



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 040 776
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **81103767.0**

51 Int. Cl.³: **C 11 C 3/14**

22 Anmeldetag: **16.05.81**

30 Priorität: **24.05.80 DE 3019963**

71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Postfach 1100 Henkelstrasse 67,
D-4000 Düsseldorf 1 (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: **02.12.81
Patentblatt 81/48**

64 Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU
NL SE**

72 Erfinder: **Struve, Alfred, Dr., Am Eichelkamp 53,
D-4010 Hilden (DE)**

54 **Verfahren zur Konjugierung mehrfach ungesättigter Fettsäuren und Fettsäuregemische.**

57 Die Konjugierung des Fettsäureausgangsmaterials, die durch Behandlung mit SO₂ in Gegenwart unterstöchiometrischer Mengen seifenbildender Basen vorgenommen wird, erfolgt in einem geschlossenen Reaktionsgefäß bei 170-260°C. Dabei werden 0,5-25 Mol % SO₂, 0,5-25 Mol % Alkali- und/oder Erdalkaliverbindungen und 0,05-2 Gew.-% Wasser eingesetzt.

Anstelle des gasförmig zugeführten SO₂ können auch bei Reaktionstemperatur SO₂-abspaltende Salze verwendet werden. Der vorgeschriebene Wassergehalt ist während des gesamten Reaktionsprozesses durch Ergänzung oder Rückführung einzuhalten. Das Verfahren ist dann auch im offenen Reaktionsbehälter durchführbar.

Das Verfahren ermöglicht u.a. die Konjugierung fast der gesamten Linolsäure in einem Fettsäuregemisch, z.B. Sonnenblumenöl mit 64% Linolsäure, in etwa 4 h bei 225°C bei Einsatz von nur 0,2-0,3 Gew.% Alkali, bezogen auf Fettsäuregemisch.

Die Produkte zeichnen sich durch einen vergleichsweise hohen trans-trans-Gehalt der Konjugenfettsäuren aus, wodurch ihre Fähigkeit erhöht wird, Diels-Alder-Addukte zu bilden.

Die Konjugierung mehrfach ungesättigter Fettsäuren wie sie beispielsweise in natürlichen Fettsäuregemischen anfallen bzw. vorliegen, spielt, technisch eine bedeutende Rolle. Solche Fettsäuregemische werden bei der Spaltung von stärker ungesättigten Fetten erhalten, beispielsweise aus Sojaöl, Sonnenblumenöl, Leinöl, Tallöl und dergleichen. Diese Fettsäuregemische enthalten als konjugierbare Verbindungen vor allem die doppelt ungesättigte Linolsäure und die dreifach ungesättigte Linolensäure. Die Doppelbindungen dieser Säuren sind jeweils durch Methylengruppen voneinander getrennt.

Durch die Konjugierung dieser mehrfach ungesättigten Fettsäuren werden diese in eine chemisch stärker reaktionsfähige Form gebracht. In konjugierter Form sind sie erwiesenermaßen auf ihrem Hauptanwendungsgebiet, nämlich in den trocknenden Ölen, von großem Vorteil. Konjugierte Doppelbindungen können die Diels-Alder-Reaktion eingehen. Für die konjugierten Fettsäuren ergibt sich damit allgemein ein erweitertes Einsatzfeld.

Die bisher bekannten und in der Technik eingesetzten Verfahren zur Konjugierung von Fettsäuren sind relativ aufwendig, sie erfordern kostspielige Katalysatoren oder sind wenig umweltfreundlich. Beispielsweise werden Jod- oder Nickelkatalysatoren vorgeschlagen. Nach der DE-OS 22 61 517 kommen komplizierte organische Schwefelverbindungen zum Einsatz. Die US-PS 2 350 583 beschreibt die Konjugierung unter Verwendung der Fettsäure-Natriumsalze. Bei diesem großtechnisch benutzten Verfahren muß in einem zweiten Schritt die konjugierte Fettsäure mit Mineralsäure aus ihrem Natriumsalz freigesetzt werden, wobei ein volles Äquivalent eines anorganischen Salzes als Nebenprodukt anfällt.

