



УКРАЇНА

(19) UA (11) 43339 (13) C2

(51) 7 C10M145/16, C10M133/56,
C08F8/46МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**(54) МИЙНО-ДИСПЕРГУЮЧА ПРИСАДКА ДО МАСТИЛ ДЛЯ ДВИГУНІВ ВНУТРІШНЬОГО ЗГОРЯННЯ ТА СПОСІБ ЇЇ ОДЕРЖАННЯ**

(21) 95125473

(22) 25 12 1995

(24) 17 12 2001

(31) P9502797

(32) 25 09 1995

(33) HU

(46) 17 12 2001, Бюл. № 11, 2001 р.

(72) Ауер Янош, HU, Барта Ласло, HU, Деак Дьюла, HU, Ханчок Ёньо, HU, Ленті Маргит, HU, Баладінц Ёньо, HU, Бобешт Ева, HU, Денеш Ференц, HU, Кіш Янош, HU

(73) МОЛЬ МАДЬЯР ОЛАЙ-ЕШ ГАЗПАРІ РЕСВЕ-НЬТАРШАШАГ, HU, ВЕСПРЕМІ ЕДЬСТЕМ, HU

(56) 1 EP 208560 A2, 14 01 1987

2 SU 685814 A, 30 05, 1975

3 EP 365287 A2, 25 04 1990

4 EP 2719337 A1, 22 06 1988

5 US 4235731 A, 25 11 1980

6 US 4234435, 18 11 1980

(57) 1 Моюще-диспергирующая присадка к смазочным маслам для двигателей внутреннего сгорания на основе имидного и/или сложноэфирного, и/или сложноэфироамидного производного продукта взаимодействия полиизобутилена и малеиновой кислоты, и/или ее ангидрида, отличающаяся тем, что полиизобутилен имеет среднечисленную мол. м. 800-30000, предпочтительно 800-15000, который вводят в привитую сополимеризацию или во взаимодействие с сополимером, включающим звенья янтарного ангидрида и полученным из реакционноспособного низкомолекулярного сополимера мол. м. менее 500, включающего двойную связь, или из смеси таких сополимеров и из малеиновой кислоты и/или ее ангидрида с использованием молярного соотношения малеиновый ангидрид сополимер полиизобутилен 1,2-5, 5 0,1-3,5 1, и продукт взаимодействия содержит в среднем по 1,6-6,0 звеньев производного янтарного ангидрида на полиизобутиленовую цепь, причем концентрация молекул, включающих более одного звена производного янтарного ангидрида, превышает 25 вес %, расширение молекулярно-массового распределения составляет менее 70% относительно исходного полиизобутилена, причем величина соотношения между соединениями, содержащими группы янтарного ангидрида, и соединениями, включающими по меньшей мере би-

функциональные amino- и/или гидроксильные группы, составляет 0,7-5,5

2 Присадка по п. 1, отличающаяся тем, что компонент сополимера, привитого на полиизобутиленовую цепь, представляет собой производное янтарного ангидрида

3 Присадка по п. 1, отличающаяся тем, что компонент сополимера, привитого на полиизобутиленовую цепь, включает в среднем по 1,8-4,0 звеньев производного янтарного ангидрида

4 Присадка по п. 1, отличающаяся тем, что сополимер, привитой на полиизобутиленовую цепь, содержит одинаковые или различные звенья производных янтарного ангидрида, предпочтительно имидные, амидные, сложноэфирные, сложноэфир-амидные звенья и/или их смеси

5 Присадка по п. 1, отличающаяся тем, что в сополимере, привитом на полиизобутиленовую цепь, концентрация молекул, содержащих более чем по одному производному янтарного ангидрида, превышает 25%

6 Присадка по п. 1, отличающаяся тем, что среднее число молекул компонентов различной средней молекулярной массы, связанных благодаря реакции карбоксильных групп, составляет 2-100

7 Способ получения моюще-диспергирующей присадки к смазочным маслам для двигателей внутреннего сгорания, отличающийся тем, что на полиизобутилен средней мол. м. 800-30000 прививают малеиновый ангидрид и сомономер с двойной связью или их сополимеры реакцией присоединения с использованием молярного соотношения малеиновый ангидрид сомономер полиизобутилен 1,2-5, 5 0,1-3,5 1 в присутствии растворителя, где концентрация растворителя, обеспечивающего образование гомогенной фазы, составляет 10-75 вес %, предпочтительно 30-60 вес % в пересчете на реакционную смесь, проводимой в присутствии инициатора радикальной полимеризации в количестве 5-25 вес % и компонента, регулирующего соотношение вводимых мономеров, в количестве 0,01-5 вес % в пересчете на малеиновый ангидрид, под давлением 1-15x10² кПа и предпочтительно в азотной и/или углеводородной атмосфере при 80-180°C в течение 1-16 ч с одновременным поддержанием концентрации малеинового ангидрида и сомономера на уровне ниже 5 вес %, при этом полученный промежуточный продукт отделяют от

растворителя, если необходимо, разбавляют рафинированным базовым маслом и при необходимости осветляют и фильтруют в присутствии вспомогательного фильтровального вещества, и подвергают взаимодействию с соединениями, включающими одну или несколько по меньшей мере бифункциональных амино- и/или гидроксильных групп, причем величина соотношения между соединениями, несущими остатки янтарного ангидрида, и соединениями с амино- и/или гидроксильными группами составляет 0,7-5,5, которое проводят в присутствии катализатора в количестве 0,1-2 вес % в пересчете на реакционную смесь под давлением $0,015-6 \times 10^2$ кПа при темпе-

ратуре 120-235°C в течение 2-15 ч и, если необходимо, продукт модифицируют обычным путем, разбавляют и фильтруют

8 Способ по п 7, **отличающийся** тем, что взаимодействие между полиизобутиленом, малеиновым ангидридом и сомономером проводят в растворителе или смеси растворителей, включающей углеводородные компоненты с температурой кипения менее 250°C в количестве по меньшей мере 3 вес %

9 Способ по п 7, **отличающийся** тем, что присадку модифицируют соединениями, включающими бор, серу, медь и/или молибден, и/или полиалкенилянтарный ангидрид, или эфиромид

Присадка представляет собой имидное и/или сложноэфирное и/или сложноэфироамидное производное продукта взаимодействия полиизобутилена и малеиновой кислоты и/или ее ангидрида. Полиизобутилен среднечисленной мол м 800-30000 вводят в привитую сополимеризацию или во взаимодействие с сополимером, включающим звенья янтарного ангидрида (ЯА), полученным из реакционноспособного низкомолекулярного сомономера мол м менее 500, включающего двойную связь, или из смеси таких сомономеров и из малеиновой кислоты и/или ее ангидрида, с использованием малярного соотношения МАГ сомономер полиизобутилен 1,25,5 3,5 1. Продукт взаимодействия содержит в среднем по 1,6-8,0 звеньев ЯА-производного на полиизобутиленовую цепь, причем концентрация молекул, включающих более одного звена ЯА-производного, превышает 2 вес %. Распределение молекулярно-массового распределения составляет менее 70% относительно исходного полиизобутилена. ЯА-группы сополимера, связанные с полиизобутиленом, вводят во взаимодействие с соединением, включающим по меньшей мере бифункциональные амино- и/или гидроксильные группы, при величине соотношения 0,7-5,5. Описан также способ получения этой присадки. Присадка обладает улучшенными моюще-диспергирующими свойствами, проявляет свойства вязкостной присадки, повышает индекс вязкости и имеет улучшенную совместимость с уплотнительными материалами.

Настоящее изобретение относится к беззольной моюще-диспергирующей (МД) присадке на основе привитого полиолефина-полиянтарного ангидрида, которая повышает как вязкость, так и индекс вязкости и которая может быть преимущественно использована для улучшения свойств смазочных масел, и к способу ее получения.

Беззольные присадки имидного и сложноэфирного типа, синтезированные из производных алкенилянтарной кислоты, используют на протяжении более тридцати лет для улучшения моюще-диспергирующих свойств моторных масел. Благодаря своему полярному и основному характеру эти присадки уменьшают образование и осаждение на поверхностях нерастворимых кислот-

ных загрязнений, образующихся во время работы двигателя. Таким образом, благодаря этому заметно увеличиваются срок службы двигателя и эксплуатационный ресурс масел.

Помимо своего МД-эффекта различные, так называемые модифицированные производные, включающие атомы серы, бора, галогенов, молибдена, меди и т.п., проявляют хорошие антикоррозионные и противоизносные свойства, в то время как продукты, включающие полимерные боковые цепи большой молекулярной массы ($\bar{M}_n > 2000$), придают улучшенные вязкостные свойства и повышающие индекс вязкости.

Производные алкенилянтарной кислоты обычно добавляют в смазочные масла совместно с другими металлсодержащими МД-присадками, с присадками, улучшающими индекс вязкости, антиоксидантами, антикоррозионными и противоизносными компонентами, модификаторами трения и пеногасителями, обеспечивая их положительное взаимодействие.

