



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103843072 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 04

(21) 申请号 201280047778. 7

代理人 王国祥

(22) 申请日 2012. 09. 26

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01B 3/20(2006. 01)

61/541, 572 2011. 09. 30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 03. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/057291 2012. 09. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/049170 EN 2013. 04. 04

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 S. J. 韩 D. B. 津克韦格 Z. 莱森科

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

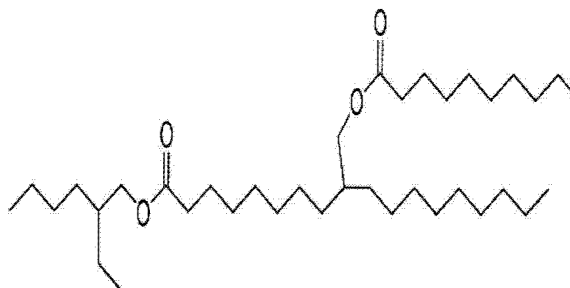
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

用于增强的热管理的基于合成酯的电介质流体组合物

(57) 摘要

用于电气设备的电介质流体组合物包含官能化的 12- 羧基甲基硬脂酸甲酯, 该官能化的 12- 羧基甲基硬脂酸甲酯具有所需性质, 包括: 倾点小于 -30°C 和燃点大于 250°C。其可以通过下述方法制备, 其中 12- 羟基甲基硬脂酸甲酯通过与 C3-C20 醇的反应酯交换形成羟基甲酯, 然后使该羟基甲酯与直链或支化 C4-C20 羧酸反应, 该直链或支化 C4-C20 羧酸选自游离酰氯, 脂肪酸, 羧酸酐, 及其组合。第二步用于将羟基封端, 从而制得官能化的 12- 羧基甲基硬脂酸甲酯化合物, 该化合物表现出改善的热氧化稳定性和低温流动性, 以及提高的燃点。



1. 用于电气设备的电介质流体组合物,所述组合物包含官能化的 12- 羧基甲基硬脂酸甲酯,所述官能化的 12- 羧基甲基硬脂酸甲酯具有至少一种选自以下的性质:
 - (a) 数均分子量为 400 道尔顿至 10,000 道尔顿;
 - (b) 电介质击穿大于 20 千伏 /1mm 间距;
 - (c) 在 25°C 的耗散因子小于 0.2%;
 - (d) 燃点大于 250°C;
 - (e) 在 40°C 的运动粘度小于 35 厘斯;
 - (f) 倾点低于 -30°C;
 - (g) 酸度小于 0.03mg KOH/g;和
 - (h) 其组合。
2. 权利要求 1 的电介质流体组合物,其中所述官能化的 12- 羧基甲基硬脂酸甲酯的存在量为 1wt% 至 100wt%。
3. 权利要求 1 或权利要求 2 的电介质流体组合物,其中所述官能化的 12- 羧基甲基硬脂酸甲酯的存在量为 30wt% 至 90wt%。
4. 权利要求 1 至 3 任一项的电介质流体组合物,其进一步包含天然甘油三酸酯;基因改性的天然油;另一种合成酯;矿物油;聚 α 烯烃;海藻油;或其组合。
5. 权利要求 1 至 4 任一项的电介质流体组合物,其中所述数均分子量为 400 道尔顿至 5,000 道尔顿。
6. 制备电介质流体组合物的方法,包括 (a) 使 12- 羟基甲基硬脂酸甲酯和直链或支化 C3 至 C20 醇在适宜形成羟基甲基酯的条件下反应,和 (b) 使所述羟基甲基酯和羧酸在适宜形成官能化的 12- 羧基甲基硬脂酸甲酯的条件下反应,所述羧酸选自直链和支化 C4-C20 游离酰氯,脂肪酸,羧酸酐,及其组合。
7. 权利要求 6 的方法,其中所述醇选自 C8 至 C10 醇。
8. 权利要求 6 或 7 的方法,其中所述羧酸选自直链和支化 C8 至 C10 脂肪酸和羧酸酐。
9. 权利要求 6 至 8 任一项的方法,其中所述羧酸选自直链和支化 C8 至 C10 游离酰氯。

用于增强的热管理的基于合成酯的电介质流体组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是非临时申请,要求2011年9月30日提交的题为“SYNTHETIC ESTER-BASED DIELECTRIC FLUID COMPOSITIONS FOR ENHANCED THERMAL MANAGEMENT”的美国临时专利申请 61/541,272 的优先权,其教导通过参考并入本申请,以下如同全文复制。

