



(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 111 621.8**

(22) Anmeldetag: **25.08.2011**

(43) Offenlegungstag: **28.02.2013**

(51) Int Cl.: **C07C 69/76 (2011.01)**

C08K 5/13 (2011.01)

C08L 27/06 (2011.01)

C08J 3/18 (2011.01)

(71) Anmelder:
Invista Technologies S.à.r.l., St. Gallen, CH

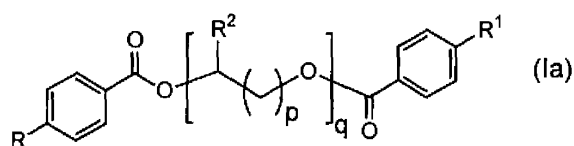
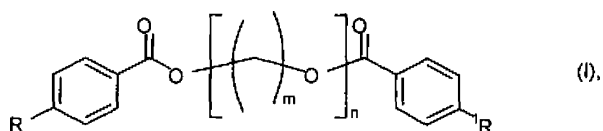
(74) Vertreter:
**Plate Schweitzer Zounek Patentanwälte, 65203,
Wiesbaden, DE**

(72) Erfinder:
**Malessa, Maik, Dr., 86485, Biberbach, DE;
Kretschmer, Stephan, Dr., 86391, Stadtbergen, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Polyalklyenglycol-di-p-toluate und -benzoate, ihre Herstellung und ihre Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Zusammensetzungen der Formeln
(I) und (Ia)



worin R und R¹ Wasserstoff oder Methyl, R² Alkyl und m = 2–6, n = 2–20, p = 1–4 und q = 2–20 bedeuten und welche die Verbindungen (I) oder (Ia) zu mehr als 80 Gew.-% enthalten, eignen sich als Weichmacher für Kunststoffe und hier insbesondere für Homo- und Copolymerisate des Vinylchlorids.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft 4-Methylbenzoesäure- ω -(p-methylbenzoyl)poly(ω -oxyalkyl)ester, im Folgenden auch als Polyalkylenglycol-di-p-toluat bezeichnet, und die entsprechenden Benzoate, ihre Herstellung aus Alkyl-p-toluylsäureestern bzw. Benzoesäureestern und Polyalkylenglycolen, ihre Verwendung als Weichmacher sowie Artikel, Materialien und Formmassen, die wenigstens eine Verbindung des Typs Polyalkylenglycol-di-p-toluat (4-Methylbenzoesäure- ω -(p-methylbenzoyl)poly(ω -oxyalkyl)ester) enthalten.

[0002] Polyvinylchlorid (PVC) gehört zu den am meisten verwendeten thermoplastischen Polymeren und wird seit Jahrzehnten für die Herstellung weicher, flexibler Artikel und starrer Formartikel verwendet. Durch Zugabe von Weichmachern lassen sich die Eigenschaften von PVC in weiten Bereichen variieren. Zum größten Teil werden Phthalsäurediester (Phthalate) wie Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), Diisononylphthalat (DINP), Diisodecylphthalat (DIDP), Di-n-butylphthalat (DBP), Diisobutylphthalat (DIBP) und Benzylbutylphthalat (BBP) als Weichmacher eingesetzt.

[0003] Für Anwendungen im Elektrobereich, z. B. für Kabel, werden erhöhte Anforderungen an die Permanenz der Weichmacher, insbesondere bei erhöhten Temperaturen gestellt. Dies gilt auch für Anwendungen im Automobilinnenraumbereich, bei denen Ausgasungen von Weichmachern zum sogenannten Fogging führen können. Für diese Anwendungen werden zum Beispiel langkettige Phthalate wie Diisodecylphthalat (DIDP), Diisoundecylphthalat (DIUP) oder Diisotridecylphthalat (DTDP) oder Ester der Trimellitinsäure (TIOTM, TOTM, TINTM) verwendet. Der Vorteil der geringeren Volatilität bei der Verwendung längerer Alkylketten wird jedoch mit dem Nachteil der geringeren Kompatibilität und Weichmachereffizienz erkauft. Zum Beispiel muß bei der Verwendung der geringer flüchtigen Phthalate DINP, DIDP, DIUP oder DTDP anstelle von DEHP eine um 6, 10, 16 bzw. sogar 27% höhere Menge an Weichmacher verwendet werden, um eine identische Härte der PVC-Zusammensetzung einzustellen. Bei Verwendung von Trimellitaten wie TOTM oder TINTM liegen die benötigten zusätzlichen Mengen in vergleichbaren Bereichen (17 bzw. 27%)

[0004] Es ist vorteilhaft für die Herstellung von Weich-PVC, wenn diese bei niedrigen Temperaturen erfolgen kann, da dies zu einer Ersparnis von Energie führt. Darüber hinaus erlauben niedrigere Verarbeitungstemperaturen die Verwendung geringerer Mengen an Stabilisatoren, ohne die eine thermische Verarbeitung von PVC nicht möglich wäre. Durch Verwendung von Weichmachern mit einem guten Gelierverhalten für PVC lässt sich dessen Verarbeitung bei niedrigen Temperaturen erreichen. Das Gelierverhalten ist die Fähigkeit des Weichmachers durch Penetration der PVC-Polymermatrix die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten zu verringern und so eine weichmachende Wirkung hervorzurufen. Als Maß für das Gelierverhalten eines Weichmachers kann die Lösetemperatur für PVC nach DIN 53408 bestimmt werden.

[0005] In der Vergangenheit ist die chronische Toxizität von Phthalaten kontrovers diskutiert worden. Als Resultat dieser bis heute anhaltenden Diskussionen dürfen bestimmte Phthalate nicht mehr in Spielzeugen, die für den Europäischen Markt bestimmt sind, enthalten sein. Auch in anderen Wirtschaftsräumen werden solche Verbote diskutiert. Darüber hinaus sind die Phthalate DEHP, DBP und BBP für die Aufnahme in eine Liste besonders Besorgnis erregender Substanzen (substances of very high concern, SVHC) bei der Europäischen Chemikalienbehörde ECHA vorgeschlagen worden. Die REACH-Verordnung sieht ein Zulassungsverfahren für solche besonders besorgniserregenden Stoffe vor, aus dem sich zumindest weitreichende Informationspflichten in der Lieferkette ergeben.

[0006] Vor diesem Hintergrund bestand daher die Aufgabe, neue Weichmacher für Kunststoffe, insbesondere PVC, zu finden, welche die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile möglichst nicht oder nur in vermindertem Umfang aufweisen. Diese neuen Weichmacher sollten bevorzugt den Phthalaten vergleichbare oder verbesserte Weichmachereigenschaften aufweisen, eine den hohen Anforderungen einer Anwendung im Elektrobereich oder Automobilinnenbereich genügende Permanenz aufweisen und sich aus preiswerten Rohstoffen herstellen lassen. Darüber hinaus sollten sie ein gutes Gelierverhalten bzw. eine niedrige Lösetemperatur aufweisen.

STAND DER TECHNIK

[0007] Neben den Estern der Phthalsäure werden auch Ester der Benzoessäure und der p-Toluylsäure in der Literatur für die Verwendung als Weichmacher beschrieben.

[0008] US 2,585,448 beschreibt Mischungen von Estern gebildet aus Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol mit aromatischen Monocarbonsäuren wie Benzoesäure und alkylsubstituierten Benzoesäuren wie Toluylsäure. Diese Ester werden als Weichmacher für PVC eingesetzt.

[0009] US 4,656,214 beschreibt gemischte Diester von linearen α,ω -Diolen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen mit einer ersten Carbonsäure der Formel $R^1R^2R^3CO_2H$ und einer zweiten Carbonsäure der Formel R^4CO_2H , wobei R^1 und R^2 Alkylreste von C1 bis C4, R^3 Wasserstoff oder ein C1- bis C6-Alkylrest und R^4 ein unsubstituierter oder mono-, di- oder tri-alkylsubstituierter Phenylrest sein können. Bei Verwendung dieser Substanzen als Weichmacher für PVC wird eine Verbesserung der schmutzabweisenden Eigenschaften erzielt.

[0010] CN-A-1199042 beschreibt die Herstellung von Verwendung von langkettigen Alkylbenzoaten als Weichmacher. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Benzoate wird eine Methylbenzoat-reiche Estermischung benutzt, die als Nebenproduktstrom in Produktionsanlagen zur Herstellung von Dimethylterephthalat (DMT) in kleinen Mengen anfällt. Diese enthält über 80 Gewichts-% an Methylbenzoat (BME) und einen kleinen Prozentsatz an Methyl-p-toluat (MpT). Das Verhältnis von Benzoaten zu p-Toluaten findet sich dementsprechend auch in den aus diesem Nebenproduktstrom gewonnenen Produkten.

[0011] In EP 1000009 sind Benzoesäureester bzw. Toluylsäureester von Ethylenglycol, Diethylenglycol und Triethylenglycol als Feststoffe mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 25°C beschrieben worden. Polymerzusammensetzungen, denen einer dieser Ester als Additiv zugesetzt werden soll, müssen für eine homogene Durchmischung vor der Zugabe mindestens auf den Schmelzpunkt des Esters aufgeheizt werden. Durch Mischen der genannten Diethylenglycol- und Triethylenglycoldiester in bestimmten Verhältnissen lassen sich flüssige Zusammensetzungen erhalten, die als Weichmacher eingesetzt werden können.

[0012] WO 2004/104079 und US 2006/0223925 beschreiben Toluylsäureesterbasierte Zusammensetzungen und deren Verwendung als Lösungsmittel, Weichmacher, Extender und/oder Verdünner sowie eine Methode zur Herstellung solcher Esterzusammensetzungen. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Toluate wird ein Methyl-p-toluat-reicher Produktstrom benutzt, der als Zwischenproduktstrom in Produktionsanlagen zur Herstellung von Dimethylterephthalat (DMT) aus p-Xylol nach dem Witten-Verfahren entsteht und in weiteren Prozessschritten zum DMT umgewandelt wird. Der Gehalt an MpT in diesem Strom wird mit 68–84% angegeben, als weitere Bestandteile sind DMT (6–20%), Methyl-p-formylbenzoat (2–6%), p-Toluylsäure (1-5%) und Methylbenzoat (1–3%) genannt. Die Umsetzung dieses Produktstroms mit Ethylenglycol, Diethylenglycol, und Triethylenglycol ohne weitere Aufreinigung liefert flüssige Produkte, die in Farbe und Zusammensetzung nicht weiter spezifiziert sind. Die reinen Toluatester von Diethylenglycol bzw. Triethylenglycol werden auch hier als Feststoffe mit hohem Schmelzpunkt beschrieben. Die Ansprüche umfassen auch Mono- und Diester der Toluylsäure von Butandiol und anderen aliphatischen Diolen, die aber nicht weiter beschrieben werden.

