

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

87981

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C07c 57/02

Zgłoszono: 24.09.74 (P. 174301)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.². C07C 57/02

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.75

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1978

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Barbara Rybczyńska, Irena Mazgajska, Wojciech Siemiaszko,
Henryk Staniak

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania dimerów kwasów tłuszczowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dimerów kwasów tłuszczowych z kwasów jedno i dwunienasyconych. Dimery kwasów tłuszczowych znajdują zastosowanie do wyrobu utwardzaczy poliamidowych i polibezwodnikowych, do żywic epoksydowych, do otrzymywania żywic poliestrowych, żywic alkidowych i lakierów, pianek i powłok poliuretanowych, smarów, inhibitorów korozji oraz emulgatorów polimeryzacji.

Znanych jest wiele sposobów wytwarzania dimerów kwasów tłuszczowych. Klasyyczną metodą jest dimeryzacja termiczna polegająca na długotrwałym ogrzewaniu kwasów dwunienasyconych w wysokiej temperaturze i w szczególnych przypadkach w obecności katalizatorów. W wyniku zachodzącej reakcji Dielsa-Aldera produkty dimeryzacji termicznej posiadają w cząsteczce pierścień cykloheksenowy i charakteryzują się zawartością trimerów i polimerów powyżej 30%, wskutek czego mają dużą lepkość. Duża zawartość związków wielofunkcyjnych – trimerów i polimerów jest w wielu zastosowaniach szczególnie niekorzystna.

Innym sposobem otrzymywania dimerów jest metoda rodnikowa polegająca na długotrwałym (24–48 godz.) ogrzewaniu kwasów jedno- lub dwunienasyconych z nadtlenkami organicznymi jak np. nadtlenek III – rz. butylu lub wodorotlenek kumenu, stosowanymi w ilości 6–15% w stosunku do kwasu tłuszczowego. Otrzymany produkt dimeryzacji składa się z około 30% trimerów i około 70% dimerów. Proces dimeryzacji rodnikowej charakteryzuje się stosunkowo niską wydajnością – 25% produktu oraz dużą ilością produktów ubocznych powstających w wyniku rozkładu aktywatorów.

Znana jest również metoda dimeryzacji określona jako jonowa, w której stosuje się różne katalizatory jak BF_3 , jod i niektóre naturalne, aktywowane kwasem glinokrzemiany, zawierające powyżej 25% tlenków metali trójwartościowych (Al_2O_3 , Fe_2O_3). Wydajność procesu w przypadku glinokrzemianów zawierających powyżej 25% tlenków metali trójwartościowych (Al_2O_3 , Fe_2O_3) i charakteryzujących się stosunkiem Al_2O_3 do Fe_2O_3 w zakresie od 3,5 do 5,5 jest stosunkowo duża (50–60%) ale równocześnie produkty dimeryzacji zawierają około

20% trimerów i około 80% dimerów. Dla otrzymania produktu zawierającego mniejsze ilości związków wielofunkcyjnych konieczne są dodatkowe procesy prowadzące do wyodrębnienia dimerów z mieszaniny produktów.

Niespodziewanie okazało się, że można otrzymać diniery kwasów tłuszczowych o bardzo małej zawartości trimerów nie przekraczającej 10% i około 90% dimerów przez zastosowanie jako katalizatora reakcji naturalnego glinokrzemianu aktywowanego kwasem zawierającym od 16 do 20% tlenków metali trójwartościowych takich jak Al_2O_3 , Fe_2O_3 i charakteryzującego się stosunkiem Al_2O_3 do Fe_2O_3 w zakresie 7,0 do 9,0. Obok wymienionych tlenków katalizatora zawiera dodatkowo tlenki innych metali jak FeO , TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O w ilości 4,5 do 7% a pozostałość stanowi krzemionka. Katalizator według wynalazku jest mniej aktywny, proces dimeryzacji jest mniej wydajny, ale też w mniejszym stopniu katalizuje on reakcje prowadzące do powstawania trimerów.

P r z y k ł a d. Do autoklawu wprowadzono 100 g kwasu oleinowego, 2 g wody i 8g ziemi bielącej, której skład po zaktywowaniu kwasem solnym wynosił:

Al_2O_3	— 15,4%
Fe_2O_3	— 2,0%
SiO_2	— 63,0%
FeO	— 0,07%
TiO_2	— 0,1%
CaO	— 0,7%
MgO	— 2,2%
Na_2O	— 0,69%
K_2O	— 0,65%

Mieszaninę utrzymywano przez 4 godziny, w temperaturze 240°C przy ciśnieniu 16–19 atmosfer. Po odfiltrowaniu glinki oddestylowano z mieszaniny monomery otrzymując produkt końcowy z 45% wydajnością. Produkt zawierał:

- 85,6% wagowych dimerów
- 9,6% wagowych trimerów
- 4,8% wagowych monomerów.

W warunkach jak w przykładzie I poddawano procesowi dimeryzacji inne kwasy tłuszczowe jak kwas linolowy, mieszaninę kwasów tłuszczowych oleju talowego.

Charakterystykę otrzymanych produktów przedstawiono w tablicy I.

Tablica I

Surowiec	Wydajność %	L.J.	Produkt końcowy		
			dimery %	trimery %	monomery %
Kwas oleinowy	45	90	85,3	9,3	4,5
Kwasy tłuszczowe oleju talowego	50	190	85,8	9,8	4,0
Kwas linolowy	50	170	86,0	9,5	4,0

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania dimerów kwasów tłuszczowych przez ogrzewanie pod ciśnieniem jedno- lub dwunienasyconych kwasów tłuszczowych w obecności katalizatora glinokrzemianowego z ewentualnym aktywowaniem katalizatora za pomocą kwasów, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizator stosuje się glinokrzemiany pochodzenia naturalnego, takie jak ziemia bieląca zawierające od 16 do 20% tlenków metali trójwartościowych takich jak: Al_2O_3 , Fe_2O_3 przy stosunku Al_2O_3 do Fe_2O_3 w granicach od 7,0 do 9,0, przy czym katalizator zawiera dodatkowo tlenki innych metali jak FeO , TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O i K_2O w ilości 4,5–7%, a pozostałość stanowi krzemionka.