技术领域

[0003] 本发明特别涉及用于变压器的热管理的电介质流体领域。更特别地,其涉及为变压器和其它设备提供电绝缘性和 / 或热量耗散两者的改进的组合物。

背景技术

[0004] 已知变压器的热管理对变压器操作的安全是关键。尽管常规变压器可在相对高的温度有效操作,但是过多的热量对变压器寿命有损。这是因为变压器包含电绝缘物,该电绝缘物用于防止被施以电压的组件或导体接触其它组件、导体或内电路,或在其它组件、导体或内电路上形成电弧。通常,绝缘物经历的温度越高,其寿命越短。当绝缘失效时,可能发生内部故障或短路,有时导致火灾。

[0005] 为了防止温度过度升高和变压器的过早失效,变压器通常填充有液体冷却液从而驱散在正常变压器操作过程中产生的相对大量的热量。冷却液也起到电介质的作用使变压器组件电绝缘。电介质液体必须能够冷却或绝缘达变压器的使用寿命,该使用寿命在很多应用中为超过 20 年。因为电介质流体通过对流冷却变压器,电介质流体在各种温度的粘度是确定其功效的关键因素之一。

[0006] 矿物油已在各种电介质制剂中试验过,特别是因为它们可提供一定程度的热稳定性和氧化稳定性。但是,遗憾的是,认为矿物油是环境不友好的并且可表现出无法接受的低燃点,在一些情况下为低至 150 摄氏度 (°C),该温度不期望地接近于电介质流体在给定应用 (如变压器) 中很可能暴露于的最大温度。由于它们的低燃点,研究者已经在搜寻可替代的电介质材料。

[0007] 在对可替代物的该项研究中,最早确定植物油可作为电介质介质,其为环境友好的并且表现出期望的高燃点 (显著大于 150°C) 和所需电介质性质的所需特征。它们也是在短时间内可生物降解的。最后,它们可提供与固体绝缘材料的增强的相容性。

[0008] 寻找替代物的研究者已经确定了多种可行的流体。例如,美国专利 6,340,658B1 (Cannon 等人) 描述了基于植物油的电绝缘流体,其为环境友好的并且具有高闪点和高燃点。将基础油氢化以使油具备最大可行的氧化稳定性和热稳定性。作为一些实例,植物油选自大豆油,向日葵油,低芥酸菜子油和玉米油。

[0009] 美国专利公开 2008/0283803A1 描述了电介质组合物,其包含至少一种精制的、漂洗的、经冻凝处理的、除臭的植物油和至少一种抗氧化剂。电介质流体还包含至少一种合成酯,其中合成酯是基于生物的材料。该专利将术语“合成酯”定义为表示通过以下两种物质的反应制备的酯:(1) 基于生物的或源自石油的多元醇;和(2) 直链或支化有机酸,其可以

是基于生物或源自石油的。术语“多元醇”是指具有两个或更多个羟基的醇。包含的基于生物的合成酯的适宜实例是通过使多元醇与源自植物油（例如椰子油）的有机酸反应制备的那些，所述有机酸具有 C8-C10 的碳链长度。合成酯也包括具有 C7-C9 基团的合成季戊四醇酯。适于与有机酸反应以制得合成酯的其它多元醇包括新戊二醇，二季戊四醇，和 e- 乙基己基醇，正辛醇，异辛醇，异壬醇，异癸醇和十三烷基醇。

[0010] 尽管众多研究者进行了这些和其它努力，但仍需要开发具有所需的性质组合以及经济可行性和生物降解能力的电介质流体。

发明内容

[0011] 一方面，本发明是用于电气设备的电介质流体组合物，其包含官能化的 12- 羧基甲基硬脂酸甲酯，其具有至少一种选自以下的性质：数均分子量 (M_n) 为 400 道尔顿 (Da) 至 10,000Da，电介质击穿强度大于 20 千伏 /mm 间距 (kV/mm)，在 25°C 的耗散因子小于 0.2%，燃点大于 250°C，在 40°C 的运动粘度小于 35 厘斯 (cSt)，倾点小于 -30°C，和酸度小于 0.03 毫克氢氧化钾每克样品 (mg KOH/g)，及其组合。

[0012] 另一方面，本发明是制备电介质流体组合物的方法，包括 (a) 使 12- 羟基甲基硬脂酸甲酯和直链或支化 C3 至 C20 醇在适宜形成羟基甲基酯的条件下反应，和 (b) 使所述羟基甲基酯和羧酸在适宜形成官能化的 12- 羧基甲基硬脂酸甲酯的条件下反应，所述羧酸选自直链和支化 C4-C20 游离酰氯，脂肪酸，羧酸酐，及其组合。

具体实施方式

[0013] 本发明提供电介质流体组合物，其可用于电气设备的热管理，并且具有多种所需性质。在特定和非限制性的实施方式中，这些性质可以包括，电介质击穿强度大于 20 千伏 /mm 间距，在 25°C 的耗散因子小于百分之 0.2 (%), 燃点大于 250°C，在 40°C 的运动粘度小于 35 厘斯 (cSt)，倾点小于 -30°C，和酸度小于 0.03 毫克氢氧化钾每克样品 (mg KOH/g)。而且，其数均分子量 (M_n) 为 400 道尔顿 (Da) 至 10,000Da，这有助于确保粘度可用于目标应用。用于确定这些性质的美国材料与试验协会 (ASTM) 标准如以下表 1 所示。

