

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **203497**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **353276**

(22) Data zgłoszenia: **09.06.2000**

(86) Data i numer zgłoszenia międzynarodowego:
09.06.2000, PCT/EP00/05351

(87) Data i numer publikacji zgłoszenia międzynarodowego:
28.12.2000, WO00/78704
PCT Gazette nr 52/00

(51) Int.Cl.

C07C 69/75 (2006.01)

C07C 67/303 (2006.01)

C08K 5/12 (2006.01)

(54)

**Ester di(2-etyloheksylowy) kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego,
sposób jego wytwarzania oraz jego zastosowanie**

(30) Pierwszeństwo:

18.06.1999,DE,19927978.0

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

03.11.2003 BUP 22/03

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.10.2009 WUP 10/09

(73) Uprawniony z patentu:

BASF

AKTIENGESELLSCHAFT,Ludwigshafen,DE

(72) Twórca(y) wynalazku:

Melanie Brunner,Schifferstadt,DE

Lucien Thil,Limburgerhof,DE

Boris Breitscheidel,Limburgerhof,DE

(74) Pełnomocnik:

**Gugała Barbara, Rzecznik Patentowy,
PATPOL Sp. z o.o.**

PL 203497 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest ester di(2-etyloheksylowy) kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, sposób jego wytwarzania przez uwodornianie estru kwasu tereftalowego drogą kontaktowania estru kwasu tereftalowego z gazem zawierającym wodór w obecności katalizatora zawierającego makropory oraz jego zastosowanie jako zmiękczacza w tworzywach sztucznych.

Dotychczas jako zmiękczacze w tworzywach sztucznych, takich jak np. PCW, bardzo często stosowano estry kwasu ftalowego, takie jak np. ester dibutylowy, dioktylowy lub diizononylowy kwasu ftalowego, jak to wynika np. z opisu patentowego FR-A 2397131. Od niedawna rezygnuje się jednak z nich, ponieważ nie są one bez zarzutu pod względem zdrowotnym tak, że ich zastosowanie w tworzywach sztucznych do wytwarzania np. zabawek dla dzieci jest coraz bardziej krytykowane i w niektórych krajach nawet zabronione. W testach na zwierzętach stwierdzono tymczasem, że ftalany mogą prowadzić do proliferacji peroksyzomów, która jest w związku przyczynowym z nowotworami wątroby występującymi u myszy i szczura w badaniach długookresowych.

Zastosowanie niektórych estrów kwasu cykloheksano-1,2-dikarboksylowego jako zmiękczaczy jest również znane ze stanu techniki. I tak opisane jest zastosowanie estrów dimetylowych lub dietyloowych kwasu cykloheksanodikarboksylowego (DE-A 2823165) oraz estru 2-etyloheksyloвого kwasu cykloheksano-1,2-dikarboksylowego (DE-A 1263296) jako zmiękczaczy w tworzywach sztucznych.

Opis PCT/EP 98/08346 dotyczy między innymi zastosowania estrów kwasów cykloheksanopolikarboksylowych jako zmiękczaczy w tworzywach sztucznych oraz wybranych nowych estrów kwasu cykloheksano-1,2-dikarboksylowego. Nowe pochodne kwasu cykloheksano-1,3- i -1,4-dikarboksylowego nie są opisane w PCT/EP 98/08346. Ponadto o toksykologicznych właściwościach kwasów cykloheksanopolikarboksylowych i ich pochodnych nie wspomina się ani słowem w opisie PCT/EP 98/08346.

Głównym celem wynalazku było więc dostarczenie nowej pochodnej kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, zwłaszcza takiej, która nadawałaby się do stosowania jako zmiękczacza w tworzywach sztucznych, oraz jej zastosowanie jako zmiękczacza w tworzywach sztucznych.

Dalszym zadaniem wynalazku było dostarczenie nowej pochodnej kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego do stosowania jako zmiękczacza w tworzywach sztucznych, która nie tylko ze względu na swe fizyczne i materiałowe właściwości nadawałaby się do stosowania jako zmiękczacza w tworzywach sztucznych, lecz ponadto nadawałaby się do stosowania jako zmiękczacze w tworzywach sztucznych ze względu na swe właściwości toksykologiczne.

Dalszym zadaniem wynalazku było dostarczenie sposobu wytwarzania takiej pochodnej kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego według wynalazku, za pomocą którego związek ten można byłoby otrzymywać z bardzo wysoką selektywnością i wydajnością przestrzenno-czasową bez znaczących reakcji ubocznych. W opisach patentowych US 5286898 i US 5319129 uwodornia się tereftalan dimetylu na katalizatorach Pd osadzonych na nośnikach, które to katalizatory traktowane są Ni, Pt i/lub Ru, w temperaturze $\geq 140^{\circ}\text{C}$ pod ciśnieniem 50-170 bar ($50 \cdot 10^5$ - $170 \cdot 10^5\text{Pa}$), otrzymując odpowiedni heksahydrotereftalan dimetylu. W opisie patentowym DE-A 2823165 uwodornia się aromatyczne estry kwasów karboksylowych na katalizatorach Ni, Ru, Rh i/lub Pd osadzonych na nośnikach, otrzymując odpowiednie estry cykloalifatycznych kwasów karboksylowych w temperaturze 70 - 250°C i pod ciśnieniem 30-200 bar ($30 \cdot 10^5$ - $200 \cdot 10^5\text{Pa}$). W opisie patentowym US 3027398 opisane jest uwodornianie tereftalanu dimetylu na katalizatorach Ru osadzonych na nośniku w temperaturze 110 - 140°C i pod ciśnieniem 35-105 bar ($35 \cdot 10^5\text{Pa}$ - $105 \cdot 10^5\text{Pa}$).

Opis patentowy EP-A 0603825 omawia sposób wytwarzania kwasu 1,4-cykloheksanodikarboksylowego drogą uwodorniania kwasu tereftalowego z zastosowaniem katalizatora palladowego osadzonego na nośniku, przy czym jako nośnik stosuje się tlenek glinu, dwutlenek krzemu albo węgiel aktywny. Opisany tam sposób charakteryzuje się zwłaszcza tym, że otrzymany w pierwszym etapie roztwór zawierający kwas 1,4-cykloheksanodikarboksylowy kontaktuje się z parą i wskutek tego zanieczyszczenia zawarte w tym roztworze ulegają ekstrakcji. Sposób ten można jednak stosować tylko do kwasów, ponieważ podczas stosowania pochodnych, takich jak np. estry, bezwodniki itp. występuje niebezpieczeństwo hydrolizy. O stosowaniu nośnika zawierającego makropory nie wspomina się w tym zgłoszeniu ani słowem.

Omawiane już zgłoszenie PCT/EP 98/08346 opisuje sposób uwodorniania kwasów benzenopolikarboksylowych albo ich pochodnych, takich jak np. estry i/lub bezwodniki, drogą kontaktowania jed-

nego lub więcej kwasów benzenopolikarboksylowych albo jednej lub więcej ich pochodnych z gazem zawierającym wodór w obecności katalizatora zawierającego makropory.

