

CH 679777 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 679777 A5

⑤ Int. Cl.⁵: C 08 G 79/10

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑰ Gesuchsnummer:	1487/90	⑦③ Inhaber:	Komaromi Köolajipari Vallalat, Veszprém (HU) Magyar Asvanyolaj és Földgaz Kísérleti Intézet, Veszprém (HU)
⑳ Anmeldungsdatum:	02.05.1990	⑦② Erfinder:	Kantor, Istvan, Dr., Komarom (HU) Dénes, Ferenc, Dr., Komarom (HU) Kis, Janos, Almasfüzito (HU) Toth, Jozsef, Komarom (HU) Auer, Janos, Tatabanya (HU) Péterfy, Lajos, Veszprém (HU) Farkas, Péter L., Dr., Veszprém (HU) Matravölgyi, Antal, Veszprém (HU) Horvath, Jozsef, Veszprém (HU)
⑳ Priorität(en):	03.05.1989 HU 2076/89	⑦④ Vertreter:	Patentanwälte Schaad, Balass & Partner, Zürich
㉔ Patent erteilt:	15.04.1992		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.04.1992		

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von höchstens 2 Masse-% Ester enthaltenden Aluminiumoxydcarboxylat-Polymeren.**

⑤⑦ Ein Verfahren zur Herstellung von höchstens 2 Masse-% Ester enthaltenden Aluminiumoxydcarboxylat-Polymeren wird beschrieben. Das Verfahren erfolgt durch Umsetzen einer mit aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen bereiteten Lösung von Aluminiumalkoholaten der Formel $Al(OR)_3$, worin R für eine Alkylgruppe mit 2 - 5 Kohlenstoffatomen steht, mit in Alkoholen mit 2 - 5 Kohlenstoffatomen gelösten aliphatischen oder alicyclischen Monocarbonsäuren mit 8 - 22 Kohlenstoffatomen oder Gemischen solcher Monocarbonsäuren und Wasser sowie Entfernen des gebildeten Alkohols.

Dabei wird die Lösung des Aluminiumalkoholats in einen Tankreaktor eingebracht, der unter einem Druck von $0,2 - 0,7 \cdot 10^5$ Pa steht, von dort bei einer Temperatur, die um $15 - 50^\circ C$ höher liegt als der Siedepunkt des von den beiden im System befindlichen Alkoholen (Alkoholkomponente des Aluminiumalkoholats bzw. Lösungsmittel) höher siedenden Alkohols, als im Kreislauf geführter Strom in einen an den Tankreaktor angeschlossenen Rohrreaktor eines Massverhältnisses von $l/d = 10 - 200$ ($l =$ Länge, $d =$ Durchmesser) geleitet wird, die die Monocarbonsäure(n) und wenigstens 35 Masse-% Alkohol enthaltende wässrige Lösung zudosiert wird, wobei das Aluminium:Monocarbonsäure-Molverhältnis wenigstens 10:1 und das Aluminium:Wasser-Molverhältnis wenigstens 10:1 beträgt, der

während der Reaktion gebildeten Alkohol entfernt, und dann das Reaktionsgemisch erneut in den Rohrreaktor geleitet und dies so lange wiederholt wird, bis das Monocarbonsäure:Aluminium-Molverhältnis einen Wert von 0,95 - 1,05, das Wasser:Aluminium-Molverhältnis einen Wert von 0,9 - 1,0 erreicht hat, und das Reaktionsgemisch vom Alkohol befreit wird.



CH 679777 A5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von höchstens 2 Masse-% Ester enthaltenden Aluminiumoxydcarboxylat-Polymeren.

