Dianhydrohexitoldiestergemisch GC

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Estergemisch des Dianhydrohexitols, eine Zusammensetzung umfassend das Estergemisch und eine Polymerzusammensetzung umfassend das Estergemisch oder die Zusammensetzung, die Verwendung derselben, sowie ein Verfahren, nach welchem das Estergemisch hergestellt werden kann.

Die Polymerzusammensetzung kann beispielsweise Polyvinylchlorid (PVC), Polymilchsäure (PLA), Polyurethan oder Polyhydroxyalkanoate umfassen.

Polyvinylchlorid (PVC) gehört zu den wirtschaftlich bedeutendsten Polymeren. Es findet sowohl als Hart-PVC als auch als Weich-PVC vielfältige Anwendungen.

Zur Erzeugung eines Weich-PVC werden dem PVC Weichmacher zugesetzt, wobei in der überwiegenden Anzahl der Fälle Phthalsäureester, insbesondere Di-2-ethylhexylphthalat (DEHP), Diisononylphthalat (DINP) und Diisodecylphthalat (DIDP) Verwendung finden. Durch bereits bestehende und möglicherweise künftige gesetzliche Regelungen zum eingeschränkten Einsatz von Phthalaten besteht der Bedarf neue, als Weichmacher für PVC und andere Polymere geeignete Ester zu finden.

In US 2,387,842 werden Isomannid-dibutyrat, Isosorbid-di-(acetat/butyrat), Isosorbid-dihexanoat, Isosorbid-dioctanoat und Isosorbid-di-2-ethylhexanoat als PVC-Weichmacher beschrieben. Die Herstellung der entsprechenden Weich-PVC-Probekörper erfolgte durch Verwendung von Lösemitteln, also unter industriell nicht bevorzugten Bedingungen. Bevorzugte Isosorbidester waren jene, die aus Gemischen von Carbonsäuren erhalten wurden. Die erste Carbonsäure sollte 2 bis 9 C-Atome, die zweite 3 bis 10 C-Atome enthalten, wobei die Summe der C-Atome mindestens 5 und maximal 18 betragen sollte.

In WO 99/45060 werden unter anderem C3-C11 Alkanoate von Isosorbid oder Isomannid beschrieben. Als Beispiel wurde die Synthese eines Isosorbid-di-octansäureesters (IsDO), sowie der Isosorbidester auf Basis Buttersäure (IsDB), Hexansäure (IsDH) und 2-Ethylhexansäure (IsDEH) beschrieben und einige anwendungstechnische Eigenschaften in weichgemachten Polymeren (PVC und Nitrocellulose) aufgeführt.

Die WO 2001/083488 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Anhydroglycitolestern, beispielsweise Isosorbidestern, mit verbesserter Farbe und postuliert hohe Umsatzraten (98-100 %) durch Verwendung makroporöser saurer Ionenaustauscher als Veresterungskatalysator. Entsprechende Diester, basierend auf C3-C20-Carbonsäuren wurden für den Prozess als vorteilhaft dargestellt. Ester auf Basis von C6-C12-Carbonsäuren wurden als geeignet für die Anwendung als Weichmacher genannt. Exemplarisch beschrieben wurde die Synthese von Isosorbid-di-n-octanoat (IsDO) und Isosorbid-di-2-ethylhexanoat (IsDEH).

In der WO2006/103338 wird ein Verfahren zur Herstellung von u.a. Isosorbidestern unter Verwendung einer Kombination aus zwei Katalysatoren, wobei einer davon hypophosphorige Säure ist, beschrieben. Hierdurch werden wohl Ester mit besseren Farbzahlen und höheren Reinheiten als beispielsweise in WO2001/083488 beschrieben, erhalten. Als Carbonsäuren, die mit diesem Verfahren umgesetzt werden können, wurden explizit wiederum nur 2-Ethylhexansäure und n-Octansäure genannt.

Die WO 2008/095571 beschreibt Synthese und Verwendung von Gemischen aus Isosorbidestern, die durch Veresterung isomerer Nonansäuren (verzweigt und linear) mit Isosorbid zugänglich sind. Plastisole basierend auf diesem Weichmacher zeigen allerdings eine deutlich höhere Viskosität als die des heutigen Standardweichmachers Diisononylphthalat (DINP), was eine schlechtere Verarbeitbarkeit bedeutet. Auch die Glasübergangstemperaturen bleiben sehr deutlich hinter der des DINP zurück.

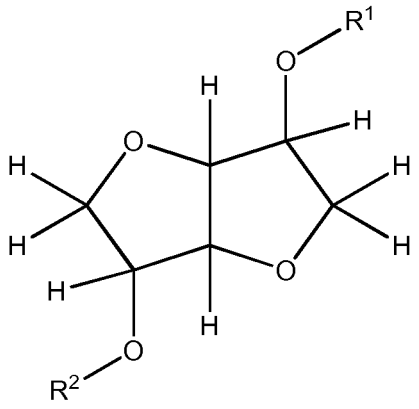
Der Schmelzpunkt des reinen Isosorbid-diesters der n-Octansäure liegt nur knapp unter Raumtemperatur, womit der Ester bei niedrigeren Temperaturen in vielen Verarbeitungsverfahren der PVC-Plastisoltechnologie nicht mehr wirtschaftlich einsetzbar ist.

Das entsprechende reine Isosorbid-di-n-decanoat weist sogar einen Schmelzpunkt auf, der oberhalb von 35 °C liegt, und ist mit PVC weitgehend unverträglich.

Die zu lösende Aufgabe bestand darin, einen Diester oder ein Diestergemisch auf Basis von Dianhydrohexitol zu finden, welches verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften aufweist.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Estergemisch nach Anspruch 1.

Estergemisch umfassend eine Verbindung gemäß der Formel I:



I

wobei R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus: C8-alkyl linear, C8-alkyl verzweigt, C8-alken, wobei das C8-alken teilweise oder vollständig epoxidiert sein kann, C10-alkyl linear, C10-alkyl verzweigt, C10-alken, wobei das C10-alken teilweise oder vollständig epoxidiert sein kann, und

wobei das Kohlenstoffatom des jeweiligen Restes R^1 und R^2, welches direkt an den Sauerstoff in der Formel I gebunden ist, über eine Doppelbindung mit einem weiteren Sauerstoffatom verknüpft ist, und

wobei der Anteil von C8 bezogen auf die Summe aus C8 und C10 im gesamten Estergemisch 45 mol-% bis 85 mol-% beträgt.

Mit C8 beziehungsweise C10 wird die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Kohlenstoffkette angegeben.

Der Anteil von C10 im Estergemisch ergibt sich aus der Summe aus C8 und C10 im Estergemisch (entspricht 100 mol-%) abzüglich des Anteils von C8.

Beispielsweise hat ein Gemisch, das zu gleichen Teilen aus reinem C8-Diester und reinem C10-Diester besteht, einen Anteil von 50 mol-% C8. Ebenso hat beispielsweise aber auch ein reiner C8/C10-Ester, also bei dem die eine Alkoholgruppe mit C8 und die andere Alkoholgruppe mit C10 verestert ist, einen Anteil von 50 mol-% C8. Auch letzteres stellt im Sinne dieser Erfindung ein Estergemisch dar.

„Im gesamten Estergemisch" ist so zu verstehen, dass hier auch die Ester im Estergemisch mitberücksichtigt werden, die nicht der Formel I entsprechen, wie beispielsweise Monoester des Dianhydrohexitols, welche sich in dem Estergemisch befinden. Nach Verseifung des gesamten Estergemisches werden alle C8-Säuren und alle C10-Säuren jeweils erfasst und im Verhältnis zueinander gesetzt.

Die Erfassung des C8/C10 Verhältnisses erfolgt durch gaschromatographische Untersuchungen an den Methylestern der entsprechenden Fettsäuren.

Vorzugsweise weist das Estergemisch mindestens zwei, besonders bevorzugt mindestens drei unterschiedliche Ester auf.

Vorzugsweise weist das Estergemisch mindestens zwei Ester auf, die sich in ihrer Kohlenstoffgesamtzahl unterscheiden. Beispielsweise also einen C8,C8-Ester und einen C8,C10-Ester.

In einer weiteren Ausführungsform beträgt der Anteil von C8 bezogen auf die Summe aus C8 und C10 im gesamten Estergemisch 45 mol-% bis 75 mol-%.

In einer weiteren Ausführungsform beträgt der Anteil von C8 bezogen auf die Summe aus C8 und C10 im gesamten Estergemisch 45 mol-% bis 65 mol-%.

In einer weiteren Ausführungsform beträgt der Anteil von C8 bezogen auf die Summe aus C8 und C10 im Estergemisch 50 mol-% bis 65 mol-%.

In einer weiteren Ausführungsform weist die Summe aus C8 und C10 einen Anteil von über 50 mol-% im gesamten Estergemisch bezogen auf alle Säureketten auf.

Wird das gesamte Estergemisch umgeestert und die daraus resultierenden Methylester alle analytisch erfasst, so haben die C8-Säuren und C10-Säuren zusammen einen Anteil von über 50 mol-% an dem Gemisch aus allen Säuren.

Vorzugsweise weist die Summe aus C8 und C10 einen Anteil von über 60 mol-% im gesamten Estergemisch bezogen auf alle Säureketten auf, besonders bevorzugt über 70 mol-%, ganz besonders bevorzugt über 80 mol-%.

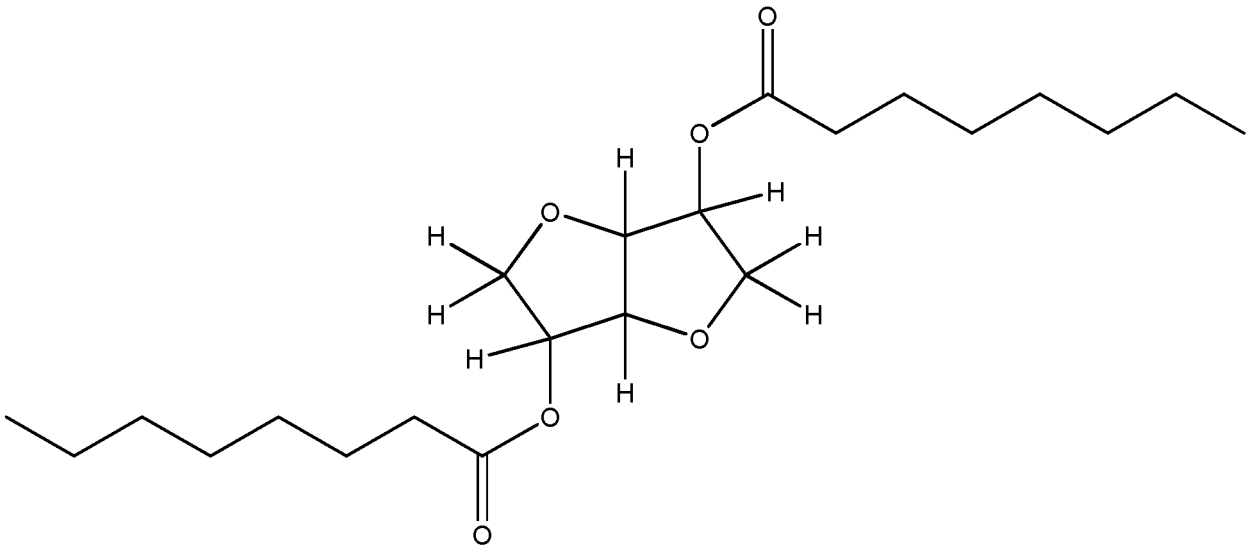
Vorzugsweise weist die Formel I in Bezug auf ihre Stereozentren die Raumstruktur von Isosorbid auf.

