MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101994900357808
Data Deposito	30/03/1994
Data Pubblicazione	30/09/1995

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	07	D		

Titolo

METODO PER L'ELIMINAZIONE NEL CATALIZZATORE DI EPOSSIDAZIONE DA OLII INSATURI EPOSSIDATI

30 MAR. 1994

ENIRICERCHE S.p.A. - ENICHEM S.p.A.

* * * * * * MI 94 A / 00599

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un metodo per l'eliminazione, o per la sostanziale eliminazione, del catalizzatore di epossidazione residuo presente negli olii insaturi epossidati.

Più in particolare la presente invenzione riguarda un metodo per l'eliminazione, o per la sostanziale eliminazione, del catalizzatore di epossidazione residuo presente negli olii insaturi epossidati ottenuti per reazione di un olio insaturo con acqua ossigenata, in presenza di un catalizzatore, comprendente una separazione di fasi della miscela derivante da tale epossidazione ed una eventuale filtrazione della fase organica così ottenuta.

Gli olii insaturi epossidati hanno numerose applicazioni industriali. Ad esempio, l'olio di soia epossidato, viene ampiamente utilizzato come additivo per il cloruro di polivinile (PVC), in quanto è in grado di agire da stabilizzante contro i danni provocati dalle elevate temperature e dalla luce e da plastificante.

La qualità dell'olio di partenza e dell'epossido corrispondente è essenzialmente determinata da due caratteristiche: il numero di iodio (IN) e il numero di epossido (EPO). Il numero di iodio è una misura del numero di insaturazioni presenti, il numero di epossido è una indicazione della quantità del

contenuto di ossigeno epossidico. A titolo orientativo, ai fini delle applicazioni suddette come, ad esempio, riportato nel brevetto USA 4,584,390, un olio di soia epossidato viene considerato di qualità molto alta quando è caratterizzato da un IN $\leq$ 2,5 e da un EPO $\geq$ 6,5, di buona qualità quando è caratterizzato da un IN $\leq$ 5 e da un EPO $\geq$ 6,3, di qualità insoddisfacente quando è caratterizzato da un IN > 5 e da un EPO < 6,3.

E' noto, come descritto ad esempio nel brevetto USA 4,584,390, condurre l'epossidazione di doppi legami di olefine terminali o non-terminali, di acidi grassi insaturi ad elevato peso molecolare e loro esteri, fra i quali l'olio di soia, utilizzando acqua ossigenata e un acido carbossilico, in particolare acido formico con formazione "in situ" del relativo peracido dell'acido formico. Tuttavia, questa metodologia presenta notevoli problemi di sicurezza in quanto, l'acido performico formatosi, può reagire in modo esplosivo per riscaldamento o per contatto con metalli (come ferro o rame) o con composti fortemente riducenti. Inoltre, l'uso di soluzioni di acido formico, comporta considerevoli problemi di corrosione delle apparecchiature impiegate.

Allo scopo di superare tali inconvenienti è noto dal brevetto italiano No. 1,205,277, condurre l'epossidazione delle olefine in un sistema bifasico acquoso/organico in presenza di acqua ossigenata e di un catalizzatore, solubile nella fase

organica, a base di tungsteno e fosforo o arsenico. Tale procedimento può essere utilizzato ovviamente anche per l'epossidazione di olii insaturi presentando però un inconveniente dovuto al fatto che, nel prodotto ottenuto al termine della reazione di epossidazione, resta una elevata quantità di catalizzatore. La presenza di catalizzatore, e più precisamente del tungsteno in esso contenuto, impedisce di utilizzare gli olii epossidati così ottenuti per le applicazioni sopra descritte come, ad esempio, per stabilizzare il polivinilcloruro, in quanto il polimero con essi trattato, presenta una modesta stabilità termica.

La Richiedente ha ora trovato un metodo per l'eliminazione, o per la sostanziale eliminazione, del catalizzatore di epossidazione residuo presente negli olii insaturi epossidati, in grado di superare gli inconvenienti dell'arte nota e di fornire un prodotto avente le caratteristiche richieste per gli utilizzi precedentemente descritti.

Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione un metodo per l'eliminazione, o per la sostanziale eliminazione, del catalizzatore di epossidazione residuo presente nel prodotto della reazione fra un olio insaturo e acqua ossigenata, in presenza di un catalizzatore a base di tungsteno e fosforo o arsenico, comprendente una separazione di fasi ed una eventuale filtrazione della fase organica.