В последнее десятилетие производители присадок к маслам проводили исследования по повышению МД-эффективности и достижению положительных побочных эффектов. В соответствии с результатами испытаний в двигателях это может быть достигнуто либо увеличением молекулярной массы промежуточных продуктов и конечного продукта, либо получением полисукцинимидов, сложных полиэфиров, полиэфироамидов и т.п., связанных своими полярными группами (см., например, патент США 4234435).

Синтез таких присадок основан на том факте, что на первой стадии синтеза сукцинимидов, когда при взаимодействии полиолефинов с малеиновым ангидридом (МАГ), в особых условиях, с полиолефиновой молекулой сочетаются более одной молекулы МАГ или альтернативно этому образуются так называемые олефин-МАГ-сополимеры. Когда проводят взаимодействие полученным таким образом промежуточными продуктами, содержащими более чем по две карбоксильные группы, с аминами, полиаминами, спиртами, многоатомными спиртами, алканолaminaми или их смесями различного состава, получают более высокомолекулярные конечные продукты полиимидного, полиамидного, полиэфирного или полиэфироа-

мидного типа (см., например, патент США 42344350)

Несмотря на свое сильное МД-действие такие беззолные присадки обладают низким щелочным числом из-за блокирования их основных амино- и иминогрупп, а в сравнении с традиционными сукцинимидами они вызывают меньшее повреждение фторсодержащих эластомерных уплотнений в двигателях

Благодаря более сильному МД-действию и заметному эффекту повышения вязкости и индекса вязкости таких беззолных присадок последние повышают уровень эксплуатационных характеристик моторных масел и подтверждают также свою пригодность в отношении замены части традиционных присадок, применяемых для улучшения реологических свойств (характеристик текучести), снижая тем самым стоимость производства моторных масел. В различных литературных источниках рекомендуются различные способы синтеза промежуточных продуктов типа алкенилэтарного ангидрида

В соответствии с патентом США 4234435 и европейским патентом 0208560 величину молярного соотношения между янтарным ангидридом (ЯА) полиизобутиленом (ПИБ, $\bar{M}_n = 1300-5000$) можно увеличивать до более 1,05 путем одно- или многостадийного добавления хлорного катализатора и повышения температуры до 160-220°С. Существенный недостаток такой методики заключается в том, что в полиолефиновой молекуле во время реакции присоединения накапливается опасный хлор, а в присадке он остается в количестве 0,001-0,5 вес. %

Описаны также способы, при осуществлении которых полиизобутилен-МАГ-присоединение проводят при высокой температуре (свыше 190°С) без применения катализатора. Молярное соотношение сочетаемых ЯА/ПИБ превышает то, которое достигается с использованием высокорреакционно-способного (с содержанием альфа-олефиновых звеньев более 70%) полиизобутиленового исходного материала и большого избытка МАГ. Недостатками этого способа являются необходимость использования более дорогостоящего исходного материала, высокая реакционная температура и большая продолжительность взаимодействия (см., например, европейский патент 0271937)

В Международной заявке WO 90/03359 описана низкотемпературная методика, при которой сополимер полиизобутилен-малеиновый ангидрид готовили с использованием инициатора радикальной полимеризации и ароматического или хлорированного углеводородного растворителя. В таком ПИБ-МАГ-сополимере перемежающейся структуры среднее число ПИБ-МАГ-звеньев варьируется в пределах 1,1-20. Когда для реакции ацилирования используют промежуточные продукты этого типа, молекулярная масса конечных продуктов может находиться в широком диапазоне ($\bar{M}_n = 10000-150000$)

В соответствии с европейскими патентами 0400866 и 0002286 maleиновый ангидрид и другой ненасыщенный сомономер или сомомеры прививают на традиционные улучшающие индекс вяз-

кости этилен-пропиленовые сополимеры среднечисленной молекулярной массы выше 10000, предпочтительно 100000-200000, определенной по средневязкостной молекулярной массе, с использованием хлорированных углеводородов или других растворителей в присутствии инициатора радикальной полимеризации. Далее проводили взаимодействие полученного таким образом сополимера с аминами, полиаминами и т.п., получая таким путем улучшающую индекс вязкости присадку с диспергирующими свойствами. Согласно вышеупомянутым патентам для этой цели использование полимеров среднечисленной молекулярной массы ниже 30000, а также средневязкостной молекулярной массы ниже 100000 считается нецелесообразным. Как указано в этих патентах, работа с углеводородными полимерами среднечисленной молекулярной массы ниже 30000 была затруднена из-за их неблагоприятных низкотемпературных реологических свойств

Описанные до настоящего времени в литературе способы предпочтительного синтеза высокомолекулярных полифункциональных сукцинимидов характеризуются как технологическими, так и конструктивными ограничениями

В соответствии с запатентованными предпочтительными вариантами синтеза сукцинимидов на основе полиизобутилена типичным и целесообразным можно считать использование полиизобутиленов средней молекулярной массы $\bar{M}_n = 1300-2500$. Хорошо известно, что увеличение средней молекулярной массы исходных полиизобутиленов сверх предельного значения $\bar{M}_n = 2500$ в традиционных методах ведет к значительным затруднениям технологического порядка из-за высокой вязкости сырья. В дополнение к этому, как показывает опыт, от применения этих исходных материалов можно ожидать значительного нежелательного возрастания вязкости на холоду и уменьшения концентрации полярных азотсодержащих групп на единицу массы присадки и одновременного ослабления МД-действия

Сукцинимидные производные, образующиеся при прививке на этилен-пропиленовые сополимеры, получают и применяют, помимо их основных функций увеличения вязкости и индекса вязкости, для достижения дополнительного МД-эффекта (европейские патенты 400866 и 002286). Для присадок такого типа оптимальный эффект повышения вязкости и индекса вязкости достигается в интервале молекулярных масс $\bar{M}_n = 15000-200000$. Об успешном применении олефиновых сополимеров среднечисленной молекулярной массы менее 15000 в литературе не сообщалось, по-видимому, вследствие утраты ими эффекта улучшения реологических свойств

Наиболее близким аналогом является патент EP 208560, в котором описана присадка, представляющая собой имидное и/или сложноэфирное производное продукта взаимодействия полимера олефина C_2-C_{10} , например, полиизобутилена молекулярной массы 1300-5000, с maleиновым ангидридом в количестве 1,05-1,25 моль на молекулу полиолефина

Задача настоящего изобретения состоит в создании присадки нового молекулярного строе-

ния, обладающей высокими моюще-диспергирующими свойствами, проявляющей эффект более высокой вязкости и улучшенного индекса вязкости при одновременной улучшенной совместимостью с уплотнительными материалами

Поставленная задача решается тем, что в моюще-диспергирующей присадке к смазочным маслам для двигателей внутреннего сгорания на основе имидного, и/или сложноэфирного, и/или сложноэфироамидного производного продукта взаимодействия полиизобутилена и малеиновой кислоты и/или ее ангидрида, согласно изобретению используют полиизобутилен среднечисленной молекулярной массы 800-30000, предпочтительно 800-15000, который вводят в привитую сополимеризацию или во взаимодействие с сополимером, включающим звенья янтарного ангидрида и полученным из реакционноспособного низкомолекулярного сомономер молекулярной массы менее 500, включающего двойную связь, или из смеси таких сомономеров и из малеиновой кислоты и/или ее ангидрида, с использованием молярного соотношения малеиновый ангидрид сомономер полиизобутилен 1,2-5,5 0,1-3,5 1, и продукт взаимодействия содержит в среднем по 1,6-6,0 звеньев производного янтарного ангидрида на полиизобутиленовую цепь, причем концентрация молекул, включающих более одного звена производного янтарного ангидрида, превышает 25 вес %, расширение молекулярно-массового распределения составляет менее 70 процентов относительно исходного полиизобутилена, причем величина соотношения между соединениями, содержащими группы янтарного ангидрида, и соединениями, включающими по меньшей мере бифункциональные amino- и/или гидроксильные группы, составляет 0,7-5,5

Предпочтительно, что компонент сополимера, привитого на полиизобутиленовую цепь, представляет собой производное янтарного ангидрида

Предпочтительным является то, что компонент сополимера, привитого на полиизобутиленовую цепь, включает в среднем по 1,8-4,0 звеньев производного янтарного ангидрида

Сополимер, привитый на полиизобутиленовую цепь может включать одинаковые или различные звенья производных янтарного ангидрида, предпочтительно имидные, амидные, сложноэфирные, сложноэфироамидные звенья и/или их смеси

В сополимере, привитом на полиизобутиленовую цепь, концентрация молекул, включающих более чем по одному производному янтарного ангидрида, может превышать 25%

Среднее число молекул компонентов различной средней молекулярной массы, связанных благодаря реакции карбоксильных групп, может составлять 2-100

