펜산 무수물의 2,2'-치환된 디에스테르를 생성함으로써 형성된, 폴리(비닐 클로라이드)를 위한 가소제로서 유용한 C₁ 내지 C₈ 알코올의 디알킬 디펜에이트를 개시한다.

[0013] 관심 있는 다른 참고문헌은 문헌(Clary, International Journal of Organic Chemistry, 2013, 3, 143-147); 미국 특허출원 공보 제2012/0108874 A1호; 및 미국 특허 제5,138,022호를 포함한다.

[0014] 따라서, 적합한 용융 또는 화학적 및 열적 안정성, 유동점, 유리 온도, 증가된 상용성, 우수한 성능 및 저온 성질을 갖는 일반적 목적의 가소제를 제조하는 방법이 필요하다.

발명의 내용

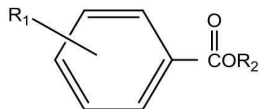
[0015] 한 양태에서, 본원은 하기 화학식의 화합물을 제공한다:



[0016] [0017] 상기 식에서,

[0018] R₁은 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 포화된 또는 불포화된 환형 탄화수소이고, R₂는 C₄ 내지 C₁₄ 히드로카빌, 바람직하게는, C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 탄화수소 잔기이다.

[0019] 한 양태에서, 본원은 2개 이상의 하기 화학식의 화합물을 포함하는 혼합물을 제공한다:

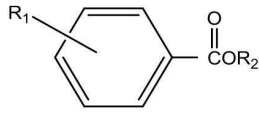


[0020] [0021] 상기 식에서,

[0022] R₁은 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 포화된 또는 불포화된 환형 탄화수소이고, R₂는 C₄ 내지 C₁₄ 히드로카빌, 바람직하게는, C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 탄화수소 잔기이다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 상기 혼합물은 R₂ 기가 상이한 2개 이상의 상기 화학식의 화합물을 포함한다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 상기 혼합물은 R₂ 기가 동일한 2개 이상의 상기 화학식의 화합물을 포함한다.

[0023] 또 다른 양태에서, 본원은 알킬화된 비페닐을 형성하기에 적합한 조건 하에서 벤젠 또는 알킬화된 벤젠을 반응시키는 단계; 비페닐을 임의적으로 알킬화하여 상기 알킬화된 비페닐을 형성하는 단계; 상기 알킬화된 비페닐 상의 알킬 기(들)를 산화시켜 하나 이상의 산 기를 형성하는 단계; 및 에스테르화 조건 하에서 상기 산 기(들)를 OXO-알코올과 반응시켜 하기 화합물을 형성하는 단계를 포함하는, 하기 화학식의 화합물을 제조하는 방법을

제공한다:



[0024]

[0025]

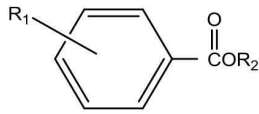
상기 식에서,

[0026]

R₁은 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 환형 탄화수소이고, R₂는 C₄ 내지 C₁₄ 히드록시카빌, 바람직하게는, C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 탄화수소 잔기이다.

[0027]

또 다른 양태에서, 본원은 열가소성 중합체 및 하나 이상의 하기 화학식의 가소제를 포함하는 중합체 조성물을 제공한다:



[0028]

[0029]

상기 식에서,

[0030]

R₁은 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 포화된 또는 불포화된 환형 탄화수소이고, R₂는 C₄ 내지 C₁₄ 히드록시카빌, 바람직하게는, C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 탄화수소 잔기이다.

도면의 간단한 설명

[0031]

도 1은 실시예 28의 플라스티졸(plastisol)의 동적 기계적 분석의 그래프이다.

도 2는 실시예 29A에 대한 가열 온도의 함수로서 작도된 그래프화된 탄성계수이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032]

본원의 상세한 설명 및 특허청구범위 내에서 모든 수치 값들은 "약" 또는 "대략" 표시된 값에 의해 수식되고, 당분야에서 통상의 기술을 가진 자에 의해 예상될 실험 오차 및 편차를 고려한다.

[0033]

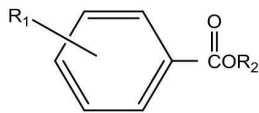
달리 표시되어 있지 않은 한, 실온은 약 21°C이다.

[0034]

프탈레이트에 대한 대안을 제공하고 우수한 가소제 성능 특성을 보유하되 여전히 경제적으로 경쟁력이 있는 신규 가소제의 개발에 대한 관심이 증가되어 있다. 본 개시내용은 경제적 목표를 충족시키기 위해 저렴한 공급원료로부터 제조될 수 있고 더 적은 수의 제조 단계를 이용할 수 있는 비-프탈레이트인 모노에스테르 또는 디에스테르 가소제, 특히 OXO-에스테르 가소제에 관한 것이다.

[0035]

하기 화학식의 화합물이 보편적인 중합체 플라스틱에서 사용되는 가장 큰 부피의 가소제인 일반적 목적의 프탈레이트 가소제, 예컨대, 비스(2-에틸헥실) 프탈레이트(DEHP), 디-이소노닐프탈레이트(DINP), 디-이소테실프탈레이트(DIDP) 또는 디-2-프로필헥틸 프탈레이트(DPHP)를 위한 대체물로서 특히 유용하다는 것을 확인하였다:



[0036]

[0037]

상기 식에서,

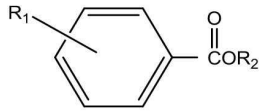
[0038]

R₁은 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 포화된 또는 불포화된 환형 탄화수소이고, R₂는 C₄ 내지 C₁₄ 히드록시카빌, 바람직하게는, C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 잔기이다. 본원에 기재된 본 발명의 임의의 실시양태에서, R₁은 방향족 고리, 바람직하게는 치환된 방향족 고리, 바람직하게는 C₆ 방향족 고리, 바람직하게는 치환된 C₆ 방향족 고리, 바람직하게는 알킬 치환된 C₆ 방향족 고리, 바람직하게는 메틸 치환된 C₆ 방향족 고리이다.

[0039]

한 양태에서, 본원은 2개 이상(대안적으로 3개, 4개, 5개, 6개 또는 그 이상)의 하기 화학식의 화합물을 포함하

는 혼합물을 제공한다:



[0040]

[0041]

상기 식에서,

[0042]

R₁은 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 포화된 또는 불포화된 환형 탄화수소이고, R₂는 C₄ 내지 C₁₄ 히드록아빌, 바람직하게는, C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 탄화수소 잔기이다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 혼합물은 R₁이 포화되어 있는 하나 이상의 화합물, 및 R₁이 불포화되어 있는 하나 이상의 화합물을 포함한다. 대안적으로, 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에서, 혼합물은 1) R₁이 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 포화된 C₆ 고리인 하나 이상의 화합물, 및 2) R₁이 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 불포화된 C₆ 고리인 하나 이상의 화합물을 포함한다.

[0043]

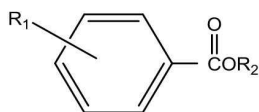
본원에 기재된 본 발명의 임의의 실시양태에서, R₁은 오르토-위치, 메타-위치 또는 파라-위치에 위치할 수 있다. 본원에 기재된 본 발명의 임의의 실시양태에서, R₁은 파라-위치에 위치한 페닐일 수 있다. 본원에 기재된 본 발명의 임의의 실시양태에서, R₁은 오르토-위치, 메타-위치 또는 파라-위치의 알킬 및/또는 OXO-에스테르-치환된 페닐일 수 있고, 바람직하게는 R₁은 오르토-위치, 메타-위치 또는 파라-위치의 알킬 및/또는 OXO-에스테르-치환된 사이클로헥실, 예컨대, 페닐, 메틸 페닐, 벤질 등이다. 본원에 기재된 본 발명의 임의의 실시양태에서, R₁은 오르토-위치, 메타-위치 또는 파라-위치에 위치한 치환된 페닐일 수 있다. 본원에 기재된 본 발명의 임의의 실시양태에서, R₁은 파라-위치에 위치한 페닐, 바람직하게는 치환된 페닐일 수 있다. 본원에 기재된 본 발명의 임의의 실시양태에서, R₁은 파라-위치에 위치한 페닐, 바람직하게는 치환된 페닐일 수 있고, 이때 페닐은 오르토-위치, 메타-위치 또는 파라-위치에서 C₁ 내지 C₂₀ 알킬, 바람직하게는 C₁ 내지 C₄ 알킬, 바람직하게는 C₁ 알킬로 치환되고, 예를 들면, R₁은 톨릴일 수 있다. 페닐 기는 1개, 2개, 3개, 4개 또는 5개의 위치, 바람직하게는 1개의 위치에서 C₁ 내지 C₂₀ 알킬, 예컨대, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실 또는 이의 이성질체로 치환될 수 있다.

[0044]

본원에 기재된 본 발명의 임의의 실시양태에서, R₂는 C₄ 내지 C₁₄ 히드록아빌, 바람직하게는 C₅ 내지 C₁₄ 히드록아빌, 예컨대, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실 또는 이의 이성질체, 바람직하게는 C₅, C₆, C₉ 또는 C₁₀ 히드록아빌, 바람직하게는 C₅ 내지 C₁₁, 바람직하게는 C₆ 내지 C₁₀ 히드록아빌일 수 있다.

[0045]

본 발명의 또 다른 실시양태에서, R₁은 기로 치환되고, 이때 R₃은 C₄ 내지 C₁₄ 히드록아빌, 바람직하게는 C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 탄화수소 잔기, 바람직하게는 C₅ 내지 C₁₀ 히드록아빌, 예컨대, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실 또는 이의 이성질체, 바람직하게는 C₅, C₆, C₉ 또는 C₁₀ 히드록아빌이다. 본 발명의 임의의 실시양태에서, R₁은 하기 화학식의 기와 동일할 수 있다:



[0046]

[0047]

상기 식에서,

[0048]

R₁은 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 포화된 또는 불포화된 환형 탄화수소이고, R₂는 C₄ 내지

C₁₄ 히드로카빌, 바람직하게는, C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 잔기이다.

[0049]

본원에 기재된 본 발명의 임의의 실시양태에서, R₂는 잔기 당 평균 0.2개 내지 5.0개의 분지를 갖는 C₅ 내지 C₁₀ OXO-알코올의 탄화수소 잔기일 수 있다.

[0050]

본원에 기재된 본 발명의 임의의 실시양태에서, 상기 탄화수소 잔기는 알코올성 베타 탄소에서 잔기 당 평균 0.05개 내지 0.4개의 분지를 갖는다.

[0051]

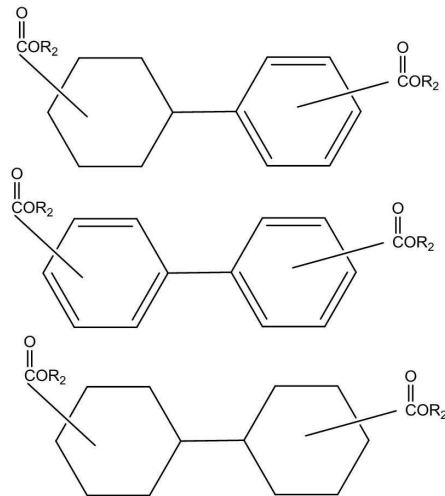
본원에 기재된 본 발명의 임의의 실시양태에서, 상기 탄화수소 잔기는 잔기 당 평균 1.3개 내지 5.0개 이상의 메틸 분지를 갖는다.

[0052]

본원에 기재된 본 발명의 임의의 실시양태에서, 상기 탄화수소 잔기는 잔기 당 평균 0.35개 내지 1.5개의 펜던트(pendant) 메틸 분지를 갖는다.

[0053]

본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본원에서 제조된 화합물은 하기 화학식으로 표시된다:



[0054]

[0055]

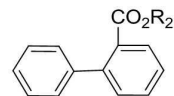
상기 식에서,

[0056]

R₂는 각각 독립적으로 C₄ 내지 C₁₄ 히드로카빌, 바람직하게는 C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 잔기이고, 바람직하게는 R₂는 각각 독립적으로 C₆ 내지 C₉ 히드로카빌, 바람직하게는 C₆, C₇, C₈ 또는 C₉ 히드로카빌, 바람직하게는 C₆, C₇, C₈ 또는 C₉ 알킬, 예컨대, 헥실, 헵틸, 옥틸 또는 노닐, 또는 이의 이성질체이다.

[0057]

본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본원에서 제조된 화합물은 하기 화학식으로 표시된다:



[0058]

[0059]

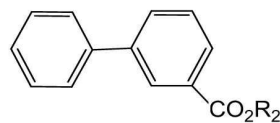
상기 식에서,

[0060]

R₂는 C₅ 내지 C₁₄ 히드로카빌이고, 바람직하게는 R₂는 C₉H₁₉, C₁₀H₂₁ 또는 C₁₃H₂₇이다.

[0061]

본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본원에서 제조된 화합물은 하기 화학식으로 표시된다:



[0062]

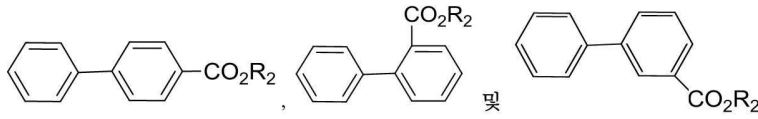
[0063]

상기 식에서,

[0064]

R₂는 C₅ 내지 C₁₄ 히드로카빌이고, 바람직하게는 R₂는 C₉H₁₉, C₁₀H₂₁ 또는 C₁₃H₂₇이다.

[0065] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본원에서 제조된 화합물은 임의의 비의 하기 화합물들의 혼합물일 수 있다:



[0066]

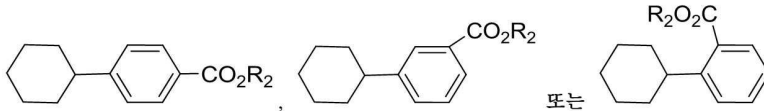
상기 식에서,

[0067]

R_2 는 C_5 내지 C_{14} 히드로카빌이고, 바람직하게는 R_2 는 C_9H_{19} , $C_{10}H_{21}$ 또는 $C_{13}H_{27}$ 이다.

[0068]

[0069] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본원에서 제조된 화합물은 하기 화학식으로 표시된다:



[0070]

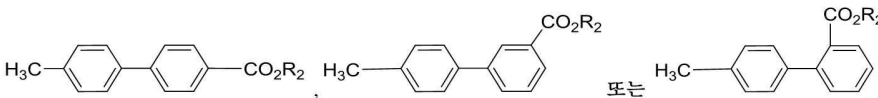
상기 식에서,

[0071]

R_2 는 C_5 내지 C_{14} 히드로카빌이고, 바람직하게는 R_2 는 C_9H_{19} , $C_{10}H_{21}$ 또는 $C_{13}H_{27}$ 이다.

[0072]

[0073] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본원에서 제조된 화합물은 하기 화학식으로 표시된다:



[0074]

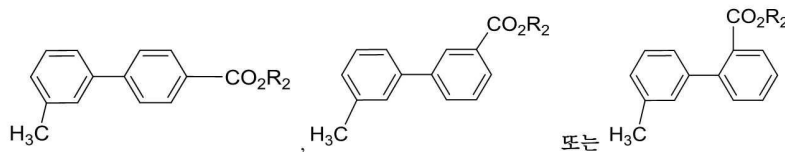
상기 식에서,

[0075]

R_2 는 C_5 내지 C_{14} 히드로카빌이고, 바람직하게는 R_2 는 C_9H_{19} , $C_{10}H_{21}$ 또는 $C_{13}H_{27}$ 이다.

[0076]

[0077] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본원에서 제조된 화합물은 하기 화학식으로 표시된다(또는 하기 화학식으로 표시된 화합물들의 혼합물을 포함한다):



[0078]

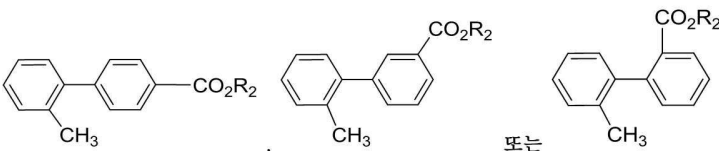
상기 식에서,

[0079]

R_2 는 C_5 내지 C_{14} 히드로카빌이고, 바람직하게는 R_2 는 C_9H_{19} , $C_{10}H_{21}$ 또는 $C_{13}H_{27}$ 이다.

[0080]

[0081] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본원에서 제조된 화합물은 하기 화학식으로 표시된다(또는 하기 화학식으로 표시된 화합물들의 혼합물을 포함한다):



[0082]

상기 식에서,

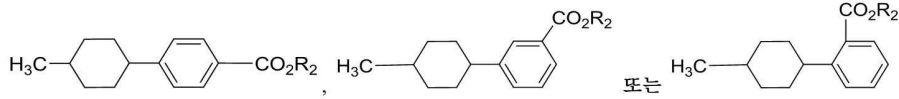
[0083]

R_2 는 C_5 내지 C_{14} 히드로카빌이고, 바람직하게는 R_2 는 C_9H_{19} , $C_{10}H_{21}$ 또는 $C_{13}H_{27}$ 이다.

[0084]

[0085] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본원에서 제조된 화합물은 하기 화학식으로 표시된다(또는 하기 화학식으로 표시된 화합물들의 혼합물을 포함한다):

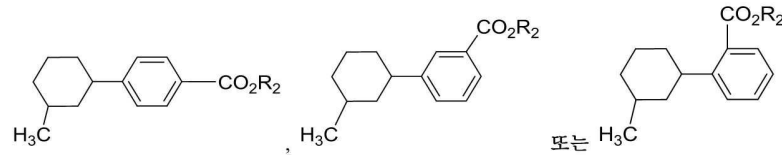
[0085]



[0087] 상기 식에서,

[0088] R₂는 C₅ 내지 C₁₄ 히드록카빌이고, 바람직하게는 R₂는 C₉H₁₉, C₁₀H₂₁ 또는 C₁₃H₂₇이다.

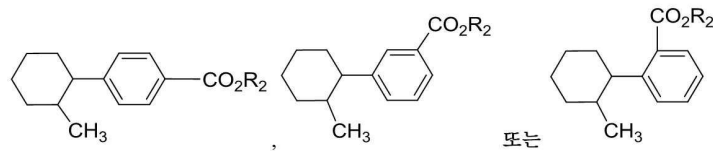
[0089] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본원에서 제조된 화합물은 하기 화학식으로 표시된다(또는 하기 화학식으로 표시된 화합물들의 혼합물을 포함한다):



[0091] 상기 식에서,

[0092] R₂는 C₅ 내지 C₁₄ 히드록카빌이고, 바람직하게는 R₂는 C₉H₁₉, C₁₀H₂₁ 또는 C₁₃H₂₇이다.

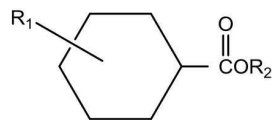
[0093] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본원에서 제조된 화합물은 하기 화학식으로 표시된다(또는 하기 화학식으로 표시된 화합물들의 혼합물을 포함한다):



[0095] 상기 식에서,

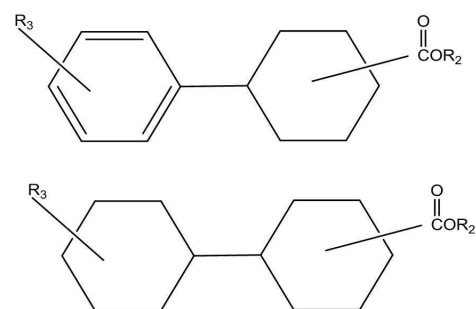
[0096] R₂는 C₅ 내지 C₁₄ 히드록카빌이고, 바람직하게는 R₂는 C₉H₁₉, C₁₀H₂₁ 또는 C₁₃H₂₇이다.

[0097] 추가로, 본원에서 표시된 화학식에 의해 기재된 조성물은 최종 조성물이 하기 화학식으로 표시된 화합물을 함유할 수 있도록 부분적으로 또는 전체적으로 수소화될 수 있다:



[0099] 상기 식에서,

[0100] R₁은 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 포화된 또는 불포화된 환형 탄화수소이고, R₂는 C₄ 내지 C₁₄ 히드록카빌, 바람직하게는, C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 잔기, 예를 들면, 하기 화학식의 잔기이다:



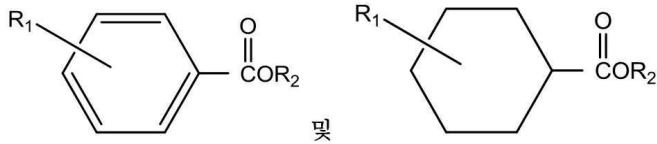
[0102] 상기 식에서,

[0103]

R₃은 알킬 및/또는 OXO-에스테르(예컨대, 메틸 또는 -CO₂R₂^{*})이고, R₂는 C₄ 내지 C₁₄ 히드록시카빌, 바람직하게는 C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 잔기이고, R₂^{*}는 R₂와 동일할 수 있거나 상이할 수 있는 C₄ 내지 C₁₄ 히드록시카빌, 바람직하게는 C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 잔기이다.

[0104]

본 발명의 바람직한 실시양태에서, 화합물은 하기 화학식으로 표시된다:

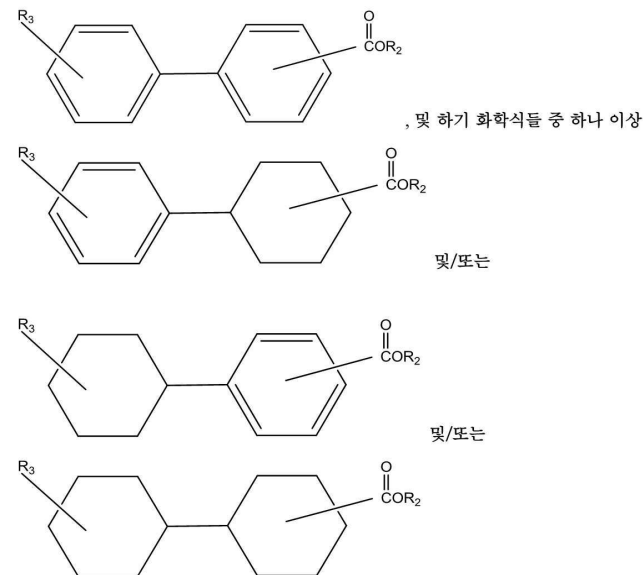


[0105]

상기 식에서,

[0106]

R₁은 각각 독립적으로 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 포화된 또는 불포화된 환형 탄화수소이고, R₂는 각각 독립적으로 C₄ 내지 C₁₄ 히드록시카빌, 바람직하게는 C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 잔기이다. 바람직하게는, 화합물은 하기 화학식으로 표시된 화합물들의 혼합물이다:



[0108]

상기 식에서,

[0109]

R₃은 각각 독립적으로 알킬 및/또는 OXO-에스테르(예컨대, 메틸 또는 -CO₂R₂^{*})이고, R₂는 C₄ 내지 C₁₄ 히드록시카빌, 바람직하게는 C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 잔기이고, R₂^{*}는 R₂와 동일할 수 있거나 상이할 수 있는 C₄ 내지 C₁₄ 히드록시카빌, 바람직하게는 C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 잔기이다.