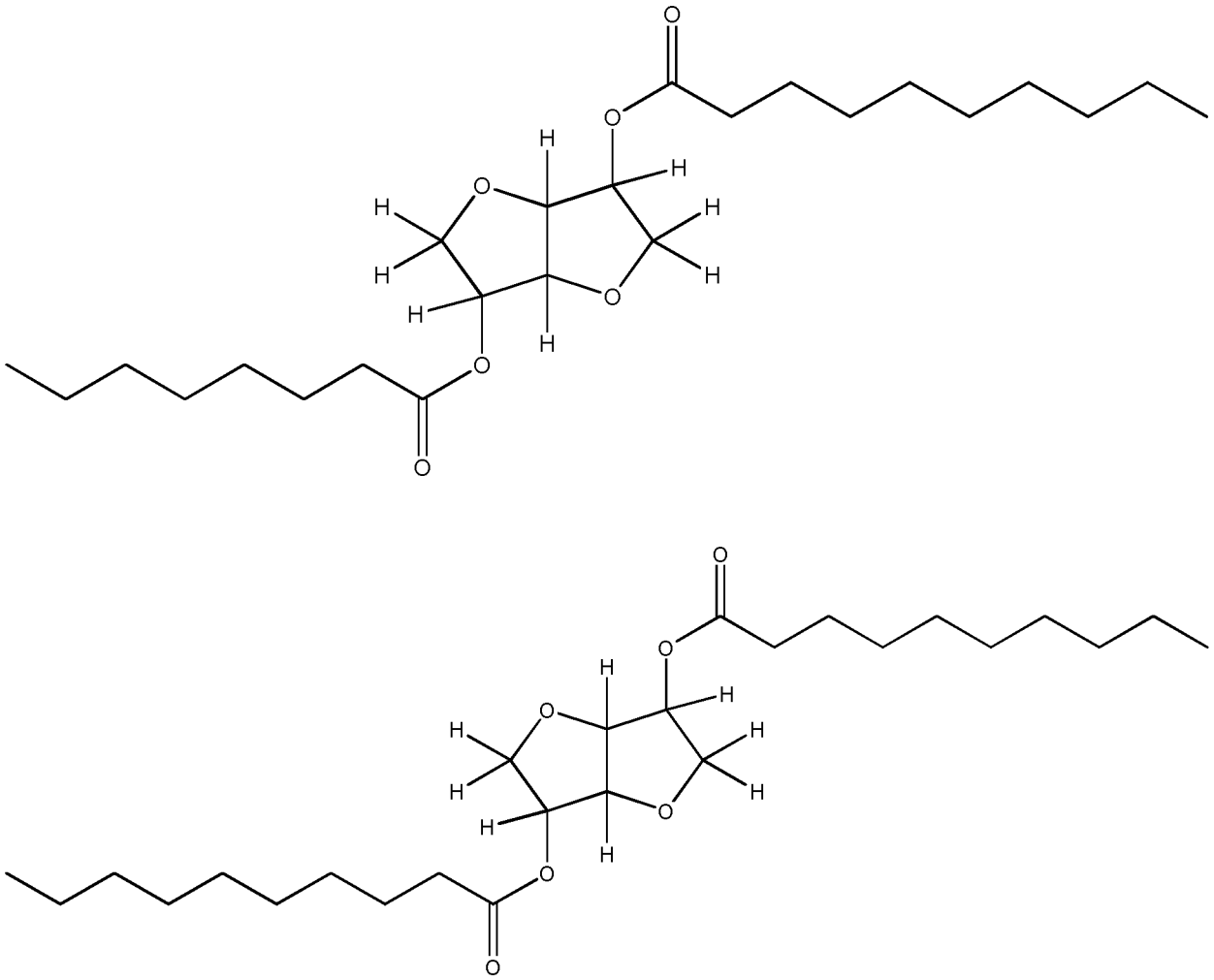
In einer Ausführungsform handelt es sich bei dem zweifach veresterten Alkohol um Isosorbid.

In einer Ausführungsform ist R^1 ausgewählt aus: C8-alkyl linear, C10-alkyl linear.

In einer weiteren Ausführungsform ist R^2 ausgewählt aus: C8-alkyl linear, C10-alkyl linear.

In einer weiteren Ausführungsform weist das Estergemisch ein Gemisch der drei folgenden Stoffe auf:





Neben dem Estergemisch wird auch eine Zusammensetzung beansprucht, welche das Estergemisch umfasst.

Die Zusammensetzung umfasst eines der zuvor beschriebenen Estergemische, einen Hochsieder und / oder einen Leichtsieder.

Die Zusammensetzung kann auch mehrere Hochsieder, also ein Hochsiedergemisch, sowie mehrere Leichtsieder, also ein Leichtsiedergemisch aufweisen.

Unter Hochsieder ist im Zusammenhang mit dieser Erfindung eine Verbindung zu verstehen, welche einen Siedepunkt aufweist, der oberhalb des Siedepunkts des C10,C10-Esters liegt. Beispielsweise weisen Hochsieder bei einer gaschromatographischen Untersuchung der Zusammensetzung auf einer unpolaren Säule eine höhere Retentionszeit als der C10,C10-Ester auf.

Hochsieder können beispielsweise dadurch entstehen, dass entsprechende Anteile anderer Carbonsäuren, wie beispielsweise C12 oder C14 im für die Reaktion eingesetzten Carbonsäuregemisch enthalten sind und hierdurch beispielsweise C10,C12-Ester oder C10,C14-Ester gebildet werden. Weiterhin können Hochsieder durch partielle Ringöffnung des eingesetzten Dianhydrohexitols zum Monoanhydrohexitol mit nachfolgender Veresterung zu den entsprechenden Di-, Tri- oder Tetraestern des Monoanhydrohexitols mit den entsprechenden Carbonsäuren gebildet werden.

Unter Leichtsieder ist im Zusammenhang mit dieser Erfindung eine Verbindung zu verstehen, welche einen Siedepunkt aufweist, der unterhalb des Siedepunkts des C8,C8-Esters liegt.

Beispielsweise weisen Leichtsieder bei einer gaschromatographischen Untersuchung der Zusammensetzung auf einer unpolaren Säule eine niedrigere Retentionszeit als der C8,C8-Ester auf.

Leichtsieder können beispielsweise dadurch entstehen, dass entsprechende Anteile anderer, in der Regel kürzerkettiger, Carbonsäuren wie beispielsweise C6 oder C4 im für die Reaktion eingesetzten Carbonsäuregemisch enthalten sind und hierdurch auch beispielsweise C6-C8-Ester oder C4-C8-Ester gebildet werden.
Leichtsieder können auch dadurch gebildet werden, dass nicht komplett umgesetzte Isosorbidester (Monoester) im Produkt verbleiben oder während der Aufarbeitung nach der Reaktion beispielsweise durch partielle Hydrolyse gebildet werden.

In technischen Gemischen von Fettsäuren können beispielsweise sowohl kürzerkettige als auch längerkettige Carbonsäuren enthalten sein, wie zum Beispiel bei sogenannten

Vorlauffettsäuren, die aus Palmkernöl oder Kokosnussöl zugänglich sind und beispielsweise als Edenor V85 (Fa. Emery) oder C-810L (P&G Chemicals) kommerziell erhältlich sind.

In einer weiteren Ausführungsform ist der Anteil an Hochsiedern kleiner als 15 Flächen-% bezogen auf die Estersignale der Zusammensetzung.

In einer weiteren Ausführungsform ist der Anteil an Hochsiedern kleiner als 5 Flächen-% bezogen auf die Estersignale der Zusammensetzung.

In einer weiteren Ausführungsform ist der Anteil an Hochsiedern kleiner als 2,5 Flächen-% bezogen auf die Estersignale der Zusammensetzung.

Durch einen niedrigeren Anteil an Hochsiedern werden bestimmte anwendungstechnische Eigenschaften verbessert.

In einer weiteren Ausführungsform ist der Anteil an Leichtsiedern kleiner als 4,5 Flächen-% bezogen auf die Estersignale der Zusammensetzung.

In einer weiteren Ausführungsform ist der Anteil an Leichtsiedern kleiner als 2,5 Flächen-% bezogen auf die Estersignale der Zusammensetzung.

In einer weiteren Ausführungsform ist der Anteil an Leichtsiedern kleiner als 1 Flächen-% bezogen auf die Estersignale der Zusammensetzung.

Zur Bestimmung der Flächen-%-Anteile werden lediglich Estersignale, also Leichtsieder und Hochsieder gemäß der obigen Definition und das Diestergemisch selbst herangezogen, d.h. Lösemittel- oder Carbonsäuresignale werden nicht mitintegriert.

Durch einen niedrigeren Anteil an Leichtsiedern werden bestimmte anwendungstechnische Eigenschaften verbessert.

Des Weiteren wird auch eine Polymerzusammensetzung beansprucht, welche eines der zuvor beschriebenen Estergemische oder eine der zuvor beschriebenen Zusammensetzungen

umfasst. Diese Polymerzusammensetzung kann neben den erfindungsgemäßen Estergemischen auch ein oder mehrere andere Weichmacher umfassen.

In einer Ausführungsform umfasst die Polymerzusammensetzung eines der zuvor beschriebenen Estergemische, sowie ein Polymer.
Vorzugsweise handelt es sich bei dem Polymer um Polyvinylchlorid (PVC), Polymilchsäure (PLA), Polyurethan oder Polyhydroxyalkanoate, besonders bevorzugt um PVC.

In einer weiteren Ausführungsform umfasst die Polymerzusammensetzung eine der zuvor beschriebenen Zusammensetzungen, sowie ein Polymer.
Vorzugsweise handelt es sich bei dem Polymer um Polyvinylchlorid (PVC), Polymilchsäure (PLA), Polyurethan oder Polyhydroxyalkanoate, besonders bevorzugt um PVC.

Neben dem Estergemisch selbst wird auch dessen Verwendung als Weichmacher beansprucht. Vorzugsweise als Weichmacher für ein Polymer, besonders bevorzugt als Weichmacher für Polyvinylchlorid (PVC).

Des Weiteren wird auch die Verwendung der Zusammensetzung als Weichmacher beansprucht. Vorzugsweise als Weichmacher für ein Polymer, besonders bevorzugt als Weichmacher für Polyvinylchlorid (PVC).

Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren bereitzustellen, mit welchem ein Diester oder ein Diestergemisch auf Basis von Dianhydrohexitol hergestellt werden kann, welche verbesserte anwendungstechnische Eigenschaft aufweisen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren nach Anspruch 13.

Verfahren umfassend die Verfahrensschritte:

a) Bereitstellen eines Dianhydrohexitols,

b) Zugabe von n-Oktansäure und n-Decansäure,

c) Veresterung der Säuren aus b) mit dem Alkohol aus a) unter Anwesenheit mindestens eines Katalysators,

d) Abbruch der unter c) ablaufenden Veresterungsreaktion, sobald der Anteil an Monoester 2,0 Flächen-% unterschritten hat.

Überraschender Weise konnte festgestellt werden, dass über die Kontrolle des Anteils an Monoestern im Reaktionsgemisch sowohl der Anteil an Leichtsiedern wie auch der Anteil an Hochsiedern im Produktgemisch gesteuert werden kann.

Der Anteil an Monoestern, welche zu den Leichtsiedern gehören, steigt zu Reaktionsbeginn deutlich an. Die gebildeten Monoester reagieren dann zu Gunsten der Diester ab. Zeitweise überschreitet der gaschromatographisch bestimmte Anteil an Monoester 25 Flächen-%.

Der Abbruch in Verfahrensschritt d) erfolgt also nachdem der Anteil an Monoester erst über 2,0 Flächen-% angestiegen ist, und dann durch die Weiterreaktion zum Diester im späteren Verlauf der Reaktion der Anteil an Monoester unter 2,0 Flächen-% fällt.

Die Bestimmung des Gehalts an Leicht- und Hochsiedern kann beispielsweise gaschromatografisch erfolgen. Hochsieder weisen hierbei auf einer unpolaren Säule eine höhere Retentionszeit als der C10,C10-Ester auf. Die Leichtsieder weisen auf einer unpolaren Säule eine niedrigere Retentionszeit als der C8,C8-Ester auf. Gemäß der vorliegenden Erfindung erfolgte die Zuordnung der Signale im Gaschromatogramm mittels GC/MS-Untersuchungen.

