

Pat. Abt. Ham/Su.

R 593

E III
E IVVerfahren zur verbesserten Herstellung esterartiger hochmolekularer Verbindungen von wachsähnlicher Beschaffenheit.

Die Ester hochmolekularer Fettsäuren sind wachsartige Produkte mit hervorragend guten Eigenschaften. Im allgemeinen erfolgt ihre synthetische Herstellung durch Veresterung hochmolekularer Fettsäuren, die ihrerseits durch Oxydation hochsiedender Kohlenwasserstoffgemische beliebiger Herkunft, insbesondere von Erdölparaffin, Braunkohlenparaffin, synthetischem Paraffin, Naturparaffin oder Montanwachs, gewonnen worden sind. Hierbei besteht der Nachteil, daß man drei getrennte Arbeitsgänge, nämlich Oxydation, Abtrennung des Unverseifbaren und Veresterung, anwenden muß.

Es wurde gefunden, daß man hochmolekulare synthetische Wachsester wesentlich einfacher und mit verbesserten Eigenschaften erhalten kann, wenn die Oxydation der als Ausgangsmaterial verwendeten hochsiedenden Kohlenwasserstoffgemische mit Hilfe von nitrosen Gasen unter Zusatz von Nitrosylschwefelsäure erfolgt und gegen Ende der Reaktion Alkoholgemische eingetragen werden. Die Reindarstellung der anfallenden Wachsester kann nach der Aufarbeitung des Rohproduktes und Abtrennung des Unverseifbaren in an sich bekannter Weise durch Extraktion oder Destillation vorgenommen werden. Produkte mit ganz besonders wertvollen Eigenschaften ergeben sich, wenn man von synthetischen Kohlenoxydhydrierungsparaffinen ausgeht, insbesondere von solchen, deren Molekülgröße oberhalb von C_{40} liegt.

Die erfindungsgemäß gegen Ende der Oxydation zugesetzten Alkoholkomponenten können in der verschiedensten Weise abgeändert werden. Es können sowohl ein- als auch mehrwertige Alkohole Verwendung finden. Besonders gut bewährt haben sich hierbei einwertige hochmolekulare Alkohole mit gerader oder ungerader Kohlenstoffzahl, die aus Olefinen der Kohlenoxydhydrisierung durch katalytische Anlagerung von Wassergas

2. 12842/129 Dr. 26124/11 12856/12 Wa J III (GmbH) & Co. GmbH

bei Anwendung höherer Drucke entstehen. Die zu verwendenden ein- oder mehrwertigen Alkohole können ganz oder teilweise durch Alkyl- oder Arylgruppen, durch Chlor-, Sulfat-, Phosphat- oder Aminogruppen substituiert sein.

Während die Oxydation der hochsiedenden Kohlenwasserstoffgemische in an sich bekannter Weise nach DRP (Anmeldung R 108 930 IVd/12o) erfolgt, kann die Esterbildung in verschiedener Weise vorgenommen werden. Unter Beibehaltung der Oxydationstemperatur kann man den Alkohol beispielsweise fortlaufend langsam zugeben, wobei die als Oxydationsmittel benutzten nitrosen Gase in gleichbleibender Stärke durchgeleitet werden. Man kann aber auch vor oder nach dem Eintragen des Alkohols eine Drosselung der nitrosen Gase auf etwa 10 bis 15 % der ursprünglichen Menge vornehmen.

Ein besonderer Vorteil der neuen Arbeitsweise besteht darin, daß ohne schädliche Nebenreaktionen, d.h. unter Vermeidung der Bildung von Ketonen, Aldehyden, Oxysäuren und Dicarbonsäuren innerhalb kurzer Zeit und mit guter Ausbeute schon als Rohprodukt fast reine, ziemlich hellfarbige Ester entstehen, die nur mit einem gewissen Prozentsatz an Unverseifbarem vermischt sind, das sich durch Extraktion oder Destillation leicht entfernen läßt. Vor oder nach dem Abtrennen des Unverseifbaren kann man durch Behandlung mit Bleicherde oder anderen absorbierend wirkenden Entfärbungsmitteln die Produkte hinsichtlich ihres Geruches und ihrer Farbe noch weiter verbessern.

