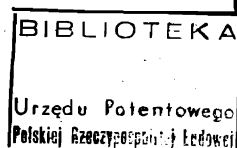


COAc 69/32



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 43439

Kl. 12 o, 5/04

Zakłady Azotowe „Kędzierzyn”*)

Kędzierzyn, Polska

Sposób wytwarzania zmiękczaczy typu estrów kwasów tłuszczowych

Patent trwa od dnia 24 grudnia 1957 r.

Monomeryczne estry monokarboksylowych kwasów tłuszczowych, zawierających 2—12 atomów węgla w cząsteczce i dwu- trój- lub czterowodorotlenowych alkoholi znane są jako wartościowe mrozoodporne zmiękczacze polichlorku winylu i innych tworzyw sztucznych. W szczególności znane są estry gliceryny i kwasu octowego, propionowego lub masłowego oraz estry glikolu dwuetylenowego i wyższych glikoli, albo ich mieszanin z kwasami tłuszczowymi o 6—10 atomach węgla.

Znane sposoby otrzymywania polegają na estryfikacji alkoholi wielowodorotlenowych za pomocą odpowiednich kwasów tłuszczowych w obecności katalizatora lub bez użycia katalizatora, w temperaturze 150° — 250°C, zazwyczaj przy zastosowaniu dodatkowych związków destylujących azeotropowo z wodą

ze środowiska reakcji. Do reakcji stosuje się substraty w stosunkach stechiometrycznych, ewentualnie w małym nadmiarze.

Opisane sposoby wytwarzania estrów tego typu nie zabezpieczają przed powstawaniem w czasie reakcji 5—20% monoestru lub dwu-estru z jedną wolną grupą hydroksylową, który wybitnie podnosi ekstrakcję wodną zmiękczacza i obniża jego dielektryczne właściwości. Sposoby te dają przeważnie estry o barwie ciemnej, wymagające próżniowej destylacji.

Sposób wytwarzania estrów z gliceryny i mieszaniny kwasów tłuszczowych o 4—7 atomach węgla albo alkoholi dwuwodorotlenowych i kwasów tłuszczowych o 7—12 atomach węgla, według wynalazku polega na prowadzeniu estryfikacji bez użycia katalizatorów przy zastosowaniu dużego nadmiaru kwasów tłuszczowych (od 20 do 100% w stosunku do ilości stechiometrycznej).

Proces prowadzi się w temperaturze 150° — 230°C, przy ciśnieniu atmosferycznym z za-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są mgr inż. Lidia Jakubowiczowa i doc. mgr inż. Józef Obłój.

wracaniem oddzielonych od wody reakcyjnej kwasów tłuszczowych albo w temperaturze 180° — 250°C, pod ciśnieniem podwyższonym przy ewentualnym dodatku azeotropującego rozpuszczalnika obojętnego. Wysoki nadmiar kwasów tłuszczowych pozwala na obniżenie zawartości monoestru w dwuestrze, stanowiącym właściwy plastifikator do około 1,0%, co w konsekwencji wybitnie zmniejsza ekstrakcję wodną zmiękczacza i podnosi jego opór właściwy. Przeprowadzenie estryfikacji w temperaturach powyżej 200°C wskazane jest z uwagi na łatwe azeotropowe odprowadzenie wody z kwasami ze środowiska reakcji oraz zabezpieczenie przy podwyższonym ciśnieniu, przed dostępem powietrza powodującego ściemnienie estru. Reakcję należy prowadzić aż do ustalenia się liczby kwasowej mieszaniny, na poziomie odpowiadającym przereagowaniu wieloalkoholi do dwuestru ewentualnie trójestru w 98,5%. Nieprzereagowane kwasy tłuszczowe oddestylowuje się do liczby kwasowej pozostałego estru poniżej 13, ewentualnie z przepływem azotu, odkwasza ester znanymi sposobami, przemycza wodą i suszy. Otrzymany sposobem według wynalazku ester, posiada zabarwienie jasno- do ciemnożółtego i może być dodatkowo oczyszczany za pomocą węgla aktywnego albo innymi metodami chemicznymi. Zmiękczacze otrzymane sposobem według wynalazku nadają plastyfi katom żądane wytrzymałości mechaniczne oraz odporność na niskie temperatury do temperatury około — 45°C.

Przykład. 250 g 96%-owej gliceryny miesza się w autoklawie z 1600 g kwasów tłuszczowych (nadmiar 60%), stanowiących mieszaninę kwasów o 5—7 atomach węgla o średniej liczbie kwasowej 444,5. Zawartość autoklawu

ogrzewa się do temperatury 250°C i utrzymuje w ciągu 2,5 godzin pod ciśnieniem 2—6,8 atm., zawracając po rozdzieleniu warstw kwasu destylującego azeotropowo z wodą. Po 2,5 godzinach liczba kwasowa mieszaniny obniża się do 137,4, po czym destyluje się nadmiar kwasów tłuszczowych do temperatury 220°C przy ciśnieniu 100 mm Hg. Liczba kwasowa pozostałości wynosi 2,8. Po odzłębaniu do temperatury 60°C odkwasza się ester za pomocą 12%-wego roztworu NH_3 do liczby kwasowej 0,72. Produkt przemycza się wodą i suszy w obecności węgla aktywnego w temperaturze 150°C. Otrzymuje się 1000 g estru o barwie jasnożółtej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania zmiękczaczy typu estrów kwasów tłuszczowych o 4—12 atomach węgla ewentualnie ich mieszanin z alkoholami wielowodorotlenowymi, znamienny tym, że do reakcji estryfikacji wieloalkoholi stosuje się 5 — 100%-owy nadmiar kwasów tłuszczowych, przy czym nieprzereagowane kwasy tłuszczowe oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, ewentualnie z przepływem azotu, a produkt odkwasza i rafinuje znanymi sposobami.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że estryfikację prowadzi się z ewentualnym dodatkiem rozpuszczalnika aromatycznego do końca pod zwiększonym ciśnieniem w granicach temperatur 150° — 250°C, ewentualnie pod ciśnieniem atmosferycznym.

Zakłady Azotowe
„Kędzierzyn”