

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
12. NOVEMBER 1941

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 713 627

KLASSE 12 0 GRUPPE 5 02

1 59557 IV d/12 0

3308

Dr. Georg Schwarte und Dr. Michael Jahrstorfer
in Ludwigshafen, Rhein,

sind als Erfinder genannt worden.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt, Main

Verfahren zur Herstellung wachs- oder vaselineartiger Stoffe

Patentiert im Deutschen Reich vom 11. November 1937 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 16. Oktober 1941

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll.

Es wurde gefunden, daß man wertvolle
wachs- oder vaselineartige Erzeugnisse erhält,
wenn man Destillationsrückstände von Fettsäuren,
die aus Naturstoffen gewonnen oder
5 künstlich hergestellt sind, in Gegenwart von
Katalysatoren, die die Abspaltung von Kohlendioxyd
begünstigen, erhitzt und die erhaltenen
Erzeugnisse reduziert.

Als Ausgangsstoffe eignen sich beispielsweise
10 die Rückstände, die bei der Destillation von
Fettsäuregemischen, die durch Verseifung von
natürlichen Ölen, Fetten oder Wachsen, wie
Kokosöl, Palmkernfett, Rizinusöl, Leinöl,
Sojaöl, Tranen, Rindertalg, Carnaubawachs,
15 Montanwachs, erhalten werden, ferner
Rückstände der Destillation von Fettsäuregemischen,
die durch Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen,
wie Hart- oder Weichparaffin, Paraffinöl,
Mittelöl, Hydrierungsprodukten
20 von Kohlen, Teeren, Oxyden des Kohlenstoffs
z. B. mit Sauerstoff oder Sauerstoff

enthaltenden Gasen oder Salpetersäure gewonnen
werden. Insbesondere kommen solche Rückstände
in Betracht, die bei der Destillation unter
vermindertem Druck, gegebenenfalls unter
Einleiten von Gasen, Dämpfen oder Flüssigkeiten,
z. B. Wasserdampf, fein verteilten Flüssigkeiten,
wie Wasser, Benzin oder Benzol, z. B. nach dem
Verfahren des Patents 397 332 erhalten werden.
Die erwähnten Rückstände können vor ihrer
30 Verarbeitung noch einer Reinigung unter
Anwendung physikalischer oder chemischer
Verfahren, z. B. einer Behandlung mit
Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren,
unterworfen werden. Es können ihnen
35 ferner noch vor oder während ihrer
Verarbeitung wachsöl- oder fettartige,
Carboxylgruppen enthaltende oder
carboxylgruppenfreie Stoffe zugesetzt werden.

Man arbeitet zum Beispiel in der Weise,
daß man die Ausgangsstoffe in Gegenwart

von Kohlendioxydabspaltenden Katalysatoren, wie Eisen, Nickel, Manganoxyd, die zweckmäßig pulverförmig angewandt werden, auf genügend hohe Temperaturen, insbesondere solche oberhalb 200°, erhitzt, wobei Kohlendioxyd abgespalten wird. Dabei werden nicht nur die in den Rückständen vorhandenen freien Carbonsäuren, sondern überraschenderweise auch ihre Ester, Estolide und Laktone und auch die übrigen hochmolekularen Carbonsäureabkömmlinge von zum Teil unbekanntem Bau in Ketone übergeführt. Im Umsetzungserzeugnis ist sowohl die Säurezahl als auch insbesondere die Verseifungszahl sehr stark gesunken oder verschwunden. Die Behandlung wird im allgemeinen so lange durchgeführt, bis sich kein Kohlendioxyd mehr entwickelt. Man kann sie aber auch schon früher abbrechen und das so erhaltene, nicht völlig von freien Carbonsäuren und deren obengenannten Abkömmlingen befreite Erzeugnis der Reduktion unterwerfen. Die Behandlung der erwähnten Ausgangsstoffe mit den die Abspaltung von Kohlendioxyd begünstigenden Katalysatoren kann auch unter erhöhtem Druck vorgenommen werden. Obwohl die zur Gewinnung der Ausgangsstoffe angewandte Destillation der Fettsäuren meist in Gefäßen aus katalytisch wirkenden Werkstoffen und bei Temperaturen im Bereich der bei der Ketonisierung angewandten ausgeführt wird, enthalten die Ausgangsstoffe nur geringe Mengen an Ketonen, so daß das übliche Gewinnungsverfahren der Ausgangsstoffe die geschilderte katalytische Ketonherstellung nicht ersetzen kann.