I tak przedmiotem wynalazku jest ester di(2-etyloheksyloxy) kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu di(2-etyloheksyloxy) oraz sposób wytwarzania estru di(2-etyloheksyloxy) kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego dającego się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu di(2-etyloheksyloxy), przez uwodornianie tereftalanu di(2-etyloheksyloxy), drogą kontaktowania tereftalanu di(2-etyloheksyloxy), z gazem zawierającym wodór w obecności katalizatora, który jako metal aktywny zawiera przynajmniej jeden metal z VIII podgrupy układu okresowego sam albo wraz z przynajmniej jednym metalem z I lub VII podgrupy układu okresowego, osadzone na nośniku, znamienny tym, że proces uwodorniania prowadzi się w obecności katalizatora osadzonego na nośniku, który zawiera makropory, przy czym jako nośnik korzystnie stosuje się nośnik zawierający węgiel aktywny, węgiel krzemu, tlenek glinu, dwutlenek krzemu, dwutlenek tytanu, dwutlenek cyrkonu, tlenek magnezu, tlenek cynku albo mieszaninę dwóch lub więcej spośród nich a proces prowadzi się korzystnie w obecności rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika, korzystnie w sposób ciągły.

Przedmiotem wynalazku jest również zastosowanie tego estru jako zmiękczacza w tworzywach sztucznych oraz zastosowanie estru di(2-etyloheksyloxy) kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego określonego wyżej, który to ester w doświadczeniach na zwierzętach z gryzoniami przy dziennej dawce oralnej 1000 mg/kg wagi ciała tego estru podawanego poprzez zgłębnik przełykowy w ciągu co najmniej 14 dni w porównaniu z nietraktowanymi zwierzętami kontrolnymi nie prowadzi do znaczącego wzrostu masy wątroby po traktowaniu ani do podwojenia zmierzonej w homogenacie wątroby specyficznej aktywności niewrażliwej na cyjanki oksydazy palmitoilo-CoA, jako zmiękczaczy do wytwarzania tworzyw sztucznych toksykologicznie ocenianych jako korzystne.

Korzystnie w sposobie według wynalazku stosuje się katalizator, który jako metal aktywny obejmuje przynajmniej jeden metal z VIII podgrupy układu okresowego sam albo wraz z przynajmniej jednym metalem z I lub VII podgrupy układu okresowego, osadzone na nośniku, przy czym nośnik wykazuje średnią średnicę porów wynoszącą co najmniej 50 nm i powierzchnię BET najwyższą 30 m²/g, a ilość aktywnego metalu wynosi 0,01-30% wagowych w przeliczeniu na łączną wagę katalizatora.

Korzystnie katalizator jako metal aktywny obejmuje przynajmniej jeden metal z VIII podgrupy układu okresowego sam albo wraz z przynajmniej jednym metalem z I lub VII podgrupy układu okresowego w ilości 0,01-30% wagowych w przeliczeniu na łączną wagę katalizatora, osadzone na nośniku, przy czym 10-50% objętości porów nośnika utworzone jest przez makropory o średnicy porów w zakresie 50 nm do 10.000 nm i 50-90% objętości porów nośnika utworzone jest przez mezopory o średnicy porów w zakresie 2 do 50 nm, przy czym suma udziałów objętości porów sumuje się do 100% względnie katalizator jako metal aktywny zawiera przynajmniej jeden metal z VIII podgrupy układu okresowego sam albo wraz z przynajmniej jednym metalem z I lub VII podgrupy układu okresowego w ilości 0,01-30% wagowych w przeliczeniu na łączną wagę katalizatora, osadzone na nośniku, przy czym nośnik wykazuje średnią średnicę porów wynoszącą co najmniej 0,1 μm i powierzchnię BET najwyższą 15 m²/g.

Katalizator zawierający jako metal aktywny przynajmniej jeden metal z VIII podgrupy układu okresowego sam albo wraz z przynajmniej jednym metalem z I lub VII podgrupy układu okresowego, osadzone na nośniku, przy czym nośnik wykazuje średnią średnicę porów wynoszącą co najmniej 50 nm i powierzchnię BET najwyższą 30 m²/g, a ilość aktywnego metalu wynosi 0,01-30% wagowych w przeliczeniu na łączną wagę katalizatora określany jest dalej nazwą (Katalizator 1).

Katalizator zawierający jako metal aktywny przynajmniej jeden metal z VIII podgrupy układu okresowego sam albo wraz z przynajmniej jednym metalem z I lub VII podgrupy układu okresowego w ilości 0,01-30% wagowych w przeliczeniu na łączną wagę katalizatora, osadzone na nośniku, przy czym 10-50% objętości porów nośnika utworzone jest przez makropory o średnicy porów w zakresie 50 nm do 10.000 nm i 50-90% objętości porów nośnika utworzone jest przez mezopory o średnicy porów w zakresie 2-50 nm, przy czym suma udziałów objętości porów sumuje się do 100% określany jest dalej nazwą (Katalizator 2).

Katalizator zawierający jako metal aktywny przynajmniej jeden metal z VIII podgrupy układu okresowego sam albo wraz z przynajmniej jednym metalem z I lub VII podgrupy układu okresowego w ilości 0,01-30% wagowych w przeliczeniu na łączną wagę katalizatora, osadzone na nośniku, przy czym nośnik wykazuje średnią średnicę porów wynoszącą co najmniej 0,1 μm i powierzchnię BET najwyższą 15 m²/g określany jest dalej nazwą (Katalizator 3). Jako nośniki można zasadniczo stosować

wszelkie nośniki zawierające makropory, to jest nośniki zawierające wyłącznie makropory oraz takie, które obok makroporów zawierają też mezo- i/lub mikropory.

Jako aktywne metale można zasadniczo stosować wszelkie metale VIII podgrupy układu okresowego. Korzystnie jako metal aktywny stosuje się platynę, rod, pallad, kobalt, nikiel albo ruten, albo mieszaninę dwóch lub więcej spośród nich, przy czym korzystnie jako metal aktywny stosuje się ruten. Spośród również nadających się do stosowania metali I albo VII, albo też I i VII podgrupy układu okresowego, które również zasadniczo można stosować wszystkie, korzystnie wymienia się miedź i/lub ren.

W ramach wynalazku pojęcia „makropory” i „mezopory” stosuje się tak, jak to określono w Pure Appl. Chem., 45, str. 79 (1976), a mianowicie jako pory, których średnica wynosi powyżej 50 nm (makropory) albo których średnica wynosi pomiędzy 2 nm i 50 nm (mezopory).

Zawartość metalu aktywnego wynosi na ogół około 0,01 do około 30% wagowych, korzystnie około 0,01 do około 5% wagowych, a zwłaszcza około 0,05 do około 5% wagowych, każdorazowo w przeliczeniu na łączną wagę stosowanego katalizatora, przy czym zawartości stosowane w przypadku dalej opisanych, korzystnie wprowadzanych katalizatorów 1 do 3 jeszcze raz podane są przy omawianiu poszczególnych katalizatorów.

