



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 287 254 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 C 67/03
C 07 C 69/33
C 07 C 67/62

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 C / 331 979 5	(22)	22.08.89	(44)	21.02.91
(71)	siehe (73)				
(72)	Weidemann, Frank, Dipl.-Chem.; Möhring, Dietrich, Dipl.-Chem.; Seifert, Ekkehard, Dipl.-Chem., DE				
(73)	VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben, PF 140, O - 4530 Roßlau, DE				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Monoanhydrohexitolfettsäuremono-, di- oder triestern				

(55) Verfahren; Monoanhydrohexitolfettsäuremono-, di- oder triester; W/O-Emulgatoren; PVC; Emulsionspolymerisation; Gleitmittel; Umesterung; Dehydratisierung; Fettsäureester; Hexitole, einstufig; Farbqualität; Reinheit

(57) Das Verfahren zur Herstellung von Monoanhydrohexitolfettsäuremono-, di- oder triestern, die als W/O-Emulgatoren, bei der Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid zu PVC und als Gleitmittel in der Textilindustrie angewendet werden, ist durch eine Umesterung und Dehydratisierung von Fettsäureestern mit Hexitolen in einer Stufe gekennzeichnet. Das Reaktionsprodukt weist eine sehr gute Farbqualität und hohe Reinheit auf.

Patentansprüche:

Verfahren zur Herstellung von Monoanhydrohexitolfettsäuremono-, di- oder -triestern in sehr guter Farbqualität mit definierten fettchemischen Kennzahlen durch Umsetzung von Hexitolen, die einen Gehalt an reduzierenden Zuckern $\leq 0,10\%$ aufweisen, mit 1, 2 oder 3 Molen Fettsäureestern niederer Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen und Alkalikatalysatoren, unter Inertgasatmosphäre und in Gegenwart eines Hypophosphits als Farbverbesserer, **dadurch gekennzeichnet**, daß an sich bekannte Fettsäureester Ausgangsstoff für die Umsetzung in nur einer Stufe der gleichzeitigen Umesterung und Dehydratisierung sind, wobei die Umsetzung bei 220 bis 240°C in einer Zeit von 2 bis 4 Stunden erfolgt und das Reaktionsprodukt anschließend in bekannter Weise mit Wasserstoffperoxid gebleicht wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die in der Erfindung beschriebenen Monoanhydrohexitolester können in der chemischen Industrie hergestellt werden. Sie werden als hochwertige W/O-Emulgatoren in Cremes, Emulsionen und Nahrungsmitteln, bei der Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid zu PVC sowie als Gleitmittel in der Textilindustrie verwendet.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zur Herstellung von Anhydrohexitolestern sind verschiedene Verfahren bekannt. Sie können z. B. nach dem US-Patent 4297290 in einem zweistufigen Verfahren durch direkte Veresterung hergestellt werden. Dabei stellt man zunächst aus Sorbitol säurekatalysiert Anhydrosorbitol her, das dann basenkatalysiert mit einer Fettsäure umgesetzt wird. Die Farbe der Produkte wird durch Zusatz von Aktivkohle, Phosphorsäure und Bleichlauge verbessert. Das Verfahren hat den Nachteil, daß, bedingt durch die 2 Stufen, ein Katalysatorwechsel notwendig ist und der Sorbitanester mehrmals gereinigt werden muß. Außerdem entsteht bei der sauren Dehydratisierung des Sorbitols ein heterogenes Gemisch verschiedener Dehydratisierungsprodukte, was zu uneinheitlichen Endprodukten führt.

Sorbitanester können auch nach dem Patent DE 31 19553 in einem einstufigen Verfahren durch direkte Veresterung von Sorbitol mit Fettsäure unter Alkalikatalyse hergestellt werden. Die Produkte werden anschließend mit Wasserstoffperoxid behandelt. Neben der Tatsache, daß bei diesem Verfahren Reaktionszeiten von 4 bis 6 Stunden erforderlich sind, erhält man auch nur Produkte mit Iodfarbzahlen über 10.

Ein ähnliches Verfahren wird in dem Patent DE 3240892 beschrieben, wobei auf ein schnelles Aufheizen und Abkühlen Wert gelegt wird. Die Zielprodukte sind hier Sorbitester und nicht Sorbitanester. Die Herstellung der Sorbitester wird durch eine kurze Reaktionszeit erreicht.