- Gelegentlich finden sich in der Literatur auch Hinweise, daß gasförmiges SO_2 zur Konjugierung einsetzbar ist. SO_2 alleine liefert aber nachweisbar schlechte Konjugierungsgrade neben relativ viel Polymerfettsäure. So wird bei-
- 5 spielsweise ein Fettsäuregemisch aus Sonnenblumenöl mit einem Gehalt von ca. 60 % Linolsäure durch 4-stündiges Durchleiten von SO_2 bei 225°C in ein Produkt mit nur 10 % Konjuefettsäuren und 12 % Polymerfettsäuren umgewandelt.
- 10 Die US-PS 3 257 377 schildert die Herstellung von Emulgatoren aus Tallöl für die Polymerisation ungesättigter Verbindungen. Hierzu wird Tallöl mit Schwefeldioxid zunächst im Temperaturbereich von etwa 200° bis 320°C zur Disproportionierung der Kollophonium-Harzsäuren und Kon-
- 15 jugierung ungesättigter Fettsäuren und anschließend in Gegenwart einer alkalischen Verbindung bei 250° bis 330°C zur weiteren Disproportionierung und Dimerisierung der konjugierten Fettsäuren behandelt. Die alkalische Verbindung kann auch schon in der ersten Verfahrensstufe der
- 20 Behandlung mit Schwefeldioxid zugesetzt werden. Vorgeschlagen ist die Mitverwendung von 2 bis 5 Gew.-% der alkalischen Verbindung, beispielsweise Alkalimetallhydroxyd, -carbonat oder-sulfid. Das SO_2 wird in gasförmigem Zustand durch das auf hohe Temperaturen erhitzte Tallöl geleitet.
- 25 Die Nacharbeitung zeigt, daß auf diese Weise auch unter Auslassung des Dimerisierungsschritts nur geringe Mengen an destillierbaren monomeren Konjuefettsäuren gebildet werden.
- 30 Die Erfindung will ein Verfahren zur Verfügung stellen, das die Konjugierung mehrfach ungesättigter Fettsäuren bzw. Fettsäuregemische mit SO_2 zu überraschend guten Konjugierungsergebnissen ermöglicht, dabei aber mit nur beschränkten Mengen an Base arbeitet. Das im folgenden geschilderte Verfahren der Erfindung macht es beispielsweise

möglich, in einem Zeitraum von 4 Stunden bei 225°C in Gegenwart von nur 0,2 bis 0,3 Gew% Alkali - bezogen auf eingesetztes Fettsäuregemisch - fast die ganze verfügbare Linolsäure eines natürlichen Fettsäuregemisches zu konjugieren. Diese Bedingungen von Verfahrensdauer und -temperatur sind aber bisher auch für die ausreichende Konjugierung der vollverseiften Fettsäure erforderlich.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Konjugierung mehrfach ungesättigter Fettsäuren bzw. Fettsäuregemische durch Behandlung mit SO₂ in Gegenwart unterstöchiometrischer Mengen seifenbildender Basen, wobei dieses Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Behandlung des Fettsäureausgangsmaterials in einem geschlossenen Reaktionsgefäß im Temperaturbereich von 170 bis 260°C vornimmt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die einwandfreie Reproduzierung hoher Reaktionsausbeuten an konjugierten mehrfach ungesättigten Fettsäuren. Gegenüber dem Stand der Technik liegt hier eine wichtige und nicht vorherzusehende Verbesserung vor. Arbeitet man beispielsweise im offenen Reaktionsgefäß ohne Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßnahmen, die noch im folgenden geschildert werden, so sind nach den der Erfindung zugrunde liegenden Erfahrungen sicher reproduzierbare Ergebnisse bezüglich der Ausbeute an konjugierten Fettsäuren nicht einzustellen. Beim Arbeiten im geschlossenen Reaktionsgefäß und im angegebenen Temperaturbereich werden jedoch in stets wiederholbarer Weise die angestrebten hohen Ausbeuten an Konjugationsfettsäuren eingestellt. Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist die Mitwirkung von Wasser bzw. Wasserspuren bei der Reaktion anzunehmen, die durch die Maßnahmen der Erfindung sichergestellt wird und auf die noch im einzelnen eingegangen wird. Der Wassergehalt im Reaktionsgemisch beträgt dementsprechend vorzugsweise wenigstens etwa 0,05 Gew%, bezogen auf das Fettsäureausgangsmaterial.