[0014] 表 1. ASTM 标准和测试的性质。

[0015]

性质和单位	ASTM 标准
电介质击穿强度, kV/mm 间距	ASTM D1816
耗散因子, %, 在 25°C	ASTM D924
燃点, °C	ASTM D92
运动粘度, cSt, 在 40°C	ASTM D445
倾点, °C	ASTM D97
酸度, mg KOH/g	ASTM D974

[0016] 电介质流体组合物可以用以下物质作为起始物质制备：或用可商购的产品 12- 羟基甲基硬脂酸甲酯（下文缩写为“HMS”），或在预处理步骤中由公知和广泛易得的植物油大豆油进行制备。大豆油包含显著量的不饱和酸，特别是包括油酸，亚油酸，和亚麻酸，它们全都包含 18 个碳原子。其也包含相对较小的饱和脂肪酸，包括硬脂酸（其为另一种 18- 碳链化合物），和 16- 碳链化合物棕榈酸。不饱和酸如图 1 所示。

[0017] 可以将这些饱和与不饱和物质经顺序的加氢甲酰化（可替换地称为氧化法或氧化合成）和氢化转化为带羟基的脂肪酸。例如，可以经图 2 所示的本发明的加氢甲酰化和氢化顺序将不饱和脂肪酸油酸转化以形成用作本发明起始物质的 HMS。

[0018] 但是，应该注意，因为在加氢甲酰化反应中基本上不存在选择性，因此结果是 C-9 碳和 C-10 碳同等地被加氢甲酰化，由此两种醇的混合物得自之后的氢化反应。这意味着，当将亚油酸甲酯加氢甲酰化和氢化时，最终生成四种化合物，而当将亚麻酸甲酯加氢甲酰化和氢化时，最终生成六种化合物。HMS 化合物的该混合物可以原样用作本发明方法的起始物质，或者混合物包含的单官能油酸和二官能亚油酸的脂肪酸酯可容易互相分离并单独用作起始 HMS。

[0019] 一旦获得或制备 HMS，其随时可用于本发明方法的第一步骤。该步骤包括 HMS 的酯交换，其中使 HMS 与直链或支化 C3 至 C20 醇在适当的条件下反应形成羟基甲基酯。在优选的实施方式中，该醇或支链醇可以是 C6 至 C12 醇，最优选为 C8 至 C10 醇。该反应的优选条件包括化学计量过量的醇，更优选为按照与 HMS 化学计量的量的三 (3) 至六 (6) 倍，最优选为四 (4) 至六 (6) 倍。也期望使用有效的酯交换催化剂，其选自，例如，钠碱或钾碱，例如甲醇钠 (NaOCH₃)；烷基锡氧化物，例如三正丁基锡氧化物或二月桂酸二丁基锡；钛酸酯；和酸，例如氢氯酸或硫酸；100℃ 至 200℃、更优选为 120℃ 至 190℃、最优选为 140℃ 至 180℃ 的温度；大气压；和转膜蒸发器 (WFE) 以分离和纯化产物。仅针对说明的目的，潜在工艺变量的另外的理解可以得自包含在本说明书中的实施例。

[0020] 一旦已经制备羟基甲基酯 - 例如，其中 HMS 和 2- 乙基己醇的反应得到酯交换产物，即为 9/10- 羟基甲基硬脂酸 2- 乙基己基酯，或者 HMS 和 2- 乙基己醇的反应得到酯交换产物，即为 9/10- 羟基甲基硬脂酸 2- 乙基己基酯，然后在第二工艺步骤中通过使其与酯化剂或封端剂将其酯化，该试剂是直链或支化 C4-C20 羧酸，优选为 C6-C12 羧酸，更优选为 C8-C10 羧酸。该酸选自游离酰氯，脂肪酸酰氯，羧酸酐，及其组合。该第二步骤的目的是官能化游离羟基，即，封端游离羟基，从而增加支化度并同时赋予较高燃点。

[0021] 当该第二步骤在适当的条件下进行时，结果是封端的基于 HMS 的氧链烷酸酯。例如，如果羟基甲基酯是硬脂酸 2- 乙基己基酯且第二步骤酯化（即，封端）使用酰氯如癸酰氯进行，则结果是 9/10- 癸酰基氧基甲基硬脂酸 2- 乙基己基酯。如果羟基甲基酯是硬脂酸 2- 乙基辛基酯且第二步骤酯化使用辛酰氯进行，则结果是 9/10- 辛酰基氧基甲基硬脂酸 2- 乙基辛基酯。如果羟基甲基酯是硬脂酸 2- 乙基辛基酯且第二步骤酯化使用异丁酸酐进行，则结果是 9/10- 异丁酰基氧基甲基硬脂酸 2- 乙基辛基酯。本领域技术人员知道，本发明存在很多其它实施方式，这取决于所选择的二聚物（即，羟基甲基酯）和封端剂，并且知道提供本申请的实施例仅用于说明目的，并且在任何意义上都不意图表示本发明的全部范围。

