



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225047

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 04 06 82
(21) {PV 4153-82}

(51) Int. Cl.³

C 07 F 7/18

(40) Zveřejněno 27 05 83

(45) Vydáno 15 02 86

(75)

Autor vynálezu

SASÍN MIROSLAV ing., ČERMÁK JIŘÍ ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy organokřemičitých esterů

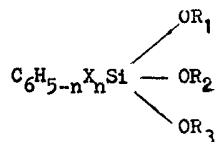
1

Vynález se týká způsobu přípravy organokřemičitých esterů z halogenfenyltrichlorsilanu a jednomocných alkoholů. Nové estery jsou vhodné pro použití v mazací technice.

Obvykle se organokřemičité estery připravují s použitím rozpouštědel a akceptorů chlo-
rovodíku. Pro nové typy esterů však byl vypracován současně i nový postup eliminující uvedené nevýhodné podmínky při syntéze.

Získané estery jsou velmi stabilní z termooxidačního i hydrolytického hlediska a mají vynikající mazivost. Jsou použitelné ve velmi širokém teplotním rozsahu a dobře mísitelné se siloxanovými, diesterovými, polyolesterovými a minerálními oleji. Výborně rozpouštějí aditiva a lze je proto použít pro přípravu syntetických olejů, hydraulických kapalin, plastických maziv a podobně.

Způsob přípravy organokřemičitých esterů obecného vzorce I

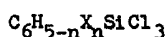


(I)

kde $n = 1$ až 5

$X = \text{Cl}, \text{Br}$

R_1, R_2 a R_3 jsou stejné nebo různé a značí alkyl s 8 až 20 atomy uhlíků, reakcí halogenfenyltrichlorsilanu vzorce II



(II)

kde X = Cl, Br

n = 1 až 5

s jednomocnými alkoholy s počtem atomů uhlíků 8 až 20 spočívá podle výsledku v tom, že halogenfenyltrichlorsilan reaguje s uvedenými alkoholy při teplotě 15 až 160 °C, po skončené reakci se sníží obsah chlorovodíku vytěsněním proudem dusíku, pak se přidá roztok hydroxidu sodného v použitém alkoholu a oddestilují se těžké podíly. Níže uvedené příklady ilustrují provedení podle výsledku.

Příklad 1

Do 6 l Kellerovy čtyřhrdlé baňky opatřené míchadlem, teploměrem, zpětným chladičem, připouštěcí nálevkou, topnou lázní a odvodním potrubím s manometrem bylo předloženo 1 660 g směsi obsahující 85 % dekanolu a 15 % dodekanolu a za míchání a současného vyhřívání baňky bylo během 1 h připuštěno 738 g chlorfenyltrichlorsilanu. Připouštění bylo řízeno podle tlaku unikajícího chlorovodíku a teplota zvyšována tak, aby ke konci připouštění dosáhla v baňce 100 až 120 °C. Po připuštění veškerého chlorfenyltrichlorsilanu byl ke dnu baňky trubičkou zaveden proud dusíku a za míchání a zehřívání baňky na 110 až 120 °C byl proudem dusíku během 30 až 60 min snížen obsah kyselosti v baňce až do č. kyselosti 0,045 mg KOH/g.

Pak bylo přidáno do baňky za míchání vypočtené množství nasyceného roztoku hydroxidu sodného v dekanolu. Obsah baňky byl pak přepuštěn do vakuové destilační aparatury a přebytečný alkohol oddestilován při tlaku 1 250 Pa do teploty varu 165 °C. Po ochlazení byl destilační zbytek přefiltrován přes papír, bylo získáno 1 395 g čiré, slabě žlutohnědé kapaliny s č. kyselosti 0,01 mg KOH/g. n_D^{25} 1,4787, teplotou vzplanutí 251 °C, teplotou tuhnutí -42 °C, teplotou hoření nad 270 °C, viskozitou při 100 °C 5,47 mm² . s⁻¹, při 50 °C 17,46 mm² . s⁻¹, při -20 °C 630 mm² . s⁻¹, při -40 °C 4 390 mm² . s⁻¹.

Kapalina má vynikající korozivně oxidační stálost při 175 °C, za přítomnosti kovů jako měď, ocel, Al slitina, Mf slitina a probublávání vzduchu po dobu 72 h. Kapalina nekoroduje a netvoří úsady. Pěnění kapaliny při 25 °C a při 95 °C je nepatrné a je menší, než u běžných syntetických olejů. Působení kapaliny na pryž butadienstyrenovou při 120 °C, 70 h z hlediska botnetelnosti objemové i hmotnostní a tvrdosti je srovnatelné s běžným minerálním motorovým olejem. Při zkoušce mazivosti na čtyřkuličkovém stroji při 20 °C i při 200 °C, 1 min ve srovnání s polyolesterem, jež zatím má nejoptimálnější mazivost, bylo dosaženo následujících výsledků:

Zatížení N	Při 20 °C otěr v mm		Zatížení N	Při 200 °C, otěr v mm	
	polyolester	ester z příkladu		polyolester	ester z příkladu
392	0,39	-	98	0,53	-
490	0,42	0,39	122	0,62	-
588	2,02	-	147	1,69	-
686	2,24	0,47	196	1,84	0,47
784	-	0,53	294	-	0,68
882	-	0,58	392	-	1,62
980	2,75	1,85			
1 087	zadřeno	1,85			
1 275		2,30			
1 471		2,70			
1 569		zadřeno			