Die in der ersten Stufe gewonnenen Ketonisierungserzeugnisse werden, z. B. durch Filtrieren oder Absitzenlassen, ganz oder teilweise von den die Abspaltung von Kohlendioxyd begünstigenden Katalysatoren befreit und dann der Reduktion unterworfen, wobei die Carbonyl- und gegebenenfalls noch vorhandenen Carboxylgruppen in Hydroxyl- oder bzw. und Methyl- bzw. Methylgruppen übergeführt werden. Auch etwa in den Erzeugnissen vorhandene Doppelbindungen werden dabei abgesättigt. Vorteilhaft führt man die Reduktion mit Wasserstoff oder Wasserstoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck und in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren, wie z. B. Nickel, Kupfer, Kobalt, Eisen, Wolframsulfid oder Gemischen dieser Stoffe, durch. Dabei ist es zweckmäßig, Katalysatoren zu verwenden, die auf Trägerstoffen, z. B. Bimsstein, Kieselgur, aktiver Kohle, niedergeschlagen sind. Man arbeitet hierbei im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 100 bis 500°, vorteilhaft bei etwa 200 bis 400°, und unter Drücken von 10 bis 250 at, insbesondere unter etwa 150 bis 200 at Druck.

Die Reduktion der Ketonisierungserzeugnisse kann auch nach anderen bekannten Verfahren ausgeführt werden, z. B. unter Anwendung von Zink und Salzsäure oder Natrium und Alkohol. Im allgemeinen läßt man die Reduktion so lange vor sich gehen, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird. Man kann sie jedoch auch schon vorher nach Erreichung einer gewissen Reduktionsstufe abbrechen.

Man erhält so aus den Rückständen helle, oftmals sogar völlig farblose Stoffe von wachs- oder vaselineartiger Beschaffenheit, die im wesentlichen aus hochmolekularen Alkoholen und bzw. oder Kohlenwasserstoffen bestehen. Je nach Art der benutzten Ausgangsstoffe und der bei dem Verfahren angewandten Bedingungen erhält man Erzeugnisse, deren Beschaffenheit und wachsartige Eigenschaften denen von Ozokerit oder Vaseline ähneln. Sie können beispielsweise wie Ozokerit ein gutes Ölbindevermögen und eine konsistenzregelnde Wirkung in Ölpasten besitzen oder auch hinsichtlich ihrer Streichfähigkeit, ihrer Fähigkeit zur Filmbildung und ihrer Reizlosigkeit mehr die Eigenschaften einer guten Vaseline aufweisen.

Die völlig hydrierten Erzeugnisse eignen sich besonders gut als Salbengrundlage und ferner als Mittel zum Schutz von Metallteilen oder anderen empfindlichen Stoffen gegen die Einwirkung von schädlichen Gasen. Sie schmelzen wesentlich höher als natürliche Vaseline und besitzen innerhalb eines größeren Temperaturbereichs gleichbleibende Viskosität. Die Erzeugnisse können für sich allein oder auch zusammen mit öl-, fett- oder wachsartigen Stoffen oder anderen in der wachstverarbeitenden Industrie gebräuchlichen Stoffen verwendet werden.

Es ist bekannt, seifenbildende Fettsäuren einer katalytischen Ketonisierung zu unterwerfen und die gebildeten Ketone katalytisch zu sekundären Alkoholen zu reduzieren. Bekannt ist ferner, die katalytische Reduktion von Estern höhermolekularer Fettsäuren zu Stoffen mit Kohlenwasserstoff- oder Alkoholbeschaffenheit. Man erhält nach diesem Verfahren flüssige, leicht erstarrende Öle oder flüssig bleibende Gemische. Aus beiden Arbeitsweisen konnte man die vorliegende Erfindung nicht ableiten, da hierbei nicht nur die in den Destillationsrückständen enthaltenen Carbonsäuren, sondern auch deren höhermolekulare Abkömmlinge und zum Teil in ihrem Aufbau nicht aufgeklärten Bestandteile in hochmolekulare Ketone und diese in hochmolekulare Alkohole oder Kohlenwasserstoffe von wachs- oder vaselineartiger Beschaffenheit übergeführt werden.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