Поставленная задача решается также способом получения моюще-диспергирующей присадки к смазочным маслам для двигателей внутреннего сгорания, в котором на полиизобутилен средней молекулярной массы 800-30000 прививают малеиновый ангидрид и сомономер с двойной связью или их сополимеры реакцией присоединения с использованием молярного соотно-

шения малеиновый ангидрид сомономер полиизобутилен 1,2-5,5 0,1-3,5 1 в присутствии растворителя, где концентрация растворителя, обеспечивающего образование гомогенной фазы, составляет 10-75 вес %, предпочтительно 30-60 вес % в пересчете на реакционную смесь, проводимой в присутствии инициатора радикальной полимеризации в количестве 5-25 вес % и компонента, регулирующего соотношение вводимых мономеров, в количестве 0,01-5 вес % в пересчете на малеиновый ангидрид, под давлением 1-15 10^2 кПа и предпочтительно в азотной и/или углеводородной атмосфере при 80-180°C в течение 1-16 ч с одновременным поддержанием концентрации малеинового ангидрида и сомономера на уровне ниже 5 вес %, при этом полученный промежуточный продукт отделяют от растворителя, если необходимо разбавляют рафинированным базовым маслом и при необходимости осветляют и фильтруют в присутствии вспомогательного фильтровального вещества, и подвергают взаимодействию с соединениями, включающими одну или несколько по меньшей мере бифункциональных amino- и/или гидроксильных групп, причем величина соотношения между соединениями, несущими остатки янтарного ангидрида, и соединениями с amino- и/или гидроксильными группами составляет 0,7-5,5, которое проводят в присутствии катализатора в количестве 0,1-2 вес % в пересчете на реакционную смесь под давлением 0,015-6-102 кПа при температуре 120-235°C в течение 2-15 ч и, если необходимо, продукт модифицируют обычным путем, разбавляют и фильтруют

Предпочтительно взаимодействие между полиизобутиленом, малеиновым ангидридом и сомономером проводить в растворителе или смеси растворителей, включающей углеводородные компоненты с температурой кипения менее 250°C в количестве по меньшей мере 3 вес %

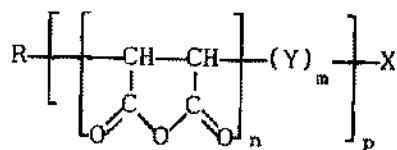
Присадку можно модифицировать соединениями, включающими бор, серу, медь и/или молибден, и/или полиалкенилянтарный ангидрид или эфиромид

В настоящее время полиизобутилены среднечисленной молекулярной массы в пределах 1300-8000, прежде всего средней молекулярной массы более 5000, находят довольно ограниченное применение в качестве присадок, улучшающих вязкость и индекс вязкости. Несмотря на их хорошие стойкость к термическому окислению и сдвиговую стабильность, их широкому применению препятствует то, что они повышают вязкость масел при низкой температуре в большей степени, чем улучшающие индекс вязкости полимеры другого типа. По этой причине при получении современных универсальных моторных масел их нельзя применять индивидуально. Способ, предлагаемый по настоящему изобретению, позволяет резко уменьшить, а в предпочтительных случаях устранить эти недостатки индексных присадок на ПИБ-основе. Прививка боковой цепи на главную ПИБ-молекулярную цепь приводит к образованию комбинированной полимерной структуры, обладающей хорошей термической и химической стабильностью, а также эффектом повышения вязкости, характерным для полиизобутиленов, и в то же самое время заметно более слабым эффек-

том повышения вязкости на холоду благодаря снижению растворимости полимера

В качестве сомономеров используют реакционноспособные полярные и неполярные мономеры низкой молекулярной массы, такие, как этилен, пропилен, бутен-1, 1,3-бутадиен, изобутилен, C_5-C_{20} - альфа-олефины, стирол, акриловая кислота, метакриловая кислота, акрилаты и метакрилаты, полученные из C_1-C_{20} спиртов, акрилонитрил и их смеси

Сополимеры полиизобутилена и производных янтарной кислоты, полученные из полиизобутилена, малеиновой кислоты и/или ее ангидрида и из сомономеров или смеси сомономеров, соответствуют общей формуле 1



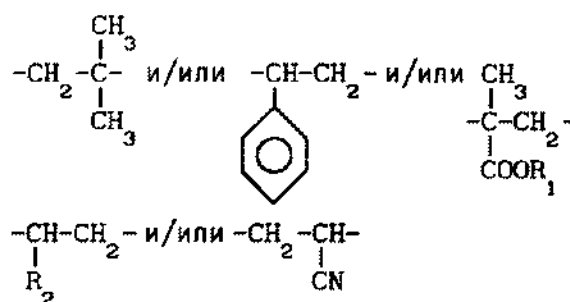
где R обозначает полиизобутилен ($\bar{M} = 800-30000$, предпочтительно 800-15000),

n обозначает целое число 1-4, предпочтительно 1,

m обозначает целое число 0-5, предпочтительно 1,

p обозначает целое число 1-15, предпочтительно 2-6,

Y обозначает группу



и/или группу, содержащую менее 30 углеродных атомов, образованную другим олефином или диолефином либо их смесью,

X обозначает водород или насыщенную либо ненасыщенную группу, образованную Y-группой, и

R_1 и R_2 обозначают водород или C_1-C_{20} алкильную группу

Наиболее предпочтительны те производные, у которых число остатков янтарного ангидрида (ЯА), связанных с одной молекулой полиолефина, в среднем составляет 1,6-6, предпочтительно в среднем составляет 1,8-4, а количество молекул, включающих более одной ЯА-группы, составляет по меньшей мере 25 вес %, содержание свободной малеиновой кислоты составляет менее 0,3 вес %, а увеличение среднечисленной молекулярной массы компонентов, определенное с помощью ГПХ, менее чем в 2,5 раза превышает молекулярную массу исходного полиолефина. Промежуточный продукт, составляющий вышеуказанную длинную цепь неполярного полиолефи-

на и более короткую цепь высокополярного статистического или чередующегося сополимера, прежде всего пригоден для получения имидных и/или сложноэфирных и/или амидных и/или сложноэфироамидных производных с сильным диспергирующим действием, причем производные, содержащиеся в одной полиолефиновой цепи, могут быть одинаковыми или различными

Наличие полифункциональных, обычно полярных групп, на концах цепей гарантирует также, что при использовании соответствующих по меньшей мере бифункциональных основных реагентов во время реакции ацилирования в благоприятных условиях помимо обычных сшитых полимеров образуются продукты присоединения цепеподобных полимеров

Присадка, полученная в соответствии с настоящим изобретением, может включать компоненты различной средней молекулярной массы, у которых среднее число молекул, связанных карбоксильными группами, составляет 2-100

Присадку, полученную в соответствии с настоящим изобретением, целесообразно применять в масляном растворе. В этом масляном растворе содержание масла составляет по меньшей мере 10 вес %, предпочтительно 30-80 вес %. Для этой цели можно применять очищенное масло, смазочное масло или базовое масло любого типа

При осуществлении методики практического получения на исходные полиолефины привлекают малеиновый ангидрид и сомономер или сомомеры, содержащие двойную связь, или их сополимеры. Во время этой реакции двойные связи малеинового ангидрида и сомономера или сомономеров активируют инициатором радикальной полимеризации. Благодаря ступенчатому сочетанию с полиолефинами и/или благодаря сочетанию статистических или чередующихся сополимеров, полученных из малеинового ангидрида и сомономера, образуется полимерная цепь, включающая несколько ЯА-групп (общей формулы 1)

Первую стадию синтеза присадки, т.е. взаимодействие полиизобутилена с малеиновой кислотой и/или ее ангидридом и сомономером или сомономерами, осуществляют в гомогенном растворе при энергетически благоприятной низкой температуре и при соответствующем выборе весового соотношения, соответствующего молярному соотношению между реагентами различной реакционной способности, в условиях, которые неблагоприятны для множественного сочетания полиолефина, иногда в присутствии соединений, регулирующих строение боковой цепи, включающей полярные группы

Взаимодействие полиизобутилена с малеиновой кислотой и/или ее ангидридом и сомономером или сомономерами проводят в растворителе, содержащем компоненты, с интервалом температур кипения 110-250°C, где реагенты и промежуточные продукты легко растворяются в концентрации 20-75 вес %, предпочтительно 35-60 вес % в пересчете на реакционную смесь. Взаимодействие проводят в температурном интервале 80-180°C, предпочтительно в пределах 120-160°C, в течение 1-16 ч, используя молярное соотношение малеиновый ангидрид сомономер полиизобутилен 1,2-5,5 0,1-3,5 1 и применяя перок-

сид в количестве 5-25 вес % в пересчете на малеиновый ангидрид или инициатор другого типа, такой, как азобисизобутиронитрил или гидропероксид кумола, или при необходимости соединения или их смеси, регулирующие количества присоединяемых мономеров, в интервале 0,01-5 вес % от количества малеинового ангидрида под давлением $1 \cdot 10^{10}$ кПа, предпочтительно $1 \cdot 5 \cdot 10^2$ кПа в инертной атмосфере, такой, как азот и/или углеродородный газ

Было установлено, что в среднем высокое молярное соотношение ЯА/полиизобутилен может быть достигнуто при одновременном поддержании минимального количества образующегося маслонерастворимого побочного продукта в том случае, если использовать такой растворитель или смесь растворителей, где фракция компонентов, температура кипения которой менее 250°C , составляет по меньшей мере 3 вес %. Для снижения концентрации побочных продуктов, не растворяющихся в масле, во время добавления концентрацию сомомера или сомономеров в реакционной смеси следует поддерживать на уровне менее 5 вес %. Эти условия выполнимы, если поддерживать соответствующие скорости добавления МАГ, сомомера или сомономеров и инициатора радикальной полимеризации, разлагающегося в температурном интервале $80\text{--}180^\circ\text{C}$. Для этого инициатор радикальной полимеризации, МАГ, а также сомомер или сомомеры вводят в виде двух или большего числа порций или непрерывным путем.

