



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

254903
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 F 5/02

(22) Prihlášené 27 08 85
(21) {PV 6139-85}

(40) Zverejnené 11 06 87

(45) Vydané 15 11 88

(75)
Autor vynálezu

MAŤAŠ MICHAL ing. DrSc., FANČOVIČ KAROL ing. CSc.,
SZÜCS LADISLAV ing., KLUCHO PAVOL RNDr.,
HORVÁTH VLADIMÍR ing., BRATISLAVA

(54) Organické zlúčeniny obsahujúce bór a spôsoby ich prípravy

1

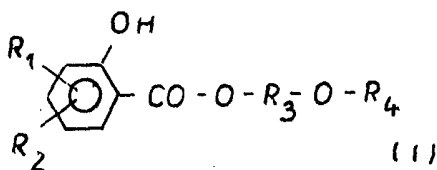
2

Rieši spôsoby prípravy nových organických boritých zlúčenín vzorca (I), kde R₁ je vodík alebo C₅₋₂₄ alkyl, R₂ je C₅₋₁₆ alkyl, R₃ je zvyšok polyolu s mólovou hmotnosťou 42—260 a R₄ je —B(OH)₂, =BOH alebo =B, použitelných v tribológii.

Vznikajú reakciou alkylsalicylových kyselín s alkénoxidom alebo polyolom a oxidom boritým, kyselinou boritou alebo esterami kyseliny boritej v rôznom poradí s výhodou tak, aby zreagovali voľné hydroxylové skupiny.

Reakcia sa katalyzuje aromatickými sulfoxyelínami a voda sa prenáša uhľovodíkom vriacim pri 78—240 °C. Reakcia môže prebiehať tiež ako reesterifikácia.

Tieto zlúčeniny sú viskózne kvapaliny použiteľné ako multifunkčné prísady do mazacích olejov s antioxidačnými, antifrikčnými a detergentnými vlastnosťami.



Vynález sa týka nového druhu organických zlúčenín obsahujúcich bór a spôsobov ich prípravy esterifikačnými reakciami. Popísané zlúčeniny sú použiteľné ako prísady do mazív.

Predmetom vynálezu francúzskeho patentu č. 2 531 449 sú zlúčeniny použiteľné ako prísady do mazacích olejov, skladajúce sa z esterov pripravených z mastnej kyseliny, glycerolu a kyseliny boritej v špecifických pomeroch.

Patent NSR č. 3 301 104 chráni zlúčeniny obsahujúce bór, pripravené reakciou kyseliny boritej, oxidu boritého, halogenidu boritého alebo esteru kyseliny boritej s kondenzačným produktom hydroaromatickej zlúčeniny, s výhodou alkylfenolu, s alifatickým aldehydom, s výhodou formaldehydom, používané ako antioxidanty.

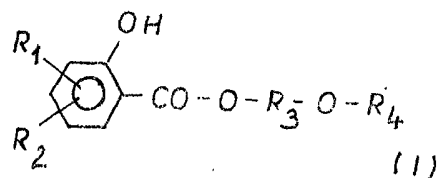
Borité sorbitanové estery ako monooleát a monolaurát sa podľa patentu USA číslo 4 376 712 používajú ako prísady do mazacích olejov na zníženie trenia. Borité monoglyceridy alebo diglyceridy sú podľa belgického patentu č. 893 728 účinné antifrikčné aditívy do mazacích olejov. Pre celosyntetické mazacie oleje sa podľa patentu USA č. 4 374 032 používajú borité deriváty oxazolínu. Podľa britského patentu č. 2 108 845 sa ako antifrikčné aditívy do mazacích olejov používajú boritany tiolalkán-1,2-diolov, alebo podľa európskeho patentu č. 81 954 tiež boritany epoxylalkánov, alebo podľa európskeho patentu č. 75 478 boritany vyšších 1,2-diolov. Borité estery derivátov kyseliny jantárovej sa podľa japonských patentov č. 80 157 688 a 81 497 99 používajú ako bezpopulové disperzanty do mazacích olejov. Hydroxyestery borité, a borité síru obsahujúce hydroxyestery sa podľa európskeho patentu č. 36 708 používajú na zníženie trenia v ložiskových olejoch. Súčasne chránia ložiská proti korózii. Aditívy do mazacích olejov s protikoróznymi, antifrikčnými a protioferovými vlastnosťami sa pripravujú podľa európskeho patentu č. 67 002 kondenzáciou kyseliny boritej, alebo oxidu boritého s α -olefinovými epoxidmi, s výhodou za katalýzy tributylamínu. Borité reakčné produkty založené na báze derivátov kyseliny jantárovej sa podľa európskeho patentu č. 90 629 používajú okrem iného ako disperzanty do mazacích olejov. Reakčné produkty alkanolamínov a kyseliny boritej majú podľa patentu USA č. 4 176 076 antikorozívne a baktericídno-fungicídne vlastnosti a používajú sa hlavne ako aditívy do hydraulických kvapalín. Esterifikáciou etylénglykolu alebo propylénglykolu s kyselinou boritou, alebo oxidom boritým sa podľa patentu ZSSR č. 649 739 získava mazadlo pre studené valcovanie kovov. Reakciou alkyl- alebo alkénsukcínanhydridu s polyalkénglykolom, ďalej so sekundárnym alkanolamínom a následne s kyselinou boritou alebo oxidom boritým sa podľa patentu USA čís.

