

17 października 1925 r. 2

URZĄD PATENTOWY



CZYTELNIJA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

C07c 63/30

Nr 2151.

Kl. 12 o 11.

Ernst Zollinger - Jenny
(Zürich, Szwajcaria).**Sposób wytwarzania estrów kwasów wielo-tłuszczowych.**

Zgłoszono 19 sierpnia 1920 r.

Udzielono 29 maja 1925 r.

Pierwszeństwo: 8 stycznia 1917 r. (Szwajcaria).

Podług szwajcarskiego patentu Nr 58669 otrzymuje się, przy bezpośrednim wytwarzaniu chloro-wodorotlenowych związków gliceryny z tłuszczów, jako produkty uboczne, estry kwasów wielotłuszczowych. Obecnie zauważono, że związki te można otrzymać, niezależnie od jednoczesnego otrzypywania wspomnianych związków gliceryny, przez skondensowanie kwasów tłuszczowych, względnie oksy-tłuszczowych i wytwarzanie estrów z kwasami tłuszczowymi, względnie oksy-tłuszczowymi.

Można, jak znaleziono, tak zwane polimeryzowane kwasy tłuszczowe, powstające przez zamianę nienasyconych kwasów tłuszczowych w ciepłe, przez środki odciągające wodę, przez kondensację natural-

nych kwasów oksy-tłuszczowych, albo ich gliceropochodnych, estrów i t. d. np. przy pomocy ogrzewania zwykłego lub w autoklawie, przeprowadzić w estry kwasów wielo-tłuszczowych przez estryfikowanie estrami kwasów oksy-tłuszczowych.

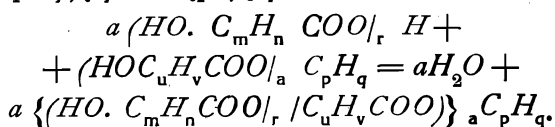
Jako estry kwasów oksy-tłuszczowych mogą być użyte zarówno występujące naturalnie związki tej klasy, jak glicerydy, albo wytworzone z tych glicerydów, względnie odpowiednich kwasów inne estry, jak i sztucznie wytworzone estry kwasów tłuszczowych przez utlenianie nienasyconych kwasów albo, wreszcie, mieszaniny tych związków.

Przeznaczone do estryfikowania kwasy wielo-tłuszczowe z jednej strony i oksy-

estry z drugiej mogą być pochodniami tych samych albo różnych substancji albo mieszanin z obu.

Estryfikowanie osiąga się przez ogrzanie składników do wyższej temperatury i może być przyspieszone przez wytwarzanie próżni, przez przeprowadzanie gazów, dodatek katalizatorów, jak środki kondensujące: kwasy, sole, fermenty, metale i t.d. Przytem reagują grupy karboksylowe polimeryzowanych kwasów z alkoholowemi wodorotlenowemi grupami estrów kwasów oksy-tłuszczowych odczepiając wodę i wytwarzają się w ilościowej wydajności estry kwasów wielo-tłuszczowych wyższego stopnia polimeryzacji.

Reakcję trudno jest przedstawić w mogącem mieć ogólne zastosowanie równaniu, dla większości wypadków może być przyjęty następujący wzór:



Estryfikowanie kwasów organicznych w obecności kwasów mineralnych, organicznych kwasów sulfonowych, zasad pirydynowych, nieorganicznych soli obojętnych wraz z pewnemi krzemianami jest znane, ale działanie tych katalizatorów jest ograniczone i użycie ich ma rozmaite niedogodne strony. Z wyjątkiem nieorganicznych związków obojętnych, których działanie jest najsłabsze, katalizatory działają mniej albo więcej silnie na substancję, użycie kwasów mineralnych wywołuje konieczność stosowania naczyń z odpornego materiału, które są znów albo bardzo kosztowne albo wrażliwe na wpływ temperatury; organiczne kwasy i zasady są o wiele kosztowniejsze od katalizatorów nieorganicznych i w większości wypadków nadają produktowi reakcji niedający się usunąć całkowicie zapach i smak; wszystkie powyższe wady utrudniają stosowanie tych katalizatorów, albo w niektórych wypad-

kach, jak np. w przemyśle środków spożywczych, czynią stosowanie ich niemożliwem.

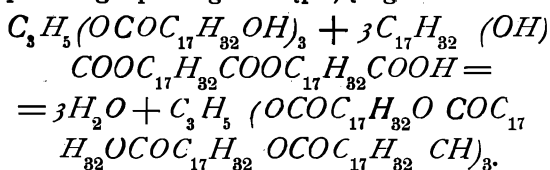
Wynalazca zaproponował w szwajcarskiem zgłoszeniu Nr 88508 z 8 stycznia 1917 r. stosowanie metali przy wytwarzaniu estrów kwasów wielo-tłuszczowych. Okazało się, że estryfikowanie kwasów organicznych zapomocą metali z grupy cyny, cynku i t. d. daje się przeprowadzić wogóle znacznie prościej, prędzej i przy większem zabezpieczeniu produktu i temperatury. Stosowany w tym celu metal nie musi koniecznie być sproszkowany, a może być bezpośrednio wprowadzony na dno albo ściany przyrządu. Po osiągnięciu potrzebnej do reakcji temperatury, względnie przy jej utrzymaniu, estryfikowanie odbywa się bez stosowania nadmiaru alkoholowych składników, a zatem w mieszaninie podług stechiometrycznych stosunków i przebiega aż do zubożenia mieszaniny reakcyjnej. Nawet organiczne kwasy z cząsteczką o dużym ciężarze, nawet polimeryzowane i żywiczne kwasy dają się w ten sposób ilościowo estryfikować i to zarówno w nierozcieńczonym stanie, jak i rozcieńczone własnemi estrami, zarówno z pierwszorzędnymi jednowartościowemi alkoholami, jak również z innemi grupami alkoholowemi.

