



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

224044
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 65/10

(22) Prihlášené 25 01 82
(21) [PV 490-82]

(40) Zverejnené 31 12 82

(45) Vydané 15 04 86

[75]

Autor vynálezu

SALKO EUDOVÍT ing., MAŤAŠ MICHAL ing. DrSc., SZÚCS LADISLAV ing.,
BRATISLAVA

[54] Spôsob prípravy neutrálnych a vysokobázických alkylsalicylátov kovov alkalických zemín

1

Tento vynález sa týka spôsobu prípravy neutrálnych a vysokobázických alkylsalicylátov kovov alkalických zemín, pri ktorom sa neutralizácia alkylsalicylových kyselín jednotlivými oxidmi a/alebo hydroxidmi alebo zmesou oxidov a/alebo hydroxidov a následná karbonácia produktu neutralizácie deje v prostredí organického rozpúšťadla a promótoru bez prítomnosti zriedovacieho oleja.

Reagujúce látky sa počas neutralizácie a karbonatácie dostanú do styku pri teplote 10 až 65 °C. Neutralizačná reakcia sa urýchľuje intenzívnym miešaním reakčnej zmesi s výhodou zariadeniami s veľkými strihovými silami. Po skončení neutralizácie a karbonatácie sa z reakčnej zmesi oddeľí spolu s promátorom reakčná voda. Roztok neutrálnych alebo vysokobázických solí alkylsalicylových kyselín v organickom rozpúšťadle sa zbaví nezreagovaných podielov neutralizačného činidla, pridá sa zriedovací olej a rozpúšťadlo sa oddestiluje.

Patent Veľké Británie č. 759 344 kryje prípravu bázičných kovových solí alkylfenolov a alkylsalicylových kyselín s bázičitou najmenej 100 % pomocou alkoholátov kovov alkalických zemín a karbonatácia sa robí v prostredí xylénu pri teplote 100 až 300 °C.

Francúzsky patent č. 1 540 677 chráni prí-

2

pravu stálej koloidnej disperzie vápenatej zlúčeniny v mazacom oleji. V patente sa opisuje príprava metanolátu vápenatého v izobutanolu pri teplote 65,6 až 96 °C.

Patent ZSSR č. 352 931 chráni prípravu alkylsalicylátov kovov alkalických zemín reakciou alkylsalicylových kyselín s hydroxidmi kovov alkalických zemín v prostredí ropného oleja, alkoholu, vody a alifatického rozpúšťadla s prídavkom amoniaku alebo amónnych solí ako katalyzátora.

Patent USA 3 591 496 chráni prípravu bázičných kovových solí fenolu alebo sulfidov kyseliny salicylovej za prítomnosti karboxylových kyselín alebo ich solí alebo polyalkylénglykolov pri teplote 150 až 200 °C.

Autorské osvedčenie ČSSR č. 193 892 chráni spôsob kontinuálnej výroby alkylsalicylových kyselín a ich solí s vysokou čistotou v reaktore so stieraným filmom kvapaliny.

V súlade s týmto vynálezom bolo zistené, že neutrálne a vysokobázické alkylsalicyláty kovov alkalických zemín sa dajú pripraviť pri teplote 10 až 60 °C za použitia metanolu pôsobiaceho súčasne ako promotor a vynášač reakčnej vody s bázičitou nad 300 mg KOH/g. Princíp spôsobu spočíva v neutralizácii alkylsalicylových kyselín v zmesi s organickým rozpúšťadlom a metanolom pô-

sobiacim súčasne ako promótor a vynášač reakčnej vody jednotlivými oxidmi a/alebo hydroxidmi alebo zmesami oxidov a/alebo hydroxidov kovov alkalických zemín za intenzívneho miešania, napríklad v koloidnom mlyne alebo v zariadení opatrenom miešadlom s vysokými strihovými silami.

Neutralizačná zmes sa po skončení neutralizácie privedie do kontaktu s oxidom uhlíčitým pri teplote 10 až 55 °C. Z produktu karbonatácie sa oddelí roztok metanolu s reakčnou vodou buď sedimentáciou, alebo odstredovaním.

Roztok alkylsalicylátov kovov alkalických zemín v organickom rozpúšťadle sa zbaví nezreagovaných podielov neutralizačnej zložky sedimentáciou, centrifugovaním alebo filtráciou, pridá sa do neho zriedčovací olej a rozpúšťadlo sa oddestiluje.

Ako východisková surovina alkylsalicylátov sa v súlade s týmto vynálezom môžu použiť jednotlivé alkylsalicylové kyseliny majúce 1 až 30 uhlíkových atómov v alkylovom reťazci alebo ich zmesi. V závislosti na aplikácii sa mení dĺžka alkylového reťazca. V prípade, že sa neutrálne alebo vysokobázické salicyláty aplikujú ako vysokoteplotné antioxidanty a detergenty do olejov, používa sa na ich prípravu zmes alkylsalicylových kyselín s obsahom uhlíkových atómov v alkylovej reťazci minimálne 12. Pre tento účel sa s výhodou používajú alkylsalicylové kyseliny obsahujúce 14 až 24 uhlíkových atómov v alkylovom reťazci. V neutralizačnej zmesi sa nachádzajú v množstve 5 až 90 hmotnostných dielov.