Sorbitanester mit verbesserter Farbe und Fließfähigkeit werden nach dem Patent DE 3623371 erhalten, wenn man Sorbitol und Fettsäure unter Alkalikatalyse in Gegenwart eines Farbverbesserers und unter Zugabe eines Polyetherpolyols umsetzt und das Produkt nachfolgend bleicht. Auch hier sind Reaktionszeiten von 4 bis 6 Stunden erforderlich, und es liegen aufgrund der Polyetherpolyolzugabe keine reinen Sorbitanester mehr vor.

In dem Patent DE 3729335 wird ein Verfahren zur Herstellung eines Sorbitanesters mit sehr geringer Verfärbung durch Umsetzung von Sorbitol oder Sorbitan mit einer höheren Fettsäure in Gegenwart von Alkali und Phosphorsäure beschrieben, wobei der Gesamtgehalt an direkt und indirekt reduzierenden Zuckern im Sorbit oder Sorbitan 0,06% oder weniger betragen darf. Nachteilig ist, daß der Gesamtgehalt an reduzierenden Zuckern im Sorbitol oder Sorbitan vorher in einem zusätzlichen Reaktionsschritt durch katalytische Reduktion mit Wasserstoff oder Behandlung mit Natriumborhydrid verringert werden muß. Eine weitere Methode ist die enzymatische Produktion von Sorbitanestern, die in den Patenten DE 3430944, JP 6228919, JP 6219529 und JP 6205899 genannt wird. Dabei wird eine wäßrige Mischung aus einer Fettsäure, einem dehydratisierten Zuckeralkohol und einem lipolytischen Enzym zur Reaktion gebracht. Dieses Verfahren ist sowohl in der Durchführung als auch in der Abtrennung des Esters aus dem Reaktionsgemisch sehr aufwendig. Weiterhin muß in einer ersten Reaktionsstufe der Zuckeralkohol dehydratisiert werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von sehr reinen Fettsäuremonoanhydrohexitolestern in vergleichbarer oder besserer Farbqualität gegenüber nach anderen Verfahren hergestellten Produkten zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, in einem einstufigen Verfahren sehr helle und reine Fettsäuremonoanhydrohexitolmono-, di- oder -triestern mit einer IFZ ≤ 10 und den für sie definierten fettchemischen Kennzahlen für Säurezahl, Verseifungszahl und Hydroxylzahl herzustellen. Erfindungsgemäß wurde nun überraschend gefunden, daß man die obengenannten Ester durch Umesterung von Fettsäureestern niederer Alkohole, vorzugsweise von Fettsäuremethylestern, mit Hexitol oder wäßriger Hexitollösung

unter gleichzeitiger Dehydratisierung des Hexitols erhält. FS-ester und Hexitol werden im Molverhältnis von 1:1 bei Monoanhydrohexitolmonoestern, 2:1 bei Monoanhydrohexitoldiestern bzw. 3:1 bei Monoanhydrohexitoltriestern in Gegenwart eines alkalischen Katalysators unter Inertgasatmosphäre und Zusatz einer wirksamen Menge Hypophosphit eingesetzt. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsprodukt mit Wasserstoffperoxid gebleicht.

Es können die Ester gesättigter Fettsäuren, z. B. Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder deren Gemische oder die Ester ungesättigter Fettsäuren, z. B. Ölsäure oder pflanzliche ungesättigte Fettsäuregemische wie Rübfettsäure oder Gemische gesättigter und ungesättigter Fettsäuren verwendet werden. Geeignete Hexitole sind z. B. Sorbitol oder Mannitol, deren Gehalt an reduzierenden Zuckern $\leq 0,10\%$ sein muß.