Poniżej opisane są szczegółowo korzystnie wprowadzane katalizatory 1 do 3. Przy tym w opisie przykładowo bierze się pod uwagę stosowanie rutenu jako metalu aktywnego. Poniższe dane można też przenieść na inne dające się zastosować metale aktywne, jak tu określono.

Katalizator 1

Stosowane zgodnie z wynalazkiem Katalizatory 1 można wytwarzać na drodze technicznej przez nanoszenie przynajmniej jednego metalu VIII podgrupy układu okresowego i ewentualnie przynajmniej jednego metalu I lub VII podgrupy układu okresowego na odpowiedni nośnik.

Nanoszenie można prowadzić drogą nasycania nośnika w wodnych roztworach soli metalu, jak np. w wodnych roztworach soli rutenu, drogą rozpylania odpowiednich roztworów soli metalu na nośnik albo drogą innych odpowiednich sposobów. Jako sole metali I, VII lub VIII podgrupy układu okresowego nadają się azotany, nitrozyloazotany, halogenki, węglany, karboksylany, acetyloacetoniany, kompleksy chlorowe, kompleksy azotynowe albo kompleksy aminowe odpowiednich metali, przy czym korzystne są azotany i nitrozyloazotany.

W przypadku katalizatorów, które obok metalu VIII podgrupy układu okresowego zawierają jeszcze dalsze metale jako metale aktywne osadzone na nośniku, sole metali względnie roztwory soli metali można nanosić równocześnie albo kolejno.

Nośniki powlekane względnie nasycane roztworem soli metali następnie suszy się, korzystnie w temperaturze 100-150°C i ewentualnie kalcynuje w temperaturze 200-600°C, korzystnie 350-450°C. Podczas rozdzielnego nasycania katalizator po każdym etapie nasycania suszy się i ewentualnie kalcynuje, jak wyżej opisano. Kolejność, w której osadza się składniki aktywne, jest przy tym dowolna.

Następnie powleczone i wysuszone oraz ewentualnie kalcynowane nośniki aktywuje się przez traktowanie strumieniem gazu, który zawiera wolny wodór, w temperaturze około 30°C do około 600°C, korzystnie około 150°C do około 450°C. Strumień gazu składa się korzystnie z 50-100% objętościowych H₂ i 0-50% objętościowych N₂.

Roztwór lub roztwory soli metalu nanosi się na nośnik w takiej ilości, aby całkowita zawartość metalu aktywnego każdorazowo w przeliczeniu na łączną wagę katalizatora wynosiła około 0,01 do około 30% wagowych, korzystnie około 0,01 do około 5% wagowych, zwłaszcza około 0,01 do około 1% wagowych, a w szczególności około 0,05 do około 1% wagowych.

Powierzchnia metalu Katalizatora 1 wynosi przy tym łącznie korzystnie około 0,01 do około 10 m²/g, zwłaszcza około 0,05 do około 5 m²/g, a w szczególności około 0,05 do około 3 m²/g katalizatora. Powierzchnię metalu określa się za pomocą metod chemisorpcyjnych opisanych w J. Lemaitre i inni, „Characterization of Heterogeneous Catalysts”, wydawca Francis Delanney, Marcel Dekker, Nowy Jork 1984, str. 310-324.

W stosowanym zgodnie z wynalazkiem Katalizatorze 1 stosunek powierzchni metalu aktywnego/metali aktywnych i nośnika katalizatora wynosi korzystnie mniej niż około 0,05, przy czym wartość dolnej granicy wynosi około 0,0005.

Materiały nośnikowe stosowane do wytwarzania katalizatorów stosowanych zgodnie z wynalazkiem są to takie materiały, które są makroporowate i wykazują średnią średnicę porów co najmniej około 50 nm, korzystnie co najmniej około 100 nm, zwłaszcza co najmniej około 500 nm i których powierzchnia według BET wynosi najwyżej około 30 m²/g, korzystnie najwyżej około 15 m²/g, zwłaszcza najwyżej około 10 m²/g, w szczególności najwyżej około 5 m²/g, a najlepiej najwyżej około 3 m²/g.

Średnia średnica porów nośnika wynosi korzystnie około 100 nm do około 200 μm , zwłaszcza około 500 nm do około 50 μm . Powierzchnia nośnika wynosi korzystnie około 0,2 do około 15 m^2/g , zwłaszcza około 0,5 m^2/g do około 10 m^2/g , w szczególności około 0,5 do około 5 m^2/g , a najlepiej około 0,5 do około 3 m^2/g .

Powierzchnię nośnika oznacza się metodą BET przez adsorpcję N_2 , zwłaszcza według DIN 66131. Oznaczanie średniej średnicy porów i podziału wielkości porów prowadzi się za pomocą Hg-porozymetrii, zwłaszcza według DIN 66133.

Korzystnie podział wielkości porów może być w przybliżeniu bimodalny, przy czym podział średnicy porów z maksimum przy około 600 nm i około 20 μm przy podziale bimodalnym stanowi specjalną postać wykonania wynalazku.

Dalej korzystny jest nośnik o powierzchni 1,75 m^2/g , który wykazuje taki bimodalny podział średnicy porów. Objętość porów tego korzystnego nośnika wynosi korzystnie około 0,53 ml/g.

Jako makroporowaty materiał nośnikowy stosuje się na przykład wykazujący makropory węgiel aktywny, węgiel krzemu, tlenek glinu, dwutlenek krzemu, dwutlenek tytanu, dwutlenek cyrkonu, tlenek magnezu, tlenek cynku albo mieszaniny dwóch lub więcej z nich, przy czym korzystnie stosuje się tlenek glinu i dwutlenek cyrkonu.

Dalsze szczegóły dotyczące Katalizatora 1 względnie jego wytwarzania są podane w opisie DE-A 19624484.6, którego treść jest włączona jako odnośnik do niniejszego zgłoszenia.

Katalizator 2

Stosowane zgodnie z wynalazkiem Katalizatory 2 zawierają jeden lub więcej metali z VIII podgrupy układu okresowego jako składnik(i) aktywny(e) na nośniku, jak tu opisano. Jako składnik(i) aktywny(e) korzystnie stosuje się ruten, pallad i/lub rod.

Stosowane zgodnie z wynalazkiem Katalizatory 2 można wytwarzać na drodze technicznej przez nanoszenie przynajmniej jednego metalu VIII podgrupy układu okresowego, korzystnie rutenu lub palladu, i ewentualnie przynajmniej jednego metalu I lub VII podgrupy układu okresowego na odpowiedni nośnik. Nanoszenie można prowadzić drogą nasycania nośnika w wodnych roztworach soli metalu, jak np. w roztworach soli rutenu lub palladu, drogą rozpylania odpowiednich roztworów soli metalu na nośnik albo drogą innych odpowiednich sposobów. Jako sole metali do wytwarzania roztworów soli metali nadają się azotany, nitrozyloazotany, halogenki, węglany, karboksylany, acetylo-acetoniany, kompleksy chlorowe, kompleksy azotynowe albo kompleksy aminowe odpowiednich metali, przy czym korzystne są azotany i nitrozyloazotany.