Při stejném zatížení na čtyřkuličkovém stroji při 175 °C, po dobu 1 h byl naměřen otěr (v mm) pro:

polyolester	0,608
ester podle příkladu	0,402

Příklad 2

Postupem a na aparatuře podle příkladu 1 bylo zpracováno 780 g směsi alkoholů o složení 50 % hexadekenolu, 30 % oktadekenolu a 20 % eikosenolu a dále 600 g 2-ethylhexanolu, 738 g chlorfenyltrichlorsilanu a nakonec 245 g 2-ethylhexanolu. Po oddestilování při tlaku 1 300 Pa do teploty varu 192 °C bylo získáno 1 768 g dest. zbytku, který byl čirý, bezbarvý, měl č. kyselosti 0,03 mg KOH/g, n_D^{25} 1,4727, teplotu vzplanutí 227 °C, teplotu hoření nad 260 °C, viskozitu při 100 °C 5,35 mm² · s⁻¹, při 50 °C 17,42 mm² · s⁻¹, teplotu tuhnutí 10 °C.

Příklad 3

Obdobně jako v příkladu 1 byl syntetizován ester ze 720 g směsi alkoholů podle př. 1, 400 g 2-ethylhexanolu, 738 g chlorfenyltrichlorsilanu a 250 g 2-ethylhexanolu. Po oddestilování předních podílů do teploty varu 150 °C bylo získáno 1 398 g čirého nažloutlého esteru s č. kyselosti 0,02 mg KOH/g, teplotou vzplanutí 234 °C, teplotou hoření nad 260 °C, teplotou tuhnutí -59 °C, viskozitou při 100 °C 4,18 mm² · s⁻¹, při 50 °C 12,83 mm² · s⁻¹, při -20 °C 461 mm² · s⁻¹, při -40 °C 3 328 mm² · s⁻¹.

Ester při korozivně oxidačním testu za podmínek podle př. 1 nekorodoval a netvořil úsady. Působení na pryž bylo obdobné jako v příkladu 1.

Příklad 4

Jako v předchozích příkladech bylo předloženo do aparatury 1 320 g 2-ethylhexanolu a připuštěno 738 g chlorfenyltrichlorsilanu. Po oddestilování přebytečného alkoholu bylo získáno 1 397 g čirého esteru s č. kyselosti 0,02 mg KOH/g, teplotou vzplanutí 213 °C, teplotou hoření 229 °C, teplotou tuhnutí pod -70 °C, viskozitou při 100 °C 2,99 mm² · s⁻¹, při 50 °C 8,61 mm² · s⁻¹, při -40 °C 2 403 mm² · s⁻¹.

Působení na butadienstyrenovou pryž je obdobné, jako u minerálního oleje. Při korozivně oxidační stálosti podle příkladu 1 ester nekoroduje ani netvoří úsady.

Mazivost zkoušená na čtyřkuličkovém stroji ve srovnání s dioktylsebakátem (DOS) je podstatně lepší.

Zatížení N	Při 20 °C, 1 min otěr v mm		Zatížení N	200 °C, 1 min otěr v mm	
	DOS	ester z příkladu		DOS	ester z příkladu
294	-	0,36	122	0,62	-
392	0,41	-	147	0,68	-
490	0,43	0,45	196	2,03	0,57
588	2,12	0,55	294	-	0,79
686	2,30	0,66	392	-	1,62
735	2,36	1,50			
980	2,74	1,94			
1 087	zadřeno	-			
1 176	-	2,23			
1 275		zadřeno			

Při stejném zatížení při 175 °C po dobu jedné hodiny byl naměřen otěr (v mm) pro:

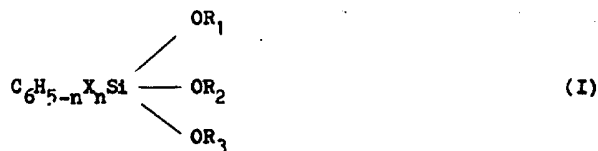
DOS	0,742
ester z příkladu	0,428

Příklad 5

Na stejné aparatuře a postupem podle příkladu 1 bylo zpracováno 510 g směsi alkoholů jako v př. 1, 255 g 2-ethylhexanolu, 596 g dichlorfenyltrichlorsilanu a 200 g 2-ethylhexanolu. Po oddestilování předních podílů při tlaku 1 500 Pa do teploty varu 154 °C bylo získáno 1 130 g čiré, nažloutlé kapaliny s č. kyselosti 0,04 mg KOH/g, n_D^{25} 1,4798, teplotou vzplanutí 232 °C, teplotou hoření nad 260 °C, teplotou tuhnutí -63 °C, viskozitou při 100 °C 4,52 mm² · s⁻¹, při 50 °C 15,79 mm² · s⁻¹, při -20 °C 775 mm² · s⁻¹, při -40 °C 6 651 mm² · s⁻¹.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy organokřemičitých esterů obecného vzorce I



kde n = 1 až 5

X = Cl, Br

R₁, R₂ a R₃ jsou stejné nebo různé a značí alkyl s 8 až 20 atomy uhlíků, reakcí halogenfenyltrichlorsilanu vzorce II



kde X = Cl, Br

n = 1 až 5

s jednomocnými alkoholy a počtem atomů uhlíků 8 až 20, vyznačený tím, že halogenfenyltrichlorsilan reaguje s uvedenými alkoholy při teplotě 15 až 160 °C, po skončené reakci se sníží obsah chlorovodíku vytěsněním proudem dusíku, pak se přidá roztok hydroxidu sodného v použitém alkoholu a oddestilují se těžké podíly.