Zur Steigerung der wachsartigen Eigenschaften erfindungsgemäß gewonnener synthetischer Ester können Destillationsrückstände der bereits erwähnten synthetischen Gewinnung von Alkoholen durch katalytische Umsetzung von Olefinen mit Wassergas zugesetzt werden. Derartige Rückstände sind besonders reich an Estergruppen.

Die erfindungsgemäß hergestellten wachsartigen Erzeugnisse eignen sich besonders gut als Salbengrundlage und zum Imprägnieren bzw. Appretieren der verschiedensten Faserstoffe, wie Wolle, Baumwolle, Zellwolle, Kunstseide, Seide

oder Papier. Sie können ferner zur Herstellung zahlreicher Industriewachse, wie z.B. bei der Zubereitung von Bohnerwachs, Schuhpflegemitteln, Modellierwachs und Isolierwachs, Anwendung finden.

Der hauptsächlichste Vorteil des neuen Verfahrens besteht darin, daß man in einem Arbeitsgang unmittelbar Ester erhält, die durch keine anderen die Verwendung schädigende Nebenprodukte verunreinigt sind. Die erhaltenen Reaktionsprodukte kann man daher in vielen Fällen auch weiter verwenden, ohne daß Reste des nicht oxydierten Paraffins abgetrennt zu werden brauchen.

Weitere Einzelheiten sind den nachfolgenden Ausführungsbeispielen zu entnehmen

Ausführungsbeispiel 1.

Als Ausgangsmaterial fand ein Hartparaffin Verwendung, das auf dem Wege der katalytischen Kohlenoxydhydrierung gewonnen war und das einen Stockpunkt von 91°C aufwies. Hiervon wurden 2500 g mit 500 ccm Nitrosylschwefelsäure (10 % NO ; $d_{15} = 1,84$) vermischt. Darauf leitete man bei einer Temperatur von 122°C insgesamt 14 Stunden lang stündlich 3000 Normalliter Ammoniakverbrennungsgase ein, die 8,5 % NO - und etwa 5 % Sauerstoff enthielten. Nach Ablauf von 14 Stunden wurde die eingeleitete Gasmenge auf stündlich 100 Normalliter vermindert. Hierauf ließ man im Verlauf von 110 Minuten tropfenweise 1600 g eines synthetischen C_{13} -Alkoholes zulufen, der durch katalytische Wassergasanlagerung aus C_{12} -Olefinen gewonnen war. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionsmasse mit Wasser ausgewaschen. Man erhielt 3480 eines elfenbeinfarbigem, wachsartigen Produktes, dessen Verseifungszahl sich auf 115 belief, während die Neutralisationszahl bei 4,5 und die Hydroxylzahl bei 12 lag. Es handelte sich um einen fast reinen Ester, der nur etwa 20 % unverseifbare Verbindungen enthielt.

Ausführungsbeispiel 2.

Man vermischt 2500 g Paraffin, dessen Schmelzpunkt bei 52°C lag, mit 500 ccm Nitrosylschwefelsäure (10 % NO ; $d_{15} = 1,84$) und erwärmte dieses Gemisch auf 128°C . Danach