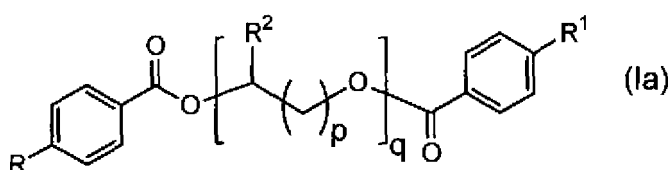
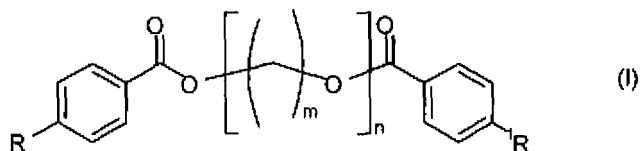
[0013] JP 2008088292 (2008) beschreibt die Verwendung von Alkylenglycoldibenzoaten oder Alkylenglycoldi(alkylbenzoaten) in Gemischen mit Diarylterephthalaten in Celluloseesterharzen zur Verbesserung der Permanenz in Celluloseesterfilmen für optische Polarisationsfilter. US 2009/286912 und WO 2009/137775 beschreiben die Herstellung von Alkyl-p-toluaten aus Methyl-p-toluat und primären verzweigten, linearen oder zyklischen C4- bis C20-Alkoholen sowie deren Verwendung als Weichmacher für PVC.

BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0014] Bei der Umsetzung von aliphatischen Diolen wie 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder 1,12-Dodecandiol mit reinem Methyl-p-toluat oder MpT-reichen Zwischenproduktströmen aus der DMT-Produktion werden ausschließlich feste Produkte erhalten, deren Schmelzpunkte zum Teil oberhalb der Glasübergangstemperatur von PVC liegen und sich somit nicht mit den gängigen Verfahren zur Herstellung von PVC-Dry blends oder PVC-Plastisolen verarbeiten lassen und infolgedessen nicht als Weichmacher für PVC geeignet sind.

[0015] Es wurde nun überraschend gefunden, dass Zusammensetzungen aus Polyalkylenglycol-di-p-toluaten und -benzoaten der Formeln (I) und/oder (Ia) als Weichmacher für Kunststoffe, insbesondere für Homo- und Copolymere des Vinylchlorids wie PVC, gut geeignet sind. Die Laufzahlen m und p beschreiben die Länge der Alkylkette und betragen m = 2, 3, 4, 5 oder 6 bzw. p = 1, 2, 3 oder 4. Diese Polyalkylenglycol-di-p-toluate und -benzoate sind Gemische von bevorzugt mindestens drei unterschiedlichem Diestern, die sich in der Anzahl ihrer Wiederholungseinheiten $[(CH_2)_mO]_n$ bzw. $[CH_2R(CH_2)_pO]_q$ unterscheiden, beschrieben durch die Laufzahlen n bzw. q, welche von 2 bis 20 liegen, und deren mittlere Molmasse des Poly(oxyalkylen)-Segments $[(CH_2)_mO]_n$ bzw. $[CH_2R(CH_2)_pO]_q$ mindestens 132 g/mol beträgt. Der Anteil an Diestern der p-Toluylsäure der

Formel (I) oder (Ia) (mit $R = {}^1R = \text{Methyl}$) liegt dabei bevorzugt oberhalb 80, besonders bevorzugt oberhalb von 90, insbesondere oberhalb von 93 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Verbindungen (I) oder (Ia). Zusammensetzungen aus Verbindungen der Formeln (I) oder (Ia) lassen sich leicht und kostengünstig durch Umesterung von Methyl-p-toluat (MpT, pT-Ester) mit den entsprechenden Polyalkylenglycolen herstellen. Im Gegensatz zu α,ω -Alkylen-di-p-toluaten, weisen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen der Formeln (I) oder (Ia) Schmelzpunkte auf, die deutlich unterhalb der Glasübergangstemperatur von PVC, bevorzugt unterhalb von 25°C und besonders bevorzugt unterhalb von 0°C liegen. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen eine niedrige Lösungstemperatur, eine hohe Weichmachereffizienz und eine hohe Permanenz auf.



[0016] Der Rest R^2 steht für Alkyl, welches geradkettig oder verzweigt sein kann. Bevorzugt steht Alkyl für C1-C4-Alkyl, insbesondere für C1-C3-Alkyl und besonders bevorzugt für Methyl oder Ethyl. m bedeutet bevorzugt eine ganze Zahl von 2–6, n bevorzugt eine ganze Zahl von 2–20, p bevorzugt eine ganze Zahl von 1–4 und q bevorzugt eine ganze Zahl von 2–20.

[0017] Gegenstand der Erfindung sind daher flüssige Zusammensetzungen aus Verbindungen der Formel (I)

- mit einem Anteil an Polyalkylenglycol-di-p-toluaten ($R = {}^1R = \text{Methyl}$) größer als 80 Gew.-% und
- mit einer Laufzahl m ausgewählt aus den Werten 2, 3, 4, 5 oder 6 und
- enthaltend mindestens drei verschiedene Komponenten der Formel (I), die sich in der Anzahl der Oxyalkylen-Wiederholungseinheiten, beschrieben durch die Laufzahl n , die von 2 bis 20 liegen kann, unterscheiden und
- mit einer mittlere Molmasse des Poly(oxyalkylen)-Segments $[(\text{CH}_2)_m\text{O}]_n$ von mindestens 132 g/mol,

oder der Formel (Ia)

- mit einem Anteil an Polyalkylenglycol-di-p-toluaten ($R = {}^1R = \text{Me}$) größer als 80 Gew.-% und
- mit einer Laufzahl p ausgewählt aus den Werten 1, 2, 3 oder 4
- enthaltend mindestens drei verschiedene Verbindungen der Formel (Ia), die sich in der Anzahl der Oxyalkylen-Wiederholungseinheiten, beschrieben durch die Laufzahl q , die von 2 bis 20 liegen kann, unterscheiden und
- mit einer mittlere Molmasse des Poly(oxyalkylen)-Segments $[\text{CHR}^2(\text{CH}_2)_p\text{O}]_q$ von mindestens 132 g/mol,

als auch Mischungen aus mindestens zwei Zusammensetzungen von Diestern der Formeln (I) und/oder (Ia), die Herstellung dieser Zusammensetzungen und Mischungen sowie deren Verwendung in Formmassen als Weichmacher und in weiteren beschriebenen Anwendungen.

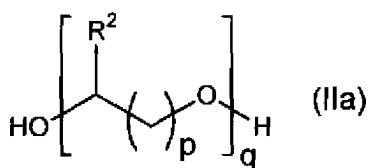
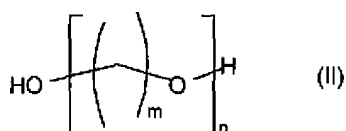
[0018] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Patentansprüchen wiedergegeben, welche ein Teil der Beschreibung und hier ausdrücklich mit einbezogen sind.

[0019] Dimethylterephthalat (DMT) wird industriell durch Oxidation von p-Xylol nach dem Witten-Prozeß hergestellt. Nach einem ersten Oxidationsschritt wird ein Produktstrom erhalten, der reich an Methyl-p-toluat (MpT) ist und vom Roh-DMT abgetrennt und der weiteren Oxidation zugeführt wird. Erfindungsgemäß kann dieser Stoffstrom, der auch als Rohesterkopfprodukt oder pT-Ester bezeichnet wird, isoliert und als Rohstoff, optional nach weiterer Aufreinigung, für die Herstellung von Polyalkylenglycol-di-p-toluaten verwendet werden, pT-Ester kann aus dem DMT-Prozeß in großen Mengen ausgeschleust werden (z. B. 25–35%), ohne den Produktionsprozeß selbst negativ zu beeinflussen.

[0020] In Abhängigkeit von den Oxidationsbedingungen enthält der pT-Ester variierende Mengen an Nebenprodukten. Typische Nebenprodukte sind Benzoesäuremethylester (BME), Terephthalaldehydmethylester (TAME) und DMT. Typischerweise enthält der pT-Ester mindestens 80, bevorzugt mindestens 85 und beson-

ders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% MpT (bezogen auf die Masse an Rohesterkopfprodukt). Die Gesamtsumme an Nebenprodukten beträgt in der Regel maximal 20, bevorzugt 15 und besonders bevorzugt 10 Gew.-% (bezogen auf die Masse an Rohester). Der Gehalt an BME beträgt maximal 15, bevorzugt maximal 10 und besonders bevorzugt maximal 7 Gew.-%, bezogen auf die Masse an Rohesterkopfprodukt. Durch weitere Reinigung des Rohesterkopfprodukts, wie z. B. Destillation, kann der Gehalt an MpT weiter erhöht und der Gehalt an Nebenprodukt weiter gesenkt werden. Der Gehalt an MpT kann z. B. auf mehr als 98% gesteigert werden. Sowohl Rohesterkopfprodukt als auch weiter aufgereinigtes Rohesterkopfprodukt können in einer Umesterungsreaktion mit Polyalkylenglycolen in Anwesenheit eines Umesterungskatalysator umgesetzt werden. Bevorzugt wird aufgereinigtes MpT eingesetzt.