Zur Bestimmung der Flächen-%-Angaben werden lediglich Estersignale, also Leichtsieder und Hochsieder gemäß der obigen Definition und das Diestergemisch selbst herangezogen, d.h. Lösemittel- oder Carbonsäuresignale werden nicht mitintegriert.

Die Steuerung der Produktzusammensetzung gelingt durch den Abbruch der Reaktion bei Unterschreiten eines Grenzwertes an Monoestern. Unter Abbruch der Reaktion ist dabei eine Abkühlung der Reaktionsmasse um mehr als 20 K gegenüber der zuvor eingestellten Reaktionstemperatur zu verstehen. Die Abkühlung kann hierbei aktiv durch Kühlung erfolgen, oder auch passiv, dadurch dass das Heizelement abgeschaltet wird, und keine weitere Wärme zugeführt wird.

Dieses Verfahren kann beispielsweise dafür genutzt werden, die zuvor beschriebenen Estergemische herzustellen.

In einer Ausführungsform des Verfahrens handelt es sich bei dem in Verfahrensschritt a) bereitgestellten Dianhydrohexitol um Isosorbid.

In einer Ausführungsform des Verfahrens erfolgt der Abbruch im Verfahrensschritt d) sobald der Anteil an Monoester 1,6 Flächen-% unterschritten hat.
Hierdurch kann der Anteil an Leichtsiedern auf einem geringen Wert gehalten werden.

In einer Ausführungsform des Verfahrens erfolgt der Abbruch im Verfahrensschritt d) sobald der Anteil an Monoester 1,0 Flächen-% unterschritten hat.
Hierdurch kann der Anteil an Leichtsiedern auf einem besonders geringen Wert gehalten werden.

In einer Ausführungsform des Verfahrens ist der im Verfahrensschritt c) eingesetzte Katalysator Hypophosphorige Säure.
Hierdurch können besonders gute Umsätze, Selektivitäten und Farbzahlen erzielt werden.

In einer weiteren Ausführungsform kommt im Verfahrensschritt c) ein Katalysatorgemisch zum Einsatz, welches neben Hypophosphoriger Säure zusätzlich auch saure Ionentauscher, Schwefelsäure, Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure oder metallhaltige Katalysatoren wie beispielsweise Tetraalkyltitanate umfassen kann.

In einer Ausführungsform des Verfahrens handelt es sich bei den Carbonsäuren im Verfahrensschritt b) um n-Oktansäure und n-Decansäure.
Die durch Einsatz dieser Carbonsäuren hergestellten Estergemische weisen besonders gute anwendungstechnische Eigenschaften auf.

In einer Ausführungsform des Verfahrens werden im Verfahrensschritt b) n-Oktansäure und n-Decansäure in einem molaren Verhältnis zugegeben, das im Bereich von 85:15 und 45:55 liegt.

Durch Einsatz der Carbonsäuren in diesem Verhältnis konnten Estergemische hergestellt werden, welche besonders gute anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen.

In einer Ausführungsform des Verfahrens werden im Verfahrensschritt b) n-Oktansäure und n-Decansäure in einem molaren Verhältnis zugegeben, das im Bereich von 80:20 und 45:55 liegt.
Durch Einsatz der Carbonsäuren in diesem Verhältnis konnten Estergemische hergestellt werden, welche hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen.

Neben dem Verfahren werden auch die Estergemische beansprucht, welche durch eines der zuvor beschrieben Verfahren erhältlich sind.

Des Weiteren werden die Estergemische beansprucht, welche nach einem der zuvor beschriebenen Verfahren hergestellt wurden.

Es wird auch die Verwendung als Weichmacher der nach diesem Verfahren erhältlichen oder hergestellten Estergemische beansprucht.

Im Nachfolgenden soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Herstellung des Estergemisches:
Bei dem verwendeten Verfahren kann ein Dianhydrohexitol oder ein Produkt, welches mindestens 95 Massen-% Dianhydrohexitol aufweist, mit den entsprechenden Carbonsäuren, optional in Gegenwart eines Katalysators, bevorzugt in Gegenwart von Hypophosphoriger Säure, verestert werden. Die zur Bildung des Esters eingesetzten Carbonsäuren bzw. das Carbonsäuregemisch werden vorzugsweise im Überschuss, bevorzugt mit einem molaren Überschuss von 5 bis 50 mol-%, insbesondere 10 bis 30 mol-% der zur Bildung des Diesters notwendigen molaren Menge eingesetzt.
Bei der als Ausgangsstoff verwendeten Dianhydrohexitol-Verbindung kann es sich insbesondere um ein Isosorbid handeln. Bei dem Isosorbid kann es sich um festes Isosorbid oder wässrige Isosorbidlösungen handeln.

Zur Entfernung des bei der Veresterung entstehenden Reaktionswassers kann es vorteilhaft sein, wenn dieses mit der Carbonsäure bzw. den Carbonsäuren aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert wird. Die Carbonsäure(n) dienen somit als Schleppmittel.
Ein mögliches Veresterungsverfahren wird beispielsweise in der WO2006/103338 beschrieben.
Die Vergleichsprobe ISDIN-IS (zur Herstellung der Rezeptur 2 aus Tabelle 2) wurde gemäß WO2008/095571, Beispiel 1 und 2, hergestellt.

Die im Folgenden diskutierten Estergemische 3 bis 10 (vgl. Tabelle 1) wurden wie folgt hergestellt:

1.2 Mol Isosorbid (Firma Cerestar), 2.8 Mol eines definierten C8/C10 Fettsäuregemischs (jeweils Fa. Sigma Aldrich) einer Zusammensetzung gemäß Tabelle 1 und 0.015 Mol Hypophosphorige Säure (50 %-ige wässrige Lösung, Fa. Sigma Aldrich) wurden in einer Veresterungsapparatur bestehend aus einem 1 l Mehrhalskolben mit Rührer, Tauchrohr, Probenahmestutzen, Thermometer und Wasserauskreiser mit aufgesetztem Intensivkühler vorgelegt (Ansatz 3 bis 10).
Die Apparatur wurde vor Beginn der Reaktion eine Stunde mit 6 l N_2 / Stunde über das Tauchrohr gespült. Die Reaktion verlief unter Einperlung von Stickstoff. Die Reaktionsmischung wurde langsam unter Rühren auf 240 °C temperiert. Der Siedebeginn lag bei ca. 200 °C. Mit Siedebeginn fiel als Nebenprodukt Wasser an, das kontinuierlich über den Wasserauskreiser aus der Reaktion entfernt wurde. Im Verlauf der Veresterung fielen ca. 43 ml (2.4 Mol) Reaktionswasser an. Die Reaktionszeit betrug ca. 4,5 Stunden.

Der Umsatz wurde gaschromatographisch verfolgt. Der Ansatz wurde abgestellt, sobald der Anteil an Monoester 2,0 Flächen-% unterschritten hatte.

Zur Nachbehandlung wurde der Reaktionsaustrag aus der Veresterung in einen 1 l Kolben überführt und nach Zugabe von 2 mas-% Aktivkohle (Typ CAP Super von Fa. Norit) an eine Claisenbrücke mit Vakuumteiler angeschlossen. Ein Tauchrohr mit Stickstoffanschluss und ein Thermometer wurden angebracht. Dann wurde zunächst bei 210 °C unter Vakuum (< 40 mbar) der größte Teil der Überschusssäure abdestilliert und danach die restliche Säure durch Strippen mit Stickstoff bei 190 bis 200 °C abgetrennt (ca. 2 Stunden). Die Reaktionsmasse

wurde anschließend auf < 90 °C abgekühlt und der Kolben mit Stickstoff belüftet. Der Ester wurde über einen Büchnertrichter mit Filterpapier und vorgepresstem Filterkuchen aus Filterhilfsmittel (Perlite Typ D14) über eine Saugflasche gefiltert. An dem Filtrat wurde eine GC-Analyse durchgeführt.

Das Produkt 11 (vgl. Tabelle 1) wurde gemäß folgender Vorschrift synthetisiert:

2.5 Mol Isosorbid (Firma Cerestar), 6.0 Mol eines definierten C8/C10 Fettsäuregemischs (jeweils Fa. Sigma Aldrich) gemäß Nummer 11 in Tabelle 1 und 0.034 Mol Hypophosphorige Säure (50 %-ige wässrige Lösung, Fa. Sigma Aldrich) wurden in einer Veresterungsapparatur bestehend aus einem 4 l Mehrhalskolben mit Rührer, Tauchrohr, Probenahmestutzen, Thermometer und Wasserauskreiser mit aufgesetztem Intensivkühler vorgelegt.

Die Apparatur wurde vor Beginn der Reaktion eine Stunde mit 6 l N_2 / Stunde über das Tauchrohr gespült. Die Reaktion verlief unter Einperlung von Stickstoff. Die Reaktionsmischung wurde langsam unter Rühren auf 240 °C temperiert. Der Siedebeginn lag bei ca. 192 °C. Mit Siedebeginn fiel als Nebenprodukt Wasser an, das kontinuierlich über den Wasserauskreiser aus der Reaktion entfernt wurde. Im Verlauf der Veresterung fielen ca. 90 ml (5.0 Mol) Reaktionswasser an. Die Reaktionszeit betrug ca. 7 Stunden.

Der Umsatz wurde gaschromatographisch verfolgt. Der Ansatz wurde abgestellt, bevor der Anteil an Monoester 2,0 Flächen-% unterschritten hatte.

Zur Nachbehandlung wurde der Reaktionsaustrag aus der Veresterung in einen 2 l Kolben überführt und nach Zugabe von 2 mas-% Aktivkohle (Typ CAP Super von Fa. Norit) an eine Claisenbrücke mit Vakuumteiler angeschlossen. Ein Tauchrohr mit Stickstoffanschluss und ein Thermometer wurden angebracht. Dann wurde zunächst bei 210 °C unter Vakuum (< 40 mbar) der größte Teil der Überschusssäure abdestilliert. Der Ansatz wurde im Stickstoffstrom durch Einspritzen von Wasser auf 100 °C abgekühlt. Im Vakuum (< 40 mbar) wurde der Ansatz für 20 min getrocknet und anschließend mit Stickstoff belüftet.

Bei 80 °C wurde der 4-fache molare Überschuss an 10 %-iger NaOH-Lsg. zugegeben, und es wurde für weitere 15 min unter Stickstoffeinperlung gerührt. Der Ansatz wurde dann unter Vakuum auf 180 °C aufgeheizt und mit weiteren 5 mas-% Wasser versetzt, um die Wasserdampf-Destillation in Gang zu halten. Durch das Einspritzen von weiterem Wasser wurde die Reaktionstemperatur auf 130 °C reduziert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in einem Temperaturbereich von 130 - 80 °C im Vakuum getrocknet. Der

Ester wurde über einen Büchnertrichter mit Filterpapier und vorgepresstem Filterkuchen aus Filterhilfsmittel (Perlite Typ D14) mittels Vakuum in eine Saugflasche gefiltert. An dem Filtrat wurde eine GC-Analyse durchgeführt.