[0022] 该第二步骤反应的优选条件包括稍微化学计量过量的封端剂（优选为 1 摩

尔% (mol%) 至 10mol%, 更优选为 0.5mol% 至 5mol%, 最优选为 0.1mol% 至 0.2mol%)。也期望使用有效的酯化催化剂, 其选自, 例如, 钠碱或钾碱, 例如甲醇钠 (NaOCH_3); 烷基锡氧化物, 例如三正丁基锡氧化物或二月桂酸二丁基锡; 钛酸酯; 和酸, 例如氢氯酸或硫酸; 100°C 至 200°C、更优选为 120°C 至 190°C、最优选为 140°C 至 180°C 的温度; 大气压; 和使用任何适宜的蒸馏装置, 例如蒸发 WFE。应该注意, 在商业规模, 游离羧酸例如癸酸可能比脂肪酸酰氯或脂肪酸酐更经济。仅针对说明的目的, 潜在工艺变量的另外的理解可以得自包含在本说明书中的实施例。

[0023] 提供以下图 3 和图 4 以说明本发明的两种可能的产物, 其中方法以不饱和酸例如油酸的加氢甲酰化和氢化开始。仅针对说明的目的, 图 3 显示 9- 癸酰基氧基甲基硬脂酸 2- 乙基己基酯。图 4 显示 10- 癸酰基氧基甲基硬脂酸 2- 乙基己基酯。当本发明的方法按照本申请所述并使用所述材料进行时, 通常包含两种化合物。存在这样密切相关的衍生物产物的组合可能在很多情况下导致燃点温度的显著增加和倾点温度的降低。例如, 将图 3 和图 4 所示的化合物组合使得能够简化所需组合电介质流体组合物的生产, 所述化合物可以作为亚麻酸甲酯的加氢甲酰化的结果预组合, 这得到两种醇。

[0024] 在根据本发明制备的电介质流体组合物中作为两步反应顺序的产物的这些物质的组合可以表现出以下性质: 燃点为 305°C, 以及倾点低于 -30°C。

[0025] 当按本申请所述制备时, 可以通过上述方法制备的新型组合物可以表现出高度期望的性质。例如, 它们的 M_n 可以为 400Da 至 10,000Da, 优选为 500Da 至 5,000Da; 电介质击穿大于 20 千伏 /1mm 间距, 优选大于 25kV/mm 间距; 在 25°C 的耗散因子小于 0.2%, 在 25°C 的耗散因子优选小于 0.1%; 燃点 (可替换地称为“闪点”) 大于 250°C, 优选大于 300°C; 在 40°C 的运动粘度小于 35cSt, 优选小于 30cSt; 倾点低于 -30°C, 优选低于 -40°C; 和 / 或酸度小于 0.03mg KOH/g, 优选小于 0.025mg KOH/g。

[0026] 本发明电介质流体组合物的另外的优点是它们可以按纯的形式使用, 即, 以 100 重量百分比 (wt%) 的电介质流体形式用于应用例如用于变压器, 或者它们可以按 1wt% 至 100wt% 的含量与多种其它电介质流体组合或相容用于这些应用。在特别的实施方式中, 可优选的是, 本发明的组合物包含 30wt% 至 90wt% 的这种组合流体, 在更优选的实施方式中, 可以包含 40wt% 至 90wt% 的这种组合流体, 最优选为 50wt% 至 90wt% 的这种组合流体。

[0027] 在非限制性实施例中, 可以与本发明电介质流体组合物组合的另外的电介质流体可以包括, 天然甘油三酸酯, 例如向日葵油, 低芥酸菜子油, 大豆油, 棕榈油, 油菜籽油, 棉籽油, 玉米油, 椰子油, 和海藻油; 基因改性的天然油, 例如高油酸含量向日葵油和高油酸含量低芥酸菜子油; 合成酯, 例如季戊四醇酯; 矿物油, 例如 UniVolt™ 电绝缘油 (购自 ExxonMobil); 聚 α 烯烃, 例如聚乙烯 - 辛烯、聚乙烯 - 己烯、聚乙烯 - 丁烯、聚乙烯 - 丙烯和 / 或聚乙烯 - 癸烯支化的无规共聚低聚物, 其 M_n 值为 500Da 至 1200Da; 及其组合。本领域技术人员显然知道, 包含另外的电介质和 / 或非电介质流体可显著改变性质, 因此在目标应用中应考虑进这样的效果。