W przypadku katalizatorów, które zawierają kilka metali aktywnych osadzonych na nośniku, sole metali względnie roztwory soli metali można nanosić równocześnie albo kolejno.

Nośniki powlekane względnie nasycane roztworem soli metali następnie suszy się, korzystnie w temperaturze 100-150°C. Nośniki te można ewentualnie kalcynować w temperaturze 200-600°C, korzystnie 350-450°C. Następnie powlekane nośniki aktywuje się przez traktowanie strumieniem gazu, który zawiera wolny wodór, w temperaturze 30°C do 600°C, korzystnie 100°C do 450°C, a zwłaszcza 100 do 300°C. Strumień gazu składa się korzystnie z 50-100% objętościowych H_2 i 0-50% objętościowych N_2 .

W przypadku, gdy na nośnik nanosi się kilka metali aktywnych i nanoszenie prowadzi się kolejno, nośnik po każdym nanoszeniu względnie nasycaniu suszy się w temperaturze 100 do 150°C i ewentualnie kalcynuje w temperaturze 200 do 600°C. Kolejność, w której roztwór soli metalu nanosi się albo nasycza, może być dowolna.

Roztwór soli metalu nanosi się na nośnik(i) w takiej ilości, aby zawartość metalu aktywnego wynosiła 0,01 do 30% wagowych, korzystnie 0,01 do 10% wagowych, zwłaszcza 0,01 do 5% wagowych, a w szczególności 0,3 do 1% wagowych, w przeliczeniu na łączną wagę katalizatora.

Powierzchnia metalu w katalizatorze wynosi łącznie korzystnie 0,01 do 10 m^2/g , zwłaszcza 0,05 do 5 m^2/g , a w szczególności 0,05 do 3 m^2/g katalizatora. Powierzchnię metalu określa się za pomocą metod chemisorpcyjnych opisanych w J. Lemaitre i inni, „Characterization of Heterogeneous Catalysts”, wydawca Francis Delanney, Marcel Dekker, Nowy Jork (1984), str. 310-324.

W stosowanym zgodnie z wynalazkiem Katalizatorze 2 stosunek powierzchni przynajmniej jednego metalu aktywnego i nośnika katalizatora wynosi mniej niż około 0,3, korzystnie mniej niż około 0,1, zwłaszcza około 0,05 lub mniej, przy czym wartość dolnej granicy wynosi około 0,0005.

Materiały nośnikowe stosowane do wytwarzania Katalizatorów 2 stosowanych zgodnie z wynalazkiem zawierają makropory i mezopory.

Nośniki stosowane zgodnie z wynalazkiem wykazują przy tym podział porów, według którego około 5 do około 50%, korzystnie około 10 do około 45%, zwłaszcza około 10 do około 30%, a w szczególności około 15 do około 25% objętości porów tworzą makropory o średnicy porów w zakresie około 50 nm do około 10.000 nm i około 50 do około 95%, korzystnie około 55 do około 90%, zwłaszcza około 70 do około 90%, a w szczególności około 75 do około 85% objętości porów tworzą mezopory o średnicy porów około 2 do około 50 nm, przy czym każdorazowo suma udziałów poszczególnych objętości porów sumuje się do 100%.

Łączna objętość porów w nośnikach stosowanych zgodnie z wynalazkiem wynosi około 0,05 do 1,5 cm³/g, korzystnie 0,1 do 1,2 cm³/g, a zwłaszcza około 0,3 do 1,0 cm³/g. Średnia średnica nośników stosowanych zgodnie z wynalazkiem wynosi około 5 do 20 nm, korzystnie około 8 do około 15 nm, a zwłaszcza około 9 do około 12 nm.

Korzystnie powierzchnia nośnika wynosi około 50 do około 500 m²/g, zwłaszcza około 200 do około 350 m²/g, a w szczególności około 250 do około 300 m²/g nośnika.

Powierzchnię nośnika oznacza się metodą BET przez adsorpcję N₂, zwłaszcza według DIN 66131. Oznaczanie średniej średnicy porów i podziału wielkości porów prowadzi się za pomocą Hg-porozymetrii, zwłaszcza według DIN 66133.

Chociaż zasadniczo można stosować wszelkie materiały nośnikowe znane przy wytwarzaniu katalizatorów, to znaczy takie, które wykazują wyżej określony podział wielkości porów, to korzystnie stosuje się wykazujący makropory węgiel aktywny, węgiel krzemu, tlenek glinu, dwutlenek krzemu, dwutlenek tytanu, dwutlenek cyrkonu, tlenek magnezu, tlenek cynku albo ich mieszaniny, a zwłaszcza tlenek glinu i dwutlenek cyrkonu.

Dalsze szczegóły dotyczące Katalizatora 2 względnie sposobu jego wytwarzania są podane w opisie DE-A 19624485.4, którego treść jest włączona jako odnośnik do niniejszego zgłoszenia.

Katalizator 3

Stosowane zgodnie z wynalazkiem Katalizatory 3 można wytwarzać na drodze technicznej przez nanoszenie przynajmniej jednego metalu VIII podgrupy układu okresowego i ewentualnie przynajmniej jednego metalu I lub VII podgrupy układu okresowego na odpowiedni nośnik. Nanoszenie można prowadzić drogą nasycania nośnika w wodnych roztworach soli metalu, jak np. w roztworach soli rutenu, drogą rozpylania odpowiednich roztworów soli metalu na nośnik albo drogą innych odpowiednich sposobów. Jako sole rutenu do wytwarzania roztworów soli rutenu, jak również jako sole metali I, VII lub VIII podgrupy nadają się azotany, nitrozyloazotany, halogenki, węglany, karboksylany, acetyloacetony, kompleksy chlorowe, kompleksy azotynowe albo kompleksy aminowe odpowiednich metali, przy czym korzystne są azotany i nitrozyloazotany.

W przypadku katalizatorów, które zawierają kilka metali osadzonych na nośniku, sole metali względnie roztwory soli metali można nanosić równocześnie albo kolejno.

Nośniki powlekane względnie nasycane roztworem soli rutenu względnie roztworem soli metali następnie suszy się, korzystnie w temperaturze 100-150°C i ewentualnie kalcynuje się w temperaturze 200-600°C.

Następnie powlekane nośniki aktywuje się przez traktowanie powlekanych nośników strumieniem gazu, który zawiera wolny wodór, w temperaturze 30°C do 600°C, korzystnie 150°C do 450°C. Strumień gazu składa się korzystnie z 50-100% objętościowych H₂ i 0-50% objętościowych N₂.