Das Produkt 12 (vgl. Tabelle 1) wurde gemäß folgender Vorschrift synthetisiert:

1.5 Mol Isosorbid (Firma Cerestar), 3.8 Mol eines definierten C8/C10 Fettsäuregemischs (jeweils Fa. Sigma Aldrich) gemäß Nummer 12 in Tabelle 1 und 0.020 Mol Hypophosphorige Säure (50 %-ige wässrige Lösung, Fa. Sigma Aldrich) wurden in einer Veresterungsapparatur bestehend aus einem 2 l Mehrhalskolben mit Rührer, Tauchrohr, Probenahmestutzen, Thermometer und Wasserauskreiser mit aufgesetztem Intensivkühler vorgelegt.
Die Apparatur wurde vor Beginn der Reaktion eine Stunde mit 6 l N_2 / Stunde über das Tauchrohr gespült. Die Reaktion verlief unter Einperlung von Stickstoff. Die Reaktionsmischung wurde langsam unter Rühren auf 240 °C temperiert. Der Siedebeginn lag bei ca. 200 °C. Mit Siedebeginn fiel als Nebenprodukt Wasser an, das kontinuierlich über den Wasserauskreiser aus der Reaktion entfernt wurde. Im Verlauf der Veresterung fielen ca. 53 ml (2.9 Mol) Reaktionswasser an. Die Reaktionszeit betrug ca. 2.5 Stunden.
Der Umsatz wurde gaschromatographisch verfolgt. Die Reaktion wurde abgestellt noch bevor der Anteil an Monoester 2,0 Flächen-% unterschritten hatte.
Zur Nachbehandlung wurde der Reaktionsaustrag aus der Veresterung in einen 2 l Kolben überführt und nach Zugabe von 2 mas-% Aktivkohle (Typ CAP Super von Fa. Norit) an eine Claisenbrücke mit Vakuumteiler angeschlossen. Ein Tauchrohr mit Stickstoffanschluss und ein Thermometer wurden angebracht. Dann wurde zunächst bei 210 °C unter Vakuum (<40 mbar) der größte Teil der Überschusssäure abdestilliert und danach, die restliche Säure durch Strippen mit Stickstoff bei 190 bis 200 °C abgetrennt (ca. 2 Stunden). Die Reaktionsmasse wurde anschließend auf < 90 °C abgekühlt und der Kolben mit Stickstoff belüftet. Dann wurde die Reaktionsmischung mit 2 mas-% Al_2O_3 versetzt und für 60 min bei etwa 80 °C gerührt. Der Ester wurde über einen Büchnertrichter mit Filterpapier und vorgepresstem Filterkuchen aus Filterhilfsmittel (Perlite Typ D14) über eine Saugflasche gefiltert. An dem Filtrat wurde eine GC-Analyse durchgeführt.

Das Produkt 13 (vgl. Tabelle 1) wurde gemäß folgender Vorschrift synthetisiert:

1.5 Mol Isosorbid (Firma Cerestar), 6.0 Mol eines definierten C8/C10 Fettsäuregemischs (jeweils Fa. Sigma Aldrich) gemäß Nummer 13 in Tabelle 1 und 0.011 Mol Schwefelsäure (95-97 %-ige, Fa. Sigma Aldrich) wurden in einer Veresterungsapparatur bestehend aus einem 2 l Mehrhalskolben mit Rührer, Tauchrohr, Probenahmestutzen, Thermometer und Wasserauskreiser mit aufgesetztem Intensivkühler vorgelegt (Ansatz 13).
Die Apparatur wurde vor Beginn der Reaktion eine Stunde mit 6 l N_2 / Stunde über das Tauchrohr gespült. Die Reaktion verlief unter Einperlung von Stickstoff. Die Reaktionsmischung wurde langsam unter Rühren auf 180 °C temperiert. Mit Siedebeginn fiel als Nebenprodukt Wasser an, das kontinuierlich über den Wasserauskreiser aus der Reaktion entfernt wurde. Im Verlauf der Veresterung fielen ca. 58 ml (3,2 Mol) Reaktionswasser an.
Der Umsatz wurde gaschromatographisch verfolgt. Der Ansatz wurde nicht abgestellt, als der Anteil an Monoester 2,0 Flächen-% unterschritten hatte, und auch nicht als der Anteil an Monoester 1,0 Flächen-% unterschritten hatte.
Die Reaktionszeit betrug ca. 15 Stunden. Danach wurde die Reaktion abgebrochen und wiederum der Anteil an Hoch- und Leichtsiedern bestimmt (s. Tabelle 1)

Zur Nachbehandlung wurde der Reaktionsaustrag aus der Veresterung in einen 2 l Kolben überführt und nach Zugabe von 2 mas-% Aktivkohle (Typ CAP Super von Fa. Norit) an eine Claisenbrücke mit Vakuumteiler angeschlossen. Ein Tauchrohr mit Stickstoffanschluss und ein Thermometer wurden angebracht. Dann wurde zunächst bei 210 °C unter Vakuum (< 40 mbar) der größte Teil der Überschusssäure abdestilliert und danach, die restliche Säure durch Strippen mit Stickstoff bei 190 bis 200 °C abgetrennt (ca. 2 Stunden). Die Reaktionsmasse wurde anschließend auf < 90 °C abgekühlt und der Kolben mit Stickstoff belüftet. Der Ester wurde über einen Büchnertrichter mit Filterpapier und vorgepresstem Filterkuchen aus Filterhilfsmittel (Perlite Typ D14) über eine Saugflasche gefiltert. An dem Filtrat wurde eine GC-Analyse durchgeführt.

Das Produkt 14 (vgl. Tabelle 1) wurde gemäß folgender Vorschrift synthetisiert:

1.5 Mol Sorbitol (Firma Cerestar), 3.8 Mol eines definierten C8/C10 Fettsäuregemischs (jeweils Fa. Sigma Aldrich) gemäß Nummer 14 in Tabelle 1 und 46.25 g Amberlyst 46 (Fa. Sigma Rohm & Haas) wurden in einer Veresterungsapparatur bestehend aus einem 2 l Mehrhalskolben mit Rührer, Tauchrohr, Probenahmestutzen, Thermometer und Wasserauskreiser mit aufgesetztem Intensivkühler vorgelegt.

Die Apparatur wurde vor Beginn der Reaktion eine Stunde mit 6 l N_2/Stunde über das Tauchrohr gespült. Die Reaktion verlief unter Einperlung von Stickstoff. Die Reaktionsmischung wurde langsam unter Rühren auf 145 °C temperiert. Mit Siedebeginn fiel als Nebenprodukt Wasser an, das kontinuierlich über den Wasserauskreiser aus der Reaktion entfernt wurde. Im Verlauf von Veresterung und Ringschluss fielen ca. 110 ml (6.1 Mol) Reaktionswasser an.

Der Umsatz wurde gaschromatographisch verfolgt. Der Ansatz wurde nicht abgestellt, als der Anteil an Monoester 2,0 Flächen-% unterschritten hatte, und auch nicht als der Anteil an Monoester 1,0 Flächen-% unterschritten hatte.

Die Reaktionszeit betrug ca. 8 Stunden. Ziel dieser Synthese war es einen großen Anteil an Hochsiedern zu generieren.

Zur Nachbehandlung wurde der Reaktionsaustrag aus der Veresterung in einen 2 l Kolben überführt und nach Zugabe von 2 mas-% Aktivkohle (Typ CAP Super von Fa. Norit) an eine Claisenbrücke mit Vakuumteiler angeschlossen. Ein Tauchrohr mit Stickstoffanschluss und ein Thermometer wurden angebracht. Dann wurde zunächst bei 210 °C unter Vakuum (< 40 mbar) der größte Teil der Überschusssäure abdestilliert und danach die restliche Säure durch Strippen mit Stickstoff bei 190 bis 200 °C abgetrennt (ca. 2 Stunden). Die Reaktionsmasse wurde anschließend auf < 90 °C abgekühlt und der Kolben mit Stickstoff belüftet. Der Ester wurde über einen Büchnertrichter mit Filterpapier und vorgepresstem Filterkuchen aus Filterhilfsmittel (Perlite Typ D14) über eine Saugflasche gefiltert. An dem Filtrat wurde eine GC-Analyse durchgeführt.

Charakterisierung des Estergemisches bezüglich des Verhältnisses C8/C10 (Analytik):

Methodenbeschreibung Fettsäureanalytik nach Umesterung zum Methylester

Die Ermittlung des C8/C10-Verhältnisses der Fettsäuren in Dianhydrohexitol-Difettsäureestern kann, durch Umesterung zu den Methylestern und anschließende gaschromatographische Messungen erfolgen. Die Proben wurden in Anlehnung an die Ph.Eur. 01/2008:20422 corrected 6.8, Methode C (Fettsäurebestimmung in Polysorbat) aufgearbeitet und mit den dort beschriebenen Testmischungen verglichen Die Probenvorbereitung wurde wie folgt durchgeführt:

0,1 g Probe wurden mit 2,0 ml NaOH-Lösung (20 g NaOH/l wasserfreies Methanol) versetzt und 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden 2,0 ml methanolische Bortrifluorid-Lösung (140 mg/ml) hinzugegeben und für weitere 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt.

Nach Zugabe von 4,0 ml n-Heptan wurde für weitere 5 Minuten unter Rückfluss erhitzt, bevor die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die Organische Phase wurde einmalig mit 10 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung und anschließend noch weitere drei Mal mit 2,0 ml Milli-Q-Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde über ca. 0,2 g wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die obere klare Phase wurde zur Analyse verwendet.

Die GC- Analyse erfolgte mit folgenden Parametern:

Kapillarsäule: 30 m DB-WAX; 0,32 mm ID; 0,5 µm Film
Trägergas: Helium
Säulenvordruck: 100 kPa
Split: ca. 100 ml/min
Ofentemperatur: 80 °C – 10 °C/min – 220 °C (40 min)
Injektor: 250 °C
Detektor (FID): 250 °C
Injektionsvolumen: 1,0 µl

Die Identifizierung der Komponenten im Chromatogramm der Probe erfolgte mittels einer Vergleichlösung der relevanten Fettsäuremethylester. In diesem Fall handelt es sich hierbei um die Methylester von Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin- und Myristinsäure. Im Anschluss erfolgte eine Normierung der Signale im Chromatogramm der Probe auf 100 Flächen-%.

Die Berechnung des Massenverhältnisses erfolgte mittels eines berechneten Responsefaktors zwischen dem C8- und C10-Fettsäuremethylester und Normierung der beiden Komponenten auf 100 %. Hieraus ergibt sich das C8/C10-Verhältnis als normierte Masse-%.

Anschließend erfolgte die Umrechnung des normierten Massenprozentverhältnisses in ein normiertes Mol-%-Verhältnis.

Nach dem oben beschriebenen Verfahren wurden Estergemische hergestellt, bei denen als Edukte n-Oktansäure und n-Decansäure in den folgenden molaren Verhältnissen eingesetzt wurden: 85:15, 75:25, 65:35, 58:42, 57:43, 50:50, 40:60, 25:75.

Die aus der Synthese erhaltenen Produkte, sowie der reine Isosorbid-2,5-di-octansäureester und der reine Isosorbid-2,5-di-decansäureester wurden jeweils nach der oben beschriebenen Methode analysiert und die Fettsäureverteilung bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Einsatzverhältnis und Produktzusammensetzung der aufgeführten Isosorbiddiester.

Nr.	Einsatz - Anteil C8 [mol-%]	Einsatz-Anteil C10 [mol-%]	Leicht-sieder [Flächen-%]	Diester [Flächen-%]	Hoch-sieder [Flächen-%]	C8/C10-Verhältnis gemäß GC nach Verseifung [Flächen-%]	C8/C10-Verhältnis gemäß GC nach Verseifung [normierte Massen-%]	C8/C10-Verhältnis gemäß GC nach Verseifung [normierte mol-%]
-	100	0	0,20	98,74	1,05	99,9/0,0	100,0/0.0	100,0/0,0
3	85	15	0,39	98,90	0,71	79,9/19,8	83,0/17,0	85,4/14,6
4	75	25	0,26	98,92	0,81	68,0/31,8	72,1/27,9	75,5/24,5
5	65	35	0,26	99,18	0,52	58,0/42,0	62,6/37,4	66,7/33,3
6	58	42	0,23	99,08	0,69	48,3/51,5	53,2/46,8	57,6/42,4
7	57	43	0,18	98,67	1,04	47,9 / 51,8	52,8/47,2	57,2/42,8
8	50	50	0,26	99,33	0,40	42,8/56,9	47,6/52,4	52,0/48,0
9	40	60	0,38	99,28	0,34	32,9/66,9	37,3/62,7	41,5/58,5
10	25	75	0,29	99,56	0,14	19,9/79,6	23,2/76,8	26,5/73,5
-	0	100	0,39	99,53	0,08	0,2/99,4	0,0/100	0,0/100,0
11	57	43	2,2	97,3	0,5	53,0/46,2	58,1/41,9	62,4/37,6
12	57	43	4,6	95,0	0,4	52,7/46,2	58,0/42,0	62,3/37,7
13	57	43	0,1	94,8	5,0	53,4/45,2	58,9/41,1	63,1/36,9
14	57	43	0,3	74,3	25,5	53,8/45,0	59,1/40,9	63,3/36,7

Für alle Proben wurde auch die Farbzahl nach Hazen (APHA) bestimmt. Für die Proben bis einschließlich 12 lag diese unter 40. Für die Probe 13 lag sie bei 160 und für die Probe 14 bei 433. Werte oberhalb von 80 sind unerwünscht, da sie deutlich verfärbte Produkte liefern.