Bei der nach dem Verfahren des Patents 397 332 durchgeführten Destillation eines Fettsäuregemisches, das bei der Entsäuerung von Sojaöl gewonnen wird, erhält man einen Rückstand, der die Kennzahlen: Säurezahl 74,2, Verseifungszahl 162,0, Hydroxylzahl 9,8, Bromzahl 41,0 aufweist. 1200 Teile davon werden unter Zusatz von 80 Teilen eines Nickel-Kieselgur-Katalysators bei 150° unter 200 at Druck mit Wasserstoff behandelt. Das vom Katalysator abgetrennte, dunkelbraun gefärbte Erzeugnis wird mit 120 Teilen Eisenpulver so lange auf 270 bis 280° erhitzt, bis die Kohlendioxydentwicklung beendet ist. Man erhält so 750 Gewichtsteile eines Erzeugnisses mit folgenden Kennzahlen: Säurezahl 2,8, Verseifungszahl 2,8, Schmelzpunkt 69°. Das Erzeugnis wird mit 100 Teilen eines Nickel-Kieselgur-Katalysators mit einem Gehalt von 20% metallischem Nickel in einem Druckgefäß bei 290° und unter 200 at Wasserstoffdruck hydriert. Der Endstoff ist eine gelblichweiße Masse, der die Beschaffenheit und die wachstchnischen Eigenschaften eines mittelharten Ozokerits und folgende Kennzahlen besitzt: Säurezahl 0, Verseifungszahl 0, Schmelzpunkt 68°.

Beispiel 2

660 Teile des im Beispiel 1 verwendeten Ausgangsstoffes werden mit 66 Teilen Eisenpulver so lange auf 270 bis 275° erhitzt, bis die Kohlendioxydentwicklung beendet ist. Das erhaltene braune, weiche Erzeugnis zeigt nachstehende Kennzahlen: Säurezahl 2,8, Verseifungszahl 11,2, Schmelzpunkt 66°. Es wird mit 10% eines Nickel-Kieselgur-Katalysators bei 290° und unter 200 at Druck so lange mit Wasserstoff behandelt, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird. Man erhält einen völlig farblosen, vaselineartigen Stoff mit nachstehenden Kennzahlen: Säurezahl 0, Verseifungszahl 0, Schmelzpunkt 62°.

Beispiel 3

Ein Rohfettsäuregemisch, das bei der Oxydation von durch katalytische Behandlung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff hergestelltem Paraffin mit Luft gewonnen worden ist, wird unter vermindertem Druck mit Wasserdampf destilliert. Man erhält dabei einen dunklen Rückstand von folgenden Kennzahlen: Säurezahl 103,6, Verseifungszahl 156,8, Schmelzpunkt 53°. Dieser wird mit 4% seines Gewichts an Carbonyleisenpulver 20 Stunden lang unter Rühren auf 300 bis 320° erhitzt, wobei man ein Erzeugnis mit nachstehenden Kennzahlen erhält: Säurezahl 8,4, Verseifungszahl 15,4, Schmelzpunkt 59°.

Es wird vom Eisenpulver abfiltriert und dann in einem Hochdruckgefäß bei 390 bis 400° unter 200 at Druck in Gegenwart von 7% eines Nickel-Kieselgur-Katalysators, der 20% metallisches Nickel enthält, mit strömendem Wasserstoff behandelt; dabei wird es zweimal nacheinander durch den Umsetzungsraum geführt. Man erhält so ein farbloses, gut streichbares, vasclineartiges Erzeugnis, das die Haut nicht reizt. Es hat die folgenden Kennzahlen: Säurezahl 0, Verseifungszahl 0, Schmelzpunkt 61°.