[0028] 本发明的电介质流体组合物的优点之一是它们是可生物降解的, 得自可再生资源, 并且通常分类到环境友好的类别。而且, 由于它们相对高的燃点, 与它们的很多电介质竞争者相比, 它们通常较不易燃。它们也显示良好的热稳定性和水解稳定性性质, 这些可延长绝缘系统的寿命。

[0029] 实施例

[0030] 实施例 1 :HMS/ME-810 (辛酸和癸酸约 50:50 重量 % 的共混物)

[0031] 第 1 天 :将 800.06 克 (g) 的 HMS 称重放入 3000 毫升 (mL) 三颈圆底烧瓶中。添加冷凝器、Dean Stark 存水弯、带有热监测 (thermowatch) 温度调节器的温度计、顶置式机械搅拌器、塞子、和 N₂ 入口。搅拌反应,添加 843.51g 的 ME-810,将反应加热到 160℃。通过凝胶渗透色谱 (GPC) 监测反应的进程,在 Dean Stark 存水弯中收集 32mL 顶部馏分之后,冷却反应,通过 WFE 使用连续流和使用以下条件纯化粗混合物:

[0032] 表 2. 羟基甲基酯的分离条件。

[0033]	夹套 (°C)	指形冷冻器 (°C)	搅拌速度 (rpm)	压力 (毫托)	流动速率 (mL/min)
	130	20	520	160	5.5

[0034] 收集底部馏分,弃置顶部馏分。使底部馏分再次运行通过 WFE,以完成未反应的 ME-810 酸和未反应的 HMS 的移除。溶液是澄清的金黄色。

[0035] 表 3. 羟基甲基酯的进一步纯化的条件。

[0036]	夹套 (°C)	指形冷冻器 (°C)	搅拌速度 (rpm)	压力 (毫托)	流动速率 (mL/min)
	110	-5.2	548	200	5.0

[0037] 实施例 2 :HMS/2-乙基-1-己醇 / 癸酰氯

[0038] 第 1 天 :将 245.8g 的 2-乙基-1-己醇称重放入 1000mL 三颈圆底烧瓶。添加冷凝器、Dean Stark 存水弯、带有热监测温度调节器的温度计、顶置式机械搅拌器、和 N₂ 入口。打开搅拌器。将 1/2 立方的钠 (Na) 金属 (~ 0.179g, 无光泽的, 切成小片) 添加到烧瓶中。使温度升至 60℃。在 45 分钟之后钠溶解。将 204.92g 的 HMS 添加到烧瓶中。在烧瓶周围包裹绝缘层,将反应加热至 160℃。在 120℃,开始在 Dean Stark 存水弯中收集甲醇。在 6 小时 (h) 之后,气相色谱 (GC) 确认反应完全。当冷却反应时,添加 50mL 甲苯、50mL 去离子 (DI) 水 (H₂O),并用 30mL 1N HCl 中和。用水洗涤反应以除去氯化钠,用无水 MgSO₄ 干燥有机层。真空移除甲苯和未反应的 2-乙基-1-己醇。GC 证实仍存在过量的 2-乙基-1-己醇,因此使用以下条件将样品运行通过 WFE。弃置包含 2-乙基-1-己醇的顶部馏分。

[0039] 表 4. 移除过量 2-乙基-1-己醇的条件。

[0040]	夹套 (°C)	指形冷冻器 (°C)	搅拌速度 (rpm)	压力 (毫托)	流动速率 (mL/min)
	150	0	497	10	1.5

[0041] 将 209.75g 产物称重放入 1000mL 三颈圆底烧瓶。添加冷凝器、带有热监测温度调节器的温度计、顶置式机械搅拌器、塞子、和 N₂ 入口。打开搅拌器。添加 50mL 甲苯。使用添加漏斗,添加 104.54g (1.2 倍摩尔过量) 的癸酰氯。在 1h 之后,添加癸酰氯,在不加热的情况下使反应继续搅拌过夜。第二天,GC 确认反应完全。

[0042] 将 100mL 甲醇添加到样品中以转化未反应的酰氯。用水洗涤反应以除去过量的 HCl。弃置水层。使用无水粉末 MgSO₄ 干燥无机层,真空移除甲苯和甲醇。使用相同条件尽

早使样品向下运行过 WFE 以移除任何过量溶剂。弃置顶部馏分。酸值确定为 0.054mg KOH/g。

[0043] 实施例 3 :HMS/2- 乙基己酸

[0044] 第 1 天 :将 101.05g 的 HMS 称重放入 500mL 三颈圆底烧瓶。添加冷凝器、Dean Stark 存水弯、带有热监测温度调节器的温度计、顶置式机械搅拌器、塞子、和 N₂ 入口。打开搅拌器。在烧瓶周围包裹绝缘层。添加 132.9g 的 2- 乙基己酸。将温度升至 170°C。通过 GPC 监测反应的进程以确定产物的分子量。在完成之后,通过 WFE 使用以下条件移除未反应的 2- 乙基己酸。产物的澄清的金黄色。弃置顶部馏分。