[0021] Als Polyalkylenglycole können lineare oder verzweigte aliphatische Polyalkylenglycole der Formeln (II) oder (IIa) für die Umesterungsreaktion eingesetzt werden. Die Laufzahl m beschreibt die Länge der Alkylkette und beträgt 2 (Poly(ethylenglycol), PEG), 3 (Poly(trimethylenglycol)), 4 (Poly(tetramethylenglycol), PTMEG), 5 (Poly(pentamethylenglycol)) bzw. 6 (Poly(hexamethylen)glycol). Die Laufzahl p kann 1, 2, 3 oder 4 betragen. Die eingesetzten Polyalkylenglycole sind bevorzugt Gemische von mindestens drei unterschiedlichen Oligomeren, die sich durch ihre Laufzahlen n bzw. q unterscheiden, welche bevorzugt 2–20 betragen. Die mittlere Molmasse des Polyalkylenglycolgemischs wird durch einen Zahlenwert hinter Namen, Handelsnamen oder Abkürzung des Polyalkylenglycols angegeben, z. B. PEG1000 für ein Polyethylenglycol mit mittlerer Molmasse von 1000 g/mol. Bevorzugte Polyalkylenglycole weisen mittlere Molmassen von mindestens 150 g/mol auf. Bevorzugte Polyalkylenglycole sind Polyethylenglycol (PEG) und Polytetramethylenetherglycol (PTMEG).



[0022] Der Rest R^2 und die Laufzahlen m , n , p und q haben die in den Formeln (I) und (Ia) angegebene Bedeutung.

[0023] PEG wird durch Polymerisation von Ethylenoxid mittels alkalischer oder saurer Katalyse hergestellt unter Verwendung von Wasser, Monoethylenglycol oder Diethylenglycol als Startmolekül. Nach Erreichen der gewünschten Molekülmasse wird die Reaktion durch Säure- bzw. Basenzusatz abgebrochen. Bei mittleren Molmassen zwischen 200 und 400 g/mol liegen Polyethylenglycole als nichtflüchtige Flüssigkeiten vor. Das bei 17 bis 22°C schmelzende PEG 600 weist eine pastenartige Konsistenz auf. Oberhalb von 3000 g/mol sind Polyethylenglycole feste Substanzen. Abhängig von der jeweiligen Zusammensetzung werden Polyethylenglycole für unterschiedlichste Anwendungen eingesetzt, z. B. in pharmazeutischen, technischen oder medizinischen Anwendungen.

[0024] PTMEG kann durch saure Katalyse von Tetrahydrofuran hergestellt werden. Die Hauptanwendungen liegen in der Produktion von Polyurethanelastomeren, elastischen Fasern und Copolyesteretherelastomeren. Für die Verwendung in Elastomeren müssen Polytetramethylenetherglycole eine gewisse Mindestkettenlänge aufweisen. Bei der Herstellung werden daher die niedermolekularen PTMEG's abgetrennt und dem Herstellprozeß wieder zugeführt. US 6,355,846 beschreibt z. B. die Entfernung der niedermolekularen Fraktionen durch thermische Verfahren wie Strippen. Die Abtrennung der niedermolekularen PTMEG's durch Membranfiltration wird in US 5,434,315 beschrieben. Die niedermolekularen Stoffströme werden i. d. R. dem Polymerisationsprozeß wiederzugeführt. Es ist daher ökonomisch vorteilhaft, wenn diese niedermolekularen Stoffströme einer anderweitigen Verwendung zugeführt werden können.

[0025] Bevorzugt werden Polyethylenglycol (PEG, $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$) und Polytetramethylenetherglycol (PTMEG, $\text{HO}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_q\text{H}$) eingesetzt, die Molmassen liegen dabei bevorzugt zwischen 150 von 1000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 150 und von 500 g/mol und ganz besonders bevorzugt zwischen 150 und 300 g/mol. Besonders bevorzugte kommerzielle Polyalkylenglycole sind z. B. PEG200 oder Terathane®250.

[0026] Die für die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (I) und (Ia) notwendigen Ausgangssubstanzen sind grundsätzlich im Handel erhältlich, die Umsetzungsreaktionen dem Fachmann bekannt. Für die Erfindung geeignete Esterausgangsmischungen fallen z. B. bei der industriellen Herstellung von DMT an.

[0027] Bei der Umsetzung von MpT, Rohesterkopfprodukt oder weiter aufgereinigtem Rohesterkopfprodukt mit α,ω -Diole wie beispielsweise Ethylenglycol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder 1,12-Dodecandiol werden α,ω -Alkylen-p-toluate erhalten, die in fester Form vorliegen und deren Schmelzpunkte zum Teil oberhalb der Glasübergangstemperatur von PVC liegen, was die Verwendung in Weich-PVC-Zusammensetzungen ausschließt.

[0028] Die Umsetzung von MpT oder Rohesterkopfprodukt mit Polyalkylenglycolen der Formel (II) oder (IIa) hingegen liefert überraschenderweise Polyalkylenglycol-di-p-toluate der Formel (I) oder (Ia) in flüssiger oder niedrigschmelzender Form, die leicht mit den gängigen Verfahren der PVC-Verarbeitung zu Dry blends oder Plastiolsen verarbeitet werden können. Die erfindungsgemäßen Polyalkylenglycol-di-p-toluate der Formel (I) oder (Ia) ($R = R^1 = \text{Methyl}$) weisen eine niedrige Flüchtigkeit auf und sind durch die hohen Siedepunkte nicht als SVOC (semi volatile organic compounds) klassifiziert.

[0029] Rohesterkopfprodukt oder gereinigtes MpT kann mit den entsprechenden Polyalkylenglycolen in einer Umesterungsreaktion in Anwesenheit geeigneter Umesterungskatalysatoren umgesetzt werden. Das bei dieser Reaktion freiwerdende Methanol wird abdestilliert, wobei das Gleichgewicht der Reaktion auf die Produktseite verschoben wird.

[0030] Geeignete Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von 160°C bis 260°C, bevorzugt von 180°C bis 260°C. Die optimalen Temperaturen hängen von dem verwendeten Polyalkylenglycol, dem Verhältnis MpT/Polyalkylenglycol und dem verwendeten Katalysatortyp ab. In der Regel muß die Temperatur im Laufe der Reaktion erhöht werden, da die Siedetemperatur der Reaktionsmischung durch die Bildung des höhersiedenden Polyalkylenglycol-di-p-toluats ansteigt. Die Reaktion kann auch unter verringertem Druck (z. B. kleiner als 1000 mbar) bei hochsiedenden Polyalkylenglycolen oder unter Überdruck (z. B. größer als 1000 mbar) bei niedrig siedenden Polyalkylenglycolen durchgeführt werden.

[0031] Geeignete Katalysatoren für die Umesterungsreaktion sind alle Katalysatoren, die Umesterungsreaktionen katalysieren können wie z. B. Titanverbindungen, Cobaltverbindungen, Manganverbindungen, Zinkverbindungen oder Mischungen daraus. Bevorzugt sind Zinkacetat, Zinkstearat oder Tetrabutyltitanat. Die Katalysatorkonzentration hängt vom Katalysatortyp ab und liegt im Bereich von 0,001 bis 2 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,005 bis 1 Gew.-% bezogen auf die eingesetzte Menge an MpT. Für die Handhabung ist es vorteilhaft, den Katalysator in flüssiger Form zur Reaktionsmischung zuzugeben. Dies kann z. B. durch Lösen des Katalysators in dem Polyalkylenglycol oder in Methanol erfolgen. Zur Verbesserung der Löslichkeit der Katalysatoren in dem Reaktionsgemisch können optional auch Kronenether, Kryptanden, quartäre Ammoniumsalze, Liganden, Phasentransferkatalysatoren oder andere Substanzen wie Tenside, Emulgatoren und andere amphiphile Substanzen zugesetzt werden, die die Reaktivität der Katalysatoren, z. B. durch Komplexbildung, Lösungsvermittlung u. ä., erhöhen.

[0032] Die nach der Umesterungsreaktion erhaltenen Rohprodukte enthalten bei Verwendung stöchiometrischer Mengen von MpT (zwei Äquivalente) zum einen nicht umgesetztes MpT, zum anderen Monoester der Diole, die abgetrennt werden müssen. Es ist daher vorteilhaft, MpT im stöchiometrischen Überschuß einzusetzen, um eine komplette Umwandlung der Diole in die entsprechenden Ditoluate zu gewährleisten und den Gehalt an Monoester möglichst gering zu halten, bevorzugt kleiner als 1%, besonders bevorzugt kleiner als 0,5%, besonders bevorzugt kleiner als 0,1%.

[0033] Überschüssiges MpT kann mittels thermischer Verfahren unter vermindertem Druck, wie Abdestillieren oder Dünnschicht-, Kurzweg- oder Fallfilmverdampfer oder mittels Flash/Stripping mit Wasserdampf, entfernt werden.

[0034] Die erfindungsgemäßen Polyalkylenglycol-di-p-toluate können durch dem Fachmann bekannte, geeignete Reinigungsverfahren, wie Filtration, Wasserdampfdestillation (Flash-, Strippingverfahren), Behandlung mit Aktivkohle, Entfärbung mit Ozon oder anderen Entfärbemitteln, weiter aufgereinigt werden.

[0035] Zusammenfassend bedeutet dies, dass die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyalkylenglycol-di-p-toluate (I) und (Ia) gleichzeitig auch die Herstellung der übrigen Verbindungen (I) und (Ia), wie oben beschrieben, mit umfasst. Anstelle des Ausgangsprodukts MpT wird z. B. das Rohesterkopfprodukt als Startmaterial

verwendet, oder es können auch die entsprechenden Benzoessäure- und/oder Toluylsäure(mono)ester vorgelegt werden, um zu den gewünschten weiteren Verbindungen der Formeln (I) und (Ia) zu gelangen.

[0036] Die erhaltenen Endprodukte sind leicht bis mäßig gefärbte Flüssigkeiten oder niedrigschmelzende Substanzen mit Farbzahlen nach Hazen kleiner als 500 Pt-Co Einheiten. Die Farbzahlen können bevorzugt kleiner als 300 oder insbesondere kleiner als 150 oder 100 Pt-Co-Einheiten sein.

