

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-143177

(P2004-143177A)

(43) 公開日 平成16年5月20日(2004.5.20)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 69/78</b>	C07C 69/78	4H006
<b>C07C 67/08</b>	C07C 67/08	4H039
<b>C08K 5/101</b>	C08K 5/101	4J002
<b>C08L 101/00</b>	C08L 101/00	
<b>// C07B 61/00</b>	C07B 61/00 300	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 16 頁)		

(21) 出願番号	特願2003-363384 (P2003-363384)	(71) 出願人	398054432
(22) 出願日	平成15年10月23日 (2003.10.23)		オクセノ オレフィンヒュミー ゲゼルシ
(31) 優先権主張番号	10249912.8		ャフト ミット ベシュレンクテル ハフ
(32) 優先日	平成14年10月26日 (2002.10.26)		ツング
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		OXENO Olefinchemie
			GmbH
			ドイツ連邦共和国 マール パウルーパウ
			マン-シュトラーセ 1
		(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 安息香酸デシルエステルの異性体混合物、その製法およびその使用

## (57) 【要約】

【課題】本発明の課題は相応するプラスチックの低い粘度レベルにおいて、安価な原料ベースを有し、かつ同等のまたは改善された可塑性特性を有する、プラスチックのための新規可塑性を見いだすことである。

【解決手段】この課題は、2-プロピルヘプタノール、2-プロピル-4-メチルヘキサノール、2-プロピル-5-メチルヘキサノール、2-イソプロピル-4-メチルヘキサノールおよび/または2-イソプロピル-5-メチルヘキサノールの安息香酸エステル、並びにフタル酸アルキルエステル、アジピン酸アルキルエステルまたはシクロヘキサンジカルボン酸アルキルエステルとのその混合物並びにこれらの混合物の使用により解決する。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

安息香酸 - 2 - プロピルヘプチルエステル 50 ~ 99% および  
安息香酸 - 2 - イソプロピル - 4 - メチル - ヘキシルエステルおよび / または安息香酸  
- 2 - イソプロピル - 5 - メチル - ヘキシルエステル、安息香酸 - 2 - プロピル - 4 - メ  
チルヘキシルエステル、安息香酸 - 2 - プロピル - 5 - メチルヘキシルエステル 1 ~ 5  
0%

を含有する安息香酸デシルエステルの異性体混合物。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載の安息香酸イソデシルエステルの異性体 5 ~ 90 質量% および  
アルキル基が炭素原子 4 ~ 13 個を含有するフタル酸ジアルキルエステル 10 ~ 95 質量  
% を含有する混合物。

10

## 【請求項 3】

フタル酸ジアルキルエステルとしてフタル酸ジイソノニルエステルを使用する、請求項  
2 記載の混合物。

## 【請求項 4】

請求項 1 に記載の安息香酸デシルエステルの異性体 5 ~ 90 質量% および  
アルキル基が炭素原子 4 ~ 13 個を含有するアジピン酸ジアルキルエステル 10 ~ 95 質  
量% を含有する混合物。

## 【請求項 5】

アジピン酸ジアルキルエステルとしてアジピン酸ジイソノニルエステルを使用する、請  
求項 4 記載の混合物。

20

## 【請求項 6】

請求項 1 に記載の安息香酸デシルエステルの異性体 5 ~ 90 質量% および  
アルキル基が炭素原子 4 ~ 13 個を含有するシクロヘキサンジカルボン酸アルキルエス  
テル 10 ~ 95 質量% を含有する混合物。

## 【請求項 7】

シクロヘキサンジカルボンアルキルエステルとしてシクロヘキサンジカルボン酸ジイ  
ソノニルエステルを使用する、請求項 6 記載の混合物。

## 【請求項 8】

安息香酸 - 2 - プロピルヘプチルエステル 50 ~ 99% および安息香酸 - 2 - イソプロ  
ピル - 4 - メチル - ヘキシルエステルおよび / または安息香酸 - 2 - イソプロピル - 5 -  
メチル - ヘキシルエステル、安息香酸 - 2 - プロピル - 4 - メチルヘキシルエステル、安  
息香酸 - 2 - プロピル - 5 - メチルヘキシルエステル 1 ~ 50% を含有する安息香酸デシ  
ルエステルの異性体混合物を製造する方法において、2 - プロピルヘプタノール、2 - イ  
ソプロピル - 4 - メチル - ヘキサノールおよび / または 2 - イソプロピル - 5 - メチル -  
ヘキサノール、2 - プロピル - 4 - メチルヘキサノール、2 - プロピル - 5 - メチルヘキ  
サノールを安息香酸でエステル化することを特徴とする、安息香酸デシルエステルの異性  
体混合物の製法。

30

## 【請求項 9】

安息香酸 - 2 - プロピルヘプチルエステル 50 ~ 99% および安息香酸 - 2 - イソプロ  
ピル - 4 - メチル - ヘキシルエステルおよび / または安息香酸 - 2 - イソプロピル - 5 -  
メチル - ヘキシルエステル、安息香酸 - 2 - プロピル - 4 - メチルヘキシルエステル、安  
息香酸 - 2 - プロピル - 5 - メチルヘキシルエステル 1 ~ 50 質量% を含有する安息香酸  
デシルエステルの異性体混合物を製造する方法において、安息香酸メチルエステル、安息  
香酸エチルエステル、安息香酸プロピルエステル、安息香酸ブチルエステルを 2 - プロピ  
ルヘプタノール、2 - イソプロピル - 4 - メチル - ヘキサノールおよび / または 2 - イソ  
プロピル - 5 - メチル - ヘキサノール、2 - プロピル - 4 - メチルヘキサノール、2 - プ  
ロピル - 5 - メチルヘキサノールとエステル交換することを特徴とする、安息香酸デシル  
エステルの異性体混合物の製法。