4 071 548 pripravujú bezpopulové detergenty-disperzanty a antioxidanty.

Svetový trend v oblasti prísad do motorových olejov jednoznačne smeruje k používaniu multifunkčných prísad. Aditivácia motorových olejov radom monofunkčných prísad, z ktorých každá prísada zlepšuje len jednu úžitkovú vlastnosť aditivovaného motorového oleja je v súčasnosti ekonomicky nevýhodná. Za tým účelom sa syntetizujú nové, doposiaľ nepopísané typy látok integrujúce v sebe multifunkčnú účinnosť, ako je to popísané aj v predmete tohto vynálezu.

Veľkou výhodou multifunkčných prísad je, že majú priaznivejší pomer aktívnej časti molekuly k balastnej časti molekuly, čo do hmotnostných pomerov.

Predmetom vynálezu sú organické zlúčeniny obsahujúce bór všeobecného vzorca I



kde

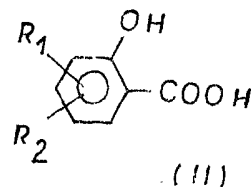
R₁ je vodík alebo alkyl obsahujúci 5 až 24 atómov uhlíka,

R₂ je alkyl obsahujúci 5 až 18 atómov uhlíka,

R₃ je zvyšok mono-, di-, tri- alebo polyetylénglykolu alebo mono-, di-, tri- alebo polypropylénglykolu, majúci hmotnosť v rozmedzí 42 až 260, glycerolu, pentaerytritolu alebo diolov, triolov alebo polyolov s maximálnym počtom atómov uhlíka rovným 6 a s maximálnym počtom alkoholických hydroxylových skupín rovným 6 a

R₄ je zvyšok kyseliny boritej ---B(OH)_2 , =BOH alebo =B .

Tieto zlúčeniny je možné pripraviť tým spôsobom, že sa kyselina alkylsalicylová, alebo zmes kyselín alkylsalicylových všeobecného vzorca II



kde

R₁ je vodík alebo alkyl obsahujúci 5 až 24 atómov uhlíka a

R₂ je alkyl obsahujúci 5 až 18 atómov uhlíka, esterifikuje alkánoxidom obsahujúcim 2 až 3 atómy uhlíka v molekule, polyolom obsahujúcim 2 až 6 atómov uhlíka v mole-

kule, majúcim 2 až 6 hydroxylových skupín v molekule, alebo zmesou týchto átok majúcich molekulovú hmotnosť v rozmedzí 42 až 260 v takom mólovom pomere, že po esterifikácii zostane v molekule minimálne jedna alkoholická hydroxylová skupina voľná. Vzniknutá zlúčenina sa nechá reagovať so zlúčeninou bóru všeobecného vzorca III

BX₃

(III)

kde

X je hydroxyl, alebo alkoxy s počtom atómov uhlíka v molekule 1 až 4, alebo oxidom boritým, alebo zmesou týchto látok v takom mólovom pomere, aby zreagovali s výhodou všetky alkoholické hydroxylové skupiny esteru zlúčeniny vzorca II.

Podľa iného postupu je možné esterifikáciu zlúčeniny vzorca II alkánoxidom alebo polyolom robiť súčasne s reakciou so zlúčeninou vzorca III.

Je možné postupovať tiež tak, že zlúčenina vzorca III najskôr reaguje s alkánoxidom alebo polyolom a vzniknutá zlúčenina sa esterifikuje zlúčeninou vzorca II.

Reakcie je možné katalyzovať aromatickými sulfokyselinami v prítomnosti uhľovodíkového vynášača vody vriaceho v rozmedzí 78 až 240 °C.

