



**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

61678

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 08.VIII.1966 (P 116 035)

Pierwszeństwo: 11.VIII.1965 Włochy

Opublikowano: 10.III.1971

Kl. 12 o, 26/03

MKP C 07 f, 5/04

UKD

Twórca wynalazku: Giovanni Cuneo

Właściciel patentu: Montecatini Edison S.p.A., Mediolan (Włochy)

Sposób otrzymywania estrów kwasów poliborowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania estrów kwasów poliborowych o wzorze ogólnym $(RO)_3Bn(B_2O_3)$, w którym R jest rodnikiem alkilowym zawierającym 2—6 atomów węgla, albo fenylem, a n jest liczbą równą lub większą od jedności, lecz niższą od 2.

W znany sposób wyżej wymienione związki otrzymuje się przez rozpuszczenie odpowiednich ilości bezwodnika kwasu borowego w estrach alkilowych kwasów borowych, takich jak kwas ortoborowy albo metaborowy i następnie ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej do temperatury ponad 200°C, przy czym ogrzewanie prowadzi się przez dłuższy okres czasu, trwający w niektórych przypadkach kilka tygodni.

W celu zwiększenia szybkości powstawania tych związków proponowano również prowadzenie reakcji między bezwodnikiem kwasu borowego i boranami alkilowymi w obecności alkoholi, osiągając w ten sposób obniżenie temperatury reakcji. Jednak i w tych przypadkach temperatura reakcji musiała być utrzymywana na wyżej podanym poziomie.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób otrzymywania estrów poliborowych, wolny od wyżej wymienionych niedogodności.

Według wynalazku estry kwasów poliborowych o wzorze ogólnym $(RO)_3Bn(B_2O_3)$, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie otrzymuje się w ten sposób, że kwas borowy zawieszają w obojętnej cieczy organicznej i otrzymaną zawiesinę ogrzewa w temperaturze 80—200°C w celu przeprowadzenia kwasu borowego na drodze odwodnienia w kwasy poliborowe, które

2

następnie estryfikuje się nadmiarem organicznego związku zawierającego grupę OH i stanowiącego albo alkohol alifatyczny zawierający 2—6 atomów węgla lub fenol w temperaturze 120—190°C, korzystnie w obecności 5 czynnika azeotropującego ułatwiającego usunięcie wody powstającej podczas reakcji estryfikacji przez wytworzenie azeotropu dwuskładnikowego (ewentualnie trójskładnikowego) z czynnika azeotropującego i wody (i ewentualnie wyżej wymienionego związku organicznego). Przez usunięcie wody z mieszaniny reakcyjnej 10 uzyskuje się przesunięcie równowagi w kierunku korzystnym dla powstawania estrów poliborowych.

Przy takim prowadzeniu reakcji estryfikacji kwas borowy stopniowo przechodzi do roztworu w postaci estrów 15 kwasów poliborowych. Estry te w postaci czystej uzyskuje się przez usunięcie ze środowiska reakcyjnego na drodze destylacji azeotropowej wody, nadmiaru czynnika estryfikującego i korzystnie obecnego czynnika azeotropującego, po czym z pozostałego roztworu estrów oddestylowuje się pod próżnią ciecz organiczną wprowadzoną do 20 układu na wstępie procesu przy sporządzaniu zawiesiny kwasu borowego.

Od ilości estryfikowanego kwasu uzależniona jest ilość organicznego związku, zawierającego grupę OH, którą 25 należy użyć do estryfikacji, a nadmiar tego związku, który służy do wytworzenia mieszaniny azeotropowej, może być następnie rozłożony zgodnie ze stosowanymi w technice przemysłowej procesami koncentracji alkoholi alifatycznych, a w szczególności alkoholu etylowego.

30 Organiczna ciecz, użyta do wytworzenia zawiesiny kwa-

su borowego w pierwszym stopniu procesu według wynalazku, w którym następuje częściowe odwodnienie do kwasu poliborowego, może być wybrana z szerokiego zakresu związków.

Mogą to być wszystkie organiczne związki, których temperatura wrzenia pod normalnym ciśnieniem wynosi powyżej 110°C i które nie reagują ani z kwasem borowym, ani ze związkiem estryfikującym.