40

50

## 【請求項 10】

ポリマー、PVCまたはPVC-プラスチックのための可塑剤としての請求項1から7までのいずれか1項記載の混合物の使用。

## 【請求項 11】

着色剤および塗料中への、請求項1から7までのいずれか1項記載の混合物の使用。

## 【請求項 12】

接着剤、接着剤成分またはシーリングコンパウンド中への請求項1から7までのいずれか1項記載の混合物の使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

## 【0001】

本発明は、2-プロピルヘプタノール、2-プロピル-4-メチルヘキサノール、2-プロピル-5-メチルヘキサノール、2-イソプロピル-4-メチルヘキサノールおよび/または2-イソプロピル-5-メチルヘキサノールの安息香酸エステル、並びにフタル酸アルキルエステル、アジピン酸アルキルエステルまたはシクロヘキサンジカルボン酸アルキルエステルとのその混合物並びにこれらの混合物の使用に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ポリ塩化ビニル(PVC)は経済的に最も重要なポリマーである。硬質-PVCとしても軟質-PVCとしても多岐にわたる使用が見いだされている。

20

## 【0003】

軟質-PVCの製造のためには、PVCに可塑剤を添加するが、その際多くの場合においてフタル酸エステル、特にジ-2-エチルヘキシルフタレート(DEHP)、ジイソニルフタレート(DINP)およびジイソデシルフタレート(DIDP)を使用する。エステルの鎖長が長くなるにつれて、溶解温度およびゲル化温度が上昇し、こうして軟質-PVCの加工温度が上昇する。加工温度は、例えば短鎖フタレートである、ジブチルフタレート(DBP)、ジイソブチルフタレート(DIBP)、ベンジルブチルフタレート(BBP)またはジイソヘプチルフタレート(DIHP)のようないわゆる迅速ゲル化剤(Schnellgelierer)の添加により低下する。短鎖フタレートの他に、例えばジプロピレングリコールジ安息香酸等のようなジ安息香酸エステルも同じ目的に使用することができる。

30

## 【0004】

この迅速ゲル化剤は、しばしばその高い溶媒和力によりPVC-プラスチック中で時間と共に強い粘度上昇に導く特性を示す。多くの場合、このことは粘度を低下させる試薬の添加により補償される。

## 【0005】

PVC-プラスチックの製造において、一般に低い粘度およびできるだけ低いゲル化温度が要求されている。更に、高い貯蔵安定性、すなわちプラスチックの時間の経過に伴う僅かな粘度上昇が所望される。

## 【0006】

40

高い粘度はプラスチックの機械的な加工にマイナスであり；高すぎるゲル化温度は減少した生産速度に導く。

## 【0007】

組成物中でゲル化温度を著しく低下させ、かつプラスチックの粘度を多くの貯蔵日数の後にも低いレベルに維持することのできる可塑剤は、従来ほとんど公知ではない。最近、この要求を満たすことのできる生成物として2-エチルヘキシルベンゾエートが紹介された[Bohnert, Stanhope, J.Vinyl Addit. Technol. (2000), 6(3), 146-149]。しかしながら、この化合物は比較的高い蒸気圧を有しており、このことはしばしば加工の間に認容することのできない損失に導く。

## 【0008】

50

DE 1962500 中には、プラスチックの製造のための安息香酸およびフタル酸の長鎖エステル混合物の使用が開示されている。安息香酸エステルの製造のためには有利に、3,5,5-トリメチルヘキサノールが使用されている；使用すべきフタル酸ジエステルに関しては全く正確な記載はなされていない。

【0009】

US 5236987 中には、全てメチル分枝を有するイソデカノールの安息香酸エステルの可塑剤もしくはゲル化剤としての使用が開示されている。

【0010】

アルキル基が炭素原子11~14個を有する安息香酸アルキルエステルの使用がWO 97/39060 から公知である。長鎖のエステルは、確かに低い揮発性を有するが、ゲル化特性が良好ではない。

10

【0011】

前記可塑剤系は、PVC 中で揮発性の他に、そのゲル化特性において、低温可撓性および貯蔵安定性において更に改善点を示す。

【特許文献1】DE 1962500

【特許文献2】US 5236987

【特許文献3】WO 97/39060

【非特許文献1】Bohnert, Stanhope, J.Vinyl Addit. Technol. (2000), 6(3), 146-149

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0012】

従って、相応するプラスチックの低い粘度レベルにおいて、安価な原料ベースを有し、かつ同等のまたは改善された可塑剤特性、例えば改善された低温可撓性を有する、プラスチック、例えばPVCのための新規可塑剤を見いだすことが課題である。

【0013】

軟質-PVCの製造の際に、可塑剤の良好なゲル化能および低い揮発性に留意すべきである。このことは可塑剤とPVC-ポリマー鎖との間の相互作用により影響を受け、こうして可塑剤分子の分子構造の僅かな構造変化も適用技術において大きな特性の変化に作用することがある。

【課題を解決するための手段】

30

【0014】

意外にも、2-プロピルヘプタノール、2-プロピル-4-メチルヘキサノール、2-プロピル-5-メチルヘキサノール、2-イソプロピル-4-メチルヘキサノールおよび/または2-イソプロピル-5-メチルヘキサノールの安息香酸エステル単独またはフタル酸エステルおよび/またはアジピン酸ジアルキルエステルおよび/またはシクロヘキシルジカルボン酸エステルとの混合物が、所望の適用技術のプロファイルを有するということが見いだされた。この際、エステル混合物の適用技術的特性が安息香酸-2-プロピルヘプチルエステルの含量が増加するとともに、連続的に改善されるということが、確認された。この適用技術的特性は、US 5236987 (通常、アルキル基あたり多くのメチル分枝) に比べてエステル基中に僅かな数の分枝を有する、ということに起因すると思われる。

40

【0015】

従って、本発明の対象は、安息香酸-2-プロピルヘプチルエステル 50~99%、有利に70~99%、特に有利に85~99%および

安息香酸-2-イソプロピル-4-メチル-ヘキシルエステルおよび/または安息香酸-2-イソプロピル-5-メチルヘキシルエステル、安息香酸-2-プロピル-4-メチルヘキシルエステル、安息香酸-2-プロピル-5-メチルヘキシルエステル 1~50%、有利に1~30%、特に有利に1~15%

