



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 042 665** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 07 D 207/404, C 07 C 11/06,**
C 10 M 133/16//C 10 N 30:04

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 5010682/04, 10.12.1991
(30) Приоритет: 12.12.1990 GB 9027000.0
(46) Дата публикации: 27.08.1995
(56) Ссылки: Патент США N 3445386, кл. 252-32.7, 1969.

(71) Заявитель:
Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппий Б.В.
(NL)
(72) Изобретатель: Корнелис Схенк[NL]
(73) Патентообладатель:
Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппий Б.В.
(NL)

(54) ПРОИЗВОДНОЕ АЛКЕНИЛСУКЦИНИМИДА КАК ДИСПЕРГИРУЮЩАЯ ПРИСАДКА К КОМПОЗИЦИОННЫМ СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ, СУКЦИНИРОВАННЫЙ ОЛИГОМЕР ПРОПИЛЕНА КАК ПРОМЕЖУТОЧНЫЙ ПРОДУКТ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНОГО АЛКЕНИЛСУКЦИНИМИДА И СМАЗОЧНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

(57) Реферат:

Использование: в качестве диспергирующей присадки в композиционных смазочных маслах. Сущность изобретения: продукт производное алкенилсукцинимиды, получаемый взаимодействием при 200-235°C малеинового ангидрида и атактического олигомера пропилена $H(CH(CH_3)-CH_2)_n-C(CH_3)=CH_2$ с мол. м. 1000-3000 с последующей обработкой

полученного сукцинированного олигомера пропилена с мольным отношением янтарной кислоты и атактического олигомера пропилена 1:1,5-1:1 амином $H(NH(CH_2)_p)_m-NH_2$, где $p=2-4$, $m=3-6$, при 160-180°C. Продукт смазочная композиция, содержащая смазочное масло и диспергирующую присадку, состоящую из 1,0-2,5 мас. алкенилсукцинимидного производного.

RU 2 042 665 C1

RU 2 042 665 C1



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 042 665** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 07 D 207/404, C 07 C 11/06,**
C 10 M 133/16//C 10 N 30:04

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5010682/04, 10.12.1991

(30) Priority: 12.12.1990 GB 9027000.0

(46) Date of publication: 27.08.1995

(71) Applicant:
Shell Interneshnl Riserch Maatskhappij B.V. (NL)

(72) Inventor: Kornelis Skhenk[NL]

(73) Proprietor:
Shell Interneshnl Riserch Maatskhappij B.V. (NL)

(54) DERIVATIVE OF ALKENYLSUCCINIMIDE AS DISPERSING ADDITION AGENT TO COMPOSITION LUBRICANT OILS, SUCCINATED OLIGOMER OF PROPYLENE AS AN INTERMEDIATE PRODUCT FOR SYNTHESIS OF ALKENYLSUCCINIMIDE DERIVATIVE AND LUBRICANT COMPOSITION

(57) Abstract:

FIELD: lubricant oils. SUBSTANCE: product: derivative of alkenylsuccinimide synthesized by interaction of maleic anhydride and atactic oligomer of propylene of the formula $H(CH(CH_3)-CH_2)_n-C(CH_3)=CH_2$ with molecular mass 1000-3000 at 200-235 °C followed by treatment of

synthesized succinated propylene oligomer (molar ratio of succinic acid and atactic propylene oligomer is 1-1.5:1) with amine of the formula $H(NH(CH_2)_p)_m-NH_2$ where p 2-4, m 3-6 at 160-180 °C. Product lubricant composition containing lubricant oil and dispersing addition agent consisting of 1.0-2.5 wt.-% alkenylsuccinimide derivative of. EFFECT: improved method of synthesis.

RU 2 042 665 C1

RU 2 042 665 C1

Изобретение относится к производным алкенилсукцинимидов, в частности к производным, применимым в качестве диспергирующих присадок в композиционных смазочных маслах.