В качестве инициатора можно использовать органические пероксиды, гидропероксиды или азосоединения, такие, как дибензоилпероксид, дитрет-бутилпероксид, азобисизобутиронитрил, амид азодикарбоновой кислоты или их смесь.

Для подавления нежелательных побочных реакций, таких, как декарбоксилирование и смолообразование, или для регулирования соотношения присоединяемых МАГ и сомомера можно использовать такие соединения, как карбоновые кислоты с количеством углеродных атомов 1-20, дикарбоновые кислоты или ангидриды, гидроксикарбоновые кислоты, кетоны, простые и сложные эфиры, спирты, воду или смеси этих веществ и их производные. Целесообразно применять изобутиловый спирт, изопропиловый спирт, монобутиловый эфир янтарной кислоты. При необходимости такие добавки используют в концентрации 0,01-5 вес % от количества малеинового ангидрида. В процессе разложения таких соединений или инициаторов радикальной полимеризации могут образовываться продукты высокой реакционной способности, которые могут принимать участие в реакциях присоединения и полимеризации, протекающих в реакционной смеси.

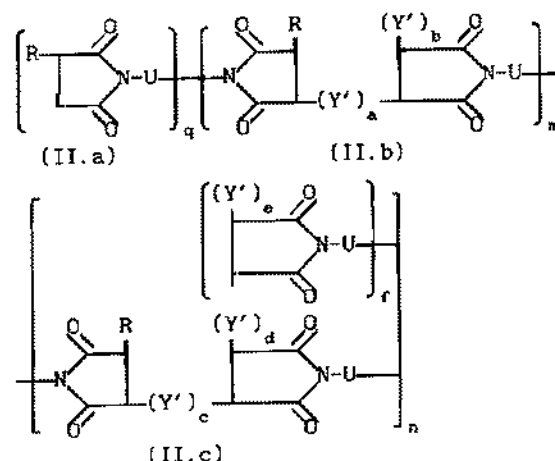
Реакционные продукты идентифицируют по их ^{13}C - и ^1H -ЯМР-спектру, используя в качестве растворителя дейтерийсодержащий хлороформ. Необходимо отметить, что в экспериментальных условиях, создаваемых по настоящему изобретению, мономеры, вводимые в реакционную смесь, сочетаются главным образом по двойной связи полиизобутиленов. Это подтверждено исчезновением ^{13}C -пиков при 114,5 и 143,6 част./млн, характерных для концевых двойных связей полиизобутиленов, а также пиков Н-спектрограм-

мы при 4,3 част./млн и ^{13}C -пиков при 136,6 част./млн для малеинового ангидрида и пиков, характерных для двойных связей сомономеров. Эксперименты с малеиновым ангидридом, обогащенным С-изотопом, подтвердили существование связей, характерных для возникновения в сомомере групп, образующих цепи привитого сополимера.

Из промежуточного продукта от бесцветной до светло-коричневой окраски, полученного в соответствии с настоящим изобретением, растворитель можно удалять отгонкой компонентов с температурой кипения ниже 250°C , а оставшуюся более высококипящую часть при необходимости можно разбавлять до 20-60 вес % рафинированного масла, предпочтительно рафинированным маслом, вязкость которого при 100°C составляет 2-15 мм/с.

Этот раствор промежуточного продукта можно фильтровать без или с добавлением вспомогательного фильтровального вещества или ускоряющего фильтрацию материала в концентрации 0,5-5 вес %.

На второй, так называемой стадии ацилирования проводят взаимодействие промежуточного продукта, полученного в соответствии с настоящим изобретением, с полиаминами, многоатомными спиртами, алканолaminaми, содержащими по меньшей мере две реакционноспособные группы, и/или с их смесями, и/или с их производными в присутствии углеводорода, и/или рафинированного масла в качестве растворителя при $120\text{--}235^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере, например, в атмосфере газообразного азота, под давлением $0,05\text{--}6 \cdot 10^2$ кПа, в присутствии катализатора в концентрации 0,01-2 вес %. При этом получают смесь присадки на основе полисукцинимидов и/или полиамида и/или сложного полиэфира и/или полиэфироамида (такой, как полисукцинимид общей формулы II), где в зависимости от используемых реагентов и молярных соотношений может быть получен один или несколько компонентов с заметно различающимися молекулярными массами.

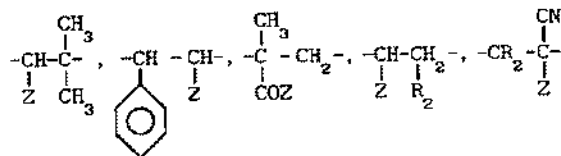


где R обозначает полиизобутиленовую группу (молекулярная масса 800-30000, предпочтительно 800-15000),

U обозначает по меньшей мере бифункциональную группу, полученную из полиалкиленполиаминов и/или многоатомных спиртов и/или по-

лиалканоламинов или других обычных соединений, включающих основной азотный атом и/или гид-роксильную группу,

Y' обозначает группу



или другую бифункциональную группу, полученную из олефина или диолефина или из их смеси, или монофункциональную группу, полученную трансформацией групп, указанных выше,

Z обозначает водород или группу $-\text{NH}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n-\text{H}$ или $-\text{OR}_1$,

R_1 и R_2 каждый обозначает C_1 - C_{20} алкильную группу,

a, b, c, d, e и f обозначают целые числа 0-5, предпочтительно 1,

q, m и n обозначают 0, 1 или целое число, превышающее 1, при условии, что сумма m и n представляет собой целое число более 1, доля молекул в продукте, включающих группы (II b) и/или (II c), превышает 25 вес % и соединения структурных формул (II a), (II b) и (II c) могут быть связаны между собой в необязательной последовательности

Важная особенность присадки, полученной в соответствии с настоящим изобретением, обусловлена новым строением промежуточного продукта. Предполагается, что в этом промежуточном продукте реакционноспособные ЯД- и другие группы находятся вблизи конца длинной полиолефиновой цепи. Таким образом, рост макромолекулы благодаря множественному сочетанию или сочетанию цепного типа стерически не затруднен, как в случае других промежуточных продуктов, у которых ЯА-остатки хаотично размещены либо на конце, либо между полиолефиновыми цепями.

В качестве полифункционального полиаминового компонента можно использовать, например, этилендиамин, диэтилентриамин, триэтилентетрамин, тетраэтиленпентамин, пентаэтиленгексамин, циклический полиамин, в частности пиперазин, диэтиленаминопиперазин или их смеси, в качестве многоатомного спирта можно использовать, например, этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, глицерин, триметилпропан или пентаэритрит, в качестве аминспирта можно использовать, например, этаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин или их смеси и производные.

Поскольку в присадке молярную долю различных полимеров разной молекулярной массы можно варьировать в широком диапазоне, потребность в получении различных моторных масел легко удовлетворить незначительной модификацией процедуры приготовления. В соответствии с опытом авторов изобретения особенно удачными оказались те композиции присадок, в которых величина весового процентного соотношения между компонентами с более высокой и более низкой молекулярными массами составляла 0,01-5.

Средняя молекулярная масса более низкомолекулярного полимера в среднем менее чем в шесть раз превышает среднечисленную молекулярную массу полиолефина, использованного в качестве исходного материала. Экспериментальные условия ацилирования следует выбирать таким образом, чтобы ускорить образование множественных связей в ходе проведения реакций конденсации с образованием амида, имида и сложного эфира, т.е. чтобы конечные соединения характеризовались полиамидной, полиимидной и сложноподполиэфирной структурой или их сочетанием. Этого можно добиться поддержанием молярного соотношения между остатками янтарного ангидрида в промежуточном продукте и компонентом, подвергаемым ацилированию, в интервале 0,7-5,5 1, предпочтительно в интервале 1,7-4,5 1.