を含有する安息香酸デシルエステルの異性体混合物である。

50

## 【0016】

本発明によるベンゾエートは技術的に簡単に、 $C_5$ -アルデヒドである、 $n$ -バレルアルデヒド (=  $n$ -ペンタナール)、イソバレルアルデヒド (2-メチルブタナール) および 3-メチルブタナールのアルドール縮合、次いで脱水、水素添加および安息香酸でのエステル化により得ることができる。

## 【0017】

更に、 $n$ -もしくはイソ-バレルアルデヒドは、例えば 1-ブテンのヒドロホルミル化により製造することができる。この反応において、 $n$ -およびイソ-バレルアルデヒドは変動する割合で生じる。そのような混合物にアルドール縮合を実施すると、種々異なる置換生成物が得られる；引き続きこれを安息香酸でエステル化するとこの異性体割合は変わらない。イソブテンのヒドロホルミル化により 3-メチルブタナールを入手することができる。

10

## 【0018】

イソデカノールの合成は次の工程：

- a)  $C_4$ -オレフィンまたは  $C_4$ -オレフィン混合物をヒドロホルミル化して、相応する  $C_5$ -アルデヒドにする工程、
  - b) a) で製造されたアルデヒドをアルドール縮合してデセナールにする工程、
  - c) 工程 b) で製造されたデセナールを水素化し、デカノールにする工程、
- により行うことができる。

## 【0019】

デカノール混合物の製造のためには 1-ブテン、2-ブテン、イソブテンまたはこれらのオレフィンの混合物を出発物質として使用する。この混合物のヒドロホルミル化は種々の方法の後に実施することができる。

20

## 【0020】

プロピレンの三量体化、引き続きヒドロホルミル化および水素化を介する、主にメチル分枝を有するイソデカノール混合物が生じる従来の方法より、 $C_4$ -オレフィンまたは  $C_4$ -オレフィン混合物からのイソデシルアルコールの合成は一般に経済的である。

## 【0021】

一般に、ヒドロホルミル化のためには未変性のまたは変性したコバルト触媒またはロジウム触媒を使用する。

30

## 【0022】

イソブテンの 3-メチルブタナールへのヒドロホルミル化は例えば次の文献中に記載されている (V.Y. Gankin, L.S. Genender, D.M. Rudkovskii, USSR Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) (1968), 41(10), p.2275-81)。

## 【0023】

線状ブテンまたはその混合物のヒドロホルミル化は例えば文献 EP 0 0 9 4 4 5 6、DE 1 9 6 1 7 1 7 8、EP 0 5 6 2 4 5 1 または EP 0 6 4 6 5 6 3 中に開示されている。

## 【0024】

$n$ -バレルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、3-メチルブタナールまたは  $C_5$ -アルデヒドの混合物のアルドール縮合は、塩基性触媒の作用下に通常の方法で行われる。触媒としては炭酸アルカリまたは水酸化アルカリ、特にナトリウムまたはカリウムの化合物、またはアミン、有利に三級アミン、例えばトリエチルアミン、トリ- $n$ -プロピルアミン、トリ- $n$ -ブチルアミンを使用する。温度 60 ~ 160、特に 80 ~ 130 でかつ常圧または約 1 MPa まで上昇させた圧力で作業する。反応時間は 2 ~ 3 分から数時間であり、特に触媒タイプおよび反応温度に依存する。

40

## 【0025】

$C_5$ -アルデヒドのアルドール縮合は例えば WO 9 3 / 2 0 0 3 4 中に記載されている。管状反応器中でのアルデヒドのアルドール縮合の実施は、例えば DE 1 9 9 5 7 5 2 2 中に開示されている。

50

## 【0026】

攪拌反応器中でのC<sub>5</sub>-アルデヒドのアルドール縮合により得られたデセナールを純粋な形でまたは混合物として水素化する。この水素化は有利に液相中で実施する。

## 【0027】

水素化のためには、オレフィン性二重結合もカルボニル基も水素化する触媒または触媒系を使用することができる。C<sub>5</sub>-不飽和アルデヒドの水素化のためには、特に2-エチルヘキセ-2-エナールの2-エチルヘキサノールへの水素化のために工業的に使用されるような触媒が特に好適である。

## 【0028】

水素化のためには、例えば銅/ニッケル-、銅/クロム-、銅/クロム/ニッケル-、亜鉛/クロム-、ニッケル/モリブデン-触媒を使用することができる。2種以上の触媒の組合せも使用することができる。触媒は担体なしでも、または水素化活性物質もしくはその前駆物質が担体上に、例えば二酸化ケイ素または二酸化アルミニウム上に担持されていてよい。

10

## 【0029】

C<sub>5</sub>-不飽和アルデヒドを水素化する際の、有利な触媒はそれぞれ銅およびニッケル0.3~1.5質量%並びに活性化剤としてクロム0.05~3.5質量%および有利にアルカリ成分0.01~1.6質量%、より有利には0.02~1.2質量%を担体上に、有利に酸化アルミニウムおよび二酸化ケイ素上に有する。量に関する記載はなお還元されていない触媒に関する。アルカリ成分は随意である。

20

## 【0030】

触媒は、僅かな流れ抵抗を有する形で使用するのが有利である、例えば顆粒、ペレットまたは成形体、例えば錠剤、シリンダー状、ストランド押出成形体またはリングの形で使用するのが有利である。これらはその使用前に、例えば水素流中での加熱により活性化するのが有利である。

## 【0031】

水素化、有利に液相水素化、は一般に全圧5~200バール、特に5~30バール、殊に有利に15~25バールで実施する。ガス相中での水素化は相当する大きさのガス体積で、より低い圧力で実施することもできる。多くの水素化反応器を使用する場合、個々の反応器中の全圧は前記の圧力範囲の中で、同一または異なっていてよい。