Secondo un ulteriore aspetto della presente invenzione, il

metodo per l'eliminazione, o per la sostanziale eliminazione, del catalizzatore di epossidazione residuo presente nel prodotto della reazione fra un olio insaturo e acqua ossigenata, in presenza di un catalizzatore a base di tungsteno e fosforo o arsenico, è caratterizzato dal fatto che la separazione di fasi è preceduta da un trattamento con basi della miscela derivante dalla suddetta reazione di epossidazione.

Allo scopo della presente invenzione, la reazione di epossidazione viene condotta operando in un sistema bifasico acquoso/organico costituito essenzialmente da:

- una fase organica contenente l'olio insaturo, il catalizzatore ed, eventualmente, un solvente organico;
- una fase acquosa contenente l'acqua ossigenata.

Esempi di olii insaturi utili allo scopo della presente invenzione sono olio di soia, olio di lino, ecc. Preferibilmente, viene utilizzato l'olio di soia.

I catalizzatori impiegati nella fase organica sono composti a base di tungsteno e fosforo o arsenico, contenenti ossigeno attivo e cationi "onio" aventi formula generale (I):

$$Q_3XW_4O_{24} \qquad (I)$$

in cui:

- Q rappresenta un catione di un sale di "onio";
- X rappresenta un atomo di fosforo o un atomo di arsenico.

Esempi di tali catalizzatori sono descritti nel brevetto italiano No. 1,205,277.

Come solventi organici, eventualmente presenti nella fase organica, vengono utilizzati solventi inerti sostanzialmente immiscibili con la fase acquosa come, ad esempio, idrocarburi aromatici (benzene, toluene, xilene, ecc), idrocarburi clorurati (diclorometano, triclorometano, cloropropani, dicloroetani, tricloroetani, tetracloroetani, dicloropropani, tricloropropani, tetracloropropani, clorobenzene, ecc), esteri alchilici (acetato di etile, ecc), idrocarburi alifatici non sostituiti (esano, ecc); o loro miscele.

La scelta del tipo di fase organica, dipende dalla reattività dell'olio insaturo di partenza e dalle condizioni di reazione. Nel caso in cui, in tale stadio, vengano utilizzati i solventi inerti sopra descritti, la concentrazione dell'olio insaturo nel solvente non è critica ai fini della conduzione della reazione.

La concentrazione dell'olio insaturo nella fase organica è compresa tra il 10% ed il 100% in peso, preferibilmente tra il 30% e il 70%.

Il catalizzatore può essere preparato precedentemente o "in situ" e viene impiegato in quantità compresa tra 0,02 e 0,3 moli per 100 moli di gruppi -CH=CH- presenti nell'olio insaturo impiegato come substrato, preferibilmente tra 0,05 e 0,1 moli per 100 moli.

L'acqua ossigenata viene impiegata in quantità compresa tra 1 e 2 moli per mole di gruppi -CH=CH- presenti nel

substrato, preferibilmente, tra 1,1 e 1,5 moli per mole.

La concentrazione dell'acqua ossigenata nella fase acquosa è compresa tra 1% e 70% in peso, preferibilmente tra 10% e 60% in peso.

La reazione di epossidazione viene condotta sotto energica agitazione, a temperatura compresa tra 40°C e 100°C, preferibilmente tra 50°C e 70°C, a pressione atmosferica.

La durata della reazione dipende dal catalizzatore utilizzato, dalla sua quantità e dalla temperatura a cui si opera; in genere tempi compresi tra 1 e 8 ore, preferibilmente tra 2 e 6 ore, sono sufficienti a portare a termine la reazione.

Secondo un primo aspetto della presente invenzione, il metodo per l'eliminazione, o per la sostanziale eliminazione del catalizzatore di epossidazione residuo presente nell'olio insaturo epossidato, è caratterizzato dal fatto che, la separazione delle due fasi acquosa/organica della miscela derivante dalla epossidazione condotta operando secondo il sistema bifasico acquoso/organico sopra descritto, viene seguita dalla filtrazione dell'olio insaturo epossidato contenuto nella fase organica, detta filtrazione essendo effettuata su opportuni supporti, in presenza di solventi organici.

Dopo separazione delle due fasi acquosa/organica condotta secondo le normali tecniche di separazione, la fase organica viene concentrata per evaporazione ottenendo così un olio in cui è presente una elevata quantità di tungsteno.

L'olio insaturo epossidato così ottenuto, viene purificato dal tungsteno per filtrazione su opportuni supporti come, ad esempio, colonne contenenti silice o allumina basica o resine, in presenza di solventi organici come, ad esempio, etere di petrolio, esano, ecc.