[0037] Für Bauprodukte, die im Inneren von Gebäuden verwendet werden sollen wie z. B. auch elastische Fußbodenbeläge, fordert eine EU-Bauprodukterichtlinie, dass kein Nutzer eines Gebäudes durch Emissionen aus Bauprodukten geschädigt werden darf. Aufgrund fehlender Konkretisierung dieser Anforderungen durch die EU sind nationale Interpretationen möglich. Für Deutschland beispielsweise gibt es ein Bewertungsschema des Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt) für die Prüfung und Zulassung von Bauprodukten, das vom Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten (AgBB) entwickelt wurde. In diesem Bewertungsschema werden Emissionen nach VOC (volatile organic compounds) und SVOC (semi volatile organic compounds) unterschieden. VOCs sind dabei Substanzen, die Retentionszeiten bei gaschromatographischer Analyse im Bereich von n-Alkanen mit 6 bis 16 Kohlenstoff aufweisen, SVOCs weisen Retentionszeiten oberhalb von n-Hexadecan bis einschließlich n-Docosan ($n\text{-C}_{22}\text{H}_{46}$) auf. Nur wenn die entsprechenden Grenzwerte eingehalten werden, erhält das Bauprodukt eine Zulassung. Emissionen, die oberhalb des SVOC-Rasters liegen werden nicht erfaßt. Es wird in Bauproduktfachkreisen erwartet, dass die Auslegung des AgBB für eine europäische Regelung übernommen wird. Es ist daher vorteilhaft, wenn Substanzen, die für die Verwendung in Bauprodukten für den Innenraum vorgesehen sind, höhere Retentionszeiten als die des n-Docosans aufweisen.

[0038] Die erfindungsgemäßen Polyalkylenglycol-di-p-toluate (I) oder (Ia) ($R = R^1 = \text{Methyl}$) weisen eine niedrige Flüchtigkeit auf und sind durch die hohen Siedepunkte nicht als SVOC nach AgBB klassifiziert.

[0039] Die erfindungsgemäßen Polyalkylenglycol-di-p-toluate weisen niedrige Lösetemperaturen für PVC auf, die unterhalb derer der Universalweichmacher DEHP, DINP und DOTP liegen. Die niedrigen Lösetemperaturen zeigen eine hohe Solvatationskraft und somit eine hohe Kompatibilität der Polyalkylenglycol-di-p-toluate mit PVC an.

[0040] Die erfindungsgemäßen Polyalkylenglycol-di-p-toluate sind gute Weichmacher für PVC und sind ähnlich effizient wie DEHP. Sie weisen eine höhere Effizienz als DINP, DINCH oder DOTP auf, was sich in niedrigeren Werten für Shore A Härte, Elastizitätsmodul und Biegemodul äußert.

[0041] Für die Anwendungen in Elektrokabeln und im Automobilinnenraumbereich werden besondere Anforderungen an die Permanenz der Weichmacher gestellt. Im Automobilinnenraumbereich führt die mangelnde Permanenz zu dem unerwünschten Phänomen des Foggings. Weichmacherverluste bei Kabeln führen zu einer Änderung der mechanischen Eigenschaften, die sich in einer Verringerung der Flexibilität und einer Zunahme der Bruchanfälligkeit äußert und letztendlich zum Verlust der Integrität des Kabels führen kann. Aus Sicherheitsgründen unterliegen Kabel zahlreichen Zulassungsprüfungen. PVC-Zusammensetzungen, die erfindungsgemäße Polyalkylenglycol-di-p-toluate enthalten, weisen nach Alterungsversuchen geringere Masseverluste sowie geringere Verschlechterungen der mechanischen Eigenschaften auf als Zusammensetzungen mit kommerziellen Vergleichsweichmachern.

[0042] Aufgrund der geringen Flüchtigkeit und der starken Wechselwirkung mit PVC, die sich in einer niedrigen Lösetemperatur zeigt, weisen die erfindungsgemäßen Polyalkylenglycol-di-p-toluate und diese enthaltende Zusammensetzungen/Mischungen (I) oder (Ia) in PVC-Compounds eine hohe Kompatibilität und Permanenz auf. Die erfindungsgemäßen Polyalkylenglycol-di-p-toluate sind sehr gut als Weichmacher für PVC geeignet, insbesondere für die Anwendung in Elektrokabeln und im Automobilinnenraumbereich.

[0043] Die erfindungsgemäßen Polyalkylenglycol-di-p-toluate und diese enthaltende Mischungen/Zusammensetzungen (I) oder (Ia) können als Weichmacher in Zusammensetzungen enthaltend mindestens ein Polymer, bevorzugt ausgewählt aus Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylidenchlorid, Polyvinylbromid (PVB), Homo- oder Copolymere auf Basis von Olefinen wie Ethen, Propen, Buten, Butadien, cyclischen Olefinen, Vinylacetatderivaten, Acrylatderivaten, Methacrylatderivaten, Stryolderivaten, Acrylonitrilderivaten, eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Homopolymere oder Copolymere des Vinylchlorids. Sie lassen sich darüber hinaus auch in Farben, Lacken, Klebstoffen, Klebstoffkomponenten und Dichtungsmassen einsetzen. Als PVC-Komponente kann dabei jede Type wie z. B. Suspensions-, Massen-, Mikrosuspensions- oder Emulsions-PVC oder Mischungen daraus verwendet werden.

[0044] Die erfindungsgemäßen Polyalkylenglycol-di-p-toluate können alleine oder gemeinsam mit anderen Weichmachern in Polymeren verwendet werden. Die Konzentration der Polyalkylenglycol-di-p-toluate in der Polymerzusammensetzung kann von 1 bis 90 Gew.-% betragen, bevorzugt von 15 bis 60 Gew.-%, basierend auf der Masse der Polymerzusammensetzung bzw. des Polymers.

[0045] Die Zusammensetzung kann einen oder mehrere Stabilisatoren wie Metallseifen, organische Phosphate, Epoxyverbindungen, Zinnstabilisatoren und/oder Mischungen davon enthalten.

[0046] Zusätzlich kann die Zusammensetzung weitere Additive wie z. B. Antistatika, Antifog-Additive, Biozide, Füllstoffe, UV-Stabilisatoren, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Pigmente, Treibmittel, Kicker und/oder Mischungen davon enthalten.

[0047] Die erfindungsgemäßen Polyalkylenglycol-di-p-toluate können als Weichmacher für die Herstellung von Kunststoffartikeln verwendet werden, beispielsweise PVC-Produkte, die bei niedrigen Temperaturen flexibel sind und für die Herstellung von selbstklebenden Folien, Folien für die Automobil-, Möbel-, Büromöbelindustrie, landwirtschaftliche Einsatzzwecke, Lebensmittelfolien, Dachmembranen, Auskleidungen von Wasserbehältern und Schwimmbecken, Schutzfolien, Regenbekleidung, Duschvorhängen, Schlauchbooten und Schwimmflügeln geeignet sind.

[0048] Die erfindungsgemäßen Polyalkylenglycol-di-p-toluate können als Weichmacher für die Herstellung von Kunststoffartikeln, beispielsweise PVC-Produkte, die bei hohen Temperaturen stabil sind, z. B. Kabel für Installationen, Computer oder Kabel im Automobilbereich, verwendet werden.

[0049] Die erfindungsgemäßen Polyalkylenglycol-di-p-toluate können als Weichmacher für die Herstellung von flexiblen Beschichtungen, wie z. B. Kunstleder, LKW-Planen und Zelte, Vinyltapeten, Transportbänder, Schutzbekleidung und Unterbodenschutz von Kraftfahrzeugen, verwendet werden.

[0050] Die erfindungsgemäßen Polyalkylenglycol-di-p-toluate können als Weichmacher für die Herstellung von flexiblen Fußböden, z. B. geschäumten PVC-Böden, kompakten PVC-Böden und die Rückseiten von Teppichen verwendet werden.

[0051] Die erfindungsgemäßen Polyalkylenglycol-di-p-toluate können als Weichmacher für die Herstellung von flexiblen Artikeln, wie z. B. Schläuchen, Dichtungen oder anderen geformten Artikeln wie Schuhe, Spielzeuge, Handschuhe und Gussformen, verwendet werden.

[0052] Die Artikel können durch verschiedene Methoden wie z. B. Kalandrieren, Extrusion, Beschichtung, Gießen, Tauchbeschichtung, Rotationsguss oder Spritzguss hergestellt werden.

[0053] Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Polyalkylenglycol-di-p-toluate als Nicht-Weichmacherkomponente in vielen Produkte eingesetzt werden, wie z. B. Farben, Beschichtungen, Lacken, Klebern, Klebeartikeln, Dichtungen, Kitten, Surfactants, Detergentien, Emulgatoren und Schmierstoffen. Alle in den vorangehenden Abschnitten genannten Verwendungen für die erfindungsgemäßen Polyalkylen-di-p-toluate gelten auch für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bzw. Mischungen der Formeln (I) und/oder (Ia), welche diese Toluate zu mehr als 80 Gew.-% enthalten, und sind auch Gegenstand dieser Erfindung.

[0054] Die folgenden Beispiele dienen zur Veranschaulichung der Erfindung ohne die Anwendungsbreite einzuschränken, die sich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt.

[0055] Die in den einzelnen Beispielen genannten Merkmale sind grundsätzlich erfindungsgemäß und nicht auf die Kombination mit den in den Beispielen genannten weiteren Merkmalen (Parametern) beschränkt.

Meßmethoden

1. Farbmessungen: Die Farbe der Rohprodukte und Endprodukte wird entsprechend ISO 6271-1 bestimmt. Die Norm beschreibt eine visuelle Methode zur Bestimmung der Farbe von klaren Flüssigkeiten in Pt-Co-Einheiten.

2. Analyse der Produktzusammensetzung: Die Identifizierung und Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung der in den Roh- und Endprodukten enthaltenen Komponenten erfolgt mittels GCMS bzw. GC (Thermo Electron Corporation, Modelle Finnigan Focus GC-DSQ bzw. Focus GC).

Beispiele

[0056] Alle Angaben, z. B. als %, Gew.-%, etc., sind in Gew.-%.

