



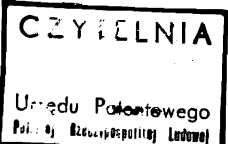
Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 28.08.71 (P. 156849)

Pierwszeństwo: 31.08.70 Stany Zjednoczone  
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.73

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1978



Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Standard Oil Company, Chicago (Stany Zjednoczone Ameryki)

## Olej smarowy

1

Przedmiotem wynalazku jest olej smarowy, zwłaszcza olej smarowy stosowany w silnikach samochodowych zawierający rozpuszczalne w olejach dodatki w postaci związków wysokocząsteczkowych, które poprawiają działanie despergująco-detergencyjne umożliwiając większy stopień zabezpieczenia smarowego części silników spalinowych.

Działanie alkilofenolem na aminę pierwszo- lub drugorzędową i aldehyd w warunkach reakcji kondensacji stanowi jedną z wersji znanej od dawna reakcji Mannicha opisaną w „Organic Reactions”, tom I, rozdział 10, począwszy od strony 303, wydanej w roku 1942 przez John Wiley Sons, Inc., New York, USA i Chapman Hall, Ltd., London. Zasadę reakcji Mannicha ilustruje schemat przedstawiający reakcję jednego mola etylenodwuaminy, jednego mola aldehydu ( $R'-CO-H$ ) i jednego mola alkilofenolu.

W celu usunięcia tworzącej się wody, reakcję Mannicha prowadzi się w temperaturze co najmniej  $100^{\circ}C$ , najdogodniej w temperaturze  $135-190^{\circ}C$ .

Wiadomo z patentu Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 363 134, że wspomnianą reakcję Mannicha przeprowadzić można działając w stosunku molowym 1:1:1, fenolem podstawionym alkilem o 2—20 atomach węgla lub innym związkiem hydroksyaromatycznym na formaldehyd i N,N-dwu-  
podstawioną aminę o wzorze  $R_1-NR_2-H$ , w którym  $R_1$  i  $R_2$  są takie same lub różne i oznaczają

2

grupę alkilową, cykloalkilową, alkiloarylową, nafenylową lub ich podstawione pochodne, lub grupy te tworzą rdzeń heterocykliczny zawierający azot grupy aminowej. Produkt reakcji Mannicha ma strukturę określoną wzorem 1, w którym R oznacza podstawnik alkilowy o 2—20 atomach węgla pochodzący z alkilofenolu, a  $R_1$  i  $R_2$  pochodzą z aminy podstawionej w pozycjach N,N.

Produkty reakcji alkilofenolu o 2—20 atomach węgla, formaldehydu i etylenodwuaminy lub aminy N,N-dwu-  
podstawionej, otrzymywane według znanej metody, aczkolwiek rozpuszczalne w olejach, nie wykazywały użytecznych właściwości jako dodatki do olejów smarowych. Sugerowano raczej stosowanie soli metali ziem alkalicznych tych produktów jako dodatków do olejów smarowych o użytecznym działaniu detergentowym i przeciwutleniającym. Takimi solami ziem alkalicznych były zarówno sole obojętne jak i sole przealkalizowane. Sole obojętne zawierają jeden  
równoważnik metalu ziem alkalicznych na grupę hydroksylową. W solach przealkalizowanych na jedną grupę hydroksylową przypada więcej niż jeden  
równoważnik metalu ziem alkalicznych, w postaci rodników hydroksymetaloksy- i alkoksymetaloksy- lub nawet w formie kompleksu węgla-  
metaloksy- lub nawet w formie kompleksu węgla metalu ziem alkalicznych i rodnika hydroksymetaloksy-.

Użycie tych soli jako dodatków do olejów smarowych powoduje jednak niepożądane odkładanie

się osadów pochodzenia metalicznego podczas smarowania silników ze spalaniem wewnętrznym.

Wymienione produkty reakcji Mannicha, w których R oznacza podstawnik alkilowy o 2—20 atomach węgla otrzymuje się zwykle dodając aldehyd alifatyczny do ogrzanej mieszaniny odczynnika alkilohydroksyaromatycznego i aminy, w obecności lub bez rozpuszczalnika a następnie ogrzewa się otrzymaną mieszaninę do temperatury 138—176°C aż nastąpi całkowite odwodnienie. Zazwyczaj stosuje się takie rozpuszczalniki jak benzen, ksylen, toluen, metanol i inne dające się łatwo wydzielić z mieszaniny reakcyjnej oraz lekkie oleje mineralne takie, jakie stosuje się do sporządzania roztworów wyjściowych olejów smarowych gdzie produkt stosowany jest w postaci olejowego koncentratu. Wodę stanowiącą uboczny produkt reakcji usuwa się przez ogrzanie mieszaniny do odpowiednio wysokiej temperatury przynajmniej w ostatnim etapie reakcji, przy czym usuwa się samą wodę lub w postaci mieszaniny azeotropowej z rozpuszczalnikiem aromatycznym zwykle przy użyciu obojętnego gazu odpędzającego takiego jak azot, dwutlenek węgla itp.