[0111]

본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본원에 기재된 임의의 화학식에서 R₁은 톨릴이고 R₂는 C₉ 또는 C₁₀ 히드록시카빌이다.

[0112]

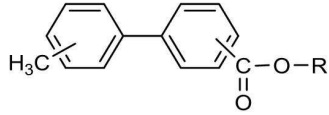
본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본원에 기재된 임의의 화학식에서 R₂는 선형이 아니고, 바람직하게는 R₂는 선형 C₄ 또는 C₅ 히드록시카빌이 아니고, 바람직하게는 R₂는 4개 또는 5개의 탄소 원자를 함유하는 선형 기가 아니다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본원에 기재된 임의의 화학식에서 R₂는 분지형 또는 환형, 바람직하게는 분지형이다.

[0113]

본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본원에서 제조된 화합물은 임의의 비의 본원에서 제조된 2개, 3개, 4개 또는 그 이상의 화합물들의 혼합물일 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에서, 가소제 화합물의 중량을 기준으로, 제1 화합물은 0.1 내지 99.8 중량%(바람직하게는 1 내지 98 중량%, 바람직하게는 5 내지 94.9 중량%, 바람직하게는

10 내지 89.9 중량%)로 존재하고, 제2 화합물은 0.1 내지 99.8 중량%(바람직하게는 1 내지 98 중량%, 바람직하게는 5 내지 94.9 중량%, 바람직하게는 10 내지 89.9 중량%)로 존재하고, 각각의 추가 화합물은 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 이상, 바람직하게는 5 중량% 이상, 바람직하게는 10 중량% 이상으로 존재한다.

[0114] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본원에서 제조된 화합물은 하기 화학식으로 표시된다:



[0115]

상기 식에서,

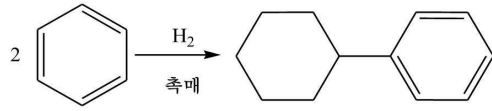
[0116]

R은 선형 C₆ 또는 C₉ 히드록카빌이고 C₆ 또는 C₉ 알코올로부터 유도되거나, R이 OXO-알코올로부터 생성된 구조인 경우 대안적으로 R은 선형이고 7개, 8개, 10개, 11개, 12개 또는 13개의 탄소 원자를 갖는다.

[0117]

[0118]

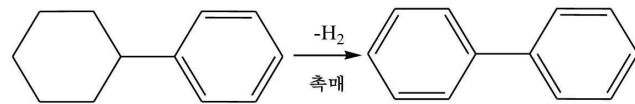
본 개시내용의 비-프탈레이트 가소제로의 한 경로는 다음과 같은 조절된 수소화에 의한 2개의 벤젠 분자들의 조합이다:



[0119]

[0120]

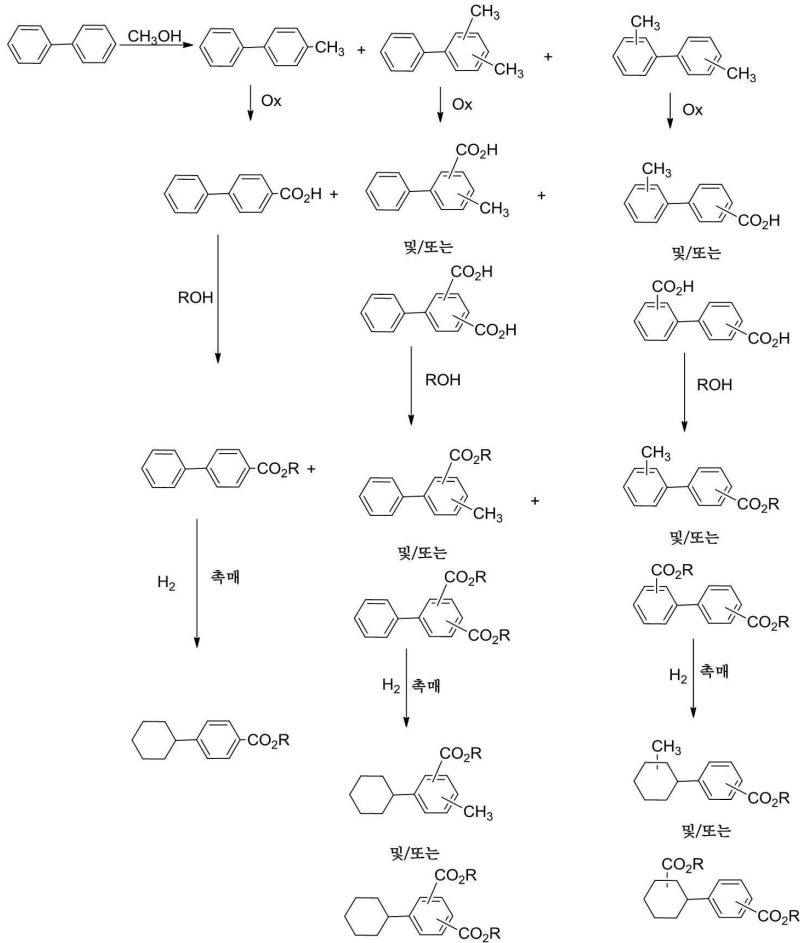
이 방법에 따르면, 이로써 형성된 사이클로헥실 벤젠은 다음과 같이 임의적으로 탈수소화되어 비페닐을 형성할 수 있다:



[0121]

[0122]

어느 경우든, 방향족 고리(들)는 하나 이상의 메틸 기를 상기 고리(들)에 추가하는 작용을 하는 알코올, 에컨대, 메탄올에 의해 추후 알킬화된 후, 펜던트 메틸 기(들)의 산소화에 의해 카복실산 기(들)를 형성하고, 알코올인 ROH에 의해 추후 에스테르화되어 본 개시내용의 모노에스테르 또는 디에스테르를 형성하고, 수소화 촉매 상에서 수소에 의해 추후 수소화되어 하나 이상의 포화된 고리를 형성한다:



[0123]

상기 식에서,

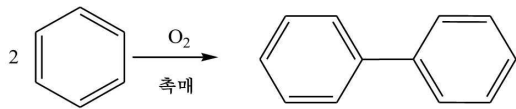
[0124]

ROH는 분지형 알코올, 바람직하게는 OXO-알코올, 훨씬 더 바람직하게는 C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올이다.

[0125]

[0126]

본 개시내용의 비-프탈레이트 가소제로의 또 다른 경로는 다음과 같은 비페닐을 형성하기 위한 2개의 벤젠 분자들의 산화적 커플링이다: 벤젠 커플링에 대해서는 본원에 참고로 도입되는 문헌(Ukhopadhyay, Sudip; Rothenberg, Gadi; Gitis, Diana; Sasson, Yoel. Casali Institute of Applied Chemistry, Hebrew University of Jerusalem, Israel. Journal of Organic Chemistry (2000), 65(10), pp. 3107-3110. Publisher: American Chemical Society)을 참조한다.

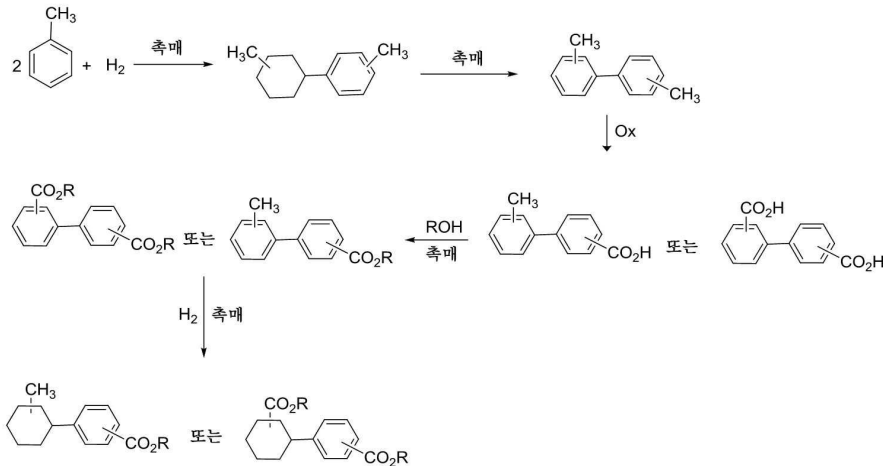


[0127]

[0128]

제1 공정과 유사하게, 비페닐 분자는 예를 들면, 하나 이상의 메틸 기를 고리(들)에 추가하기 위한 알코올, 예컨대, 메탄올에 의해 추후 알킬화된 후, 펜던트 메틸 기(들)의 산소화에 의해 카복실산 기(들)를 형성하고, 알코올인 ROH에 의해 추후 에스테르화되어 본 개시내용의 모노에스테르 또는 디에스테르를 형성하고, 수소화 촉매 상에서 수소에 의해 추후 수소화되어 하나 이상의 포화된 고리를 형성한다.

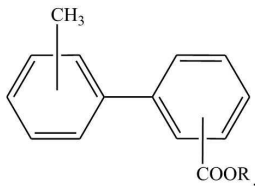
[0129] 물론, 벤젠 대신에 알킬 방향족, 예컨대, 톨루엔을 출발 물질로서 사용하는 유사한 공정을 따를 수 있다:



[0130]

[0131] 상기 식에서,

[0132] ROH는 분지형 알코올, 바람직하게는 OXO-알코올, 훨씬 더 바람직하게는 C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올이다. 반응 조건에 따라 모노에스테르 또는 디에스테르, 또는 이들 둘다가 형성될 수 있다. 마찬가지로, 펜던트 메틸 기들 중 하나만을 산화시키도록 산화 단계를 적절하게 조절함으로써 하기 화학식의 모노에스테르 화합물을 형성할 수 있다:



[0133]

[0134] 대안적으로, 1 몰의 톨루엔을 수소화하여 메틸 사이클로헥센을 형성한 후, 상기 메틸 사이클로헥센을 사용하여 또 다른 1 몰의 톨루엔을 알킬화한 후 탈수소화하여 디메틸 비페닐을 형성할 수 있다.

[0135] 보다 바람직한 실시양태에서, 생성된 알킬화된 방향족 화합물을 산/이염기산으로 산화시킨 후, 혼합된 선형 알코올 이성질체 및 분지형 알코올 이성질체인 OXO-알코올(이의 형성은 이하에 보다 상세히 기재되어 있음)로 에스테르화한다.

[0136] "OXO-알코올"은 분지형 유기 알코올들의 이성질체 혼합물이다. "OXO-에스테르"는 OXO-알코올을 사용한 화합물의 카복실산 부분 또는 모이어티(moiety)의 에스테르화로부터 유도된 그의 구조 내에 하나 이상의 작용성 에스테르 모이어티를 갖는 화합물이다.

[0137] OXO-알코올은 올레핀을 히드로포르밀화한 후 수소화하여 알코올을 형성함으로써 제조될 수 있다. "히드로포르밀화하는" 또는 "히드로포르밀화"는 코발트 또는 로듐 촉매 상에서 일산화탄소 및 수소의 대기 중에서 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물(올레핀)을 반응시켜 하나 이상의 알데하이드 모이어티를 기저 화합물에 추가하는 공정이다. 전체적으로 본원에 참고로 도입되는 미국 특허 제6,482,972호는 히드로포르밀화(OXO) 공정을 기술한다. 생성된 OXO-알코올은 히드로포르밀화 단계의 다수의 이성질체 가능성과 함께, 이하에 기재된 올리고머화 공정에서 수득된 다양한 이성질체 올레핀들로 인해 주어진쇄 길이의 다수의 이성질체들로 구성된다.

[0138] 전형적으로, 이성질체 올레핀은 불균질한 산 촉매 상에서의 경질 올레핀 올리고머화, 예컨대, 고체 인산 또는 제올라이트 촉매 상에서의 프로필렌 및/또는 부텐 올리고머화에 의해 형성된다. 경질 올레핀은 정련 가공 작업으로부터 용이하게 입수될 수 있다. 상기 반응은 이하 및 미국 특허 제6,274,756호(전체적으로 본원에 참고로 도입됨)에 기재된 바와 같이 추후에 장쇄 분지형 알코올로 형성되는 장쇄 분지형 올레핀의 혼합물을 생성한다. 히드로포르밀화를 위한 올레핀은 상업적 공정, 예컨대, IFP 디머솔(Dimersol)TM 공정 또는 홀스(Huls)(Evonik) 옥톨(Octol)TM 공정을 통한 프로필렌 또는 부텐의 이량체화에 의해서도 제조될 수 있다.

[0139] 그 다음, 분지형 알데하이드는 이성질체 올레핀의 히드로포르밀화에 의해 제조된다. 그 다음, 생성된 분지형 알

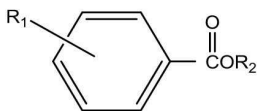
데하이드는 미반응된 올레핀을 제거하기 위한 분별에 의해 미정제 히드로포르밀화 생성물 스트림으로부터 회수될 수 있다. 그 다음, 이 분지형 알데하이드는 수소화되어 알코올(OXO-알코올)을 형성할 수 있다. 단일 탄소수의 알코올이 전술된 산의 에스테르화에서 사용될 수 있거나, 상이한 탄소수가 제품 비용 및 성능 요건을 최적화하기 위해 사용될 수 있다. "OXO" 기술은 비용 면에서 유리한 알코올을 제공한다. 다른 방법, 예컨대, C₅-알데하이드의 C₄-올레핀의 히드로포르밀화에 이어서 C₅-알코올로의 수소화, 또는 알데하이드 이량체화에 이어서 C₁₀-알코올로의 수소화가 고려된다.

[0140] "수소화하는" 또는 "수소화"는 수소(H₂)를 분자의 이중-결합된 작용 부위에 추가하여, 예컨대, 본 경우에서 수소를 디-알데하이드의 알데하이드 모이어티에 추가하여 상응하는 디-알코올을 형성하고 방향족 고리에서 이중결합을 포화시키는 것이다. 알데하이드의 수소화를 위한 조건은 당분야에서 잘 공지되어 있고, 0°C 내지 300°C의 온도, 1 내지 500 대기압, 및 균질한 또는 불균질한 수소화 촉매, 예컨대, Pt/C, Pt/Al₂O₃ 또는 Pd/Al₂O₃ 및 Ni(그러나, 이들로 한정되지 않음)의 존재를 포함하나 이들로 한정되지 않는다. 유용한 수소화 촉매는 백금, 팔라듐, 루테튬, 니켈, 아연, 주석, 코발트, 또는 이 금속들의 조합물을 포함하고, 팔라듐이 특히 유리하다.

[0141] 대안적으로, OXO-알코올은 미국 특허 제6,274,756호에 기재된 바와 같이 단쇄 알데하이드를 알돌 축합시켜 장쇄 알데하이드를 형성한 후 수소화하여 OXO-알코올을 형성함으로써 제조될 수 있다.

[0142] "에스테르화하는" 또는 "에스테르화"는 카복실산 모이어티, 예컨대, 무수물을 유기 알코올 모이어티와 반응시켜 에스테르 연결을 형성하는 것이다. 에스테르화 조건은 당분야에서 잘 공지되어 있고, 0°C 내지 300°C의 온도, 및 균질한 또는 불균질한 에스테르화 촉매, 예컨대, 루이스(Lewis) 또는 브뢴스테드(Brønsted) 산 촉매의 존재 또는 부재를 포함하나 이들로 한정되지 않는다.

[0143] 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 알킬화된 비페닐을 형성하기에 적합한 조건 하에서 벤젠 또는 알킬화된 벤젠을 반응시키는 단계; 비페닐을 임의적으로 알킬화하여 상기 알킬화된 비페닐을 형성하는 단계; 상기 알킬화된 비페닐 상의 알킬 기(들)를 산화시켜 하나 이상의 산 기를 형성하는 단계; 및 에스테르화 조건 하에서 상기 산 기(들)를 OXO-알코올과 반응시켜 하기 화합물을 형성하는 단계를 포함하는, 하기 화학식의 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다:



[0144]

[0145] 상기 식에서,

[0146] R₁은 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 환형 탄화수소이고, R₂는 C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 탄화수소 잔기이다.

[0147] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 반응 단계는 벤젠을 사용함으로써 수행되고, 상기 임의적 알킬화 단계는 알코올(예컨대, 메탄올)을 사용함으로써 수행된다.

[0148] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 알킬화 단계는 산 촉매의 존재 하에서 수행된다.

[0149] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 반응 단계는 벤젠을 사용함으로써 수행되고 H₂의 존재 하에서 벤젠을 반응시켜 1 몰의 상기 벤젠을 수소화하여 사이클로헥센을 형성함으로써 벤젠을 히드로알킬화하는 단계; 벤젠을 상기 사이클로헥센으로 알킬화하여 사이클로헥실벤젠을 형성하는 단계; 상기 사이클로헥실벤젠을 탈수소화하여 비페닐을 형성하는 단계; 및 상기 비페닐의 한 또는 두 방향족 모이어티를 알킬화하여 상기 알킬화된 비페닐을 형성하는 단계를 추가로 포함하고, 이때 바람직하게는 히드로알킬화 단계는 수소화 촉매의 존재 하에서 수행되고, 알킬화 단계는 알킬화 촉매를 사용함으로써 수행되고, 탈수소화 단계는 탈수소화 촉매를 사용함으로써 수행된다.

[0150] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 수소화 촉매는 백금, 팔라듐, 루테튬, 니켈, 아연, 주석, 코발트 및 이 금속들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되고, 알킬화 촉매는 제올라이트 및 혼합된 금속 산화물로 구성된 군으로부터 선택되고; 탈수소화 촉매는 백금, 팔라듐, Ru, Rh, 니켈, 아연, 주석, 코발트 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0151] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 반응 단계는 산소 및 산화적 커플링 촉매의 존재 하에서 벤젠을 사용하여 비

페닐을 형성함으로써 수행되고, 상기 비페닐의 한 또는 두 방향족 모이어티를 알킬화하여 상기 알킬화된 비페닐을 형성하는 단계를 추가로 포함하고, 바람직하게는 상기 알킬화 단계는 알킬화 촉매를 사용함으로써 수행된다.

[0152] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 반응 단계는 톨루엔을 사용함으로써 수행되고, H₂ 및 수소화 촉매의 존재 하에서 톨루엔을 반응시켜 메틸 사이클로헥센을 형성하는 단계; 알킬화 촉매의 존재 하에서 상기 메틸 사이클로헥센을 톨루엔과 반응시켜 디메틸 사이클로헥실벤젠을 형성하는 단계; 및 탈수소화 촉매의 존재 하에서 상기 디메틸 사이클로헥실벤젠을 탈수소화하여 알킬화된 비페닐, 바람직하게는 디메틸-비페닐을 형성하는 단계를 추가로 포함한다.

[0153] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 에스테르화 조건 하에서 산 기(들)를 OXO-알코올과 반응시킨 후, 반응 생성물을 염기성 용액, 예컨대, 포화된 중탄산나트륨 또는 가성 소다 세척제와 접촉시킨다.

[0154] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 미정제 에스테르를 더 스트립핑하여 과량의 알코올을 제거하고, 스트립핑된 가소제를 활성화된 탄소로 처리하여 가소제의 액체 부피 저항성을 개선한다.

[0155] 상기 논의된 바와 같이, 생성된 OXO-알코올들은 상이한 쇠 길이를 갖는 알코올 혼합물, 또는 동일한 탄소 쇠 길이의 이성질체 혼합물에서 개별적으로 또는 함께 사용되어 가소제로서 사용될 혼합된 에스테르를 만들 수 있다. 탄소수 및/또는 분지화 수준의 이 혼합은 가소제의 극성 모이어티 말단을 위해 사용된 각각의 코어 알코올 또는 산에 대한 PVC와의 원하는 상용성을 달성하고 다른 가소제 성능 성질을 충족시키는 데에 유리할 수 있다. 바람직한 OXO-알코올은 5개 내지 13개의 탄소를 갖는 알코올, 보다 바람직하게는 C₅ 내지 C₁₁ 알코올, 훨씬 더 바람직하게는 C₆ 내지 C₁₀ 알코올이다.

[0156] 한 실시양태에서, 바람직한 OXO-알코올은 분자 당 0.2개 내지 5.0개 분지, 분자 당 0.35개 내지 5.0개 메틸 분지, 또는 심지어 분자 당 1.3개 내지 5.0개 메틸 분지의 평균 분지화를 갖는 OXO-알코올이다. 보다 바람직한 실시양태에서, 상기 알코올은 알코올성 베타 탄소에서 잔기 당 0.05개 내지 0.4개의 분지를 갖는다.

[0157] OXO-알코올의 전형적인 분지화 특성은 하기 표 1에서 제공되어 있다.

[0158] [표 1]

전형적인 OXO-알코올의 ¹³C NMR 분지화 특성

OXO-알코올	평균 탄소수	분지를 갖는 α-탄소의 % ^a	분자 당 β-분지 ^b	분자 당 총 메틸 ^c	분자 당 펜던트 메틸 ^d	분자 당 펜던트 에틸
C ₄ ^e	4.0	0	0.35	1.35	0.35	0
C ₅ ^f	5.0	0	0.30	1.35	0.35	0
C ₆	---	---	---	---	---	---
C ₇	7.2	0	0.13	2.2	---	0.04
C ₈	8.0	0	0.08	2.6	---	---
C ₉	9.3	0	0.09	3.1	---	---
C ₁₀	10.1	0	0.08	3.1	---	---
C ₁₂	11.8	0	0.09	3.9	---	---
C ₁₃	12.7	0	0.09	3.9	---	---

--- 데이터가 입수불가능함. a-COH 탄소. B-CCH₂OH 탄소에서의 분지. c 이 값은 C₁ 분지, 쇠 말단 메틸, 및 C₂+ 분지 상의 메틸 말단 기를 포함하는 모든 메틸 기를 카운팅한다. d C₁ 분지만. e 65% n-부탄올 및 35% 이소부탄올(2-메틸펜탄올)의 추정된 몰 이성질체 분포에 기초하여 계산된 값. f 65% n-펜탄올, 30% 2-메틸부탄올 및 5% 3-메틸부탄올의 추정된 몰 이성질체 분포에 기초하여 계산된 값.