Ako neutralizačné činidlo alkylsalicylových kyselín možno použiť jednotlivé oxidy a/alebo jednotlivé hydroxidy kovov alkalických zemín alebo zmesi jednotlivých oxidov a/alebo hydroxidov. Alkylsalicyláty kovov alkalických zemín je pre niektoré ciele použitia výhodné pripraviť zo zmesi oxidov a/alebo hydroxidov obsahujúce dva a viac rôznych kationov. Neutralizačné činidlo sa používa v množstve 0,2 až 20 hmotnostných dielov v závislosti na tom, či chceme vyrobiť neutrálne alebo vysokobázické alkylsalicyláty kovov alkalických zemín.

Ako rozpúšťadlo sa môže použiť jednotlivé uhľovodíky obsahujúce minimálne 5, maximálne 12 uhlíkových atómov v molekule, alebo ich zmesi. Obsah rozpúšťadla v neutralizačnej zmesi môže kolísať v rozmedzí 5 až 90 hmotnostných dielov.

Množstvo metanolu v neutralizačnej zmesi sa môže pohybovať v rozmedzí 5 až 90 hmotnostných dielov, s výhodou 20 až 60 hmotnostných dielov.

Olej, ktorý sa aplikuje v záverečnej fáze prípravy neutrálnych a vysokobázických alkylsalicylátov kovov alkalických zemín má mať teplotu vzplanutia minimálne 140 °C. S výhodou sa aplikujú oleje majúce kinetickú viskozitu 10 až 17 mm² · s⁻¹ pri 100 °C.

V súlade s týmto vynálezom bolo experimentálne zistené, že neutralizačnú a bona-

tačnú reakciu je výhodné nechať prebiehať pri čo najnižších teplotách, a to neutralizáciu pri 10 až 65 °C, s výhodou pri 15 až 45 °C a karbonatáciu pri 10 až 55 °C, s výhodou pri 15 až 40 °C.

Vodný roztok metanolu sa po karbonatácii oddelí od uhľovodíkového roztoku alkylsalicylátov spravidla sedimentáciou pri teplote 10 až 65 °C, v závislosti na tom, pri akej teplote sa robila karbonatácia.

Uhľovodíkový roztok alkylsalicylátov sa po oddelení vodnometanolového roztoku zbaví nezreagovaných podielov neutralizačného činidla, a to buď sedimentáciou, filtráciou alebo centrifugovaním. Do prečisteného uhľovodíkového roztoku alkylsalicylátov sa pridá olej v množstve 5 až 90, s výhodou 5 až 60 hmotnostných dielov pri teplote 10 až 80 °C a rozpúšťadlo sa oddestiluje s výhodou za vákuu.

Výhodou spôsobu prípravy neutrálnych a vysokobázických alkylsalicylátov kovov alkalických zemín podľa tohoto vynálezu je znížená spotreba energie v porovnaní so známymi procesmi, pretože sa neutralizácia, karbonatácia a oddeľovanie vodnoalkoholického a uhľovodíkového roztoku salicylátov robí pri relatívne nízkych teplotách. Neutralizačné činidlo sa využíva v rozsahu 80 až 100 %.

Spôsob podľa tohoto vynálezu umožňuje vyrobiť cieľový produkt o vysokej čistote, napríklad s obsahom mechanických nečistôt pod 0,1 objemového %.

Proces je pružný, možno ho prevádzkovať diskontinuálne a nepretržite.

Ďalšou výhodou tohoto spôsobu výroby neutrálnych a vysokobázických alkylsalicylátov kovov alkalických zemín v porovnaní so známymi postupmi je, že počas neutralizácie a karbonatácie sa netvoria stabilné emulzie zabráňujúce dokonalé čistenie prísady. Olej sa totiž pridáva k alkylsalicylátom až po neutralizácii, karbonatácii, oddelení reakčnej vody a prečistení uhľovodíkového roztoku alkylsalicylátov.

V súlade s predmetom tohoto vynálezu pôsobí metanol v reakčnej zmesi jednak ako promótor a jednak ako vynášač reakčnej vody, ktorá sa oddelí pred pridaním oleja, čo zabráňuje tiež tvorbe emulzie a tým znečisteniu cieľového produktu.

Neutrálne a vysokobázické alkylsalicyláty kovov alkalických zemín sa používajú ako prísady do olejov pripravených synteticky alebo z ropných destilátov alebo ich zmesí. Ďalej sa používajú ako komponenta konzervačných prostriedkov a plastických masív.

Pre ilustráciu sa uvádzajú príklady, ktoré však neobmedzujú predmet vynálezu.