Z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 368 972 znany jest sposób prowadzenia reakcji Mannicha z użyciem związku hydroksyaromatycznego podstawionego alkilem (tj. alkilofenolu) posiadającego podstawnik alkilowy o ciężarze cząsteczkowym w zakresie 600—3000. Taki związek hydroksyaromatyczny podstawiony alkilem o dużym ciężarze cząsteczkowym stosuje się z pozostałymi reagentami tj. aminą pierwszorzędową i aldehydem w odpowiednim stosunku molowym wynoszącym 1,0:0,1—10:0,1—10. Tego rodzaju wysokocząsteczkowy produkt reakcji Mannicha opisany został w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 368 972 jako związek rozpuszczalny w oleju i podwyższający detergentowe działanie oleju smarowego nie tworząc jednocześnie popielowego osadu.

Stwierdzono jednak, że przy wytwarzaniu wysokocząsteczkowych produktów powstaje niewielka ilość nierozpuszczalnego w oleju produktu ubocznego powodującego zmętnienie olejowego roztworu, ponadto produkty te po rozpuszczeniu w oleju smarowym nie wywołują w wysokiej temperaturze odpowiedniego działania dyspergującego wymaganego dla olejów smarowych stosowanych w skrzyniach korbowych samochodów osobowych i ciężarowych.

Wad tych pozwala uniknąć sposób przedstawiony w opisie patentowym PRL nr 70 101 gdzie jako substrat w reakcji Mannicha stosuje się kwas alifatyczny o 6—30 atomach węgla wraz z wysokocząsteczkowym hydroksyaromatycznym (tj. alkilofenolem) aminą i aldehydem. Alkilofenol, aminę, aldehyd i kwas alifatyczny wprowadza się w stosunku molowym wynoszącym odpowiednio 1,0:0,1—10:1,0—10:1,14—1,0.

Stwierdzono jednak, że wysokocząsteczkowy produkt reakcji Mannicha modyfikowany kwasem alifatycznym, stosowany jako dodatek do oleju smarowego, w wysokich temperaturach jakie spotyka się w silnikach dieslowskich, wykazuje szereg

wad. Na przykład, roztwór wysokocząsteczkowego produktu reakcji Mannicha zmodyfikowany kwasem alifatycznym w oleju smarowym, użytym do smarowania silnika dieslowskiego powoduje szybkie nawastrwanie osadu węglowego w wycięciach tłoka cylindra oraz csadu na powierzchni tłoka.

Przedmiotem wynalazku jest olej smarowy o większej stabilności termicznej, działający jako środek detergentowo-dyspergujący, inhibitor utleniania jak również zabezpieczający w wysokim stopniu przed odkładaniem się osadów gdy stosuje się go jako olej do skrzyń korbowych w silnikach ze spalaniem wewnętrznym.

Olej smarowy według wynalazku zawiera olej oraz 0,05—10% dodatku w postaci nowego produktu otrzymanego przez kondensację jednej części molowej hydroksyaromatycznego związku podstawionego wielkocząsteczkową grupą alkilową o średnim ciężarze cząsteczkowym alkilowego podstawnika wynoszącym 600—100000, 0,1—10 moli aminy zawierającej co najmniej jedną grupę NH=, 1,0—10 moli formaldehydu lub odczynnika wytwarzającego formaldehyd i 0,014—1,0 części molowej kwasu alifatycznego zawierającego 6—30 atomów węgla oraz przez dodatkowe działanie na pierwszy produkt kondensacji formaldehydem lub odczynnikiem wytwarzającym formaldehyd w ilości 2—6 moli na mol związku hydroksyaromatycznego podstawionego alkilem. Dodatek wprowadza się jako substancję indywidualną lub w postaci 10—70% koncentratu olejowego a kondensację Mannicha prowadzi w temperaturze 135—190°C.

Sposób wytwarzania nowego produktu kondensacji jest przedstawiony w opisie patentowym PRL nr 82 213.

Przykładami związków hydroksyaromatycznych podstawionych wielocząsteczkowymi grupami alkilowymi są polipropylofenol, polibutylofenol i inne polialkilofenole. Polialkilofenole te otrzymuje się drogą alkilowania fenolu w obecności katalizatora takiego jak BF<sub>3</sub>, wysokocząsteczkowym polipropylenem, polibutylenem i innymi związkami polialkilenowymi utrzymując fenol podstawiony przy pierścieniu benzenowym podstawnikiem alkilowym o średnim ciężarze cząsteczkowym wynoszącym od 600 do 100000.

Wytwarzanie tych związków z użyciem BF<sub>3</sub> jako katalizatora opisano i zastrzeżono w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 484 758 złożonym 2 września 1965.

Podstawniki alkilowe o ciężarze cząsteczkowym Mn wynoszącym 600 lub więcej mogą być pochodnymi wysokocząsteczkowego polipropylenu, polibutylenów i innych polimerów monoolefin, głównie 1-monoolefin. Użyteczne są również kopolimery monoolefin z monomerami ulegającymi z nimi kopolimeryzacji wówczas, gdy cząsteczka kopolimera zawiera co najmniej 90% wagowych monolefinowych merów. Szczególnymi przykładami są kopolimery butenów (butenu-1, butenu-2 i izobutyleny) z monomerami ulegającymi kopolimeryzacji gdy cząsteczka kopolimeru zawiera odpowiednio co najmniej 90% wagowych monomerów propylenowych i butenowych.