30

## 【0032】

反応温度は液相またはガス相での水素化において一般に120~220℃、特に140~180℃である。そのような水素化の例は特許出願EP0470344およびEP0326674中に記載されている。

## 【0033】

デセナールのデカノールへの水素化は選択的に2工程でも実施することができる。その際、最初の工程において例えばパラジウム触媒でオレフィン二重結合を水素化し、第2の工程で前記の接触の1つでカルボニル基を水素化する。

## 【0034】

C<sub>4</sub>-オレフィンから出発して実質的に次の物質の1つまたは多くを含有するデカノール混合物が生じる：2-プロピルヘプタノール、4-メチル-2-プロピル-ヘキサノール、5-メチル-2-プロピル-ヘキサノール、2-イソプロピル-4-メチル-ヘキサノール、2-イソプロピル-5-メチル-ヘキサノール。記載したデカノールはそれぞれ少なくとも2つの立体異性体を有する。これらの成分の混合物は以降イソデシルアルコールまたはイソデカノールと呼ぶ。

40

## 【0035】

このデカノール混合物の組成は、すでに記載したように、使用物質およびヒドロホルミル化法に依存する。記載した方法でC<sub>4</sub>-オレフィンから得られる、全てのデカノール混合物は本発明によるエステル製造のために使用することができる。有利なデカノール混合物は2-プロピルヘプタノール50~99質量%、特に70~99質量%、特に有利に

50

85～99質量%、殊に95～99質量%からなるものである。混合物中の2-プロピルヘプタノールの割合が大きければ大きいほど、より有利な特性がこれから製造される安息香酸エステル中に生じる。

【0036】

本発明によるベンゾエート混合物は粘度低下剤および迅速にゲル化する可塑剤として使用することができ、公知の系に対してプラスチック、例えばPVCの変性において、プラスチック中での僅かな揮発性、良好なゲル化能、良好な低温可撓性および僅かな粘度上昇からなる非常に有利な組合せにおいて、優れている。

【0037】

本発明による安息香酸エステルは安息香酸を相応するアルコールでエステル化することにより、または他の低分子安息香酸エステルのエステル交換により製造することができる。

【0038】

両方の方法は共に当業者に非常によく知られている（例えば、“Organikum”, Wiley-VCH, 21. Auflage）。エステル交換のためには、例えば1種以上の安息香酸アルキルエステル、有利に安息香酸メチルエステル、安息香酸エチルエステル、安息香酸プロピルエステル、安息香酸イソブチルエステル、安息香酸アミルエステルおよび/または安息香酸ブチルエステルを使用することができる。

【0039】

更に、本発明の対象は本発明による安息香酸イソデシルエステルと、それぞれフタル酸ジアルキルエステル、有利にフタル酸ジイソノニルエステルと、またはアジピン酸ジアルキルエステル、有利にアジピン酸ジイソノニルエステルと、またはシクロヘキサンジカルボン酸アルキルエステル、有利にシクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニルエステルとの混合物でもあり、この際ジアルキルエステルは使用するアルコールに由来するアルキル基中に炭素原子を4～13、有利に8～10個有する。

【0040】

これらの混合物は本発明による安息香酸イソデシルエステル混合物5～90、有利に5～50、特に有利に10～40質量%およびフタル酸ジアルキルエステル、アジピン酸ジアルキルエステル、シクロヘキサンジカルボン酸アルキルエステル10～95質量%、有利に50～95質量%、特に有利に60～90質量%を含有する。

【0041】

安息香酸イソデシルエステル混合物およびその他のエステルの質量%に関する記載は合計すると100%である。安息香酸イソデシルエステル混合物の中で安息香酸イソデシルエステル異性体の質量%に関する記載は前記値に相当する。

【0042】

本発明により使用したノニルフタレートおよび/またはノニルアジペートおよび/またはシクロヘキシルジカルボン酸エステルの製造のためには、工業用ノナノール混合物、すなわちこのアルコール異性体の混合物を使用するのが有利である、以降イソノナノールまたはイソノナノール混合物と記載する。

【0043】

この混合物の異性体分布は使用したノニルアルコール（イソノナノール）の製造の方法により決まる。

【0044】

イソノナノールはオクテンのヒドロホルミル化により製造され、更にこのオクテンは種々異なる方法で製造される。このための原料としては、飽和ブタンと共に全ての異性体C<sub>4</sub>-オレフィンおよび場合によりC<sub>3</sub>-およびC<sub>5</sub>-オレフィンおよびアセチレン系化合物のような不純物を含有する、一般的な工業用C<sub>4</sub>-流を使用する。これらのオレフィン混合物のオリゴマー化により高級オリゴマー、例えばC<sub>12</sub>-およびC<sub>16</sub>-オレフィン混合物の他に主にオクテン異性体混合物が得られる。

【0045】

10

20

30

40

50

このオクテン混合物はヒドロホルミル化され相応するアルデヒドになり、かつ引き続き水素化されてアルコールになる。

【0046】

組成、すなわち工業用ノナノール混合物の異性体分布は出発物質、およびオリゴマー化方法およびヒドロホルミル化方法に依存する。本発明によるエステルの製造のためには、全てのこれらの混合物を使用することができる。有利なノナノール混合物は、実質的に線状のブテンをニッケル担持触媒上でオリゴマー化（例えば、OCTOL-法）することにより得られたC<sub>8</sub>-オレフィン混合物の未変性コバルト化合物の存在下でのヒドロホルミル化、および引き続き脱触媒したヒドロホルミル化混合物の水素化により得られたものである。この際、出発物質中のイソブテンの割合は、全ブテン含量に対して5質量%より少なく、有利には3質量%より少なく、特に有利には1質量%より少ない。このことにより、あまり有利ではないとされる、強く分枝したノナノール異性体の割合、特に3,5,5-トリメチルヘキサノールの割合を明らかに低下させることが達せられる。従って、本発明による混合物は3,5,5-トリメチルヘキサノールのエステルを10質量%未満、有利に5質量%未満、特に有利に3質量%未満、著しく有利には1質量%未満、含有する。この記載は本発明によるエステル混合物の鹼化から得られるアルコール混合物に関する。