В патенте США N 3172892 раскрыты алкенилсукцинимиды, применимые в качестве диспергирующих присадок в смазочных композициях и представляющих собой продукты реакции алкенилэтановых кислот и ангидридов с по меньшей мере половинным эквивалентным количеством этиленамина, такого как этилендиамин, диэтилентриамин, триэтилтетраамин, тетраэтиленпентаамин и пентаэтиленгексаамин, при этом указанные амины могут быть синтезированы реакцией этилендихлорида с аммиаком. Алкенилэтановые кислоты и ангидриды получают реакцией малеинового ангидрида с высокомолекулярным олефином или хлорированным высокомолекулярным олефином. В качестве примеров приемлемых олефинов упомянуты полиэтилен, полипропилен и полиизобутилен, из которых, как указано, полиизобутилен особенно предпочтителен. Однако в примере 10 полипропиленэтановый ангидрид получают реакцией хлорированного полипропилена с молекулярной массой около 900 и содержанием хлора 4% с малеиновым ангидридом. Полученный полипропиленэтановый ангидрид вводят в реакцию с "полиамином Н" (смесь этиленаминов, приближающаяся по составу к тетраэтиленпентамину). Никаких сведений о строении полипропиленового фрагмента не приводится.

Продукт по патенту США N 31844744 относится к продукту, образованному реакцией алкенилэтановой кислоты (или, предпочтительно ангидрида кислоты) с многоатомным спиртом и полиамином. Указано, что продукт применим в качестве диспергирующей и противокоррозионной присадки в углеводородных композициях, таких как топочное и жидкое топливо, бензин, но особенно смазки. Все три реагента рекомендуют соединять примерно в равном молярном отношении. В качестве многоатомного спирта рекомендуется полиалкиленгликоль, например тетраэтиленгликоль. В качестве полиамина рекомендуется этилен- или пропиленамин, например, тетраэтиленпентаамин. Отмечается, что алкенилэтановые ангидриды легко образуются в реакции малеинового ангидрида с органическим соединением, обладающим концевой двойной связью, предпочтительно полимером C_2-C_5 -моноолефина, как правило, молекулярной массы 700-3000, например 800-1300. В качестве полимера рекомендуется полиизобутилен и никаких примеров других полимеров не приводится. Авторы патента США 3184474, видимо, полагают, что такие полимеры будут иметь на конце двойную связь, но никакого анализа, отражающего истинное строение использованного в примере полиизобутилена, не приводится. Аналогично, методика способа полимеризации направлена на то, чтобы полимеры имели концевые двойные связи.

В патенте США 3445386 раскрываются смазочные композиции, содержащие полипропиленсукцинимиды и амиды

имидазолина и имидазолидина, где источником полипропиленовой группы служит полипропилен молекулярной массы 500-3000, предпочтительно 800-1400, в качестве моющих средств. Указано также, что производные сукцинимидов применимы в качестве топливных присадок. Производные сукцинимидов получают совместной реакцией полипропилена с малеиновым ангидридом или малеиновой кислотой с образованием соответствующего полипропиленсукцинового производного, которое затем вводят в реакцию с амидом или амином имидазолина или имидазолидина. Приемлемые амиды и амины имидазолинов и имидазолидинов получают реакцией алкиленполиамина с монокарбоновой кислотой или альдегидом, или кетоном. Никаких указаний о строении полипропиленовой группы не приводится.

Полимеры, строение цепи которых предусматривает повторяющиеся звенья одинаковой конфигурации, известны как изотактические полимеры, в том время, как полимеры, содержащие звенья с четко меняющейся конфигурацией, известны как синдиотактические полимеры. Полимеры, в которых строение цепи не отличается четким порядком конфигурации повторяющихся звеньев, известны как атактические полимеры. Изотактические и синдиотактические полимеры характеризуются четкой диффракцией рентгеновских лучей и по физическим свойствам резко отличаются от аморфных атактических полимеров.

В работе В. Г. Островерхова и др. Нефтераб. Нефтехим. (Киев), 31, 32-36 (1986), Сукцинимидные и оксазолиновые присадки на основе олигомеров пропилена раскрывается получение алкенилэтановых ангидридов реакцией олигомеров пропилена, предпочтительно молекулярной массы более 700 с малеиновым ангидридом путем их нагревания 12 ч при 230°C в присутствии 10% ксилола и при добавлении небольшого количества бензоилхлорида. Полученные алкенилэтановые ангидриды вводят в реакцию с диэтилентриамином и получают биссукцинимидные присадки к смазочным маслам, обладающих моющими диспергирующими свойствами. Спектр ПМР (протонного магнитного резонанса) показал, как указано, что олигомеры пропилена, полученные в мягких условиях в присутствии катализатора на основе хлористого алюминия, содержат два типа $C=CH_2$ и небольшое количество $C=CH$ структур. Однако число двойных связей, определенных на основании ионного числа, значительно превышает их число, подсчитанное на основе ПМР-спектра с учетом величины молекулярной массы. Этот факт объясняется наличием тетразамещенной $C=C$ связи.

