



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1264837** **A3**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

(50) 4 С 07 С 69/33, 69/75,
С 10 М 105/32, С 10 № 30:02,
40:28

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

- (21) 2981755/23-04
(22) 10.09.80
(31) 25573/A/79; 22992/A/80
(32) 10.09.79; 24.06.80
(33) IT
(46) 15.10.86. Бюл. № 38
(71) СНИА Вискоза Сочиеа Национале
Индустриа Аппликациони Вискоза
С.п.А. (IT)
(72) Пьер Паоло Росси и Мауризио Ана-
тасио (IT)
(53) 547.582.2.07 (088.8)
(56) Kirk Othmer. Encyclopedia of
Chemical Technology, v. 5, p.521.
Данные смазочного масла Emoletin
2905 фирмы Unilever-Emery, v. Acids,
Fatty, Castor oil.-Chem. Week, 1981,
october 28, p. 253.
(54) (57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СМАЗОЧНЫХ
МАТЕРИАЛОВ путем взаимодействия орга-
нических кислот со спиртами при на-
гревании в присутствии азеотропооб-
разующего растворителя, о т л и ч а -
ю щ и й с я тем, что, с целью улуч-
шения качества целевого продукта, в
качестве органической кислоты исполь-
зуют гексагидробензойную кислоту или
гексагидробензойную и стеариновую
кислоты и/или лауриновую, и/или пелар-
гоновую, и/или 2-этилгексановую,
и/или 1,10-декандикарбоновую кисло-

ту, а в качестве спирта - один или
два, или три спирта из группы дипро-
пиленгликоль, неопентилгликоль, по-
лиэтиленгликоль-400, триметилолпро-
пан, пентаэритрит, 2-этилгексиловый
спирт и процесс ведут при молярном
соотношении спирта или смеси спиртов
и кислоты или смеси кислот 1:(1-4)
соответственно в присутствии цикло-
гексана в качестве азеотропообра-
зующего соединения при 195-210°C в
течение 18-30 ч, с последующим пониже-
нием остаточной кислотности целево-
го продукта дистилляцией головных по-
гонов или добавлением окиси алюми-
ния в количестве 0,015-0,20 мас. %.

Приоритет по признакам:

10.09.79. Спирты: триметилолпропан,
неопентилгликоль, полиэтиленгликоль-
400, пентаэритрит; кислоты: стеари-
новая, лауриновая; соотношение спир-
та и кислоты 1:(1-4), азеотропооб-
разующее соединение - циклогексан.
24.06.80. Спирты: дипропиленгликоль,
2-этилгексиловый спирт или смесь
спиртов; кислоты: гексагидробензой-
ная, пеларгоновая, 2-этилгексановая,
1,10-декандикарбоновая, температура
195-210°C.

(19) **SU** (11) **1264837** **A3**

Изобретение относится к органической химии, конкретно к способу получения новых смесей сложных эфиров многоатомных спиртов, обладающих свойствами смазочных материалов.

Цель изобретения - улучшение качества смазочных материалов (снижение вязкости и дымообразования при сгорании в двигателях).

Пример 1. Загружают 0,95 кг триметилолпропана, 0,1 кг циклогексана, 1,8 кг гексагидробензойной кислоты, 1,4 кг лауриновой кислоты в стеклянный четырехгорлый реактор емкостью 6 л, снабженный мешалкой, термометром с длинной ножкой, стеклянной колонкой, имеющей соединение для отгонки, термометр и холодильник, соединенный с горизонтальным расслаивателем, в котором предусмотрены средства для возвращения легкой фазы (циклогексан) в реактор и сбора тяжелой фазы (вода) на дне. Смесь нагревают до 195°C. При этом вода и циклогексан отгоняются. За первые 6 ч собирают 67% теоретического количества воды.

Большую часть циклогексана (0,3 кг) снова прибавляют к смеси по ходу реакции, чтобы поддержать температуру на указанном уровне. Реакция завершается примерно через 30 ч, после чего реакционную смесь охлаждают до 120°C и прибавляют 9,3 г окиси алюминия. Затем удаляют растворитель отгонкой при пониженном давлении, в результате чего получают 3,7 кг сложного эфира. Кинематическая вязкость продукта при 99, 38, 0 -28°C соответственно 10,3; 91,4; 1000; 2900 сСт. Остаточная общая кислотность продукта соответствует 0,28 мг КОН/г продукта. Температура затвердевания продукта -38°C.