[0159] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 알코올(예컨대, OXO-알코올)은 분자 당 2.0개 내지 3.5개, 전형적으로 2.1개 내지 3.3개의 메틸 분지를 갖는다.

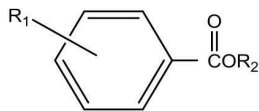
[0161] 일반적으로, 모든 중합체가 가소화되기 위해, 수지와의 허용가능한 가소제 상용성을 갖도록 극성 또는 가용성, 휘발성 및 점도의 우수한 균형을 갖는 가소제가 요구된다. 특히, 적절한 ASTM 시험에 의해 측정될 때 20°C 운동 점도가 250 mm²/초보다 더 높은 경우, 또는 대안적으로 20°C 원뿔-평판 점도가 250 cP보다 더 높은 경우, 이것은 제제화 동안 가소제 가공성에 영향을 미칠 것이고 중합체 및 가소제의 저장 및 혼합 동안 우수한 전달을 보장하기 위해 가소제를 가열할 것을 요구할 수 있다. 휘발성도 가소화된 중합체의 시효 또는 내구성에 영향을 미치는 중요한 인자이다. 고도 휘발성 가소제는 플라스틱 수지 매트릭스로부터 확산하고 증발하여, 장기간 안정성

/유연성을 요구하는 적용분야에서 기계적 강도를 손실할 것이다. 가소제 휘발성으로 인한 수지 매트릭스로부터의 상대적 가소제 손실은 열중력측정 분석을 이용함으로써 220℃에서의 순수한 가소제 증량 손실에 의해 대략적으로 예측될 수 있다.

[0162] 본 발명자들은 C₄ 내지 C₁₃ OXO-알코올이 전술된 에스테르화 반응을 위한 반응물로서 사용될 때 생성된 OXO-에스테르가 가소제로서 중합체 제제 내로 용이하게 도입되는, 상대적으로 높은 비등점을 갖는 액체(낮은 휘발성을 가짐) 형태로 존재한다는 것을 발견하였다.

[0163] C₄ 내지 C₁₃ OXO-알코올의 혼합된 알킬 이성질체 잔기를 함유하는 R₁ 및 R₂를 가질 수 있는 임의의 에스테르가 중합체, 예컨대, 비닐 클로라이드 수지, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 실릴화된 중합체, 폴리설파이드, 아크릴(acrylics), 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 고무, 폴리(메트)아크릴 및 이들의 조합물, 바람직하게는 폴리비닐 클로라이드를 위한 가소제로서 사용될 수 있다.

[0164] 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 열가소성 중합체 및 본원에 기재된 하나 이상의 가소제, 예컨대, 하기 화학식의 가소제를 포함하는 중합체 조성물에 관한 것이고, 바람직하게는 이때 상기 열가소성 중합체는 비닐 클로라이드 수지, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 고무, 폴리(메트)아크릴 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되고, 대안적으로 상기 중합체는 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리비닐 클로라이드와 폴리비닐리덴 클로라이드의 공중합체, 및 폴리알킬 메타크릴레이트(PAMA)로 구성된 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 상기 중합체는 비닐 클로라이드와 비닐리덴 클로라이드, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 벤조에이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 및 부틸 아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 단량체의 공중합체이다:



[0165]

상기 식에서,

[0166]

[0167] R₁은 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 포화된 또는 불포화된 환형 탄화수소이고, R₂는 C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 탄화수소 잔기이다.

[0168] 본 발명의 임의의 실시양태에서, 열가소성 중합체 및 하나 이상의 가소제를 포함하는 중합체 조성물에서 가소제의 양은 중합체 및 가소제의 증량을 기준으로 5 내지 90 중량%, 바람직하게는 10 내지 100 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 15 내지 90 중량%, 바람직하게는 20 내지 80 중량%이다.

[0169] 열가소성 중합체 및 본원에 기재된 하나 이상의 가소제를 포함하는 중합체 조성물은 본원에서 제조된 가소제 이외의 추가 가소제, 예컨대, 바람직하게는 알킬 쇠에서 4개 내지 13개의 탄소 원자를 갖는 디알킬 (오르토)프탈레이트; 바람직하게는 측쇄에서 4개 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 트리알킬 트리멜리테이트; 4개 내지 13개의 탄소 원자를 갖는 디알킬 아디페이트; 바람직하게는 4개 내지 13개의 탄소 원자를 갖는 디알킬 세박케이트; 바람직하게는 4개 내지 13개의 탄소 원자를 갖는 디알킬 아젤레이트; 바람직하게는 측쇄에서 4개 내지 8개의 탄소 원자, 보다 구체적으로 4개 내지 7개의 탄소 원자를 각각 갖는 바람직하게는 디알킬 테레프탈레이트; 알킬 1,2-사이클로hex산디카복실레이트, 알킬 1,3-사이클로hex산디카복실레이트 및 알킬 1,4-사이클로hex산디카복실레이트, 바람직하게는 측쇄에서 4개 내지 13개의 탄소 원자를 각각 갖는 알킬 1,2-사이클로hex산디카복실레이트; 글리콜의 디벤조산 에스테르; 바람직하게는 8개 내지 22개의 탄소 원자를 함유하는 1개의 알킬 라디칼을 갖는 페놀의 알킬설포산 에스테르; (특히 폴리에스테르 기재의) 중합체성 가소제; 글리세릴 에스테르; 아세틸화된 글리세롤 에스테르; 에폭시 에스테라이드(estolide) 지방산 알킬 에스테르; 자유 또는 카복실화된 OH 기 및 예를 들면, 4개 내지 9개 탄소 원자의 알킬 라디칼을 갖는 시트르산 트리에스테르; 4개 내지 18개 탄소 원자의 알킬 라디칼을 갖는 알킬포리돈 유도체; 및 바람직하게는 알킬 쇠에서 7개 내지 13개의 탄소 원자를 갖는 알킬 벤조에이트를 임의적으로 더 함유할 수 있다. 모든 경우들에서, 알킬 라디칼은 선형 또는 분지형일 수 있고 동일할 수 있거나 상이할 수 있다.

[0170] 열가소성 중합체 및 본 발명에 따라 제조된 본원에 기재된 하나 이상의 가소제를 포함하는 중합체 조성물은 화학적, 기계적 또는 가공 성질을 최적화하기 위해 첨가제를 추가로 함유할 수 있고, 상기 첨가제는 보다 구체적으로 충전제, 예컨대, 탄산칼슘, 이산화티탄 또는 실리카, 안료, 열 안정화제, 항산화제, UV 안정화제, 윤활제

또는 활주제(slip agent), 난연제, 정전기방지제, 살생물제, 충격 변경제, 발포제, (중합체성) 가공 보조제, 점도 저하제 또는 조절제, 예컨대, 점도증가제 및 점도감소제, 무적제, 광학 광택제 등으로 구성된 군으로부터 선택된다.

- [0171] 본원에서 유용한 열 안정화제는 모든 통상의 중합체 안정화제들, 특히 고체 또는 액체 형태의 PVC 안정화제를 포함하고, 예로는 Ca/Zn, Ba/Zn, Pb, Sn 또는 유기 화합물(OBS) 기체의 중합체 안정화제, 및 산-결합 파일로스릴리케이트, 예컨대, 히드로탈사이트가 있다. 본 발명에 따라 사용되는 혼합물은 중합체 조성물의 중량을 기준으로 0.5 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.8 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 1.0 내지 4 중량%의 열 안정화제 함량을 가질 수 있다.
- [0172] 열가소성 중합체 및 본원에 기재된 하나 이상의 가소제, 특히 에폭시화된 식물유, 예컨대, 에폭시화된 아마유 또는 에폭시화된 대두유를 포함하는 중합체 조성물에서 가소화 효과를 갖는 공안정화제를 사용하는 것도 가능하다.
- [0173] 향산화제도 열가소성 중합체 및 본원에 기재된 하나 이상의 가소제를 포함하는 중합체 조성물에서 유용하고, HALS 안정화제로서 공지된 입체장애 아민, 입체장애 페놀, 예컨대, 토파놀(Topanol)TM CA, 포스파이트, UV 흡수제, 예를 들면, 하이드록시벤조페논, 하이드록시페닐벤조트리아졸 및/또는 방향족 아민을 포함할 수 있다. 본 발명의 조성물에서 사용되기 적합한 향산화제는 예를 들면, 문헌("Handbook of Vinyl Formulating" (editor: R. F. Grossman; J. Wiley & Sons; New Jersey (US) 2008))에도 기재되어 있다. 본 발명의 혼합물에서 향산화제의 수준은 전형적으로 10 pph 이하, 바람직하게는 8 pph 이하, 보다 바람직하게는 6 pph 이하, 훨씬 더 바람직하게는 0.01 내지 5 pph이다(pph = 중합체의 백분율).
- [0174] 유기 안료 및 무기 안료도 열가소성 중합체 및 본원에 기재된 하나 이상의 가소제를 포함하는 중합체 조성물에서 유용할 수 있다. 본 발명에 따라 사용되는 조성물에서 안료의 수준은 전형적으로 10 pph 이하, 바람직하게는 0.01 내지 5 pph, 보다 바람직하게는 0.1 내지 3 pph이다. 유용한 무기 안료의 예는 TiO₂, CdS, CoO/Al₂O₃ 및 Cr₂O₃이다. 유용한 유기 안료의 예는 아조 안료, 프탈로시아닌 안료, 디옥사진 안료 및 아닐린 안료이다.
- [0175] 열가소성 중합체 및 본원에 기재된 하나 이상의 가소제를 포함하는 중합체 조성물은 광물 및/또는 합성 및/또는 천연 유기 및/또는 무기 물질, 예를 들면, 산화칼슘, 산화마그네슘, 탄산칼슘, 황산바륨, 이산화규소, 파일로스릴리케이트, 카본 블랙, 역청(bitumen), 목재(예를 들면, 펠렛, 미세펠렛, 섬유 등으로서 분쇄됨), 종이, 천연 및/또는 합성 섬유, 유리 등을 포함하는 하나 이상의 충전제를 함유할 수 있다.
- [0176] 본원에 기재된 조성물은 다양한 방식들로 제조될 수 있다. 그러나, 일반적으로, 상기 조성물은 승온에서 적합한 혼합 용기 내에서 모든 성분들을 강력히 혼합함으로써 제조된다. 플라스틱 펠렛 또는 분말(전형적으로 현탁액 PVC, 미세현탁액 PVC 또는 에멀전 PVC)은 전형적으로 60℃ 내지 140℃, 바람직하게는 80℃ 내지 100℃의 온도에서 기계적으로, 즉 예를 들면, 유체 혼합기, 터보혼합기, 트로프(trough) 혼합기 또는 벨트 나사 혼합기 내에서 가소제 및 다른 성분과 혼합된다. 성분들은 동시에 또는 바람직하게는 연속적으로 첨가될 수 있다(문헌(E. J. Wickson "Handbook of PVC Formulating", John Wiley and Sons, 1993, pp. 747 ff) 또한 참조). 그 후, 전술된 PVC, 가소제 및 다른 첨가제의 블렌드(예를 들면, PVC 화합물 또는 PVC 페이스트)는 마감처리된 또는 반-마감처리된 제품의 제조를 위해 적절한 열가소성 성형 공정으로 보내지고, 임의적으로 펠렛화 단계가 중간에 도입된다.
- [0177] 상기 블렌드(예를 들면, PVC 화합물 또는 PVC 페이스트)는 정원 호스, 파이프 및 의료 튜빙, 바닥 덮개, 바닥 타일, 필름, 판금, 지붕재료 또는 지붕재료 웹, 폴 라이너, 빌딩 보호 포일, 실내장식품, 및 케이블 피복재 및 와이어 절연체, 특히 와이어 및 케이블 코팅제, 코팅된 직물 및 벽 덮개의 제조에 특히 유용하다.
- [0178] 본 발명의 가소제는 다양한 가소화된 폴리비닐 클로라이드 물질들에 걸쳐 유용하다. 본 발명의 가소제는 전형적으로 10 내지 40 pph, 바람직하게는 15 내지 35 pph, 보다 바람직하게는 20 내지 30 pph의 가소제(pph = 백분율 PVC)를 함유하는 반-강성 폴리비닐 클로라이드 조성물; 전형적으로 40 내지 60 pph, 바람직하게는 44 내지 56 pph, 보다 바람직하게는 48 내지 52 pph의 가소제를 함유하는 유연성 폴리비닐 클로라이드 조성물; 및 전형적으로 70 내지 110 pph, 바람직하게는 80 내지 100 pph, 보다 바람직하게는 90 내지 100 pph의 가소제를 함유하는 고도 유연성 조성물의 제조에 유용하다.
- [0179] 폴리비닐 클로라이드의 한 광범위한 용도는 플라스틱졸로서의 용도이다. 플라스틱졸은 다양한 첨가제, 예컨대, 전술된 첨가제를 임의적으로 함유하는, 폴리비닐 클로라이드와 가소제의 혼합물로 구성된 유체 또는 페이스트이

다. 플라스틱졸은 추후 융합되어 유연성 폴리비닐 클로라이드의 응집성 제품을 생성하는 폴리비닐 클로라이드의 층을 생성하는 데에 사용된다. 플라스틱졸은 바닥재, 텐트, 방수포, 코팅된 직물, 예컨대, 자동차 실내장식품, 차 하부 코팅제, 성형품 및 다른 소비자 제품의 제조에 유용하다. 플라스틱졸은 신발, 직물 코팅제, 장난감, 바닥 제품 및 벽지에서도 사용된다. 플라스틱졸은 전형적으로 40 내지 200 pph, 보다 전형적으로 50 내지 150 pph, 보다 전형적으로 70 내지 120 pph, 보다 전형적으로 90 내지 110 pph의 가소제를 함유한다.

[0180] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본원에서 제조된 하나 이상(예컨대, 2개 또는 3개)의 가소제는 중합체, 예컨대, PVC와 조합되어 PVC 화합물(전형적으로 현탁액 PVC로부터 제조됨) 또는 PVC 페이스트(전형적으로 에멀전 PVC로부터 제조됨)를 형성한다. PVC 화합물 또는 페이스트에서 특히 유용한 PVC는 70 초과의 K 값을 갖는 PVC이다. 특히 바람직한 PVC 화합물 또는 페이스트는 20 내지 100 pph의 가소제(들) 및/또는 0.5 내지 15 pph의 안정화제(들), 및/또는 1 내지 30 pph, 바람직하게는 15 내지 30 pph의 충전제(들)를 포함하고, 훨씬 더 바람직하게는 상기 충전제는 탄산칼슘이고 상기 안정화제는 칼슘/아연 안정화제이다. 상기 조합물은 와이어 및 케이블 코팅제, 특히 자동차 와이어 및 케이블 코팅제 및/또는 빌딩 와이어 절연체에서 유용하다.

[0181] 일반적으로, 그 자체가 낮은 유리 전이 온도를 갖는 가소제를 사용하고/하거나 높은 가소제 함량을 사용함으로써 본 발명의 중합체 조성물에 대한 특히 우수한(즉, 낮은) 유리 전이 온도가 달성될 수 있다. 본 발명의 중합체 조성물은 -70°C 내지 +10°C, 바람직하게는 -60°C 내지 -5°C, 보다 바람직하게는 -50°C 내지 -20°C, 가장 바람직하게는 -45°C 내지 -30°C의 유리 전이 온도를 가질 수 있다. 중합체 조성물의 Tg는 이하에 기재된 바와 같이 DMTA 및 DSC를 이용함으로써 측정된다(DMTA 결과와 DSC 결과 사이에 불일치가 있는 경우, DMTA가 사용될 것이다). 순수한 가소제의 Tg는 이하에 기재된 바와 같이 DSC를 이용함으로써 측정된다.

[0182] **실험**

[0183] 하기 실시예들은 본 개시내용 및 본 방법을 예시하고 적절한 경우 다른 방법(이에 의해 제조된 제품을 포함함)과의 비교를 제공하기 위한 것이다. 다수의 변경 및 변화가 가능하고, 본 개시내용이 첨부된 특허청구범위 내에서 본원에 구체적으로 기재된 방식과 다른 방식으로 실시될 수 있다는 것을 이해해야 한다.

[0184] **실시예**

[0185] 에스테르화를 위한 일반 절차

[0186] 공기 교반기, 질소 유도기, 온도계, 딤-스타크 트랩(Dean-Stark trap) 및 냉각수 냉각 응축기를 갖춘 4-구 1000 ml 환저 플라스크 내로 방향족 일염기(또는 이염기)산 및 OXO-알코올(들)을 첨가하였다. 상기 딤-스타크 트랩을 OXO-알코올(들)로 충전시켰다. 반응 혼합물을 질소 유도 하에서 공기 교반하면서 220°C까지 가열하였다. 생성된 물을 딤-스타크 트랩에서 모으고 자주 배수하였다. 96% 전환을 표시하는 220°C에서 3시간 이내에 이론상 중량의 물을 수득하였다. 반응 혼합물을 더 오래 가열하여 디에스테르로의 완전한 전환을 달성하였다. 과량의 알코올 및 일부 모노에스테르(디에스테르 합성의 경우)를 증류로 제거하였다. 미정제 잔류 생성물을 하룻밤 동안 실온에서 교반하면서 탈색 차콜로 임의적으로 처리하였다. 그 다음, 혼합물을 2회 여과하여 차콜을 제거하였다.

[0187] 실시예 1: OXO-C₁₀ 알코올을 사용한 4-페닐-벤조산의 에스테르화:

[0188] 공기 교반기, 온도계, N₂ 유도기, 딤-스타크 트랩 및 냉각수 냉각 응축기를 갖춘 4-구 500 ml 환저 플라스크 내로 4-페닐-벤조산(101.8 g, 0.514 mole) 및 OXO-C₁₀ 알코올(163 g, 1.027 mole)을 첨가하고, OXO-C₁₀ 알코올(15.5 g, 0.098 mole)을 딤-스타크 트랩에 첨가하였다. 반응 혼합물을 기체 크로마토그래피(GC) 샘플링하면서 208°C 내지 220°C에서 총 13시간 동안 가열하였다. 그 다음, 클라이젠(Claissen) 어댑터, 냉각수 냉각 응축기 및 수용 플라스크를 사용하여 생성물을 농축하였다. 미정제 생성물은 GC에 의한 측정 시 99.5% 순도를 갖는 투명한 밝은 황색 액체이었다.

[0189] 실시예 2: OXO-C₉ 알코올을 사용한 4-페닐-벤조산의 에스테르화:

[0190] 공기 교반기, 온도계, N₂ 유도기, 딤-스타크 트랩 및 냉각수 냉각 응축기를 갖춘 4-구 500 ml 환저 플라스크 내로 4-페닐-벤조산(138 g, 0.6962 mole), OXO-C₉ 알코올(201.1 g, 1.3924 mole) 및 크실렌(21.5 g, 0.202 mole)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 GC 샘플링하면서 185°C 내지 220°C에서 총 7시간 동안 가열하였다. 클라이젠 어댑터, 냉각수 냉각 응축기 및 수용 플라스크를 사용하여 생성물을 농축하였다. 농축된 생성물을 동등한 중량의 톨루엔(180 g)에 용해시키고 100 g의 3 중량% 수산화나트륨 용액에 이어서 증류수(100 g)로 2회 세척하였다. 그 다음, 상부 톨루엔 층을 황산마그네슘 상에서 건조하고 여과하고 톨루엔을 회전증발기 상에서 제거하였다.

농축된 생성물은 GC에 의한 측정 시 99.5% 모노에스테르의 순도를 갖는 투명한 무색 액체이었다.

[0191] 실시예 3: OXO-C₁₀ 알코올을 사용한 3-페닐-벤조산의 에스테르화:

[0192] 공기 교반기, 온도계, N₂ 유도기, 딥-스타크 트랩 및 냉각수 냉각 응축기를 갖춘 4-구 500 ml 환저 플라스크 내로 비페닐-3-카복실산(50.0 g, 0.2522 mole) 및 OXO-C₁₀ 알코올(79.7 g, 0.5044 mole)을 첨가하고 크실렌(75 g, 0.706 mole)을 딥-스타크 트랩에 첨가하였다. 반응 혼합물을 156℃ 내지 192℃에서 총 19시간 동안 가열하였다. 클라이젠 어댑터, 냉각수 냉각 응축기 및 수용 플라스크를 사용하여 생성물을 농축하였다. 농축된 생성물을 동등한 중량의 톨루엔(77 g)에 용해시키고 25 g의 3 중량% 수산화나트륨 용액으로 3회 세척한 후 증류수(25 g)로 2회 세척하였다. 그 다음, 상부 톨루엔 층을 황산마그네슘 상에서 건조하고 여과하고 오버헤드 증류시켰다. 순수한 생성물의 비등점은 175℃ 내지 183℃/0.27 내지 0.28 mm 진공이었다. 증류된 생성물의 순도는 GC에 의한 측정 시 99.2% 이었다.