Do wspomnianych monomerów podlegających

kopolimeryzacji z propylenem lub wymienionymi butenami należą monomery zawierające niewielkie ilości niereaktywnych grup polarnych jak chloro, bromo, grupa keto eterowa, aldehydowa, które wywołują znaczne zmniejszenie rozpuszczalności polimeru w olejach. Monomery kopolimeryzujące z propylenem lub wymienionymi butenami mogą być związkami alifatycznymi jak również mogą zawierać grupy niealifatyczne może to być na przykład styren, metylostyren, p-dwumetylostyren.

Przedstawicielami reagentów zawierających grupę  $\text{NH}=\text{}$  są alkileno-poliaminy, głównie polietyleno-poliaminy. Innymi przykładami związków organicznych zawierających co najmniej jedną grupę  $\text{NH}=\text{}$ , które są odpowiednio do wytwarzania produktu kondensacji Mannicha są dobrze znane mono- i dwu-monoalkany oraz ich podstawione analogi jak etyloamina, dwuetyloamina; dwuamin aromatyczne jak fenylenodwuamina, dwuaminonaf-taleny; aminy heterocykliczne takie jak morfolina, pirol, piperolidyna, imidazol, imidazolina i piperidynomelamina oraz ich podstawione analogi.

Odpowiednimi związkami z grupy alkileno-poliamin są etylenodwuamina, dwuetylenotrójamina, trójetylenoczweroamina, czteroetylenopięcioamina, pięcioetylenosześćoamina, sześćoetyleno-siedmioamina, siedmioetyleno-ośmioamina, ośmioetyleno-dziewięcioamina, dziewięcioetyleno-dziesięcioamina, dziesięcioetyleno-jedenastoamina oraz mieszaniny tych amin o zawartości azotu odpowiadające; alkileno-poliaminom, o wzorze  $\text{H}_2\text{N}-(\text{A}-\text{NH}-)_x\text{H}$ , w którym A oznacza dwuwartościową grupę etylenową a x wynosi 2—10. Dogodnymi związkami są również odpowiednie propylenopoliaminy jak propylenodwuamina i dwu-, trój-, cztero- i pięcio-propyleno trój-, cztero-, pięcio-, i sześćoaminy. Alkileno-poliaminy otrzymuje się zwykle w wyniku reakcji amoniaku z dwuchloroalkanami jak dwuchloroalkany. Stąd, dogodnymi czynnikami reagującymi z grupy alkileno-poliamin są alkileno-poliaminy otrzymane w wyniku reakcji 2—11 moli amoniaku i 1—10 moli dwuchloroalkanów o 2—6 atomach węgla podstawionych chlorowcami przy różnych atomach węgla.

Wysokocząsteczkowy produkt otrzymuje się stosując formaldehyd (jak również paraformaldehyd i formalinę).

Wchodzące w reakcję kwasy alifatyczne mogą być kwasami alkanowymi (nasyconymi) lub alkenowymi (jednonienasyconymi) o całkowitej ilości atomów węgla (łącznie z węglem grupy karboksylowej wynoszącej od około 6 do około 30.

Kwasami tymi mogą być naturalne i syntetyczne kwasy jedno-, dwu- i trójkarboksylowe. Odpowiednimi alifatycznymi kwasami naturalnymi są naturalne kwasy tłuszczowe otrzymane drogą zna-nej hydrolizy (kwaśnej lub alkalicznej) olejów roślinnych i zwierzęcych oraz tłuszczów i estrów typu wosków. Wśród kwasów naturalnych korzystne ze względu na cel wynalazku są te, w których całkowita ilość atomów węgla przypadająca na grupę karboksylową wynosi 10—20. Według przedstawionego wynalazku z równym powodzeniem

korzystne są zarówno kwasy karboksylowe nasycone jak i nienasycone.

Odpowiednimi kwasami alkanowymi o 6 lub więcej atomach węgla są kwasy otrzymane z glicerydów: olejów roślinnych tłuszczów zwierzęcych oraz estrów typu wosków, drogą zwykłej hydrolizy w procesach zmydlania a następnie zakwaszenia lub działaniem kwasu na wspomniane glicerydy tłuszczowe i estry typu wosków znane jak woski naturalne, kwasy otrzymywane drogą utlenienia monoalkoholi uzyskanych z pojedynczych estrów typu wosków i kwasy otrzymane metodami syntezy.