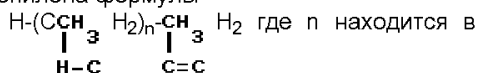
Содержание активного вещества в продуктах реакции олигомеров пропилена с олеиновым ангидридом приводится в табл.2 в интервале 38,9-65,7%

В работе: Блудилин и др. Совр. Технол. Произ-ва присадок, 69-75, Киев, Наукова думка, 1976, Улучшение технологии получения алкенилэтановых ангидридов в приготовлении сукцинимидных присадок раскрывается получение сукцинимидных присадок, имидазолиновых и имидазолидиновых алкенилэтановых кислот или их ангидридов и

полиаминов в качестве бензолных моющих присадок моторных масел. При получении алкенилэтантарных ангидридов, *inter alia*, атактический полипропилен с мол. массой 900-1200 реагирует с малеиновым ангидридом в свободно-радикальной реакции в присутствии перекисного инициатора, например перекиси бензоила, азо-бисизобутиронитрила и перекиси ди-трет-бутила, при этом максимальная конверсия достигается при использовании перекиси ди-трет-бутила. Отсутствуют какие-либо указания на подробности молекулярного строения применяемого атактического полипропилена, но стоит отметить, что максимальное значение степени превращения атактического полипропилена в вышеуказанной свободно-радикальной реакции составляет 53%

Нами неожиданно обнаружено, что применением выбранного класса атактических олигомеров пропилена можно получить очень эффективные алкенилсукцинимидные диспергирующие присадки к смазочным маслам с неожиданно высоким содержанием активного вещества.

Таким образом, согласно предлагаемому изобретению даются алкенилсукцинимидные производные, применимые в качестве диспергирующих присадок в композиционных смазочных маслах, с алкенильной группой, происходящей из атактического олигомера пропилена формулы



интервале 15-120, со среднечисленной молекулярной массой (M_n) в интервале 700-5000 и молярным отношением фрагмента янтарной кислоты к олигомеру атактического пропилена в интервале 1:1 1,5:1, причем источником сукцинимидов служит C_1 - C_{50} -амин.

Среднечисленная молекулярная масса (M_n) атактического олигомера пропилена определяется количественной реакцией с озоном при допущении того, что каждая олигомерная цепь содержит одну двойную связь, что не вызывает особых сомнений у специалиста.

Верхний предел в 5000 для M_n атактического олигомера пропилена связан с тем фактом, что молекулярные массы, превышающие 5000, могут создать технологические затруднения при алкенилсукцинимидных производных из атактического олигомера пропилена, определяемые его вязкостью. Нижний предел в 700 для M_n связан с тем, что низкомолекулярные продукты имеют тенденцию быть менее эффективными диспергирующими присадками.

Рекомендуется, чтобы источником алкенильной группы служил атактический олигомер пропилена формулы I, где n находится в интервале 15-70 и M_n в интервале 700-3000, более предпочтительно n 20-60 и M_n 900-2500.

Молярное отношение фрагментов янтарной кислоты к атактическому олигомеру пропилена (отношение сукцинирования γ) легко рассчитать по следующему уравнению:

$$\gamma = \frac{M_n \times K_4}{(20x_{AB} - K_4x_8)} \quad \text{где}$$

M_n среднечисленная молекулярная масса атактического олигомера пропилена;

K_4 кислотное число продукта реакции, экв/г;

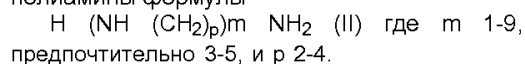
AB активное вещество в продукте реакции, мас.

Термин "активное вещество" относится к олигомеру пропилена, несущему группы карбоновой кислоты, откуда очевидно, что не прореагировавший олигомер пропилена не вносит вклад в AB .

Рекомендуется, чтобы молярное отношение фрагментов янтарной кислоты к атактическому олигомеру пропилена находилось в интервале (1-1,5):1.