I tak na przykład można zastosować następujące związki: dwuetylobenzen, ksylen, etylobenzen, p-cymen, dwupentan, n-nonan, n-dekan, dekalinę, etylopropylobenzen, propylobenzen, butylobenzen (butylo-, izobutylo- i III rzęd.-butylobenzen), cykloheksanono-monochlorobenzen, dwuchlorobenzen, chlorotoluen, chlorek benzylu itp.

Ilość użytej organicznej cieczy w stosunku do ilości kwasu borowego nie jest istotna, nie mniej jednak korzystne jest użycie nadmiaru organicznej cieczy w stosunku do ilości niezbędnej dla otrzymania zawiesiny kwasu borowego.

Temperatura jak i czas trwania pierwszej fazy reakcji według wynalazku zależy od rodzaju zastosowanego kwasu borowego i organicznego związku jak również od pożądanego stopnia odwodnienia.

Kwas poliborowy, otrzymany w procesie według wynalazku przez częściowe odwodnienie kwasu ortoborowego ma wzór ogólny $(\text{HO})_3\text{BnB}_2\text{O}_3$, w którym $1 \leq n < 2$. Ilość grup OH obecnych w kwasie poliborowym wyliczona jest z ilości usuniętej w procesie odwadniania.

W sposobie według wynalazku ilość związku organicznego użytego do estryfikacji (alkohol lub fenol) zależy od tego czy estryfikacja ma być całkowita, czy częściowa, czy też ma prowadzić do postaci azeotropowej.

Ogólnie można stwierdzić, że ilość związku typu ROH zależy od rodzaju pożądanego estru, oraz od rodzaju azeotropu, dwu- lub trójskładnikowego. Ilość związku typu ROH powinna być użyta z nadmiarem dla nadania reakcji szybkości, która zapewni opłacalne wyniki.

Szczególnie korzystne wyniki reakcji osiąga się przez stopniowe dodawanie określonej ilości tego związku metodą kroplową, ponieważ pozwala to na uniknięcie zmian temperatury podczas estryfikacji.

W procesie według wynalazku temperatura i czas trwania estryfikacji zmienia się w zależności od rodzaju użytego alkoholu i kwasu poliborowego oraz w zależności od stopnia pożądanego estryfikacji.

W procesie według wynalazku jako czynnik azeotropujący można stosować szeroką grupę związków organicznych na przykład: benzen, ksylen, dwuizobutylen, 1-oktan, trimer i tetramer propylenu, toluen.

W celu zapewnienia całkowitego wydzielenia organicznego związku użytego jako czynnik estryfikujący, korzystne jest stosowanie nadmiaru czynnika azeotropującego.

Sposób według wynalazku odznacza się licznymi zaletami. Przede wszystkim stwarza on możliwość wyłącznego użycia jako źródła boru, zamiast bezwodnika borowego, tlenowych kwasów borowych, które są mniej kosztowne i łatwiejsze do manipulacji. Następnie, przy powyższym sposobie postępowania możliwe jest przygotowanie estrów poliborowych w jednym procesie reakcyjnym, w przeciwieństwie do znanych sposobów według których konieczne było przede wszystkim przygotowanie organicznych estrów kwasu borowego, a następnie dodanie do nich bezwodnika borowego. W spo-

sobie według wynalazku kwas borowy H_3BO_3 i kwasy powstałe z niego przez częściowe odwodnienie, jak np. kwas metaborowy HBO_2 albo czteroborowy $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ mogą być zastosowane jako jedyne źródło boru.

Niżej podane przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku.

Przykład I. 247,36 g (4 mole) kwasu ortoborowego H_3BO_3 i 88 g surowego dwuetylobenzenu (mieszanki trzech izomerów) o temperaturze wrzenia około 183°C umieszczono w 3-litrowej kolbie o 4 szybkach, zaopatrzonej w mieszało, termometr, kolumnę rektyfikacyjną, oraz zasilające naczynie kalibrowane.

Po uruchomieniu mieszadła i ogrzaniu zawartości w kolbie do temperatury powyżej 100°C destylowała mieszanina wody i dwuetylobenzenu. Mieszanina ta po oziębieniu rozdzieliła się na dwie fazy dolną — wodną i górną dwuetylobenzenową, którą zawrócono ponownie do reakcji.