Do odpowiednich kwasów alkanowych to jest zawierających grupę R o 6—30 atomach węgla należą kwasy: kapronowy, kaprylowy, kaprynowy, pentadecylowy, palmitynowy, margarynowy, stearynowy, nonadecylowy, arachinowy, medulowy, behenowy, lignocerynowy, pentakozanowy, cerotowy, heptakozanowy, monokozanowy, motanowy i melisowy. Szereg z wymienionych kwasów alkanowych otrzymuje się ze wspomnianych glicerydów i estrów typu wosków w formie mieszaniny dwóch, trzech lub więcej kwasów alkanowych o różnej ilości atomów węgla. Mieszaniny takie stosować można jako czynnik reagujący zamiast pojedynczego kwasu alkanowego. Gdy wspomniane mieszaniny kwasów alkanowych zawierają również kwasy nienasycone, zaleca się ich wstępną redukcję z utworzeniem produktu, który faktycznie nie zawiera wiązań nienasyconych.

Odpowiednimi kwasami alkenowymi o co najmniej sześciu atomach węgla są kwasy takie jak heksenowy, heptenowy, oktenowy aż do oleinowego ( $\text{C}_{18}$ ) i erukowego ( $\text{C}_{22}$ ). Odpowiednie są również kwasy będące dimerami kwasu linolenowego oraz nasycone analogi dimeru i trimeru. Odpowiednie są również inne kwasy polimeryczne tj. kodimery kwasów linolenowego i linolenowego oraz nasycone analogi tych dimerów.

Następujące przykłady przedstawiają wytwarzanie korzystnych koncentratów czynników dodawanych do oleju smarowego oraz ich stosowanie.

Przykład I. 2085 gramów (0,61 mola) fenolu podstawionego polibutylenem o średnim ciężarze cząsteczkowym 1600 (47% polibutylofenolu, 53% polibutenu i olej rozcieńczający), 765 gramów oleju mineralnego 5W ekstrahowanego rozpuszczalnikiem, 109 gramów (0,56 mola) czteroetylenopięcioaminy i 109 gramów (0,38 mola) zmodyfikowanego nasyconego kwasu tłuszczowego o 16—18 atomach węgla miesza się i ogrzewa do temperatury  $65^\circ\text{C}$  i dodaje się szybko 84 ml (1,12 mola) formaliny.

Następnie do mieszaniny wprowadza się powoli w ciągu 1,5 godzin 168 ml (2,24 mola) formaliny, w tym czasie temperaturę reakcji podwyższa się do  $93,5\text{--}105^\circ\text{C}$ . Po zakończeniu dodawania formaliny mieszaninę reagującą ogrzewa się do temperatury  $140\text{--}154^\circ\text{C}$  i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 3 godzin przepuszczając pęcherzyki azotu z szybkością 56 litrów/godz. Po trzech godzinach masę reagującą odsącza się. Otrzymany przesącz w ilości 3015 gramów był przejrzysty, wykazywał zawartość azotu 1,30%, lepkość 954 SSU (sekundy Saybolta uniwersalne) w tempe-

raturze 99°C i zawierał około 37,0% produktu reakcji.

Przykład II. 2370 gramów fenolu podstawionego polibutylenem o średnim ciężarze cząsteczkowym 1526 (49,4% polibutylofenolu, 50,6% polibutenu i olej), 300 gramów oleju mineralnego 5W ekstrahowanego rozpuszczalnikiem, 128 gramów (0,454 mola) kwasu oleinowego i 127 gramów (0,672 mola) czteroetylenopięcioaminy miesza się w temperaturze 65,5°C i dodaje 100 ml (1,344 mola) formaldehydu. Temperaturę podwyższa się do 149–154,5°C i utrzymując w tej temperaturze w ciągu 2 godzin przepuszcza się azot z szybkością 56 litrów/godz, do produktów reakcji dodaje się 489 gramów oleju mineralnego 5W ekstrahowanego rozpuszczalnikiem.

Do 3200 gramów otrzymanego roztworu produktu kondensacji Mannicha zmodyfikowanego kwasem olejowym (40,6%), dodaje się w temperaturze 149°C paraformaldehyd w ilości odpowiadającej 90 gramom formaldehydu i 140 gramów oleju mineralnego 5W ekstrahowanego rozpuszczalnikiem mieszaninę utrzymuje się w temperaturze 149–154°C w ciągu trzech godzin przepuszczając azot z szybkością 56 litrów/godz. Produkt reakcji poddaje się następnie sączeniu.

Zliczony produkt reakcji wykazywał krystaliczną przejrzystość, jego lepkość w temperaturze 99°C wynosiła 1028 SSU i zawierał on 39,3% produktu kondensacji.

Przykład III. 476 gramów (0,132 mola) polibutylofenolu o ciężarze cząsteczkowym 1600 (44,5% polibutylofenolu, 55,5% polibutenu oraz olej SAE-5W), 84 gramy oleju mineralnego 5W ekstrahowanego rozpuszczalnikiem, 19 gramów (0,066 mola: ekwiwalent 0,5 mola na mol polibutylofenolu) kwasu stearynowego i 23 gramy (0,122 mola) czteroetylenopięcioaminy miesza się w temperaturze 82°C a następnie dodaje 18 ml (0,24 mola) formaldehydu). Mieszaninę reagującą ogrzewa się następnie do temperatury 150°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu trzech godzin przepuszczając azot z szybkością 14 litrów/godz. Do mieszaniny dodaje się następnie pomocniczy materiał sączący i sączy się ją. Uzyskany przesącz w ilości 700 gramów był przejrzysty, zawierał 1,22% azotu, w temperaturze 99°C wykazywał lepkość 975 SSU i zawierał 50,2% półproduktu.

