(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT

(12) **Ausschließungspatent**

(11) **DD 296 284 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) **C 08 F 8/14**
C 10 M 155:04
C 10 M 107:52

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 08 F/ 342 209 5	(22)	28.06.90	(44)	28.11.91

(71) Hydrierwerk Zeitz GmbH, O - 4900 Zeitz 2, DE
(72) Fröhlich, Hans-Otto, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Maenz, Karsten, Dipl.-Chem.; Oehler, Ralf, Dipl.-Chem.; Scholz, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Stadermann, Dietmar, Dr. Dipl.-Chem., DE
(73) Hydrierwerk Zeitz GmbH, O - 4900 Zeitz 2; Friedrich-Schiller-Universität Jena, Sektion Chemie, O - 6900 Jena, DE

(54) Verfahren zur Herstellung borhaltiger Polymere

(55) borhaltige Polymere; Borsäure; Borsäureester; Initiator; Polydiene; Funktionalität; endständige OH-Gruppen

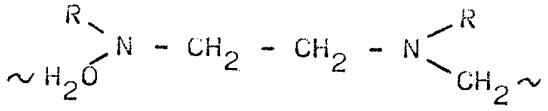
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung borhaltiger Polymere, die z. B. als Schmierstoffe oder Schmierstoffzusätze verwendet werden. Erfindungsgemäß werden hydroxylgruppenhaltige Polymere, die aus dem zur Initiierung der Polymerisation verwendeten Initiator stammende Stickstoffatome enthalten, mit Borsäure oder Borsäureestern umgesetzt.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung borhaltiger Polymere, **gekennzeichnet dadurch,** daß hydroxylgruppenhaltige Polymere, die aus dem zur Initiierung der Polymerisation verwendeten Initiator stammende Stickstoffatome enthalten, mit Borsäure oder Borsäureestern, deren Alkoholkomponente über 1 bis 6 C-Atome verfügt, umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß als Polymere Polydiene, vorzugsweise Polybutadiene, verwendet werden, die über endständige OH-Gruppen verfügen und deren Funktionalität F zwischen 1 und 2 liegt und die durch den zur Polymerisation des Butadiens verwendeten Initiator über Stickstoffatome der zentralen Struktureinheit



in der R einen Alkylrest oder einen Alkylrest darstellt, verfügen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Umsetzung der OH-terminierten Polydiene mit Borsäure in einem Lösungsmittel erfolgt, mit dessen Hilfe das entstehende Reaktionswasser azeotrop entfernt werden kann, und als Lösungsmittel aromatische und halogenierte Kohlenwasserstoffe Verwendung finden und die Umsetzung bei Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Umsetzung der OH-terminierten Polydiene mit Borsäureestern, deren Alkylgruppen geradkettig oder verzweigt sein können, ohne Lösungsmittel bei Temperaturen von 50 bis 200 °C erfolgt und der entstehende Alkohol bei erhöhter Temperatur, die von der Siedetemperatur des entstehenden Alkohols abhängt, unter Verwendung eines Inertgasstromes abdestilliert wird.

Anwendungsgebiet

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung borhaltiger Polymere, die z. B. als Schmierstoffe oder als Schmierstoffzusätze u. a. als Reibminderer, Korrosionsinhibitoren, Dispergent-Dispersant-Additive und Viskositätsindexverbesserer eingesetzt werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