10

【0047】

ここでは、前記イソノニルアルコールの他に、炭素原子7~15個を有するアルコールも含有する(CAS-定義による)アルコール混合物が重要である。

【0048】

本発明による混合物は前記エステルの組成により定義され、混合物の製造方法または順序にはよらない。本発明の意味において混合物は、前記エステルが前記の割合で同時にまたは順次にその他の物質、例えばプラスチック(例えばPVC)と混合される場合にも存在する。

20

【0049】

本発明の対象は、  
安息香酸-2-プロピルヘプチルエステル50~99%および  
安息香酸-2-イソプロピル-4-メチル-ヘキシルエステルおよび/または安息香酸-2-イソプロピル-5-メチルヘキシルエステル、安息香酸-2-プロピル-4-メチルヘキシルエステル、安息香酸-2-プロピル-5-メチルヘキシルエステル1~50質量%を含有する安息香酸デシルエステルの異性体混合物を製造する方法にも関し、この方法は2-プロピルヘプタノール、2-イソプロピル-4-メチルヘキサノールおよび/または2-イソプロピル-5-メチルヘキサノール、2-プロピル-4-メチルヘキサノール、2-プロピル-5-メチルヘキサノールを安息香酸でエステル化することを特徴とする。

30

【0050】

安息香酸、フタル酸もしくはフタル酸無水物および/またはアジピン酸および/またはシクロヘキサンジカルボン酸もしくはその無水物とイソデカノールと、もしくは所望のアルカノールの1つ、特に異性体純粋なノナノールまたはイソノナノール混合物との相応するエステルへのエステル化は自触媒によりまたは触媒により、例えばブレンステッド酸またはルイス酸を用いて実施することができる。どのような種類の触媒を選択するにしても、使用物質(酸およびアルコール)と生成物(エステルおよび水)との間に常に温度依存の平衡が生じる。平衡をエステルに有利な方に移動するためには、反応水を配合物から除去するための共沸添加剤を使用することができる。エステル化のために使用するアルコール混合物は安息香酸およびそのエステルより低沸点であり、水と不完全な混合を示すので、これをしばしば共沸添加剤として使用し、水分離の後、これを再び工程中に戻すことができる。

40

【0051】

エステルの形成のために使用するアルコールもしくはアルコール異性体混合物は、同時に共沸添加物としても働き、これを過剰に、有利にエステルの形成のために必要な量の5

50

～ 50%、特に 10～30% 過剰に使用する。

【0052】

エステル化触媒として酸、例えば、硫酸、メタンスルホン酸または p - トルエンスルホン酸、または金属またはその化合物を使用することができる。例えば、スズ、チタン、ジルコニウムが好適であり、これらを微細な金属としてまたは有利にはその塩、酸化物または可溶性の有機化合物の形で使用するのが好適である。金属触媒はプロトン酸とは全く異なり、高温触媒であり、これはその完全な活性がしばしば 180 を越える温度ではじめて達成される。しかしながら、金属触媒はプロトン触媒に比べて、例えば使用したアルコールからのオレフィンのような副生成物が少ないので、有利に使用される。金属触媒のための代表的な例はスズ粉末、酸化スズ (II)、シュウ酸スズ (II)、チタン酸エステル、例えばテトライソプロピルオルトチタネートまたはテトラブチルオルトチタネート並びにジルコニウムエステル、例えばテトラブチルジルコネートである。

10

【0053】

触媒濃度は触媒の種類に依存する。有利に使用するチタン化合物においては反応混合物に対してこれを 0.005～1.0 質量%、特に 0.01～0.5 質量%、殊に有利には 0.01～0.1 質量% 有する。

【0054】

反応温度はチタン触媒の使用の際に、160～270、有利に 180～250 である。最適な温度は使用物質、反応工程および触媒濃度に依存する。最適温度は全ての個々の場合に関して実験により簡単に知ることができる。高い温度は反応速度を上昇させ、かつ副反応、例えばアルコールからの脱水または有色副生成物の形成を助長する。アルコールを反応混合物から留去することができることは、反応水の除去のために有利である。所望の温度または所望の温度範囲は反応器中の圧力により調節することができる。従って、低沸点のアルコールにおいては反応を過圧で、および高沸点のアルコールにおいては減圧下に反応を実施することができる。例えば、安息香酸とノナノール異性体の混合物との反応は 1 バール～10 ミリバールの圧力範囲で、170～250 の温度範囲で実施することができる。

20

【0055】

反応中に戻る液体量は、部分的にまたは完全に、共沸蒸留物の後処理により得られるアルコールからなっていてよい。後処理を遅い時点まで実施し、除去した液体量を完全にまたは部分的に新鮮なアルコールにより、すなわち予備貯蔵容器中に準備されているアルコールからの新鮮なアルコールにより、補償することも可能である。

30

【0056】

エステル、アルコール、触媒またはその後続生成物および場合により副生成物を含有する粗エステル混合物を、自体公知法で後処理する。この後処理は次の工程を包含する：過剰のアルコールおよび場合による低沸点物の分離、存在する酸の中和、随意に水蒸気蒸留、触媒の容易に濾過可能な残分への変換、固体物質の分離、および場合により乾燥。その際、使用する後処理法によりそれぞれこれらの工程の順序は異なっていてよい。