Il rapporto tra l'olio insaturo epossidato e il supporto è compreso tra 0,01 e 50 in peso, preferibilmente tra 0,01 e 10.

Secondo un ulteriore aspetto della presente invenzione, terminata la reazione di epossidazione, il metodo per l'eliminazione, o la sostanziale eliminazione, del catalizzatore di epossidazione residuo presente nell'olio insaturo epossidato è caratterizzato dal fatto che la separazione delle due fasi acquosa/organica della miscela derivante dalla epossidazione condotta operando secondo il sistema bifasico acquoso/organico sopra descritto, è preceduta da un trattamento con basi, detto trattamento essendo effettuato a temperatura e pH controllati.

Le basi utilizzate allo scopo, sono basi forti come, ad esempio, idrossido di sodio, idrossido di potassio, ecc.

Le suddette basi, utilizzate in soluzione acquosa ad una concentrazione compresa tra 2% e 80%, preferibilmente tra 5% e 15%, vengono aggiunte alla miscela, sotto agitazione, in quantità tale da mantenere il pH della stessa compreso tra 8 e 12, preferibilmente tra 9 e 11, mantenendo la temperatura compresa tra 30°C e 90°C, preferibilmente tra 50°C e 70°C, e per un tempo compreso tra 2 minuti e 4 ore, preferibilmente tra 10 e

30 minuti.

Al termine del trattamento con basi sopra descritto, le due fasi acquosa/organica, vengono separate utilizzando le normali tecniche di separazione e la fase organica viene succesivamente concentrata per evaporazione, ottenendo così un olio in cui sono presenti solo piccole tracce di tungsteno. Detto olio, può essere ulteriormente purificato per filtrazione su opportuni supporti in presenza di solventi organici.

I supporti ed i solventi organici utili allo scopo sono gli stessi sopra descritti.

Il rapporto tra l'olio insaturo epossidato e il supporto è lo stesso sopra descritto.

Le piccole tracce di catalizzatore eventualmente ancora presenti nel prodotto finale non sono rilevanti al fine del suo utilizzo.

Per una migliore comprensione delle possibilità di realizzazione della presente invenzione si riportano i seguenti esempi a scopo illustrativo ma non limitativo.

ESEMPIO 1

In un pallone da 500 ml a quattro colli, munito di agitatore meccanico, refrigerante a ricadere, termometro ed imbuto gocciolatore, vengono caricati 100 g di olio di soia avente un numero di iodio pari a 131 (che corrisponde a 0,51 moli di gruppi -CH=CH- e ad un numero di epossido massimo ottenibile pari a 7,9), 0,55 g (0,0016 moli) di tungstato di sodio

biidrato ($Na_2WO_4.2H_2O$), 3,51 g di acqua, 0,12 g di acido fosforico (H_3PO_4) all'85%, 0,36 g di acido solforico (H_2SO_4) al 50%, 0,5 ml di acqua ossigenata al 33%, 0,5 g di cloruro di dimetil [diottadecil (75%) + diesadecil (25%)] ammonio (ARQUAD 2HT-75) e 29 ml di esano. La miscela viene mantenuta sotto agitazione per 30 minuti.

La miscela viene successivamente scaldata a 70°C mediante un bagno ad olio e, quindi si gocciolano, nell'arco di 2 ore e sotto energica agitazione, 62 ml di acqua ossigenata al 36% (0,6 moli). Terminata l'aggiunta di acqua ossigenata, la miscela viene lasciata sotto agitazione, a 70°C, per altre 2 ore.

Alla suddetta miscela viene aggiunta una soluzione di idrossido di sodio (NaOH) al 10% fino ad avere un pH pari a 10,2, a 70°C.

Quindi vengono separate le due fasi acquosa ed organica mediante imbuto separatore. La fase organica ottenuta viene lavata con 55 ml di acqua ed evaporata ottenendo così 105 g di un olio limpido giallo chiaro.

L'olio ottenuto, analizzato mediante fluorescenza ai raggi X (XRF), risulta contenere tracce di tungsteno (7 ppm) ed essere caratterizzato da un numero di iodio pari a 2 e da un numero di epossido pari a 6,44.

ESEMPIO 2

In una colonna avente 36 mm di diametro munita, nella

parte inferiore di setto poroso e di rubinetto, vengono caricati 408 g di allumina basica. Sulla colonna vengono eluiti 300 g di olio di soia epossidato, ottenuto secondo le modalità descritte nell'esempio 1 ma non trattato con la soluzione di idrossido di sodio, sciolti in 750 ml di etere di petrolio e, successivamente, si lava con 3 l di etere di petrolio.