leitete man 15 Stunden lang stündlich 3000 Normalliter Ammoniakverbrennungsgase ein, die 8,5 % NO und 5 % Sauerstoff enthielten. Nach dieser Zeit wurde die Gasdurchleitung auf stündlich 300 Liter vermindert und 950 kg sekundärer Butylalkohol im Verlauf von 100 Minuten tropfenweise zugegeben. Danach wurden 1000 g Rückstand der Vakuumdestillation der durch katalytische Wassergaslagerung aus Olefinen der Kohlenoxydhydrierung erfolgenden Alkoholsynthese im geschmolzenen Zustand langsam hinzugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionsmasse mit Wasser ausgewaschen und der Wasserdampfdestillation im Vakuum unterworfen. Das abdestillierte Produkt wurde getrocknet und eine Stunde lang mit einem Gemisch von Bleicherde (Handelsmarke Tonsil) und Tierkohle behandelt. Man erhielt 5370 g einer hellgelben vaselineartigen Substanz, die eine Verseifungszahl von 106,7, eine Neutralisationszahl von 6,3 und eine Hydroxylzahl von 27 aufwies.

Ausführungsbeispiel 3.

Als Ausgangsmaterial fand ein Paraffin der katalytischen Kohlenoxydhydrierung mit einem Stockpunkt von 52° Verwendung. Man vermischte 450 g dieses Paraffins mit 50 ccm Nitrosylschwefelsäure (10,5 % NO; $d_{15} = 1,88$) und leitete 13 Stunden lang bei einer Temperatur von 127° stündlich 565 Liter Ammoniakverbrennungsgase ein, die etwa 8,5 % NO und 5 % O₂ enthielten. Danach wurden im Verlauf von 2 Stunden 100 g Äthylenglykol langsam eingetragen, während die Menge der nitrosen Gase auf stündlich 30 Liter herabgesetzt wurde. Unter Einhaltung gleicher Temperatur wurde die Behandlung sodann noch weitere 150 Minuten fortgesetzt, wobei die Gasmenge auch weiterhin auf stündlich 30 Liter eingestellt wurde. Man erhielt 427 g Reaktionsprodukt, das nach dem Auswaschen und nach Durchführung einer Wasserdampfdestillation unter vermindertem Druck folgende Kenndaten aufwies:

NZ	14
VZ	103
OH-Zahl	80
Stockpunkt		78°C
PZ	9,2

Es handelte sich im wesentlichen um einen hochmolekularen Fettsäureäthylglykolmonoester mit etwa 40 % Unverseifbarem.

Patentansprüche

- 1.) Verfahren zur verbesserten Herstellung esterartiger hochmolekularer Verbindungen von wachsähnlicher Beschaffenheit aus hochsiedenden Kohlenwasserstoffgemischen beliebiger Herkunft, z.B. aus Erdölparaffin, Naturparaffin, Braunkohlenparaffin, Montanwachs oder synthetischem Paraffin, insbesondere Kohlenoxydhydrierungsparaffinen, ~~d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t~~, daß ~~derartige Kohlenwasserstoffgemische mit stickoxydhaltigen Gasen unter Zusatz von Nitrosylschwefelsäure oxydiert und gegen Ende der Reaktion unter Beibehaltung der Temperatur ein- oder mehrwertige Alkohole langsam in die Reaktionsmasse eingetragen werden.~~
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, ~~d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t~~, daß Alkohole zugesetzt werden, die ganz oder teilweise durch Alkyl-, Aryl-, Chlor-, Sulfat-, Phosphat- oder Aminogruppen substituiert sind.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, ~~d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t~~, daß die Reaktionsmasse nach Beendigung des Alkoholzusatzes noch längere Zeit, zweckmäßig etwa 1 bis 2 Stunden, mit nitrosen Gasen behandelt wird.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, ~~d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t~~, daß vor oder nach dem Eintragen des Alkohols die Menge der eingeleiteten nitrosen Gase herabgesetzt wird.
- 5.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, ~~d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t~~, daß nach oder während der Reaktion wachs-, öl- oder fettartige, Carboxylgruppen enthaltende Stoffe zugesetzt werden, insbesondere solche, die als Rückstände bei der katalytischen Wassergas-Anlagerung an olefinische Kohlenwasserstoffgemische anfallen.