5 Die Aluminiumoxydcarboxylat-Polymeren werden durch Umsetzen von Aluminiumalkoholaten, Fettsäuren und gegebenenfalls Wasser hergestellt. Die Struktur der gebildeten Verbindungen wurde von Theobald (US-PS 2 744 074) mit $\left(\underset{\text{X}}{\text{-Al-O}} \right)_n$ angegeben, und eine ähnliche Struktur $(\text{O} = \text{Al-X})_n$ wurde

10 auch von Stedebauder und Viveen (US-PS 2 925 430) angenommen. In den Formeln steht X für ein organisches Säureradikal, und n ist die Polymerisationszahl, die wenigstens 16 beträgt. In den erwähnten Fällen entsteht beim Kettenabschluss ein Molekül der Formel $\text{RO} \left(\underset{\text{X}}{\text{-Al-O}} \right)_n \text{R}$, worin R eine

15 Alkylgruppe bedeutet. Eigene Messungen zur Bestimmung der Anzahl der gebundenen Alkoxygruppen wiesen aus, dass in der Formel der Wert von n grösser als 25 ist.

Den Aluminiumoxydcarboxylat-Polymeren schrieb Rimse (US PS 2 979 497) die Struktur eines trimeren cyclischen Aluminiumoxydcarboxylats zu. Die geringe Menge an gebundenem Alkoxy macht diese Theorie wahrscheinlich, jedoch konnte sie nicht durch weitere zur Strukturaufklärung vorgenommene

20 Messungen gestützt werden. Die von Hutchison in der US-PS 4 069 236 beschriebenen Molmassenmessungen bestätigen die Polymerstruktur. Deshalb wird in der vorliegenden Beschreibung der allgemeinere Terminus «Polymer» verwendet.

Die genannten Verbindungen werden im allgemeinen als Gelbildner und Verdickungsmittel für Alkydharze, Glyceride, Mineralöle und andere Kohlenwasserstoffe verwendet, ihr Anwendungsgebiet ist in ständigem Wachstum begriffen.

Am wichtigsten ist gegenwärtig die Aluminiumkomplexfetherstellung, jedoch finden steigende Mengen auch in der Lederindustrie, dem Druckereiwesen, der kosmetischen Industrie und der Chemikalienherstellung Verwendung. Die vorteilhaften Eigenschaften der Verbindungen sind in der (eigenen) ungarischen Patentschrift Nr. 192 257 geschildert.

30 Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung der Aluminiumoxydcarboxylat-Polymeren verläuft über die basischen Aluminiumsalze. Gemäss der US-PS 2 925 430 werden basische Aluminiumsalze der Formel $(\text{HO})_2\text{Al-X}$, worin X für ein organisches Säureradikal steht, mit Alkoholaten der Formel $(\text{RO})_2\text{AlX}$ umgesetzt, worin R eine Alkylgruppe bedeutet. Die Umsetzung wird in einem inerten organischen Lösungsmittel vorgenommen, der freiwerdende Alkohol wird abdestilliert. Es entstehen

35 Aluminiumoxydcarboxylat-Polymere der Formel $\text{HO} \left(\underset{\text{X}}{\text{-Al-O}} \right)_n \text{R}$, worin die Bedeutung von X, R

und n die gleiche wie oben ist.

40 Andere Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxydcarboxylat-Polymeren sind in der FR-PS 1 555 831, US-PS 2 744 074 und GB-PS 806 113 beschrieben. Gemäss diesen Verfahren wird die Carbonsäure in einem mehr als einmolaren Überschuss zu den Aluminiumalkoholaten gegeben. Die Carbonsäure reagiert mit dem Aluminiumalkoholat, und in der Reaktion wird der Alkohol ROH frei, in dem R für Alkyl steht. Wenn die Carbonsäure in mehr als äquimolarer Menge vorhanden ist und das Gemisch auf 120–350°C erwärmt wird, so verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung der Bildung von Aluminiumoxydcarboxylat-Polymer, daneben entsteht ein Ester. Der Vorgang kann durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht werden:



worin die Bedeutung von R, X und n die gleiche wie oben ist. Gemeinsam für diese Verfahren ist also, dass aus einem Teil der eingesetzten Carbonsäure Ester entsteht und zur Beendigung der Polymerisation wenigstens die zweifache Menge Carbonsäure erforderlich ist. In den genannten Literaturstellen

55 wird im allgemeinen ein Überschuss von 2,4–2,6 empfohlen.

Gemäss einem weiteren Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxydcarboxylaten wird das Aluminiumalkoholat mit Wasser und einer organischen Carbonsäure umgesetzt.