[0193] 실시예 4: OXO-C₉ 알코올을 사용한 2-페닐-벤조산의 에스테르화:

[0194] 공기 교반기, 온도계, N₂ 유도기, 딥-스타크 트랩 및 냉각수 냉각 응축기를 갖춘 4-구 500 ml 환저 플라스크 내로 비페닐-2-카복실산(99.4 g, 0.502 mole) 및 OXO-C₉ 알코올(144.4 g, 1.003 mole)을 첨가하고 OXO-C₉ 알코올(20 g, 0.14 mole)을 딥-스타크 트랩에 첨가하였다. 반응 혼합물을 GC 샘플링하면서 205℃ 내지 208℃에서 총 7시간 동안 가열하였다. 클라이젠 어댑터, 냉각수 냉각 응축기 및 수용 플라스크를 사용하여 생성물을 증류시켰다. 2개의 하트(heart) 분획을 조합하고 동등한 중량의 톨루엔(121.7 g)에 용해시키고 50 g의 3 중량% 수산화나트륨 용액에 이어서 증류수(50 g)로 2회 세척하였다. 그 다음, 상부 톨루엔 층을 황산마그네슘 상에서 건조하고 여과한 후, 2시간 동안 실온에서 교반하면서 탈색 차콜로 처리하였다. 생성물을 2회 여과하여 모든 차콜을 제거하였다. 그 다음, 톨루엔을 회전증발기 상에서 제거하였다. 투명한 무색 생성물이 단리되었고 (GC에 의한 측정 시) 99.5% 모노에스테르의 순도를 가졌다.

[0195] 실시예 5: 실시예 1, 3 및 4의 블렌드:

[0196] 순수한 모노에스테르의 하기 블렌드를 제조하였다: 오르토 에스테르 또는 비페닐-2-카복실산 + OXO-C₉ 알코올(7.5 g 또는 25 중량%), 메타 에스테르 비페닐-3-카복실산 + OXO-C₁₀ 알코올(15.0 g 또는 50 중량%), 및 파라 모노에스테르 또는 비페닐-4-카복실산 + OXO-C₁₀ 알코올(7.5 g 또는 25 중량%).

[0197] 실시예 6: OXO-C₁₀ 알코올을 사용한 4-사이클로헥실 벤조산의 에스테르화:

[0198] 공기 교반기, 온도계, N₂ 유도기, 딥-스타크 트랩 및 냉각수 냉각 응축기를 갖춘 4-구 500 ml 환저 플라스크 내로 4-사이클로헥실 벤조산(100.64 g, 0.493 mole) 및 OXO-C₁₀ 알코올(156.5 g, 0.986 mole)을 첨가하고, OXO-C₁₀ 알코올(15.5 g, 0.098 mole)을 딥-스타크 트랩에 첨가하였다. 반응 혼합물을 GC 샘플링하면서 217℃ 내지 220℃에서 총 10시간 동안 가열하였다. 그 다음, 클라이젠 어댑터, 냉각수 냉각 응축기 및 수용 플라스크를 사용하여 생성물을 농축하였다. 미정제 생성물은 (GC에 의한 측정 시) 99.2% 순도를 갖는 투명한 무색 액체이었다.

[0199] 실시예 7: 실시예 1과 6의 블렌드:

[0200] 4-페닐벤조산 + OXO-C₁₀ 알코올의 모노에스테르(실시예 1) 및 4-사이클로헥실벤조산 + OXO-C₁₀ 알코올의 모노에스테르(실시예 6)를 함유하는 하기 4개의 블렌드를 (중량별로) 제조하였다:

[0201] 7a: 실시예 1(70%) + 실시예 6(30%)의 블렌드,

[0202] 7b: 실시예 1(70%) + 실시예 6(30%)의 블렌드,

[0203] 7c: 실시예 1(50%) + 실시예 6(50%)의 블렌드,

[0204] 7d: 실시예 1(30%) + 실시예 6(70%)의 블렌드.

[0205] 실시예 8: OXO-C₉ 알코올을 사용한 4'-메틸비페닐-4-카복실산의 에스테르화:

[0206] 공기 교반기, 온도계, N₂ 유도기, 딥-스타크 트랩 및 냉각수 냉각 응축기를 갖춘 4-구 500 ml 환저 플라스크 내

로 4-메틸비페닐-4-카복실산(100 g, 0.47114 mole), OXO-C₉ 알코올(136.1 g, 0.9423 mole) 및 톨루엔(50 g, 0.54 mole)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 GC 샘플링하면서 187℃ 내지 221℃에서 총 6시간 동안 가열하였다. 그 다음, 클라이젠 어댑터, 냉각수 냉각 응축기 및 수용 플라스크를 사용하여 생성물을 증류시켰다. 생성물은 184℃ 내지 185℃/0.10 mm에서 증류되었고 (GC에 의한 측정 시) 99.6% 순도를 갖는 투명한 본질적으로 무색 액체이었다.

[0207] 실시예 9: OXO-C₉ 알코올을 사용한 4'-메틸비페닐-2-카복실산의 에스테르화:

[0208] 공기 교반기, 온도계, N₂ 유도기, 딥-스타크 트랩 및 냉각수 냉각 응축기를 갖춘 4-구 1000 ml 환저 플라스크 내로 2-(p-톨릴)벤조산(191.9 g, 0.9042 mole), OXO-C₉ 알코올(261.12 g, 1.8087 mole) 및 크실렌(19.4 g, 0.18 mole)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 GC 샘플링하면서 207℃ 내지 214℃에서 총 22시간 동안 가열하였다. 그 다음, 클라이젠 어댑터, 냉각수 냉각 응축기 및 수용 플라스크를 사용하여 생성물을 증류시켰다. 생성물은 145℃ 내지 162℃/0.10 mm에서 증류되었고 (GC에 의한 측정 시) 99.86% 순도의 투명한 본질적으로 무색 액체이었다.

[0209] 실시예 10: OXO-C₁₀ 알코올을 사용한 2'-메틸-3-비페닐카복실산의 에스테르화:

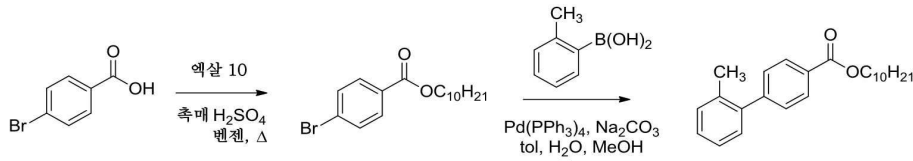
[0210] 공기 교반기, 온도계, N₂ 유도기, 딥-스타크 트랩 및 냉각수 냉각 응축기를 갖춘 4-구 500 ml 환저 플라스크 내로 2'-메틸-3-비페닐카복실산(51 g, 0.24 mole), OXO-C₁₀ 알코올(76 g, 0.481 mole) 및 크실렌(34.3 g, 0.323 mole)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 GC 샘플링하면서 145℃ 내지 182℃에서 총 15시간 동안 가열하였다. 그 다음, 클라이젠 어댑터, 냉각수 냉각 응축기 및 수용 플라스크를 사용하여 생성물을 농축하였다. 농축된 생성물을 동등한 중량의 톨루엔(63.1 g)에 용해시키고 30 g의 3 중량% 수산화나트륨 용액에 이어서 증류수(30 g)로 2회 세척하였다. 그 다음, 상부 톨루엔 층을 황산마그네슘 상에서 건조하고 여과하고 증류시켰다. 모노에스테르는 Bp = 175℃ 내지 182℃/0.10 mm에서 증류되었다. (GC에 의한 측정 시) 99.42%의 순도를 갖는 투명한 회백색 액체를 수득하였다.

[0211] 실시예 11: OXO-C₁₀ 알코올을 사용한 4'-메틸-3-비페닐카복실산의 제조:

[0212] H₂SO₄를 갖는 벤젠에서 환류시켜 3-브로모벤조산과 OXO-C₁₀ 알코올을 축합시키고 염기성 용액(중탄산나트륨)으로 후속적으로 세척하면서 딥-스타크 트랩을 통해 물을 제거함으로써 데실 3-브로모벤조에이트를 제조하였다. 상기에 에스테르를 증류로 정제하였다: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.87 - 1.77 (m, 21 H), 4.32 (m, 2 H), 7.32 (m, 1 H), 7.67 (m, 1 H), 7.98 (m, 1 H), 8.18 (s, 1 H). 3-구 플라스크에서, 데실 3-브로모벤조에이트(1 당량) 및 p-톨릴보론산(1.2 당량)을 톨루엔에 용해시켜 브로모벤조산 에스테르에 대하여 0.2 M 용액을 제조하고, 혼합물을 N₂로 탈기하였다. H₂O:MeOH(4:1) 중의 2 M 탈기된 탄산나트륨(2.5 당량) 용액을 첨가하였다. 팔라듐 테트라키스트리페닐포스핀(0.01 당량)을 첨가하고 혼합물을 완결될 때까지 환류시켰다. 반응물을 냉각시키고 층을 분리하였다. 수성 층을 에틸 아세테이트로 추출하고, 조합된 유기 층을 염수로 세척하고 MgSO₄ 상에서 건조하고 여과하고 감압 하에서 농축하였다. 생성된 미정제 오일의 정제를 진공 증류로 달성하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.80 - 1.87 (m, 20 H), 2.45 (s, 3 H), 4.39 (m, 2 H), 7.31 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 7.56 (m, 3 H), 7.80 (m, 1 H), 8.05 (m, 1 H), 8.32 (s, 1 H).

[0213] 실시예 12: OXO-C₁₀ 알코올을 사용한 2'-메틸-4-비페닐카복실산의 제조:

[0214] H₂SO₄를 갖는 벤젠에서 환류시켜 4-브로모벤조산과 OXO-C₁₀ 알코올을 축합시키고 염기성 용액(중탄산나트륨)으로 후속적으로 세척하면서 딥-스타크 트랩을 통해 물을 제거함으로써 데실 4-브로모벤조에이트를 제조한 후, 증류로 정제하였다. 데실 2-브로모벤조에이트를 실시예 11에 기재된 바와 같이 o-톨릴보론산과 커플링시켰다. 스펙트럼 데이터는 다음과 같다: 데실 2'-메틸비페닐-4-카복실레이트: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 0.85 - 1.91 (m, 19 H), 2.33 (s, 3 H), 4.43 (m, 2H), 7.30 (m, 4 H), 7.44 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 8.15 (m, 2 H).



[0215]

[0216] 실시예 13: OXO-C₁₀ 알코올을 사용한 3'-메틸-4-비페닐카복실산의 제조:

[0217]

H₂SO₄를 갖는 벤젠에서 환류시켜 4-브로모벤조산과 OXO-C₁₀ 알코올을 축합시키고 염기성 용액(중탄산나트륨)으로 후속적으로 세척하면서 딥-스타크 트랩을 통해 물을 제거함으로써 데실 4-브로모벤조에이트를 제조하였다: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.86 - 1.76 (m, 20 H), 4.30 (m, 2 H), 7.57 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 7.90 (dd, J = 2.2, 8.6 Hz, 2H). 데실 4-브로모벤조에이트를 실시예 11에 기재된 바와 같이 m-톨릴보론산과 커플링시켰다: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.88 - 1.80 (m, 19 H), 2.44 (s, 3 H), 4.33 (m, 2 H), 7.22 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.36 (m, 1 H), 7.45 (m, 1 H), 7.66 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 8.11 (m, 2 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 10.9 - 39.4 (9 C), 21.7, 65.3, 124.5 - 130.2 (8 C), 138.7 (2 C), 140.2, 145.8, 166.8.

[0218] 실시예 14: OXO-C₉ 알코올을 사용한 3'-메틸-4-비페닐카복실산의 제조:

[0219]

H₂SO₄를 갖는 벤젠에서 환류시켜 4-브로모벤조산과 OXO-C₉ 알코올을 축합시키고 염기성 용액(중탄산나트륨)으로 후속적으로 세척하면서 딥-스타크 트랩을 통해 물을 제거함으로써 노닐 4-브로모벤조에이트를 제조하였다: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.87 - 1.78 (m, 19 H), 4.31 (m, 2 H), 7.57 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.90 (dd, J = 2.9, 9.4 Hz, 2H). 노닐 4-브로모벤조에이트를 실시예 11에 기재된 바와 같이 m-톨릴보론산과 커플링시켰다: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.90 - 1.78 (m, 19 H), 2.45 (s, 3 H), 4.38 (m, 2 H), 7.22 (d, J = 8.4 Hz, 1 H), 7.36 (m, 1 H), 7.45 (m, 2 H), 7.66 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 8.11 (m, 2 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 10.9 - 39.4 (8 C), 21.7, 65.6, 124.5 - 130.2 (8 C), 138.7 (2 C), 140.2, 145.8, 166.8.

[0220] 실시예 15: OXO-C₁₀ 알코올을 사용한 3'-메틸-2-비페닐카복실산의 제조:

[0221]

H₂SO₄를 갖는 벤젠에서 환류시켜 2-브로모벤조산과 OXO-C₁₀ 알코올을 축합시키고 염기성 용액(중탄산나트륨)으로 후속적으로 세척하면서 딥-스타크 트랩을 통해 물을 제거함으로써 데실 2-브로모벤조에이트를 제조하였다: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.86 - 1.78 (m, 23 H), 4.33 (m, 2 H), 7.35 (m, 2 H), 7.65 (m, 1 H), 7.78 (d, J = 8.0 Hz, 1 H). 데실 2-브로모벤조에이트를 실시예 11에 기재된 바와 같이 m-톨릴보론산과 커플링시켰다: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.72 - 1.39 (m, 21 H), 2.42 (s, 3 H), 4.07 (m, 2 H), 7.18 (m, 3 H), 7.30 (m, 1 H), 7.41 (m, 2 H), 7.53 (m, 1 H), 7.85 (d, J = 8.0 Hz, 1 H).

[0222] 실시예 16: OXO-C₁₀ 알코올을 사용한 3'-메틸-3-비페닐카복실산의 제조:

[0223]

데실 3-브로모벤조에이트를 실시예 11에 기재된 바와 같이 m-톨릴보론산과 커플링시켰다: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.89 - 1.81 (m, 21 H), 2.45 (s, 3H), 4.37 (m, 2 H), 7.22 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.37 (t, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.45 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 7.52 (t, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.79 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 8.03 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 8.29 (s, 1 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 11.6 - 3.4 (20 C), 21.7, 65.4, 124.4 (2 C), 128.1, 128.4 (2 C), 128.6 (2 C), 128.9, 129.0, 131.2, 131.6 (2 C), 166.9.

[0224] 실시예 17: 메틸비페닐 카복실산 + OXO-알코올의 혼합된 블렌드 모노에스테르의 제조:

[0225]

하기 3개의 모노에스테르들을 조합하였다: 4-메틸비페닐-4-OXO-C₉ 에스테르(실시예 8)(17.62 g), 2-메틸-비페닐-3-OXO-C₁₀ 에스테르(실시예 10)(3.86 g) 및 4-메틸비페닐-2-OXO-C₉ 에스테르(실시예 9)(3.95 g).

- [0226] 실시예 18: C₅ 알코올(65/35, 1-펜탄올/2-메틸-1-부탄올)을 사용한 2,2'-비페닐 디카복실산의 에스테르화:
- [0227] 공기 교반기, 온도계, N₂ 유도기, 단-스타크 트랩 및 냉각수 냉각 응축기를 갖춘 4-구 500 ml 환저 플라스크 내로 2,2'-비페닐 디카복실산(100 g, 0.46 mole) 및 혼합된 C₅ 알코올(65/35, 1-펜탄올/2-메틸-1-부탄올)(165.0 g, 1.875 mole)을 첨가하여 OXO-C₅ 알코올의 성분 분포와 비슷하게 하였다. 반응 혼합물을 GC 샘플링하면서 137 °C 내지 169°C에서 총 73시간 동안 가열하였다. 클라이젠 어댑터, 냉각수 냉각 응축기 및 수용 플라스크를 사용하여 생성물을 농축하였다. 농축된 생성물을 동등한 중량의 톨루엔(140 g)에 용해시키고 50 g의 3 중량% 수산화나트륨 용액에 이어서 증류수(50 g)로 2회 세척하였다. 그 다음, 상부 톨루엔 층을 황산마그네슘 상에서 건조하고 여과하고 증류시켰다. 디에스테르는 Bp = 174°C 내지 184°C/0.10 mm에서 증류되었다. GC 분석에 의해 수득된 순도는 99.1%이었다. 증류물은 투명한 황색 액체이었고 상기 증류물을 2시간 동안 실온에서 교반하면서 탈색 차콜로 처리하였다. 생성물을 2회 여과하여 모든 차콜을 제거하였다. 투명한 무색 샘플을 수득하였다.
- [0228] 실시예 19: C₆ 알코올(65/35, 1-헥산올/2-메틸-1-펜탄올)을 사용한 2,2'-비페닐 디카복실산의 에스테르화:
- [0229] 공기 교반기, 온도계, N₂ 유도기, 단-스타크 트랩 및 냉각수 냉각 응축기를 갖춘 4-구 500 ml 환저 플라스크 내로 2,2'-비페닐 디카복실산(199.3 g, 0.823 mole) 및 C₆ 알코올(65/35, 1-헥산올/2-메틸-1-펜탄올)(336.2 g, 3.2903 mole)을 첨가하여 OXO-C₆ 알코올의 성분 분포와 비슷하게 하였다. 반응 혼합물을 GC 샘플링하면서 150°C 내지 155°C에서 총 24시간 동안 가열하였다. 클라이젠 어댑터, 냉각수 냉각 응축기 및 수용 플라스크를 사용하여 생성물을 농축하였다. 농축된 생성물을 동등한 중량의 톨루엔(347 g)에 용해시키고 100 g의 3 중량% 수산화나트륨 용액에 이어서 증류수(100 g)로 2회 세척하였다. 그 다음, 상부 톨루엔 층을 황산마그네슘 상에서 건조하고 여과하고 증류시켰다. 디에스테르는 Bp = 189°C 내지 191°C/0.10 mm에서 증류되었다. 증류물은 투명한 황색 액체이었고 상기 증류물을 톨루엔에 용해시킨 후 2시간 동안 실온에서 교반하면서 탈색 차콜로 처리하였다. 생성물을 2회 여과하여 모든 차콜을 제거한 후 오버헤드 증류시켰다. (GC에 의한 측정 시) 97.9%의 순도를 갖는 투명한 회백색 액체를 Bp = 184°C/0.10 mm에서 수득하였다.
- [0230] 실시예 20: OXO-C₉ 알코올을 사용한 2,2'-비페닐 디카복실산의 에스테르화:
- [0231] 공기 교반기, 온도계, N₂ 유도기, 단-스타크 트랩 및 냉각수 냉각 응축기를 갖춘 4-구 500 ml 환저 플라스크 내로 2,2'-비페닐 디카복실산(54.4 g, 0.252 mole), OXO-C₉ 알코올(145.4 g, 1.01 mole) 및 크실렌(50 g, 0.47 mole)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 GC 샘플링하면서 172°C 내지 189°C에서 총 24시간 동안 가열하였다. 클라이젠 어댑터, 냉각수 냉각 응축기 및 수용 플라스크를 사용하여 생성물을 농축하였다. 농축된 생성물을 동등한 중량의 톨루엔(99.7 g)에 용해시키고 50 g의 3 중량% 수산화나트륨 용액으로 3회 세척한 후 증류수(50 g)로 2회 세척하였다. 그 다음, 상부 톨루엔 층을 황산마그네슘 상에서 건조하고 여과하고 증류시켰다. 디에스테르는 Bp = 237°C/0.25 내지 0.30 mm에서 증류되었다. 증류물은 투명한 황색을 띤 주황색 액체이었고 206°C 내지 215°C/0.22 내지 0.16 mm 진공에서 다시 증류되었다. 증류물은 황색을 유지하였으므로, 상기 증류물을 톨루엔에 용해시킨 후, 2시간 동안 실온에서 교반하면서 탈색 차콜로 처리하였다. 생성물을 2회 여과하여 모든 차콜을 제거하였다. GC에 의한 측정 시 99.4%의 순도를 갖는 투명한 밝은 황색 액체를 수득하였다.
- [0232] 실시예 21: 선형 C₆ 알코올을 사용한 디헥실비페닐 4,4'-디카복실레이트의 제조:
- [0233] H₂SO₄를 갖는 벤젠에서 환류시켜 4-브로모벤조산과 헥산올을 축합시키고 염기성 용액(중탄산나트륨)으로 후속적으로 세척하면서 단-스타크 트랩을 통해 물을 제거함으로써 헥실 4-브로모벤조에이트를 제조하였다. 상기 에스테르를 증류로 정제하였다.
- [0234] N₂ 하에서, 헥실 4-브로모벤조에이트(1 당량), 비스피리나콜레이토디보론(0.5 당량), 탄산칼륨(3 당량) 및 PdCl₂dppf(0.02 당량)를 DMSO에 용해시켜 브로모벤조산 에스테르에 대하여 0.15 M 용액을 제조하였다. 상기 용액을 N₂로 탈기한 후 80°C에서 하룻밤 동안 가열하였다. 그 다음, 물 및 에틸 아세테이트를 냉각된 반응물에 첨가하고 층을 분리하였다. 유기 층을 에틸 아세테이트로 추출한 후, 모든 유기 층을 10% HCl, 물 및 염수로 세척하였다. 그 다음, 상기 유기 층을 건조하고(MgSO₄) 여과하고 농축하였다. 미정제 오일을 짧은 실리카 겔 컬럼(10:90 아세톤:석유 에테르로 용출함)에 통과시키고 진공 증류시켜 정제하였다.

[0235] 실시예 22: OXO-C₆ 알코올을 사용한 디헥실 비페닐-3,3'-디카복실레이트의 제조:

[0236] H₂SO₄를 갖는 벤젠에서 환류시켜 3-브로모벤조산과 OXO-헥산올을 축합시키고 염기성 용액(중탄산나트륨)으로 후속적으로 세척하면서 단-스타크 트랩을 통해 물을 제거함으로써 헥실 3-브로모벤조에이트를 제조하였다. 상기에스테르를 증류로 정제하였다: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.90 (m, 3 H), 1.34 (m, 6 H), 1.76 (m, 2 H), 4.31 (t, J = 6.6 Hz, 2 H), 7.30 (t, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.65 (m, 1 H), 7.95 (m, 1 H), 8.16 (s, 1 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 14.1, 22.6, 25.8, 28.8, 31.6, 65.7, 122.6, 128.2, 130.0, 132.6, 132.7, 135.9, 165.4. N₂ 하에서, 헥실 3-브로모벤조에이트(1 당량), 비스피나콜레이토디보론(0.5 당량), 탄산칼륨(3 당량) 및 PdCl₂dppf(0.02 당량)를 DMSO에 용해시켜 브로모벤조산 에스테르에 대하여 0.15 M 용액을 제조하였다. 상기 용액을 N₂로 탈기한 후 80℃에서 하룻밤 동안 가열하였다. 그 다음, 물 및 에틸 아세테이트를 냉각된 반응물에 첨가하고 층을 분리하였다. 유기 층을 에틸 아세테이트로 추출한 후, 조합된 유기 층을 10% HCl, 물 및 염수로 세척하였다. 그 다음, 상기 유기 층을 건조하고(MgSO₄) 여과하고 농축하였다. 미정제 오일을 짧은 실리카 겔 컬럼(10:90 아세톤:석유 에테르로 용출함)에 통과시키고 진공 증류시켜 정제하였다: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.91 (m, 6 H), 1.36 (m, 12 H), 1.80 (m, 4 H), 4.36 (t, J = 6.6 Hz, 2 H), 7.54 (m, 2 H), 7.81 (m, 2 H), 8.06 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 8.30 (s, 2 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 14.2 (2 C), 22.7 (2 C), 25.9 (2 C), 28.9 (2 C), 31.6 (2 C), 65.5 (2 C), 128.4 - 131 (8 C), 140.6 (4 C), 166.6 (2 C).