Изобретением также даются промежуточные сукцинированные олигомеры пропилена, полученные реакцией малеинового ангидрида с атактическим олигомером пропилена формулы 1, приведенной выше.

Применяемые в предлагаемом изобретении C_1 - C_{50} -амины могут быть разветвленными или неразветвленными, насыщенными алифатическими первичными или вторичными аминами, предпочтительно высшими полиаминами, в которых атомы азота попарно соединены алкиленовыми группами с 2-4 атомами углерода. Таким образом, к рекомендуемым аминам относятся полиамины формулы



Примеры рекомендуемых полиаминов включают триэтилентетраамин (ТЭТА), тетраэтиленпентаамин (ТЭПА) и пентаэтиленгексаамин (ПЭГА).

Промышленный источник указанных продуктов, который, как правило, и используют, обычно представляет собой смесь различных полиаминов с преобладанием одного или нескольких продуктов.

Молярное отношение присоединения фрагментов янтарной к амину находится в интервале 1:1-3:1, (1-1,5):1.

Алкенилсукцинимидные производные изобретения в первую очередь находят применение в качестве присадок к смазочным маслам, хотя могут быть введены в углеводородное топливо, такое как бензины. Соответственно, изобретением кроме того дается смазочная композиция, включающая, в большем количестве смазочное масло и в меньшем количестве, предпочтительно 0,1-10 мас. особенно 0,5-5 мас. (в пересчете на всю композицию) вышеохарактеризованное сукцинимидное производное. Применяемое в таких композициях смазочное масло по своему происхождению может быть природным, минеральным или синтетическим.

Природные смазочные масла включают животные и растительные масла, такие как касторовое масло. Минеральные масла представляют собой фракции смазочного масла, полученные из сырых нефтей, угля или сланца, и такие фракции могут быть подвергнуты определенной обработке, такой как обработка глиной-кислотой, растворителем или гидрированием. Синтетические смазочные масла включают синтетические полимеры углеводородов, модифицированные полимеры окиси алкилена и сложнэфирные смазки, которые хорошо известны. Эти смазочные масла

предпочтительно являются моторными маслами для двигателей с электрозажиганием и дизельных двигателей, но включают также гидравлические смазки, металлообрабатывающие жидкости для бесступенчатых коробок передач. Смазочная композиция может содержать различные другие известные присадки, такие как улучшающие индекс вязкости (И.В.), например, линейные или звездообразные полимеры диена, такого как изопрен или бутадиен, или сополимер указанного диена с возможно замещенным стиролом. Такие сополимеры обычно относятся к блок-сополимерам и их рекомендуется гидрировать до такой степени, чтобы насытить большую часть олефиновой ненасыщенности. Другие приемлемые присадки включают диспергирующие улучшающие И.В. присадки, такие как основанные на блок-сополимерах или полиметакрилатах, противозадирные (противоизносные) присадки, такие как дитиофосфаты цинка или натрия, антиокислители, фрикционные модификаторы или металлсодержащие моющие присадки, такие как феноаты, сульфонаты, алкилсалицилаты или нафтенаты, каждая из таких моющих присадок может быть сверхосновной.

Смазочная композиция предлагаемого изобретения обладает прекрасными диспергирующими свойствами.

Приемлемый способ получения смазочной композиции изобретения заключается в подмешивании концентрата присадок к базовому смазочному маслу. Подобный концентрат обычно содержит смазочное масло в качестве растворителя/разбавителя и одну или несколько присадок в концентрированной форме. В связи с этим, изобретением также дается концентрат смазочного масла, состоящий из смазочного масла и вышеохарактеризованного сукцинимидного производного в количестве 10-80 мас. в пересчете на весь концентрат.

Изобретение станет более понятным из следующих иллюстрирующих его примеров.

Пример 1-4. Получение и характеристика атактических олигомеров пропилена.

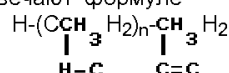
Атактические олигомеры пропилена с молекулярной массой (M_n) 1070 (1), 1455 (2), 1710 (3) и 2130 (4), определенной количественной реакцией с озоном на основе каждой молекулы, содержащей одну двойную связь, получены методом, аналогичным методу сравнительно примера 1 из EP-A-268214, с изменением температуры реакции с целью достижения различных молекулярных масс, при этом реакцию прекращают добавлением метанола, и с тем изменением в методике, что молярное отношение метилалюминоксана к бис(циклопентадиенил)цирконийдихлориду было 1500:1, а не 600:1, как в сравнительном примере из EP-A-268214.