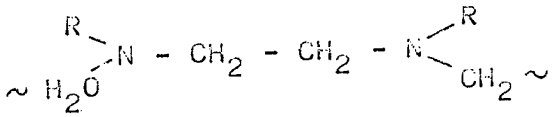
Bekannt sind Verfahren zur Herstellung von borhaltigen höhermolekularen Verbindungen, die nahezu ausschließlich als hydraulische Flüssigkeiten verwendet werden. Sie leisten sich vorwiegend von Glycoletheralkoholen ab und werden durch deren Veresterung mit Borsäure hergestellt.
So wird in der DE-OS 2.532.228 eine hydraulische Flüssigkeit beschrieben, die aus einem Boratester, einem Monoalkoxytrialkylenglycol sowie aus einem Monoalkylether des Diethylenglycols besteht. Der Borsäureester wird durch azeotrope Veresterung von Tetraethylenglycolmonomethylether in Toluen erzeugt. Auch in den DE-OS 2.141.441, 2.329.756 und 2.457.097 wird die Herstellung derartiger Borsäureester beschrieben.
In der DE-OS 2.202.732 ist eine hydraulische Flüssigkeit beschrieben, die aus dem Ester einer Dicarbonsäure und Glycoletheralkoholen sowie Borsäureestern von Glycolen besteht.
In all diesen Einsatzfällen spielt die Polarität der Borsäureester keine Rolle, da sie immer in Kombination mit ähnlich polaren Verbindungen eingesetzt werden und somit keine Löslichkeitsprobleme auftreten.
Die Herstellung öllöslicher borhaltiger Verbindungen erfordert jedoch die Verwendung von weniger polaren Substanzen zur Umsetzung mit Borsäure oder Borsäurederivaten. In der DE-OS 2.531.086 wird ein öllöslicher Boratester der Struktur $B(OR)_3$ als Komponente in Hydraulikflüssigkeiten eingesetzt, der einen Alkylrest mit 4 bis 20 C-Atomen besitzt, der geradkettig oder verzweigt sein kann.
Die Hydrolyseempfindlichkeit von Borsäureestern erfordert oft den Zusatz von bestimmten Substanzen, die die Ablagerung ölunlöslicher Hydrolyseprodukte der Borsäureester verhindern soll. So werden nach der DE-OS 2.531.086 und der US-PS 4.450.087 Amine mit mehr als 5 C-Atomen als Komponente in Hydraulikflüssigkeiten eingesetzt, die die o. g. Aufgabe erfüllen sollen. In den US-PS 4.492.642, 4.629.579 und 4.657.686 werden borhaltige Schmiermittel erzeugt, indem Borsäure und Amine mit Alkenoxiden umgesetzt werden. Nachteile der beschriebenen Verfahren sind zum einen die Polarität der am Bor befindlichen Gruppen, die die Löslichkeit besonders in hoch raffinierten Mineralölen verhindert sowie die Kurzkettigkeit der Alkylgruppen, die zwar zur Öllöslichkeit führt, aber keine andere als die reibmindernde Wirkung erwarten läßt.
Beim Zusatz von Aminen ist damit zu rechnen, daß durch unvollständigen Umsatz leichtflüchtige Bestandteile im Schmiermittel verbleiben und dadurch Flammpunkt und Zündtemperatur in nachteiliger Weise beeinflußt werden.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung borhaltiger Polymere zu finden, bei dem mit technisch einfachen Mitteln der Borgehalt für den speziellen Anwendungsfall variiert wird und kein Zusatz von Aminen erforderlich ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

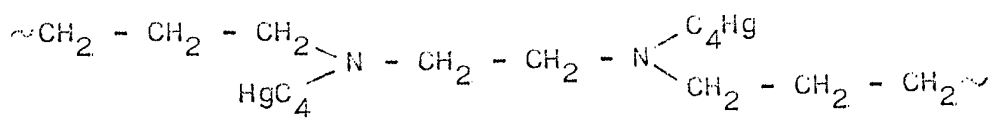
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von borhaltigen Polymeren zu entwickeln, die z.B. als Schmierstoffe oder Schmierstoffzusätze eingesetzt werden.
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren gelöst, bei dem hydroxylgruppenhaltige Polymere, die aus dem zur Initiierung der Polymerisation verwendeten Initiator stammende Stickstoffatome enthalten, mit Borsäure oder Borsäureestern, deren Alkoholkomponente über 1 bis 6 C-Atome verfügt, umgesetzt werden.
Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung werden als Polymere Polydiene, vorzugsweise Polybutadiene, verwendet, die über endständige OH-Gruppen verfügen und deren Funktionalität F zwischen 1 und 2 liegt und die durch den zur Polymerisation des Butadiens verwendeten Initiator, der im Produkt verbleibt, über Stickstoffatome der zentralen Struktureinheit