Można np. kwas tłuszczowy albo mniej lub więcej kwaśny tłuszcz całkowicie zubożyć przez ogrzewanie z obliczoną ilością gliceryny, jedno- albo dwuglicerydów przy zwykłym albo zmniejszonym ciśnieniu, mieszając, w przeciągu godziny albo dłużej. Już w temperaturze około 100° C rozpoczyna się destylacja wody — znak, że reakcja się odbywa, jednak wskazanem jest podwyższenie temperatury, przy końcu najlepiej do 225° C albo nawet powyżej. Przy zachowaniu zwykłych środków ostrożności barwa produktu nie zostaje uszkodzona, a zapach i smak nawet znacznie się poprawia.

Przy zastosowaniu, jako środka zobojętniającego kwasy, odpowiedniej ilości gliceryny reakcja idzie jeszcze dalej, gdy utworzony zostaje trójgliceryd, który, zależnie od ilości gliceryny, wraz z nią wytwarza dwu albo jednogliceryd, względnie mieszaninę obu, wielce pod względem technicznym wartościowych, związków.

Przy użyciu zamiast zwykłego kwasu tłuszczowego polimeryzowanego kwasu, albo zamiast gliceryny-estru oksy-kwasu, jak ester kwasu rycynowego (łącznie z olejem rycynowym), to otrzymuje się łatwo ester kwasu wielo-tłuszczowego.

Przykład I. 500 kg kwasu rycynoolejowego ogrzewa się w autoklawie przez kilka godzin z wodą przy 8—10 atm. Może być przy tem dodany środek rozczepiający. Gliceryna oddziela się całkowicie, uwolniony kwas rycynowy zostaje przynajmniej w największej części polimeryzowany. Kwas zostaje jeszcze przez pewien czas ogrzewany do temperatury około 180° C, aż jego kwasowość opada do 60, to znaczy, że największa część kwasu została zamieniona w kwas trójrycynoolejowy, ten ostatni produkt zostaje ogrzany z obliczoną ilością albo małym nadmiarem oleju rycynowego w próżni, najlepiej w obecności substancji, przyspieszających odczepienie wody powyżej 200° C aż do całkowitego albo praktycznego zobojętnienia mieszaniny reakcyjnej. Główna reakcja przebiega podług następującego równania:



W ten sposób powstaje trójgliceryd kwasu tetra-rycynoolejowego, do którego są naturalnie domieszane niektóre inne produkty kondensacji.

Przykład II. 500 kg kwasu rycynoolejowego po wysuszeniu tak długo ogrzewa się, aż kwasowość opada do około

60. Reakcja może być przyspieszona przez zastosowanie próżni albo przepuszczanie strumienia gazu. W ten sposób otrzymany produkt pośredni zostaje estryfikowany podług przykładu 1 olejem rycynowym.

Przykład III. Produkt otrzymany w przykładzie I i II zamiast z olejem rycynowym zostaje kondensowany z estrem metylowym albo etylowym w obliczonej ilości albo z pewnym nadmiarem aż do zobojętnienia mieszaniny reakcyjnej. Produkt zawiera głównie odpowiedni ester alkilowy kwasu tetra-rycynoolejowego.

Przykład IV. 100 kg oleju kukurydzo-owego albo jakiegokolwiek innego, dającego się utleniać oleju, przedmuchuje się przy 130—150° C powietrzem aż do zniknięcia ciemnej barwy oleju. Olej zostaje następnie ogrzany z małym nadmiarem kwasu tłuszczowego albo z nadmiarem wytworzonego podług przykładu I i II kwasu wielo-rycynoolejowego, aż do zobojętnienia mieszaniny reakcyjnej.

Produkty otrzymane podług przykładów I i II mają następujące cechy:

Gęstość: $d_4^{15} = 0,9435$.

Stopień ciekłości równa się FE: przy 20 g 392, przy 50 g 76,7.

Odporność na zimno: przy — 20° — klarowna gęsta maść.

Temperatura zapłnienia w otwartym tyglu 289 st; temperatura zapalności — 313 st.

Tarcie — średni stosunek Nobel 1 do 100 = 383.

Produkt, wytworzony podług przykładu IV zgadza się co do zasadniczych własności z produktami, wytworzonymi podług przykładów I i II. Produkty, wytworzone podług przykładu III mają się do produktów według przykładów I i II w stosunku metylo — wzgl. etylo-estru do triglicerydu. Zachowują się one pod względem chemicznym, jak produkty otrzymane podług I i II, natomiast pod względem fizycznym różnią się przez mniejszą ciekłość i gę-

stość, niższy punkt zapłonicnia i większą odporność na zimno.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania estrów kwasów wielo-tłuszczowych, znamieny tem, że kwasy oksy-tłuszczowe albo nienasycone kwasy, albo bezpośrednio glicerydy kwasów oksy-tłuszczowych, przeprowadza się zapomocą ciepła, środków kondensa-

cyjnych i t. d. w kwasy wielo-tłuszczowe, które estryfikuje się estrami kwasów oksy-tłuszczowych.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny przeprowadzeniem reakcji pomiędzy kwaśnymi i alkoholowymi substancjami w obecności metali, jak cynk, cyna i t. p.

Ernst Zollinger-Jenny.

Zastępca: M. Brokman,
rzecznik patentowy.