Podczas reakcji temperatura mieszaniny reakcyjnej stopniowo wzrastała do 190°C. Po upływie godziny od rozpoczęcia ogrzewania przedestylowano 85 g wody.

W ten sposób otrzymano kwas poliborowy, w którym stosunek atomów boru do liczby grup OH wahał się w granicach 1—2.

Następnie zapoczątkowano reakcję estryfikacji otrzymanego w powyższy sposób kwasu poliborowego. W tym celu wprowadzono do naczynia reakcyjnego, w którym znajdowała się zawiesina kwasów poliborowych, mieszaninę 500 g benzenu i 300 g alkoholu etylowego, przy utrzymaniu temperatury mieszaniny reakcyjnej w granicach do 140°C. Wodę powstającą w czasie procesu estryfikacji oddestylowywano w postaci trójskładnikowego azeotropu składającego się z wody, benzenu i alkoholu etylowego.

Po upływie 3 godzin od momentu wprowadzenia alkoholu etylowego i benzenu reakcja estryfikacji została zakończona i całkowita ilość kwasu poliborowego została rozpuszczona w dwuetylobenzenu w postaci etylopoliboranu.

Nadmiar alkoholu etylowego usunięto w postaci dwuskładnikowego azeotropu, benzen-alkohol etylowy (temperatura wrzenia 68,24°C), po czym usunięto nadmiar benzenu. W naczyniu reakcyjnym pozostało 970 g roztworu poliboranu etylu w dwuetylobenzenu. Roztwór ten zawierał 4,43% wagowych boru i 17,07% wagowych grup etoksy (OC_2H_5), co odpowiada stosunkowi molowemu $\text{B}:\text{OC}_2\text{H}_5$ około 1,6.

Po oddestylowaniu pod ciśnieniem 20 mm Hg i w temperaturze 20°C dwuetylobenzenu otrzymano etylopoliboran w postaci lepkiej cieczy.

Przykład II. Reakcję przeprowadzono w naczyniu opisanym w przykładzie I stosując taką samą ilość kwasu ortoborowego i dwuetylobenzenu.

Mieszaninę reakcyjną w celu częściowego odwodnienia kwasu ortoborowego ogrzewano w temperaturze 100°C, przy czym temperatura wzrastała do 190°C w ciągu dwóch godzin i równocześnie usunięto 89 g wody.

Otrzymaną w ten sposób zawiesinę kwasu poliborowego w dwuetylobenzenu zestryfikowano mieszaniną alkoholu etylowego i benzenu w warunkach podanych w przykładzie I z tą różnicą że mieszaninę reakcyjną ogrzewano w ciągu 4 godzin.

Po usunięciu wody i nadmiaru alkoholu etylowego otrzymano 990 g roztworu etylopoliboranu, zawierają-

cego 4,33% wagowych boru i 13,5% wagowych grup etoksy (OC_2H_5), co odpowiada stosunkowi molowemu $\text{B}:\text{OC}_2\text{H}_5 = \text{około } 1,35$.

Po oddestylowaniu pod ciśnieniem 20 mm Hg i w temperaturze 20°C dwuetylobenzenu otrzymano etylopoliboran w postaci bardzo lepkiej cieczy.

Przykład III. Reakcję przeprowadzono w naczyniu opisanym w przykładzie I, stosując tę samą ilość kwasu ortoborowego i dwuetylobenzenu.

Zawiesinę kwasu poliborowego otrzymano przez ogrzewanie w temperaturze powyżej 100°C zawiesiny kwasu borowego w ciągu godziny, przy czym usunięto 88 g wody.

Utrzymując temperaturę zawiesiny kwasu poliborowego pomiędzy $160\text{--}185^\circ\text{C}$ dodano do niej stopniowo przez wkraplanie 290 g alkoholu n-butyłowego. Podczas reakcji estryfikacji usuwano powstającą wodę w postaci azeotropu woda-alkohol n-butyłowy, o temperaturze wrzenia $92,7^\circ\text{C}$.