Vergleichsversuche für die Plastisolanwendung:

1. Herstellung des Plastisols

Es wurde ein PVC-Plastisol hergestellt, wie es beispielsweise zur Fertigung von Deckstrichfilmen für Fußbodenbeläge verwendet wird. Die Angaben in den Plastisolrezepturen sind jeweils in Gewichtsanteile. Als PVC wurde Vestolit B 7021-Ultra verwendet. Als Vergleichssubstanzen wurden Diisononylphthalat (DINP, VESTINOL 9 der Fa. Evonik Industries) und der Isosorbiddiester auf Basis der Isononansäure (ISDIN-IS) verwendet. Die Rezepturen der Polymerzusammensetzungen sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2:

Rezeptur:	**1**	**2**	**3***	**4***	**5***	**6***	**7***	**8***	**9**	**10**
Additiv -- Charge:										
B 7021 -- Ultra	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
DINP	50									
ISDIN-IS		50								
C8:C10 = 85:15			50							
C8:C10 = 75:25				50						
C8:C10 = 65:35					50					
C8:C10 = 58:42						50				
C8:C10 = 57:43							50			
C8:C10 = 50:50								50		
C8:C10 = 40:60									50	
C8:C10 = 25:75										50
Drapex 39	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Mark CZ 149	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

* erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung

In Spalte 1 der Tabelle 2 sind für die Proben 3 bis 10 das C8/C10-Verhältnis angegeben, welches bei der Synthese des Estergemisches eingesetzt wurde. Die Werte korreliert somit mit den Spalten 2 und 3 aus Tabelle 1. Die hieraus resultierende Zusammensetzung im erhaltenen Estergemisch lassen sich aus der letzten Spalte der Tabelle 1 entnehmen.

Neben den 50 Gewichtsteilen Weichmacher enthält jede Rezeptur noch 3 Gewichtsteile eines epoxidierten Sojabohnenöls als Co-Stabilisator (Drapex 39, Fa. Galata), sowie 2 Gewichtsteile eines Thermostabilisators auf Ca/Zn-Basis (Mark CZ 149, Fa. Galata).

Die Weichmacher wurden vor der Zugabe auf 25 °C temperiert. Zuerst wurden die flüssigen Bestandteile und dann die pulverförmigen in einen PE-Becher eingewogen. Von Hand wurde die Mischung mit einem Salbenspatel so eingerührt, dass kein unbenetztes Pulver mehr vorhanden war. Der Mischbecher wurde dann in die Klemmvorrichtung eines Dissolverrührers eingespannt. Vor dem Eintauchen des Rührers in die Mischung wurde die Drehzahl auf 1800 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Nach dem Einschalten des Rührers wurde so lange gerührt, bis die Temperatur an der Digitalanzeige des Thermofühlers 30,0 °C erreichte. Damit war sicher gestellt, dass die Homogenisierung des Plastisols bei einem definierten Energieeintrag erreicht wurde. Danach wurde das Plastisol sofort bei 25,0 °C temperiert.

2. Messung der Plastisol-Viskositäten

Die Messung der Viskosität der PVC-Plastisole wurde mit einem Physica MCR 101 (Fa. Anton-Paar) durchgeführt, wobei der Rotationsmodus und das Messsystem „CC27“ verwendet wurden.

Das Plastisol wurde zunächst im Ansatzbehälter durch Rühren mit einem Spatel nochmals homogenisiert, anschließend in das Messsystem eingefüllt und isotherm bei 25 °C vermessen. Während der Messung wurden folgende Punkte angesteuert:

1. Eine Vorscherung von 100 s^{-1} für den Zeitraum von 60 s, bei der keine Messwerte aufgenommen wurden (zur Nivellierung eventuell auftretender thixotroper Effekte).
2. Eine Scherraten-Abwärtsrampe, beginnend bei 200 s^{-1} und endend bei 0,1 s^{-1}, aufgeteilt in eine logarithmische Reihe mit 30 Schritten mit jeweils 5 Sekunden Messpunktdauer.

Die Messungen wurden in der Regel (wenn nicht anders angegeben) nach einer Lagerung / Reifung der Plastisole von 24 h durchgeführt. Zwischen den Messungen wurden die Plastisole bei 25 °C gelagert.

In der nachfolgenden Tabelle 3 sind jeweils die Viskositäten für die PVC-Pasten bei einer Schergeschwindigkeit von 100 s^{-1} aufgeführt. Die Pastennummer korreliert hierbei mit der Rezepturnummer aus Tabelle 2.

Tabelle 3:

Pastennr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pasten-viskosität nach 24 h (100 s-1)	5,73	10,8	6,32	6,60	6,64	6,68	6,77	6,84	6,99	7,35

Im Vergleich der Pasten weisen die Pasten aus den erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen (3, 4, 5, 6, 7, 8) eine deutlich geringere Pastenviskosität auf, als die Paste, welche ISDIN-IS umfasst (Pastennummer 2). Mit reinem ISDIN-IS (nicht erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung 2) lässt sich nur schwer eine gut verarbeitbare PVC-Paste herstellen, da diese eine sehr hohe Pastenviskosität zeigt.

PVC-Pasten auf Basis einer erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung weisen im Vergleich mit einer analogen Paste auf Basis eines Isosorbidesters der Isononansäure unabhängig von der Scherrate eine geringere Scherviskosität und hierdurch eine verbesserte Verarbeitbarkeit auf.

3. Gelierverhalten

Die Untersuchung des Gelierverhaltens der Pasten wurde im Physica MCR 101 im Oszillationsmodus mit einem Platte-Platte Messsystem (PP25), welches schubspannungsgesteuert betrieben wurde, vorgenommen. Eine zusätzliche Temperierhaube wurde an das Gerät angeschlossen, um eine homogene Wärmeverteilung und eine gleichmäßige Probentemperatur zu erreichen.

Folgende Parameter wurden eingestellt:

Modus: Temperatur-Gradient
Start-Temperatur: 25 °C
End-Temperatur: 180 °C
Heiz/Kühlrate: 5 °C/min
Oszillations-Frequenz: 4-0,1 Hz Rampe logarithmisch
Kreisfrequenz Omega: 10 1/s
Anzahl Messpunkte: 63

Messpunktdauer: 0,5 min
Automatische Spaltnachführung F : 0 N
Konstante Messpunktdauer
Spaltweite 0,5 mm

Durchführung der Messung:
Auf die untere Messsystemplatte wurde mit dem Spatel ein Tropfen der zu messenden Plaste luftblasenfrei aufgetragen. Dabei wurde darauf geachtet, dass nach dem Zusammenfahren des Messsystems etwas Paste gleichmäßig aus dem Messsystem herausquellen konnte (nicht mehr als ca. 6 mm rundum). Anschließend wurde die Temperierhaube über der Probe positioniert und die Messung gestartet. Bestimmt wurde die sogenannte komplexe Viskosität der Paste in Abhängigkeit von der Temperatur. Da eine bestimmte Temperatur in einer (durch die Heizrate von 5 °C/min. festgelegte) Zeitspanne erreicht wird, wird neben der Geliertemperatur auch eine Aussage zur Geliergeschwindigkeit des vermessenen Systems erhalten. Ein Einsetzen des Geliervorganges war in einem plötzlichen starken Anstieg der komplexen Viskosität zu erkennen. Je früher dieser Viskositätsanstieg einsetzt, desto besser ist die Gelierfähigkeit des Systems.
Aus den erhaltenen Messkurven wird die Cross-Over-Temperatur bestimmt. Diese Methode berechnet den Schnittpunkt der beiden gewählten y-Variablen. Sie wird verwendet, um das Ende des linear-viskoelastischen Bereichs in einem Amplitudensweep (y: G', G"; x: gamma) zu finden, um die Kreuzungsfrequenz in einem Frequenzsweep (y: G', G"; x: Frequenz) zu finden oder um die Gelzeit bzw. Aushärtetemperatur festzustellen (y: G', G"; x: Zeit oder Temperatur). Die hier dokumentierte Cross-Over-Temperatur entspricht der Temperatur des ersten Schnittpunktes von G' und G".

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt. Die Pastennummer korreliert hierbei mit der Rezepturnummer aus Tabelle 2.

Tabelle 4:

Pastennr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cross-Over-Temperatur °C	75,4	76,4	70,5	71,2	72,8	73,6	72,7	72,6	74,9	75,8

Gelierverhalten:

Im Vergleich zu der Paste, die ISDIN-IS enthält (Pastennr. 2), weisen die Pasten die eine erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung enthalten (Pastennr. 3 bis 8) eine deutlich schnellere Gelierung auf. Die Gelierung der Pasten 3 bis 8 verläuft auch schneller als die Gelierung der Pasten 9 und 10, sowie der Paste 1, welche den bisherigen Industriestandard DINP umfasst.

4. Schmelzpunkte der reinen Estergemische

Die Schmelzpunkte wurden mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) bestimmt, hierzu wurde jeweils der Anstieg des Schmelzsignals (sog. „Onset“) herangezogen. Im Falle von mehreren Schmelzpunkten wurde der höchste Schmelzpunkt aufgeführt, da unterhalb dieser Temperatur die ersten Kristallisationen einsetzen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt. Die Weichmachernummern (WM-Nr.) korreliert hierbei mit der Rezepturnummer aus Tabelle 2.

Tabelle 5:

WM-Nr	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Temperatur °C	n.b.	n.b.	7	3	3	5	5	7,5	13	22

n.b. = nicht bestimmbar

Bei den Weichmachern Nummer 1 und 2 konnte kein Schmelzpunkt bestimmt werden. Diese Substanzen weisen lediglich einen Glasübergang auf, da sie amorph sind.

Alle Schmelzpunkte größer 10 °C erfüllen nicht die Kriterien für einen in großtechnischen Prozessen gut einsetzbaren Weichmacher, da die Produkte sonst in kalten Jahreszeiten zu stark beheizt werden müssten, was zu sehr hohen Energiekosten führen würde, um eine ausreichende Fließfähigkeit zu gewährleisten. Ein zu starkes Erwärmen könnte auch ein vorzeitiges Gelieren der Pasten schon während des Mischvorgangs, verbunden mit starker Eindickneigung, und daher signifikant verschlechterter Verarbeitbarkeit hervor rufen.

Isosorbidester mit ausschließlich C8-Säure oder C10-Säure sind aufgrund ihres vergleichsweise hohen Schmelzpunktes aus den oben genannten Gründen nicht für Plastisolverfahren (dies entspricht etwa einem Drittel aller kommerziellen Anwendungen) wirtschaftlich einsetzbar. Die Gemische C8/C10 haben allesamt niedrigere Schmelzpunkte und sind daher deutlich besser geeignet.

Vermeidung von Hochsiedern

Die Bildung von großen Anteilen an Hochsiedern führt zu einer deutlich verschlechterten Performance des Weichmachers, speziell der Verarbeitbarkeit (Gelierung) und der Effizienz (Shore Härte). Zur Reduktion des Gehalts an Hochsiedern in Produktgemisch wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die Veresterungsreaktion gaschromatographisch verfolgt.