Nach dem Verfahren der GB-PS 825 878 wird das Aluminiumalkoholat warm in Öl gelöst, das Gemisch wird bis fast zur Abdestillationstemperatur des Alkohols erwärmt, dann wird das in Alkohol gelöste Wasser langsam zugesetzt. Nach der Zugabe wird das Reaktionsgemisch mehrere Stunden lang am Rückfluss gekocht, schliesslich auf 140–150°C erwärmt und vom Alkohol befreit. Zu der auf diese Weise gewonnenen Substanz wird bei niedrigerer Temperatur die entsprechende Carbonsäure oder das Carbonsäuregemisch gegeben, nach Beendigung der Reaktion wird erneut bei höherer Temperatur das Lösungsmittel abgetrieben und auf diese Weise das Aluminiumoxydcarboxylat gewonnen. Dieses Verfahren

65 ist kompliziert und langwierig. Beim Einmischen des wässrigen Alkohols kommt es zu einer Abschei-

5 dung der festen Aluminiumverbindung, die nur durch Filtrieren entfernt werden kann, was den in die Zielverbindung gelangenden Aluminiumanteil verringert. Ausserdem begünstigt die lange Reaktionszeit die Esterbildung, im Produkt können bis zu 15–25 Masse-% Ester enthalten sein. Das führt zu einem Carbonsäuremangel im Polymer, der nur durch zusätzliche Carbonsäure ausgeglichen werden kann. Das ist der Grund dafür, dass in den Ausführungsbeispielen das Molverhältnis von Carbonsäure zu Aluminium statt des theoretischen Wertes von 1,0 bei 1,7 liegt. Bei eigenen Reproduktionsversuchen dieses Verfahrens traten ähnliche Schwierigkeiten auf (Beispiel 1).

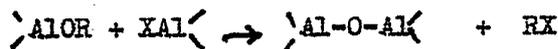
10 Gemäss US-PS 2 979 497 wird das Aluminiumalkoholat in einem organischen Lösungsmittel gelöst, und unter Rückfluss wird die Lösung des Wassers und der entsprechenden Carbonsäure in Alkohol zugegeben. Nach dem Ablauf der Reaktion wird der Alkohol bei 140–180°C entfernt. Auch bei diesem Verfahren lässt sich die Abscheidung fester Aluminiumverbindung nicht vermeiden, und bis zu 10 Masse-% Ester entstehen als Nebenprodukt.

15 Die US-PS 3 054 816 betrifft die Herstellung von cyclischen Aluminiumalkoxy- und -phenoxyverbindungen. Zur Kondensationsreaktion des Aluminiumalkoholats wird Wasserdampf beziehungsweise ein Gemisch aus Wasserdampf und Alkoholdampf verwendet, die bei der Reaktion pro 1 Mol Wasser entstehende Menge von 2 Mol Alkohol wird zusammen mit dem zum Verdünnen verwendeten Alkohol kontinuierlich oder am Ende der Reaktion abdestilliert. Bei der Reaktion des in der Dampfphase vorliegenden Alkoholats mit Wasserdampf entsteht ein festes Produkt. Als Lösungsmittel dienen aromatische Lösungsmittel oder Alkohole. In der Patentschrift ist die Herstellung des cyclischen Aluminiumoxydacetats beschrieben, das aus der Lösung des cyclischen Aluminiumoxydisopropylats durch Zusatz von Essigsäure hergestellt wird.

20 Gemäss US-PS 4 069 236 werden Aluminiumoxydcarboxylat-Polymere aus Aluminiumalkoholat unter Verwendung äquimolarer Mengen an Wasser und Carbonsäure gewonnen. Das Aluminiumalkoholat wird in Öl gelöst und dann bei 130°C mit der alkoholischen Lösung des Wassers und der Carbonsäure versetzt. Wie aus den Beispielen hervorgeht, lässt sich die Ausscheidung fester Aluminiumverbindungen nicht vermeiden; sie werden durch Filtrieren vom Produkt abgetrennt. Nach eigenen Reproduktionsversuchen liegt die Menge des entstehenden Esters über 5 Masse-%.