Полученные олигомеры фильтруют и используют без удаления золы.

Значения M_w/M_n , определенные гелем-проникающей хроматографией (ГПХ) во всех случаях, были 2,5 или ниже.

Молекулярное строение олигомеров выявлено с помощью ^{13}C -ЯМР. В каждом случае спектр ^{13}C -ЯМР показал присутствие только двух типов ненасыщенных углеродных

атомов, а именно: CH_2 ($\delta = 111,4$ ч/млн.) и $-\text{C}(\text{CH}_3)$ ($\delta = 144,4$ ч/млн.), для которого метильная группа ($\delta = 22,2$ ч/млн.) легко распознаваема с указанием в результате на концевые винилиденные группы формулы $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$. На основании спектра можно сделать вывод о том, что по меньшей мере 95% полимерных цепей обладает подобными концевыми группами. В спектре достаточно хорошо просматриваются пики для CH_3 , CH_2 и CH атомов углерода вдоль цепи и хорошо определенные пики для атомов углерода n -пропильных групп у начального конца полимерных цепей (см. Tsutsui и др. Polymer 1989, т. 30, 428-431). Таким образом, олигомеры во всех случаях отвечают формуле



В отличие от вышеприведенных атактических олигомеров пропилена 1-4 атактические олигомеры пропилена известного уровня техники, типичным примером которых является промышленный атактический олигомер пропилена "АМОКО 9013" (фирменное название) фирмы Амоко, представляющий собой бесцветную жидкость с температурой вспышки 93°C , удельной плотностью 0,86, вязкостью 65-80 мм²/с при 99°C (ASTM D 445), молекулярной массой (M_n) 900, в высшей степени разветвлены и изомеризованы. ^{13}C -ЯМР-спектр "АМОКО 9013" характеризуется сложными многопиковыми сигналами с $\delta = 117-141$ ч/млн. для олефиновых атомов углерода и $\delta = 7-52$ ч/млн. для атомов углерода вдоль цепи, что указывает на крайне неупорядоченное расположение олефиновых двойных связей в олигомерных цепях.

Пример 5-7. Реакция атактических олигомеров пропилена с малеиновым ангидридом.

Атактический олигомер пропилена I (1685 г, 1,57 ммоль) и малеиновый ангидрид (МАЛА) нагревают 4,5 ч при температуре кипения (200°C) в стеклянном реакторе, снабженном отбойными перегородками, турбинной мешалкой, обратным холодильником, вводом для азота, температурным зондом и электрообогревательной рубашкой. Непрореагировавший малеиновый удаляют перегонкой в вакууме. Остаток оставляют охлаждаться до температуры окружающей среды (20°C), разбавляют гептаном примерно до 50 мас. и нерастворимые вещества отфильтровывают. Последующим испарением гептана получают прозрачный светло-желтый вязкий жидкий продукт (1728 г), для которого найдено содержание активного вещества в 94,2 мас. и кислотное число 1,74 мэкв./г. Данные анализа указывают на отношение сукцинирования в 1,1 моль МАЛА/моль олигомера пропилена.

Содержание активного вещества определяют отделением неактивного продукта от целевого активного вещества на колонке с окисью алюминия с применением в качестве элюента диэтилового эфира. Кислотное число определяют потенциометрическим титрованием водной гидроокисью калия взвешенного количества продукта в смеси

толуол-метил-этилкетон-трет-бутанол-вода.

Использованием атактических олигомеров пропилена 3 и 4 воспроизведена методика примера 5. Полученные результаты приведены в табл.1.

Продукт примера 7 представляет собой прозрачную красную вязкую жидкость; образец реакционной смеси, отобранной через 7 ч после начала реакции, имеет содержание активного вещества 81,7 мас.

Сравнительный пример А.

По методике примера 5 проводят реакцию между атактическим олигомером пропилена "АМОКО 9013" (2089,8 г 2,61 моль) и малеиновым ангидридом (768 г, 7,84 моль). Образец реакционной смеси, отобранной через 7ч, показал содержание активного вещества в выделенном продукте только 41,3 мас. После общего времени реакции в 24 ч выделенный продукт, представляющий собой прозрачную красную вязкую жидкость, имеет содержание активного вещества 62,4% и кислотное число 1,38 мэкв/г, что указывает на отношение сукцинирования в 1 моль МАЛА/моль олигомера пропилена. Нерастворимое вещество, отделенное фильтрованием при выделении целевого продукта, представляет собой черное смолистое вещество в количестве 4,3 мас. на реакционную смесь продукта.