【0057】

所望のエステル、ノニルエステルまたは反応混合物からのエステルの混合物を、場合により配合物の中和の後に、蒸留により分離することも任意に可能である。

40

【0058】

選択的に、本発明によるベンゾエートを安息香酸エステルと必要なデカノール異性体混合物とのエステル交換により取得することもできる。出発物質としては、エステル基の O - 原子に結合するアルキル基が炭素原子 1～9 個を有する安息香酸エステルを使用する。これらの基は脂肪族、直鎖または分枝鎖、脂環式または芳香族であってよい。これらのアルキル基の 1 つ以上のメチレン基は酸素により置換されていてよい。出発エステルの元になっているアルコールが使用するデカノールまたはイソデカノール混合物より低沸点であるのが有利である。有利な出発物質は安息香酸メチルエステルである。

【0059】

50

従って、本発明によるエステル混合物は、安息香酸メチルエステル、安息香酸エチルエステル、安息香酸プロパンエステル、安息香酸ブタンエステルを2-プロピルヘプタノール、2-イソプロピル-4-メチル-ヘキサノールおよび/または2-イソプロピル-5-メチル-ヘキサノール、2-プロピル-4-メチルヘキサノール、2-プロピル-5-メチルヘキサノールとエステル交換することにより、製造される。

**【0060】**

エステル交換は、例えばブレンステッド酸、またはルイス酸、または塩基を用いて接触法により実施する。どのような触媒を使用するにしても、使用物質（アルキル安息香酸およびイソデカノール混合物）と生成物（イソデシルエステル混合物および遊離したアルコール）との間には常に温度依存の平衡が生じる。イソデシルエステル混合物に有利な平衡の位置に移動するためには、出発エステルから生じたアルコールを反応混合物から留去する。

10

**【0061】**

ここでもアルコールを過剰に使用することが有利である。エステル交換触媒としては、酸、例えば硫酸、メタンスルホン酸、またはp-トルエンスルホン酸、または金属またはその化合物を使用することができる。例えば、スズ、チタン、ジルコニウムが好適であり、これらを微細な金属としてまたは有利にはその塩、酸化物または可溶性の有機化合物の形で使用するのが好適である。金属触媒はプロトン酸とは異なり、高温触媒であり、これはその完全な活性がしばしば180を越える温度ではじめて達成される。しかしながら、金属触媒はプロトン触媒に比べて、例えば使用したアルコールからのオレフィンのような副生成物が少ないので、有利に使用される。金属触媒のための代表的な例はスズ粉末、酸化スズ(II)、シュウ酸スズ(II)、チタン酸エステル、例えばテトライソプロピルオルトチタネートまたはテトラブチルオルトチタネート並びにジルコニウムエステル、例えばテトラブチルジルコネートである。

20

**【0062】**

更に、塩基性触媒、例えばアルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸水素塩、炭酸塩またはアルコレートを使用することができる。これらの群から有利にアルコレート、例えばナトリウムメチレートを使用する。アルコレートは、アルカリ金属とデカノールもしくはイソデカノール混合物からその場で製造することができる。

**【0063】**

触媒濃度は触媒の種類に依存する。濃度は通常反応混合物に対して0.005~1.0質量%である。

30

**【0064】**

エステル交換のための反応温度は通常100~220である。この温度は少なくとも、出発エステルから生じたアルコールを所定の圧力、多くの場合常圧で、反応混合物から留去することのできる程度に高くなければならない。

**【0065】**

エステル交換混合物はエステル化混合物のために記載したと同じように後処理することができる。

**【0066】**

本発明による混合物は単独でまたは他の可塑剤と組み合わせた形で、プラスチック中に混合することができる。有利なプラスチックはPVC、PVB、およびエチレン、プロピレン、ブタジエン、酢酸ビニル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリレート、分枝または非分枝の炭素原子1~10個を有するアルコールのアルキル基をエステル基の酸素原子に結合して有するアクリレート、スチレン、アクリロニトリルをベースとするホモおよびコポリマー、環式オレフィンのホモまたはコポリマーである。

40

**【0067】**

前記群の代表的なものとして、例えば次のプラスチックを挙げることができる：炭素原子4~10個を有する同一または異なるアルキル基、特にn-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、イソノニル基および2-エチルヘキシル基をエステル基の酸素

50

原子に結合して有するポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、メチルアクリレート-ブチルアクリレート-コポリマー、メチルメタクリレート-ブチルメタクリレート-コポリマー、エチレン-酢酸ビニル-コポリマー、塩素化ポリエチレン、ニトリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン-コポリマー、エチレン-プロピレン-コポリマー、エチレン-プロピレン-ジエン-コポリマー、スチレン-アクリロニトリル-コポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-ゴム、スチレン-ブタジエン-エラストマー、メチルメタクリレート-スチレン-ブタジエン-コポリマーおよび/またはニトロセルロース。

#### 【0068】

PVC-タイプとしては懸濁-PVC、塊状-PVC、マイクロ懸濁-PVCまたは有利にエマルジョン-PVCまたはそれらの混合物を挙げることができる。記載したシクロヘキサジカルボン酸、フタル酸、アジピン酸および安息香酸のエステル並びにその他の可塑剤他に、処方には多くの更なる、当業者に公知の成分が添加されていてよい。このための例は、充填剤、顔料、安定剤、滑剤、発泡剤、分解促進剤、抗酸化剤、殺生剤などである。

10

#### 【0069】

本発明による混合物は、プラスチック、特にPVCのプラスチックの製造のために特に有利な加工技術特性で、使用することができる。このプラスチックは多くの製品、例えば人工皮革、床、壁紙等に使用することができる。これらの適用の中でも、クッションビニル(CV)床中への適用、ここでは特に最上層への適用、が特に有利であり、この最上層では耐汚染性("Stain Resistance")において更なる改善に作用する。本発明による混合物を処方の成分として使用することにより、低い粘度並びに上昇した貯蔵安定性および同時に非常に良好なゲル化および更なる改善された低温可撓性を有するプラスチックを獲得することができる。

20

#### 【0070】

更に、本発明によるベンゾエートまたは前記のフタレート、アジペートおよび/またはシクロヘキサジカルボキシレートとの本発明による混合物を可撓性付与剤として塗料、着色剤、インキまたは接着剤もしくは接着剤成分ならびにシーリングコンパウンド中に使用することができる。次の例は本発明を詳細に説明するものであり、明細書および特許請求項からの適用範囲を制限するものではない。