- Vorzugsweise liegt der Wassergehalt der Reaktionszone nicht über 1,5 Gew-% und insbesondere nicht über 1 Gew-%. Besonders geeignet sind Bereiche des Wassergehalts von 0,1 bis 1 Gew-%. Im allgemeinen sollen im Reaktionsgemisch wenigstens etwa 0,2 Gew-% Wasser vorliegen, so daß der Bereich von 0,2 bis 1 Gew-% in der Praxis besonders geeignet ist. Alle diese Gew-%-Zahlenwerte beziehen sich auf das die ungesättigten Fettsäuren enthaltende Ausgangsmaterial.
- 10 Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß offenbar die Gegenwart schon geringer Mengen an Wasser im Reaktionsgemisch einen entscheidenden Einfluß auf die gewünschte Bildung der Konjuenfettsäuren nimmt. Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dabei zu berücksichtigen, daß an sich
- 15 zunächst geringe Wassermengen im Reaktionsgemisch vorliegen, bzw. sich darin bilden. So wird durch das Fettsäuregemisch ein sehr geringer Wassergehalt ($< 0,1\%$) eingeschleppt, Reaktionswasser entsteht insbesondere durch Salzbildung und gegebenenfalls eine beschränkte Anhydridbildung. Zu berücksichtigen
- 20 ist weiterhin aber, daß das erfindungsgemäße Verfahren im Temperaturbereich weit oberhalb der Siedetemperatur des Wassers arbeitet und die Mischbarkeit des Reaktionsgutes bei diesen hohen Temperaturen mit Wasser äußerst gering ist. Wird also beispielsweise SO_2 durch den heißen Ansatz ohne besondere
- 25 Vorsichtsmaßnahmen geleitet, so kann das Wasser im SO_2 -Strom auf kürzestem Wege ausgetragen werden. Der Konjuengehalt des Reaktionsproduktes kann dann beispielsweise nach 4 Stunden bei 225°C unter 10% liegen.

Erfindungsgemäß wird demgegenüber dafür Sorge getragen, daß der vorgeschriebene Wasserbetrag während des gesamten Zeitraums der Konjugierung im Reaktionsgemisch vorliegt. Dabei kann das gewünschte Wasser zugeführt, absatzweise und/oder fortlaufend ergänzt oder - insbesondere mittels Rückflußkühlung - rückgeführt werden. Diese Maßnahmen ermöglichen in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung das Arbeiten im offenen Reaktionsbehälter. Erfindungsgemäß kann es aber insbesondere bevorzugt sein, die Konjugierung im geschlossenen Reaktionsbehälter vorzunehmen, wobei hier bevorzugt unter Eigendruck des Reaktionsgemisches gearbeitet wird. Auf diese Weise ist die Aufrechterhaltung der gewünschten Konzentration des Wassers im Reaktionsgemisch in besonders einfacher Weise sicherzustellen.

Im allgemeinen kann es ausreichen, ohne Zusatz von Fremdwasser zu arbeiten und lediglich die Wassermengen zur Förderung der angestrebten Konjugierung einzusetzen, die sich im Verlaufe der Reaktion bilden und/oder durch die Reaktanten in die Reaktionsmischung eingetragen werden. Es hat sich gezeigt, daß in der Praxis auf diese Weise Wassergehalte im Bereich von mindestens 0,1 Gew%, bezogen auf Fettsäuregemisch, eingestellt werden. Mit diesen Wassermengen gelingt - unter Berücksichtigung der im folgenden geschilderten weiteren Verfahrensparameter - die technische Lösung der erfindungsgemäß gestellten Aufgabe.