Hochsieder können beispielsweise bei hohen Temperaturen bei langen Reaktionszeiten oder beim Einsatz gewisser Mineralsäuren, wie beispielsweise Schwefelsäure, oder Sulfonsäuren gebildet werden. Dies kann zur Ringöffnung des Dianhydrohexitols, bzw. des entsprechenden Mono- oder Diesters, zum Monoanhydrohexitol oder den entsprechenden Estern führen. Durch den Überschuss an Fettsäuren kann es dann zur Bildung von Di-, Tri- und Tetraestern des Monoanhydrohexitols kommen. Deshalb wird die Reaktion abgebrochen, sobald der Anteil an Monoestern in gaschromatographischen Messungen einen bestimmten Wert unterschreitet.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich über den Anteil an Monoestern im Reaktionsgemisch gut der Anteil an Hochsiedern im Produktgemisch steuern lässt.

Vermeidung von Leichtsiedern

Die Bildung von Leichtsiedern führt schon bei geringen Massen-Anteilen zu einer Verschlechterung der Weichmacherperformance, speziell der Extraktion in Wasser und der Flüchtigkeit. Ein Beispiel für solche Leichtsieder sind die Monoester.

Wie in Zusammenhang mit den Hochsiedern beschrieben, können lange Reaktionszeiten zur Bildung von Hochsiedern führen. Eine drastische Reduzierung der Reaktionszeit führt allerdings zu verringerten Umsätzen und damit zu Monofettsäureestern des Dianhydrohexitols, welche zu den Leichtsiedern gehören. Reaktionszeit und Temperatur müssen daher so optimiert werden, dass ein möglichst vollständiger Umsatz an Dianhydrosorbitol und

Monoester stattfindet, ohne dass gleichzeitig im nennenswerten Umfang Hochsieder gebildet werden. Dies wurde dadurch erreicht, dass die Reaktion abgebrochen wurde, sobald der Anteil an Monoestern in gaschromatographischen Messungen einen bestimmten Wert unterschritten hatte.

Charakterisierung des Estergemisches bezüglich Leicht- und Hochsiederanteil (Analytik):

Die Bestimmung des Gehalts an Leicht- und Hochsiedern erfolgte gaschromatografisch. Hochsieder weisen hierbei auf einer unpolaren Säule eine höhere Retentionszeit als der C10,C10-Ester auf. Die Leichtsieder weisen auf einer unpolaren Säule eine niedrigere Retentionszeit als der C8,C8-Ester auf. Gemäß der vorliegenden Erfindung erfolgt die Zuordnung der Signale im Gaschromatogramm mittels GC/MS-Untersuchungen. Für die Aufnahme der gaschromatographischen Spektren wurden zum Beispiel 0.1 g Probe in 1,5 ml Aceton gelöst und in ein GC-Vial überführt.

Die gaschromatographischen Untersuchungen können prinzipiell mit jedem handelsüblichen GC-Gerät mit passender unpolarer Säule durchgeführt werden. Für die vorliegenden gaschromatographischen Untersuchungen wurde ein Gerät vom Typ 6890 N der Fa. Agilent eingesetzt. Der Temperatur des Ofens wurde für 1,4 min auf 120 °C gehalten, dann mit einer Heizrate von 12.5 K/min auf 350 °C erhöht und dort für weitere 17 min gehalten. Die gaschromatographischen Spektren wurden mit einer Agilent HP5 Säule, über einen FID Detektor, mit Helium als Trägergas aufgenommen. Mit anderen handelsüblichen GC-Geräten werden mit den gleichen Betriebsparametern vergleichbare Ergebnisse erhalten. Die Zuordnung der Signale muss auch in diesem Fall einmalig über GC/MS-Messungen durchgeführt werden.

Der Bereich der Dianhydrohexitoldifettsäureester liegt im betrachteten Beispiel zwischen 15 und 22 min. Die Leichtsieder werden zwischen 6 und 15 min, die Hochsieder zwischen 22 und 32 Minuten detektiert.

Zur Bestimmung der Flächen-%-Anteile werden lediglich Estersignale, also Leichtsieder und Hochsieder gemäß der obigen Definition und das Diestergemisch selbst herangezogen, d.h. Lösemittel- oder Carbonsäuresignale werden nicht mitintegriert.

Vergleichsversuche für die Plastisolanwendung:

1. Herstellung des Plastisols

Es wurde ein PVC-Plastisol hergestellt, wie es beispielsweise zur Fertigung von Deckstrichfilmen für Fußbodenbeläge verwendet wird. Die Angaben in den Plastisolrezepturen sind jeweils in Gewichtsanteile. Als PVC wurde Vestolit B 7021-Ultra verwendet. Mit C8:C10 wird das Verhältnis von n-Oktansäure zu n-Decansäure angegeben, in welchem diese bei der Synthese als Edukte eingesetzt wurden. Die Rezepturen der Polymerzusammensetzungen sind in Tabelle 6 aufgelistet. Die Rezepturnummer korreliert hierbei mit der Nummer aus der ersten Spalte in Tabelle 1.

Tabelle 6: Rezepturen für die Plastisolherstellung

Rezeptur:	**7***	**11**	**12**	**13**	**14**
Additiv -- Charge:					
B 7021 -- Ultra	100	100	100	100	100
C8:C10 = 57:43	50				
C8:C10 = 57:43		50			
C8:C10 = 57:43			50		
C8:C10 = 57:43				50	
C8:C10 = 57:43					50
Drapex 39	3	3	3	3	3
Mark CZ 149	2	2	2	2	2

* Polymerzusammensetzung umfassend ein Estergemisch hergestellt nach einem erfindungsgemäßen Verfahren

Neben den 50 Gewichtsteilen Weichmacher enthält jede Rezeptur noch 3 Gewichtsteile eines epoxidierten Sojabohnenöls als Co-Stabilisator (Drapex 39), sowie 2 Gewichtsteile eines Thermostabilisators auf Ca/Zn-Basis (Mark CZ 149).

Die Estergemische wurden vor der Zugabe auf 25 °C temperiert. Zuerst wurden die flüssigen Bestandteile und dann die pulverförmigen in einen PE-Becher eingewogen. Von Hand wurde die Mischung mit einem Salbenspatel so eingerührt, dass kein unbenetztes Pulver mehr vorhanden war. Der Mischbecher wurde dann in die Klemmvorrichtung eines Dissolverrührers eingespannt. Vor dem Eintauchen des Rührers in die Mischung wurde die Drehzahl auf 1800 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Nach dem Einschalten des Rührers wurde so lange

gerührt, bis die Temperatur an der Digitalanzeige des Thermofühlers 30,0 °C erreichte. Damit war sicher gestellt, dass die Homogenisierung des Plastisols bei einem definierten Energieeintrag erreicht wurde. Danach wurde das Plastisol sofort bei 25,0 °C temperiert.

2. Flüchtigkeit

Die Flüchtigkeit der Weichmacher wurde mit Hilfe des Halogentrockners HB 43-S der Fa. Mettler Toledo bestimmt. Vor der Messung wurde eine leere saubere Aluschale im Wägeteller platziert. Danach wurde die Aluschale mit einem Vlies tariert und etwa fünf Gramm Weichmacher auf das Vlies pipettiert und genau verwogen.

Durch das Schließen des Heizmoduls wurde die Messung gestartet und die Probe mit maximaler Heizrate (Voreinstellung) von Raumtemperatur auf 200 °C aufgeheizt und alle 30 Sekunden der entsprechende Masseverlust durch Verdampfung automatisch durch Wägung bestimmt. Nach 10 min wurde die Messung vom Gerät automatisch beendet.

Von jeder Probe wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt. Die Weichmachernummer (WM-Nr.) korreliert hierbei mit der Rezepturnummer aus Tabelle 6.

Tabelle 7:

WM-Nr.	7	11	12	13	14
Masseverlust [%]	3,50	3,71	4,55	2,69	2,71

Die Polymerzusammensetzung umfassend ein Estergemisch hergestellt nach einem nicht erfindungsgemäßen Verfahren (WM-Nr.12) zeigt einen deutlich höheren Masseverlust als jene Polymerzusammensetzungen umfassend ein Estergemisch hergestellt nach einem erfindungsgemäßen Verfahren (WM-Nr. 7, 11, 13).

3. Wasserbeständigkeit

Die Alterungsbeständigkeit unter verschiedenen Umgebungsbedingungen ist ein weiteres wesentliches Qualitätskriterium für PVC-Weichmacher. Insbesondere das Verhalten

gegenüber Wasser (Wasseraufnahme & Auswaschverhalten von Rezepturbestandteilen) und gegenüber erhöhten Temperaturen (Ausdunstung von Rezepturbestandteilen & thermische Alterung) bietet einen Einblick in die Alterungsbeständigkeit.

Nimmt ein Kunststoffartikel in größerem Umfang Wasser auf, so verändern sich dadurch einerseits seine Materialeigenschaften, andererseits auch sein optisches Aussehen (z.B. Eintrübung). Eine hohe Wasseraufnahme ist demnach in der Regel unerwünscht. Das Auswaschverhalten ist ein zusätzliches Kriterium für die Permanenz der Formulierungsbestandteile unter Gebrauchsbedingungen. Dies gilt insbesondere für Stabilisatoren, Weichmacher und/oder ihre Bestandteile, da eine Konzentrationsminderung im Kunststoffartikel bei diesen Rezepturbestandteilen sowohl die Materialeigenschaften verschlechtern als auch die Lebensdauer dramatisch reduzieren kann.

Für die Bestimmung der Wasserbeständigkeit wurden ausgelierte 1 mm-Polymerfilme, die aus den entsprechenden Plastisolen hergestellt wurden (Gelierbedingungen im Mathisofen: 200 °C/2 min.), verwendet. Als Prüfkörper wurden Folienkreise mit 3 cm Durchmesser ausgeschnitten. Vor der Wasserlagerung wurden die Prüfkörper für 24 Stunden in einem mit Trockenmittel (KC-Trockenperlen, Fa. BASF SE) ausgerüsteten Exsikkator bei 25 °C gelagert. Das Ausgangsgewicht (Einwage) wurde mit einer Analysenwaage auf 0,1 mg genau bestimmt. Die Prüfkörper wurden nun in einem mit vollentsalztem (VE) Wasser gefülltem Schüttelbad (Typ „WNB 22“ mit Peltierkühlvorrichtung „CDP“; Fa. Memmert GmbH) bei einer Temperatur von 30 °C für 7 Tage mit Probenhaltern unter der Wasseroberfläche gelagert und kontinuierlich bewegt. Nach der Lagerung wurden die Kreise dem Wasserbad entnommen, abgetrocknet und ausgewogen (= Gewicht nach 7 Tagen). Aus der Differenz zur Einwage wurde die Wasseraufnahme berechnet. Nach der Auswage wurden die Prüfkörper wiederum für 24 Stunden in einem mit Trockenmittel (KC-Trockenperlen) ausgerüsteten Exsikkator bei 25 °C gelagert und anschließend nochmals ausgewogen (Endauswage = Gewicht nach Trocknung). Aus der Differenz zur Einwage vor der Wasserlagerung wurde der prozentuale Massenverlust durch Wasserlagerung (entspricht Verlust durch Auswaschungen) berechnet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt. Die Prüfkörpernummer korreliert hierbei mit der Rezepturnummer aus Tabelle 6.

Tabelle 8:

Prüfkörpernr.	7	11	12	13	14
Massenverlust [%]	-0,05	- 0,55	- 1,08	- 0,02	- 0,19

Der Masseverlust des Prüfkörpers 11 ist gegenüber dem Masseverlust des Prüfkörpers 7 leicht erhöht, der des Prüfkörpers 12 mit einem hohen Leichtsiederanteil ist deutlich erhöht.
Deutlich erhöhte Masseverluste schränken die Anwendbarkeit der Weichmacher stark ein.