Do przesączonego półproduktu dodaje się w temperaturze 150°C formaldehyd w ilości odpowiadającej 6 molom formaldehydu na mol polibutylofenolu o ciężarze cząsteczkowym 1600. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 160°C w ciągu 4 godzin, wytrząsając, a następnie do mieszaniny reagującej wprowadza się azot w celu usunięcia wody będącej produktem ubocznym reakcji. Produkt reakcji sączy się w temperaturze 150°C. Otrzymany przesącz jest przejrzysty, stanowi on 51% koncentratu dogodny do stosowania według wynalazku.

Przykład IV. 238 gramów (0,066 mola) polibutylofenolu, takiego jak stosowany w przykładzie III, 37 gramów oleju mineralnego 5W ekstrahowanego rozpuszczalnikiem, 5,7 gramów (0,033 mola; równoważnik 0,5 mola na mol polibutylofenolu)

kwasu kaprynowego i 11,5 grama (0,061) czteroetylenopięcioaminy miesza się w temperaturze 82°C a następnie dodaje 9,0 ml (0,12 mola) formaldehydu. Temperaturę reakcji podwyższa się do 150°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 3 godzin przepuszczając azot z szybkością 14 litrów/godz. Po dodaniu środka ułatwiającego sączenie mieszaninę się sączy. Uzyskany przesącz jest krystalicznie przejrzysty, zawierał 1,48% azotu i wykazywał lepkość 978 SSU w temperaturze 99°C.

Otrzymany przesącz ogrzewa się w temperaturze 160°C w naczyniu reakcyjnym wyposażonym w mieszadło, układ kondensujący i odbierający wodę oraz wlot gazu poniżej poziomu cieczy. Gorąca ciecz miesza się a wlot gazu połączony jest z zamkniętym zważonym naczyniem zawierającym paraformaldehyd i posiada wlot gazu. Zważone, zamknięte naczynie ogrzewa się w celu wytworzenia formaldehydu w postaci gazu, który wprowadza się do wytrząsanej gorącej cieczy aż zaabsorbowane zostanie 0,396 mola formaldehydu (6 moli na mol wyjściowego polibutylofenolu).

Następnie przerywa się doprowadzenie formaldehydu i przewodem wlotowym gazu dostarcza się azot. Azot gazowy dostarczany jest do wytrząsanej reaktora aż do momentu gdy w układzie odbierającym kondensat przestanie zbierać się woda będąca produktem ubocznym reakcji. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną sączy się w temperaturze 150°C. Przesącz jest przejrzysty i stanowi on 46,77% koncentrat produktu dogodnego do stosowania według wynalazku.

Przykład V. Powtarza się część czynności z przykładu IV z tą zmianą, że zamiast kwasu kaprynowego używa się 7,5 grama (0,033 mola) kwasu mirystynowego. Ilość kwasu mirystynowego odpowiada ekwiwalemtowi 0,5 mola na mol polibutylofenolu. Ponadto zamiast 37 gramów oleju SAE-5W używa się 40 gramów tego oleju. Uzyskany przesącz jest krystalicznie przejrzysty i zawiera co stwierdzono drogą analizy (1,4% azotu i wykazuje w temperaturze 99°C lepkość 967 SSU.

Produkt reakcji Mannicha modyfikowany kwasem mirystynowym podaje się działaniu formaldehydu do momentu gdy zaabsorbowane zostanie 0,264 mola formaldehydu (4 mole formaldehydu na mol polibutylofenolu). Przesącz jest przejrzysty i stanowi 48% koncentrat produktu dogodny do stosowania według wynalazku.

Przykład VI. Powtarza się czynność z przykładu IV z tą zmianą, że zamiast kwasu kaprynowego stosuje się 8,5 grama kwasu palmitynowego (0,033 mola) i zamiast 37 gramów oleju SAE-5W stosuje się 41 gramów tego oleju. Uzyskany przesącz jest krystalicznie przejrzysty, wykazuje zawartość azotu (stwierdzoną drogą analizy) 1,32% i lepkość w temperaturze 99°C 975 SSU. Do uzyskanego przesącza ogrzanego do temperatury 171°C dodaje się formaldehyd, sposobem przedstawionym w przykładzie IV, aż do momentu, gdy zaabsorbowane zostanie 0,33 mola formaldehydu (5 moli na mol polibutylofenolu), następnie w temperaturze 171°C usuwa się wodę jako produkt uboczny reakcji stosując azot jak opisa-

no uprzednio. Uzyskany przesącz jest przejrzysty, zawiera 50,6% produktu i stanowi dogodny materiał do stosowania według wynalazku.