- Wichtiger weiterer Parameter des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Menge der seifenbildenden Base, die dem Reaktionsgemisch zugesetzt wird. Die Basenmenge liegt - bezogen auf vorgelegte Fettsäuren - üblicherweise im Bereich von 0,5 bis 25 Mol-%, bevorzugt im Bereich von 1 bis 12,5 Mol%. Besonders geeignet ist das Arbeiten mit Mengen von 1,5 bis 10 Mol%. Als seifenbildende Basen sind entsprechende Alkali- und/oder Erdalkaliverbindungen besonders bevorzugt, wobei die Alkaliverbindungen die wichtigeren Vertreter sind. Es können beliebige seifenbildende Komponenten der genannten Gruppen eingesetzt werden. Besonders geeignet sind die Hydroxyde bzw. Oxyde. Bevorzugte Vertreter dieser Reaktanten sind damit die Hydroxyde von Natrium, Kalium oder Lithium und die Oxyde bzw. Hydroxyde von Barium bzw. Magnesium. NaOH ist besonders geeigneter Vertreter dieser Gruppe. Es kann in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Fettsäuren, zur Verwendung kommen.
- SO₂ kann gasförmig dem Reaktionsgemisch zugesetzt oder auch gewünschtenfalls wenigstens während eines Zeitraumes der Umsetzung durch das Reaktionsgemisch geleitet werden. Insbesondere in diesem letzten Fall ist aber wie zuvor dargestellt darauf zu achten, daß der Wassergehalt der Reaktionsmischung nicht unter die geforderten Mindestgehalte absinkt.

- Die in der Fettsäure gelöste SO₂-Menge beträgt vorzugsweise wenigstens etwa 0,2 Gew.-%, insbesondere wenigstens etwa 0,3 Gew.-%. Üblicherweise werden nicht mehr als 7,5 Gew.-% SO₂ und vorzugsweise nicht mehr als 3 Gew.-% SO₂ - jeweils bezogen auf vorgelegtes Fettsäuregemisch - zum Einsatz gebracht. Besonders bevorzugte Bereiche für das SO₂ - ausgedrückt in Mol-% und bezogen auf vorgelegtes Ausgangsmaterial - sind die folgenden: 0,5 bis 25 Mol%

vorzugsweise 1 bis 12,5 Mol% und insbesondere 1,5 bis 8 Mol-% SO_2 .

5 Neben oder anstelle des freien SO_2 können auch solche Salze zum Einsatz kommen, die unter den Reaktionsbedingungen SO_2 abspalten. Geeignet sind beispielsweise Natriumsulfit, Natriumdisulfit oder sogar Natriumdithionit. In diesen Fällen ist aber stets mindestens so viel des Salzes einzusetzen, daß ausreichend SO_2 freigesetzt wird. Die dann zur Fettsäureverseifung vorhandene Menge an Metallkationen liegt normalerweise höher als unbedingt erforderlich.

15 Schon bei Normaldruck im offenen Gefäß stellt sich bei Einleiten von SO_2 und/oder bei Zugabe von SO_2 abspaltenden Salzen üblicherweise eine ausreichende SO_2 -Konzentration ein. Es bietet sich allerdings auch aus diesem Gesichtspunkt des flüchtigen SO_2 das Arbeiten im geschlossenen Gefäß an, um unnötige SO_2 -Verluste zu verhindern. Dabei baut sich beispielsweise unter Einsatz von 0,5 % SO_2 oder 1,5 % Na_2SO_3 ein Druck von ca. 3 bar auf, womit
20 das erfindungsgemäße Verfahren in normalen technischen Metallrührgefäßen durchgeführt werden kann. Auf diese Weise werden auch die kleinen freigesetzten Mengen Wasser unter Kontrolle bzw. im Ansatz zurückgehalten.

Als Ausgangsmaterial können isolierte bestimmte mehrfach
25 ungesättigte Fettsäuren oder entsprechende Fettsäuregemische eingesetzt werden. Ein bevorzugtes Ausgangsmaterial sind natürliche Fettsäuregemische, wie sie bei der Spaltung von stärker ungesättigten Fetten, insbesondere pflanzlichen Fetten, erhalten werden, beispielsweise also
30 entsprechende Fettsäuregemische aus der Spaltung von Sojaöl, Sonnenblumenöl, Saffloröl, Leinöl, Tallöl und dergleichen. Der Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren liegt üblicherweise wenigstens bei 30 Gew.-%, häufig bei wenigstens 40 Gew.-%. In der Praxis liegt der Gehalt solcher Fettsäu-

regemische an mehrfach ungesättigten Komponenten häufig bei 35 bis 75 Gew.-%, das erfindungsgemäße Verfahren kann besonders zweckmäßig für solche Einsatzmaterialien natürlichen Ursprungs sein, die an gesättigten Komponenten verarmt sind und dementsprechend mehr als 50 Gew.-% ungesättigte Komponenten aufweisen.