Beispiel 1

Aufreinigung von Rohester

[0057] Aufgereinigtes MpT wird aus Rohesterkopfprodukt von einem Hersteller von DMT nach dem Witten-Verfahren durch einstufige Destillation im Labormaßstab bei Atmosphärendruck und etwa 200 bis 217°C erhalten, das etwa 86 Gew.-% MpT und etwa 14-Gew.-% BME enthält und keine Färbung aufweist (20 Pt-Co-Einheiten gegenüber 150 Pt-Co-Einheiten für Rohesterkopfprodukt). Dieses Material wird erhalten durch Sammeln von zwei separaten Fraktionen während der Destillation. Alle anderen Verunreinigungen sind im Destillationsrückstand verblieben.

[0058] Reines MpT (99%) aus einer kommerziellen Quelle wird ebenfalls verwendet (CAS 99-75-2, Alfa Aesar).

Beispiele für α,ω -Alkylenglycol-di-p-toluate

Beispiel 1

Synthese von 1,2-Ethylenglycol-di-p-toluat (p-Methylbenzoesäure-2-(p-methylbenzoyl)oxyethylester

[0059] Aufgereinigtes MpT aus dem Beispiel 1 (50 g, 0,33 mol), 1,2-Ethylenglycol (10,3 g, 0,17 mol) und Zinkacetat-Dihydrat (26 mg, 0,12 mmol) werden im 100 ml Kolben mit Kolonne und Destillationsbrücke unter Stickstoff langsam bis zum beginnenden Sieden aufgeheizt. Das bei der Umsetzung freiwerdende Methanol wird kontinuierlich abdestilliert und die Temperatur im weiteren Verlauf weiter auf 260°C erhöht, bis die äquivalente Menge an Methanol abdestilliert ist (nach etwa 3 Stunden). Nach dem Abkühlen wird ein gelber Feststoff erhalten, der 60,6% 1,2-Ethylenglycol-di-p-toluat, 18,9% 1,2-Ethylenglycol-monobenzoat-mono-p-toluat, 1,3% 1,2-Ethylenglycol-dibenzoat, 5,5% 1,2-Ethylenglycol-mono-p-toluat, 0,6% 1,2-Ethylenglycol-monobenzoat und 9,6% MpT enthält. Nach Umkristallisieren aus Methanol wird ein weißer Feststoff erhalten, der 84,8% 1,2-Ethylenglycol-di-p-toluat, 14,7% 1,2-Ethylenglycol-monobenzoat-mono-p-toluat, 0,25% 1,2-Ethylenglycol-dibenzoat und 0,15% MpT enthält.

Beispiel 2

Synthese von 1,2-Ethylenglycol-di-p-toluat (p-Methylbenzoesäure-2-(p-methylbenzoyl)oxyethylester

[0060] Reines MpT aus dem Beispiel 1 (50 g, 0,33 mol, Alfa Aesar), 1,2-Ethylenglycol (6,8 g, 0,11 mol) und Tetrabutyltitanat (58 mg, 0,17 mmol) werden im 100 ml Kolben mit Kolonne und Destillationsbrücke unter Stickstoff langsam bis zum beginnenden Sieden aufgeheizt. Das bei der Umsetzung freiwerdende Methanol wird kontinuierlich abdestilliert und die Temperatur im weiteren Verlauf weiter auf 260°C erhöht, bis die äquivalente Menge an Methanol abdestilliert ist (nach etwa 6 Stunden). Nach dem Abkühlen wird eine dunkelbraune Flüssigkeit erhalten, die 54% MpT, 35,8% 1,2-Ethylenglycol-di-p-toluat und 9,4% Diethylenglycol-di-p-toluat enthält. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum werden leichter flüchtige Komponenten wie überschüssiges MpT und Nebenprodukte abgetrennt (1–1,5 mbar; 50–180°C). Das Endprodukt wird bei 1,1 mbar und einer Kolonnenkopftemperatur von 180–230°C destilliert. Nach Abkühlen wird ein weißer Feststoff erhalten, der 86,5% 1,2-Ethylenglycol-di-p-toluat, 8,0% Diethylenglycol-di-p-toluat und 2,9% MpT enthält.

Beispiel 3

Synthese von 1,3-Propylenglycol-di-p-toluat (p-Methylbenzoesäure-3-(p-methylbenzoyl)oxypropylester

[0061] Aufgereinigtes MpT aus dem Beispiel 1 (70 g, 0,47 mol), 1,3-Propandiol (17,7 g, 0,23 mol) und Zinkacetat-Dihydrat (36 mg, 0,17 mmol) werden im 250 ml Kolben mit Kolonne und Destillationsbrücke unter Stickstoff langsam bis zum beginnenden Sieden aufgeheizt. Das bei der Umsetzung freiwerdende Methanol wird kontinuierlich abdestilliert und die Temperatur im weiteren Verlauf weiter auf 260°C erhöht, bis die äquivalente Menge an Methanol abdestilliert ist (nach etwa 4 Stunden). Nach dem Abkühlen wird eine klare hellgelbe, ölige Flüssigkeit erhalten, die 67,8% 1,3-Propylenglycol-di-p-toluat, 11,5% 1,3-Propylenglycol-monobenzoat-p-mo-

notoluat, 0,5% 1,3-Propylenglycol-dibenzoat, 8,7% 1,3-Propylenglycol-mono-p-toluat und 10,1% MpT enthält. Nach Umkristallisieren aus Methanol wird ein weißer Feststoff erhalten, der 81,8% 1,3-Propylenglycol-di-p-toluat, 10,9% 1,3-Propylenglycol-monobenzoat-mono-p-toluat, 2,9% 1,3-Propylenglycol-mono-p-toluat und 4,4% MpT enthält.

Beispiel 4

Synthese von 1,3-Propylenglycol-di-p-toluat (p-Methylbenzoesäure-3-(p-methylbenzoyl)oxypropylester

[0062] Reines MpT aus dem Beispiel 1 (50 g, 0,33 mol, Alfa Aesar), 1,3-Propandiol (8,4 g, 0,11 mol) und Tetraäthyltitanat (58 mg, 0,17 mmol) werden im 100 ml Kolben mit Kolonne und Destillationsbrücke unter Stickstoff langsam bis zum beginnenden Sieden aufgeheizt. Das bei der Umsetzung freiwerdende Methanol wird kontinuierlich abdestilliert und die Temperatur im weiteren Verlauf weiter auf 260°C erhöht, bis die äquivalente Menge an Methanol abdestilliert ist (nach etwa 6 Stunden). Nach dem Abkühlen wird eine braune Flüssigkeit erhalten, die 20,6% 1,3-Propylenglycol-di-p-toluat, 12% Di(propylen-1,3-glycol)-di-p-toluat, 3,2% Tri(propylen-1,3-glycol)-di-p-toluat und 63,7% MpT enthält. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum werden leichter flüchtige Komponenten wie überschüssiges MpT und Nebenprodukte abgetrennt (0,5–0,7 mbar; 50–200°C). Das Endprodukt wird bei ~0,5 mbar und einer Kolonnenkopftemperatur von 200–230°C destilliert. Nach dem Abkühlen wird ein weißer Feststoff erhalten, der aus 1,3-Propylenglycol-di-p-toluat (> 99%) besteht.

Beispiel 5

Synthese von 1,4-Butylenglycol-di-p-toluat (p-Methylbenzoesäure-4-(p-methylbenzoyl)oxybutylester

[0063] Reines MpT aus dem Beispiel 1 (50 g, 0,33 mol, Alfa Aesar), 1,4-Butandiol (9,9 g, 0,11 mol) und Zinkacetat-Dihydrat (38 mg, 0,17 mmol) werden im 100 ml Kolben mit Kolonne und Destillationsbrücke unter Stickstoff langsam bis zum beginnenden Sieden aufgeheizt. Das bei der Umsetzung freiwerdende Methanol wird kontinuierlich abdestilliert und die Temperatur im weiteren Verlauf weiter auf 225°C erhöht, bis die äquivalente Menge an Methanol abdestilliert ist (nach etwa 2 Stunden). Nach dem Abkühlen wird eine braune Flüssigkeit erhalten, die 11,7% 1,4-Butylenglycol-di-p-toluat und 88,2% MpT enthält. Durch fraktionierte Destillation im Vakuum werden leichter flüchtige Komponenten wie überschüssiges MpT und Nebenprodukte abgetrennt (1–1,5 mbar; 50–180°C). Das Endprodukt wird bei 1,1 mbar und einer Kolonnenkopftemperatur von 180–230°C destilliert. Nach dem Abkühlen wird ein leicht gelblicher Feststoff erhalten, der aus 1,4-Butylenglycol-di-p-toluat (> 99%) besteht.

Beispiel 6

Synthese von 1,6-Hexylenglycol-di-p-toluat (p-Methylbenzoesäure-6-(p-methylbenzoyl)oxyhexylester

[0064] Reines MpT aus dem Beispiel 1 (50 g, 0,33 mol, Alfa Aesar), 1,6-Hexandiol (13 g, 0,11 mol) und Zinkacetat-Dihydrat (38 mg, 0,17 mmol) werden im 100 ml Kolben mit Kolonne und Destillationsbrücke unter Stickstoff langsam bis zum beginnenden Sieden aufgeheizt. Das bei der Umsetzung freiwerdende Methanol wird kontinuierlich abdestilliert und die Temperatur im weiteren Verlauf weiter auf 225°C erhöht, bis die äquivalente Menge an Methanol abdestilliert ist (nach etwa 2,5 Stunden). Nach dem Abkühlen wird ein schwach hellgelb gefärbter Feststoff erhalten, der 30% 1,6-Hexylenglycol-di-p-toluat und 70% MpT enthält. Nach Umkristallisieren mit heißem Methanol und abkühlen wird ein weißer, kristalliner Niederschlag erhalten, der abfiltriert, mit kaltem Methanol nachgewaschen und getrocknet wird. Der weiße Feststoff besteht aus 1,6-Hexylenglycol-di-p-toluat (> 99%).