Для обеспечения требуемого уровня конверсии процесс ацилирования проводят в течение 2-15 часов и при необходимости используют обычные кислотные или основные катализаторы при концентрации в пределах 0,1-2 вес %.

Во время реакции ацилирования в качестве катализатора можно использовать кислотные или основные соединения, такие, как нефтяная сульфокислота, п-толуолсульфокислота, серная кислота, гидроксид калия, триэтиленламин, этаноламин или ионообменная смола, предпочтительно в водородной ионной форме.

При получении сложного полиэфира, который является одним из возможных вариантов продуктов ацилирования, особенно целесообразно использовать нефтяную сульфокислоту, которую до сих пор предполагалось, применять только в качестве катализатора при получении низкомолекулярных ($\bar{M}_n < 3500$) алкениловых эфиров янтарной кислоты (патент Венгрии 205778).

При необходимости после реакции ацилирования непрореагировавшую кислоту можно удалить. С целью усилить другие предпочтительные побочные эффекты, такие, как антикоррозионное или противозносное действие, антиокислительное действие, как заключительный этап можно осуществить 5 стадию модификации структуры. С этой целью модифицирующее соединение добавляют в концентрации 0,1-8 вес % в пересчете на реакционную смесь, которую затем перемешивают в течение 0,5-10 ч при температуре 80-230°C в инертной атмосфере.

Для модификации могут быть использованы обычные модифицирующие реагенты, такие, как сера, активные серосодержащие соединения, пентасульфид фосфора, борная кислота и ее производные, цинксодержащие соединения типа ди-алкилдитиофосфата цинка, соединения меди, включая органические соли меди или комплексы, диоксид молибдена, органические кислоты, например, жирные кислоты, гликолевые кислоты, яблочная кислота, фумаровая кислота, амиды, алкенилсукцинимид, их смеси или их производные.

После завершения реакций ацилирования и необязательно модификации летучие компоненты можно отгонять из реакционной смеси в вакууме при 160-210°C, после чего реакционный продукт разбавляют рафинированным маслом и при необходимости его можно отфильтровать без или с ис-

пользованием вспомогательных фильтровальных веществ

Различные компоненты конечного продукта различных средних молекулярных масс проявляют характерные различия, причем присадки, включающие в более высокой концентрации более низкомолекулярные компоненты, обладают более высокими способностью нейтрализовать кислоты и эффектом смывания отложений, тогда как продукты, включающие в повышенной концентрации более высокомолекулярные компоненты, обладают заметной способностью стабилизировать дисперсии, повышать вязкость и индекс вязкости, а также более выраженным противоизносным действием

Компоненты продуктов, представленных в данном описании, характеризуются их средне-численной молекулярной массой, которую рассчитывают следующим образом

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i},$$

где \bar{M}_n обозначает среднечисленную молекулярную массу,

n обозначает мольное число i -той полимерной молекулы,

M_i обозначает молекулярную массу i -той полимерной молекулы,

i обозначает целое положительное число 1,2,

Степень полидисперсности, характеризующая молекулярно-массовое распределение, представляет собой соотношение между средневесовой и среднечисленной молекулярными массами. Средневесовую молекулярную массу рассчитывают по следующему уравнению

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i},$$

где \bar{M}_w обозначает средневесовую молекулярную массу, а другие символы имеют значения, указанные выше

Полидисперсность рассчитывают по следующему уравнению

$$\alpha = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

Расширение молекулярно-массового распределения ($\Delta\alpha$) определяют по уравнению

$$\Delta\alpha = \frac{\alpha - \alpha_{\text{ПИБ}}}{\alpha_{\text{ПИБ}}} \cdot 100,$$

где $\alpha_{\text{ПИБ}}$ обозначает полидисперсность исходного полиизобутилена и

α обозначает полидисперсность реакционного продукта

Сущность изобретения ниже проиллюстрирована на не ограничивающих его объем примерах

Пример А.

В 3-литровый, работающий под давлением реактор с мешалкой, снабженный термометром, приспособлением для подачи инертного газа и холодильником наверху, сообщаемым с сосудом для сбора конденсата, загружают 1125 г (0,5 моля) полиизобутилена (\bar{M}_n 2250) и 1450 г ксилола, смесь нагревают до $76 \pm 4^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере и при перемешивании добавляют 98,6 г (1 моль) malein-нового ангидрида и со скоростью 0,7 г/ч добавляют 2,8 г дибензоилпероксида и в общей сложности 28 г изобутилена в виде четырех порций по 7 г в каждой. После завершения добавления реакционную смесь перемешивают в вышеуказанных условиях в течение часа. Ксилол и другие непрореагировавшие легколетучие компоненты можно удалять перегонкой, проводимой при 140°C и давлении 15 кПа в течение 1,5 ч. К промежуточному продукту добавляют 1200 г рафинированного смазочного масла (вязкостью $3,5 \text{ мм}^2/\text{с}$ при 100°C , с индексом вязкости 95, температурой застывания -22°C). После гомогенизации при $135-150^\circ\text{C}$ и осветления смесь фильтруют в присутствии 3,5 вес % вспомогательного фильтровального вещества. Кислотное число желто-коричневого вязкого маслянистого промежуточного продукта составляет 43,0 мг КОН/г, содержание в нем malein-нового ангидрида равно 1,5 мг/г, а среднее число остатков янтарного 40 ангидрида на одну ПИБ-молекулу равно 1,7. Соотношение ЯА/ПИБ при сукцинировании рассчитывают по следующему уравнению

$$CC = \frac{\bar{M}_{\text{ПИБ}} \cdot E}{112,2 \cdot 10^3 - 98,6 \cdot E},$$

где CC обозначает соотношение сукцинирования ЯА/ПИБ,

E обозначает кислотное число промежуточного продукта (мг КОН/г),

$\bar{M}_{\text{ПИБ}}$ обозначает среднечисленную молекулярную массу ПИБ

Пример В.

В реакционный сосуд, описанный в примере А, загружают 1125 г (0,5 моля) полиизобутилена среднечисленной молекулярной массы, $\bar{M}_n = 2250$, 950 г базового масла SAE-30 (вязкостью $9,5 \text{ мм}^2/\text{с}$ при 100°C) и 110 г растворителя фирмы MOL с высоким содержанием ароматических продуктов (поставляется на рынок под товарным знаком AROMATOL) и смешивают. Эту смесь перемешивают под атмосферным давлением в инертной атмосфере при $135 \pm 6^\circ\text{C}$ и в нее в течение 4 ч в виде 8 равных порций добавляют 118,3 г МАГ, 76 г октилметак-рилата и 9,6 г ди-трет-бутилпероксида. Затем реакционную смесь дополнительно перемешивают в течение 6 ч и кипячением при 155°C и давлении 12 кПа удаляют AROMATOL и другие легкокипящие компоненты. К промежуточному продукту при 120°C добавляют 250 г рафинированного масла SN-150/A (фирма MOL). Полученный таким образом промежуточный продукт вначале осветляют фильтрованием с 2 вес % вспомогательного фильтровального вещества и затем в присутствии 1 вес % ускоряющего фильтра-

цию материала его фильтруют при 110°C. Кислотное число разбавленного и отфильтрованного промежуточного продукта составляет 539,7 мг КОН/г, содержание в нем малеинового ангидрида равно 2,8 мг/г, и он включает в среднем по 1,6 остатка янтарного ангидрида на каждую ПИБ-молекулу. Увеличение средней молекулярной массы составляет менее 60 процентов, а доля соединений, включающих более одного остатка янтарного ангидрида на молекулу, превышает 55 процентов.

Пример В.

В реакционный сосуд, описанный в примере А, загружают 1200 г (0,15 моля) полиизобутилена ($\bar{M}_n = 8000$) и 500 г ксилола. Затем эту смесь нагревают до 115°C и в течение 3 ч в виде шести равных порций добавляют 59,2 г (0,6 моля) малеинового ангидрида, 12,0 г азобисизобутиронитрила и 24,0 г стирола. После этих стадий добавления реакционную смесь нагревают до 180°C и дополнительно перемешивают в течение 6 ч. Непрореагировавший малеиновый ангидрид удаляют при 195°C и давлении 10 кПа, после чего продукт смешивают с 1150 г рафинированного смазочного масла, упомянутого в примере А, и образовавшуюся смесь фильтруют в присутствии 3 вес % вспомогательного фильтровального вещества. Кислотное число отфильтрованного и разбавленного промежуточного продукта составляет 23,9 мг КОН/г, содержание в нем малеинового ангидрида равно 1,3 мг/г и он включает в среднем по 3,3 остатка янтарного ангидрида на каждую ПИБ-молекулу. Увеличение среднечисленной молекулярной массы и расширение молекулярно-массового распределения составляют менее 20 процентов, а доля соединений, включающих более одного ЯА-остатка на молекулу, равна 42 вес %.