Пример 2. В трехгорлый стеклянный реактор емкостью 3 л загружают 0,27 кг триметилолпропана, 0,32 кг пеларгоновой кислоты и 0,51 кг гексагидробензойной кислоты. Реактор снабжен мешалкой, термометром с длинной ножкой, стеклянной колонкой для отгонки с термометром и холодильником, соединенным с горизонтальным расслаивателем, который снабжен средствами для возвращения легкой фазы (циклогексан) в реактор и сбора тяжелой фазы (вода) на дне. Смесь на-

гревают до 210°C. После 3 ч реакции собирают 70% теоретического количества воды. В этой точке прибавляют 0,14 кг циклогексана, чтобы удалить остаточную реакционную воду, а органический растворитель рециклизуют. Реакция заканчивается через 18 ч, после чего реакционную массу охлаждают до 120°C и прибавляют 1,6 г окиси алюминия. Затем удаляют растворитель отгонкой при пониженном давлении, в результате чего собирают 0,925 г сложного эфира. Кинематическая вязкость при 100, 25, 0, -20°C соответственно равна 70, 300, 600, 2200 сСт. Общая остаточная кислотность соответствует 0,19 мг КОН/г продукта.

Пример 3. Вводят в реакцию смесь, состоящую из 268,3 г триметилолпропана, 801,2 г лауриловой кислоты и 256,0 г гексагидробензойной кислоты в соотношении 1:2:1, используя аппаратуру и методику примера 1, в результате получают 1211 г этерифицированного продукта.

Пример 4. Вводят в реакцию смесь, состоящую, моль: 2-этилгексилловый спирт 2; неопентилгликоль 1; 1,12-декандикарбоновая кислота 1; гексагидробензойная кислота 4, - используя аппаратуру и методику примера 1, в результате получают этерифицированный продукт, полезный в качестве основы для смазки.

Примеры 5-14. В примерах 5-14 другие сложные эфиры получают по методикам, аналогичным описанным для получения сложных эфиров в примерах 1-4.

В табл. 1 и 2 приведены реагенты, весовые соотношения и характеристики полученных сложных эфиров соответственно.

В табл. 1 приняты следующие сокращения: ГБК - гексагидробензойная кислота; ЭГК - 2-этилгексановая кислота; КЛ - лауриновая кислота; КС - стеариновая кислота; ДПГ - дипропиленгликоль; ПЕ - пентаэритрит; ТМП - триметилолпропан; НПГ - неопентилгликоль; ПЕГ - полиэтиленгликоль * 400.

Пример 15. 0,134 кг триметилолпропана (титр 84%), 1,981 кг гексагидробензойной кислоты (титр 97,9%), 1,265 кг лауриновой кислоты (титр 95%), 0,937 кг неопентилгли-

коля (титр 94%) и 0,090 кг толуола загружают в четырехгорлый стеклянный реактор емкостью 6 л, оборудованный механической мешалкой, термометром, холодильником, подсоединенным к реактору, и паротводной трубкой, подсоединенной к холодильнику и к декантатору для возврата легкой фазы (толуол) в реактор и слива тяжелой фазы (вода). Все это подпитывают азотом и нагревают. При 140°C вода и толуол начинают отгоняться. Толуол непрерывно рециркулирует в реактор с помощью декантатора, а воду отводят. На протяжении реакции температуру реакционной смеси постепенно повышают со 140 до 204°C. Продолжительность реакции 22-24 ч. На протяжении этого периода времени высвобождение воды составляет, кг:

По состоянию на	3 ч	0,340
	10 ч	0,398
	17 ч	0,407
	24 ч	0,408

Итого 0,408

К концу реакции кислотность полученного сложного эфира составляет 15,3 мг КОН на 1 г образца.

Далее толуол выводят из продукта реакции продувкой азотом при 200°C. Затем весь продукт реакции переносят в дистиляционную систему для устранения остаточной кислотности. Эту операцию проводят в присутствии N₂ при остаточном давлении 10 мм рт.ст. и температуре испарителя 220°C.

Баланс этой операции: загрузка 3,9 кг (головные погоны дистиляции 0,6 кг, сложный эфир 3,3 кг).

Кислотность полученного сложного эфира 15,3 мг КОН/1 г продукта, остаточная - 0,09 мг КОН/1 г. Вязкость при 100, 40, 0°C соответственно

4,57; 23,25; 199,2 сСт. Температура затвердевания - 22,5°C.

Пример 16. 1,577 кг триметилпропана (титр 97,7%), 2,990 кг гексагидробензойной кислоты (титр 99%), 2,425 кг лауриновой кислоты (титр 95%) и 0,061 кг толуола загружают в аппарат, описанный в примере 15, и реакцию проводят в тех же условиях, что и в примере 15.