25 In der HU-PS 192 257 ist die kontinuierliche Herstellung cyclischer trimerer Aluminiumoxydcarboxylate beschrieben. Die Reaktion des Aluminiumalkoholats mit Wasser und Carbonsäure verläuft in einer mit einem inerten Trägergas aufrechterhaltenen fluiden Phase. Das Verfahren ist – im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Verfahren – zur Herstellung von einen verhältnismässig geringen Estergehalt (2–5 Masse-%) aufweisenden Produkten geeignet. Bei dem kontinuierlichen Verfahren ist fallweise infolge mengenmässiger Verschiebungen beim Dosieren das äquimolare Verhältnis von Aluminiumalkoholat, Wasser und Carbonsäure nicht gewährleistet. Dadurch kann es zu einer Gelbildung im Reaktor kommen, die die Betriebsführung und die Stabilität des Produktes gefährdet.

30 Es ist eine gemeinsame Eigenart der den Stand der Technik bildenden Verfahren, dass die Bildung des Nebenproduktes, des Esters RX (worin die Bedeutung von R die gleiche wie oben ist), nicht vermieden werden kann beziehungsweise aus dem Verfahrenscharakter folgend erforderlich ist. Nach J. Rinse (Paint Technology Vol. 28, No. 4) verläuft die Reaktion nach folgendem Schema:



35 (worin die Bedeutung von R und X die gleiche wie oben ist).

40 Die Esterbildung verläuft insbesondere bei höheren Temperaturen schnell. Dies wird auch durch eigene Erfahrungen bestätigt (Vergleich der Beispiele 3 und 4). Dies ist die Erklärung für die hohen Esteranteile, die bei den Verfahren gemäss FR-PS 1 558 831, US-PS 2 744 074 und GB-PS 806 113 anfallen. Natürlich muss auch bei niedrigeren Temperaturen mit Esterbildung gerechnet werden, wenn zwischen freiem Alkohol und Carbonsäure eine Reaktion ablaufen kann. Dies zusammen mit den langen Reaktionszeiten der bekannten Verfahren mag ein weiterer Grund für die grosse Menge des Nebenproduktes Ester sein.

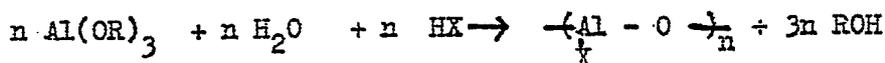
45 Eine Zurückdrängung der Esterbildung ist deshalb anzustreben, weil im Falle äquimolaren Zusatzes der Carbonsäure die für die Esterbildung verbrauchten Carboxylgruppen im Aluminiumoxydcarboxylat-Polymer als funktionelle Gruppen fehlen und ihr Ersatz einen weiteren Arbeitsgang, Verfahrensschritt bedeutet, der den Produktionsfluss aufhält. Auch ist der Verlust von Alkohol und Carbonsäure durch Esterbildung unwirtschaftlich.

50 Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von höchstens 2 Masse-% Ester enthaltenden Aluminiumoxydcarboxylat-Polymeren gemäss Anspruch 1.

55 Erfindungsgemäss wird vorteilhaft die Lösung des Aluminiumalkoholats in einen Tankreaktor eingebracht, der unter einem Druck von 0,2–0,7·10⁵ Pa steht, von dort bei einer Temperatur, die um 15–50°C höher liegt als der Siedepunkt des von den beiden im System befindlichen Alkoholen (Alkoholkomponente des Aluminiumalkoholats bzw. Lösungsmittels) höher siedenden Alkohols, als im Kreislauf geführter Strom in einen an den Tankreaktor angeschlossenen Rohrreaktor eines Massverhältnisses von l/d = 10–200 (l = Länge, d = Durchmesser) geleitet, am Eintrittspunkt des Rohrreaktors kontinuierlich die die Mo-