4. Weichmachende Wirkung

Die Shore-Härte ist ein Maß für die Weichheit eines Probekörpers. Je weiter bei einer bestimmten Messdauer eine genormte Nadel in den Probenkörper eindringen kann, desto niedriger fällt der Messwert aus. Der Weichmacher mit der höchsten Effizienz ergibt bei gleicher Weichmachermenge den niedrigsten Wert für die Shore-Härte. Da in der Praxis Formulierungen / Rezepturen häufig auf eine bestimmte Shore-Härte hin eingestellt bzw. optimiert werden, kann bei sehr effizienten Weichmachern demnach ein bestimmter Anteil in der Rezeptur eingespart werden, was eine Kostenreduktion für den Verarbeiter bedeutet.
Zur Bestimmung der Shore-Härten wurden die wie oben beschrieben hergestellten Pasten in runde Gießformen aus Messing mit einem Durchmesser von 42 mm gegossen (Einwaage: 20,0 g). Dann wurden die Pasten in den Formen im Umlufttrockenschrank 30 min bei 200 °C geliert, nach Abkühlung entnommen und vor der Messung mindestens 24 Stunden im Klimaschrank (25 °C) gelagert. Die Dicke der Scheiben betrug ca. 12 mm.
Die Härte-Messungen wurden nach DIN 53 505 mit einem Shore-A-Messgerät der Fa. Zwick-Roell durchgeführt, der Messwert jeweils nach 3 Sekunden abgelesen. An jedem Prüfkörper wurden Messungen an drei verschiedenen Stellen durchgeführt, und ein Mittelwert gebildet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt. Die Prüfkörpernummer korreliert hierbei mit der Rezepturnummer aus Tabelle 2 bzw. 6.

Tabelle 9:

Prüfkörpernr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Shore A	80	84	80	81	80	82	82	82	82	83

Prüfkörpernr.	11	12	13	14
Shore A	83	82	83	88

Im Vergleich zu dem Prüfkörper 2, der Isosorbidester auf Basis der Isononansäure (ISDIN-IS) als Weichmacher enthält, weisen die Prüfkörper 3 - 10 und 11 - 13 eine niedrigere Shore A-Härte, also eine größere „Weichheit“ auf. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können somit Estergemische zur Verfügung gestellt werden, die in PVC-Mischungen eine bessere Effizienz besitzen als ISDIN-IS. Somit kann hiermit Weichmacher eingespart werden, was zu geringeren Rezepturkosten führt. Die Rezeptur 14, welche ein Estergemischt umfasst, welches nach einem nicht erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde, weist eine deutlich höhere Shorehärte auf.

Schäume

Des Weiteren wird die Verwendung eines erfindungsgemäßen Estergemisches in Schäumen beansprucht.

In vielen PVC-Artikeln ist es üblich, durch Aufbringen von Schaumschichten das Gewicht der Produkte und somit auch die Kosten auf Grund des geringeren Materialeinsatzes zu reduzieren. Beispielhafte Anwendungsgebiete sind hier Fußböden, Tapeten oder Kunstleder. Für den Anwender kann ein geschäumtes Produkt, beispielsweise bei Fußbodenbelägen, den Vorteil einer besseren Trittschalldämmung mit sich bringen.

Die Güte der Verschäumung ist innerhalb der Formulierung von vielen Komponenten abhängig, neben Art und Menge des Schaumbildners spielen auch der verwendete PVC-Typ und der Weichmacher eine wichtige Rolle. Die Aufgabe der Weichmacher ist es daher,

schäumbare Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die eine geringe Flüchtigkeit aufweisen, und eine schnellere Verarbeitung bei niedrigeren Temperaturen ermöglichen.

Eine schäumbare Zusammensetzung enthält im Allgemeinen ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylbutyrat, Polyalkylmethacrylat und Copolymeren, einen Schaumbildner und/oder Schaumstabilisator und einen Weichmacher.

Beispiel S1:
Herstellung von expandierbaren / schäumbaren PVC-Plastisolen (ohne Füllstoff und/oder Pigment)

Im Folgenden sollen die Vorteile eines erfindungsgemäßen Plastisols an Hand eines ungefüllten, nicht pigmentierten, thermisch expandierbaren PVC-Plastisols verdeutlicht werden. Die nachstehende erfindungsgemäße Plastisol steht dabei u.a. beispielhaft für thermisch expandierbare Plastisole, die bei der Herstellung von Fußbodenbelägen zum Einsatz kommen. Insbesondere sind die nachstehenden erfindungsgemäßen Plastisole beispielhaft für Schaumschichten welche als Rückseitenschäume in mehrschichtig aufgebauten PVC-Fußböden Verwendung finden. Die dargestellten Formulierungen sind dabei allgemein gehalten, und können bzw. müssen vom Fachmann an die im jeweiligen Anwendungsbereich bestehenden spezifischen Verarbeitungs- und Gebrauchsanforderungen angepasst werden.

Tabelle 10: Zusammensetzung der expandierbaren PVC-Plastisole aus Beispiel S1.
[Alle Angaben in Massenteilen]

Plastisolrezeptur (Bsp. S1)	1**	7*
Vinnolit MP 6852	100	100
VESTINOL® 9	59	
Isosorbidester (Nr. 7)		59
Unifoam AZ Ultra 7043	3	3
Zinkoxid	2	2

**Vergleichsbeispiel *erfindungsgemäß

Die verwendeten Stoffe und Substanzen werden im Folgenden näher erläutert:

Vinnolit MP 6852: Mikrosuspensions-PVC (Homopolymer) mit K-Wert (gemäß DIN EN ISO 1628-2) von 68; Fa. Vinnolit GmbH & Co KG.

VESTINOL® 9: Diisononyl(ortho)phthalat (DINP), Weichmacher; Fa. Evonik Industries AG.

Isosorbidester: Dianhydrohexitoldifettsäureester mit einer Zusammensetzung gemäß Verbindung Nr. 7 aus Tabelle 1.

Unifoam AZ Ultra 7043: Azodicarbonamid; thermisch aktivierbares Treibmittel; Fa. Hebron S.A.

Zinkoxid: ZnO; Zersetzungskatalysator für thermisches Treibmittel; setzt die substanzeigene Zersetzungstemperatur des Treibmittels herab; wirkt gleichzeitig auch als Stabilisator; „Zinkoxid aktiv®“; Fa. Lanxess AG. Das Zinkoxid wurde mit einer ausreichenden Teilmenge (1 phr) des jeweils verwendeten Weichmachers vorvermischt und anschließend zugegeben.

Die flüssigen und festen Formulierungsbestandteile wurden getrennt in je einem geeigneten PE-Becher eingewogen. Von Hand wurde die Mischung mit einem Salbenspatel so eingerührt, dass kein unbenetztes Pulver mehr vorhanden war. Das Mischen der Plastisole erfolgte mit einem Kreiss-Dissolver VDKV30-3 (Fa. Niemann). Der Mischbecher wurde in die Klemmvorrichtung des Dissolverrührers eingespannt. Mit einer Mischerscheibe (Zahnscheibe, fein gezahnt, ∅: 50 mm) wurde die Probe homogenisiert. Dabei wurde die Drehzahl des Dissolvers von 330 U/min kontinuierlich bis 2000 U/min erhöht, und so lange gerührt, bis die Temperatur an der Digitalanzeige des Thermofühlers 30,0 °C (Temperaturerhöhung in Folge der Friktionsenergie / Energiedissipation; siehe beispielsweise N.P.Cheremisinoff: „An Introduction to Polymer Rheology and Processing“; CRC Press; London; 1993) erreichte. Damit war sicher gestellt, dass die Homogenisierung des Plastisols bei einem definierten Energieeintrag erreicht wurde. Danach wurde das Plastisol sofort bei 25,0 °C temperiert.

Beispiel S2:

Herstellung der Schaumfolien und Bestimmung des Expansions- bzw. Aufschäumverhaltens der in Beispiel S1 hergestellten thermisch expandierbaren Plastisole bei 200 °C.

1. Herstellung der Schaumfolien und Bestimmung der Expansionsrate

Das Aufschäumverhalten wurde mit Hilfe eines Dickenschnellmessers mit Eignung für Weich-PVC Messungen (KXL047, Fa. Mitutoyo) mit einer Genauigkeit von 0,01 mm bestimmt. Für die Folienherstellung wurde am Rollrakel eines Mathis Labcoaters (Typ: LTE-TS; Hersteller: Fa. W. Mathis AG) ein Rakelspalt von 1 mm eingestellt. Dieser wurde mit einer Fühlerblattlehre kontrolliert und ggf. nachgestellt. Die Plastisole wurden auf ein in einem Rahmen plan eingespanntes Trennpapier (Warran Release Paper; Fa. Sappi Ltd.) mittels dem Rollrakel des Mathis Labcoaters aufgerakelt. Um die prozentuale Aufschäumung errechnen zu können, wurde bei 200 °C / 30 Sekunden Verweilzeit zunächst eine angelierte und nicht geschäumte Folie hergestellt. Die Foliendicke (= Ausgangsdicke) dieser Folie betrug bei dem angegebenen Rakelspalt in allen Fällen zwischen 0,74 und 0,77 mm. Die Messung der Dicke wurde an drei unterschiedlichen Stellen der Folie durchgeführt.

Anschließend wurden ebenfalls mit dem bzw. im Mathis-Labcoater die geschäumten Folien (Schäume) bei 4 unterschiedlichen Ofen-Verweilzeiten (60s, 90s, 120s und 150s) hergestellt. Nach Abkühlung der Schäume wurden die Dicken ebenfalls an drei unterschiedlichen Stellen vermessen. Der Mittelwert der Dicken und die Ausgangsdicke wurden für die Berechnung der Expansion benötigt. (Beispiel: (Schaumdicke–Ausgangsdicke)/Ausgangsdicke*100% = Expansion).

Die Ergebnisse werden in der nachfolgenden Tabelle (11) dargestellt.

Tabelle 11: Expansion der aus den thermisch expandierbaren Plastisolen (gemäß Bsp. S1) bei unterschiedlichen Ofen-Verweilzeiten im Mathis Labcoater (bei 200 °C) hergestellten Polymerschäume bzw. Schaumfolien.

Plastisolrezeptur (gemäß Bsp. S1)	1**	7*
Expansion nach 60 s [%]	3	4
Expansion nach 90 s [%]	353	380
Expansion nach 120 s [%]	495	515
Expansion nach 150 s [%]	511	522

** = Vergleichsbeispiel * = erfindungsgemäß

Im Vergleich mit dem derzeitigen Standard-Weichmacher DINP werden nach einer Verweilzeit von 90, 120 und 150 Sekunden deutlich höhere Schaumhöhen/Expansionsraten erreicht. Die Vollständigkeit der Zersetzung des verwendeten Treibmittels und damit der Fortschritt des Expansionsprozesses zeigt sich auch an der Farbe des hergestellten Schaumes. Je geringer die Gelbfärbung des Schaumes, desto weiter ist der Expansionsprozess fortgeschritten.

2. Bestimmung des Gelbwertes

Der Gelbwert (Index YD 1925) ist ein Maß für Gelbverfärbung eines Probekörpers. Bei der Beurteilung von Schaumfolien ist der Gelbwert in der Regel in zweierlei Hinsicht von Interesse. Zum einen zeigt er den Zersetzungsgrad des Treibmittels Azodicarbonamid (= gelb im unzersetzten Zustand) an, zum anderen ist er ein Maß für die Thermostabilität (Verfärbungen in Folge thermischer Belastung). Die Farbmessung der Schaumfolien erfolgte mit einem Spectro Guide der Fa. Byk-Gardner. Als Hintergrund für die Farbmessungen wurde eine (handelsübliche) weiße Referenz-Kachel benutzt. Folgende Parameter wurden eingestellt:

Lichtart: C/2°
Anzahl Messungen: 3
Anzeige: CIE L*a*b*
Messindex: YD1925

Die Messungen selbst wurden an 3 unterschiedlichen Stellen der Proben (für Effekt- und Glattschäume bei einer Plastisol-Rakeldicke von 200µm) durchgeführt. Die Werte aus den 3 Messungen wurde gemittelt.