Beispiel 7

Synthese von 1,12-Dodecylenglycol-di-p-toluat (p-Methylbenzoesäure-12-(p-methylbenzoyl)oxydodecylester

[0065] Aufgereinigtes MpT aus dem Beispiel 1 (52 g, 0,35 mol), 1,12-Dodecandiol (33,6 g, 0,17 mol) und Zinkacetat-Dihydrat (27 mg, 0,12 mmol) werden im 250 ml Kolben mit Kolonne und Destillationsbrücke unter Stickstoff langsam bis zum beginnenden Sieden aufgeheizt. Das bei der Umsetzung freiwerdende Methanol wird kontinuierlich abdestilliert und die Temperatur im weiteren Verlauf weiter auf 260°C erhöht, bis die äquivalente Menge an Methanol abdestilliert ist (nach etwa 4 Stunden). Nach dem Abkühlen wird ein gelblicher Feststoff erhalten, der 72,4% 1,12-Dodecylenglycol-di-p-toluat, 11,9% 1,12-Dodecylenglycol-monobenzoat-mono-p-toluat, 0,4% 1,12-Dodecylenglycol-dibenzoat, 7,2% 1,12-Dodecylenglycol-mono-p-toluat, 0,5% 1,12-

Dodecylenglycol-monobenzoat und 6,7% MpT enthält. Nach Umkristallisieren aus iso-Propanol wird ein weißer Feststoff erhalten, der 93,2% 1,12-Dodecylenglycol-di-p-toluat und 6,8% 1,12-Dodecylenglycol-monobenzoat-mono-p-toluat enthält.

Beispiele für erfindungsgemäße Polyalkylenglycol-di-p-toluate

Beispiel 8

Synthese von Poly(tetramethylenetherglycol)-di-p-toluat (4-Methylbenzoesäure- ω -(p-methylbenzoyl)poly(oxybutyl)ester

[0066] Aufgereinigtes MpT aus dem Beispiel 1 (570 g, 3,8 mol), Polytetramethylenetherglycol (PTMEG) der Firma INVISTA (Terathane®250) (302 g, 1,3 mol) und Zinkacetat-Dihydrat (283 mg, 1,3 mmol) werden im 2000 ml Kolben mit Kolonne und Destillationsbrücke unter Stickstoff langsam bis zum beginnenden Sieden aufgeheizt. Das bei der Umsetzung freiwerdende Methanol wird kontinuierlich abdestilliert und die Temperatur im weiteren Verlauf weiter auf 260°C erhöht, bis die äquivalente Menge an Methanol abdestilliert ist (nach etwa 4 Stunden). Nach dem Abkühlen wird eine gelblich gefärbte Flüssigkeit erhalten, die aus einem Gemisch aus polydispersen 4-Methylbenzoesäure- ω -(p-methylbenzoyl)poly(oxybutyl)estern, polydispersen 4-Methylbenzoesäure- ω -methylbenzoylpoly(oxybutyl)estern und polydispersen Benzoessäure- ω -methylbenzoylpoly(oxybutyl)estern und überschüssigem MpT besteht. Das eingesetzte Polytetramethylenetherglycol ist laut GC-MS-Analyse komplett ungesetzt. Das überschüssige MpT wird im Vakuum (0,11–1 mbar) bei einer Kolonnenkopftemperatur von 50 bis 70°C entfernt. Nach Abkühlen wird eine klare, leicht gelbliche Flüssigkeit erhalten, die polydisperse 4-Methylbenzoesäure- ω -(p-methylbenzoyl)poly(oxybutyl)ester, polydisperse 4-Methylbenzoesäure- ω -methylbenzoylpoly(oxybutyl)ester und polydisperse Benzoessäure- ω -methylbenzoylpoly(oxybutyl)ester enthält.

Beispiel 9

Synthese von Poly(ethylenglycol)-di-p-toluat (4-Methylbenzoesäure- ω -(p-methylbenzoyl)poly(oxyethyl)ester

[0067] Reines MpT aus dem Beispiel 1 (30 g, 0,2 mol, Alfa Aesar), Polyethylenglycol (13,2 g, 0,07 mol, PEG 200, Acros Organics) und Zinkacetat-Dihydrat (22 mg, 0,1 mmol) werden im 100 ml Kolben mit Kolonne und Destillationsbrücke unter Stickstoff langsam bis zum beginnenden Sieden aufgeheizt. Das bei der Umsetzung freiwerdende Methanol wird kontinuierlich abdestilliert und die Temperatur im weiteren Verlauf weiter auf 260°C erhöht, bis die äquivalente Menge an Methanol abdestilliert ist (nach etwa 2 Stunden). Nach dem Abkühlen wird eine Flüssigkeit erhalten, die aus einem Gemisch aus polydispersen 4-Methylbenzoesäure- ω -(p-methylbenzoyl)poly(oxyethyl)estern, polydispersen 4-Methylbenzoesäure-poly(4-oxyethyl)estern und überschüssigem MpT besteht. Das eingesetzte Polyethylenglycol wird laut GC-MS-Analyse komplett umgesetzt. Nach Entfernen von überschüssigem MpT im Vakuum (0,3–0,5 mbar) bei einer Kolonnenkopftemperatur von 35–62°C wird eine Flüssigkeit erhalten, die noch etwa 6% MpT enthält.

Beispiel 10

Synthese von Poly(ethylenglycol)-di-p-toluat (4-Methylbenzoesäure- ω -(p-methylbenzoyl)poly(oxyethyl)ester

[0068] Reines MpT aus dem Beispiel 1 (30 g, 0,2 mol, Alfa Aesar), Polyethylenglycol (13,2 g, 0,07 mol, PEG 200, Acros Organics) und Manganacetat-Tetrahydrat (25 mg, 0,1 mmol) werden im 100 ml Kolben mit Kolonne und Destillationsbrücke unter Stickstoff langsam bis zum beginnenden Sieden aufgeheizt. Das bei der Umsetzung freiwerdende Methanol wird kontinuierlich abdestilliert und die Temperatur im weiteren Verlauf weiter auf 260°C erhöht, bis die äquivalente Menge an Methanol abdestilliert ist (nach etwa 2 Stunden). Nach dem Abkühlen wird eine Flüssigkeit erhalten, die aus einem Gemisch aus polydispersen 4-Methylbenzoesäure- ω -(p-methylbenzoyl)poly(oxyethyl)estern, polydispersen 4-Methylbenzoesäure-poly(4-oxyethyl)estern und überschüssigem MpT besteht. Das eingesetzte Polyethylenglycol wird laut GC-MS-Analyse komplett ungesetzt. Nach Entfernen von überschüssigem MpT im Vakuum (0,2–0,4 mbar) bei einer Kolonnenkopftemperatur von 40–70°C wird eine Flüssigkeit erhalten, die noch etwa 6% MpT enthält.

Beispiel 11

Synthese von Polyethylenglycol-di-p-toluat (4-Methylbenzoesäure- ω -(p-methylbenzoyl)poly(oxyethyl)ester

[0069] Reines MpT aus dem Beispiel 1 (30 g, 0,2 mol, Alfa Aesar), Polyethylenglycol (13,2 g, 0,07 mol, PEG 200, Acros Organics) und Tetraethyltitanat (35 mg, 0,1 mmol) werden im 100 ml Kolben mit Kolonne und Destillationsbrücke unter Stickstoff langsam bis zum beginnenden Sieden aufgeheizt. Das bei der Umsetzung freiwerdende Methanol wird kontinuierlich abdestilliert und die Temperatur im weiteren Verlauf weiter auf 260°C erhöht, bis die äquivalente Menge an Methanol abdestilliert ist (nach etwa 2 Stunden). Nach dem Abkühlen wird eine Flüssigkeit erhalten, die aus einem Gemisch von polydispersen 4-Methylbenzoesäure- ω -(p-methylbenzoyl)poly(oxyethyl)estern polydispersen 4-Methylbenzoesäure-poly(4-oxyethyl)estern und überschüssigem MpT besteht. Das eingesetzte Polyethylenglycol wird laut GC-MS-Analyse komplett ungesetzt. Nach Entfernen von überschüssigem MpT im Vakuum (0,2–0,3 mbar) bei einer Kolonnenkopftemperatur von 35–60°C wird eine Flüssigkeit erhalten, die noch etwa 1,5% MpT enthält.

Beispiel 12

Synthese von Polyethylenglycol-di-p-toluat (4-Methylbenzoesäure- ω -(p-methylbenzoyl)poly(oxyethyl)ester

[0070] Reines MpT aus dem Beispiel 1 (30 g, 0,2 mol, Alfa Aesar), Polyethylenglycol (13,2 g, 0,07 mol, PEG 200, Acros Organics) und Zinkstearat (65 mg, 0,1 mmol) werden im 100 ml Kolben mit Kolonne und Destillationsbrücke unter Stickstoff langsam bis zum beginnenden Sieden aufgeheizt. Das bei der Umsetzung freiwerdende Methanol wird kontinuierlich abdestilliert und die Temperatur im weiteren Verlauf weiter auf 260°C erhöht, bis die äquivalente Menge an Methanol abdestilliert ist (nach etwa 2 Stunden). Nach dem Abkühlen wird eine Flüssigkeit erhalten, die aus einem Gemisch aus polydispersen 4-Methylbenzoesäure- ω -(p-methylbenzoyl)poly(oxyethyl)estern, polydispersen 4-Methylbenzoesäure-poly(4-oxyethyl)estern und überschüssigem MpT besteht. Das eingesetzte Polyethylenglycol wird laut GC-MS-Analyse komplett ungesetzt. Nach Entfernen von überschüssigem MpT im Vakuum (0,2–0,3 mbar) bei einer Kolonnenkopftemperatur von 35–60°C wird eine Flüssigkeit erhalten, die noch etwa 10,5% MpT enthält.

Beispiel 13

Synthese von Poly(tetramethylenglycol-di-p-toluat (4-Methylbenzoesäure- ω -(p-methylbenzoyl)poly(oxybutyl)ester

[0071] Reines MpT aus dem Beispiel 1 (30 g, 0,2 mol, Alfa Aesar), Polytetramethylenetherglycol (PTMEG) der Firma INVISTA (Terathane®250) (15,9 g, 0,07 mol) und Zinkacetat-Dihydrat (22 mg, 0,1 mmol) werden im 100 ml Kolben mit Kolonne und Destillationsbrücke unter Stickstoff langsam bis zum beginnenden Sieden aufgeheizt. Das bei der Umsetzung freiwerdende Methanol wird kontinuierlich abdestilliert und die Temperatur im weiteren Verlauf weiter auf 260°C erhöht, bis die äquivalente Menge an Methanol abdestilliert ist (nach etwa 3 Stunden). Nach dem Abkühlen wird eine klare, gelbliche Flüssigkeit erhalten, die aus einem Gemisch aus polydispersen 4-Methylbenzoesäure- ω -(p-methylbenzoyl)poly(oxybutyl)estern, polydispersen 4-Methylbenzoesäure-poly(4-oxybutyl)estern und überschüssigem MpT besteht. Das eingesetzte Polytetramethylenetherglycol wird laut GC-MS-Analyse komplett ungesetzt.