Die Verfahrenstemperatur für die Konjugierung unter den erfindungsgemäßen Bedingungen liegt zwischen 170° und 260°C, vorzugsweise zwischen 180° und 240°C. Die Verfahrensdauer liegt üblicherweise zwischen 1 und 10 Stunden, wobei der Verfahrenszeitraum von 1 bis 6 Stunden besondere Bedeutung haben kann. Durch Variation der Verfahrensparameter ist es möglich, einerseits eine rasche und vollständige Konjugierung zu gewährleisten, andererseits aber die Bildung von polymeren Reaktionsprodukten weitgehend zurückzudrängen.

Auch die erfindungsgemäße Konjugierung ist allerdings stets von einer beschränkten Oligomerisierung der Fettsäuren begleitet. Dabei ist es möglich, die Bildung von Dimerfettsäuren unter 15 %, ja auch unter 10 % zu halten. Diese Dimerfettsäuren können ihrerseits in vielfältiger Weise Verwendung finden. Die gebildeten monomeren Konjue-fettsäuren und Oligomerisierungsprodukte können durch Destillation voneinander getrennt werden. Für manche Anwendungszwecke ist diese Abtrennung jedoch nicht erforderlich. Die Bildung der Dimerfettsäuren ist eine Folge der besonderen Konstitution der im erfindungsgemäßen Verfahren entstehenden Konjue-fettsäuren.

Die Produkte der Erfindung zeichnen sich durch einen vergleichsweise hohen trans-trans-Gehalt der Konjue-fettsäuren aus. Hier liegt ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die trans-trans-Konstitution zeichnet sich durch die erhöhte Fähigkeit aus, Diels-Alder-Adduk-

te zu bilden. So wird beispielsweise in der GB-PS
1 141 690 ein Verfahren beschrieben, nach dem in einem
zusätzlichen zweiten Verfahrensschritt aus cis-trans-
konjugierten Fettsäuren entsprechende trans-trans-konju-
5 gierte Säuren hergestellt werden können. Die Konjugie-
rung der vollständig verseiften Fettsäuren nach dem Stand
der Technik liefert überwiegend cis-trans-Fettsäure und
nur ungefähr ein Zehntel der Konjungenfettsäure in der
trans-trans-Form. Das Verfahren der Erfindung liefert
10 demgegenüber ca. sechs Zehntel der Konjungenfettsäuren in
der trans-trans-Form, ca. ein Drittel in der cis-trans-
Form und weniger als ein Zehntel in der cis-cis-Form.
Dieses Verhältnis von cis-trans zu trans-trans liegt un-
weit des Gleichgewichts von 29:71 (J.R. Chipault et al.:
15 J.Am.Oil Chem. 37, 176 ff (1960)). Die zuvor geschilder-
te Bildung von maximal 10 bis 15 % Dimerfettsäure ist
eine kaum zu unterdrückende Begleiterscheinung bei der
Herstellung einer vorwiegend trans-trans-konjugierten
Fettsäure in einem Schritt aus Linolsäure im Temperatur-
20 bereich von ca. 200° bis 250°C.

In den folgenden Beispielen wird ein Fettsäuregemisch
aus Sonnenblumenöl eingesetzt, das nach dem Umnetzverfahren
Sonnenblumenöl-Fettsäure bei 5°C abgetrennt worden war,
siehe hierzu Ullmann Encyclopädie der technischen Chemie,
25 4. Auflage (1976), Band 11, Seite 537. Die gesättigten
Anteile des Produkts sind teilweise abgetrennt:

64 % Linolsäure
27 % Ölsäure
2 % Stearinsäure
30 5 % Palmitinsäure
1 % Arachinsäure
1 % Myristinsäure.

Hier und im folgenden sind die %-Angaben Gewichts-%, so-
35 fern nichts anderes angegeben ist. Die Analyse zur Be-
stimmung der Konjugation in Prozent erfolgt mittels üb-
licher Ultraviolett-Techniken.