Der bestimmte Gelbwert der in Beispiel S2 hergestellten Polymerschäume bzw. Schaumfolien ist in der nachfolgenden Tabelle (12) dargestellt.

Tabelle 12: Gelbwerte (Y_i D1925) der gemäß Beispiel S1 hergestellten Polymerschäume.

Plastisolrezeptur (gemäß Bsp. S1)	1**	7*
Gelbwert nach 60 s [%]	69	70
Gelbwert nach 90 s [%]	34	36
Gelbwert nach 120 s [%]	25	24
Gelbwert nach 150 s [%]	25	24

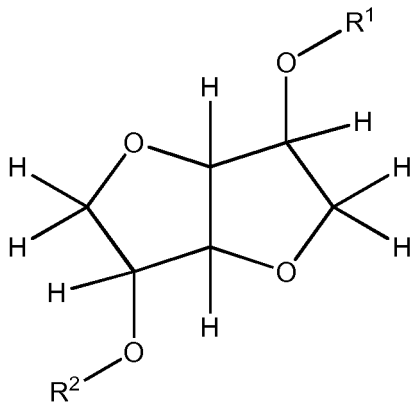
** = Vergleichsbeispiel * = erfindungsgemäß

Die Gelbwerte der Schäume liegen über die gesamte Verweilzeitspanne nahe beieinander. Nach 120 und 150 Sekunden liegt der Gelbwert sogar auf einem niedrigeren Niveau. Die Expansionsraten und die Gelbwerte zeigen, dass eine schnelle Prozessierung mit dem erfindungsgemäßen Plastisolen möglich ist.

Neben dem vorgestellten Beispiel können mit den erfindungsgemäßen Estern beispielsweise auch Schäume, welche Füllstoffe und/oder Pigmente enthalten, sowie Effekt- oder Glattschäume hergestellt werden. Als Effektschäume werden hierbei Schäume mit besonderer Oberflächenstruktur bezeichnet. Diese Schäume werden (nach dem aus dem Textilbereich bekannten Erscheinungsmuster) häufig auch als „Bouclé-Schäume“ bezeichnet.
Geeignete Füllstoffe sind zum Beispiel Calciumcarbonate, Silikate, Talkum, Kaolin, Mica, Feldspat, Wollastonit, Sulfate, Industrieruß (sog. „Carbon black“) und Microspheres. Füllstoffe werden häufig mit maximal 150 Massenanteilen, bevorzugt mit maximal 100 Massenanteilen pro 100 Massenanteile Polymer eingesetzt.

Patentansprüche:

1. Estergemisch umfassend eine Verbindung gemäß der Formel I:



I

wobei R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus: C8-alkyl linear, C8-alkyl verzweigt, C8-alken, wobei das C8-alken teilweise oder vollständig epoxidiert sein kann, C10-alkyl linear, C10-alkyl verzweigt, C10-alken, wobei das C10-alken teilweise oder vollständig epoxidiert sein kann, und
wobei das Kohlenstoffatom des jeweiligen Restes R^1 und R^2, welches direkt an den Sauerstoff in der Formal I gebunden ist, über eine Doppelbindung mit einem weiteren Sauerstoffatom verknüpft ist, und
wobei der Anteil von C8 bezogen auf die Summe aus C8 und C10 im gesamten Estergemisch 45 mol-% bis 85 mol-% beträgt.

2. Estergemisch nach Anspruch 1,
wobei der Anteil von C8 bezogen auf die Summe aus C8 und C10 im gesamten Estergemisch 45 mol-% bis 75 mol-% beträgt.

3. Estergemisch nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
wobei der Anteil von C8 bezogen auf die Summe aus C8 und C10 im gesamten Estergemisch 45 mol-% bis 65 mol-% beträgt.

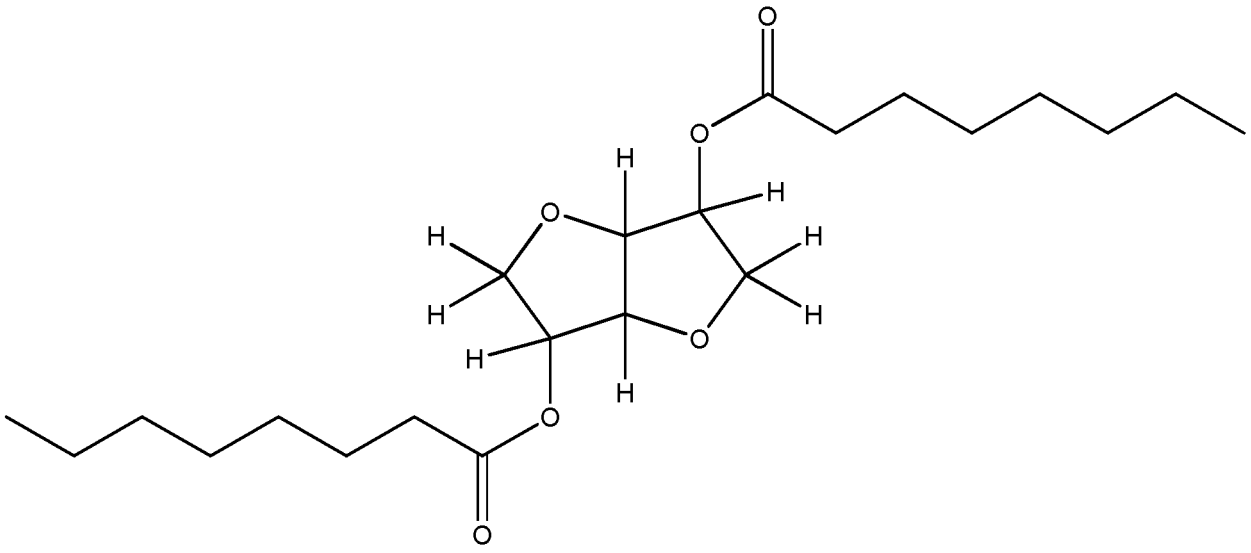
4. Estergemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

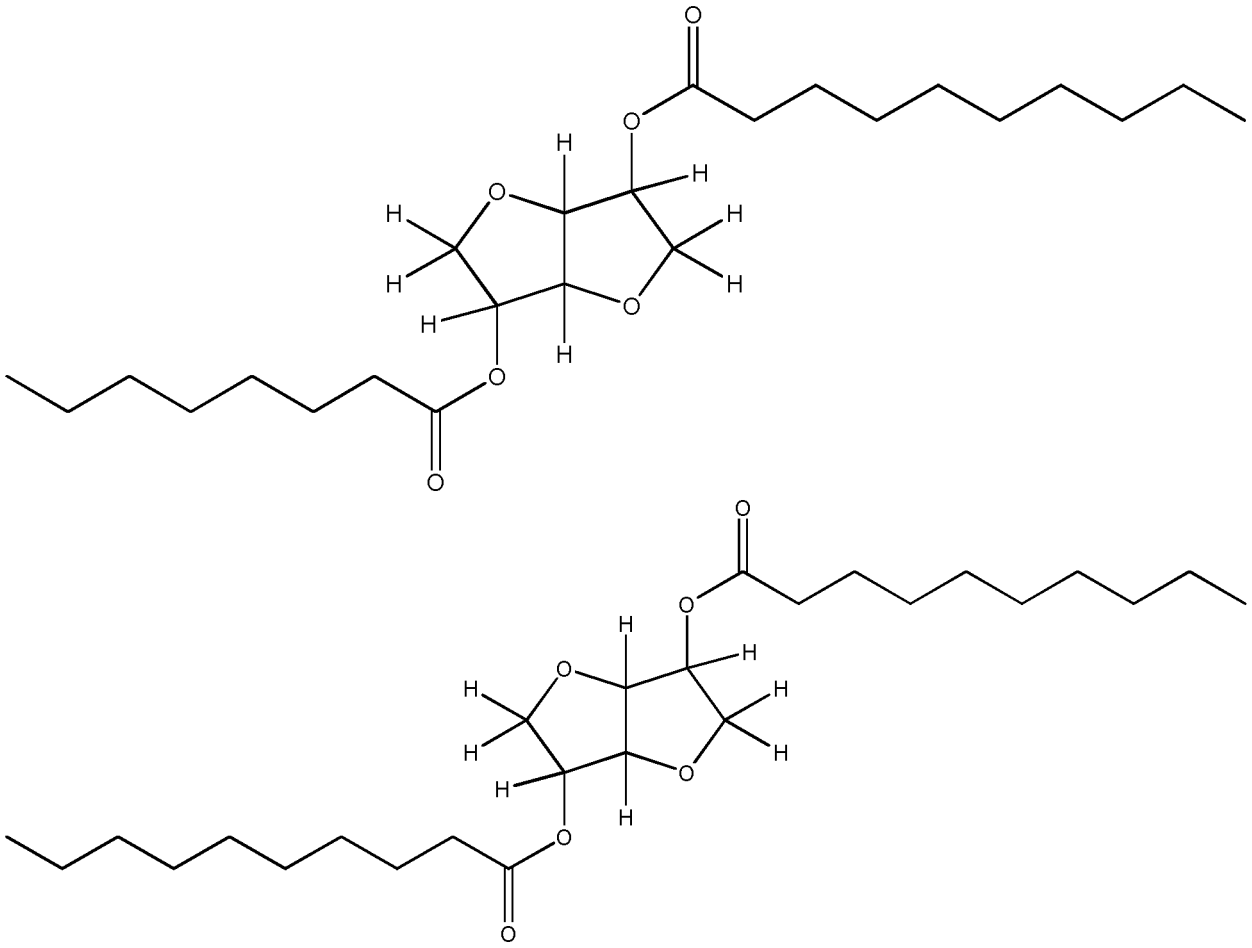
wobei die Summe aus C8 und C10 einen Anteil von über 50 mol-% im gesamten Estergemisch bezogen auf alle Säureketten aufweist.

5. Estergemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
wobei R^1 ausgewählt ist aus: C8-alkyl linear, C10-alkyl linear.

6. Estergemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
wobei R^2 ausgewählt ist aus: C8-alkyl linear, C10-alkyl linear.

7. Estergemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
wobei das Estergemisch ein Gemisch der drei folgenden Stoffe aufweist:





8. Zusammensetzung umfassend:

- ein Estergemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
- einen Hochsieder und / oder einen Leichtsieder.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8,

wobei der Anteil an Hochsiedern kleiner als 15 Flächen-% bezogen auf die Estersignale der Zusammensetzung ist.

10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 8 oder 9,

wobei der Anteil an Leichtsiedern kleiner als 4,5 Flächen-% bezogen auf die Estersignale der Zusammensetzung ist.

11. Polymerzusammensetzung umfassend:

- ein Estergemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
- ein Polymer.

12. Verwendung eines Estergemisches nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Weichmacher.

13. Verfahren umfassend die Verfahrensschritte:
a) Bereitstellen eines Dianhydrohexitols,
b) Zugabe von n-Oktansäure und n-Decansäure,
c) Veresterung der Säuren aus b) mit den Alkohol aus a) unter Anwesenheit mindestens eines Katalysators,
d) Abbruch der unter c) ablaufenden Veresterungsreaktion, sobald der Anteil an Monoester 2,0 Flächen-% unterschritten hat.

14. Verfahren nach Anspruch 13,
wobei der im Verfahrensschritt c) eingesetzte Katalysator Hypophosphorige Säure ist.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14,
wobei im Verfahrensschritt b) n-Oktansäure und n-Decansäure in einem molaren Verhältnis zugegeben werden, das im Bereich von 85:15 und 45:55 liegt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14,
wobei im Verfahrensschritt b) n-Oktansäure und n-Decansäure in einem molaren Verhältnis zugegeben werden, das im Bereich von 80:20 und 45:55 liegt.