[0237] 실시예 23: OXO-C₆ 알코올을 사용한 디헥실 비페닐-3,4'-디카복실레이트의 제조:

[0238] H₂SO₄를 갖는 벤젠에서 환류시켜 4-브로모벤조산과 OXO-C₆ 알코올을 축합시키고 염기성 용액(중탄산나트륨)으로 후속적으로 세척하면서 단-스타크 트랩을 통해 물을 제거함으로써 헥실 4-브로모벤조에이트를 제조한 후, 증류로 정제하였다: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.86 - 1.76 (m, 13 H), 4.31 (m, 2 H), 7.58 (d, J = 8 Hz, 2 H), 7.91 (d, J = 8.0 Hz, 2 H). 단-스타크 트랩을 통해 물을 제거하면서 벤젠에서 환류시켜 3-브로모벤조산과 OXO-C₆ 알코올을 축합시킴으로써 헥실 3-브로모벤조에이트를 제조한 후, 증류로 정제하였다: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.91 - 1.77 (m, 11 H), 4.34 (m, 2 H), 7.31 (m, 2 H), 7.64 (m, 1 H), 7.77 (d, J = 8.0 Hz, 1 H). 헥실 4-브로모벤조에이트(1 당량), 비스피나콜레이토디보론(1.1 당량) 및 아세트산칼륨(3 당량)을 DMF에 용해시켜 브로모벤조산 에스테르에 대하여 0.25 M 용액을 제조하였다. 혼합물을 N₂로 탈기하고 팔라듐 디아세테이트(0.02 당량)를 첨가하였다. 완결될 때까지 반응물을 80℃ 내지 90℃에서 가열한 후(대략 5시간) 냉각시켰다. 물을 첨가하고 혼합물을 에틸 아세테이트로 3회 추출하였다. 조합된 유기 층을 물로 2회 세척하고 염수로 2회 세척한 후, 건조하고(MgSO₄) 여과하고 감압 하에서 농축하였다. 그 다음, 미정제된 회색빛 황색 오일을 3-구 플라스크로 옮기고 톨루엔에 용해시켜 0.2 M 용액을 제조하였다. 1 당량의 헥실 3-브로모벤조에이트 및 2 M 탄산칼륨 용액(5 당량)을 첨가하고 혼합물을 탈기하였다. 팔라듐 테트라키스트리페닐포스핀(0.01 당량)을 첨가하고 반응물을 환류 온도에서 하룻밤 동안 가열하였다. 냉각 후, 수성 층을 에틸 아세테이트로 추출하고 조합된 유기 층을 물로 2회 세척하고 염수로 2회 세척하였다. 그 다음, 상기 유기 층을 건조하고(MgSO₄) 여과하고 농축하였다. 미정제 오일을 짧은 실리카 겔 컬럼(10:90 에틸 아세테이트:헥산으로 용출함)에 통과시킨 후 진공 증류시켜 정제하였다: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 0.90 - 1.79 (m, 25 H), 4.32 (m, 2 H), 7.52 (t, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.67 (d, J = 8.0 Hz, 2 H), 7.77 (m, 1 H), 8.03 (m, 1 H), 8.11 (m, 2 H), 8.28 (s, 1 H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 11.4 - 35.9 (10 C), 63.69, 65.4, 127.2 (2C), 128.5, 129.2, 129.3, 129.9, 130.3 (2 C), 131.5, 131.6, 140.5, 144.6, 166.6 (2 C).

[0239] 실시예 24: OXO-C₆ 알코올을 사용한 2,3'-비페닐디카복실레이트의 제조:

[0240] H₂SO₄를 갖는 벤젠에서 환류시켜 2-브로모벤조산과 OXO-C₆ 알코올을 축합시키고 염기성 용액(중탄산나트륨)으로 후속적으로 세척하면서 단-스타크 트랩을 통해 물을 제거함으로써 헥실 2-브로모벤조에이트를 제조한 후 증류로

정제하였다: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.91 - 1.77 (m, 11 H), 4.34 (m, 2 H), 7.31 (m, 2 H), 7.64 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.77 (d, J = 8.0 Hz, 1 H). 헥실 3-브로모벤조에이트(1 당량), 비스피나콜레이토디보론(1.1 당량) 및 아세트산칼륨(3 당량)을 DMF에 용해시켜 브로모벤조산 에스테르에 대하여 0.25 M 용액을 제조하였다. 혼합물을 N_2 로 탈기하고 팔라듐 디아세테이트(0.02 당량)를 첨가하였다. 완결될 때까지 반응물을 80°C 내지 90°C에서 가열한 후(대략 5시간) 냉각시켰다. 물을 첨가하고 혼합물을 에틸 아세테이트로 3회 추출하였다. 조합된 유기 층을 물로 2회 세척하고 염수로 2회 세척한 후, 건조하고(MgSO_4) 여과하고 감압 하에서 농축하였다. 그 다음, 미정제된 회색빛 황색 오일을 3-구 플라스크로 옮기고 톨루엔에 용해시켜 0.2 M 용액을 제조하였다. 1 당량의 헥실 2-브로모벤조에이트 및 2 M 탄산칼륨 용액(5 당량)을 첨가하고 혼합물을 탈기하였다. 팔라듐 테트라키스트리페닐포스핀(0.01 당량)을 첨가하고 반응물을 환류 온도에서 하룻밤 동안 가열하였다. 냉각 후, 수성 층을 에틸 아세테이트로 추출하고 조합된 유기 층을 물로 2회 세척하고 염수로 2회 세척하였다. 그 다음, 상기 유기 층을 건조하고(MgSO_4) 여과하고 농축하였다. 미정제 오일을 짧은 실리카 겔 컬럼(10:90 에틸 아세테이트:헥산으로 용출함)에 통과시킨 후 진공 증류시켜 정제하였다: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.81 - 1.77 (m, 25 H), 4.04 (m, 2 H), 4.33 (m, 2 H), 7.46 (m, 1 H), 7.50 (m, 4 H), 7.89 (m, 1 H), 8.03 (m, 2 H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) 14.9 - 35.4 (10 C), 63.7, 65.4, 127.8, 128.2, 128.5, 129.6, 130.3, 130.7, 130.9, 131.2, 131.5, 133.0, 141.7, 142.1, 166.6, 168.6.

[0241] 표 2는 상이한 에스테르들을 형성하기 위한 조건을 요약한다.

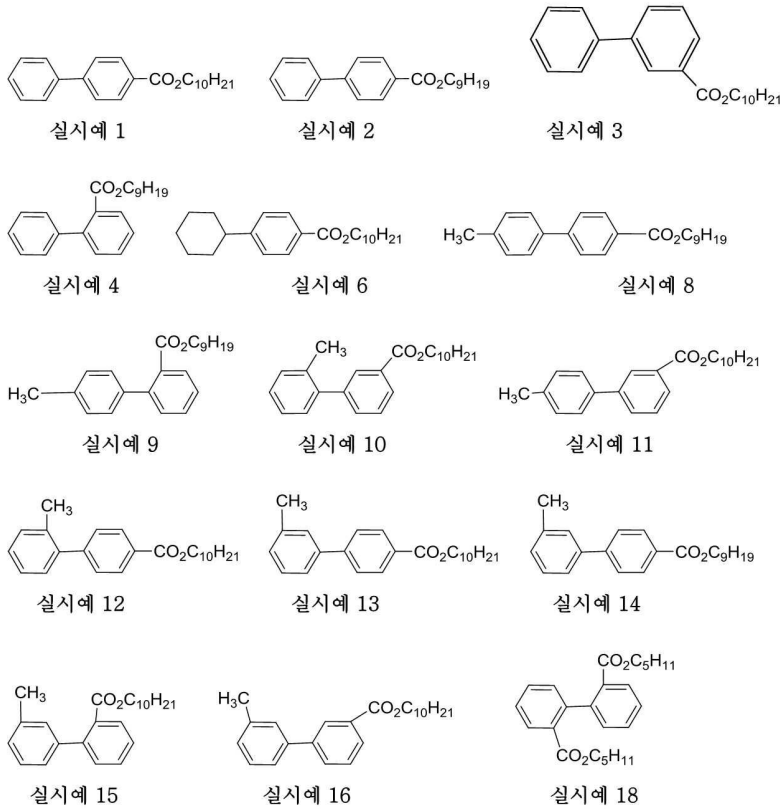
[0242]

[표 2]

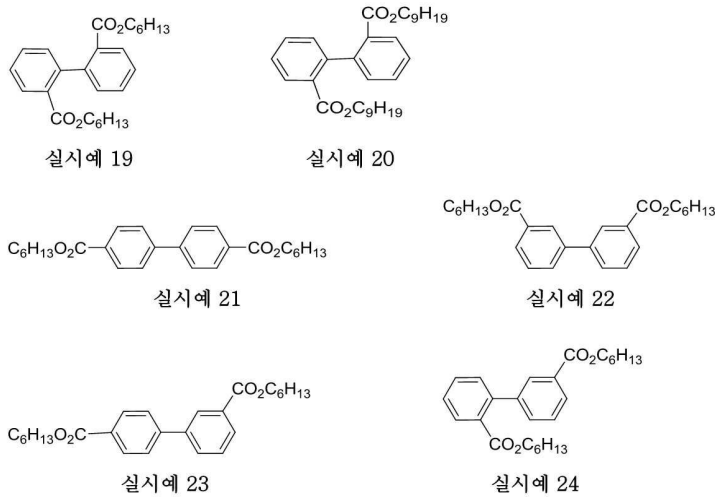
실시예 #	산	알코올	온도 (°C)	순도, GC에 의한 %
1	4-페닐 벤조산	OXO-C ₁₀	208-220	99.5
2	4-페닐 벤조산	OXO-C ₉	185-220	99.5
3	3-페닐 벤조산	OXO-C ₁₀	175-183	99.2
4	2-페닐 벤조산	OXO-C ₉	205-208	99.6
5	실시예 1, 3 및 4의 블렌드			
6	4-사이클로헥실벤조산	OXO-C ₁₀	217-220	99.2
7a	비페닐-4-카복실산(70%) + 4-사이클로헥실벤조산(30%), 2'-메틸비페닐-3-카복실산의 블렌드	OXO-C ₁₀	145-182	99.42
7b	비페닐-4-카복실산(70%) + 4-사이클로헥실벤조산(30%)의 블렌드	OXO-C ₁₀	208-220	99.6
7c	비페닐-4-카복실산(50%) + 4-사이클로헥실벤조산(50%)의 블렌드	OXO-C ₁₀	208-220	99.6
7d	비페닐-4-카복실산(30%) + 4-사이클로헥실벤조산(70%)의 블렌드	OXO-C ₁₀	208-220	99.6
8	4'-메틸비페닐-4-카복실산	OXO-C ₉	184-185	99.6
9	4'-메틸비페닐-2-카복실산	OXO-C ₉	145-162	99.86
10	2'-메틸비페닐-3-카복실산	OXO-C ₁₀	175-182	99.42
11	4'-메틸비페닐-3-카복실산	OXO-C ₁₀		
12	2'-메틸-3-비페닐카복실산	OXO-C ₁₀		
13	3'-메틸-4-비페닐카복실산	OXO-C ₁₀		
14	3'-메틸-4-비페닐카복실산	OXO-C ₉		
15	3'-메틸-2-비페닐카복실산	OXO-C ₁₀		
16	3'-메틸-3-비페닐카복실산	OXO-C ₁₀		
17	실시예 8, 9 및 10의 블렌드	OXO-C ₉ +OXO-C ₁₀	NA	NA
18	비페닐-2,2'-디카복실산	C ₅ (65/35) n-펜탄올/2-	174-184	99.1
19	비페닐-2,2'-디카복실산	C ₆ (65/35) n-헥산올/2-메틸펜탄올	189-191	97.9
20	비페닐-2,2'-디카복실산	OXO-C ₉	206-215	99.4
21	비페닐-4,4'-디카복실산	선형 C ₆ 알코올		
22	비페닐-4,4'-디카복실산	OXO-C ₆		
23	비페닐-3,4'-디카복실산	OXO-C ₆		
24	비페닐-2,3'-디카복실산	OXO-C ₆		

[0243]

[0244] 상기 표에 나열된 샘플들의 구조는 이하에 제시되어 있다:



[0245]



[0246]

[0247] **용매 방법 A에 의한 가소화된 중합체 시험 막대의 제조 방법:**

[0248]

에스테르 샘플(또는 비교를 위한 시판되는 가소제 DINP)의 5.85 g 부분을, 먼지를 제거하기 위해 억제되지 않은 테트라히드로푸란(THF)으로 미리 세정된 삼각 플라스크 내로 계량하였다. 분말화된 드라펙스(Drapex)TM 6.8(크롬톤 코포레이션(Crompton Corp.)) 안정화제와 마크(Mark)TM 4716(켄투라 유에스에이 코포레이션(Chemtura USA Corp.)) 안정화제의 70:30(중량비) 고체 혼합물의 0.82 g 부분을 교반막대와 함께 첨가하였다. 상기 고체를 117 ml의 억제되지 않은 THF에 용해시켰다. 옥시 비닐스(Oxy Vinyls)TM 240F PVC(11.7 g)를 분말화된 형태로 첨가하고, PVC의 용해가 완결될 때까지 플라스크의 내용물을 실온에서 하룻밤 동안 교반하였다. 투명한 용액을 치수 7.5" 직경 및 0.5" 깊이의 평평한 알루미늄 페인트 캔 마개(먼지를 제거하기 위해 억제제 무함유 THF로 미리 세정됨) 내에 균일하게 부었다. 상기 마개를 적절히 질소로 피장하면서 2시간 동안 60°C에서 오븐 내에 배치하였다. 오븐을 오븐으로부터 제거하고 약 5분 동안 냉각시켰다. 생성된 투명한 필름을 알루미늄으로부터 조심스럽게

박리시키고 뒤집고 팬 내에 균일하게 다시 배치하였다. 그 다음, 팬을 하룻밤 동안 70°C에서 진공 오븐 내에 배치하여 잔류 THF를 제거하였다. 전형적으로 거의 무색을 띤 건조된 유연성 필름은 조심스럽게 박리되었고, 달리 인지되지 않은 한, 유성 또는 불균질성을 나타내지 않았다. 상기 필름을 압착 성형에 의한 시험 막대의 제조에 사용될 작은 조각으로 절단하였다(조각의 크기는 주형 플레이트의 홀 치수와 유사하였다). 필름 조각들을 170°C 까지 예열되고 홀 치수 20 mm x 12.8 mm x 1.8 mm(ASTM D1693-95 치수)를 갖는 다중-홀 강철 주형 플레이트의 홀 내로 적층하였다. 별도의 가열 및 냉각 플랫폼을 갖춘 PHI 컴파니 QL-433-6-M2 모델 수압 프레스에서 주형 플레이트를 프레싱하였다. 상부 및 하부 프레스 플레이트를 테플론™-코팅된 알루미늄 포일로 덮고, 단계들 사이에 방출하지 않으면서 하기 다단계 프레스 절차를 170°C에서 이용하였다: (1) 1 내지 2 톤의 과도한 압력으로 3분; (2) 10 톤에서 1분; (3) 20 톤에서 1분; (4) 30 톤에서 1분; (5) 30 톤에서 추가 3분; (6) 방출, 및 30톤에서 프레스(7°C)의 냉각 단계에서 3분. 그 다음, 낙아웃(knockout) 수단을 이용하여 최소한의 굴곡을 갖는 샘플 막대를 제거하였다. 전형적으로, 실온에서 저장되었을 때, 달리 인지되지 않은 한, 프레싱 후 유성 또는 삼출을 보이지 않은 유연성 막대를 수득하였다. 시차 주사 열량측정(DSC)에 의한 상 거동의 평가 및 동적 기계적 열 분석(DMTA)에 의한 열-물리적 성질의 평가 전에 상기 막대를 적어도 1주 동안 실온에서 시효시켰다.

[0249] 용융 혼합 방법 B에 의한 가소화된 중합체 시험 막대의 제조 방법:

[0250] 70/30 중량/중량의 파라플렉스(Paraplex) G62 ESO/마크 4716을 함유하는 2.7 g의 첨가제 팩키지를 250 ml 비이커에 첨가하였다. 이것에 19.1 g의 가소제를 첨가하고 혼합물을 블렌딩될 때까지 스페출러로 교반하였다. 블렌딩 후, 38.2 g의 PVC를 첨가하고 혼합물을 혼합하여 페이스트를 형성하였다. 상기 혼합물을 용융된 혼합물에 첨가하였다. 하케 폴리랩 시스템(Haake PolyLab System)에 의해 제작된 하케 레오믹스(Haake Rheomix) 600 혼합기를 원하는 혼합 온도(대다수의 실험의 경우 165°C)까지 예열하였다. 가소제, 폴리비닐 클로라이드 및 안정화제로 구성된 조질의 혼합된 샘플을 35 rpm에서 교반하면서 상기 혼합기에 첨가하였다. 첨가 후, 상기 혼합기를 1분 동안 정지시켰다. 상기 혼합기를 다시 작동시키고 샘플을 5분 동안 혼합하였다. 5분 동안 혼합한 후, 상기 혼합기를 정지시키고 해체하였다. 혼합된 샘플은 가열된 상태로 제거되었다.

[0251] 하기 절차에 따라 카버(Carver) 프레스를 이용하여 막대를 제조하였다: 상기 프레스를 170°C에서 주형과 함께 예열하였다. 주형을 가열된 상태로 제거하고, 가소화된 PVC를 주형 상에 배치하였다. 주형을 프레스 내로 다시 배치하고 압력 없이 3분 동안 그곳에서 유지하였다. 그 다음, 10 톤의 압력을 주형 상에 인가하고 1분 동안 유지하고, 압력을 15 톤까지 증가시키고 또 다시 1분 동안 그 압력에서 유지하였다. 최종적으로, 압력을 30 톤까지 증가시키고 3분 동안 그 압력에서 유지하였다. 압력을 3분 후 방출시키고, 주형을 프레스의 냉각 면에 배치하고 30 톤의 압력을 또 다시 3분 동안 첨가하였다. 대다수의 분석 시험을 프레싱 후 1주에서 수행하였다.

[0252] 에스테르로 가소화된 PVC 막대와 시판되는 가소제로 가소화된 PVC 막대의 98°C 중량 손실 비교:

[0253] 상기 제조된 2개의 PVC 샘플 막대들 각각을 알루미늄 계량 팬 내에 별도로 배치하고 98°C에서 대류 오븐 내부에 배치하였다. 가열된 막대의 초기 중량 측정치 및 특정된 시간 간격으로 수득된 측정치를 기록하고, 막대들 사이에 결과의 평균을 산출하였다. 평균 결과는 표 5에 제시되어 있다.

[0254] 에스테르로 가소화된 PVC 막대와 시판되는 가소제로 가소화된 PVC 막대의 70°C 습식 시효 투명성 비교:

[0255] 표준 1-홀 사무용 종이 홀 펀치(punch)를 이용하여 상기 제조된 2개의 샘플 막대들 각각에서 막대의 한 말단으로부터 1/8"의 거리를 두고 홀을 펀칭하였다. 스탠드(stand) 및 훅(hook)을 제공하는 구리 삽입체를 갖춘 유리 파인트(pint) 병(병 당 2개의 막대)에 상기 막대를 매달았다. 상기 병을 약 1/2"의 증류수로 충전시키고, 각각의 막대의 바닥이 수면보다 약 1" 더 위에 있도록 상기 구리 삽입체를 조절하였다. 상기 병을 밀봉하고 70°C 대류 오븐 내에 배치하고 마개의 가장자리 둘레에 테플론™ 테이프를 감아 더 밀봉하였다. 21일 후, 상기 병을 오븐으로부터 제거하고 약 20분 동안 냉각시키고 개방하고, 제거된 막대를 주위 조건 하에서 알루미늄 팬 내에 위치시켰거나(이때, 상기 막대는 양면 상에서 기류를 허용하는 각도에서 떠받쳐짐) 14일 동안(가역적 습도-유도된 불투명성이 사라질 때까지) 고리 삽입체로부터 매달린 상태로 위치시켰다. 상기 막대를 투명성에 대해 시각적으로 평가하였다. 모든 막대들은 시험의 지속시간 동안 및 오븐으로부터의 제거 후 수일 동안 완전한 불투명성을 나타내었다. 에스테르 함유 PVC 막대 및 DINP 함유 PVC 막대의 70°C 습식 시효 투명성 및 외관 성질에 대한 기록은 표 5A에 제시되어 있다.

[0256] 에스테르 및 가소화된 막대의 시차 주사 열량측정(DSC) 및 열중력측정 분석(TGA) 성질 연구:

[0257] TA 인스트루먼트(Instruments) TGA5000 기계(25°C 내지 450°C, 10°C/분, 퍼니스(furnace)를 통한 25 cc N₂/분

유동 및 저울을 통한 10 cc N₂/분 유동 하에 있음; 샘플 크기 대략 10 mg)를 이용하여 순수한 에스테르에 대한 열중력측정 분석(TGA)을 수행하였다. 표 4는 상이한 에스테르 분획들의 휘발성 및 유리 전이(Tg)의 비교를 제공한다. 표 4에서 제공된 Tg는 액체 N₂ 냉각 보조장치를 갖춘 TA 인스트루먼트 Q2000 열중력측정기를 이용한 시차 주사 열중력측정(DSC)에 의해 취득된 제2 가열의 중간점이다. 샘플을 실온에서 적재하고 10°C/분의 속도로 -130°C 까지 냉각시키고 10°C/분의 속도로 75°C까지 가열하자마자 분석하였다. 표 5는 순수한 PVC 막대와 가소화된 PVC 막대의 휘발성 비교를 제공한다.