in der R einen Alkylrest oder einen Alkylrest darstellt, verfügen.
Die Umsetzung der OH-terminierten Polydiene mit Borsäure erfolgt in einem Lösungsmittel, mit dessen Hilfe das entstehende Reaktionswasser azeotrop entfernt werden kann und als Lösungsmittel aromatische und halogenierte Kohlenwasserstoffe Verwendung finden und die Umsetzung bei Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels erfolgt.
Weiterhin kann die Umsetzung der OH-terminierten Polydiene mit Borsäureestern, deren Alkylgruppen geradkettig oder verzweigt sein können, ohne Lösungsmittel bei Temperaturen von 50 bis 200°C erfolgen und der entstehende Alkohol bei erhöhter Temperatur, die von der Siedetemperatur des entstehenden Alkohols abhängt, unter Verwendung eines Inertgasstromes abdestilliert werden.
Der besondere Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß durch Verwendung dieser stickstoffhaltigen Polymere der Zusatz von Aminen und damit von leicht flüchtigen Komponenten, der sich nachteilig auf Flammpunkt und Zündtemperatur auswirken kann, nicht notwendig ist und damit ein weiterer Reaktionsschritt entfällt.
Die OH-terminierten Polydiene können vorzugsweise Polydiene sein, die nach DD-PS 154981, 154892 oder 236321 hergestellt werden. Die Umsetzung der OH-terminierten Polybutadiene zu borhaltigen Produkten kann mit Borsäure oder Borsäureestern des Typs $B(OR)_3$ erfolgen. Zur leichteren Entfernung der entstehenden Alkohole werden bevorzugt Borsäureester eingesetzt.
Die Umsetzung der OH-terminierten Polybutadiene mit Borsäure erfolgt in Lösungsmitteln, mit deren Hilfe das Reaktionswasser azeotrop entfernt werden kann. Als solche Lösungsmittel kommen Halogenkohlenwasserstoffe, bevorzugt $CHCl_3$, und aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt Toluen, in Frage. Nach der vollständigen Auflösung der Borsäure und der Abscheidung der berechneten Menge Wasser können die borhaltigen Polymerisate durch Entfernen des Lösungsmittels in einem Vakuumdünnschichtverdampfer isoliert werden.
Das erfindungsgemäße Verfahren kann in besonders vorteilhafter Weise ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Die daraus entstehenden borhaltigen Polymere können als Schmierstoffe bzw. oder Schmierstoffzusätze allein oder im Gemisch mit anderen Zusätzen eingesetzt werden.
Es wurde gefunden, daß die auf diese Weise hergestellten borhaltigen Polymere in Abhängigkeit von Molmasse und Funktionalität der Ausgangsprodukte und von deren Umsatz viskose bis pastöse Massen sein können.
Weiterhin kann der Borgehalt für den speziellen Einsatzfall über die Molmasse und Funktionalität der Polydiene und über das Verhältnis von OH-Gruppen zu Bor variiert werden.

Ausführungsbeispiele

1. In einem mit Rührer, Wasserabscheider und Rückflußkühler versehenen Glasgefäß werden 205g eines α,ω-OH-terminierten Polybutadiens mit einer Molmasse von 1750g/mol, einem Gehalt von etwa 70% 1,4-Struktureinheiten und einer OH-Funktionalität von 1,93g gelöst.
   Durch den zur Herstellung dieses Polybutadiens verwendeten Initiator enthält das Polymer als zentrale Struktureinheit die folgende Gruppe



   Die Lösung des Polymeren wird mit einer solchen Menge feingepulverter Borsäure versetzt, daß das Molverhältnis 1 beträgt. Anschließend wird solange unter Rückfluß gekocht, bis die Borsäure vollständig aufgelöst ist und kein Wasser mehr abgeschieden wird. Nach Filtration und Entfernung des Schleppmittels in einem Vakuumdünnschichtverdampfer entsteht ein viskoses, in Mineralöl lösliches Produkt mit einem Borgehalt von 0,4% und einem Stickstoffgehalt von 0,63%.
2. Es findet ein Polybutadien mit einer Molmasse von 1970g/mol, einem Gehalt von etwa 70% 1,4-Struktureinheiten und einer OH-Funktionalität von 1,40 Verwendung. Es wird wie im Beispiel 1 verfahren, wobei ein Produkt mit einem Borgehalt von 0,21% und einem Stickstoffgehalt von 0,80% entsteht.

3. Zu einem α,ω-OH-terminierten Polybutadien mit den im Beispiel 1 angegebenen Charakteristika gibt man Borsäuretri-n-butylester in einer solchen Menge, daß OH-Gruppen des Polybutadiens und OC_4H_9-Gruppen des Borsäureesters im Molverhältnis 1:1 stehen. Anschließend wird unter Rühren auf ca. 150 °C erhitzt und das durch die Umesterung entstehende n-Butanol mit Hilfe eines Inertgasstromes aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Nach der vollständigen Entfernung des n-Butanols in einem Vakuumdünnschichtverdampfer entsteht ein viskoses Produkt mit einem Borgehalt von 0,4 % und einem Stickstoffgehalt von 0,63 %, das in einem hochraffinierten Mineralöl löslich ist.