La soluzione recuperata viene evaporata e vengono recuperati 234 g di un olio limpido giallo chiaro contenente tracce di tungsteno (7 ppm) e caratterizzato da un numero di iodio pari a 1,7 e da un numero di epossido pari a 7,02.

ESEMPIO 3

In una colonna avente 36 mm di diametro munita, nella parte inferiore di setto poroso e di rubinetto, vengono caricati 400 g di silice. Sulla colonna vengono eluiti 400 g di olio di soia epossidato, ottenuto secondo le modalità descritte nell'esempio 1 ma non trattato con la soluzione di idrossido di sodio, sciolti in 800 ml di etere di petrolio e, successivamente, si lava con 3 l di esano.

La soluzione recuperata viene evaporata e vengono recuperati 325 g di un olio limpido giallo chiaro contenente tracce di tungsteno (10 ppm) e caratterizzato da un numero di iodio pari a 2,7 e da un numero di epossido pari a 6,8.

ESEMPIO 4(Comparativo)

Si opera secondo le stesse condizioni riportate nell'esempio 1 ma, terminata la reazione di epossidazione, le due fasi

vengono separate senza aggiungere NaOH.

La fase organica così ottenuta viene concentrata e si ottengono 109,8 g di un olio limpido giallo chiaro contenente 1750 ppm di tungsteno e caratterizzato da un numero di iodio pari a 1,7 e da un numero di epossido pari a 7,01.

RIVENDICAZIONI

1. Metodo per l'eliminazione, o per la sostanziale eliminazione, del catalizzatore di epossidazione residuo presente nel prodotto della reazione fra un olio insaturo e acqua ossigenata, in presenza di un catalizzatore a base di tungsteno e fosforo o arsenico, comprendente una separazione di fasi ed una eventuale filtrazione della fase organica.
2. Metodo per l'eliminazione, o per la sostanziale eliminazione, del catalizzatore di epossidazione residuo presente nel prodotto della reazione fra un olio insaturo e acqua ossigenata in presenza di un catalizzatore a base di tungsteno e fosforo o arsenico, caratterizzato dal fatto che la separazione di fasi è preceduta da un trattamento con basi della miscela derivante dalla suddetta reazione.
3. Metodo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la separazione delle due fasi acquosa/organica della miscela derivante dalla epossidazione, viene seguita dalla filtrazione dell'olio insaturo epossidato contenuto nella fase organica, detta filtrazione essendo effettuata su supporti in presenza di solventi organici.
4. Metodo secondo la rivendicazione 3, in cui i supporti sono scelti tra colonne contenenti silice o allumina basica o resine ed i solventi organici sono scelti tra etere di petrolio ed esano.

5. Metodo secondo la rivendicazione 3, in cui il rapporto tra l'olio insaturo epossidato e il supporto è compreso tra 0,01 e 50 in peso.
6. Metodo secondo la rivendicazione 2, in cui le basi utilizzate sono basi forti.
7. Metodo secondo la rivendicazione 6, in cui le basi sono scelte tra idrossido di sodio ed idrossido di potassio.
8. Metodo secondo la rivendicazione 2, in cui le basi, utilizzate in soluzione acquosa ad una concentrazione compresa tra 2% e 80%, vengono aggiunte alla miscela, sotto agitazione, in quantità tale da mantenere il pH della stessa compreso tra 8 e 12, mantenendo la temperatura compresa tra 30°C e 90°C, e per un tempo compreso tra 2 minuti e 4 ore.
9. Metodo secondo la rivendicazione 8, in cui le basi, utilizzate in soluzione acquosa ad una concentrazione compresa tra 5% e 15%, vengono aggiunte alla miscela, sotto agitazione, in quantità tale da mantenere il pH della stessa compreso tra 9 e 11, mantenendo la temperatura compresa tra 50°C e 70°C, e per un tempo compreso tra 10 minuti e 30 minuti.
10. Metodo secondo la rivendicazione 2 in cui, l'olio epossidato contenuto nella fase organica viene ulteriormente purificato per filtrazione su supporti in presenza di solventi organici.

11. Metodo secondo la rivendicazione 10, in cui i supporti sono scelti tra colonne contenenti silice o allumina basica o resine ed i solventi organici sono scelti tra etere di petrolio ed esano.

12. Metodo secondo la rivendicazione 10, in cui il rapporto tra l'olio insaturo epossidato e il supporto è compreso tra 0,01 e 50 in peso.

13. Uso degli olii epossidati ottenuti secondo il metodo di cui ad una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, come additivo per polivinilcloruro.

Milano,

LM.lm

il mandatario