W przypadku, gdy na nośnik obok metalu aktywnego z VIII podgrupy układu okresowego nanosi się metale I lub VII podgrupy układu okresowego i nanoszenie prowadzi się kolejno, to nośnik po każdym nanoszeniu względnie nasycaniu suszy się w temperaturze 100 do 150°C i ewentualnie kalcynuje się w temperaturze 200 do 600°C. Kolejność, w której roztwory soli metalu nanosi się albo nasycza, może być przy tym dowolna.

Roztwór soli metalu nanosi się na nośnik(i) w takiej ilości, aby zawartość metalu aktywnego naniesiona na nośnik wynosiła 0,01 do 30% wagowych, w przeliczeniu na łączną wagę katalizatora. Korzystnie ilość ta wynosi 0,2 do 15% wagowych, zwłaszcza około 0,5% wagowych.

Powierzchnia metalu w katalizatorze 3 wynosi łącznie korzystnie 0,01 do 10 m²/g, zwłaszcza 0,05 do 5 m²/g, a w szczególności 0,05 do 3 m²/g katalizatora.

Materiały nośnikowe stosowane do wytwarzania Katalizatorów 3 stosowanych zgodnie z wynalazkiem są to korzystnie takie materiały, które są makroporowate i wykazują średnią średnicę porów co najmniej około 0,1 µm, korzystnie co najmniej 0,5 µm, i których powierzchnia wynosi najwyżej 15 m²/g, korzystnie najwyżej 10 m²/g, zwłaszcza najwyżej 5 m²/g, w szczególności najwyżej 3 m²/g. Korzystnie średnia średnica porów nośnika wynosi 0,1 do 100 µm, zwłaszcza 0,5 do 50 µm. Po-

wierzchnia nośnika wynosi korzystnie 0,2 do 15 m²/g, zwłaszcza 0,5 do 10 m²/g, w szczególności 0,5 do 5 m²/g, a najlepiej 0,5 do 3 m²/g nośnika.

Powierzchnię nośnika oznacza się metodą BET przez adsorpcję N₂, zwłaszcza według DIN 66131. Oznaczanie średniej średnicy porów i podziału wielkości porów prowadzi się za pomocą Hg-porozymetrii, zwłaszcza według DIN 66133. Korzystnie podział wielkości porów może być w przybliżeniu bimodalny, przy czym podział średnicy porów z maksimum przy około 0,6 μm i około 20 μm przy podziale bimodalnym stanowi specjalną postać wykonania wynalazku.

Szczególnie korzystny jest nośnik o powierzchni około 1,75 m²/g, który wykazuje taki bimodalny podział średnicy porów. Objętość porów tego korzystnego nośnika wynosi korzystnie około 0,53 ml/g.

Jako makroporowaty materiał nośnikowy stosuje się na przykład wykazujący makropory węgiel aktywny, węgiel krzemu, tlenek glinu, dwutlenek krzemu, dwutlenek tytanu, dwutlenek cyrkonu, tlenek magnezu, tlenek cynku albo ich mieszaniny. Korzystnie stosuje się tlenek glinu i dwutlenek cyrkonu.

Dalsze szczegóły dotyczące Katalizatora 3 względnie sposobu jego wytwarzania są podane w opisie DE-A 19604791.9, którego treść włączona jest jako odnośnik do niniejszego zgłoszenia.

Sposób prowadzenia postępowania

W ramach sposobu według wynalazku uwodornianie prowadzi się na ogół w temperaturze około 50 do 250°C, korzystnie około 70 do 220°C. Stosowane przy tym ciśnienie wynosi zazwyczaj powyżej 10 barów (10 · 10⁵Pa), korzystnie około 20 (20 · 10⁵Pa) do około 300 barów (300 · 10⁵Pa).

Sposób według wynalazku można prowadzić w sposób ciągły lub nieciągły, przy czym korzystny jest sposób ciągły.

W sposobie ciągłym ilość przewidywanego do uwodorniania estru(ów) kwasu benzenodikarboksylowego względnie mieszaniny dwóch lub więcej spośród nich wynosi korzystnie około 0,05 do około 3 kg na litr katalizatora na godzinę, zwłaszcza około 0,1 do około 1 kg na litr katalizatora na godzinę.

Jako gazy do uwodorniania można stosować dowolne gazy zawierające wolny wodór i nie wykazujące szkodliwych ilości substancji zatrzymujących katalizator, takich jak na przykład CO. Można na przykład stosować gazy odlotowe po reformingu. Korzystnie jako gaz do uwodorniania stosuje się czysty wodór.

Uwodornianie według wynalazku można prowadzić w nieobecności albo w obecności rozpuszczalnika albo rozcieńczalnika, to znaczy nie jest konieczne prowadzenie uwodorniania w roztworze.

Korzystnie stosuje się jednak rozpuszczalnik lub rozcieńczalnik. Jako rozpuszczalnik lub rozcieńczalnik można stosować każdy odpowiedni rozpuszczalnik lub rozcieńczalnik. Wybór przy tym nie jest krytyczny o ile stosowany rozpuszczalnik lub rozcieńczalnik jest w stanie tworzyć jednorodny roztwór z uwodornianym(i) estrem(ami) kwasu benzenodikarboksylowego. Przykładowo rozpuszczalniki lub rozcieńczalniki mogą też zawierać wodę.

Jako przykłady odpowiednich rozpuszczalników lub rozcieńczalników wymienia się proste lub cykliczne etery, takie jak na przykład tetrahydrofuran lub dioksan, oraz alifatyczne alkohole, w których grupa alkilowa korzystnie zawiera 1-10 atomów węgla, zwłaszcza 3-6 atomów węgla.

Jako przykłady dających się stosować alkoholi wymienia się izopropanol, n-butanol, izobutanol i n-heksanol.

Można też stosować mieszaniny tych lub innych rozpuszczalników lub rozcieńczalników.

Ilość stosowanego rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika nie jest w szczególności sposobem ograniczona i można ją dobierać w zależności od potrzeb, przy czym jednak korzystne są takie ilości, które prowadzą do 10-70% wagowo roztworu przewidywanego(ych) do uwodorniania estru(ów) kwasu benzenodikarboksylowego.

Szczególnie korzystnie w ramach sposobu według wynalazku jako rozpuszczalnik stosuje się produkt utworzony podczas uwodorniania, a więc odpowiednią pochodną cykloheksanu, ewentualnie obok innych rozpuszczalników lub rozcieńczalników. W każdym przypadku można część produktu utworzonego w sposobie domieszać do mających być jeszcze uwodornianymi pochodnych kwasu benzenodikarboksylowego. W przeliczeniu na wagę związku przewidzianego do uwodorniania korzystnie jako rozpuszczalnik lub rozcieńczalnik dodaje się 1-30-krotną, zwłaszcza 5-20-krotną, w szczególności 5-10-krotną ilość produktu reakcji.