[0045] 表 5. 移除未反应的 2- 乙基己酸的条件。

[0046]	夹套 (°C)	指形冷冻 器(°C)	搅拌速度 (rpm)	压力(毫 托)	流动速率 (mL/min)
	160	25	424	210	4.3

[0047] 实施例 4 :HMS/2- 乙基 -1- 己醇 / 辛酰氯

[0048] 第 1 天 :将 353.67g 的 2- 乙基 -1- 己醇称重放入 2000mL 三颈圆底烧瓶。添加冷凝器、Dean Stark 存水弯、带有热监测温度调节器的温度计、顶置式机械搅拌器、塞子、和 N₂ 入口。打开搅拌器。将 Na 金属 (~ 0.52g, 无光泽的, 切成小片) 添加到烧瓶中, 将反应加热至 60°C。在 45 分钟之后钠溶解。将 300g 的 HMS 向日葵单体 (HMS sunflower monomer) 添加到烧瓶中。在烧瓶周围包裹绝缘层。将温度升至 160°C。在 120°C 开始收集甲醇顶部馏分。在 4h 后, GC 确认反应完全。关掉加热。收集 16.5mL 顶部馏分。当反应冷却时, 添加 100mL 甲苯和 100mL DI H₂O 并用 30mL 1N HCl 中和。进行 3 次水洗, 并使用分离漏斗分离。弃置水层。将无水粉末 MgSO₄ 添加到 Erlenmeyer 烧瓶, 直到 MgSO₄ 停止在烧瓶中结块。然后溶液变得澄清。为移除甲苯和过量的 2- 乙基 -1- 己醇, 使用由泵保护的旋转蒸发仪 (rotavap) 蒸发样品。首先将水浴温度设定在 40°C 以除去甲苯, 然后将其升温至 90°C 以除去 2- 乙基 -1- 己醇。GC 证实仍存在过量的 2- 乙基 -1- 己醇, 因此使用以下条件将样品运行通过 WFE。

[0049] 表 6. 移除过量 2- 乙基 -1- 己醇的条件。

[0050]	夹套 (°C)	指形冷冻 器(°C)	搅拌速度 (rpm)	压力(毫 托)	流动速率 (mL/min)
	140	0	611	80	2.0

[0051] 将 291g 产物称重放入 2000mL 三颈圆底烧瓶。添加冷凝器、带有热监测温度调节器的温度计、顶置式机械搅拌器、塞子、和 N₂ 入口。打开搅拌器。添加 150mL 甲苯。使用添加漏斗添加 119.2g (1.2 倍摩尔过量) 的辛酰氯。在 1h 之后, 完成辛酰氯的添加, 在没有加热的情况下使反应继续搅拌过夜。转天, GC 确认反应完全。

[0052] 将 200mL 甲醇添加到样品中。将样品放在旋转蒸发仪上以除去甲苯和甲醇。使用相同条件尽早使样品向下运行过 WFE 以移除任何过量溶剂。弃置顶部馏分。