Пример Г.

В реакционный сосуд, описанный в примере А, загружают 1200 г (0,5 моля) полипропилена и смесь базового масла SN-150/A (коммерческий продукт фирмы MOL) и керосина в весовом соотношении 9 : 1. Смесь нагревают до 80 ± 4°C и при перемешивании добавляют 98,6 г (1 моль) малеинового ангидрида и 4,2 г дибензоилпероксида, смесь перемешивают в течение 2 ч, температуру повышают до 160°C и в смесь добавляют нижеследующие компоненты: 33 г изобутилена, в качестве инициатора 11,4 г ди-трет-бутилпероксида, в течение 2 ч по 2 равные доли в час 43,3 г малеинового ангидрида, 6,5 г монобутилового эфира янтарной кислоты, 33 г стирола и в течение 6 ч в виде 5 равных порций 88,7 г малеинового ангидрида.

Непрореагировавшие легкокипящие компоненты удаляют при 200°C и давлении 10 кПа в течение полутора часов. Затем продукт разбавляют 1060 г базового масла, упомянутого в примере Б, а образующуюся смесь фильтруют в присутствии 4 вес % вспомогательного фильтровального вещества, кислотное число отфильтрованного и разбавленного промежуточного продукта составляет 60,1 мг КОН/г, содержание в нем малеинового ангидрида равно 2,1 мг/г, средняя величина соотношения сукцинирования ЯА/ПИБ равна 2,4, доля компонентов, включающих более одного ЯА-остатка на молекулу, составляет 64 процента, увеличение средней молекулярной массы составляет

менее 80 процентов, а расширение молекулярно-массового распределения по данным измерений равно 68 процентам.

Пример Д.

В реакционный сосуд, описанный в примере А, загружают 0,08 моля полиизобутилена ($\bar{M}_n = 15000$), 600 г ксилола, 0,4 г гидропероксида кумола и смесь фумаровой кислоты и малеинового ангидрида в весовом соотношении 1 : 1. Смесь перемешивают и нагревают до 180 ± 5°C в инертной атмосфере под давлением 6 бар в течение 2,5 ч.

Затем реакционную смесь охлаждают до 150 ± 4°C и при перемешивании в виде 6 равных порций в течение 6 ч добавляют 9 г акриловой кислоты и 1,8 г ди-трет-бутилпероксида, а также 12,8 г вышеуказанной кислотной смеси таким образом, что перед каждой стадией добавления акриловой кислоты в смесь добавляют также 0,5 г изобутилового спирта. После перегонки, проводимой в течение двух часов при 165°C под давлением 15 кПа, добавляют 1000 г масла, указанного в примере А, 2% вспомогательного фильтровального вещества и 2% ускоряющего фильтрацию материала и фильтруют. Кислотное число отфильтрованного и разбавленного промежуточного продукта составляет 9,3 мг КОН/г, содержание в нем малеинового ангидрида равно 1,7 процента, средняя величина соотношения дикарбоновая кислота/полиизобутилен равна 2,3, доля компонентов, включающих более одного остатка, полученного из дикарбоновой кислоты, составляет 47 процентов, увеличение средней молекулярной массы и расширение молекулярно-массового распределения составляет менее 10 процентов.

Пример Е.

В реакционный сосуд, описанный в примере А, загружают 500 г ксилола, насыщенного водой, и 28,5 г изобутилена и при перемешивании смесь нагревают при 130 ± 5°C в течение 2 ч, добавляют 73,95 г (0,75 моля) малеинового ангидрида и в условиях непрерывной подачи 14 г ди-трет-бутилпероксида в качестве инициатора при 130°C, затем в эту реакционную смесь по каплям в течение получаса добавляют 3 г монобутилового эфира янтарной кислоты, а по истечении приблизительно 0,25 ч добавляют 98,6 г малеинового ангидрида, 60 г стирола и 27 г ди-трет-бутилпероксида в качестве инициатора, причем этот последний - в виде 6 равных порций. Перед добавлением двух последних порций инициатора в реакционную смесь добавляют 0,5 моля полиизобутилена ($\bar{M}_n = 2250$) и 43,3 г (0,5 моля) малеинового ангидрида, после чего реакционную смесь нагревают до 140 ± 5°C и перемешивают в течение 1 ч. Непрореагировавшие легкокипящие компоненты смеси удаляют кипячением при 175°C и давлении 15 кПа в течение 1,5 ч. Затем полученный таким образом продукт разбавляют 1200 г базового масла, указанного в примере Б, и отфильтровывают в присутствии 2 вес % ускоряющего фильтрацию материала. Число омыления отфильтрованного и разбавленного промежуточного продукта составляет 78,8 мг КОН/г, содержание в нем малеинового ангидрида равно 1,9 мг КОН/г, средняя величина соотношения сукцинирования ЯА/ПИБ равна 3,1, увеличение средней молекулярной массы сос-

тавляет менее 30 процентов, расширение молекулярно-массового распределения составляет 40 процентов, доля компонентов, включающих более одного остатка янтарного ангидрида на молекулу равна 65 процентам

Пример Ж.

В реакционный сосуд, описанный в примере А, загружают 800 г базового масла SN 150/A и 200 г ксилола, насыщенного водой. Через эту смесь барботируют 10 г C_4 -фракции (продукт пиролиза нефти, коммерческий продукт фирмы TVK) и при перемешивании смесь нагревают в течение 2 ч до $90 \pm 3^\circ C$ со скоростью $50^\circ C/ч$, добавляют 3 равными порциями 49,3 г (0,5 моля) малеинового ангидрида и 12 г дибензоилпероксида, затем температуру реакционной смеси повышают до $140 \pm 5^\circ C$ и в течение 4 ч непрерывно добавляют 70 г стирола, 147,9 г (15 молей) малеинового ангидрида и 14 г ди-трет-бутилпероксида. В маслянистый ксилоловый раствор низкомолекулярного сополимера добавляют 1125 г (0,5 моля) полиизобутилена, затем реакционную смесь нагревают до $140 \pm 5^\circ C$ и при непрерывном перемешивании в течение 1 ч добавляют 10 г ди-трет-бутилпероксида после чего смесь дополнительно перемешивают в течение 1,5 ч. Непрореагировавшие более легкокипящие компоненты смеси удаляют кипячением аналогично примеру А, а полученный промежуточный продукт, разбавленный далее 300 г масла SN-150/A, пригоден для последующего применения без фильтрования и дальнейшей обработки. Его кислотное число составляет 72,4 мг КОН/г, содержание малеинового ангидрида равно 1,8%, средняя величина соотношения сукцинирования ЯА/ПИБ равна 3,3, увеличение средней молекулярной массы составляет менее 35 процентов, расширение молекулярно-массового распределения составляет 45 процентов, а доля компонентов, включающих более одного остатка янтарного ангидрида на молекулу, равна 73 процентам

Пример З (сравнительный)

В реакционный сосуд, описанный в примере "А", загружают 1125 г (0,5 моля) полиизобутилена и 500 г ксилола. Смесь нагревают до $135 \pm 5^\circ C$ и в инертной атмосфере при перемешивании 5 равными порциями добавляют 111,0 г (1,1 моля) малеинового ангидрида и 7 равными порциями добавляют 9 г ди-трет-бутилпероксида в качестве инициатора. Более легкокипящие компоненты смеси удаляют аналогично примеру А, а полученный промежуточный продукт разбавляют 1300 г масла, указанного в примере Б, его кислотное число после осветления и фильтрования составляет 31,6 мг КОН/г, содержание в нем свободного малеинового ангидрида равно 3,2 мг/г, увеличение средней молекулярной массы равно менее 15 процентов, расширение молекулярно-массового распределения составляет 45 процентов, обедняя величина молярного соотношения ЯА/ПИБ составляет 1,3, доля компонентов, включающих более одного остатка янтарного ангидрида на молекулу, равна 35 процентам

Пример И.