Tiež je možné postupovať tak, že esterom kyseliny boritej, ktorým sa reesterifikuje ester zlúčeniny vzorca II, alebo jej zmes s alkánoxidom, alebo polyolom, je mono-, di- alebo triester kyseliny boritej pripravený z alkoholu, alebo zmesi alkoholov s počtom atómov uhlíka v molekule rovným 1 až 4.

Alkylsalicylové kyseliny vzorca II môžu obsahovať jeden alebo dva alkylové reťazce v molekule a to lineárne, alebo rozvetvené. Dĺžky alkylových reťazcov sa volia v závislosti na štruktúre a molekulovej hmotnosti výsledného produktu. Platí pravidlo, že čím väčšia je molekulová hmotnosť alkánoxidu alebo polyolu, tým menšia môže byť mólová hmotnosť alkylsalicylovej kyseliny vzorca II.

Pre esterifikáciu alkylsalicylových kyselín vzorca II, alebo zlúčenín bóru vzorca III je možné použiť alkánoxid ako je etylénoxid, propylénoxid, alebo ich zmesi, polyol ako je etylénglykol, propylénglykol, glycerol, pentaerytritol, butándiol, pentándiol, 2,2-dimetylpropán, 1,1,1-trimetyloletán, 1,1,1-trimetylpropán, trimetylizobután, trimetylolpentán, alkoholické 5 a 6 uhlíkaté cukry a tiež dipentaerytritol.

Pre syntézu týchto zlúčenín možno použiť kyselinu boritú, oxid boritý, ester, alebo zmes esterov kyseliny boritej, alebo zmesi uvedených boritých látok všeobecného vzorca III. V prípade, že sa ako východisková surovina použije ester kyseliny boritej, môže sa jednať o mono-, di-, alebo triester ky-

seliny boritej, alebo ich zmesi, pričom ester alebo estery kyseliny boritej boli pripravené z alkoholov obsahujúcich 1 až 4 atómy uhlíka v molekule. Pri aplikácii triesteru kyseliny boritej ako východiskovej suroviny na prípravu produktu sa jedná o reesterifikáciu.

Mólový pomer zlúčeniny vzorca II k alkánoxidu, alebo polyolu závisí od valentnosti týchto zlúčenín, od ich chemickej štruktúry a od ich molekulovej hmotnosti. V prípade aplikácie diolu je výhodné voliť mólový pomer k zlúčenine vzorca II 1 : 1,2 a vyšší. Je však výhodnejšie esterifikovať zlúčeninu vzorca II etylénoxidom a/alebo propylénoxidom. Pri použití polyolov ako východiskovej suroviny je výhodné voliť opačný mólový pomer zlúčeniny vzorca II k polyolu a to od 1 : 1 až 1 : a-1, pričom a je počet hydroxylových skupín v polyole.

Mólový pomer esteru zlúčeniny vzorca II k boritej zlúčenine vzorca III sa môže meniť od ekvimolárneho pomeru, v prípade použitia diolov, až po pomer 1 : 5, napríklad v prípade použitia monoesteru dipentaerytritolu.

Uvedené mólové pomery sa používajú aj v tých prípadoch, keď reagujú všetky tri reakčné zložky spolu, alebo sa nechá najprv zlúčenina vzorca III zreagovať s alkánoxidom alebo polyolom.

Esterifikácia zlúčeniny vzorca II sa s výhodou katalyzuje aromatickými sulfokyselinami, napríklad benzénsulfónovou kyselinou, 4-metylbenzénsulfónovou kyselinou, xy-lénsulfónovou kyselinou v množstve do 5 % hmotnostných, počítané na hmotnosť násady. Katalyzátor na báze aromatických sulfokyselín sa po skončení reakcie zlúčeniny vzorca II s polyolom môže, ale nemusí, odstrániť pred reakciou so zlúčeninou vzorca III. Je výhodné odstrániť katalyzátor až po skončení reakcií.

Predmetné organické zlúčeniny obsahujúce bór všeobecného vzorca I sú viskózne kvapaliny. Niektoré z použitých východiskových polyolov majú pri relatívne vysokých teplotách sklon ku karamelizácii, najmä pentaerytritol a cukry. Reakčná voda vznikajúca esterifikáciou sa odstraňuje pomocou vynášača vody, ktorým môže byť aromatická alebo alifatická zlúčenina, alebo zmesi týchto zlúčenín. Môže sa použiť aj vhodná ropná frakcia. Teplota varu vynášača vody sa volí podľa chemickej štruktúry a reaktivity východiskových surovín a tiež podľa následnosti jednotlivých esterifikáčnych reakcií. Teplota varu a množstvo vynášača ovplyvňuje teplotu, pri ktorej prebiehajú esterifikácie a pohybuje sa v rozmedzí od 78 do 240 °C.