Beispiel 1

Zu 1000 g Fettsäure, 64 %iger Linolsäure, wurden 10 g Natriumhydroxyd gegeben. Der Ansatz wurde in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Thermometer und Gasein-

5 leitungsrohr unter Rühren und SO_2 -Einleiten (ca. 50 g/Std.) auf 225°C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde 4 Stunden lang gehalten, die SO_2 -Zufuhr wurde aber schon nach 0,5 Stunden/ 225°C beendet. Im Reaktionsraum stellt sich

10 ein Wassergehalt von ca. 0,5 Gew.-% ein, der durch Rückflußkühlung und frühzeitigen Abbruch des SO_2 -Stromes während des gesamten Zeitraumes im Reaktionsraum gehalten wird. Das Produkt wurde mit 150 ml 10 %iger Schwefelsäure versetzt und darauf mit Wasser annähernd neutral

15 gewaschen. Die Hochvakuumdestillation bei ca. 0,1 mbar (über Claisenaufsatz) lieferte bis zur Sumpftemperatur 230°C 84 % Destillat und 16 % Rückstand. Der Gehalt an Konjufenfettsäure im Destillat betrug 47 %. Die Farbmessung im Lovibondtintometer/5 1/4"-Küvette zeigte: Gelb 3, Rot 0,5.

20 Beispiel 2 a

1000 g Fettsäure, 64 %iger Linolsäure, wurden mit 17 g Natriumsulfit in einem Autoklaven 4 Stunden auf 225°C erhitzt. Der Wassergehalt des Reaktionsgemisches beträgt etwa 0,3 %. Das Produkte wurde nach Zugabe von 150 ml

25 10 %iger Schwefelsäure mit Wasser annähernd neutral gewaschen und destilliert. Es wurden 83 % Destillat und 17 % Rückstand erhalten.

Destillatanalyse: 53 % Konjufenfettsäure
davon 18 % cis-trans
30. 31 % trans-trans
4 % cis-cis
1,6 % Linolsäure.

Rückstandsanalyse: SZ 182

VZ 200

JZ 99 (nach Kaufmann)

5

Molgewicht 580 (osmometrisch in Aceton)

Farbe: Gardner (10 mm) 14-15

Beispiel 2b

- 10 Statt Na_2SO_3 werden 0,5 % SO_2 und 0,6 % NaOH eingesetzt und statt 225°C werden 200°C gewählt. Erhalten wurden jetzt 91,6 % Destillat, 41,5 %ige Konjuefettsäure und 8,4 % Rückstand.

15 Beispiel 3

- Gemäß Beispiel 2 werden entsprechende Versuche mit verschiedenen Katalysatoren durchgeführt. Dabei wird in jeweils 100 g-Ansätzen drucklos gearbeitet. Das Reaktionsgemisch wird 4
20 Stunden auf 225°C mit Möglichkeit zum Rückfluß (Rückflußkühler ohne Kühlflüssigkeit; über die gesamte Erhitzungsdauer tropfte Wasser in das Reaktionsgefäß zurück) erwärmt. Die Destillation des Reaktionsproduktes erfolgt ohne vorherige
25 Wäsche. In der folgenden Tabelle 1 sind die dabei erhaltenen Ausbeuten an Konjuefettsäuren und Rückstand zusammengefaßt - hier wie in den vorherigen Beispielen sind die Prozentangaben jeweils Gew% -.

30	Versuch	Katalysator	%	% Konjuefett- säure i. Destillat	% Rückstand
	1	Na_2SO_4	1,5	43,6	21,7
	2	Na_2SO_3	2,0	48,3	20,2
	3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	1,5	42,3	18,9
	4	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	2,0	46,6	17,9
35	5	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	1,5	32,8	17,1
	6	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	2,5	43,0	33,0

In einem Parallelversuch wird mit 1,0 Gew% NaOH als Katalysator und gasförmig eingeleitetem SO_2 (ca. 10 l/Std.) gearbeitet. Es werden 47,9 Konjuefettsäure bei 26,7 % Rückstand erhalten. Wird derselbe Versuch jedoch ohne Zusatz von NaOH wiederholt, so fallen lediglich 10,5 % Konjuefettsäure bei 11,8 % Rückstand an.