nocarbonsäure(n) und das Wasser wenigstens 35 Masse-% Alkohol enthaltende alkoholische Lösung zudosiert, wobei das Aluminium:Monocarbonsäure-Molverhältnis wenigstens 10:1 und das Aluminium:Wasser-Molverhältnis wenigstens 10:1 beträgt, die entstandene Schaumphase mit einer als Flüssigkeitsphase gerechneten Geschwindigkeit von 1–10 m/s durch den zweckmässig auch mit die Turbulenz erhöhenden Elementen ausgerüsteten Rohrreaktor und von diesem zurück in den mit einem Rührer ausgerüsteten Tankreaktor geführt, wo in bekannter Weise die Abtrennung des bei der Reaktion gebildeten Alkohols erfolgt, und dann das Reaktionsgemisch erneut in den Rohrreaktor geleitet und dies so lange wiederholt, bis das Monocarbonsäure:Aluminium-Molverhältnis einen Wert von 0,95–1,05, das Wasser:Aluminium-Molverhältnis einen Wert von 0,9–1,0 erreicht hat, und schliesslich das Reaktionsgemisch bei einer Temperatur, die wenigstens um 30°C höher liegt als die Siedetemperatur des höher siedenden Alkohols, vom Alkohol befreit.

Das erfindungsgemässe Verfahren, das zur Herstellung von Aluminiumoxydcarboxylat-Polymeren aus Aluminiumalkoholat die Umsetzung von äquimolaren Mengen an Aluminiumalkoholat, Wasser und Carbonsäure vorsieht, kann durch folgende summierte Reaktionsgleichung beschrieben werden:



(worin die Bedeutung von n, R und X die gleiche wie oben ist).

Wird die Reaktion entsprechend geführt und der entstehende Alkonol praktisch im Moment seines Entstehens zusammen mit dem als Lösungsmittel verwendeten Alkohol entfernt, so ist das gebildete Produkt praktisch alkoholfrei, enthält weder in freier noch in gebundener Form Alkoxygruppen, und die Esterbildung ist minimal. Es muss auch verhindert werden, dass die Aluminiumalkoholate durch Hydrolyse eine die Ausbeute schmälernde, nur durch Filtrieren entfernbare feste Phase bilden.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren wurden ein schneller Reaktionsablauf und die sofortige Entfernung des Alkohols aus dem System angestrebt, wodurch – wenn auch die Temperaturverhältnisse auf die angegebene Weise gewählt werden – die Esterbildung auf einen minimalen Wert zurückgedrängt wird. Es ist weiterhin wesentlich, lokalen Wasserüberschuss zu vermeiden, der zur Hydrolyse führt, gleichzeitig jedoch das Aluminium: Wasser-Molverhältnis von 1:1 immer zu gewährleisten.

Im folgenden wird die Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens näher beschrieben.

Die abgewogenen Mengen an Aluminiumalkoholat und Lösungsmittel (Kohlenwasserstoff) werden in einen Tankreaktor gegeben. Das zur Umsetzung erforderliche Wasser und die Carbonsäure werden in Alkohol gelöst. Es ist zweckmässig, den der Alkoxygruppe des Aluminiumalkoholats entsprechenden Alkohol zu verwenden. Wasser und Monocarbonsäure können getrennt gelöst werden, zweckmässiger ist es jedoch, eine gemeinsame Lösung beider herzustellen. Der Alkoholgehalt der Lösung(en) beträgt wenigstens 35 Masse-%.

Das Gemisch im Tankreaktor wird auf eine Temperatur erwärmt, die 15–20°C über dem Siedepunkt des zum Lösen verwendeten Alkohols liegt, und dann mit Hilfe einer Pumpe durch einen im Inneren mit die Turbulenz erhöhenden Leitelementen versehenen Rohrreaktor gepumpt, dessen Länge sich zum inneren Durchmesser wie 10–200:1 verhält. Am Eintrittspunkt des Rohrreaktors wird die alkoholische Lösung des Wassers beziehungsweise der Carbonsäure in den im Kreislauf geführten Strom injiziert. Das Verhältnis zwischen Kreislaufstrom und injiziertem Lösungsstrom wird so gewählt, dass der Molstrom der in den Rohrreaktor eintretenden Aluminiumverbindung wenigstens das Zehnfache des Molstromes der injizierten Komponenten Wasser und Carbonsäure beträgt und im Rohrreaktor eine auf die flüssige Phase bezogene lineare Strömungsgeschwindigkeit von 1–10 m/s entsteht.

Im Rohrreaktor bildet sich aus dem Alkoholgehalt der injizierten Lösung sowie aus dem bei der chemischen Reaktion entstehenden Alkohol Dampf, der zum Entstehen einer Schaumphase führt. Die Schaumphase gelangt zurück in den Tankreaktor, der zweckmässig unter Vakuum gehalten wird. Im Tankreaktor fällt die Schaumphase in sich zusammen, die Dämpfe werden abgesaugt und kondensiert, und die flüssige Phase wird in den Rohrreaktor zurückgeführt. Diese Zirkulation wird so lange fortgeführt, bis zwischen dem Aluminiumalkoholat und der Carbonsäure beziehungsweise dem Wasser ein etwa äquimolares Verhältnis entstanden ist (Carbonsäure 0,95–1,05, Wasser 0,9–1,0).

Nun wird die Zirkulation abgebrochen, das im Tankreaktor befindliche Gemisch wird – sofern erforderlich – mit einer Geschwindigkeit von wenigstens 20°C/h auf 130–170°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur unter Vakuum vom Alkohol befreit. Wird auf die beschriebene Weise, unter Einhaltung der angegebenen Parameter gearbeitet, so ist die Menge des aus dem eingesetzten Alkohol und der Carbonsäure gebildeten Esters im Endprodukt kleiner als 2 Masse-%, im allgemeinen kleiner als 1 Masse-%, und die Gesamtmenge der freien und gebundenen Alkoxygruppen liegt unter 1 Masse-%. Das erhaltene Produkt ist glänzend, es enthält keine festen Aluminiumverbindungen.

Die Erfindung wird an Hand der Ausführungsbeispiele 2, 3, 5 und 6 näher erläutert. Die Beispiele 1 und 4 sind Vergleichsbeispiele.

Beispiel 1

In einen heizbaren, mit einem Rührer ausgerüsteten Rundkolben von 4 l Volumen werden 162 g (1 Mol) Aluminiumäthylat und 340 g technisches Weissöl (ISO VG 15) eingewogen. Das Gemisch wird auf 80°C thermostatisiert und unter ständigem Rühren mittels einer Pumpe mit einem Volumenstrom von 5000 ml/min durch einen gerippte Wände aufweisenden Rohrreaktor gepumpt, der einen Durchmesser von 8 mm und eine Länge von 200 mm aufweist. Bevor das Gemisch in den Rohrreaktor eintritt, wird ihm mittels einer Dosierpumpe, deren Dosiergeschwindigkeit 50 ml/min beträgt, die auf 60°C thermostatisierte Lösung von 17,1 g (0,95 Mol) Wasser und 325 g Äthylalkohol und anschliessend die ebenfalls auf 60°C thermostatisierte Lösung von 270 g (0,95 Mol) Stearinsäure in 270 g Äthylalkohol zugesetzt. Der beim Injizieren der Lösungen verdampfende Alkohol führt zusammen mit den bei der Reaktion freiwerdenden Alkoholdämpfen zur Entstehung einer Schaumphase im Reaktor. Im Rundkolben fällt der Schaum in sich zusammen, seine Dämpfe werden abgesaugt, kondensiert und in einer Vorlage aufgefangen. Beim Injizieren der ersten, wasserhaltigen Lösung beginnt der Materialstrom langsam zu opalisieren, weil etwas Feststoff ausfällt. Nach dem Einleiten der zweiten Lösung wird die Zirkulation abgebrochen, im Rundkolben wird ein Druck von $0,5 \cdot 10^5$ Pa eingestellt, der Alkohol wird bei 140°C innerhalb einer halben Stunde entfernt. Man erhält 680 g eines opalen Produktes, das 4,0 Masse-% Aluminium und 8,2 Masse-% Äthylstearatester enthält. 700 g Äthylalkohol werden zurückgewonnen, der analytisch wasserfrei ist.

Beispiel 2

In der Vorrichtung gemäss Beispiel 1 wird ein Gemisch aus 288 g (1 Mol) Aluminiumäthylat und 340 g hydriertem sowjetischem Schweröl (Viskosität bei 40°C 100 mm²/s, Viskositätsindex 85, Anilinpunkt 99°C) bei 160°C gerührt und mit einer Geschwindigkeit von 5000 ml/min durch den Rohrreaktor zirkuliert. Die Vorrichtung wird von Anfang an unter einem Druck von $0,5 \cdot 10^5$ Pa gehalten. Mit einer Dosiergeschwindigkeit von 50 ml/min wird ein Gemisch aus 17,1 g (0,95 Mol) Wasser, 350 g (1,00 Mol) technischem Naphthensäuregemisch und 370 g Amylalkohol, das eine Temperatur von 95°C aufweist, in den Rohrreaktor dosiert. Nach Beendigung des Zusatzes wird der Alkohol auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise entfernt, jedoch bei 170°C. Das erhaltene Produkt ist visuell klar, enthält 3,6 Masse-% Aluminium und 1,2 Masse-% Ester. 610 g wasserfreier Amylalkohol werden zurückgewonnen.

Beispiel 3

In der im Beispiel 1 beschriebenen Vorrichtung wird ein Gemisch aus 207 g (1 Mol) Aluminiumisopropylat und 203 g hydriertem sowjetischem Schweröl auf 115°C erwärmt und bei einer Zirkulationsgeschwindigkeit von 10 l/min auf die im Beispiel 2 beschriebene Weise unter einem Druck von $0,5 \cdot 10^5$ Pa mit einer auf 60°C erwärmten, mit einer Geschwindigkeit von 200 ml/min dosierten Lösung von 17,1 g (0,95 Mol) Wasser, 285 g Stearinsäure (1,00 Mol) und 160 g Isopropanol umgesetzt. Nach der wie in Beispiel 1 vorgenommenen Entfernung des Alkohols erhält man 540 g Produkt, das 5,05 Masse-% Aluminium und 0,4 Masse-% Isopropylstearat enthält. 330 g wasserfreies Isopropanol werden zurückgewonnen.

Beispiel 4

Man arbeitet auf die im Beispiel 3 beschriebene Weise mit dem Unterschied, dass die Temperatur des zirkulierten Materialstromes auf 145°C eingestellt wird. Das erhaltene Produkt (542 g) enthält 5,0 Masse-% Aluminium und 2,5 Masse-% Ester. Das zurückgewonnene Isopropanol (326 g) ist trübe, enthält einen pulverförmigen Niederschlag, und sein Wassergehalt beträgt 0,6 Masse-%.

Beispiel 5

In einen Autoklav von 3,5 m³ Volumen, der mit einem Rührwerk ausgerüstet ist, werden 910 kg (4,40 kMol) Aluminiumisopropylat und 1400 kg hydriertes sowjetisches Schweröl eingewogen. Das Gemisch wird auf 110°C erwärmt, der Druck auf $0,4 \cdot 10^5$ Pa eingestellt. Das Gemisch wird mit einer Pumpe, deren Nennförderleistung 10 m³/h beträgt, durch einen Rohrreaktor zirkuliert, der 2 m lang ist, einen Durchmesser von 4 cm aufweist und 32 Sattelfüllkörper als Turbulenzelemente enthält. In den zirkulierten Materialstrom wird durch einen vor dem Rohrreaktor angebrachten Injektor mit einer Dosiergeschwindigkeit von 450 l/h ein auf 60°C erwärmtes Gemisch aus 1225 kg (4,3 kMol) Stearinsäure, 74 kg (4,1 kMol) Wasser und 800 kg Isopropanol dosiert. Die entstehenden Alkoholdämpfe werden in einem in die Vakuumleitung des Autoklavs eingebauten Kondensator kondensiert und in einer Vorlage aufgefangen. Nach Beendigung der Zugabe wird die Temperatur des Reaktors innerhalb einer Stunde auf 140°C erhöht, eine weitere halbe Stunde lang wird das Entfernen des Alkohols fortgesetzt. Das Produkt enthält 4,1 Masse-% Aluminium und 0,6 Masse-% Isopropylstearat. Der zurückgewonnene Propylalkohol ist wasserfrei.