[0053] 将样品放进冷冻机过夜, 转天早晨发现其并未冷冻。酸值确定为 0.046mg KOH/1g。

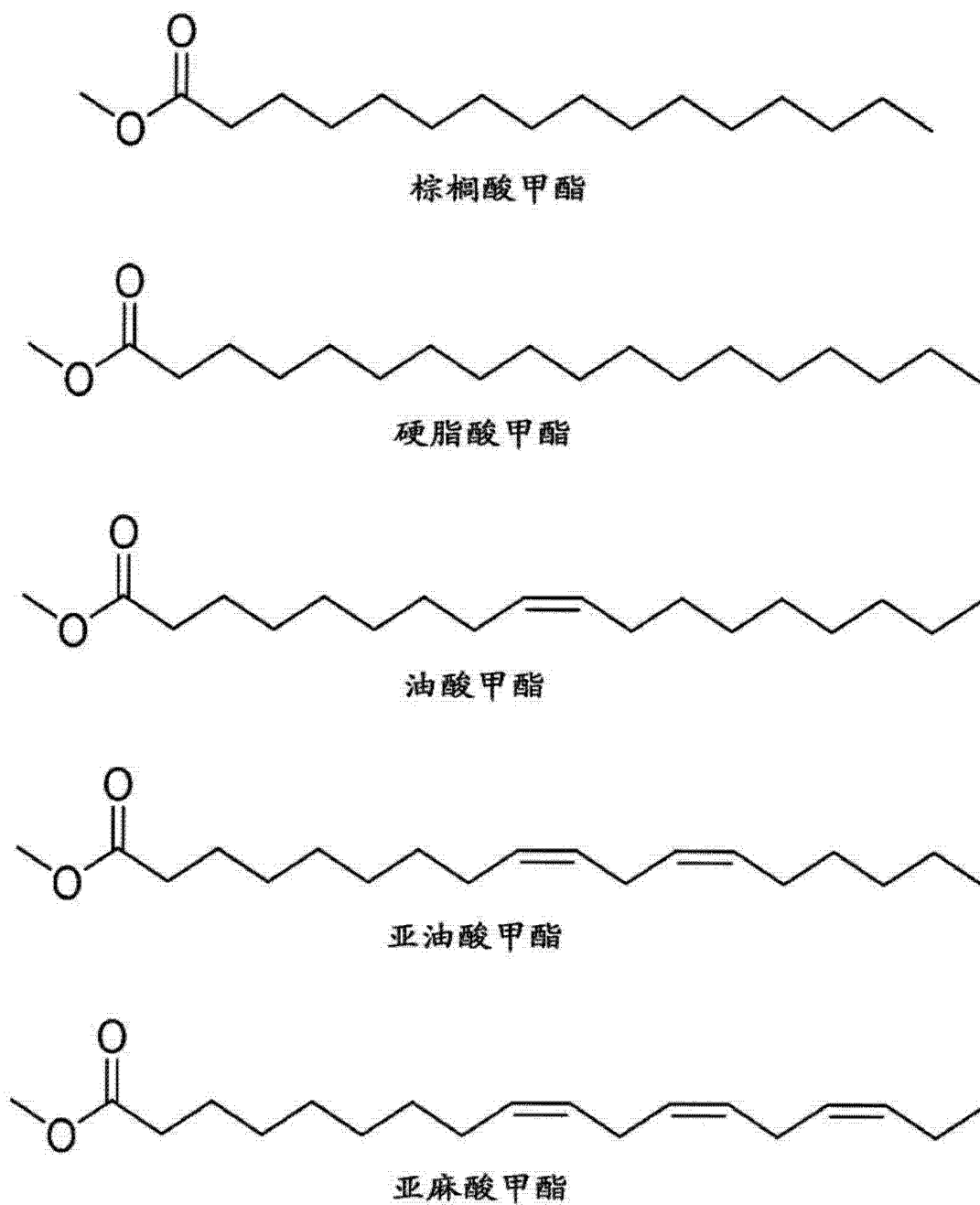


图 1