Die Umesterungsreaktion wird bei 220 bis 240°C durchgeführt. Die Reaktionszeit liegt nur bei 2 bis 4 Stunden. Als Inertgas wird Stickstoff verwendet, das man mit 10 bis 20 l/h pro 1 kg Reaktionsgemisch durch das Reaktionsgemisch leitet. Die bevorzugten Katalysatoren sind NaOH, KOH und NaOCH_3 , die mit 0,5 bis 1 %, bezogen auf den Fettsäureester, eingesetzt werden. Als Farbverbesserer werden 0,1 bis 0,5 % Natriumhypophosphit, bezogen auf die Reaktionsmischung zum Anfang der Reaktion zugesetzt. Das Reaktionsprodukt wird nach Reaktionsende auf eine Temperatur von 80 bis 120°C abgekühlt, mit 1 bis 3 %, bezogen auf das Reaktionsprodukt, einer 35%igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung versetzt und 20 bis 30 Minuten bei den genannten Temperaturen unter einem Vakuum von 30 bis 80 Torr gerührt, wobei das durch die Wasserstoffperoxidlösung eingebrachte Wasser abdestilliert. Anschließend wird das Reaktionsprodukt abgesaugt. Durch das einfache, einstufige Verfahren werden Fettsäuremonoanhydrohexitolester erhalten, die durch ihre fettchemischen Kennzahlen, wie Säurezahl, Verseifungszahl und Hydroxylzahl als sehr reine Monoanhydrohexitolester charakterisiert werden und eine sehr gute Farbqualität mit einer IFZ ≤ 10 aufweisen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem mit Kontaktthermometer, Rührer, Stickstoff-Einleitung und Destillationsaufsatz ausgerüsteten 1-l-Kolben werden in 1 Mol Kokosfettsäuremethylester, 1 Mol Sorbit, 1 % NaOH in wäßriger Phase, bezogen auf die eingesetzte Methylestermenge, und 0,5 % Natriumhypophosphit, bezogen auf das Reaktionsgemisch, eingebracht und unter Einleitung von 15 l Stickstoff/h unter Rühren erhitzt. Das Aufheizen von 120°C bis zur Reaktionstemperatur von 240°C geschieht innerhalb von 45 Minuten. Bei 240°C wird 3 Stunden gerührt. Dabei wird das freiwerdende Methanol und Wasser abdestilliert. Dann wird innerhalb von 30 Minuten auf 100°C abgekühlt. Es werden 2 % eines 35%igen Wasserstoffperoxides zugegeben und bei 60 Torr 30 Minuten gerührt, wobei das durch das Wasserstoffperoxid eingebrachte Wasser abdestilliert. Der gebleichte Sorbitanester wird anschließend abgesaugt. Die Produkteigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Ausbeute beträgt 87 % der Theorie.

Beispiele 2 bis 6

Es wurde wie im Beispiel 1 verfahren. Die dabei eingesetzten Stoffe und ihre Mengen sowie die Eigenschaften der resultierenden Sorbitanester sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Bsp.	Hexitol	g	Fettsäureester	g	Mol Verh.	Bedingungen Temp. °C	Zeit h	Produkt					Ausbeute
								SZ	VZ	OHZ	IFZ		
1	Sorbitol (70%)	264	Kokosöl-FS-Methylester	209	1:1	240	3	9	160	465	1		87
2	Sorbitol	184	Kokosöl-FS-Methylester	209	1:1	240	3	9	160	470	2		88
3	Mannitol	183	Kokosöl-FS-Methylester	209	1:1	240	3	8	165	485	2		86
4	Sorbitol (70%)	264	Kokosöl-FS-Methylester	418	1:2	240	2	9	200	260	1		97
5	Sorbitol (70%)	264	Rapsöl-FS-Methylester	298	1:1	240	3	10	130	300 ¹	10 ¹		86
6	Sorbitol (70%)	264	Kokosöl-FS-Butylester	279	1:1	240	3	3	160	285	5		85

¹ Die im Vergleich zu den auf Kokosölfettsäuremethylester basierenden Monoanhydrohexitolestern relativ hohe Iodfarbzahl des Bsp. 5 beruht auf der gelben Farbe des verwendeten Rapsölfettsäuremethylesters, die durch den Anteil von ungesättigten Verbindungen hervorgerufen wird.

Abkürzung in der Tabelle:

FS = Fettsäure
 SZ = Säurezahl in mg KOH/g
 VZ = Verseifungszahl in mg KOH/g
 OHZ = Hydroxylzahl in mg KOH/g
 IFZ = Iodfarbzahl