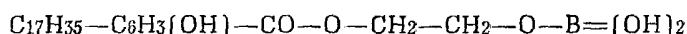
Organické zlúčeniny obsahujúce bór všeobecného vzorca I pripravené spôsobmi podľa tohto vynálezu sa aplikujú ako antioxi-dačné, antifrikčné a detergentné prísady do olejov. Môže byť vyrobená veľmi pestrá pa-

leta zlúčenín vzorca I podľa dostupných surovín a podľa požiadaviek.

Pre ilustráciu sa uvádzajú príklady, ktoré však neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

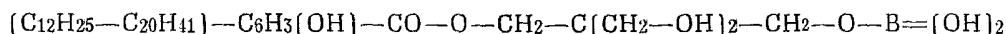
Kyselina heptadecylsalicylová v množstve 376 g (1 mól) a 44 g (1 mól) etylénoxidu s prídavkom 2 g NaOH ako katalyzátora reagujú v autokláve pod atmosférou dusíka za tlaku 0,8 MPa, pri teplote 70 °C a intenzívneho miešania. Po zreagovaní a ochladení reakčnej zmesi na 20 °C sa oddelí viskózný monoetylénglykolový ester kyseliny heptadecylsalicylovej.



sumárneho vzorca $C_{26}H_{45}O_6B$, molekulovej hmotnosti 450,44 o obsahu bóru 2,32 % hmotnostných (teória 2,40 % hmotnostného bóru).

Príklad 2

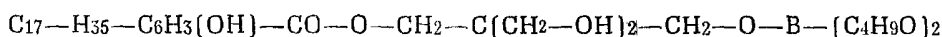
Na 1,05 mólu zmesi alkylsalicylových kyselín s priemernou molekulovou hmotnosťou 380, obsahujúcich 12 až 20 uhlíkových atómov v alkylových reťazcoch (priemerný počet atómov uhlíka v alkyle je 17) sa za intenzívneho miešania pôsobí jedným móлом pentaerytritolu pri teplote 160 °C po dobu 20 hodín. Esterifikácia sa katalyzuje



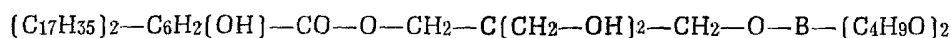
sumárneho vzorca $C_{29}H_{51}O_8B$, molekulovej hmotnosti 538,54 o obsahu 1,94 % hmotnostného bóru (teória 2,0 % hmotnostného bóru).

Príklad 3

Kyselina heptadecylsalicylová v množstve 376 g (1 mól) a kyselina diheptadecylsalicylová v množstve 61 g (0,1 mólu) reaguje za intenzívneho miešania so 150 g (1,1 mólu) pentaerytritolu pri teplote 180 °C po dobu 16 hodín. Esterifikácia sa katalyzuje 3 g kyseliny 4-metylbenzénsulfónovej. Vzniknu-



sumárneho vzorca $C_{37}H_{67}O_8B$, molekulovej hmotnosti 650,76 a di-(heptadecyl)-salicyl-



sumárneho vzorca $C_{54}H_{101}O_8B$, molekulovej hmotnosti 889,23 v približnom mólovom po-

Na 3 móly monoetylénglykolového esteru kyseliny heptadecylsalicylovej sa pôsobí tromi mólmí kyseliny boritej za intenzívneho miešania za atmosférického tlaku pri zvyšovaní teploty do 220 °C v prítomnosti toluénu ako vynášača vody a katalyzátora 4-metylbenzénsulfónovej kyseliny v množstve 10 g.

Po skončení esterifikácie sa esterifikačný katalyzátor zneutralizuje práškovitým uhličitanom sodným, vynášač vody sa oddestiluje a produkt sa odfiltruje. Získa sa viskózna tmavočervenohnedá kvapalina v množstve 1 375 g.

Produktom je heptadecylsalicyloylborátomonoetylénglykolát štruktúrneho vzorca

benzénsulfónovou kyselinou v množstve 4 gramy. Vzniknutá voda sa vynáša zmesou dimetylbenzénov.

Po skončení esterifikácie sa do reakčnej zmesi pridá 0,5 mólu oxidu boritého. Teplota reakčnej zmesi sa udržiava na hodnote 140 °C a po 8 hodinách je reakcia ukončená.

Esterifikačný katalyzátor sa zneutralizuje uhličitanom sodným, vynášač vody sa oddestiluje a produkt sa odfiltruje. Získa sa tmavá viskózna kvapalina v množstve 530 gramov.