В реакционный сосуд, описанный в примере "А", загружают 950 г (1 моль) полиизобутилена и при перемешивании в инертной атмосфере при $180 \pm 10^\circ C$ добавляют 270 г смеси изобутилена со

стиролом (в весовом соотношении 4/5), в течение 5 ч 5 равными порциями 246,5 г (2,5 моля) малеинового ангидрида и в течение 7 ч 28 г ди-трет-бутилпероксида. По истечении первого часа реакции, но перед добавлением всего количества малеинового ангидрида по каплям в реакционную смесь добавляют 1 г изопропилового спирта. Более легкокипящие непрореагировавшие компоненты смеси удаляют аналогично описанному в примере Б, а полученный промежуточный продукт разбавляют 1300 г базового масла, указанного в примере Б. Его кислотное число после осветления и фильтрования также в соответствии с примером Б составляет 87,6 мг КОН/г, содержание в нем свободного малеинового ангидрида равно 3,0 мг/г, средняя величина соотношения сукцинирования ЯА/ПИБ равна 1,5, увеличение его средней молекулярной массы составляет 60 процентов, расширение молекулярно-массового распределения составляет менее 68 процентов, доля компонентов, включающих более одного остатка янтарного ангидрида на молекулу, равна 47 процентам

Пример К (сравнительный)

В реакционный сосуд, описанный в примере А, загружают 1300 г (1 моль) полиизобутилена и 350 г ксилола. При перемешивании смеси в инертной атмосфере под атмосферным давлением ее нагревают до $145^\circ C$ и в течение 6 ч добавляют 197,2 г (2 моля) малеинового ангидрида, а также соответственно 4 и 7 порциями 11,9 г гидропероксида кумола и 6,8 г ди-трет-бутилпероксида. Непрореагировавшие более легкокипящие компоненты смеси удаляют кипячением в течение 1 ч при $150^\circ C$ под давлением 15 кПа. Смесь полученного таким образом промежуточного продукта далее разбавляют 1150 г масла, указанного в примере А, и фильтруют в присутствии 3 вес. % ускоряющего фильтрования материала. Число омыления отфильтрованного и разбавленного промежуточного продукта составляет 70,3 мг КОН/г, содержание в нем малеинового ангидрида равно 2,5 мг/г, а среднее число остатков янтарного ангидрида, связанных с одной ПИБ-молекулой, составляет 1,6. Доля компонентов, включающих более 3 остатков янтарного ангидрида на молекулу, равна 34 процентам, увеличение средней молекулярной массы равно 550 процентам, расширение молекулярно-массового распределения относительно полиизобутилена, использованного в качестве исходного материала, составляет 85 процентов

Пример 1.

В реактор с мешалкой, снабженный приспособлением для загрузки реагентов, конденсатором, приспособлением отбора проб, трубкой для удаления азота, термометром и манометром, при $65^\circ C$ загружают 783,3 г ацилирующего агента, описанного в примере А, а к нему добавляют 14,2 г тетраэтиленпентамина, а также 0,1 вес. % триэтанолamina в качестве катализатора. Затем реакционную смесь при перемешивании в инертной атмосфере нагревают до $175-180^\circ C$, после чего в этих условиях в течение 5 ч проводят реакцию ацилирования. После этого в реакционную смесь добавляют 3,1 г диэтилтриамина и при $190^\circ C$ и давлении 50, 30 и 10 кПа смесь перемешивают в течение 1 ч. Содержание азота в конечном продукте составляет 0,8 процента, величина соотно-

шения между высоко- и низкомолекулярными полимерами равна 0,6

Пример 2.

В реактор с мешалкой, описанный в примере 1, при 60°C загружают 84,7 г ацилирующего агента, указанного в примере Б, 5 г триэтилентетрамина и 22,4 г триэтанопамина. Затем при перемешивании в инертной атмосфере реакционную смесь нагревают до 175-180°C и в течение 6 ч в таких условиях проводят реакцию ацилирования. В течение последних четырех часов реакции ацилирования на 3 ч создают давление 300 кПа, после чего в течение последующего часа - 10 кПа. После фильтрования в присутствии 1 вес % вспомогательного фильтровального вещества содержание азота в полученном продукте составляет 0,40 вес %, а величина соотношения между высоко- и низкомолекулярными полимерами равна 0,5.

Пример 3.

В реактор с мешалкой, описанный в примере "I", при комнатной температуре загружают 938,9 г промежуточного продукта из примера В, а затем при 140°C к нему добавляют 10,3 г диэтилентриамин. Реакцию ацилирования проводят при перемешивании в инертной атмосфере под давлением 50 кПа в течение 4 ч, одновременно повышая температуру до 190°C со скоростью 20°С/ч. После фильтрования при 120°C в присутствии 1 вес % вспомогательного фильтровального вещества содержание азота в полученном продукте составляет 0,4 вес %, а величина соотношения между высоко- и низкомолекулярными полимерами равна 2,3.

Пример 4.

В реактор с мешалкой, описанный в примере 1, двумя порциями при комнатной температуре и 130°C загружают 746,8 г промежуточного продукта из примера Г, 0,2 вес % яблочной кислоты в качестве катализатора и 12,3 г глицерина, после чего в инертной атмосфере при 210°C и давлении 400 кПа в течение 4 ч и при 10 кПа в течение 3,5 ч проводят ацилирование. Затем реакционную смесь охлаждают до 120°C и в нее добавляют 3,1 г диэтилентриамин с последующим ее перемешиванием при 155°C и под давлением 65 кПа в течение 1 ч, а затем при 185°C и под давлением 10 кПа в течение 2 ч. После фильтрования в присутствии 1 вес % вспомогательного фильтровального вещества содержание азота в полученном продукте составляет 0,11 вес %, а величина соотношения между высоко- и низкомолекулярными компонентами равна 0,2.

Пример 5.

В реактор с мешалкой, описанный в примере 1, загружают 844,5 г промежуточного продукта из примера Д. При перемешивании в инертной атмосфере при комнатной температуре добавляют 1,24 г диэтилентриамин, а затем при 70°C добавляют 2,27 г тетраэтилентетрамина и реакцию проводят в течение 2 ч при 130°C. Далее по каплям в реакционную смесь добавляют дополнительно 0,6 г диэтилентриамин и 1,1 г тетраэтилентетрамина. Реакцию проводят при атмосферном давлении в течение 4 ч при 190°C и затем при 120°C смесь фильтруют в присутствии 1 вес % вспомогательного фильтровального вещества.

Содержание азота в полученном продукте составляет 0,2 вес %, а величина соотношения между высоко- и низкомолекулярными компонентами равна 0,1.

Пример 6.

В реактор с мешалкой, описанный в примере 1, загружают 711,9 промежуточного продукта из примера Е и в присутствии 0,2 вес % нефтяной сульфокислоты в качестве катализатора в эту смесь при комнатной температуре и атмосферном давлении добавляют 6,0 г этилендиамин. Затем температуру повышают до 190°C, а давление увеличивают до 15 10² кПа и реакцию ацилирования проводят в течение 6 ч. В реакционную смесь добавляют 11,3 г тетраэтилентетрамина и при 215°C и давлении 10 кПа реагенты перемешивают в течение 2 ч. После фильтрования при 120°C в присутствии 1 вес % вспомогательного фильтровального вещества содержание азота в полученном продукте составляет 0,9 вес %, а величина соотношения между высоко- и низкомолекулярными компонентами равна 1,25.

Пример 7.

В реактор с мешалкой, описанный в примере 1, загружают 774,9 г ацилирующего агента, использованного в примере Ж. В инертной атмосфере при атмосферном давлении загружают 8,76 г триэтилентетрамина и при непрерывном перемешивании добавляют 9,49 г диэтанопамина. После завершения реакции ацилирования, проводимой при 175°C и под давлением 50 кПа в течение 4 ч, по каплям при 120°C в течение 10 мин добавляют 25 г моносукцинимидного производного (KOMAD-303, фирма MOL). Реакцию проводят в течение 3 ч при 170°C и 2 10² кПа, а в течение последующих 1,5 ч при давлении 15 кПа. Содержание азота в полученном продукте составляет 0,54 вес %, а величина соотношения между высоко- и низкомолекулярными полимерами равна 0,7.

Пример 8 (сравнительный)

В реактор с мешалкой, описанный в примере 1, загружают 711,3 г промежуточного продукта, полученного в соответствии с примером 3, а затем в атмосфере азота при комнатной температуре добавляют 10,3 г диэтилентриамин и при 120°C добавляют 37,8 г тетраэтилентетрамина и в течение 2 ч при 250°C проводят реакцию ацилирования, после чего добавляют 13,6 г пентаэритрита и 2,4 г нефтяной сульфокислоты в качестве катализатора. По истечении последних 3 ч реакции под давлением 15 кПа продукт отфильтровывают в присутствии 3 вес % вспомогательного фильтровального вещества. Труднофильтруемый продукт лишь частично растворим в базовом масле из-за содержания в нем 2,2% азота.

Пример 9.

В реактор с мешалкой, описанный в примере 1, в инертной атмосфере при атмосферном давлении загружают 768,5 г ацилирующего агента, используемого в примере И. При непрерывном перемешивании при 80°C вначале в течение 0,5 ч при скорости нагрева 80°C/ч добавляют 21,2 г диэтиленгликоля, а затем по каплям в реакционную смесь добавляют 18,9 г тетраэтилентетрамина и в течение 6 ч при 180°C при атмосферном давлении проводят реакцию ацилирования. Содержание

азота в отфильтрованном конечном продукте составляет 0,82 вес %, а величина соотношения между высоко- и низкомолекулярными компонентами равна 0,4

Для упрощения работы со всеми конечными продуктами и их сравнения перед последующим использованием содержание масла в них доводили до 50 %. Если содержание масла в конечных продуктах, полученных в различных примерах, оказывалось менее 50 процентов, его доводили до этой величины разбавлением масляным компонентом, используемым в синтезе. Для разбавления применяли рафинированные смазочные масла, указанные в примерах А и Б.