Przykład VII. Reaktor o pojemności 7750 litrów wyposażony w mieszadło napelnia się w temperaturze 150°C 3223,5 kilogramami roztworu zawierającego 63 procent wagowych (2270 moli) polipropylofenolu (średni ciężar cząsteczkowy 894) i 37 procent wagowych polipropenu (średni ciężar cząsteczkowy 800), 59 kilogramami (91 moli) polimeru kwasu linolowego o ciężarze cząsteczkowym 650 (87% dimeru i 13% trimeru) i 234 kilogramami (2270 moli) dwuetylenotrójaminy. Zawartość reaktora miesza się i oziębia do 88–93°C. Następnie mieszając zawartość reaktora dodaje się 514 kilogramów roztworu zawierającego 44 procent wagowych CH<sub>2</sub>O w metanolu (7570 moli CH<sub>2</sub>O) z taką szybkością aby utrzymać temperaturę reakcji w zakresie 82–88°C, tj. w ciągu około 30 minut, a następnie wytrząsaną mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 82–88°C przez następne 30 minut, w ten sposób całkowity czas trwania reakcji wynosi 60 minut.

Reaktor łączy się ze znajdującym się nad nim urządzeniem kondensującym zbierającym wodę i mieszając zawartość reaktora, podgrzewa się ją jak najszybciej, do temperatury 177°C. Utrzymując temperaturę 177°C wprowadza się gaz obojętny (tj. azot) w celu usunięcia metanolu i wody jako produktu ubocznego, metanol i wodę odbiera się w formie kondensatów. W ciągu około dwóch godzin ogrzewania w temperaturze 188°C przy ciągłym przepływie gazu obojętnego, w urządzeniu kondensującym zebrany zostaje cały metanol oraz ilość wody zbliżona do teoretycznej, która powstaje w reakcji kondensacji określonej ilości polimeru kwasu linolowego i formaldehydu.

W powyższej reakcji, fenol podstawiony polipropylenem o średnim ciężarze cząsteczkowym 894 (podstawnik polipropylofenolu o średnim ciężarze cząsteczkowym 800), polimer kwasu linolowego, dwuetylenotrójaminy i formaldehyd reagują w stosunku molowym wynoszącym odpowiednio 1,0:0,04:1,0:3,32 biorąc za podstawę 1000 moli polipropylofenolu o ciężarze cząsteczkowym wynoszącym średnio 894.

Produkt pozbawiony wody i metanolu przenosi się do tanku filtrującego wyposażonego w mieszadło, rozcieńcza 2179 kilogramami oleju smarowego SEA-5W, dokładnie miesza i sączy. Przesącz zawiera 41,7 procent wagowych wysokocząsteczkowego produktu reakcji Mannicha zmodyfikowanego polimerem kwasu linolowego, produkt ten wykazuje zawartość azotu (według metody Kieldahla) 1,65 procent wagowych.

Przesącz otrzymany według metody opisanej powyżej zawierający 41,7 procent wagowych produktu reakcji Mannicha zmodyfikowanego polimerem kwasu linolowego, o zawartości azotu 1,65 procent wagowych, ogrzewa się do temperatury 165°C i przepompowuje przez reaktor rurowy z przegrodą wewnętrzną do którego dostarczany jest paraformaldehyd przy pomocy spiralnego urządzenia transportującego w taki sposób, aby dostarczyć 9534 mole formaldehydu w czasie gdy

wymieniony przesącz przepływa przez wspomniany reaktor rurowy z tj. w ciągu około 60 minut. Ciecz opuszczająca wspomniany reaktor zbiera się i wytrząsa w naczyniu reakcyjnym, utrzymując temperaturę 171–177°C, wprowadza się azot gazowy tak długo aż zebrany zostanie w postaci kondensatu cały produkt uboczny. Otrzymaną odwodnioną ciecz sączy się w temperaturze 150°C, przesącz jest przejrzystym produktem ciekłym. Z analizy przesączu zawierającego 32,1% produktu wynika, że przereagowało około 80% formaldehydu (7630 moli), biorąc za podstawę 2270 moli wyjściowego polipropylofenolu, na mol wspomnianego polipropylofenolu przypada 3,36 moli formaldehydu.

Przesącz stanowi koncentrat, który stosować można bezpośrednio jako czynnik o działaniu detergentowym w benzynowych silnikach dwutaktowych dodając koncentrat do paliwa benzynowego w takiej ilości aby we wspomnianej benzynie uzyskać 0,5 procenta wagowego produktu reakcji Mannicha zmodyfikowanego polimerem kwasu linolowego i paraformaldehydem, lub zmodyfikowany produkt reakcji Mannicha rozcieńcza się olejem mineralnym do zawartości równej 5,0 procentom wagowym i stosuje jako jedyny środek o działaniu detergentowym w oleju smarowym do skrzyń korbowych silników benzynowych czterotaktowych lub pojazdów z silnikiem dieslowskim wraz z inhibitorami rdzewienia, środkami przeciwdziałającymi zużyciu, przeciwutleniaczami i dodatkami poprawiającymi wskaźnik lepkości w stężeniach zwykle stosowanych.