Продолжительность реакции 36 ч. На протяжении этого периода времени высвобождение реакционной воды составляет, кг:

По состоянию на	1 ч	0,250
	3 ч	0,495
	10 ч	0,566
	17 ч	0,584

Итого 0,584

К концу реакции кислотность полученного сложного эфира 17,4 мг КОН на 1 г. Толуол удаляют из продукта реакции по методике примера 15. Затем продукт реакции переносят в дистиляционную систему для устранения остаточной кислотности. Эту операцию осуществляют в присутствии N₂ при остаточном давлении 10 мм рт.ст. и температуре испарителя 220°C.

Баланс этой операции: загрузка 6,4 кг (головные погоны дистиляции 0,6 кг, сложный эфир 5,8 кг).

Кислотность полученного продукта 17,4 мг КОН на 1 г, остаточная кислотность 0,02 мг КОН на 1 г. Вязкость при 100, 38 0°C соответственно 12,0; 93,1; 1000 сСт. Температура затвердевания -39°C.

Полученные смазочные материалы обладают более низкой вязкостью (менее 10 сСт при 100°C), низкой летучестью. При сгорании в двигателях наблюдается пониженное по сравнению с известным смазочным материалом дымообразование.

Т а б л и ц а 1

Смазоч- ный ма- териал по при- меру	Спирт			Кислота			Молярные соотношения					
	I	II	III	I	II	III	Спирт			Кислота		
							I	II	III	I	II	III
5	ТМП	-	НПГ	ГБК	КЛ	КС	1	-	9	14	6,3	0,7
6	ПЕ	-	-	ГБК	ЭГК	КЛ	1	-	-	2	1	1
7	ТМП	ПЕ	-	ГБК	-	КЛ	4	1	-	10	-	6
8	ТМР	ПЕ	ДПГ	ГБК	-	КЛ	1	0,25	1	4	-	2
9	ДПГ	-	-	ГБК	КС	-	1	-	-	1,96	0,04	-
10	ТМП	-	ДПГ	ГБК	КЛ	КС	1	-	9	14	6,3	0,7
11	ТМП	-	ДПГ	ГБК	КЛ	-	1	-	9	15	6	-
12	ТМП	-	НПГ	ГБК	КЛ	-	1	-	9	15	6	-
13	ТМП	ПЕ	НПГ	ГБК	КЛ	-	1	0,25	1	4	2	-
14	ПЕГ 400	-	-	ГБК	-	-	1	-	-	2,1	-	-

Т а б л и ц а 2

Смазоч- ный ма- териал по при- меру	Вязкость, сСт, при t, °C			Индекс вяз- кости	Кислот- ность, мг KOH/г	Кислот- ное число, мэк/г	Темпера- тура вспышки, °C	Темпе- ратура вспыш- ки в	Точка засты- вания °C
	40	70	100				Темпера- тура вос- пламене- ния, °C	закры- том прибо- ре, °C	
5	23,7	9,1	4,8	126	2,2	0,01	225/235	202	-15
6	144,4	35,6	13,2	82	1,3	-	291/311	223	-23
7	86,8	25,4	10,5	103	1,8	0,01	270/288	230	-28
8	76,5	15,1	7,1	111	1,5	0,7	249/259	195	-29
9	22,6	8,2	4,2	79	1,9	0,06	210/219	190	-15
10	21,0	8,2	4,5	130	2,3	0,04	230/237	203	-14
11	20,5	8,0	4,3	106	1,8	0,01	219/229	205	-34
12	23,9	9,0	4,7	115	1,8	0,01	217/229	204	-33
13	51,7	16,6	7,5	107	-	-	247/263	220	-33

Смазоч- ный ма- териал по при- меру	Вязкость, сСт, при t, °C			Индекс вяз- кости	Кислот- ность, мг КОН/г	Кислот- ное число, мэк/г	Темпера- тура вспышки, °C	Темпе- ратура вспыш- ки в закры- том прибо- ре, °C	Точка засты- вания °C
	40	70	100				Темпера- тура вос- пламене- ния, °C		
14	41,6	15,6	8,0	169	-	-	242/266	195	-30
15*	140	43,0	19	156	2,4	-	228/250	192	-14

* Известное смазочное масло на основе синтетических сложных эфиров

Редактор Л.Веселовская Составитель М.Кулиш
Техред Л.Сердюкова Корректор М.Самборская

Заказ 5580/60 Тираж 379 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г.Ужгород, ул.Проектная, 4