Produktom je $(C_{12}$ až C_{20})-alkylsalicyloylborát pentaerytritol, štruktúrneho vzorca

tá voda sa vynáša zmesou dimetylbenzénov.

Po skončení esterifikácie sa do reakčnej zmesi pridá 253 g (1,1 mólu) tri-n-butylborátu. Teplota reakčnej zmesi sa udržiava na hodnote 150 °C po dobu 10 hodín.

Esterifikačný katalyzátor sa zneutralizuje uhličitanom sodným, vynášača vody a vzniknutý n-butanol sa oddestilujú a produkt sa prefiltruje. Získa sa tmavá viskózna kvapalina v množstve 721 g.

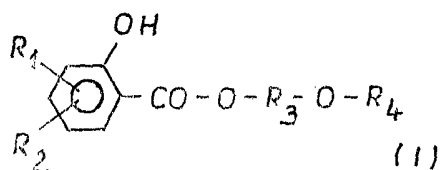
Produktom je zmes heptadecylsalicyloyl-di-(n-butyl)-borát pentaerytritolu štruktúrneho vzorca

oyl-di-(n-butyl)-borát pentaerytritolu štruktúrneho vzorca

mere 10 : 1. Zmes obsahuje 1,42 % hmotnostného bóru.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Organické zlúčeniny obsahujúce bór všeobecného vzorca (I)



kde

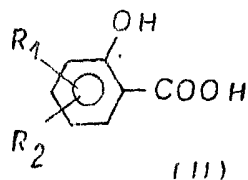
R₁ je vodík alebo alkyl obsahujúci 5 až 24 atómov uhlíka,

R₂ je alkyl obsahujúci 5 až 18 atómov uhlíka,

R₃ je zvyšok mono-, di-, tri- alebo polyetylén glykolu alebo mono-, di-, tri- alebo polypropylén glykolu, majúcich molekulovú hmotnosť v rozmedzí 42 až 260, glycerolu, pentaerytritolu alebo diolov, triolov alebo polyolov s maximálnym počtom atómov uhlíka rovným 6 a s maximálnym počtom alkoholických hydroxylových skupín rovným 6 a

R₄ je zvyšok kyseliny boritej —B(OH)₂, =BOH alebo =B.

2. Spôsob prípravy zlúčenín všeobecného vzorca I podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa kyselina alkylsalicylová, alebo zmes kyselín alkylsalicylových všeobecného vzorca II



kde

R₁ je vodík alebo alkyl obsahujúci 5 až 24 atómov uhlíka a

R₂ je alkyl obsahujúci 5 až 18 atómov uhlíka, esterifikuje alkánoxidom obsahujúcim 2 až 3 atómy uhlíka v molekule, polyolom obsahujúcim 2 až 6 atómov uhlíka v molekule, majúcim 2 až 6 hydroxylových skupín v molekule, alebo zmesou týchto látok majúcich molekulovú hmotnosť v rozmedzí 42 až 260 v takom mólovom pomere, že po esterifikácii zostane v molekule minimálne jedna alkoholická hydroxylová skupina voľná. Vzniknutá zlúčenina sa nechá reagovať so zlúčeninou bóru všeobecného vzorca III

BX₃

(III)

kde

X je hydroxyl, alebo alkoxy s počtom atómov uhlíka v molekule 1 až 4, alebo oxidom boritým, alebo zmesou týchto látok v takom mólovom pomere, aby zreagovali s výhodou všetky alkoholické hydroxylové skupiny esteru zlúčeniny vzorca II.

3. Spôsob podľa bodu 2 vyznačujúci sa tým, že sa esterifikácia zlúčeniny vzorca II alkánoxidom, alebo polyolom robí súčasne s reakciou so zlúčeninou vzorca III.

4. Spôsob podľa bodu 2 vyznačujúci sa tým, že sa zlúčenina vzorca III nechá najprv reagovať s alkánoxidom, alebo polyolom a vzniknutá zlúčenina sa esterifikuje zlúčeninou vzorca II.

5. Spôsob podľa bodov 2 až 4 vyznačujúci sa tým, že sa reakcie katalyzujú aromatickými sulfokyselinami v prítomnosti uhľovodíkového vynášača vody vriaceho v rozmedzí 78 až 240 °C.

6. Spôsob podľa bodov 2 až 5 vyznačujúci sa tým, že esterom kyseliny boritej, ktorým sa reesterifikuje ester zlúčeniny vzorca II alebo jej zmes s alkánoxidom, alebo polyolom, je mono-, di-, alebo triester kyseliny boritej pripravený z alkoholu, alebo zo smesi alkoholov s počtom atómov uhlíka v molekule rovným 1 až 4.