Beispiel 14

Schmelzpunkte von α,ω -Alkylenglycol-di-p-toluaten und Polyalkylenglycol-di-p-toluaten

[0072] Die Schmelzpunkte werden mittels DSC (TA Modell DSC Q1000) bestimmt. Dazu werden die Proben in hermetischen Tiegeln auf –50°C abgekühlt und mit 10 K/min auf 450°C aufgeheizt. Als Schmelzpunkte sind in Tab. 1 die Peakmaxima des Phasenübergangs angegeben.

Tabelle 1: Schmelzpunkte von α,ω -Alkylenglycol-di-p-toluaten und Polyalkylenglycol-di-p-toluaten

	Schmelzpunkt [°C]		
Beispiel 1	112		
Beispiel 2	117		

Beispiel 3	84		
Beispiel 4	81,5		
Beispiel 5	107,6		
Beispiel 6	XX		
Beispiel 7	50		
Beispiel 8	< -45		

[0073] Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemäßen Polyalkylenglycol-di-p-toluatate im Gegensatz zu den α,ω -Alkylenglycol-di-p-toluataten deutlich niedrigere Schmelzpunkte aufweisen und bei Raumtemperatur flüssig sind, was für die Verwendung als Weichmacher vorteilhaft ist.

Beispiel 15

Bestimmung der Lösetemperatur von Polyvinylchlorid (PVC) in Weichmachern

[0074] Zur Bestimmung der Geliereigenschaften eines potenziellen Weichmachers wird die kritische Lösetemperatur von PVC in Anlehnung an DIN 53 408 bestimmt. Dazu werden 2,5–5 g PVC (Vinnolit E70 TT) in der 19fachen Menge des Weichmachers bei Raumtemperatur suspendiert und die Temperatur langsam (1 K/min) erhöht. Als kritische Lösetemperatur ist die Temperatur definiert, bei der die Suspension klar wird. Zum Vergleich werden die Lösetemperaturen bekannter Weichmacher bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Lösetemperatur für PVC in Anlehnung an DIN 53408

Weichmacher	Lösetemperatur [°C]
DEHP (Di(2-ethylhexyl)phthalat, CAS: 117-81-7)	138
DINP (Diisononylphthalat, CAS: 68515-48-0)	138
BBP (Butylbenzylphthalat, CAS: 85-68-7)	119
DPGB (Dipropylenglycoldibenzoat 80%; CAS: 27138-31-4)	129
Beispiel 8	116

[0075] Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemäßen Polyalkylenglycol-di-p-toluatate niedrigere Lösetemperaturen als die bekannten Universalweichmacher aufweisen.

Beispiel 16

Flüchtigkeit von Weichmachern bei 105°C

[0076] Die Flüchtigkeit von Weichmachern wird entsprechend ASTM D 2288-97 (reapproved 2001) bei 105°C bestimmt. Hierzu werden die reinen Weichmacher bei 105°C in einem belüfteten Ofen ausgelagert und die Massenverluste nach 2, 4 und 24 h bestimmt. Die Massenverluste der erfindungsgemäßen Polyalkylenglycol-di-p-toluatate sind im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Weichmachern in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3: Massenverluste von Weichmachern nach ASTM D2288-97 bei 105°C

Weichmacher	Massenverluste in [%] nach		
	2 h	4 h	24 h
Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP, CAS: 117-81-7)	0,2	0,8	5,4
DINCH (Diisononylcyclohexan-1,2-dicarboxylat, CAS: 166412-78-8)	0,1	0,4	2,2
Beispiel 8	0,2	-0,2	-0,4

[0077] Nach 24 h Auslagerung bei 105°C weisen die Weichmacher DINCH und DEHP Massenverluste von 2,2% bzw. 5,4% auf. Im Gegensatz dazu sind beim erfindungsgemäßen Beispiel 8 die Massenänderungen im Bereich der Meßgenauigkeit und somit keine detektierbaren Massenverluste festzustellen.

Beispiel 17

Mechanische Eigenschaften von spritzgegossenen PVC-Weichmacher-Zusammensetzungen

[0078] PVC Dry blends mit den in Tabelle 4 angegebenen Zusammensetzungen werden mit einem industriellen Herschel Hochgeschwindigkeitsmischer hergestellt. PVC, Stearinsäure, Stabilisator, und Calciumstearat werden bei einer Geschwindigkeit von 30 Umdrehungen pro Minute geschert, bis eine Temperatur von 82,2°C erreicht ist. Die Geschwindigkeit wird dann auf 18 Umdrehungen pro Minute reduziert und der Weichmacher zusammen mit dem epoxidierten Leinsamenöl zugegeben. Die Mischung wird weiter geschert, bis eine Temperatur von 107,7°C erreicht wird. Nach Abkühlen mit dem wassergekühlten Außenmantel auf 71,8°C wird die Mischung entnommen und weiter auf Raumtemperatur abgekühlt. Die PVC Dry blends werden vor der weiteren Nutzung für 48 Stunden konditioniert.

[0079] Die kommerziell erhältlichen Weichmacher DEHP (Di-2-ethylhexylphthalat, CAS: 117-81-7), DINP (Diisononylphthalat, CAS: 68515-48-0), DINCH (Diisononylcyclohexan-1,2-dicarboxylat, CAS: 166412-78-8) und DOTP (Diocetylterephthalat, CAS: 6422-86-2) werden als Referenzweichmacher verwendet.

Tabelle 4: Dry blend Zusammensetzungen (alle Angaben in phr (= parts per 100 parts PVC))

	D1	D2	D3	D4	D5
PVC (Shintech SE 13300F)	100	100	100	100	100
Stabilizer (Akcros LT2001M)	8	8	8	8	8
Linseed oil (Chemtura Drapex 10.4 ELO)	8	8	8	8	8
Calcium stearate (Fisher)	1	1	1	1	1
Stearic acid 95% (Aldrich)	5	5	5	5	5
DEHP	50				
DINP		50			
DINCH			50		
DOTP				50	
Beispiel 8					50

[0080] ASTM Prüfkörper für Zug- (ASTM D 638 Type 1, Gesamtlänge 165 mm, Breite der schmalen Sektion 13 mm, Dicke 3,2 mm, Länge der schmalen Sektion 57 mm, Gesamtbreite 19 mm, Länge der Meßstelle 50 mm, Abstand zwischen den Halterungen 115 mm, Ausrundungsradius 76 mm) und Biegeversuche (ASTM D790, Länge 130 mm, Breite 13 mm, Dicke 3,2 mm) werden durch Spritzguß mit der vollelektrischen Spritzgußmaschine Roboshot s2000i-B-55 hergestellt. Die Spritzgußparameter sind in Tabelle 5 angegeben. Die Prüfkörper werden vor der weiteren Nutzung für 48 Stunden bei 22,8°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit konditioniert.

Tabelle 5: Spritzgußparameter

Parameter	Wert
Schußgröße	5,588 cm
Injektionsgeschwindigkeit	11,43 cm/s
Transfer by position	0,6
Verdichtungsdruck	414 bar
Verdichtungszeit	5 s
Extruder rpm	200
Gegendruck	10 bar

Entspannungsgeschwindigkeit	2,54 cm/s
Kühlzeit	10 s
Werkzeugtemperatur	40,6°C

[0081] Die Zugprüfungen werden nach ASTM D638-03 auf einer Instron Zugprüfmaschine (Model 4400 R) bei einer Dehnungsrate von 50,8 mm/min und einer Last von 90,7 kg (200 lbs) durchgeführt. Von jeder Zusammensetzung werden fünf Zugprüfkörper (ASTM D 638 Type 1) geprüft und die Ergebnisse zur Minimierung von Variationen gemittelt. Die Ergebnisse der Zugprüfung sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

[0082] Shore A Härte-Messungen werden entsprechend ASTM D2240-05 durchgeführt. Die Messungen werden an Biegeversuchprobekörpern (ASTM D 790) durchgeführt. Von jeder Zusammensetzung wird an fünf Proben an jeweils fünf unterschiedlichen Positionen die Härte bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse werden zur Minimierung von Variationen gemittelt. Die Shore A Härte-Werte sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Mechanische Eigenschaften von spritzgegossenen Prüfkörpern

	D1	D2	D3	D4	D5
Young's Elastizitätsmodul [MPa]	4,6	8,3	8,9	6,5	4,7
Bruchdehnung (Standard) [%]	642	627	561	521	644
Bruchspannung [MPa]	12,8	11,32	11,09	11,14	14,3
Maximale Last [N]	518	493	560	520	575
Ausdehnung bei Bruch [mm]	322	313	280	261	322
Shore A hardness	80	84	85	83	79

[0083] Zur Bestimmung des Biegemoduls werden Biegeversuche mit einem Tinius Olsen Steifigkeitsprüfgerät nach ASTM D747-02 durchgeführt. Eine Last von 151,5 g (0,5 lb) wird benutzt. Die Werte für die apparenten Biegemodule sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 6: Apparente Biegemodule bei verschiedenen Auslenkungswinkeln

Material	Apparente Biegemodule bei verschiedenen Auslenkungswinkeln [MPa]				
	3°	6°	9°	12°	15°
D1	13.500	9.980	10.067	9.441	8.414
D2	30.239	25.625	23.549	22.253	20.712
D3	36.719	31.019	28.942	26.434	24.487
D4	21.599	18.342	16.359	15.240	14.563
Bsp. 8 D5	13.500	11.599	10.426	9.710	9.169

[0084] Die erfindungsgemäßen Polyalkylenglycol-di-p-toluat weisen in PVC-Zusammensetzungen vorteilhafte mechanische Eigenschaften auf. So ist die Weichmacher-Effizienz für das erfindungsgemäße Beispiel 8 höher als die von DINP, DINCH und DOTP, was sich in niedrigeren Werten für das Elastizitätsmodul, die Shore A-Härte und die Biegemodule im Einpunktbiegeversuch zeigt. Beispiel 8 ist bezüglich Elastizitätsmodul und Shore A-Härte vergleichbar mit DEHP, hat aber eine erheblich niedrigere Flüchtigkeit und weist darüber hinaus noch eine höhere Bruchbeständigkeit auf, die durch die höheren Werte für Bruchspannung und Maximallast angezeigt wird.