In einem weiteren Parallelversuch wird mit 0,2 % statt 1,0 % NaOH als Katalysator gearbeitet. Es werden 42,5 % Konjuefettsäuren und 16,7 % Rückstand erhalten. Wird derselbe Versuch jedoch in einem offenen Kolben ohne Kondensationsmöglichkeit für das freigesetzte Wasser wiederholt, so fallen lediglich 6,1 % Konjuefettsäuren und 12,7 % Rückstand an.

Vergleichsbeispiel

Gasförmiges SO_2 wird in einer Menge von 0,7 %/Stunde während 2 Stunden bei 265°C durch das Fettsäuregemisch gemäß Beispiel 1 geleitet, in dem 1,0 Gew% NaOH aufgelöst worden waren. Es wird ohne Rückflußkühlung und Rückführung von Wasser gearbeitet. (Rückflußkühler ohne Kühlflüssigkeit; bei 265°C wurde weitgehend alles Wasser durch das SO_2 ausgetragen) Das Verfahrensprodukt wird mit verdünnter Schwefelsäure und mit Wasser gewaschen und anschließend destilliert. Erhalten wird ein Destillat mit nur 6,7 Gew% Konjuefettsäure. Der Destillationsrückstand beträgt 10,5 %.

Wird unter sonst gleichen Bedingungen das Schwefeldioxid in einer Menge von 0,63 Gew%/Stunde während 4 Stunden bei 225°C durch das Fettsäuregemisch (mit einem Gehalt von 1,0 Gew% NaOH) geleitet, dann enthält das Destillat nur 18,3 Gew% Konjuefettsäuren bei einem Destillationsrückstand von 8,5 Gew%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Konjugierung mehrfach ungesättigter Fettsäuren bzw. Fettsäuregemische durch Behandlung mit SO_2 in Gegenwart unterstöchiometrischer Mengen seifenbildender Basen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung des Fettsäure-Ausgangsmaterials in einem geschlossenen Reaktionsgefäß im Temperaturbereich von 170 bis 260°C vornimmt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von 0,5 bis 25 Mol%, vorzugsweise 1 bis 12,5 Mol%, SO_2 , 0,5 bis 25 Mol%, vorzugsweise 1,0 bis 12,5 Mol% seifenbildender Alkali- und/oder Erdalkaliverbindungen und 0,05 bis 2 Gew%, vorzugsweise bis zu 1,5 Gew% Wasser - jeweils bezogen auf das Fettsäureausgangsmaterial - arbeitet.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von 1,5 bis 8 Mol% SO_2 , 1,5 bis 10 Mol% seifenbildender Alkaliverbindungen und 0,2 bis 1 Gew% Wasser - jeweils bezogen auf das Ausgangsmaterial - bei Temperaturen von 180 bis 240°C und einer Behandlungsdauer von 1 bis 6 Stunden arbeitet.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man neben oder anstelle gasförmig im Reaktionsraum zugeführten SO_2 bei Reaktionstemperatur SO_2 abspaltende Salze, insbesondere entsprechende Alkalisalze, einsetzt.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Fettsäuregemisch mit einem Gehalt von wenigstens 30 Gew%, vorzugsweise 40 Gew% und mehr, an mehrfach ungesättigten Fettsäuren einsetzt, wobei insbesondere natürliche Fettsäuregemische dem Verfahren unterworfen werden.

6. Abwandlung des Verfahrens nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem offenen Reaktionsgefäß in Gegenwart von wenigstens 0,05 Gew% Wasser arbeitet und diesen Wassergehalt des Reaktionsgemisches während der Umsetzung aufrecht erhält.

0040776



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 3767

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	DE - C - 894 559 (VEREINIGTE OL-FABRIKEN HUBBE UND FARENHOLTZ) * Seite 1, Spalte 2, Zeilen 16-21, 29-30; Beispiel 1 *	1,4,5	C 11 C 3/14
	--		
	US - A - 2 418 454 (L. AUER) * Ansprüche 1,8,12,13 *	1,4,5,6	
	--		
	US - A - 2 437 925 (L. AUER) * Anspruch 1 *	1,5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
	----		C 11 C 3/14 C 09 F 7/08
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	03-09-1981	PEETERS J	