Pr í k l a d 1

Zmes obsahujúca 5 hmotnostných dielov alkylsalicylových kyselín majúcich v prie-

mere 16 uhlíkových atómov v alkylovom reťazci, 8,5 hmotnostných dielov metanolu o koncentrácii 85 až 100 % hmotnostných, 8,8 hmotnostných dielov ropnej frakcie vriacej v rozmedzí 150 až 180 °C a 0,7 hmotnostných dielov práškovitého $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sa intenzívne mieša v kotlíku turaxovým miešadlom počas 8 minút pri 20 °C. Potom sa do zmesi privádza oxid uhličitý v množstve 10 molov, počítané na voľné neutralizačné činidlo v zmesi počas 30 minút. Po skončení karbonatácie sa zmes nechá rozsadiť pri 20 °C po dobu 6 hodín. Horná vrstva je vodný roztok metanolu a spodná vrstva je uhľovodíkový roztok alkylsalicylátu vápenatého. Uhľovodíkový roztok sa odpustí do uzavretej nádoby a čerpá sa cez filter, kde sa zachytia nezreagované podiely neutralizačného činidla. Prefiltrovaný roztok sa prečerpá do kotlíka opatreného miešadlom a ohrevným systémom. Ohreje sa na 60 °C a potom sa do neho pridá 5 hmotnostných dielov ropného oleja majúceho viskozitu $13 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pri 100 °C. Z takto vzniklej zmesi sa oddestilujú zvyšky metanolu a uhľovodíková frakcia. Získa sa alkylsalicylát vápenatý s celkovým číslom bážicity 86 mg KOH/g a s obsahom mechanických nečistôt 0,08 objemových %. Hydroxid vápenatý sa využil na 85 % hmotnostných.

Príklad 2

Zmes pozostávajúca z 5 hmotnostných dielov alkylsalicylových kyselín majúcich 14 až 18 uhlíkových atómov v alkylovom reťazci, z 2,25 hmotnostných dielov $\text{Ca}(\text{OH})_2$, z 8,75 hmotnostných dielov metanolu a 8,75 hmotnostných dielov ropnej frakcie vriacej v rozmedzí 120 až 140 °C sa za intenzívneho miešania miešadlom s vysokými strihovými silami nechala reagovať v kotlíku 6 minút pri teplote 25 °C. Potom sa za mierneho miešania privádza počas 45 minút CO_2 v množstve 20 molov, počítané na nezreagované neutralizačné činidlo. Po karbonatácii sa zmes nechala pri 25 °C sedimentovať po dobu 8 hodín. Uhľovodíkový roztok alkylsalicylátov vápenatých sa odčerpá z karbonatačného reaktora, centrifugovaním sa zbavil hlavného podielu mechanických nečistôt a zbieral sa v zmešovači opatrenom miešadlom a ohrevným systémom. Ohrial sa na teplotu 60 °C a pridal sa k nemu ropný olej majúci viskozitu $10 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pri 100 °C v množstve 5 hmotnostných dielov. Zo zmešovača sa vákuovou destiláciou oddestilovala ropná frakcia. Získaný alkylsalicylát vápenatý mal celkové číslo bážicity 301 mg KOH/g. Obsahoval 0,1 objemové % mechanických nečistôt. Hydrát vápenatý sa využil na 98 % hmotnostných.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy neutrálnych a vysokobážických alkylsalicylátov kovov alkalických zemín obsahujúcich 1 až 30 uhlíkových atómov v alkylovom reťazci reakciou alkylsalicylových kyselín a zlúčenín kovov alkalických zemín, vyznačujúci sa tým, že sa zmes 5 až 90 hmotnostných dielov, s výhodou 20 až 60 hmotnostných dielov alkylsalicylových kyselín, 0,2 až 20 hmotnostných dielov, s výhodou 0,5 až 15 hmotnostných dielov jednotlivých oxidov a/alebo hydroxidov alebo zmesi jednotlivých oxidov a/alebo hydroxidov kovov alkalických zemín, 5 až 90 hmotnostných dielov, s výhodou 20 až 60 hmotnostných dielov uhľovodíkovej frakcie obsahujúcej 5 až 12 uhlíkových atómov v molekule, 5 až 90 hmotnostných dielov, s výhodou 20 až 60 hmotnostných die-

lov metanolu nechá za intenzívneho miešania reagovať pri teplote 10 až 65 °C, s výhodou pri teplote 15 až 45 °C a potom sa privedie do kontaktu s oxidom uhličitým v množstve 1 až 30 molov, s výhodou 2 až 25 molov na mol nezreagovaného neutralizačného činidla pri teplote 10 až 55 °C a zo vzniknutej reakčnej zmesi sa reakčná voda oddelí vo forme metanolového roztoku a uhľovodíkový roztok alkylsalicylátov kovov alkalických zemín sa zbaví mechanických nečistôt, ohreje sa na teplotu do 80 °C, pridá sa k nemu 5 až 90 hmotnostných dielov, počítané na reakčnú zmes, ropného oleja s teplotou vzplanutia aspoň 140 °C a zo vzniklej zmesi sa alkylsalicyláty kovov alkalických zemín oddelia oddestilovaním uhľovodíkovej frakcie.