W porównaniu z ftalanami dotychczas stosowanymi jako zmiękczacze, stosowany zgodnie z wynalazkiem ester kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego wykazuje niższą gęstość i lepkość i prowadzi między innymi do polepszenia elastyczności tworzywa sztucznego na zimno w porównaniu ze stosowaniem odpowiednich ftalanów jako zmiękczaczy, przy czym właściwości takie, jak twardość Shore'a i właściwości mechaniczne uzyskanych tworzyw sztucznych są identyczne w porównaniu

z tymi, które powstają w wyniku stosowania ftalanów. Ponadto stosowany zgodnie z wynalazkiem ester di(2-etyloheksyloxy)kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego wykazuje lepsze zachowanie robocze w procesie Dry-Blend i w rezultacie podwyższoną szybkość produkcyjną oraz w obróbkach plastizolowych uzyskuje się korzyści wskutek wyraźnie niższej lepkości w porównaniu z odpowiednimi ftalanami.

Nowe stwierdzenia toksykologiczne wykazują ponadto, że zgodnie z wynalazkiem nowa pochodna kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, zwłaszcza w porównaniu z dotychczas bardzo często stosowanymi jako zmiękczacze ftalanami i pochodnymi kwasu ftalowego, nadaje się do stosowania jako zmiękczacze nie tylko ze względu na właściwości fizyczne i materiałowe, lecz jest także korzystna pod kątem toksykologicznym.

Wspomniane na wstępie, obserwowane w związku z ftalanami powstawanie nowotworów wątroby u gryzoni wydaje się być powodowane przez receptor α aktywowany proliferatorem peroksyzomów (PPAR α ; peroxisome proliferator-activated receptor- α). Będącą podstawą tego mechanizmu proliferację peroksyzomów można wykazać za pomocą różnych wskaźników, między innymi na podstawie wyraźnego wzrostu absolutnej albo względnej masy wątroby oraz na podstawie wzrostu aktywności określonych enzymów, na przykład specyficznej aktywności niewrażliwej na cyjanki oksydazy palmitoilo-CoA (oksydaza Pal-CoA).

Stwierdzono, że nowa pochodna kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego według wynalazku w przeciwieństwie do różnych znanych zmiękczaczy, zwłaszcza często w tym celu stosowanych ftalanów lub pochodnych kwasu ftalowego, nie wywołuje żadnej biologicznie znaczącej proliferacji peroksyzomów i w związku z tym jest cenna nie tylko ze względu na swe właściwości fizyczne i materiałowe, lecz jest także korzystna pod kątem toksykologicznym w porównaniu z tymi znanymi zmiękczacami.

W myśl wynalazku związek wtedy jest w szczególności korzystny toksykologicznie, jeżeli w doświadczeniach na zwierzętach z gryzoniami, które w ciągu co najmniej 14 dni otrzymywały dziennie dawkę oralną 1000 mg/kg wagi ciała tego związku przez zgłębnik przełykowy, w porównaniu z odpowiednimi nie traktowanymi zwierzętami kontrolnymi nie stwierdzono statystycznie znaczącego wzrostu absolutnej masy wątroby ani względnej masy wątroby, to jest masy wątroby w przeliczeniu na łączną masę ciała, ani nie zaobserwowano toksykologicznie uwarunkowanego wzrostu specyficznej aktywności enzymowej niewrażliwej na cyjanki oksydazy palmitoilo-CoA.

Statystycznie znaczący wzrost absolutnej lub względnej masy wątroby w myśl wynalazku występuje w szczególności wtedy, gdy statystyczny wzrost absolutnej lub względnej masy wątroby testowanego zwierzęcia w porównaniu z nietraktowanym zwierzęciem kontrolnym wynosi więcej niż 10% przy oznaczaniu za pomocą testu Dunnetta (Dunnett, C.W. (1955) A multiple comparison procedure for comparing several treatments with a control. J. Am. Stat. Assoc. 50, 1096-1121; Dunnett, C.W. (19664), New tables for multiple comparisons with a control, Biometrics, 20, 482-491).

Toksykologicznie znaczący wzrost specyficznej aktywności niewrażliwej na cyjanki oksydazy palmitoilo-CoA występuje wtedy, gdy specyficzna aktywność niewrażliwej na cyjanki oksydazy palmitoilo-CoA zmierzona w homogenacie wątroby testowanego zwierzęcia, które w ciągu co najmniej 14 dni otrzymywało dziennie oralną dawkę 1000 mg badanej substancji/kg wagi ciała przez zgłębnik przełykowy, wynosi więcej niż podwójna wielkość specyficznej aktywności niewrażliwej na cyjanki oksydazy palmitoilo-CoA oznaczonej w homogenacie wątroby nie traktowanego zwierzęcia kontrolnego.

Zazwyczaj specyficzną aktywność [mU/mg białka] niewrażliwej na cyjanki oksydazy palmitoilo-CoA oznacza się według Lazarow (1981), Enzymology 72, 315-319, przy czym oznaczanie ilości białka w homogenacie wątroby prowadzi się rutynowo znanymi fachowcom metodami oznaczania białka, na przykład metodą Lowry.

Ponadto w przypadku tu opisanego, nowego, w myśl wynalazku toksykologicznie ocenianego jako korzystny ester kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego oczekuje się, że również odnośnie parametrów reprodukcyjnie toksykologicznych osiągnie się odpowiednie lepsze wyniki w porównaniu ze znanymi zmiękczacami, zwłaszcza bardzo często w tym celu stosowanymi ftalanami i pochodnymi kwasu ftalowego.

W związku z powyższym wynalazek obejmuje jak to już uprzednio wskazano, w szczególności zastosowanie opisanego powyżej estru kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego który w doświadczeniach na zwierzętach z gryzoniami przy dziennej dawce oralnej 1000 mg/kg wagi ciała estru według wynalazku podawanego poprzez zgłębnik przełykowy w ciągu co najmniej 14 dni w porównaniu z nietraktowanymi zwierzętami kontrolnymi nie prowadzi do znaczącego wzrostu masy wątroby po

traktowaniu ani do podwojenia zmierzonej w homogenacie wątroby specyficznej aktywności niewrażliwej na cyjanki oksydazy palmitoilo-CoA, jako zmiękczacza do wytwarzania tworzyw sztucznych toksykologicznie ocenianych jako korzystne.