Пример 8. Реакция атактического олигомера пропилена с малеиновым ангидридом.

Атактический олигомер пропилена 3 (309,8 г, 0,18 моль) и малеиновый ангидрид нагревают 1 ч при 235°C при перемешивании в автоклаве из нержавеющей стали с внутренним объемом 0,5 л и выдерживают при той же температуре еще 7 ч. Выделяют по методике примера продукт (331,5 г) и имеет содержание активного вещества 98 мас. кислотное число 1,41 мэкв/г и отношение сукцинирования в 1,3 моль МАЛА/моль олигомера пропилена.

Пример 9. Реакция атактического олигомера пропилена с малеиновым ангидридом.

По методике примера 5, за исключением того, что температуру реакционной смеси поддерживают 10 ч при 200°C, проводят реакцию между атактическим олигомером пропилена 2 (73,8 г, 0,057 моль) и малеиновым ангидридом (17,8 г, 0,18 моль). Продукт (65,8 г) выделяют по методике примера 5 (при фильтрации получено 2,1 мас. на весь продукт снежно-белого порошка в качестве нерастворимого вещества). Найдено содержание активного вещества 95,2 мас. кислотное число 1,29 мэкв/г и отношение сукцинирования в 1,05 моль МАЛА/моль олигомера пропилена.

Пример 10. Реакция (промытого) атактического олигомера пропилена с малеиновым ангидридом.

В н-гептане (350 мл) растворяют атактический олигомер пропилена (107 г, 0,073 моль) и полученный раствор последовательно промывают метанольным раствором гидроокиси натрия (3,3 г в 100 мл) и водой (2 х 100 мл). Затем по методике примера 9 часть полученного очищенного олигомера (86 г, 0,06 моль) вводят в реакцию с малеиновым ангидридом (20,7 г, 0,21 моль). Выделенный в результате продукт представляет собой коричневатое вязкое

вещество (фильтрованием отделено 1,4 мас. на весь продукт черного смолистого вещества в качестве нерастворимого подобного продукта), для которого найдено содержание активного вещества 95,1 мас. кислотное число 1,32 мэкв/г и отношение сукцинирования в 1,1 моль МАЛА/моль олигомера пропилена.

Пример 11-17. Реакция сукцинированных олигомеров пропилена с аминами.

Продукт сукцинирования олигомера пропилена примера 5 (1505,2 г) нагревают до 180°C в стеклянном реакторе, снабженном отбойными перегородками, турбинной мешалкой, насадкой Дина-Старка для отделения воды, капельной воронкой, вводом для азота, температурным зондом и электрообогревательной рубашкой. В течение 1 ч по каплям прибавляют триэтилтетраамин (ТЭТА) (100,6 г), после чего реакционную смесь нагревают еще 3 ч при 180°C, в ходе которых образующуюся в реакции воду удаляют. По окончании указанного периода остаток оставляют охлаждаться до комнатной температуры с получением целевого сукцинимидного продукта в виде янтарно-коричневой вязкой жидкости, для которой найдено содержание активного вещества в 93,5 мас. остаточное кислотное число 0,02 мэкв/г, общее содержание азота 2,22 мас. и содержание основного азота 1,07 мас.

Содержание активного вещества и кислотное число определяют по методике примера 5. Общее содержание азота определяют в элементном анализаторе (Карло-Эрбо), а содержание основного азота определяют потенциометрическим титрованием кислотной по методике ASTM D2896-73.

Методика примера 11 повторена с использованием сукцинированных олигомеров пропилена примеров 5, 6, 7, 8 и ряда различных аминов. Соответствующая методика осуществлена с использованием продукта сукцинирования олигомера пропилена из сравнительного примера А. Результаты всех этих процедур приведены в табл.2.