Сопоставление характеристик промежуточных продуктов, полученных в примерах А-Ж и И, позволяло установить, что в условиях, создаваемых при осуществлении настоящего изобретения, взаимодействие между сомономером (сомономерами), полиолефином и МАГ приводит к связыванию сополимерных цепей, включающих в среднем на полиолефиновую молекулу по 1,8-6, предпочтительно 1,8-4 остатка янтарного ангидрида.

Эффективность моюще-диспергирующего действия присадок, указанных в вышеприведенных примерах, оценивали в соответствии с методом, описанным L Bartha др. Method of determination of optimum composition of detergent-dispersant engine oil additives, Hung J Ind Chem, 1979, 7, 359-366. Потенциальные параметры моюще-диспергирующего действия (ПМДД) представлены в процентах как 225-ая часть суммы стабилизирующего дисперсию действия присадки (детергентный индекс DI, %) и ее моющего действия (M, мм). Действие, снижающее количество отложений, оценивали по идентичным методам, приведенным в вышеупомянутой публикации, на основании результатов, полученных по так называемому методу стендового коксования. Помимо вышеуказанных характеристик диспергирующее действие присадки оценивали также по так называемому методу испытания на диспергируемость нанесенной пробы. В соответствии с этим методом масляную смесь, включающую исследуемую присадку или присадки, смешивают в высокоскоростном смесителе с 2 процентами газовой сажи особого сорта и образовавшуюся суспензию обрабатывают с использованием шести различных методик (выдерживая ее при различных температурах в присутствии или при отсутствии воды). Пробы этих шести суспензий каплями наносят на фильтровальную бумагу и по истечении 48 ч определяют соотношение между диаметрами пятен от газовой сажи и масла. Теоретическая сумма шести результатов составляет 600 процентов, причем чем сильнее диспергирующее действие, тем выше эта величина.

Моюще-диспергирующее действие продуктов, приготовленных в примерах 1-9, оценивали на смазочных маслах результаты представлены в табл. 1 (см. в конце описания).

Во время таких исследований продукты, приготовленные в соответствии с упомянутыми примерами, смешивали в 3-процентной концентрации с базовым маслом, которое характеризовалось нижеследующими параметрами:

Кинематическая вязкость (100°C) - 5,2 мм²/с,
Индекс вязкости, ИВ_E - 101

Результаты исследования моюще-диспергирующего действия масляных композиций, приготовленных с использованием продуктов, полученных в примерах 1, 2, 3, 7 и 8, а также продуктов сравнительных экспериментов приведены в таблицах 2 и 3, тогда как результаты оценки улучшения вязкости и ИВ представлены в табл. 4 (см. в конце описания).

Совместимость с уплотнительными материалами исследовали в соответствии с тестом VW-3344 фирмы Volkswagen, результаты которого представлены в табл. 5 (см. в конце описания).

Диспергаторы исследовали в масляных композициях, представленных в таблице 3.

По структуре и свойствам промежуточные продукты, приготовленные в соответствии с примерами А-Ж и И, и конечные продукты, синтезированные из них в соответствии с примерами 1-7 и 9, оказывались аналогичными другим продуктам, приготовленным в соответствии с настоящим изобретением, которые были также получены в предпочтительных экспериментальных условиях и с соблюдением сочетаний параметров по настоящему изобретению. По структуре и свойствам промежуточные продукты и конечные продукты в соответствии с примерами 3 и К, а также 8 и процессы их получения определенным образом отличны от предпочтительных структур и методик по настоящему изобретению.

Результаты, относящиеся к изучению моюще-диспергирующих свойств, способности модифицировать вязкость и совместимость с уплотнительными материалами конечных продуктов, приготовленных в соответствии с изобретением в предпочтительных условиях ацилирования и модификации из промежуточных продуктов предпочтительных структуры и состава, полученных в соответствии с рекомендуемыми условиями по изобретению, представлены в таблицах 1-5, они показывают, что по эффективности эти продукты либо идентичны, либо превосходят эталонные присадки, т.е. их моюще-диспергирующее действие, как в самом базовом масле, так и в масляных композициях является действительно более эффективным. По своей способности улучшать индекс вязкости и по своей совместимости с уплотнительными материалами они заметно превосходят коммерчески доступные эталонные присадки. Применение присадок, приготовленных в соответствии с настоящим изобретением, позволяет дополнительно улучшить свойства смазочных материалов или топлив.

Благодаря менее заметному эффекту повышения вязкости на холоду их приемлемую концентрацию можно еще больше повышать, прежде всего в случае моторных масел. Их способность предпочтительно улучшать вязкость и индекс вязкости обуславливает возможность более широкой замены ими традиционных высокомолекулярных полимеров. Возможность использования в более высокой концентрации присадок, приготовленных в соответствии с настоящим изобретением исходя из низкомолекулярных полиолефинов, прежде всего полиизобутиленов, до настоящего времени применяемых при получении беззольных диспергаторов, открывает возможность для более экономичного приготовления смазочных материалов.

Таблица 1

МД-действие композиций присадок (3 вес % в масле SN-150)

Пример, №	ПМДД, % * (максимум 100%)
Базовое масло	1
1	96
2	87
3	76
4	69
5	74
6	85
7	87
8	Невозможно определить
9	86

*ПМДД обозначает потенциальное моюще-диспергирующее действие

Таблица 2

МД-свойства масляных композиций

Масляные композиции*	ПМДД, %**	Осаждение на пластине, мг
Присадка в соответствии с примером № 1	94	3,2
примером № 2	92	5,7
примером № 3	85	10,4
примером № 7	90	14,0
Сравнительная присадка (KOMAD - 301***)	81	9,0

* Компоненты композиций

Базовое масло SAE-30

91,0%

Присадки в соответствии с примерами №№ 1, 2, 3 или 7

4,0%

Коммерчески доступные присадки

сверхосновный сульфонат Са

3,8%

диалкилдитиофосфат Zn

2,2%

** ПМДД обозначает потенциальное моюще-диспергирующее действие

***Коммерчески доступный продукт KOMAD-301 (M_{пгпб}=950, фирма MOL), 4,0 вес %

Таблица 3

Изучение МД-действия присадок испытанием на диспергируемость нанесением пробы

Масляные композиции	Диспергируемость пятна, %
В соответствии с примером № 1	420
В соответствии с примером № 7	418
В соответствии с примером № 2	412
В соответствии с примером № 3	402
KOMAD-302*	428
Типичный эталон** масло API SG/CD	411
Типичный эталон*** масло API SF/CC	370

Диспергаторы исследовали в нижеследующих композициях моторного масла SAE 10W-40

Нефтяное базовое масло	Переменное количество, %
Депрессорная присадка	1,0%
РАО-6 (синтетическое масло поли-альфа-олефинового типа)	15,0%
Полиизопреновая присадка, упучшающая ИВ	Переменное количество, %
Часть пакета присадки SG/CD, упучшающей эксплуатационные характеристики, без диспергатора	6,4%
Диспергатор	7,6%
Всего	100%

* Коммерчески доступный продукт, фирма MOL традиционный диспергатор моно- и бисукцинимидного типа, синтезированный из полиизобутилена ($\bar{M}_n = 1000$)

**Carrier Maximol 99 10W-40

***Carrier MSF 15W-40

Таблица 4

Улучшающее ИВ действие в масляных композициях

Масляная композиция	Вязкость базового масла* при 100°C, мм ² /с	Необходимое количество индексной присадки, %
В соответствии с		
примером № 1	5,3	6,0
примером № 7	5,4	6,5
примером № 2	5,4	6,0
примером № 3	5,8	5,0
KOMAD-302	5,4	8,0

* Нефтяное базовое масло и синтетическое масло РАО-6

Диспергаторы исследовали в композициях масла SAE 10W-40, представленных в таблице 3 Вязкость композиций задавали индексной присадкой в нижеследующих пределах

Кинематическая вязкость при 100°C

14,0-15,0 мм²/с

С С S при -20°C

3100-3400 мПа с

Таблица 5

Данные для масляных композиций, испытанных по методу VW-3344

Масляная композиция	Разрушающая нагрузка, мПа	Удлинение при разрыве, %	Хранение при 100%-ном удлинении
В соответствии с			
примером № 1	9,8	225	Без трещин
примером № 7	9,9	215	Без трещин
примером № 2	11,1	271	Без трещин
примером № 3	11,4	269	Без трещин
"KOMAD-302	7,3	136	Разрушение
Минимальный уровень	8,0	160	Без трещин

Тираж 50 экз

Відкрите акціонерне товариство «Патент»

Украина, 88000, м Ужгород, вул Гагаріна, 101

(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03