Analogiczne właściwości jak ester według wynalazku wykazują zbliżone strukturą do estru według wynalazku estry stanowiące zarówno pochodne estrów kwasu cykloheksano-1,3- lub -1,4-dikarboksylowego:

ester diizobutyłowy kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu diizobutyłu o numerze rejestru Chemical Abstracts Registry (w dalszym ciągu zwany CAS nr) 1528-64-9,

ester dipentylowy kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu dipentylu o CAS nr 4654-16-4,

ester bis-(1-metylobutyłowy) kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu bis-(1-metylobutyłu) o CAS nr 75151-01-8,

ester diheptyłowy kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu diheptyłu o CAS nr 4654-17-5,

ester diizooktyłowy kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu diizooktyłu o CAS nr 71850-11-8,

ester dinonyłowy kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu dinonyłu o CAS nr 4654-19-7,

ester diizodecyłowy kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu diizodecyłu o CAS nr 52284-35-2,

ester diundecylowy kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu diundecylu o CAS nr 18699-46-2,

ester didodecyłowy kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu didodecyłu o CAS nr 18699-47-3,

ester bis-(1-metylopropylowy) kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu bis-(1-metylopropylu) o CAS nr 75150-99-1,

ester bis-(1,1-dimetylopropylowy) kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu bis-(1,1-dimetylopropylu) o CAS nr 117769-95-6,

ester bis-(2-metylobutyłowy) kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu bis-(2-metylobutyłu) o CAS nr 75151-03-0,

ester bis-(3-metylobutyłowy) kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu bis-(3-metylobutyłu) o CAS nr 1528-63-8,

ester bis-(1-etylo-2-metylopropylowy) kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu bis-(1-etylo-2-metylopropylu) o CAS nr 166391-29-3,

ester bis-(1-etylobutyłowy) kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu bis-(1-etylobutyłu) o CAS nr 166391-28-2,

ester bis-(1,2,2-trimetylopropylowy) kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu bis-(1,2,2-trimetylopropylu) o CAS nr 166391-27-1,

ester bis-(2-etylobutyłowy) kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu bis-(2-etylobutyłu) o CAS nr 166391-25-9,

ester bis-(4-metylopentylowy) kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu bis-(4-metylopentylu) o CAS nr 159375-22-1,

ester bis-(1,3-dimetylobutyłowy) kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu bis-(1,3-dimetylobutyłu) o CAS nr 166391-26-0,

ester bis-(1,1-dietylopropylowy) kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu bis-(1,1-dietylopropylu) o CAS nr 123095-15-8,

ester bis-(1-etylo-1-metylopropylowy) kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu bis-(1-etylo-1-metylopropylu) o CAS nr 145530-74-1,

ester bis-[2-metylo-1-(1-metyloetylo)-propylowy] kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu bis-[2-metylo-1-(1-metyloetylo)propylu] o CAS nr 166391-48-6,

ester bis-(2,2-dimetyloheksylowy) kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu bis-(2,2-dimetyloheksylu) o CAS nr 17673-11-9,

ester bis-[3-metylo-1-(2-metylopropylo)-butylo]owy kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu bis-[3-metylo-1-(2-metylopropylo)butylu] o CAS nr 127474-92-4,

ester bis-(3,3,5-trimetyloheksylo)owy kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu bis-(3,3,5-trimetyloheksylu) o CAS nr 208527-97-3,

ester bis-(2-etylo-1,1-dimetyloheksylo)owy kwasu cykloheksano-1,3-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu bis-(2-etylo-1,1-dimetyloheksylu) o CAS nr 123892-24-0,

ester 1-heptylo-3-heksylo)owy kwasu cykloheksanodikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu 1-heptylo-3-heksylu o CAS nr 1663 91-30-6,

ester 1-[2-etylobutylo]-3-heptylo)owy kwasu cykloheksanodikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu 1-[2-etylobutylo]-3-heptylu o CAS nr 166391-41-9,

ester 1-heptylo-3-[1,2,2-trimetylopropylo]owy kwasu cykloheksanodikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu 1-heptylo-3-[1,2,2-trimetylopropylu] o CAS nr 166391-43-1,

ester 1-dimetylobutylo-3-heptylo)owy kwasu cykloheksanodikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu 1-dimetylobutylo-3-heptylu o CAS nr 166391-42-0,

ester 1-[1-etylobutylo]-3-heptylo)owy kwasu cykloheksanodikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu 1-[1-etylobutylo]-3-heptylu o CAS nr 166391-44-2,

ester 1-[1-etylo-2-metylopropylo]-3-heptylo)owy kwasu cykloheksanodikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu 1-[1-etylo-2-metylopropylo]-3-heptylu o CAS nr 166391-45-3,

ester 1-decylo-3-heksylo)owy kwasu cykloheksanodikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu 1-decylo-3-heksylu o CAS nr 154064-19-4,

ester 1-heksylo-3-[2-metylo-1-(1-metyloetylo)-propylo]owy kwasu cykloheksanodikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu 1-heksylo-3-[2-metylo-1-(1-metyloetylo)-propylu] o CAS nr 166391-46-4,

ester 1-dodecylo-3-heksylo)owy kwasu cykloheksanodikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu 1-dodecylo-3-heksylu o CAS nr 154147-75-8,

ester 1-nonylo-3-oktylo)owy kwasu cykloheksanodikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie izoftalanu 1-nonylo-3-oktylu o CAS nr 154147-74-7,

ester diizobutylo)owy kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu diizobutyli o numerze w rejestrze Chemical Abstracts Registry (dalej zwany CAS nr) 18699-48-4,

ester dipentylo)owy kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu dipentyli o CAS nr 1818-95-7,

ester bis-(1-metylobutylo)owy kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu bis-(1-metylobutyli) o CAS nr 75151-02-9,

ester diheptylo)owy kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu diheptyli o CAS nr 4654-25-5,

ester diizooktylo)owy kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu diizooktyli o CAS nr 27937-24-2,

ester dinonylo)owy kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu dinonyli o CAS nr 4654-27-7,

ester diizononylo)owy kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu diizononyli o CAS nr 59802-05-0,

ester diizodecylo)owy kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu diizodecyli o CAS nr 52174-72-8,

ester diundecylo)owy kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu diundecyli o CAS nr 111204-04-7,

ester didodecylo)owy kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu didodecyli o CAS nr 18749-84-3,

ester bis-(1-metylopropylo)owy kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu bis-(1-metylopropyli) o CAS nr 64445-74-5,

ester bis-(1,1-dimetylopropylo)owy kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu bis-(1,1-dimetylopropyli) o CAS nr 117769-96-7,

ester bis-(2-metylobutylo)owy kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu bis-(2-metylobutyli) o CAS nr 75151-04-1,

ester bis-(3-metylobutyloxy) kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu bis-(3-metylobutyloxy) o CAS nr 18699-49-5,

ester bis-(1-etylobutyloxy) kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu bis-(1-etylobutyloxy) o CAS nr 166391-32-8,

ester 1,4-bis-(4-metylopentyloxy) kwasu cykloheksanodikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu bis-(4-metylopentyloxy) o CAS nr 159375-21-0,

ester bis-[2-metylo-1-(1-metyloetylo)-propyloxy] kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu bis-[2-metylo-1-(1-metyloetylo)propyloxy] o CAS nr 166391-33-9,

ester bis-(2-etyloheksyloxy) kwasu 2-metylo-cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu 2-metylo-bis-(2-etyloheksyloxy) o CAS nr 51248-91-0,

ester bis-(1-metyloheptyloxy) kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu bis-(1-metyloheptyloxy) o CAS nr 87321-19-5,

ester bis-(2-etylo-4-metylopentyloxy) kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu bis-(2-etylo-4-metylopentyloxy) o CAS nr 59726-62-4,

ester bis-(2-metyloheptyloxy) kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu bis-(2-metyloheptyloxy) o CAS nr 83789-07-5,

ester bis-(1,1,3,3-tetrametylobutyloxy) kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu bis-(1,1,3,3-tetrametylobutyloxy) o CAS nr 90062-57-0,

ester bis-(7-metylooktyloxy) kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu bis-(7-metylooktyloxy) o CAS nr 129951-42-4,

ester bis-(8-metylononyloxy) kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu bis-(8-metylononyloxy) o CAS nr 129951-40-2,

ester 1-[8-metylononyloxy]-4-oktyloxy kwasu cykloheksanodikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu 1-[8-metylononyloxy]-4-oktyloxy o CAS nr 129951-39-9,

ester 1-decylo-4-oktyloxy kwasu cykloheksanodikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu 1-decylo-4-oktyloxy o CAS nr 129951-41-3.