[0085] Aus den dry blends D1 bis D5 hergestellte Zugprüfkörper werden in einem belüftetem Ofen für 48 h bei 80°C ausgelagert. Die gealterten Proben werden Zugprüfungen wie zuvor beschrieben unterworfen und die mechanischen Eigenschaften bestimmt. Zusätzlich wird der Masseverlust nach Alterung bestimmt.

[0086] In Tabelle 7 sind die Daten zusammengefasst.

Tabelle 7: Mechanische Eigenschaften und Masseverlust nach Alterung

	Beispiele				
	D1	D2	D3	D4	D5
Young's Elastizitätsmodul ohne Alterung [MPa]	4,6	8,3	8,9	6,5	4,7
Young's Elastizitätsmodul [MPa] nach 48 h	4,1	22,6	10,6	6,41	4,3
Änderung Elastizitätsmodul [%]	-11%	+170%	+19%	-1%	-9%
Masseverlust	2,1	3,2	2,0	1,9	1,4

[0087] Es zeigt sich, dass die hohe Effizienz der erfindungsgemäßen Polyalkylenglycol-di-p-toluat auch bei Alterung erhalten bleibt, da keine Zunahme des Elastizitätsmoduls beobachtet wird. Die nach der Alterung bestimmten Masseverluste der Prüfkörper sind am kleinsten bei der Zusammensetzung D5, die als Weichmacher das erfindungsgemäße Beispiel 8 enthält

Beispiel 18

Extraktionsbeständigkeit von PVC-Weichmacher-Zusammensetzungen

[0088] Die Extraktionsbeständigkeit von PVC-Weichmacher-Zusammensetzungen wird entsprechend ASTM D 1239-07 durchgeführt. Anstelle von Folienproben werden Biegeversuchsprobekörper (ASTM D 790) verwendet. Die Proben werden 24 h bei 29,4°C bzw. 40,6°C in Baumwollsaamenöl ausgelagert. Die Masseverluste durch Extraktion sind in Tabelle 8 gezeigt.

Tabelle 8: Masseverluste nach Auslagerung in Baumwollsaamenöl für 24 h

Auslagerungstemperatur	Masseverluste [%]	
	29,4°C	40,6°C
Beispiel D1	0,87	2,43
Beispiel D5	0,82	1,07

[0089] Der Masseverlust durch Extraktion mit Baumwollsaamenöl bei 40,6°C beträgt bei dem erfindungsgemäßen Beispiel D5 nur etwa 44% des Masseverlusts des Beispiels D1 und zeigt die hervorragende Permanenz der erfindungsgemäßen Polyalkylenglycol-di-p-toluat.

[0090] Die erfindungsgemäßen Polyalkylenglycol-di-p-toluat bzw. diese enthaltende Mischungen/Zusammensetzungen der Formeln (I) oder (Ia) weisen sehr gute Weichmachereigenschaften für PVC auf und eignen sich aufgrund der hohen Effizienz, hohen Kompatibilität, hohen Permanenz und Alterungsbeständigkeit insbesondere für Anwendungen in Elektrokabeln sowie im Automobilinnenbereich. Die niedrige Lösetemperatur für PVC erlaubt eine energieeffiziente Verarbeitung bei niedrigen Temperaturen. Darüber hinaus lassen sich die erfindungsgemäßen Polyalkylenglycol-di-p-toluat einfach und aus kostengünstigen Rohstoffen herstellen.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

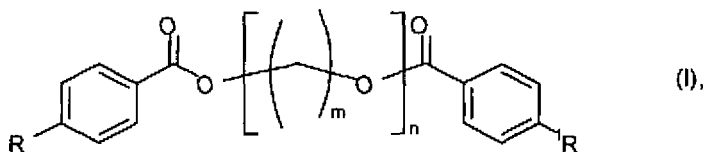
- US 2585448 [0008]
- US 4656214 [0009]
- CN 1199042 A [0010]
- EP 1000009 [0011]
- WO 2004/104079 [0012]
- US 200610223925 [0012]
- JP 2008088292 [0013]
- US 2009/286912 [0013]
- WO 2009/137775 [0013]
- US 6355846 [0024]
- US 5434315 [0024]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- DIN 53408 [0004]
- ISO 6271-1 [0055]
- DIN 53 408 [0074]
- ASTM D 2288-97 (reapproved 2001) [0076]
- ASTM D 638 Type 1 [0080]
- ASTM D790 [0080]
- ASTM D638-03 [0081]
- ASTM D 638 Type 1 [0081]
- ASTM D2240-05 [0082]
- ASTM D 790 [0082]
- ASTM D747-02 [0083]
- ASTM D 1239-07 [0088]
- ASTM D 790 [0088]

Patentansprüche

1. Zusammensetzung bestehend aus Verbindungen der Formel (I)



worin

R und R¹ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, m eine Zahl von 2 bis 6 und n eine Zahl von 2 bis 20 bedeuten, und wobei

- Verbindungen der Formel (I) mit R = R¹ = Methyl zu mindestens 80 Gew.-% vorliegen,
- die Zusammensetzung mindestens 3 verschiedene Verbindungen der Formel (I) enthält, welche sich durch die Laufzahl n unterscheiden, und
- die mittlere Masse des [(CH₂)_mO]_n-Segments mindestens 132 g/mol beträgt.

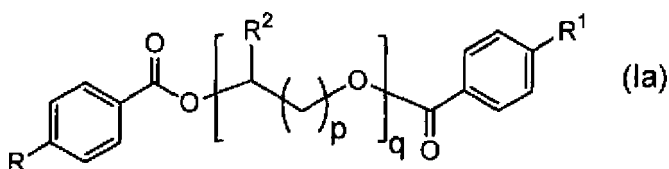
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Verbindungen der Formel (I) mit R = R¹ = Wasserstoff, R = Wasserstoff und R¹ = Methyl oder R = Methyl und R¹ = Wasserstoff maximal 20 Gew.-% beträgt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass m = 2 ist und die über alle [(CH₂)_mO]_n-Segmente gewichtsgemittelte Laufzahl n mindestens 3 beträgt.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass m = 4 ist und die über alle [(CH₂)_mO]_n-Segmente gewichtsgemittelte Laufzahl n mindestens 1,8 beträgt.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass diese mindestens 2 Verbindungen der Formel (I) enthält, welche sich durch die Laufzahl n unterscheiden.

6. Zusammensetzung bestehend aus Verbindungen der Formel (Ia)



worin

R und R¹ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl und R² Alkyl bedeuten, p 1, 2, 3 oder 4 und q eine Zahl von 2 bis 20 bedeuten, und wobei

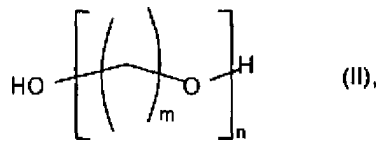
- Verbindungen der Formel (Ia) mit R = R¹ = Methyl zu mindestens 80 Gew.-% vorliegen,
- die Zusammensetzung mindestens 3 verschiedene Verbindungen der Formel (Ia) enthält, welche sich durch die Laufzahl q unterscheiden, und
- die mittlere Masse des [CHR²(CH₂)_pO]_q-Segments mindestens 132 g/mol beträgt.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Verbindungen der Formel (Ia) mit R = R¹ = Wasserstoff, R = Wasserstoff und R¹ = Methyl oder R = Methyl und R¹ = Wasserstoff maximal 20 Gew.-% beträgt.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass p = 1 ist, R² Methyl bedeutet und die über alle [CHR²(CH₂)_pO]_q-Segmente gewichtsgemittelte Laufzahl q mindestens 2,2 beträgt.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass diese mindestens 2 Verbindungen der Formel (Ia) enthalten, welche sich durch die Laufzahl q unterscheiden.

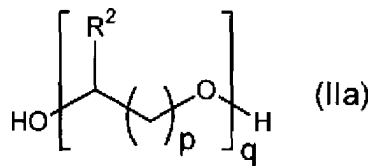
10. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 umfassend den Schritt der Umsetzung eines Estergemisches, welches zu mindestens 80 Gew.-% p-Toluylsäure-C₁-C₄-Alkylester enthält, mit einer Verbindung der Formel (II)



worin m und n die für die Formel (I) angegebenen Bedeutungen aufweisen und die mittlere Molmasse der Verbindung (II) mindestens 150 g/mol beträgt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindung der Formel (II) Polyethylenglycol oder Polytetramethylenetherglycol verwendet wird.

12. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 9 umfassend den Schritt der Umsetzung eines Estergemisches, welches zu mindestens 80 Gew.-% *p*-Toluylsäure- C_1 - C_4 -Alkylester enthält, mit einer Verbindung der Formel (IIa)



worin R^2 , p und q die für die Formel (Ia) angegebenen Bedeutungen aufweisen und die mittlere Molmasse der Verbindung (IIa) mindestens 150 g/mol beträgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als *p*-Toluylsäure- C_1 - C_4 -Alkylester Methyl-*p*-toluat verwendet wird.

14. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Weichmacher für Kunststoffe.

15. Verwendung nach Anspruch 14 als Weichmacher für Homo- und Copolymerisate des Vinylchlorids.

16. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 in Farben, Lacken, Klebern, Klebeartikeln, Dichtmassen oder Kitten.

17. Verwendung nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung enthaltenden Materialien im Automobilbau oder für Elektrokabel verwendet werden.

18. Kunststoffmassen enthaltend eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen