



# PATENTSCHRIFT 132 018

Wirtschaftspatent

Berichtigt gemäß § 82 der Zivilprozeßordnung

Int. Cl.<sup>3</sup>

(11) 132 018 (45) 01.04.81 3(51) C 08 G 18/36  
(21) WP C 08 G / 198 563 (22) 22.04.77  
(44) 16.08.78  
(45)<sup>1</sup> 30.01.80

---

(71) siehe (72)

(72) Baum, Lothar; Heinrich, Horst, Dipl.-Chem.; Meyer, Bärbel;  
Müller-Hagen, Gerd, Dr. Dipl.-Chem.; Reichelt, Michael,  
Dipl.-Chem.; Romanowski, Helmut, Dr. Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) VEB Synthesewerk Schwarzheide, Abt. Patente/Lizenzen,  
7817 Schwarzheide 1

---

(54) Verfahren zur Herstellung hydroxylgruppenhaltiger Ester  
von Fettsäuren

---

---

<sup>1)</sup> Ausgabetag der Patentschrift für das nach § 6 Abs.1 ÄndG zum PatG teilweise bestätigten Patents

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung hydroxylgruppenhaltiger Ester von Fettsäuren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Das Verfahren dient der Gewinnung von Produkten, die zur Herstellung von Polyurethanen, vorzugsweise Gießharzen, Lacken und Schäumen, geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Hydroxylgruppenhaltige Fettsäureester können nach dem bekannten Stand der Technik durch folgende Verfahren erhalten werden:

- A) Veresterung von Fettsäuren mit Alkoholkomponenten zu Fettsäureesteralkoholen
- B) Umesterung von Fetten mit Alkoholüberschuß
- C) Oxidation von Fettsäurederivaten
- D) Reaktion von Fettsäuren mit Epoxiden
- E) Hydrierung von epoxidierten Fettsäureestern und
- F) Reaktion epoxidierter Fettsäurederivate unter Bildung einer oder mehrerer OH-Gruppen pro Epoxidgruppe

Veresterungen oder Umesterungen mit Spezies höherer Funktionalität sind reversible konkurrierende Folgereaktionen.

Deshalb haben die Verfahren A und B den Nachteil, daß Gemische von Kondensationsprodukten mit unterschiedlicher Struktur entstehen.

Bei der Oxidation (C) von Fettsäurederivaten werden Substanzgemische mit unterschiedlicher Funktionalität erhalten. Die

nach diesem Verfahren hergestellten Produkte führen bei der Herstellung von Polyurethanen zu strukturellen Inhomogenitäten. Die Methode D führt zu gut definierten Produkten. Sollen jedoch Produkte mit OH-Funktionalitäten  $\geq 2$  erhalten werden, ist ein relativ hoher Aufwand erforderlich. Es müssen Epoxide, die bereits eine OH-Funktionalität aufweisen (z. B. Glycidylverbindungen) und/oder Fettsäuren höherer Funktionalität (z. B. dimersierte Fettsäuren) eingesetzt werden.

Das Verfahren E erlaubt ebenfalls die Herstellung gut definierter Verbindungen. Allerdings werden nach dieser Methode oft Produkte erhalten, die im Bereich höherer OH-Zahlen liegen und so für manche PU-Einsatzgebiete nicht in Frage kommen können. Außerdem ist die Hydrierung mit sehr hohem ökonomischen Aufwand verbunden.

Die Methode E hat weiterhin den Nachteil, daß als Ausgangsstoff im wesentlichen nur das teure Produkt - epoxidiertes Fett - säurederivat - dient.

Das Verfahren F vereinigt die ökonomisch günstigen Aspekte aus den Verfahren A, B und C (Verwendung billiger Reaktionskomponenten) und die reaktionstechnisch vorteilhaften der Verfahren D und E (Gewinnung von Produkten mit gut definierter Struktur). Der Nachteil des Verfahrens F besteht nach dem Stand der Technik darin, daß zur Herstellung von Produkten mit niedriger Viskosität und hoher Hydrophobie der Einsatz epoxidierter natürlicher Fette bzw. Öle (also von Glyceriden) nicht möglich ist. Der Grund hierfür ist die bei der Aufspaltung der Epoxidgruppen auftretende hohe Verzweigung, wodurch bei den bekannten Verfahren eine Viskositätssteigerung bewirkt wird. Deshalb wurde bereits vorgeschlagen, epoxidierte Monoalkylester einzusetzen. Dieser Einsatz erfordert jedoch aufwendige Verarbeitungsstufen zur Herstellung dieser Produkte durch Umesterung der Glyceride mit Monoolen oder Spaltung der Fette bzw. Öle und anschließender Umsetzung der freigesetzten Carbonsäuren mit monofunktionellen Reaktanden.

Ein weiterer Nachteil dieses bekannten Verfahrens besteht in der Beschränktheit der für die Reaktion mit dem Epoxid in Frage kommenden Alkoholkomponenten. Sollen Produkte mit einer OH-Funktionalität größer als 1 erhalten werden, dann verbietet

sich der Einsatz von Monoolen, da ein großer Teil der technisch epoxidierten Fettsäuremonoalkylester nur eine Epoxidgruppe aufweist. Der hier notwendige Einsatz höherfunktioneller Alkohole führt wiederum zu einer für viele Anwendungszwecke nachteiligen Erhöhung der Hydrophilie des Reaktionsproduktes.

### Ziel der Erfindung

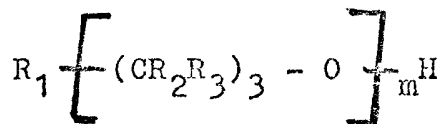
Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von OH-funktionellen Fettsäurederivaten mit niedriger Viskosität, hoher Funktionalität, niedriger Reaktivität, guter Isocyanat-Verträglichkeit und max. Hydrophobie auf der Grundlage epoxidierter Fette und Öle.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

- technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird  
Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung hydroxylgruppenhaltiger Ester von Fettsäuren zu entwickeln, das bei niedrigen Kosten die Herstellung höherfunktioneller Produkte mit niedriger Viskosität und guter Hydrophobie erlaubt.

- Merkmale der Erfindung

Das Verfahren zur Herstellung niedrig viskoser, hydrophober, hydroxylgruppenhaltiger Ester von Fettsäuren mit hoher OH-Funktionalität ist dadurch gekennzeichnet, daß epoxidierte natürliche Fette und Öle mit Polyätheralkoholen der allgemeinen Formel



mit  $R_1$  = H, OH  
 $R_2, R_3$  = H, OH oder Alkylgruppe  
 $m$   $\geq 1$

umgesetzt werden.

Als Polyätheralkohol wird ein Kondensat aus Butandiol-(1,3), gegebenenfalls in Kombination mit Monoolen langer Kohlenstoffkette, verwendet.

Polyätheralkohole dieses Typs zeichnen sich durch ihre beson-

dere Struktur, durch deutlich größere Hydrophobie sowie niedrige Viskosität gegenüber Polyätheralkoholen, die durch Alkylenoxidaddition gewonnen wurden, aus. Außerdem enthalten diese Produkte einen hohen Anteil sekundärer OH-Gruppen, wodurch eine niedrige Reaktivität verursacht wird.

Die Reaktion kann in klassischer Weise durch Anlagerung der neutralen Alkoholkomponente an das Epoxid in Gegenwart von Katalysatoren, z. B. Bortrifluoridäthylätherat bei Normaltemperatur mit anschließender Nachreaktion bei 160 °C durchgeführt werden. Eine bessere Raum-Zeit-Ausbeute wird erreicht, wenn beide Reaktionen, die Verätherung und die Umsetzung mit dem Epoxid gekoppelt werden. Die Umsetzung des Epoxids kann bei Temperaturen zwischen 100 °C und 200 °C erfolgen. Bei hohen Temperaturen ist eine stetige Verfolgung des Epoxidgehaltes während der Reaktion erforderlich, damit die Reaktion rechtzeitig beendet werden kann, da nach erfolgter Umsetzung des Epoxids Nebenreaktionen stattfinden.

Im Zuge der weiteren Reaktion kann die noch vorhandene Säure und/oder eine Lewis-Säure, z. B. Bortrifluoräthylätherat, als Katalysator verwendet werden.

Erfindungsgemäß kann die Lagerstabilität des Produktes durch Aufrechterhaltung eines stabilisierenden Epoxidgehaltes gewährleistet werden, wobei dabei ein Epoxidgehalt von ca. 1 % aufrecht erhalten werden muß.

Die Hydrophobie des Produktes kann verbessert werden, wenn ein Teil des erfindungsgemäß eingesetzten Polyätheralkohols durch langkettige Monoole ersetzt wird. Es zeigt sich, daß Umsetzungsprodukte epoxidierter Fette und Öle mit Monoolen eine schlechte Verträglichkeit mit Isocyanaten haben, während beim Einsatz von Monoolen im Gemisch mit den erfindungsgemäß verwendeten Polyätheralkoholen eine hinreichende Verträglichkeit erreicht wird. Deshalb kann die Hydrophobie des Produktes durch teilweisen Einbau von Monoolen mit langer Kohlenstoffkette verbessert werden. Durch den Umsatz von epoxidierten Fettsäureglyceriden mit Polyätherdiolen werden Produkte mit sehr hoher Funktionalität bei niedriger Viskosität erhalten. Das führt zu einer sehr guten Stabilität bei der Verarbeitung im Polyurethan-System.

Der ökonomische Aufwand zur Erreichung der Eigenschaften des Produktes ist durch die einfache Verfahrensweise minimal.

Die Erfindung soll nachstehend an 6 Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

### Ausführungsbeispiel 1

a) Zu 3260 g epoxydiertem Sojaöl werden bei Raumtemperatur und unter Rühren 3770 eines Polypropylenglykols der OHZ 355, das 0,1 % Bortrifluoräthylätherat enthält, gegeben. Nach beendeter Zugabe wird innerhalb von 3 Stunden die Temperatur auf 150 °C erhöht und bei dieser Temperatur wird die Reaktion ca. 2 Stunden weitergeführt. Das so hergestellte Polyol hat folgende Kenndaten:

OHZ [mg KOH/g]	: 220
SZ [mg KOH/g]	: 1,0
Viskosität bei 20 °C [cP]	: 3700
Epoxidgehalt [%]	: 0,0

b) 3260 g epoxydiertes Sojaöl werden gemäß Beispiel 1 a) mit 3770 g eines durch saure Kondensation von Butandiol-(1,3) hergestellten Polyätheralkohols der OHZ 340, der 0,1 % Bortrifluoräthylätherat enthält, zur Reaktion gebracht. Das Produkt hat folgende Kenndaten:

OHZ [mg KOH/g]	: 190
SZ [mg KOH/g]	: 0,4
Viskosität bei 20 °C [cP]	: 700
Epoxidgehalt [%]	: 0,3

Der Vergleich mit Beispiel 1 a) zeigt eine starke Verminderung der Viskosität des Produktes. Dieses Produkt ist bei 25 °C über 1/2 Jahr lagerstabil, wird es bei 80 °C gelagert, kommt es sehr schnell zu einem starken Anstieg der Säurezahl.

### Ausführungsbeispiel 2

a) 1 kg eines nach Beispiel 1 b) hergestellten Produktes wird

mit 40%iger NaOH neutralisiert und anschließend bei 20 torr und 100 °C entwässert.

Es wurden folgende Kenndaten vor bzw. nach 6 Monaten Lagerung bei 80 °C ermittelt:

	vor der Lagerung	nach der Lagerung
OH-Zahl:	186	187
Säurezahl:	0,4	0,85
Epoxidgehalt:	0,25 %	0,2 %
H <sub>2</sub> O-Gehalt:	0,05 %	0,11 %
Viskosität bei 20 °C:	720 cP	730 cP

b) Zu 1 kg eines nach Beispiel 1 b) hergestellten Produktes wird soviel epoxidiertes Sojaöl gegeben, daß ein Epoxidgehalt von 1 % erreicht wird. Es wurden folgende Kenndaten vor bzw. nach 6monatiger Lagerung ermittelt:

	vor der Lagerung	nach der Lagerung
OH-Zahl:	184	184
Säurezahl:	0,65	0,54
Epoxidgehalt:	1 %	0,7 %
Viskosität bei 20 °C:	630 cP	675 cP
H <sub>2</sub> O-Gehalt:	0,2 %	0,2 %

### Ausführungsbeispiel 3

Zu 3770 g eines Polyätheralkohols der OHZ 340, der durch schwefelsaure Kondensation von Butandiol-(1,3) erhalten wurde und noch 0,1 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, werden 3260 g epoxydiertes Sojaöl gegeben.

Nach zwei Stunden Reaktion bei 160 °C wird das Produkt mit 40%iger Natronlauge neutralisiert und analog Beispiel 2 a) entwässert. Es wurden folgende Kenndaten vor bzw. nach 6 Monaten Lagerung bei 80 °C ermittelt:

	vor der Lagerung	nach der Lagerung
OH-Zahl:	190	189
Säurezahl:	0,1	0,15

	vor der Lagerung	nach der Lagerung
Epoxidgehalt:	1,1 %	1,0 %
Viskosität bei 20 °C:	550 cP	620 cP
H <sub>2</sub> O-Gehalt:	0,04 %	0,07 %

#### Ausführungsbeispiel 4

In einem 100 l-Rührkessel werden zu 48 kg Polyätheralkohol der OHZ 340, hergestellt durch Verätherung von Butandiol-(1,3) mit 0,1 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Katalysator und anschließender Neutralisation, 42 kg epoxidiertes Sojaöl mit 70 °C gegeben. Nach Vermischung stellt sich eine Temperatur von 130 °C ein, und es erfolgt die Zugabe von 76 g Bortrifluoridäthylätherat. Die Temperatur wird auf 160 °C erhöht und die Reaktion 1,5 Stunden bei dieser Temperatur und Vakuum weitergeführt. Danach wird das Produkt im Rührkessel gekühlt und bei 80 °C abgefüllt.

Das Polyol hat folgende Kennwerte:

OHZ [mg KOH/g]	: 190
SZ [mg KOH/g]	: 0,6
Viskosität bei 20 °C [cP]	: 550
Epoxidgehalt [%]	: 1,05

#### Ausführungsbeispiel 5

370 kg Butandiol-(1,3) werden mit 740 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorgelegt und in einem emaillierten Rührreaktor mit Destillationseinrichtung auf 180 °C erhitzt. Nachdem 40 kg Kondensationswasser abgeschieden sind, wird stufenweise epoxidiertes Sojaöl in der Weise zugegeben, daß ein Epoxidgehalt des Reaktionsgemisches von ca. 0,8 aufrecht erhalten wird. Sobald 80 kg Kondensat abgeschieden sind, wird die Temperatur auf 160 °C gesenkt und das restliche Epoxid (insgesamt werden 173 kg eingesetzt) zugegeben. Die weitere Bearbeitung erfolgt analog Beispiel 3.

Es wird ein Polyol mit den Kenndaten

OHZ [mg KOH/g]	: 195
SZ [mg KOH/g]	: 0,3
20° [cP]	: 540
Epoxidgehalt [%]	: 1,08

erhalten.

#### Ausführungsbeispiel 6

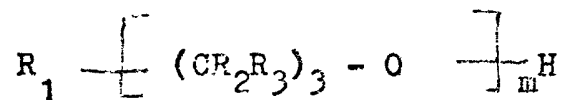
50 Teile eines nach Beispiel 5 hergestellten hydroxylgruppenhaltigen Fettsäurederivats, 35 Teile Schwerspat, 8 Teile eines Polyätheralkohols auf der Basis Glycerin-Propylenoxid mit einer OHZ 400, 8 Teile einer Entwässerungspaste auf Basis von Natriumaluminiumsilikat mit Zeolithstruktur werden homogenisiert und nach 24 Stunden mit 44 Teilen eines polymeren Rohproduktes des Diphenylmethandiisocyanats (NCO-Äquivalentgewicht 135) vernetzt. Das Gemisch ergibt nach Aushärtung eine zähnharte Beschichtungsmasse (Shore D-Härte 70).

Aufgrund der langen Gebrauchsdauer, der niedrigen Viskosität und der selbstnivellierenden Eigenschaften ist das Material besonders für die Handverarbeitung geeignet.

Durch das hydrophobe Verhalten des Systems wird eine Blasenbildung vermieden und eine gute Oberflächenqualität erreicht.

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung niedrig viskoser, hydrophober Ester von Fettsäuren mit hoher OH-Funktionalität, dadurch gekennzeichnet, daß epoxidierte natürliche Fette und Öle mit Polyätheralkoholen der allgemeinen Formel:



mit  $R_1 = H, OH$   
 $R_2, R_3 = H, OH$  oder Alkylgruppen  
 $m \geq 1$

in an sich bekannter Weise oder durch Zugabe des Epoxids zum Alkohol bei Temperaturen von 100 °C bis 200 °C in Gegenwart saurer Katalysatoren umgesetzt werden und im Reaktionsprodukt ein stabilisierender Epoxidgehalt von ca. 1 % aufrecht erhalten wird.

2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyätheralkohol ein Kondensat aus Butandiol-(1,3), gegebenenfalls in Kombination mit Monoolen langer Kohlenstoffkette, verwendet wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator der Polyätheralkoholsynthese gleichzeitig als Katalysator für die Umsetzung des Epoxids dient.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Variation der Konzentration der Katalysatorsäure durch partiellen Zusatz des Epoxids erfolgt.