Poniżej wyjaśnia się sposób według wynalazku na podstawie przykładów wykonania.

P r z y k ł a d 1. Przykład wytwarzania

Mezo-/makroporowaty nośnik z tlenku glinu w postaci 4 mm wyprasek, wykazujący powierzchnię BET 238 m²/g i objętość porów 0,45 ml/g, nasycy się wodnym roztworem azotanu rutenu(III) o stężeniu 0,8% wagowych. 0,15 ml/g (około 33% łącznej objętości) porów nośnika wykazuje średnicę w zakresie 50 nm do 10.000 nm i 0,30 ml/g (około 67% łącznej objętości porów) porów nośnika wykazuje średnicę porów w zakresie 2-50 nm. Objętość roztworu pobranego przez nośnik odpowiada przy tym w przybliżeniu objętości porów stosowanego nośnika.

Następnie nośnik nasycony roztworem azotanu rutenu(III) suszy się w temperaturze 120°C i aktywuje się (redukuje się) w temperaturze 200°C w strumieniu wodoru. Tak otrzymany katalizator zawiera 0,05% wagowych rutenu w przeliczeniu na wagę katalizatora.

P r z y k ł a d 2. Uwodornianie estru di(2-etyloheksyloxy) kwasu tereftalowego

Do 1,2-litrowego reaktora ciśnieniowego wprowadza się 40 g katalizatora Ru osadzonego na nośniku otrzymanego według przykładu wytwarzania w koszu na katalizator i dodaje się 610 g (1,56 moli) estru di(2-etyloheksyloxy) kwasu tereftalowego. Uwodornianie prowadzi się za pomocą czystego wodoru przy stałym ciśnieniu 200 bar (200 · 10⁵Pa) i w temperaturze 140°C. Uwodornia się do chwili, gdy wodór nie będzie już pobierany (3,5 godziny), po czym reaktor rozpręża się. Stopień przereagowania estru di(2-etyloheksyloxy) kwasu tereftalowego wynosi 99,8%. Wydajność odpowiedniego produktu uwodorniania, a mianowicie estru di(2-etyloheksyloxy) kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego wynosi 97% w przeliczeniu na łączną ilość wprowadzonego estru di(2-etyloheksyloxy) kwasu tereftalowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ester di(2-etyloheksyloxy) kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego, dający się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu di(2-etyloheksyloxy).

2. Sposób wytwarzania estru di(2-etyloheksyloxy) kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego dającego się otrzymać przez uwodornianie tereftalanu di(2-etyloheksyloxy), przez uwodornianie

tereftalanu di(2-etyloheksylu), drogą kontaktowania tereftalanu di(2-etyloheksylu), z gazem zawierającym wodór w obecności katalizatora, który jako metal aktywny zawiera przynajmniej jeden metal z VIII podgrupy układu okresowego sam albo wraz z przynajmniej jednym metalem z I lub VII podgrupy układu okresowego, osadzone na nośniku, **znamienny tym**, że proces uwodorniania prowadzi się w obecności katalizatora osadzonego na nośniku, który zawiera makropory, przy czym jako nośnik korzystnie stosuje się nośnik zawierający węgiel aktywny, węgiel krzemu, tlenek glinu, dwutlenek krzemu, dwutlenek tytanu, dwutlenek cyrkonu, tlenek magnezu, tlenek cynku albo mieszaninę dwóch lub więcej spośród nich a proces prowadzi się korzystnie w obecności rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika, korzystnie w sposób ciągły.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że katalizator jako metal aktywny obejmuje przynajmniej jeden metal z VIII podgrupy układu okresowego sam albo wraz z przynajmniej jednym metalem z I lub VII podgrupy układu okresowego, osadzone na nośniku, przy czym nośnik wykazuje średnią średnicę porów wynoszącą co najmniej 50 nm i powierzchnię BET najwyżej 30 m²/g, a ilość aktywnego metalu wynosi 0,01-30% wagowych w przeliczeniu na łączną wagę katalizatora.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że katalizator jako metal aktywny obejmuje przynajmniej jeden metal z VIII podgrupy układu okresowego sam albo wraz z przynajmniej jednym metalem z I lub VII podgrupy układu okresowego w ilości 0,01-30% wagowych w przeliczeniu na łączną wagę katalizatora, osadzone na nośniku, przy czym 10-50% objętości porów nośnika utworzone jest przez makropory o średnicy porów w zakresie 50 nm do 10.000 nm i 50-90% objętości porów nośnika utworzone jest przez mezopory o średnicy porów w zakresie 2 do 50 nm, przy czym suma udziałów objętości porów sumuje się do 100%.

5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że katalizator jako metal aktywny zawiera przynajmniej jeden metal z VIII podgrupy układu okresowego sam albo wraz z przynajmniej jednym metalem z I lub VII podgrupy układu okresowego w ilości 0,01-30% wagowych w przeliczeniu na łączną wagę katalizatora, osadzone na nośniku, przy czym nośnik wykazuje średnią średnicę porów wynoszącą co najmniej 0,1 μm i powierzchnię BET najwyżej 15 m²/g.

6. Zastosowanie estru di(2-etyloheksylowego) kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego określonego w zastrz. 1 jako zmiękczacza w tworzywach sztucznych.

7. Zastosowanie estru di(2-etyloheksylowego) kwasu cykloheksano-1,4-dikarboksylowego określonego w zastrz. 1, który to ester w doświadczeniach na zwierzętach z gryzoniami przy dziennej dawce oralnej 1000 mg/kg wagi ciała tego estru podawanego poprzez zgłębnik przełykowy w ciągu co najmniej 14 dni w porównaniu z nietraktowanymi zwierzętami kontrolnymi nie prowadzi do znaczącego wzrostu masy wątroby po traktowaniu ani do podwojenia zmierzonej w homogenacie wątroby specyficznej aktywności niewrażliwej na cyjanki oksydazy palmitoilo-CoA, jako zmiękczaczy do wytwarzania tworzyw sztucznych toksykologicznie ocenianych jako korzystne.