Przykład VIII. 976 gramów (0,61 mola) fenolu podstawionego polibutylem o średnim ciężarze cząsteczkowym 1600 i rozpuszczonego w 1100 gramach ksyleny, 530 gramów oleju mineralnego 5W ekstrahowanego rozpuszczalnikiem, 109 gramów (0,386 mola) kwasu olejowego i 109 gramów (0,56 mola) czteroetylenopięcioaminy wytrząsa się i ogrzewa do 65°C. Następnie do wytrząsanej mieszaniny dodaje się szybko formalinę zawierającą 1,2 mola formaldehydu.

Do wytrząsanej mieszaniny dodaje się powoli, w ciągu 90 minut ilość formaliny odpowiadającą 2,4 mola formaldehydu. Następnie wytrząsaną mieszaninę ogrzewa się do temperatury 140°C, utrzymuje w temperaturze 140°C w ciągu 3 godzin i podgrzewa do temperatury 150°C, ogrzewanie prowadzi się najpierw pod chłodnicą zwrotną w celu usunięcia mieszaniny azeotropowej ksylen-woda a następnie usuwa się ksylen. Po oddestylowaniu gorącą pozostałość sączy się. Uzyskuje się 1765 gramów przesączu o zawartości azotu około 2,2% i zawierającego około 70% końcowego produktu kondensacji.

Koncentraty przygotowane przedstawionymi w podanych przykładach sposobami są roztworami olejowymi zawierającymi od 32,1–70 procent wagowych produktu kondensacji utworzonego przez działanie dodatkową ilością formaldehydu na wysokocząsteczkowy produkt reakcji Mannicha zmodyfikowany kwasem alifatycznym. Koncentraty te po rozcieńczeniu dają oleje smarowe o różnej lepkości odpowiednie do smarowania silników

ze spalaniem zewnętrznym tak aby stężenie produktu otrzymanego po dodatkowym działaniu formaldehydem, wynosiło od 0,05%—10%.

Do takich smarowych olejów należą na przykład, oleje węglowodorowe pochodzące z ropy naftowej, znane oleje syntetyczne pochodzące z polimeryzacji olefin, oleje syntetyzowane w znany sposób, z tlenków alkilenów lub znane oleje syntetyczne typu estrów kwasu polikarboksylogowego otrzymywanego drogą estyfikacji kwasów adypinowego, sebacynowego lub azelainowego. Oleje 5W i SEA-5W ekstrahowane rozpuszczalnikiem, stosowane w przykładach, są olejami smarowymi do skrzyń korbowych i pochodzą z frakcji destylacyjnej ropy naftowej wykazującej maksymalną lepkość 4000 SSU w temperaturze  $-18^{\circ}\text{C}$  a najniższą lepkość 39 SSU w temperaturze  $99^{\circ}\text{C}$ . Ogólnie, tego rodzaju oleje smarowe wykazują najniższą lepkość wynoszącą 39—110 SSU w temperaturze  $99^{\circ}\text{C}$ .

Stabilność wysokocząsteczkowego produktu kondensacji zmodyfikowanego działaniem aldehydu i kwasu na utlenianie w podwyższonej temperaturze określa się stosując test nazywany „Hot Tube Test” (test z użyciem podgrzewanej rurki). Pozwala on określić stabilność dyspergujących dodatków do olejów smarowych, szczególnie olejów do skrzyń korbowych pojazdów, na utlenianie i działanie podwyższonymi temperaturami. Test ten umożliwia w warunkach laboratoryjnych przyspieszoną symulację warunków istniejących w skrzyni korbowej silnika. Środek dyspergujący badany tym sposobem wprowadza się do typowej mieszaniny oleju smarowego stosowanego do skrzyń korbowych i mieszaninę poddaje następującemu testowi.

Przypuszcza się je z prędkością 0,1 ml na minutę przez pionową rurkę szklaną o długości 50,8 cm i średnicy 8 mm, przy czym 132 mm rurki otoczone jest płaszczem grzejnym podgrzewanym do temperatury  $250^{\circ}\text{C}$  w ciągu 100 minut trwania testu. W tym czasie przez rurkę przepuszcza się w przeciwnym kierunku powietrze z szybkością 20 ml na minutę. Po 100 minutach rurkę chłodzi się i przemywa heksanem a następnie bada się wygląd rurki określając powierzchnię pokrytą lakierowanym osadem oraz grubość tego osadu. Idealny wygląd rurki określa się jako 10A, gdzie wartość liczbową odnosi się do osadu na podgrzewanej części rurki a literowa określa ilość osadu wytworzonego w zimnej części rurki poniżej powierzchni podgrzewanej.

Im niższa jest wartość liczbową i wyższe oznaczenie literowe tym gorsza jest stabilność środka dyspergującego na utlenianie i działanie termiczne.

Tego rodzaju test laboratoryjny umożliwia wstępne jakościowe określenie działania środka dyspergującego dodawanego do olejów smarowych stosowanych w skrzyniach korbowych silników ze spalaniem wewnętrznym, które działają w wysokich temperaturach. Przy pomocy tego testu sprawdzić można działanie środka dyspergującego bez ryzyka uszkodzenia silnika ze spalaniem wewnętrznym.