30

#### 【実施例】

#### 【0071】

例1:本発明の安息香酸エステルのための出発物質としてのイソデシルアルコール混合物の製造

2-プロピルヘプタノールおよび2-プロピル-4-メチル-ヘキサノールを文献公知の製法により製造する(1-ブテンのヒドロホルミル化、引き続き得られたアルデヒドのアルドール化およびデセナルの水素化)。2-プロピルヘプタノールの添加により、2-プロピルヘプタノール90質量%および2-プロピル-4-メチル-ヘキサノール10質量%の割合に調節する。

#### 【0072】

40

例2:本発明によるベンゾエートの製造

水分離器および還流冷却器を載置し、並びに試料採取用接続管および温度計を備える4 l蒸留フラスコ中に安息香酸976g(8モル)、例1からのイソデシル-アルコール混合物1872g(12モル)およびブチルチタネート0.59g(酸の量に対して0.06%)を秤量し、窒素雰囲気下に加熱沸騰させる。エステル化の際に生じた反応水を規則的に取り出した。酸価が約3時間後に0.1mg KOH/gを下回った時に、過剰のアルコールをラッシュヒリングが充填された10cmのカラムを介して蒸留した。その後、配合物を80°Cに冷却し、浸漬攪拌機、載置した滴加ポートおよびカラムを備える4 l反応フラスコ中に移し替え、クライゼンブリッジに固定した。その後、5%の水酸化ナトリウム水溶液で中和した(約10倍の水酸化ナトリウム液の過剰)。引き続き、真空(10

50

ミリバール)下に190 に加熱した。次いで、滴加ロートを介して脱塩水8% (使用した原料エステル量に対して)を一定の温度で滴加する。水の添加後、ヒーターを止め、真空下に冷却する。

【0073】

エステルを室温で濾紙および濾過助剤を有するブフナーロートを介して濾過する。ガスクロマトグラフィーによりエステルの純度が99.9%であることが判明した。

【0074】

例3:主にメチル分枝イソデカノールからなるイソデシル安息香酸の製造(比較例)  
実質的にメチル基で分枝したC<sub>10</sub>-アルコール混合物の典型的な代表はExxa110である(ExxonMobil Chemical社のイソデシルアルコール混合物)。

【0075】

例2で記載したエステル化を、そこで使用したイソデシルアルコール混合物の代わりにExxa110を使用して繰り返した。相応するエステルは純度99.8%を有する。

【0076】

例4:例2および3からのベンゾエートをベースとするプラスチックの製造  
処方AおよびB中にはそれぞれ両方の迅速にゲル化する可塑剤のみが代表とされており、これらのタイプの間の差異がより強調して明らかにされる。処方CおよびDはVESTINOL9(OXENO Olefinchemie GmbH社のDINP)と迅速ゲル化剤とからなる実地に関連した混合物を典型的な上塗り塗料組成物中に含有した。

【0077】

成分の秤量は以下の表中に記載する。

【0078】

【表1】

表1:処方(すべての表示はphr(=PVC100部あたりの質量部)による)

	A	B	C	D
VESTOLIT B 7021 (エマルジョン-PVC)	100	100	100	100
VESTINOL 9 (DINP, OXENO)	0	0	35	35
安息香酸イソデシル (例2から、本発明による)	50	0	15	0
メチル分枝安息香酸イソデシル (例3から、比較例)	0	50	0	15
Drapex 39 (共安定剤, Crompton)	3	3	3	3
Mark CZ 140 (Ca/Zn-棒, Crompton)	1.5	1.5	1.5	1.5

【0079】

可塑剤は添加の前に25 に温度調節した。液状成分は最初に、次いで粉末状のものをPE-ビーカー中に秤量した。この混合物を粉末全体が湿るまで軟膏用スパーテルを用いて手で攪拌した。次いで、この混合ビーカーをディソルバー攪拌機の固定装置中に固定した。この混合物中に攪拌機を浸漬する前に、回転数を1800回転/分に調節する。攪拌機のスイッチを入れた後、熱感応器のデジタル表示器の温度が30.0 に達するまで攪拌した。こうして、定義されたエネルギー導入においてプラスチックの均質化が達せられたことを確実にした。その後、プラスチックを直ぐに25.0 に温度調節した。

【0080】

例5:プラスチックの粘度の測定

例4において製造したプラスチックの粘度の測定はDIN53019により、ソフトウェアUS200を介して制御されるRheometer Physica DSR 4000を用いて、次のように実施した。このプラスチックを貯蔵容器中でもう一回スパーテルで攪拌し、測定計Z3(DIN25mm)中で操作手引き書により測定した。この測定は25 で自動的に前記ソフ

10

20

30

40

50

トウェアを介して行われる。次の点を制御した：

- ・ 60秒間の間  $100\text{ s}^{-1}$  での前剪断、この際測定値は記録しなかった
- ・  $200\text{ s}^{-1}$  で開始し、順に  $0.1\text{ s}^{-1}$  まで下方向への傾斜で、5秒間の測定期間で30工程で対数列に分割する。

【0081】

測定値の評価は測定の後ソフトウェアにより自動的に実施する。粘度を剪断速度に関連させて示した。測定をそれぞれ2時間および24時間後に実施した。この時点の間はこのペーストを25℃で貯蔵した。

【0082】

次の両方の表中に、 $1.06\text{ s}^{-1}$  および  $118\text{ s}^{-1}$  の剪断速度に関して、記載した貯蔵時間の後に得られた相応する粘度値が記載されている。 10

【0083】

【表2】

表2：剪断速度  $1.06\text{ s}^{-1}$  (粘度の表示 (Pa·s))

処方	A	B	C	D
2 h	0.66	0.69	2.06	2.13
24 h	0.80	0.82	2.34	2.40

20

表3：剪断速度  $118\text{ s}^{-1}$  (粘度の表示 (Pa·s))