[표 4]

실시예	TGA 1% 중량 손실(°C)	TGA 5% 중량 손실(°C)	TGA 10% 중량 손실(°C)	220°C에서의 TGA 중량 손실(%)	DSC T _g (°C)
1	182.5	214.3	231.9	6.3	-64.7
2	177.3	207	221.9	9.2	-64.1
3	171.1	200.1	215.3	12.2	-66.7
4	150.5	179.8	194.5	28.1	-66.3
5	161.5	191.8	207.6	16.5	-66.3
6	167.7	199.0	215.1	12.2	-75.2
7a	170.8	200.3	216.4	11.5	-68.0
7b	176.2	206.0	221.1	9.5	-69.2
7c	173.3	203.0	217.9	11.0	-71.3
7d	172.5	201.6	216.3	11.8	-73.2
8	183.7	219.2	235.3	5.2	-80.6
9	173.9	204.8	220.2	9.9	-73.6
10	171.8	203.7	219.9	10.1	-65.9
11	188.6	219.4	235.3	5.1	-63.2
12	187.9	214.1	229.8	6.6	-63.9
13	192.1	222.9	238.7	4.4	-65.9
14	185.3	216.4	232.1	5.9	-64.1
15	148.6	180.9	196.3	26.1	-67.7
16	177.1	208.6	223.5	8.6	-66.9
17	173.1	208.2	224.6	8.2	-63.3
18	159.9	188.6	203.1	19.8	-75.0
19	173.9	204.8	220.2	9.9	-73.6
20	166.1	192.8	206.4	18.7	-76.0
21	--	--	--	--	--
22	--	--	--	--	--
23	216.06	249.13	265.1	1.195	-64.0
24	--	--	--	--	--

-- 데이터가 취득되지 않았다.

[0258]

[0259]

[0260]

[표 5]

막대에서 가소제	사용된	TGA 1% 중량 손실(°C)	TGA 5% 중량 손실(°C)	TGA 10% 중량 손실(°C)	220°C에서의 TGA % 중량 손실
부재(순수한 PVC)		129.9	192.3	255.4	6.3
1		199.1	239.9	251.7	2.3
2		192.5	232.4	251.2	3.1
3		188.0	230.2	246.8	3.43
4		170.9	207.4	239.7	6.7
5		180.4	222.7	243.6	4.6
6		185.3	226.9	244.7	3.9
7a		191.1	233.0	246.0	3.1
7b		188.3	229.0	244.7	3.6
7c		188.8	230.2	245.6	3.4
7d		186.5	226.8	244.2	3.9
8		206.1	244.2	257.1	1.8
9		176.2	214.7	243.2	5.9
10		189.0	230.2	247.9	3.5
11		194.7	235.9	248.2	2.7
12		187.3	229.5	245.1	3.5
13		196.5	238.7	249.3	2.4
14		192.1	235.1	246.7	2.7
15		169.0	210.2	235.2	6.7
16		191.5	234.8	246.1	2.9
17		191.2	237.6	252.1	2.8
18		184.3	225.2	249.2	4.2
19		188.5	231.9	247.4	3.3
20		218.7	249.1	262.4	1.1
21		233.0	245.6	254.6	0.7
22		217.3	250.9	265.5	1.1
23		229.6	251.7	265.0	0.8
24		202.3	243.9	253.3	1.8

[0261]

[0262]

시차 주사 열량측정(DSC)을 통한 본 개시내용의 이용에 의해 제조된 상이한 에스테르들을 사용한 PVC의 가소화의 입증:

[0263]

액체 N₂ 냉각 보조장치를 갖춘 TA 인스트루먼트 Q2000 열량측정기를 이용하여 상기 제조된 압착-성형된 샘플 막대(PVC:가소제 비 = 2:1)에 대한 시차 주사 열량측정(DSC)을 수행하였다. 샘플을 실온에서 적재하고 10°C/분의 속도로 -110°C까지 냉각시키고 10°C/분의 속도로 130°C 내지 160°C(가소화된 PVC 막대의 경우) 또는 100°C(비교를 위한 순수한 PVC 막대의 경우)까지 가열하자마자 분석하였다. 상부 및 하부 압착 성형 "스킨(skins)"을 보존하기 위해 막대의 가장 큰 표면과 직각을 이루는 수직 절단만을 만들면서 분석을 위해 샘플 막대(전형적인 샘플 질량 5 내지 7 mg)의 작은 부분을 절단하였다. 그 다음, 상부 및 하부 "스킨" 표면이 팬의 바닥면 및 윗면과 접촉하도록 조각을 DSC 팬 내에 배치하였다. 표 6은 순수한 PVC 및 가소화된 막대에 대한 제1 가열 Tg 시작점, 중간점 및 최종점을 제공한다. 에스테르의 첨가 시 순수한 PVC에 대한 유리 전이의 하강 및 확장이 관찰되었는데, 이것은 순수한 PVC에 대한 가소화 및 유연한 사용 온도 범위의 확장을 표시한다.

[0264]

[표 5A]

에스테르 함유 PVC 막대 및 DINP 함유 PVC 막대의 70℃ 습식 시효 투명성 및 외관 성질에 대한 기록

실시에 번호 (막대에서 사용된 에스테르)	막대에 대한 기록
DINP ⁽¹⁾	구부러지고 갈색을 띤다.
1	DINP 와 유사하다.
2	잘 구부러지고 투명하다.
3	잘 구부러지고 무색을 띤다.
4	잘 구부러지고 황색을 띤다.
5	잘 구부러지고 황색을 띤다.
6	잘 구부러지고 황색을 띤다.
7a	DINP 보다 더 잘 구부러진다.
7b	DINP 보다 더 잘 구부러진다.
7c	DINP 보다 훨씬 더 잘 구부러진다.
7d	DINP 보다 훨씬 더 잘 구부러진다.
8	NA
9	NA
10	DINP 보다 더 단단하다.
11	NA
12	NA
13	NA
14	NA
15	DINP 와 유사하다.
16	DINP 보다 약간 더 단단하고 DINP 와 유사한 색채를 띤다.
17	DINP 와 유사하다.
18	무색을 띠고 구부러진다.
19	DINP 와 유사하다.
20	매우 단단하다.
21	NA
22	DINP 보다 더 잘 구부러진다.
23	DINP 와 유사하다.
24	DINP 와 유사하다.

⁽¹⁾ 실시예 44 방법 A 에 따라 제조된 막대

⁽²⁾ 실시예 44 방법 B 에 따라 제조된 막대

[0265]

[0266]

[표 6]

막대에서 사용된 가소제	T_g 시작점 (°C)	T_g 중간점 (°C)	T_g 종결점 (°C)	T_m 최대 (°C) 및 DH_f (J/g) ^a
부제(순수한 PVC)	44.5	46.4	48.9	not calc.
1	-35.3	-12.6	10.2	61.6, 1.4
2	-18.1	-1.1	16.1	55.3, 0.9
3	-39.5	-15.6	8.1	55.2, 1.1
4	-42.7	-18.9	4.9	60.1, 0.5
5	-37.9	-13.8	10.4	55.2, 0.9
6	-39.0	-14.0	12.5	58.2, 0.9
7a	-32.7	-10.6	11.5	54.1, 1.0
7b	-30.4	-9.1	12.3	56.4, 1.1
7c	-33.3	-10.6	12.4	56.3, 1.0
7d	-36.1	-13.4	10.0	55.5, 1.1
8	-17.2	-1.3	14.6	54.5, 0.3
9	-27.0	-10.6	6.0	각각 54.7, 86.1 및 0.5, 0.2
10	-39.4	-11.9	15.9	53.0, 1.1
11	-28.5	-8.0	12.7	52.3, 1.1
12	-65.5, -33.5	-61.3, -11.1	-57.0, 11.7	55.2, 0.9
13	-25.5	-6.0	13.5	56.9, 0.9
14	-24.6	-4.6	15.4	56.0, 1.0
15	-36.6	-13.3	10.7	54.6, 0.8
16	-28.7	-8.7	11.6	54.5, 0.8
17	-33.8	-13	8.3	55.1, 0.9
18	-15.9	-0.5	14.8	56.2, 0.8
19	-19.6	-3.6	12.4	56.7, 0.9
20	-18.5	-8.8	0.9	54.6, 1.1
21	-2.5	8.2	21.2	--
22	-31.0	10.2	10.6	53.5, 0.8
23	-19.2	-2.2	15.0	53.9, 0.8
24	-22.9	-8.2	6.9	58.2, 1.0

---데이터가 수득되지 않았다. ^a 대다수의 샘플 막대들이 PVC의 결정성 부분으로부터 약한 용점(T_m)을 보였다. 종종 이 약한 전이는 구체적으로 분석되지 않았으나, 데이터는 기록된 경우 여기에 제시되어 있다.

[0267]

[0268]

동적 기계적 열 분석(DMTA)을 통한 상이한 에스테르를 사용한 PVC의 가소화의 입증:

[0269]

액체 N₂ 냉각 보조장치 및 3-점 벤드 클램프 조립체를 갖춘 TA 인스트루먼트 DMA Q800을 이용하여 순수한 PVC 샘플 막대 및 상기 제조된 PVC/가소제 블렌드 샘플 막대의 열-기계적 성능을 측정하였다. 샘플을 실온에서 적재하고 3°C/분의 냉각 속도로 -90°C까지 냉각시켰다. 평형화 후, 하기 조건을 이용하여 동적 실험을 1 진동수에서 수행하였다: 3°C/분 가열 속도, 1 Hz 진동수, 20 μm 진폭, 0.01 N 예비-적재력, 힘 트랙 120%. 전형적으로 각각의 샘플의 2개 또는 3개 막대들을 분석하고 수치 데이터의 평균을 산출하였다. DMTA 측정은 저장계수(탄성 반응계수) 및 손실계수(점도 반응계수)를 제공하고; 주어진 온도에서 손실계수 대 저장계수의 비는 tan δ (tan 델타)이다. tan δ 피크는 유리 전이(취성-연성 전이의 온도)와 관련되어 있고 가소화된 시스템의 경우 DSC 곡선에 비해 더 용이하게 해석된다. 곡선의 경사진 굴곡으로부터의 탄젠트 및 피크의 시작 전 기준으로부터의 선형성의 제1 편차를 외삽함으로써 각각의 샘플에 대한 tan δ 곡선으로부터 유리 전이 Tg의 출발점(시작점)을 수득하였다. 표 7은 순수한 PVC 막대 및 전술된 물질로 가소화된 PVC 막대에 대한 다수의 DMTA 파라미터들을 제공한다: (tan δ로부터 수득된) Tg 시작점; tan δ 곡선의 피크; 25°C에서의 저장계수; 및 저장계수가 100 MPa과 동등한 온도(이 온도는 PVC가 설정된 양의 강성을 손실하는 온도의 임의 척도를 제공하도록 선택되었고; 강성의 너무 많은 손실은 PVC 물질에 대한 가공 복잡성을 초래할 수 있다). 25°C에서의 저장계수는 가소제 효율(즉, 특정 강성을 달성하기 위해 요구되는 가소제의 양)의 표시를 제공하고; 저장계수가 높을수록 가소제가 더 많이 요구된다. 가소화된 PVC 샘플의 유연한 사용 온도 범위는 Tg 시작점과 저장계수가 100 MPa인 온도 사이의 범위로서 평가된다. 에스테르의 첨가 시 PVC에 대한 유리 전이의 하강 및 확장이 관찰되는데, 이것은 PVC에 대한 가소화 및 유연한 사용 온도 범위의 확장을 표시한다. 에스테르의 첨가 시 가소화(향상된 유연성)도 PVC 실온 저장계수의 낮아짐에 의해 입증된다.

[0270]

[표 7]

막대에서 사용된 가소제 부재 (순수한 PVC)	Tan δ T _g 시작점(°C)	Tan δ 피크(°C)	25°C 저장계수 (MPa)	100 MPa 저장계수의 온도(°C)	유연한 사용 범위(°C) ^a
1	44.0	61.1	1433	57.1	13.1
2	-38.6	20.6	36.4	17.3	55.9
3	-28.3	19	35.7	17.1	45.4
4	-40.3	14.5	35.4	14.4	54.8
5	-34.8	20.2	48.5	19.1	53.9
6	-37.0	16.3	26.6	13.5	50.5
7	-50.0	26.8	59.9	20.0	70.0
7a	-34.7	23.1	35.0	16.9	51.5
7b	-38.2	20.3	42.5	16.5	54.7
7c	-42.7	19.5	58.2	18.2	60.9
7d	-43.2	23.2	49.3	18.2	61.4
8	-20.5	23.4	52.4	20.5	41.0
9	-31.6	17.1	38.9	16.5	48.2
10	-45.2	23.1	49.1	18.4	63.6
11	-33.6	21.0	31.6	16.2	49.8
12	-40.9	27.1	66.3	21.4	62.4
13	-32.6	19.9	38.9	16.7	49.3
14	-27.0	20.4	38.4	16.8	43.8
15	-40.2	18.2	34.3	13.8	54.0
16	-38.0	17.8	34.6	14.7	52.6
17	-24.8	20.4	45.0	18.1	42.9
18	-26.7	21.0	37.5	17.5	44.2
19	-24.0	17.6	42.8	17.2	41.2
20	-28.1	24.5	61.3	20.6	48.7
21	18.2	47.1	1588	43.6	25.5
22	-24.9	20.7	37.4	16.7	41.6
23	-21.3	21.9	56.9	20.1	41.4
24	-27.4	18.9	35.8	12.0	39.4

[0271]

[0272]

표 8은 실시예 1 내지 10으로부터의 에스테르를 사용한 가소화 성능에 대한 유용한 시험을 요약한다(DINP(디이소노닐프탈레이트)는 비교를 위해 사용된다).

[0273] [표 8]

실시에 번호 (막대에서 사용된 에스테르)	점도(유닛)	Tg	필름 또는 막대에 대한 기록
DINP ⁽¹⁾	100	-79	
1	134	-64.7	DINP와 유사하게 구부러지고 무색을 띤다.
2	NA	-64.1	DINP와 유사하게 구부러지고 무색을 띤다.
3	133	-75.0	DINP와 유사하게 구부러지고 무색을 띤다.
4	NA	-66.3	DINP보다 더 단단하다.
5	NA	-80.6	매우 유연하다.
6	104	-60.4	구부러지고, DINP보다 약간 더 어둡다.
7a	NA		DINP와 유사하다.
7b	NA	-75.1	DINP와 유사하다.
7c	NA	-73.6	DINP와 유사하다.
7d	NA		DINP와 유사하다.
8	161.7		NA
9	NA		NA
10	NA		DINP와 유사하다.
11	NA		NA
12	225.5		NA
13	204.1		NA
14	190.8		NA
15	105.5		매우 어둡고 DINP보다 더 단단하다.
16	228.2		DINP보다 더 잘 구부러진다.
17	165.2		DINP와 유사하다.
18	86.6		DINP보다 더 단단하다.
19	117.8		DINP와 유사하다.
20	259.5		DINP 및 압출물보다 더 단단하다.
21	NA		NA
22	NA		잘 구부러지고 무색을 띤다.
23	NA		DINP와 유사하다.
24	NA		DINP보다 더 잘 구부러진다.

[0274]

[0275]

실시에 25

[0276]

150 g의 실시에 1의 가소제인 4-페닐-벤조산 이소데실 알코올 에스테르, 200 g의 PVC 수지 및 6 g의 PVC 안정화제 마크 1221(Ca/Zn stab)을 호바트(Hobart) 혼합기 내에서 10분 동안 변화하는 속도로 혼합함으로써 ASTM D1755 방법에 따라 PVC 플라스틱을 제조하였다. 혼합 후 1시간 플라스틱 점도는 180 1/s의 전단 속도에서 4410 cP로 측정되었다. 비교하건대, 동일한 절차에 의해 제조된 DINP(엑손모빌 케미칼(ExxonMobil Chemical)로부터 입수가 가능함)은 2440 cP의 1시간 플라스틱 점도를 가졌다.

[0277]

200°C에서 4분 동안 이 플라스틱을 가열한 후 중량 손실은 0.21%인 반면, DINP 기체의 비교예에 대한 중량 손실은 0.22%이었고 DOTP(알드리치(Aldrich)로부터 입수가 가능함) 기체의 비교예에 대한 중량 손실은 0.24%이었다. 최종 용융까지 가열되었을 때 플라스틱의 동적 기계적 분석은 91°C의 초기 겔화 온도, 116°C의 최종 겔화 온도 및 166°C의 용융 온도를 제공하였다. DINP 기체의 비교예는 90°C의 겔화 온도, 128°C의 최종 겔화 온도 및 173°C의 용융 온도를 가졌다. 실시에 1의 4-페닐-벤조산 이소데실 알코올 에스테르는 보다 낮은 초기 및 최종 겔화 온도를 갖는 보다 빠른 용융 가소제인 것을 발견하였다.

[0278]

플라스틱의 박층(10 내지 15 mil)을 180°C에서 3분 동안 베르너 마티스(Werner Mathys) 강제 통풍 오븐 내에서 용융시킨 후, 조합하고 15분 동안 170°C에서 시험 플라크로 성형하였다. 성형된 시험 플라크의 평가는 47의 쇼어(Shore) A 경도, 2217 psi의 최종 인장 강도, 804 psi의 100% 탄성계수 및 406%의 최종 연신을 제공하였다. DINP 기체의 비교예는 49의 쇼어 A 경도, 2211 psi의 최종 인장 강도, 777 psi의 100% 탄성계수 및 416%의 최종 연신을 제공하였다. DOTP 기체의 비교예는 49의 쇼어 A 경도, 2209 psi의 최종 인장 강도, 809 psi의 100% 탄성계수 및 411%의 최종 연신을 제공하였다. 쇼어 A 경도는 ASTM D 2240-86에 의해 측정되었다. 인장 성질(최종 인장 강도 및 최종 연신을 포함함)은 ASTM D 638(30 mil 시험 표본, C형 다이(die))에 의해 측정되었다. 기계적 성질(100% 탄성계수를 포함함)은 ASTM D 638에 의해 측정되었다.

[0279]

실시에 26

[0280]

실시에 1의 가소제인 4-페닐-벤조산 이소데실 알코올 에스테르를 유연성 폴리비닐 클로라이드에서 가소제로서

시험하고 엑손모빌 케미칼 컴파니로부터 입수가능한 DINP 및 알드리치로부터 입수가능한 DOTP와 비교하였다. 모든 가소제들을 동일한 농도에서 시험하였다. 모든 제제들을 동일한 가소제 pph(PVC의 백분율) 수준에서 제조하였다. 120 g의 실시예 1의 가소제에서 약하게 가열하고 교반하면서 0.5 g의 스테아르산을 용해시켜 용액을 제조하였다. 스테아르산이 용해된 후, 용액을 실온까지 냉각시키고 6.0 g의 PVC 안정화제 마크™ 1221(페로(Ferro))을 첨가하였다. 그 다음, 이 용액을 200 g의 PVC 수지(OXY™ 240F)에 첨가하고 호바트 혼합기 내에서 저속 하에서 혼합하였다. 혼합물을 6분 동안 165℃에서 닥터 콜린스(Dr. Collins) 회전 제분기 상에서 제분하여 유연성 PVC 생성물로 가공하였다. 제분된 시트를 회전 제분기로부터 제거하고 실온까지 냉각시킨 후, 이 생성물의 부분을 15분 동안 170℃에서 다양한 두께의 시험 표본으로 프레싱하였다. 냉각 후, 시험 표본을 주형으로부터 제거하고 22℃ 및 50% 상대습도에서 7일 동안 컨디셔닝하였다. 쇼어 A 경도(ASTM D 2240-86) 및 인장 성질(30 mil 시험 표본, C형 다이)이 측정되었고 표 26에 보고되어 있다.

[0281] ASTM D 638에 따라 100% 연신에서의 탄성계수, 최종 인장 강도(psi) 및 최종 연신(%)을 측정하는 즈윅(Zwick) 인장 시험기(T1-FR005TN.A50)에서 샘플로부터 (원래의) 기계적 성질을 취득하였다. 150회 공기 변화/시간(hr)의 기류로 100℃에서 7일 동안 시효시킨 아령 상에서 동일한 기계적 성질을 측정하였다. 보유한 인장 강도는 원래의 인장 강도의 101%이었고, 파단 연신은 원래의 파단 연신의 76%이었다.

[0282] -15℃의 온도를 제공한 클래쉬(Clash) 및 버그(Berg) 시험(ASTM D1043-84)을 이용하여 물질의 저온 유연성을 측정하였다.

[0283] [표 26]

	가소제		
	DINP 60 phr	DOTP 60 phr	실시예 1 60 phr
옥시™ 240	100	100	100
마크™ 1221(Ca/Zn Stab.)	3.3	3.3	3.3
ESO(에폭시화된 대두유)	2.20	2.20	2.2
스테아르산	0.3	0.3	0.3
원래의 기계적 성질			
쇼어 A 경도(15 초)	68	68	68
100% 탄성계수 강도, psi	1252	1304	1381
최종 인장 강도, psi	2695	2769	2927
최종 연신, %	403	385	355
100℃ 강제 통풍에서 10 일 동안 시효시킨 후 보유한 성질			
보유된 100% 탄성계수 강도, %	132	135	170
보유된 인장 강도, %	106	103	101
보유된 연신, %	91	92	76
탄소 휘발성(70℃에서 24 시간)			
평균(3 개 표본)	0.6	0.7	0.7
저온			
클래쉬 버그(Tf), °C	-24	-32	-15

[0284]

[0285] 실시예 27: 4-페닐-벤조산의 에스테르화:

[0286] 기계적 교반기, 질소 유도기, 온도계, 단-스타크 트랩 및 냉각수 냉각 응축기를 갖춘 5-구 2000 ml 환저 플라스크 내로 2 mole의 4-페닐-벤조산(아크로스(Acros)™), 및 각각 2.5 mole의 이소데실 알코올(엑살(Exxal)™ 10), 이소운데실 알코올(엑살™ 11) 및 이소트리데실 알코올(엑살™ 13)을 첨가하였다. 단-스타크 트랩을 알코올로 충전시켰다. 상기 알코올을 질소 하에서 100℃에서 가열한 후 수회 탈기하여 남은 공기를 제거하였다. 산을 격렬한 교반 하에서 여러 단계(3)에서 첨가하였다. 용액을 180℃까지 가열하고, 20 g의 알코올과 혼합된 촉매(산 상의 1% TIOT(테트라-이소옥틸 티타네이트))를 서서히 첨가하였다. 진공은 600 mm Hg에서의 진공이었다. 촉매 용액의 첨가는 대략 30분을 소요하였다. 온도를 210℃ 내지 215℃까지 점진적으로 증가시키고, 진공을 감소시켜 물을 모았다. (대략적으로) 이론상 양의 물이 모였을 때, 산 전환을 적정으로 측정하였다. (약 1시간 동안) 과량의 알코올을 모으기 위해 진공을 더 감소시켰다(200 mm Hg).