Dane przedstawione w tablicy I uzyskano przeprowadzając „Hot Tube Test” dla następujących mieszanek oleju smarowego.

Próba A.

5	4,1% (obj.)	Niemodyfikowany produkt kondensacji (1)
	2,0%	„ Nadzasadowy sulfonian
	1,1%	„ Dwualkilodwutiofosforan cynku
10	70,0%	„ Dwutiosulfonian ekstrahowany rozpuszczalnikiem
	22,8%	„ Olej mineralny 5W ekstrahowany rozpuszczalnikiem

(1) Produkt ten sporządza się w sposób następujący: miesza się 260 gramów (0,073 mola) fenylu podstawionego polibutylem o średnim ciężarze cząsteczkowym 1600 (42% polibutylofenolu, 58% polibutenu i olej), 39 gramów oleju mineralnego 5W ekstrahowanego rozpuszczalnikiem, 13 gramów (0,067 mola) czteroetylenopięcioaminy i mieszaninę ogrzewa się do  $80^{\circ}\text{C}$ , następnie dodaje się 10 ml (0,134 mola) formaliny i mieszaninę poddaje reakcji w ciągu trzech godzin w temperaturze  $149-154^{\circ}\text{C}$  przepuszczając arot z szybkością 28 litrów/godz. Po zakończeniu reakcji produkt się sący. Przesącz wykazywał lepkość 1258 SSU w temperaturze  $99^{\circ}\text{C}$ .

Próba B.

Skład identyczny jak próby A z tym wyjątkiem, że użyto 4,1% produktu otrzymanego według przykładu II. Jest to produkt kondensacji modyfikowanej kwasem.

Próba C.

Skład identyczny jak próby A z tym wyjątkiem, że użyto 4,1% produktu otrzymanego według przykładu II. Jest to produkt kondensacji modyfikowany działaniem kwasu i dodatkowym działaniem aldehydu, będący dodatkiem do oleju według wynalazku.

Tablica I

Próba	Wynik testowania
A	7,8 D
B	8,2 C
C	8,0 B

Wartość literowa „B” jako wynik powyższego testu wskazuje, że produkt kondensacji modyfikowany kwasem i działaniem aldehydu (próba C) wykazuje lepszą stabilność na utlenianie w podwyższonej temperaturze niż produkt modyfikowany kwasem (próba B), który w teście uzyskał oznaczenie literowe „C”.

Olej smarowy zawierający produkt kondensacji modyfikowany kwasem i działaniem aldehydu będący przedmiotem wynalazku może również zawierać inne dodatki jak na przykład, czynniki poprawiające wskaźnik lepkości, inhibitory rdzewienia, czynniki smarowe, czynniki obniżające punkt krzepnięcia itd.

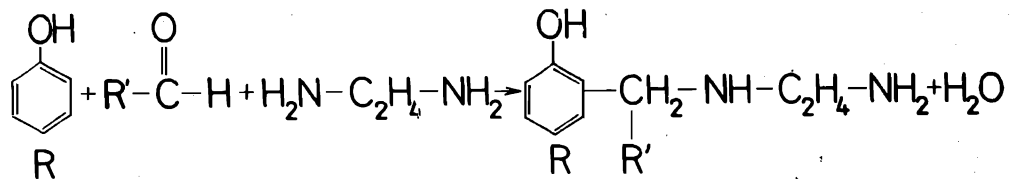
Podane tutaj oraz w zastrzeżeniach wartości procentowe oznaczają procenty wagowe jeżeli nie zostało zaznaczone inaczej.

## Zastrzeżenia patentowe

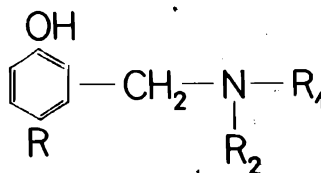
1. Olej smarowy zawierający 0,05—10% wagowych dodatku stanowiącego modyfikowany produkt kondensacji Mannicha, otrzymany w wyniku reakcji 1 mola hydroksyaromatycznego związku podstawionego wielocząsteczkową grupą alkilową o średnim ciężarze cząsteczkowym 600—100 000, 0,1—10 moli aminy, której cząsteczka zawiera co najmniej jedną grupę NH=, 1—10 moli formaldehydu lub odczynnika zdolnego do wytwarzania formaldehydu i 0,014—1 mola alifatycznego kwasu

o 6—30 atomach węgla, **znamienny tym**, że zawiera produkt kondensacji Mannicha modyfikowany w temperaturze 135—190°C formaldehydem lub wytwarzającym formaldehyd odczynnikiem użytym w ilości 2—6 moli formaldehydu na mol podstawionego wielocząsteczkową grupą alkilową związku hydroksyaromatycznego.

2. Olej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera dodatek wprowadzony w postaci koncentratu zawierającego 10—70% wagowych modyfikowanego formaldehydem produktu kondensacji Mannicha i 90—30% wagowych oleju stanowiącego frakcję destylacji ropy naftowej.



Schemat



Wzór 1