処方	A	B	C	D
2 h	0.64	0.65	2.79	2.84
24 h	0.72	0.74	3.02	3.12

【0084】

比較すべきプラスチック A および B もしくは C および D の粘度は実質的に差異はない。 30

【0085】

例6：例4により製造したプラスチックのゲル化特性

プラスチックのゲル化挙動の実験は、剪断応力により制御されて作動する商標 Bohlin C V0 (測定システム PP20) の振動粘度計 (Oszillationsviskosimeter) 中で実施した。

【0086】

次のパラメータを調節した：

モード： 温度傾斜

- 開始温度：25
- 最終温度：180
- 加熱/冷却速度：2 / 分
- 測定後の温度：25
- 振動周波数：2 Hz
- 回復時間：1 s
- 待ち時間：15 s
- 連続的な振動：オン
- 自動的な剪断応力基準値：オン
- 開始剪断応力：0.3 Pa
- 設定デフォーメーション：0.002
- 間隙幅：0.5 mm

40

測定方法の実施：

50

測定システムプレート上にスパーテルで測定すべきプラスチック（例 4 からの処方 C および D）液滴を気泡を有さないように担持した。その際測定システムを一緒にした後にプラスチックが均質にいくらか測定システムから流れ出すことができるように（周囲に約 6 mm を越えない）留意する。引き続き、断熱にも作用する保護カバーを載置し、測定を開始する。

【0087】

プラスチックの“複合粘度 (komplexe Viskosität)” を温度に関連づけて記載する。ゲル化工程の開始は急激な強い複合粘度の上昇により認識することができる。この粘度上昇が早いほどシステムのゲル可能能は良好である。

【0088】

図 1 中には、粘度 - 温度経過 (“ゲル化曲線”) のゲル化工程の開始に関する部分を記載している。Y - 軸は複合粘度を Pa · s で示し、X - 軸は温度を °C で示す。実線はプラスチック C を示し（本発明による安息香酸イソデシル）、点線はプラスチック D（メチル分枝安息香酸イソデシル、比較例）を示す。

10

【0089】

両方の曲線は実質的に等しく経過し、こうして両方の安息香酸イソデシルタイプが比較可能なゲル化挙動を示すことができるということが認識される。

【0090】

例 7：両方の安息香酸エステルのガラス転移温度の測定

可塑剤の添加により PVC のガラス転移温度は、材料が低温でもなお可撓性である程度に低下する。ガラス転移温度  $T_g$  を低下させる可塑剤の能力は、可塑剤として好適な物質のガラス転移温度が低いほど大である。

20

【0091】

こうして、純粋な可塑剤のガラス転移温度の測定はこの低温可撓性を逆に推定することを可能にする。

【0092】

$T_g$  の測定のためには、例えば動的示差熱量測定 (DDK) または組紐振り試験 (TBA) を使用することができる。高い精度のために TBA - 法をここでは実施した。この方法は例えば DIN EN ISO 6721 第 2 部中に記載されている“クラシックな”振り振動試験 (TSA) の変法である。TBA においては試験すべき材料（ここでは例 2 および 3 中に記載した生成物）を組み紐状に編み、のりを除去したガラスファイバーローピング上に（担持量 18 ~ 25 質量%）担持する。温度 - 180 ~ + 100 の温度および振動数  $1 \text{ s}^{-1}$  で振り振り子 (MYRENNE ATM III) 中でそれぞれ剛性 (Steifigkeit)  $G$  および減衰率 (Verlustmodul)  $G''$  を測定する。 $G$  の最大からガラス転移温度  $T_g$  を測定することができる。例 2 により本発明により製造した安息香酸イソデシルは  $T_g = 92$  °C であった。比較例である例 3 からのほとんどメチル基分枝のイソデシルエステルは  $T_g = 90$  °C であった。従って、0.5 ~ 1 の方法精度においてこの差は有意であると見なされる。

30

【0093】

総括として、本発明による安息香酸イソデシルは、可塑剤のガラス転移温度  $T_g$  により示される改善された低温可撓性においておよびアルコールに関して他の原料ベースにより生じたより経済的な製法において、比較例とは異なるといえる。

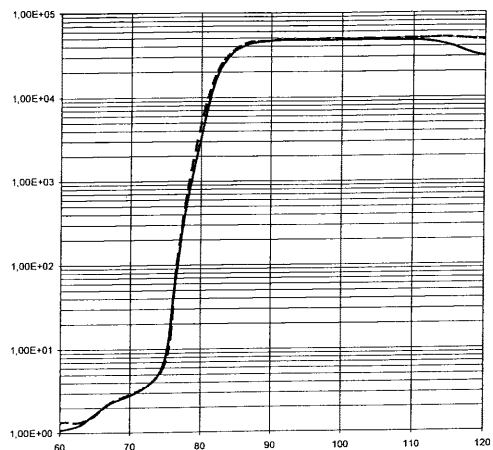
40

【図面の簡単な説明】

【0094】

【図 1】プラスチック C および D のゲル化曲線を示すグラフ図。

【 図 1 】



プラスチックゾルCおよびDのゲル化曲線

---

フロントページの続き

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ユルゲン コッホ

ドイツ連邦共和国 ハルテルン アム ゼー レールケスヴェーク 3

(72)発明者 ミハエル グラス

ドイツ連邦共和国 ハルテルン アム ゼー モスカンプ 21 ベー

F ターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AA03 AB50 AB99 AC48 BA10 BJ50 KA03 KA06

4H039 CA66 CD10 CD30

4J002 AB021 AC071 AC081 BB021 BB061 BB111 BB121 BB151 BB241 BC021

BC061 BD031 BE061 BF021 BG041 BG051 BG061 BG071 BG091 BG101

BK001 BL011 BN151 BN161 CD191 EH096 EH126 EH136 EH146 FD026

GC00 GH00 GJ01 GJ02 GL00 GT00