[0287] 혼합물을 90℃까지 냉각시키고, Na₂CO₃ 용액을 첨가하여 촉매 잔류물을 가수분해하고/하거나 중화시키고/시키거

나 임의의 잔류 모노에스테르를 중화시켰다. 종이 필터 및 필터 보조제를 갖는 흡입 필터를 통해 상기 에스테르를 여과하였다. 감압에서 1.5시간 동안 증기(220°C)를 상기 에스테르에 통과시켜 과량의 알코올을 제거함으로써 증기 스트립핑을 160°C에서 수행하였다. 그 다음, 생성물을 질소로 건조하였다(30분). 종이 필터 및 필터 보조제를 갖는 흡입 필터(펄라이트(Perlite))를 통해 상기 에스테르를 실온에서 여과하였다.

[0288] 실시예 27의 3개 에스테르들의 순수한 성질은 하기 표에 제시되어 있고 DINP와 비교된다.

[0289] 가소제의 용액 온도는 설정된 양의 PVC가 설정된 양의 가소제에 용해되는 온도로서 정의된다. 용액 온도는 가소제 유형에 의해 영향을 받을 뿐만 아니라 PVC 수지 유형 및 특히 K 값에 의해서도 영향을 받는다(플라스틱의 DIN 53408 시험; 가소제에서 폴리비닐 클로라이드(PVC)의 가용성 온도의 측정(1967.06.01)).

[0290] 실시예 27의 3개 가소제들의 용액 온도는 DINP의 용액 온도와 비교되었고 하기 표에 요약되어 있다. C₁₀ 알코올 및 C₁₁ 알코올로 제조된 본 발명의 에스테르는 DINP보다 더 낮은 용액 T^o를 나타낸다.

[0291] 강제 통풍 오븐 내에서 승온에서의 순수한 가소제 휘발성을 (ASTM D 2288-97에 기초하여) 평가하였다. 10 g의 순수한 가소제 샘플을 컵(내부 직경 50 mm, 두께 0.18±0.02 mm 및 35 mm 높이) 내에 붓고 155°C에서 24시간 동안 강제 통풍 오븐(시간 당 160회 공기 재생 동안 헤라우스(Heraeus) 오븐 유형 UT 6050 UL) 내에 배치하였다. 24시간 후, 상기 컵을 건조기에서 냉각시키고, 증발에 의한 가소제 손실을 계량하였다.

[0292] 결과는 하기 표에 나열되어 있고, 실시예 27의 모든 4-페닐-벤조산 에스테르들이 비교예 DINP보다 더 낮은 순수한 휘발성을 나타낸다는 것을 표시한다.

[0293] [표 27]

에스테르	DINP	4-페닐-벤조산 에스테르	4-페닐-벤조산 에스테르	4-페닐-벤조산 에스테르
알코올		엑살™ 10	엑살™ 11	엑살™ 13
점도(mPas) - ASTM D445	96	127.9	158.7	262.1
밀도(g/cm ³) - ASTM D4052	0.972	1.007	1.001	0.990
용액 온도(°C)	127	120	124	135
155°C - 24 시간 - 강제 통풍에서의 순수한 가소제 휘발성 (중량 %)	7.3	5.9	5	3.8

[0294]

[0295] 실시예 28

[0296] PVC 플라스틱줄을 호바트 혼합기 내에서 혼합하여 제조하였다. 상기 플라스틱줄은 100 부의 PVC(솔빈(Solvin) 382 NG), 60 부의 실시예 27에 따른 에스테르 및 1 부의 보편적인 안정화제로 제조되었다. 안톤 파아르 피지카 유량계(Anton Paar Physica Rheometer) MCR 301로 플라스틱줄의 겔화 온도를 측정하였다. 상기 기계는 진동 모드, 진동수 1 Hz 및 진폭 0.01%에서 이용되었고 가열 속도는 10°C/분이었다. 최종 용융까지 가열되었을 때 상기 플라스틱줄의 동적 기계적 분석은 4-페닐-벤조산 이소테실 알코올 에스테르에 대한 103°C의 초기 겔화 온도(G' (탄성계수)는 10⁵ Pa과 동등함), 4-페닐-벤조산 이소운데실 알코올 에스테르에 대한 116°C의 초기 겔화 온도 및 4-페닐-벤조산 이소트리테실 알코올 에스테르에 대한 136°C의 초기 겔화 온도를 제공하였다. DINP 기계의 비교예는 133°C의 초기 겔화 온도를 가졌다. 4-페닐-벤조산 이소테실 및 이소운데실 알코올 에스테르는 보다 낮은 겔화 T^o를 나타내는 것으로 발견되었고 DMA 그래프 상에서 나타난 바와 같이 DINP보다 더 빨리 융합하였다(도 1). 도 1에서 탄성계수는 가열 온도의 함수로서 작도되어 있다는 것을 주목한다(가열 속도는 10°C/분이다). 가장 위에 있는 선은 C₁₀ 알코올로부터 유도된 가소제이고, 위로부터 두 번째 선은 C₁₁ 알코올로부터 유도된 가소제이고, 위로부터 세 번째 선은 DINP이고, 가장 아래에 있는 선은 C₁₃ 알코올로부터 유도된 가소제이다.

[0297] 실시예 29: OXO-C₉ 알코올을 사용한 4,4'-비페닐 디카복실산의 에스테르화:

[0298] 기계적 교반기, 질소 유도기, 온도계, 단-스타크 트랩 및 냉각수 냉각 응축기를 갖춘 5-구 2000 ml 환저 플라스크 내로 1.2 mole의 4,4'-비페닐 디카복실산(아폴로(Apollo)) 및 4.8 mole의 이소노닐 알코올(엑살™ 9)을 첨가하였다. 단-스타크 트랩을 알코올로 충전시켰다. 상기 알코올을 질소 하에서 100°C에서 가열한 후 수회 탈기하여 남은 공기를 제거하였다. 산을 격렬한 교반 하에서 여러 단계(3)에서 첨가하였다. 용액을 180°C까지 가열하고, 20 g의 알코올과 혼합된 촉매(산 상의 1% TIOT)를 서서히 첨가하였다. 진공은 600 mm Hg에서의 진공이었다.

촉매 용액의 첨가는 대략 30분을 소요하였다. 온도를 210℃ 내지 220℃까지 점진적으로 증가시키고, 진공을 감소시켜 물을 모았다. 이론상 양의 물이 모였을 때, 산 전환을 적정도로 측정하였다.

[0299] (약 1시간 동안) 과량의 알코올을 모으기 위해 진공을 더 감소시켰다(200 mm Hg). 혼합물을 90℃까지 냉각시키고, Na₂CO₃ 용액을 첨가하여 촉매 잔류물을 가수분해하고/하거나 중화시키고/시키거나 임의의 잔류 모노에스테르를 중화시켰다. 종이 필터 및 필터 보조제를 갖는 흡입 필터를 통해 상기 에스테르를 여과하였다. 감압에서 1.5시간 동안 증기(220℃)를 상기 에스테르에 통과시켜 과량의 알코올을 제거함으로써 증기 스트립핑을 160℃에서 수행하였다. 그 다음, 생성물을 질소로 건조하였다(30분). 종이 필터 및 필터 보조제를 갖는 흡입 필터(필라이트)를 통해 상기 에스테르를 실온에서 여과하였다.

[0300] 실시예 29A:

[0301] PVC 플라스틱을 호바트 혼합기 내에서 혼합하여 제조하였다. 상기 플라스틱은 100 부의 PVC(솔빈 382 NG), 60 부의 실시예 14, 20 및 29에 따라 제조된 에스테르 및 1 부의 보편적인 안정화제로 제조되었다. 안톤 파아르 피지카 유량계 MCR 301로 플라스틱의 겔화 온도를 측정하였다. 상기 기계는 진동 모드, 진동수 1 Hz 및 진폭 0.01%에서 이용되었고 가열 속도는 10℃/분이었다. 플라스틱의 동적 기계적 분석은 도 2에 제시되어 있다. 탄성계수 G'의 점진적 변화가 80℃ 내지 140℃의 온도 범위 내에서 각각의 알코올 에스테르에 대해 작도되어 있다. 비교예는 (엑손모빌로부터 입수가 가능한) DINP 기체의 플라스틱이었다. 도 2에서 탄성계수는 가열 온도의 함수로서 작도되어 있다는 것을 주목한다(가열 속도는 10℃/분이다). 가장 좌측에 있는 선은 실시예 14로부터 유도된 가소제이고, 가장 좌측으로부터 두 번째 선은 DINP이고, 가장 좌측으로부터 세 번째 선은 실시예 20으로부터 유도된 가소제이고, 우측에 있는 선은 실시예 29로부터 유도된 가소제이다.

[0302] C₉ 알코올의 3'-메틸-4-비페닐 카복실산 에스테르(실시예 14)는 DINP보다 더 빠른 겔화(G'의 급격한 증가가 더 낮은 T⁰에서 일어난다는 것을 의미함)를 보이는 반면, C₉ 알코올의 2,2'-비페닐 카복실산 에스테르(실시예 20) 및 C₉ 알코올의 4,4'-비페닐 카복실산 에스테르(실시예 28)는 보다 더 느리다.

[0303] 실시예 30:

[0304] 하기 실시예는 톨루엔 히드로알킬화/탈수소화에 이어서 산화를 이용하여 일염기산을 제조한 후, 이 일염기산을 C₁₀ OXO-알코올로 에스테르화함으로써 제조된 샘플을 입증한다.

[0305] 실시예 30A: 톨루엔 히드로알킬화를 위한 0.3% Pd/MCM-49 촉매의 합성:

[0306] 하소된 건조 중량을 기준으로 80 부의 MCM-49 제올라이트 결정을 20 부의 슈도베마이트 알루미늄과 조합하였다. MCM-49 및 슈도베마이트 알루미늄 건조 분말을 뮐러(Muller) 혼합기 내에 배치하고 약 10분 내지 30분 동안 혼합하였다. 충분한 물 및 0.05% 폴리비닐 알코올을 혼합 공정 동안 MCM-49 및 알루미늄에 첨가하여 압출가능한 페이스트를 생성하였다. 압출기를 이용하여 압출가능한 페이스트를 1/20 인치(0.13 cm) 사엽형 압출물로 성형하고, 생성된 압출물을 250°F 내지 325°F(120℃ 내지 163℃)의 온도에서 건조하였다. 건조 후, 압출물을 유동 질소 하에서 1000°F(538℃)까지 가열하였다. 그 다음, 압출물을 주위 온도까지 냉각시키고 포화된 공기 또는 증기로 가습하였다. 가습 후, 압출물을 0.5 내지 1 N 질산암모늄 용액으로 2회 이온교환하였다. 그 다음, 질산암모늄 교환된 압출물을 공기 중에서 하소하기 전에 탈이온수로 세척하여 잔류 니트레이트를 제거하였다. 그 다음, 교환되고 건조된 압출물을 질소/공기 혼합물에서 1000°F(538℃)의 온도까지 하소하였다. 그 후, 하소된 압출물을 실온까지 냉각시켰다. 80% MCM-49 및 20% Al₂O₃ 압출물을 염화팔라듐(II) 용액(목표: 0.30% Pd)으로 초기 습식 함침으로 함침한 후 121℃에서 하룻밤 동안 건조하였다. 건조된 촉매를 하기 조건에서 공기 중에서 하소하였다: 분 당 부피 촉매 당 5 부피 공기, 1℃/분의 속도로 주위 온도부터 538℃까지 상승, 및 3시간 동안 유지.

[0307] 실시예 30B: 톨루엔 히드로알킬화:

[0308] 상기 실시예 30A에 기재된 촉매를 사용하여 이하에 기재된 바와 같이 고정된 층 반응기에서 톨루엔을 히드로알킬화하였다. 상기 반응기는 3/8 인치(0.95 cm)의 외부 직경, 20.5 인치(52 cm)의 길이 및 0.35 인치(0.9 cm)의 벽 두께를 갖는 스테인레스 강철 튜브를 포함하였다. 8¼ 인치(22 cm)의 길이 및 3/8 인치(0.95 cm)의 외부 직경을 갖는 스테인레스 강철 튜빙 조각 및 유사한 ¼ 인치(0.6 cm) 길이의 튜빙 조각을 퍼니스의 등온 대역에 촉매를 위치시키고 지지하기 위한 스페이서로서 반응기의 바닥(다른 바닥의 한 내부)에서 사용하였다. 촉매를 제 자리에 유지시키기 위해 유리섬의 ¼ 인치(0.6 cm) 플러그를 스페이서의 상부 상에 배치하였다. 이동가능한 열 전대를 이용하여 촉매 층 전체에 걸쳐 온도를 모니터링하기 위해 1/8 인치(0.3 cm) 스테인레스 강철 열-벽을 촉

매 층에 배치하였다.

[0309] 촉매를 20/40 시에브 메쉬(sieve mesh)의 크기로 만들었거나 1:1 길이 대 직경 비로 절단하고 석영 칩(20/40 메쉬)으로 분산시킨 후, 5.5 cc의 부피까지 상부부터 반응기 내로 적재하였다. 촉매 층의 길이는 대략 15 cm이었다. 반응기의 상부에 남은 빈 공간을 석영 칩으로 충전하였는데, 이때 촉매 층의 상부 상에 배치된 유리솜의 ¼ 플러그를 사용하여 촉매로부터 석영 칩을 분리하였다. 미리 표시된 등은 대역에서 퍼니스의 중간에 촉매 층을 갖는 퍼니스 내에 반응기를 설치하였다. 그 다음, (대략 300 psig(2170 kPa)에서) 상기 반응기를 압력 및 누출에 대해 시험하였다.

[0310] 촉매를 100 cc/분에서 H₂ 유동으로 25°C 내지 240°C까지 가열하고 12시간 동안 유지함으로써 제자리에서 미리 컨디셔닝하였다. 500 cc ISCO 주사기 펌프를 이용하여 화학 등급의 톨루엔 공급원료를 반응기 내로 도입하였다. 상기 공급원료를 가열된 선을 통해 반응기까지 유동시키기 전에 증발기를 통해 펌핑하였다. 브룩스(Brooks) 유동 제어기를 이용하여 수소 유속을 설정하였다. 그로브(Grove) "미티 마이트(Mity Mite)" 배압 제어기를 이용하여 대략 150 psig(1135 kPa)에서 반응기 압력을 조절하였다. GC 분석을 수행하여 공급원료 조성을 검증하였다. 그 다음, 2의 WHSV, 2:1의 수소:탄화수소 몰비 및 15 내지 200 psig(204 내지 1480 kPa)의 압력에서 120°C 내지 180°C의 반응 온도에서 유지된 촉매 층을 통해 공급원료를 펌핑하였다. 가열된 선을 통해 유동된, 반응기를 빠져나가는 액체 생성물은 2개의 직렬 수집 통(제1 통은 60°C까지 가열되었고 제2 통은 냉각된 냉각체에 의해 약 10°C까지 냉각되었음)으로 전달되었다. 물질 계량을 12시간 내지 24시간 간격으로 수행하였다. 샘플을 채취하고 분석을 위해 50% 에탄올로 희석하였다. FID 검출기를 갖는 아질런트(Agilent) 7890 기체 크로마토그래프를 분석을 위해 이용하였다. 응축불가능한 기체 생성물은 온 라인 HP 5890 GC로 전달되었다.

[0311] 하기 절차/조건을 이용하여 아질런트 7890 GC 상에서 수행된 생성물 분석을 150 바이알 샘플 트레이로 수행하였다: 1) 220°C의 유입구 온도; 2) 240°C의 검출기 온도(Col + 메이크 업 = 일정); 3) 15분 동안 유지된 초기 온도 120°C, 2°C/분의 속도로 180°C까지의 상승, 15분 동안 유지, 3°C/분의 속도로 220°C까지 상승 및 마지막까지 유지로 이루어진 온도 프로그램; 4) 2.25 ml/분(27 cm/초)의 컬럼 유동; 5) 분할 모드, 분할 비 100:1; 6) 주입기: 자동 샘플러(0.2 µl); 7) 컬럼 파라미터는 다음과 같았다: 120 미터를 만들기 위해 연결된 2개의 컬럼들(아질런트 얼티메이트 유니온(ultimate union)과 커플링되고 탈활성화됨; 컬럼 # 2 뒷면 말단(γ-Dex 325: 60 m x 0.25 mm x 0.25 µm 필름)에 연결된 컬럼 # 1 앞면 말단(수펠코(Supelco) β-Dex 120: 60 m x 0.25 mm x 0.25 µm 필름)).

[0312] 실시예 30C: 탈수소화를 위한 1% Pt/0.15% Sn/SiO₂ 촉매의 합성:

[0313] 촉매를 초기 습식 함침으로 제조하였다. 각각의 경우, 1/20" 사엽형 실리카 압출물을 염화주석 수용액으로 먼저 함침시킨 후 121°C에서 공기 중에서 건조하였다. 그 다음, 생성된 주석 함유 압출물을 테트라아민 Pt 니트레이트 수용액으로 함침시키고 다시 121°C에서 공기 중에서 건조하였다. 생성된 생성물 각각을 후속 촉매 시험에서 사용하기 전에 3시간 동안 350°C에서 공기 중에서 하소하였다.

[0314] 실시예 30D: 탈수소화:

[0315] 전술된 히드로알킬화 생성물(공급원료 조성: 9% 메틸사이클로헥산, 66% 톨루엔, 24% 메틸사이클로헥실 톨루엔, 0.5% 디알킬레이트)을, 상기 실시예 30C에서 제조된 1% Pt/0.15% Sn/RT-235 촉매를 함유하는 탈수소화 유닛에 공급하였다. 이 실험들에서 이용된 반응기는 스테인레스 강철 튜브로 구성된다. 표준 반응기는 하기 치수를 갖는 파이핑이다: 3/8 인치 x 20.5 인치 x 0.35 인치 벽 두께. 8¼ 인치 길이 x 3/8 인치 외부 직경을 갖는 스테인레스 강철 튜빙 조각 및 유사한 길이의 ¼ 인치 튜빙 조각을 퍼니스의 등은 대역에 촉매를 위치시키고 지지하기 위한 스페이서로서 반응기의 바닥(다른 바닥의 한 내부)에서 사용하였다. 촉매를 제자리에 유지시키기 위해 유리솜의 ¼ 인치 플러그를 스페이서의 상부 상에 배치하였다. 이동가능한 열전대를 이용하여 촉매 층 전체에 걸쳐 온도를 모니터링하기에 충분한 길이의 ½ 인치 스테인레스 강철 열-벽을 촉매 층에 배치하였다. 퍼니스의 등은 대역의 중심에서 촉매 층을 유지하기 위해 촉매를 바닥에서 스페이서로 적재하였다. 전형적으로, 1.0 g의 촉매를 20/40 시에브 메쉬의 크기로 만들었거나 1:1 l/d로 절단하고 5.5 cc의 부피까지 석영 칩(20/40 메쉬)으로 분산시켰다. 적재되었을 때, 촉매 층의 높이는 약 12.5 cm인 것으로 측정되었다. 반응기를 동일한 크기 또는 14 메쉬 이하의 보다 큰 크기의 석영으로 채웠다. 미리 표시된 등은 대역에서 퍼니스의 중간에 촉매 층을 갖는 퍼니스 내에 반응기를 설치하였다. 그 다음, 대략 300 psig에서 반응기를 압력 및 누출에 대해 시험하였다.

[0316] 촉매를 100 cc/분에서 H₂ 유동으로 375°C 내지 460°C까지 가열하고 2시간 동안 유지함으로써 제자리에서 미리 컨디셔닝하였다. 500 cc ISCO 주사기 펌프를 이용하여 전술된 히드로알킬화된 공급원료를 반응기 내로 도입하였

다. 상기 공급원료를 가열된 선을 통해 반응기까지 유동시키기 전에 증발기를 통해 펌핑하였다. 브룩스 질량 유동 제어기를 이용하여 수소 유속을 설정하였다. 그로브 "미티 마이트" 배압 제어기를 이용하여 전형적으로 100 psig에서 반응기 압력을 조절하였다. GC 분석을 수행하여 공급원료 조성을 검증하였다. 그 다음, 2의 WHSV 및 100 psig의 압력에서 375°C 내지 460°C의 반응 온도에서 유지된 촉매 층을 통해 공급원료를 펌핑하였다. 가열된 선을 통해 유동된, 반응기를 빠져나가는 생성물은 2개의 직렬 수집 통으로 전달되었다. 응축불가능한 기체 생성물은 온 라인 HP 5890 GC로 전달되었다. 제1 통은 60°C까지 가열되었고 제2 통은 냉각된 냉각제에 의해 약 10°C까지 냉각되었다. 물질 계량을 12시간 내지 24시간 간격으로 수행하였다. 샘플을 채취하고 분석을 위해 50% 에탄올로 희석하였다. 이 생성물을 증류시켜(하기 실시예 30E 참조) 미반응된 톨루엔 및 생성된 메틸사이클로hex산을 제거하였다.