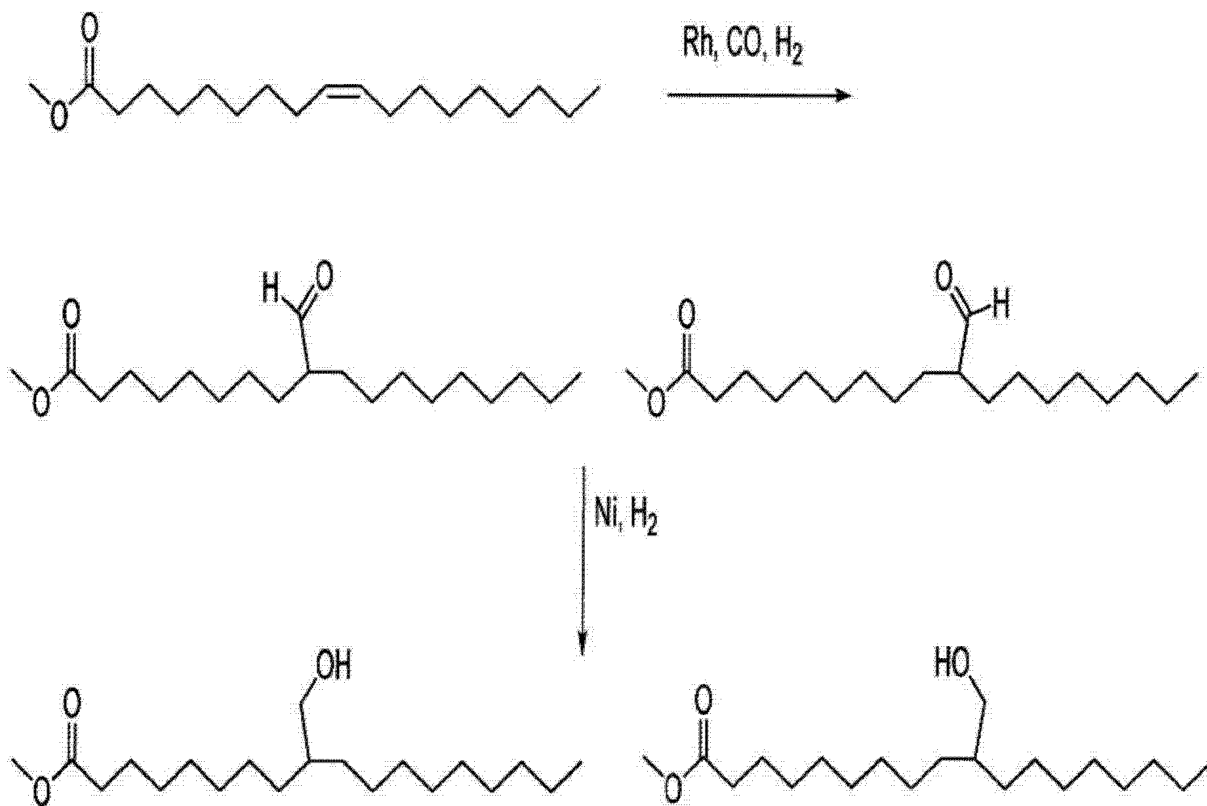


图 2

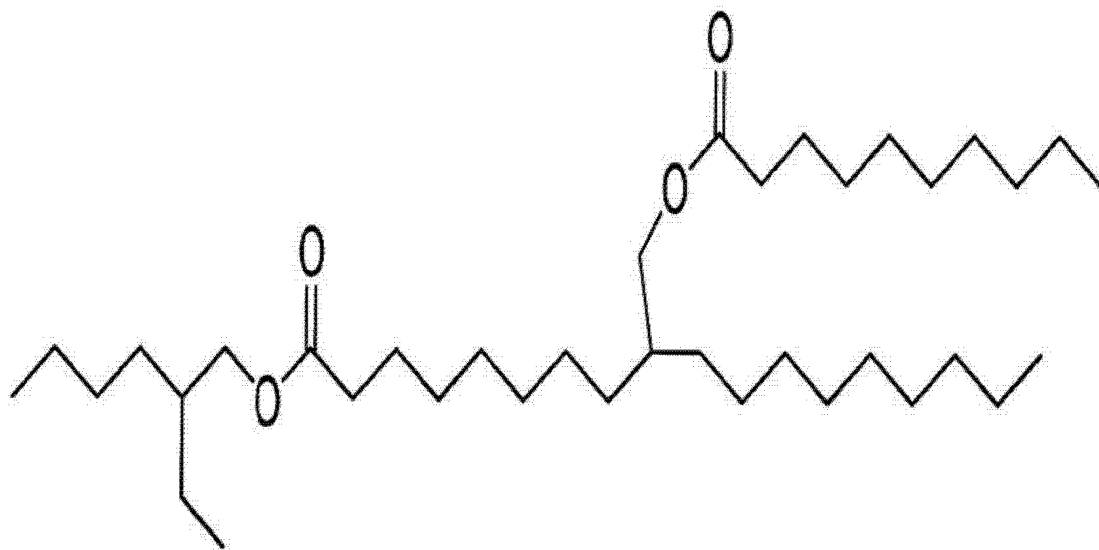


图 3

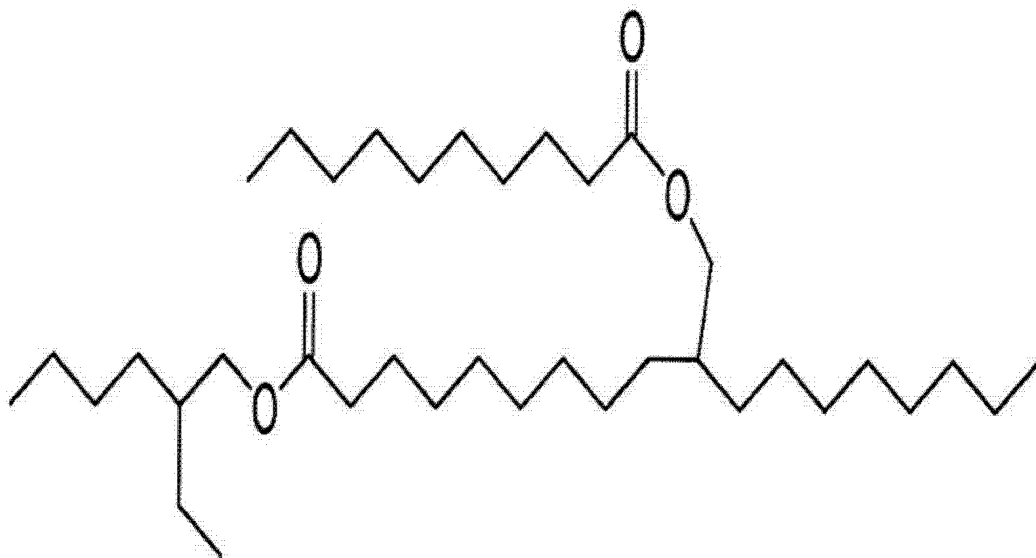


图 4