Otrzymano 1,040 g roztworu butylopoliboranu zawierającego 4,22% wagowych boru i 16,34% wagowych grupy OC_4H_9 , co odpowiada stosunkowi molowemu $\text{B}:\text{OC}_4\text{H}_9 = \text{około } 1,7$.

Po oddestylowaniu pod ciśnieniem 20 mm Hg i w temperaturze 20°C dwuetylobenzenu otrzymano butylopoliboran w postaci bardzo lepkiej cieczy.

Przykład IV. Reakcję przeprowadzono w aparacie opisanym w przykładzie I przy użyciu tej samej ilości kwasu borowego. Zamiast dwuetylobenzenu użyto 660 g dekaliny, o temperaturze wrzenia $186\text{--}193^\circ\text{C}$.

Z otrzymanej zawiesiny usunięto przez destylację 90 g wody w czasie ogrzewania przez 2 godziny w temperaturze 190°C . Następnie kwas poliborowy zestryfikowano 216 g fenolu rozpuszczonego w 400 cm^3 toluenu.

Temperaturę wewnątrz naczynia reakcyjnego utrzymywano w granicach $130\text{--}150^\circ\text{C}$.

Z kolumny rektyfikacyjnej odbierano azeotrop: toluen-woda.

Po około 5 godzinach ogrzewania reakcję estryfikacji zakończono i otrzymano roztwór poliboranu fenylu zawierającego 4,46% wagowych boru i 22,2% wagowych grup OC_6H_5 (fenoksy), co odpowiada stosunkowi molowemu $\text{B}:\text{OC}_6\text{H}_5 = 1,73$.

Z tego roztworu przez oziębienie albo przez odparowanie pod ciśnieniem 20 mm Hg i w temperaturze 20°C dekaliny otrzymano poliboran fenylu w postaci ciała stałego o barwie białej.

Przykład V. 7 kg kwasu ortoborowego i 20 kg dwuetylobenzenu umieszczono w naczyniu o pojemności 50 l, zaopatrzonego w mieszadło centryfugowe, termometr, naczynie do doprowadzenia odczynników i połączone z kolumną rektyfikacyjną.

Po 4 godzinach ogrzewania w temperaturze 190°C usunięto 2,41 kg powstającej wody.

Otrzymany kwas poliborowy zestryfikowano w temperaturze $120^\circ\text{C}\text{--}190^\circ\text{C}$ przez dodanie 5 kg alkoholu etylowego i 5 kg benzenu.

Dalej postępując jak w przykładzie V otrzymano roztwór poliboranu etylu, zawierającego 4,1% wagowych boru i 12,2% wagowych grup OC_2H_5 , co odpowiada stosunkowi molowemu $\text{B}:\text{OC}_2\text{H}_5 = \text{około } 1,4$.

Po oddestylowaniu pod próżnią dwuetylobenzenu otrzymano poliboran etylu w postaci bardzo lepkiej cieczy.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania estrów kwasów poliborowych o wzorze $(\text{RO})_3\text{B.n}(\text{B}_2\text{O}_3)$, w którym R oznacza rodnik alkilowy zawierający 2 — 6 atomów węgla, albo rodnik fenyłowy, ewentualnie podstawiony, a n liczbę równą lub wyższą od jedności, lecz niższą niż 2, **znamienny tym**, że kwas borowy zawiesza się w obojętnej cieczy organicznej i otrzymaną zawiesinę ogrzewa w temperaturze $80\text{--}200^\circ\text{C}$ w celu częściowego odwodnienia kwasu do kwasów poliborowych, które następnie estryfikuje się nadmiarem związku organicznego, zawierającego grupę OH i stanowiącego alkohol alifatyczny, zawierający 2—6 atomów węgla w cząsteczce lub fenol w temperaturze $120\text{--}190^\circ\text{C}$ w obecności czynnika azeotropującego, po czym po usunięciu ze środowiska reakcyjnego na drodze destylacji azeotropowej wody, nadmiaru czynnika estryfikującego i korzystnie obecnego czynnika azeotropującego, z pozostałego roztworu estru kwasu poliborowego oddestylowuje się pod próżnią ciecz organiczną wprowadzoną do układu na wstępie procesu przy sporządzaniu zawiesiny kwasu borowego.