Beispiel 6

Man arbeitet auf die im Beispiel 5 beschriebene Weise mit dem Unterschied, dass neben der Stearinsäure 42 kg Wasser und zum Auflösen 800 kg 96%iger Äthylalkohol eingesetzt werden und im Reaktor ein Druck von $0,3 \cdot 10^5$ Pa eingehalten wird. Das Endprodukt enthält 0,8 Masse-% Isopropylstearat und Äthylstearat. Das zurückgewonnene Alkoholgemisch aus Isopropanol und Äthanol ist wasserfrei.

Patentsprüche

1. Verfahren zur Herstellung von höchstens 2 Masse-% Ester enthaltenden Aluminiumoxydcaboxylat-Polymeren durch Umsetzen einer mit aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen bereiteten Lösung von Aluminiumalkoholaten der allgemeinen Formel $Al(OR)_3$, worin R für eine Alkylgruppe mit 2–5 Kohlenstoffatomen steht, mit in Alkoholen mit 2–5 Kohlenstoffatomen gelösten aliphatischen oder alicyclischen Monocarbonsäuren mit 8–22 Kohlenstoffatomen oder Gemischen solcher Monocarbonsäuren und Wasser sowie Entfernen des gebildeten Alkohols, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung des Aluminiumalkoholats bei einer Temperatur, die um 15–50°C höher liegt als der Siedepunkt des höhersiedenden der beiden im System befindlichen Alkohole, nämlich des Lösungsmittels für die Monocarbonsäure und des das Aluminiumalkoholat bildenden Alkohols, in einen Rohrreaktor eines Massverhältnisses von $l/d = 10–200$ (l = Länge, d = Durchmesser) eingebracht wird, der die Monocarbonsäure(n) und Wasser enthaltende alkoholische Lösung zudosiert wird, wobei das Aluminium:Monocarbonsäure-Molverhältnis wenigstens 10:1 und das Aluminium:Wasser-Molverhältnis wenigstens 10:1 beträgt, der während der Reaktion gebildete Alkohol entfernt, das Reaktionsgemisch in den Rohrreaktor zurückgeführt wird, und dies so lange wiederholt wird, bis das Monocarbonsäure:Aluminium-Molverhältnis einen Wert von 0,95–1,05, das Wasser:Aluminium-Molverhältnis einen Wert von 0,9–1,0 erreicht hat, und schliesslich das Produkt vom Alkohol befreit wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in einem, an einen Tankreaktor angeschlossenen Rohrreaktor durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die alkoholische Lösung der Monocarbonsäure und des Wassers am Eingangspunkt des Rohrreaktors zudosiert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkoholgehalt der alkoholischen Lösung der Monocarbonsäuren mindestens 35 Masse-% beträgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die nach der Reaktion des Aluminiumalkoholats und der Carbonsäure sowie des Wassers erhaltene Schaumphase mit einer als Flüssigkeitsphase gerechneten Geschwindigkeit von 1–10 m/s durch den zweckmässig mit die Turbulenz erhöhenden Elementen ausgerüsteten Rohrreaktor geführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Siedepunkt des als Lösungsmittel verwendeten Kohlenwasserstoffes um wenigstens 80°C höher liegt als der Siedepunkt des höhersiedenden der beiden im System befindlichen Alkohole.

7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck im Tankreaktor $0,2–0,7 \cdot 10^5$ Pa beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck im Tankreaktor $0,2–0,5 \cdot 10^5$ Pa beträgt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Mol-Verhältnis Aluminium:Monocarbonsäure bzw. Aluminium:Wasser wenigstens 20:1 beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Aluminiumalkoholat Aluminiumisopropylat eingesetzt und die Temperatur des Tank- und des Rohrreaktors während der Umsetzung bei 105–125°C gehalten wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das gebildete Produkt bei einer Temperatur, die wenigstens um 30°C höher liegt als der Siedepunkt des höhersiedenden der beiden im System befindlichen Alkohole, vom Alkohol befreit wird.