[0317] 실시예 30E: 증류:

[0318] 진공 하에서 70°C로 설정된 회전증발기를 이용하여 실시예 30E의 생성물로부터 톨루엔 및 메틸사이클로hex산을 제거하였다. 디메틸비페닐 증류를 위해, 하기 설정을 이용하였다: 미정제 디메틸비페닐 생성물을 3' 올더쇼우 (oldershaw) 컬럼(이론상 21개의 트레이)에 부착된 3-구 5 l 환저 증류 플라스크 내로 충전시켰다. 상기 환저는 온도계, 질소 살포기, 냉각수 응축기, 컬럼 공급된 다중 수용 어댑터 및 드라이 아이스/이소프로판올 냉각된 트랩을 갖추었다. 상기 환저 플라스크를 10:1의 환류비로 200°C에서 가열하였다. 대략 50 g의 증류 분획을 모아 GC로 분석하였다. 0.5 내지 1 mmHg의 진공에서 120°C 내지 130°C에서 모은 분획들을 GC로 분석한 후 조합하였다. 조합된 샘플을 GC로 재분석하였다. 이 샘플의 조성은 다음과 같았다: 2,3'DMBP-0.70%; 2,4'DMBP-2.54%; 3,3'DMBP-19.74%; 3,4'DMBP-52.78%; 4,4'DMBP-24.23%. 그 다음, 이 샘플을 하기 실시예 30F의 절차에 따라 산화시켰다.

[0319] 실시예 30F: 산화:

[0320] 실시예 30E에서 제조된 정제된 탈수소화된 공급원료의 산화는 이하에 기재되어 있다: 산화를 회분식으로 수행하고, 일염기산 단리 및 정제를 수행하기 전에 회분들을 조합하였다. 300 ml 파르(Parr) 반응기를 115.6 g의 공급원료, 1.45 g의 염화코발트(II) 육수화물, 1.41 g의 디도데실 디메틸암모늄 브로마이드 및 1.25 g의 t-부틸히드로퍼옥사이드로 충전시켰다. 반응기를 밀봉하고 공기로 500 psi까지 가압하였다. 기류 속도를 750 cc/분으로 설정하였다. 반응기를 1200 rpm의 교반 속도로 150°C까지 가열하였다. 6시간의 반응 시간 후, 반응기를 실온까지 냉각시킨 후 감압하였다. 반응기를 해체하고 내용물을 제거하였다.

[0321] 실시예 30G: 일염기산 단리:

[0322] 5회 산화 결과물(722.1 g)을 조합하고 2500 ml의 메탄올에 용해시켰다. 혼합물을 교반하고 1시간 동안 가열하여 환류시켰다. 혼합물을 실온까지 냉각시키고 고체를 하룻밤 동안 정지시켰다. 상기 혼합물을 여과하여 대부분의 이염기산을 제거하였다. 메탄올 가용성 부분을 회전증발기 상에 배치하여 메탄올을 제거하였다. 잔류물을 2000 ml의 물에 첨가하고 빙수조를 이용하여 냉각시켰다. 200 g의 50% NaOH 용액을 200 ml의 물로 희석하였다. 온도를 20°C 미만으로 유지하면서 NaOH 용액을 냉각된 물 혼합물에 서서히 첨가하였다. 혼합물을 분별 깔대기로 옮기고 톨루엔으로 추출하였다. 톨루엔을 수성 층으로부터 분리하였다. 빙수조를 이용하여 수성 층을 냉각시켰다. 100 ml의 물로 희석된 100 ml의 농축된 HCl을 서서히 첨가하여 일염기산을 침전시켰다. 상기 혼합물을 여과하고 고체를 물로 3회 세척하였다. 그 다음, 고체를 하우스 진공 하에서 60°C에서 진공 오븐 내에 배치하여 건조하였다. 375 g을 회수하였다.

[0323] 실시예 30H: 일염기산의 에스테르화:

[0324] 온도계, 단-스타크 트랩, 응축기, 공기 교반 및 가열 맨틀을 갖춘 2 l 환저 플라스크 내로 254.2 g(1.2 mole)의 상기 단리된 일염기산, 570.76 g(3.6 mole)의 엑살™ C₁₀ 알코올 및 100 ml의 크실렌을 첨가하였다. 혼합물을 서서히 가열하고 물을 단-스타크 트랩에서 모았다. 23시간 후에 달성된 최종 온도는 194°C이었고, 모은 총물은 87.4 g이었다. 혼합물을 실온까지 냉각시켰다. 혼합물을 크실렌 및 미반응된 알코올이 제거되는 증류 플라스크로 옮겼다. 최대 온도는 0.2 mmHg에서 212°C이었다. 증류를 위해 417.0 g의 잔류물을 남겼다.

[0325] 실시예 30I: 모노에스테르의 정제(증류):

[0326] 실시예 3H의 에스테르화된 혼합물을 쿠겔로어(Kugelrohr) 내에 배치하고 모노에스테르를 0.05 mmHg에서 200°C보다 더 높은 온도에서 증류시켰다. 증류된 모노에스테르를 컬럼 크로마토그래피로 더 정제하였다.

[0327] 컬럼 크로마토그래피에 대한 일반 절차:

[0328]

컬럼의 준비:

[0329]

큰 플라스틱 수저를 이용하여 실리카 겔(70 내지 90 μm , 60A)을 25 킬로그램 드럼으로부터 배분한다. 실리카를 상기 드럼으로부터 흡 후드(fume hood) 내부에 위치한 큰(4 ℓ) 비이커로 옮긴다. 그 다음, 수동 교반을 이용하여 실리카를 수 ℓ 의 헥산에서 슬러리화한다. 일단 유동이 확립되면, 실리카 슬러리를 4 ℓ 진공 플라스크의 꼭대기에 위치한 3000 ml 150M 소결 유리 깔대기에 붓는다. 일단 실리카가 가라앉으면, 진공을 플라스크에 인가하여 실리카 겔이 팩킹되게 한다. 생성된 실리카 층은 5.5 인치 폭 및 대략 6 인치 높이를 갖는다. 생성된 분획을 헥산 중의 5% 에틸 아세테이트에서 박층 크로마토그래피(TLC)로 분석하였다.

[0330]

상기 실시예 30I에서의 증류 후, 샘플을 각각 100 내지 200 g의 회분으로 사용하였다. 플라스크가 진공 하에서 있게 하면서, 최소량의 헥산에 용해된 100 g의 불순한 에스테르를 팩킹된 실리카 겔에 첨가한다. 그 다음, 실리카 층을 3.8 ℓ 의 헥산 중의 5% 에틸 아세테이트로 세척한 후(분획 1), 1 ℓ 의 헥산 중의 5% 에틸 아세테이트로 세척하여(분획 2) 생성물을 용출한다.

[0331]

TLC에 의한 분획의 분석은 극소량의 불순물을 갖는 정제된 에스테르를 표시한다.

[0332]

분획들을 조합하고, 펌프 진공 하에서 하룻밤 동안 최종적으로 건조하기 전에 50°C에서 진공 하에서 회전증발기 상에서 농축하였다. 진공 건조 후 수율은 약 85%의 거의 무색을 띤 약간 탁한 점성 액체이다.

[0333]

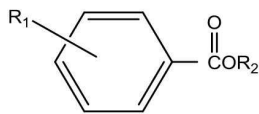
컬럼 정제 후, 쿨러를 이용하여 혼합물을 앞면 말단 스트립핑하였다. 스트립핑된 모노에스테르를 질소로 버블링하여 탁함을 제거하였다. 최종 생성물의 GC 분석은 OXO-C₁₀ 모노에스테르 이성질체들(99%)의 혼합물의 형성과 일치하였다.

[0334]

또한, 본 발명은 이하에 기재된 것들에 관한 것이다:

[0335]

1. 하기 화학식의 화합물:



[0336]

상기 식에서,

[0338]

R₁은 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 포화된 또는 불포화된 환형 탄화수소이고, R₂는 C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 탄화수소 잔기이다.

[0339]

2. 제1항에 있어서, R₁이 오르토-위치, 메타-위치 또는 파라-위치에 위치하는 것인 화합물.

[0340]

3. 제1항에 있어서, R₁이 파라-위치에 위치하는 페닐인 화합물.

[0341]

4. 제1항에 있어서, R₁이 오르토-위치, 메타-위치 또는 파라-위치의 알킬 및/또는 OXO-에스테르-치환된 페닐인 화합물.

[0342]

5. 제1항에 있어서, R₁이 오르토-위치, 메타-위치 또는 파라-위치의 알킬 및/또는 OXO-에스테르-치환된 사이클로헥실인 화합물.

[0343]

6. 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, R₂가 잔기 당 평균 0.2개 내지 5.0개의 분지를 갖는 C₅ 내지 C₁₀ OXO-알코올의 탄화수소 잔기인 화합물.

[0344]

7. 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 탄화수소 잔기가 알코올성 베타 탄소에서 잔기 당 평균 0.05개 내지 0.4개의 분지를 갖는 것인 화합물.

[0345]

8. 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 탄화수소 잔기가 잔기 당 평균 1.3개 내지 5.0개 이상의 메틸 분지를 갖는 것인 화합물.

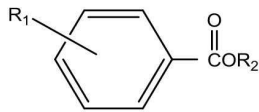
[0346]

9. 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 탄화수소 잔기가 잔기 당 평균 0.35개 내지 1.5개의 펜던트(pendant) 메틸 분지를 갖는 것인 화합물.

[0347]

10. 알킬화된 비페닐을 형성하기에 적합한 조건 하에서 벤젠 또는 알킬화된 벤젠을 반응시키는 단계; 비페닐을

임의적으로 알킬화하여 상기 알킬화된 비페닐을 형성하는 단계; 상기 알킬화된 비페닐 상의 알킬 기(들)를 산화시켜 하나 이상의 산 기를 형성하는 단계; 및 에스테르화 조건 하에서 상기 산 기(들)를 OXO-알코올과 반응시켜 하기 화합물을 형성하는 단계를 포함하는, 하기 화학식의 화합물을 제조하는 방법:



[0348]

상기 식에서,

[0349]

[0350]

R₁은 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 환형 탄화수소이고, R₂는 C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 탄화수소 잔기이다.

[0351]

11. 제10항에 있어서, 상기 반응 단계가 벤젠을 사용함으로써 수행되고, 상기 임의적 알킬화 단계가 알코올을 사용함으로써 수행되는 것인 방법.

[0352]

12. 제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 알코올이 메탄올이고, 상기 알킬화 단계가 산 촉매의 존재 하에서 수행되는 것인 방법.

[0353]

13. 제10항에 있어서, 상기 반응 단계가 벤젠을 사용함으로써 수행되고 H₂의 존재 하에서 벤젠을 반응시켜 1 몰의 상기 벤젠을 수소화하여 사이클로헥센을 형성함으로써 벤젠을 히드로알킬화하는 단계; 벤젠을 상기 사이클로헥센으로 알킬화하여 사이클로헥실벤젠을 형성하는 단계; 상기 사이클로헥실벤젠을 탈수소화하여 비페닐을 형성하는 단계; 및 상기 비페닐의 한 또는 두 방향족 모이어티를 알킬화하여 상기 알킬화된 비페닐을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 것인 방법.

[0354]

14. 제13항에 있어서, 상기 히드로알킬화 단계가 수소화 촉매의 존재 하에서 수행되고, 상기 알킬화 단계가 알킬화 촉매를 사용함으로써 수행되고, 상기 탈수소화 단계가 탈수소화 촉매를 사용함으로써 수행되는 것인 방법.

[0355]

15. 제14항에 있어서, 상기 수소화 촉매가 백금, 팔라듐, 루테튬, 니켈, 아연, 주석, 코발트 및 이 금속들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되고, 이때 팔라듐이 특히 유리하고; 상기 알킬화 촉매가 제올라이트 및 혼합된 금속 산화물로 구성된 군으로부터 선택되고; 상기 탈수소화 촉매가 백금, 팔라듐, Ru, Rh, 니켈, 아연, 주석, 코발트 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

[0356]

16. 제10항에 있어서, 상기 반응 단계가 산소 및 산화적 커플링 촉매의 존재 하에서 벤젠을 사용하여 비페닐을 형성함으로써 수행되고, 상기 비페닐의 한 또는 두 방향족 모이어티를 알킬화하여 상기 알킬화된 비페닐을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 것인 방법.

[0357]

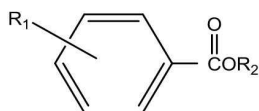
17. 제16항에 있어서, 상기 알킬화 단계가 알킬화 촉매를 사용함으로써 수행되는 것인 방법.

[0358]

18. 제10항에 있어서, 반응 단계가 톨루엔을 사용함으로써 수행되고, H₂ 및 수소화 촉매의 존재 하에서 톨루엔을 반응시켜 메틸 사이클로헥센을 형성하는 단계; 알킬화 촉매의 존재 하에서 상기 메틸 사이클로헥센을 톨루엔과 반응시켜 메틸 사이클로헥실 톨루엔을 형성하는 단계; 및 탈수소화 촉매의 존재 하에서 상기 메틸 사이클로헥실 톨루엔을 탈수소화하여 디메틸-비페닐인 알킬화된 비페닐을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 것인 방법.

[0359]

19. 열가소성 중합체 및 하나 이상의 하기 화학식의 가소제를 포함하는 중합체 조성물:



[0360]

상기 식에서,

[0361]

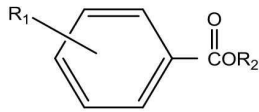
[0362]

R₁은 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 포화된 또는 불포화된 환형 탄화수소이고, R₂는 C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 탄화수소 잔기이다.

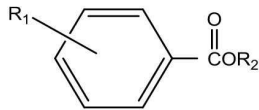
[0363]

20. 열가소성 중합체 및 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 하나 이상의 화합물 또는 제10항 내지 제18항 중 어느 한 항의 방법의 생성물을 포함하는 중합체 조성물.

- [0364] 21. 제19항 또는 제20항에 있어서, 열가소성 중합체가 비닐 클로라이드 수지, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 고무, 폴리(메트)아크릴 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 중합체 조성물.
- [0365] 22. 제1항에 있어서, R₁이 톨릴이고 R₁이 C₉ 또는 C₁₀ 히드로카빌인 조성물.
- [0366] 23. 제1항 내지 제9항 및 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 화합물이 전체적으로 또는 부분적으로 수소화된 유사체를 포함하는 것인 조성물.
- [0367] 24. 제1항 또는 제23항에 있어서, R₁이 OXO-에스테르로 치환된 포화된 또는 불포화된 환형 탄화수소인 조성물.
- [0368] 25. 제19항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 열가소성 중합체가 폴리비닐 클로라이드인 중합체 조성물.
- [0369] 26. 2개 이상의 하기 화학식의 화합물을 포함하는 혼합물:



- [0370] 상기 식에서,
- [0371] 제1 화합물에서, R₁은 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 포화된 환형 탄화수소이고, R₂는 C₄ 내지 C₁₄ 히드로카빌, 바람직하게는 C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 탄화수소 잔기이고; 제2 화합물에서, R₁은 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 불포화된 환형 탄화수소이고, R₂는 C₄ 내지 C₁₄ 히드로카빌, 바람직하게는 C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 탄화수소 잔기이다.
- [0373] 27. 제26항에 있어서, R₁이 각각 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 C₆ 고리인 혼합물.
- [0374] 28. 2개 이상의 하기 화학식의 화합물을 포함하는 혼합물:



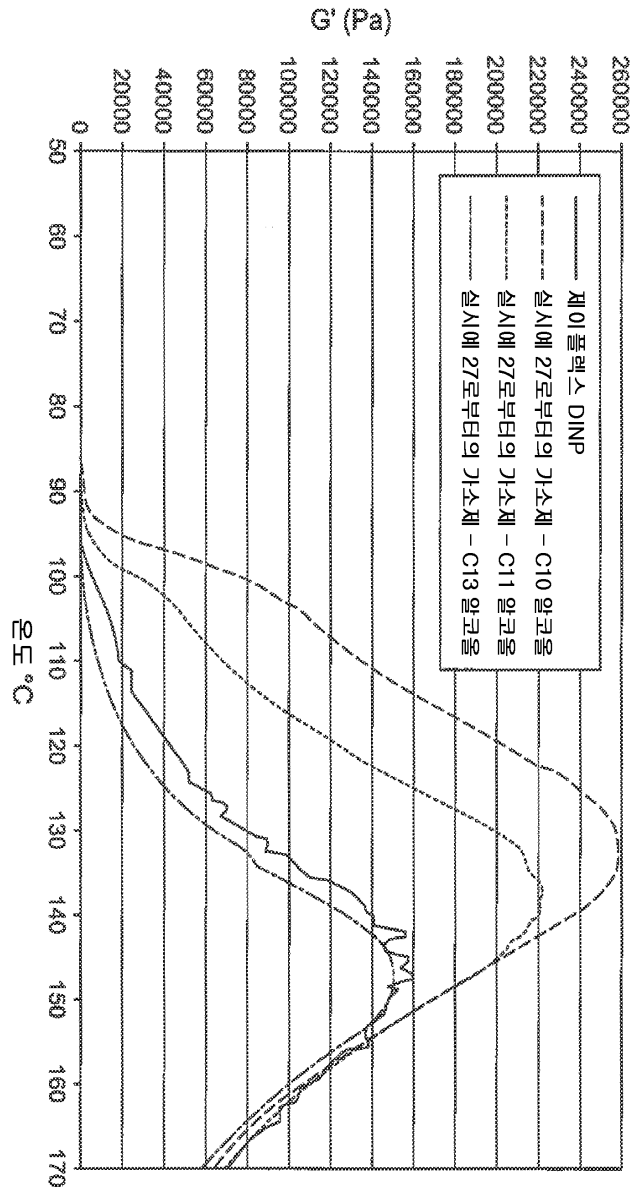
- [0375] 상기 식에서,
- [0376] R₁은 각각 독립적으로 알킬 및/또는 OXO-에스테르로 임의적으로 치환된 포화된 또는 불포화된 환형 탄화수소이고, R₂는 각각 독립적으로 C₄ 내지 C₁₄ 히드로카빌, 바람직하게는 C₄ 내지 C₁₄ OXO-알코올의 탄화수소 잔기이다.
- [0378] 29. (i) 100 중량부의 PVC; (ii) 20 내지 80 부의 제1항 내지 제9항, 제22항, 제24항 및 제26항 내지 제28항 중 어느 한 항의 화합물; (iii) 충전제; 및 (iv) 안정화제를 포함하는 와이어 및 케이블 코팅 제제.
- [0379] 30. 제29항에 있어서, 충전제가 100 부의 PVC 당 1 내지 100 중량부로 존재하고, 안정화제가 100 부의 PVC 당 5 내지 15 중량부로 존재하는 것인 케이블 절연 제제.
- [0380] 31. 제29항에 있어서, 충전제가 100 부의 PVC 당 1 내지 600 중량부로 존재하고, 안정화제가 100 부의 PVC 당 5 내지 15 중량부로 존재하는 것인 케이블 충전 화합물 제제.
- [0381] 32. 제19항 내지 제21항, 제25항, 제29항 및 제30항 중 어느 한 항의 조성물 또는 제제로 코팅된 와이어 또는 케이블.
- [0382] 33. 제19항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 100 질량부의 중합체 당 5 내지 90 질량%의 양으로 제1항의 가소제를 포함하는 조성물.
- [0383] 34. 제19항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 디알킬 프탈레이트, 트리알킬 트리멜라이트, 디알킬 아디페이트, 디알킬 테레프탈레이트, 디알킬 사이클로hex산디카복실레이트, 벤조산 에스테르, 글리콜 에스테르, 알킬설포산 에스테르, 글리세롤 에스테르, 이소소르바이드 에스테르, 시트르산 에스테르, 알킬피롤리돈 및 에폭시화된

오일로 구성된 군으로부터 선택된 추가 가소제를 포함하는 조성물.

- [0384] 35. 제19항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, PVC 현탁액, PVC 미세현탁액, PVC 에멀전 또는 이들의 조합물을 추가로 포함하는 조성물.
- [0385] 36. 제19항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 충전제, 안료, 매팅제(matting agent), 열 안정화제, 항산화제, UV 안정화제, 난연제, 점도 조절제, 용매, 탈기제(deaerating agent), 접착 촉진제, 가공 보조제 및 윤활제로 구성된 군으로부터 선택된 첨가제를 추가로 포함하는 조성물.
- [0386] 37. 제35항에 따른 조성물을 포함하는 바닥 덮개.
- [0387] 38. 제35항에 따른 조성물을 포함하는 벽지.
- [0388] 39. 제35항에 따른 조성물을 포함하는 방수포.
- [0389] 40. 제35항에 따른 조성물을 포함하는 코팅된 직물.
- [0390] 41. 제35항에 따른 조성물을 포함하는 벽 덮개.
- [0391] 42. 제35항에 따른 조성물을 포함하는 필름으로서, 지붕재료 시트, 방수포, 광고 현수막, 합성 가죽, 포장 필름, 의료 제품, 장난감, 밀봉제 또는 자동차 내부 제품인 필름.
- [0392] 본원에서 사용된 용어들의 의미는 당분야에서의 그들의 통상의 의미를 가질 것이다(특히, 문헌(Handbook of Petroleum Refining Processes, Third Edition, Robert A. Meyers, Editor, McGraw-Hill (2004)) 참조). 또한, 본원에서 인용된 모든 특허 및 특허출원(우선권 문헌을 포함함), 시험 절차(예컨대, ASTM 방법) 및 다른 문헌들은 이러한 개시내용이 본원의 개시내용과 불일치하지 않고 모든 사법권이 이러한 도입을 허용하는 정도까지 참고로 전체적으로 도입된다. 또한, 수치 하한 및 수치 상한이 본원에 나열되어 있을 때, 임의의 하한부터 임의의 상한까지 이르는 범위가 고려된다. 본원에서 사용된 상표명은 이 상표명이 특정 상표권에 의해 보호될 수 있다는 것, 예를 들면, 다양한 사법권에서 등록된 상표일 수 있다는 것을 표시하는 ™ 부호로 표시되어 있다는 것도 주목한다.
- [0393] 본 개시내용은 다수의 실시양태 및 구체적인 실시예에 대하여 전술되어 있다. 상기 상세한 설명에 비추어 볼 때 많은 변경들이 당업자에게 그 자체로 암시될 것이다. 모든 이러한 자명한 변경들은 첨부된 전체 의도된 특허청구범위 내에 있다.

도면

도면1



도면2