Beispiel 4

1000 Teile eines bei der Destillation von Rohfettsäuren (die durch Oxydation von Braunkohlenparaffin mit Luft erhalten sind) verbleibenden Rückstandes mit den Kennzahlen: Säurezahl 82,6, Verseifungszahl 140, Schmelzpunkt 55°, werden nach Zusatz von 40 Teilen Carbonyleisenpulver auf 310° erhitzt. Das gebildete Ketongemisch hat die Kennzahlen: Säurezahl 7,0, Verseifungszahl 14,0, Schmelzpunkt 62,5°; es wird vom Katalysator durch Absitzenlassen getrennt und nach Zusatz von 80 Teilen eines Kupfer-Zink-Katalysators bei 200° unter 200 at Druck mit Wasserstoff hydriert. Man erhält ein in der Hauptsache aus hochmolekularen Alkoholen bestehendes gelbes Erzeugnis von vasclineartiger Beschaffenheit mit den Kennzahlen: Säurezahl 1,6, Verseifungszahl 2,4, Hydroxylzahl 68, Schmelzpunkt 69°.

Beispiel 5

200 Teile des nach Beispiel 4 erhaltenen Ketongemisches löst man in 2000 Teilen n-Butylalkohol und versetzt die siedende Lösung nach und nach mit 140 Teilen Natrium. Wenn die Einwirkung beendet ist, versetzt man das Gemisch mit kaltem Wasser und anschließend mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch sich die Flüssigkeit in eine wässrige und eine alkoholische Schicht trennt. Aus der abgetrennten alkoholischen Schicht fällt auf Zusatz von Wasser ein braunes vaselineartiges Erzeugnis aus, das durch Waschen und Abdampfen von anhaftendem Butylalkohol befreit wird. Es besitzt nach dem Reinigen und Trocknen folgende Kennzahlen: Säurezahl 4,2, Verseifungszahl 8,4, Hydroxylzahl 56, Schmelzpunkt 61°.

Beispiel 6

900 Teile des nach Beispiel 4 erhaltenen Ketongemisches werden mit 300 Teilen Eismaschinenöl gemischt und nach Zusatz von je 100 Teilen eines Nickel-Kieselgur-Katalysators bei 300° und unter 220 at Wasserstoffdruck bei zweimaliger Durchführung durch den Umsetzungsraum hydriert. Der Endstoff

ist gelblichweiß und vaselineartig. Seine Kennzahlen sind: Säurezahl 0, Verseifungszahl 0, Schmelzpunkt 65°. Es ist sehr gut streichbar und bildet auch beim Auftragen in sehr dünner Schicht gut zusammenhängende Filme.

Beispiel 7

Wenn man ein durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd hergestelltes, bei 83° schmelzendes Paraffin mit Luft oxydiert, die unverseifbaren Anteile abtrennt und das Säuregemisch destilliert, so bleibt ein zäher Rückstand übrig, der die folgenden Kennzahlen besitzt: Säurezahl 105, Verseifungszahl 128, Schmelzpunkt 91°. Man erhitzt 1100 Teile dieses Rückstandes mit 100 Teilen Eisenpulver so lange auf 280°, bis kein Kohlendioxyd mehr abgespalten wird. Das erhaltene Ketongemisch hat die folgenden Kennzahlen: Säurezahl 3,5, Verseifungszahl 11,2, Schmelzpunkt 87°. Es wird mit 100 Teilen eines Nickel-Kieselgur-Katalysators bei 290° und 230 at Druck 8 Stunden lang mit Wasser-

stoff behandelt. Man erhält ein weiches, züiges ozokeritartiges Erzeugnis mit den Kennzahlen: Säurezahl 0, Verseifungszahl 0, Tropfpunkt (Ubbelohde) 92°. Wenn man dieses Erzeugnis unter den angegebenen Bedingungen nochmals mit Wasserstoff behandelt, ändern sich die Kennzahlen nicht, wohl aber wird es rein weiß.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung wachs- oder vaselineartiger Stoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man Destillationsrückstände von Fettsäuren in Gegenwart der Abspaltung von Kohlendioxyd begünstigender Katalysatoren erhitzt und die erhaltenen Erzeugnisse reduziert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Ausgangsstoffen vor, während oder nach der Behandlung mit den Katalysatoren wachs-, öl- oder fettartige, Carboxylgruppen enthaltende oder von solchen freie Stoffe zusetzt.