Следует особо отметить, что содержание активного вещества в продукте сукцинирования олигомера пропилена сравнительного примера А (62,4 мас.) значительно ниже по сравнению с содержанием активного вещества в продуктах примеров 5-10 (во всех случаях выше 92 мас.). Соответственно, сукцинимидный продукт сравнительного примера В отличается значительно более низким содержанием активного вещества (64,2 мас.) по сравнению с сукцинимидными продуктами примеров 11-17 (во всех случаях более 81 мас.).

Пример 18. Испытания.

Сукцинимидные продукты примеров 11-17 и сравнительного примера В каждый разбавляют до содержания активного вещества 50 мас. добавлением базового масла "HVI 60" (светлое и прозрачное базовое масло с высоким индексом вязкости и вязкостью при 100 °C 4,4-4,9 мм²/с (ASTM D 2270). Полученные концентраты затем испытывают следующим образом.

1. Испытание на диспергируемость

углерода (ИДУ). (Публикация Британских железных дорог BR 669, 1984).

Образцы Средневосточного смазочного масла SAE 15W40, содержащие продажную упаковку диалкилдитиофосфата цинка, сверхосновного алкилсалицилата кальция и улучшающей И. В. присадки, модифицируют введением концентрата с получением масел, содержащих сукцинимидные продукта при концентрации активного веществ 1 мас. Затем добавляют 3 мас. чистого углерода в каждое масло и в вискозиметре Убелюде определяют процент повышения кинетической вязкости при 60°C. Низкий результат указывает на хорошие достижения. Получаемые абсолютные величины зависят от площади активной поверхности используемого углерода, вследствие чего сравнительные серии должны быть испытаны с идентичными образцами углерода.

II. Испытание на совместимость с фторэластомерным герметиком (ИСФГ).

В смазочные масла вводят концентраты с достижением концентрации 1,5 мас. активного вещества (сукцинимидного продукта) и испытывают на совместимость с фторэластомерными герметизирующими материалами методом DIN 53504, конкретно, спецификации фирмы Даймлер Бенц DB 6615. Определяют процент снижения предела прочности при растяжении (ППР) и отдельное удлинение при разрыве (ОУР). Результаты испытаний зависят от конкретного используемого герметизирующего материала, вследствие чего сравнительные серии следует проводить с герметиками из консистентных партий.

Результаты проведенных испытаний приведены в табл.3.

П р и м е р 19. Моторные испытания.

Концентрат, содержащий сукцинимидный продукт примера 11, смешивают в количестве, дающим 2,5% активного вещества (сукцинимидного продукта), со смазочным маслом APYSG/CD, содержащим около 13 мас. упаковки присадок, включающей: сверхосновную салицилатную моющую присадку, улучшающую И.В. присадку, противоизносную присадку на основе цинка и полиметакрилатный депрессор температуры застывания. Полученное масло испытывают согласно последовательности испытаний VE ASTM (приведенной в "Последовательности VE методик испытаний", 7-й проект от 19-го мая 1988; Контрольный Центр AS TM, 4400 5-я Авеню, Питсбург, США).

С целью сравнения аналогичные испытания проведены и для сукцинимидного продукта сравнительного примера В и для промышленной, полученной на основе полиизобутилена бис-сукцинимидной беззольной присадки "SAP 220" при той же концентрации активного вещества.

Результаты испытаний приведены в табл.4.

П р и м е р 20. Моторные испытания.

По методике примера 19 проведена аналогичная последовательность Е испытаний путем подмешивания концентратов, содержащих сукцинимидные продукты примеров 15 и 16 в количествах, дающих 1,7 мас. активного вещества (сукцинимидного продукта), в то же самое смазочное масло APIS G/CD.

Для сравнения аналогичные испытания

осуществлены и для промышленной, основанной на полиизобутилене сукцинимидной беззольной диспергирующей присадки "LZ 6418" при той же концентрации активного вещества.

5 Результаты испытаний приведены в табл.5.

П р и м е р 21. Свободно-радикальная реакция атактических олигомеров пропилена с малеиновым ангидридом.

10 По методике получения атактических олигомеров пропилена 1-4 получен атактический олигомер пропилен мол. м. (M_n) 1120, определенной количественной реакцией с озоном, ^{13}C -ЯМР-спектр которого показал соответствие молекулярного строения олигомерам 1-4.

15 По методике В.М.Блудилина и др. (Совр. Технол. произ-ва присадок, 69-75, Киев, Наукова думка 1976, Улучшение технологии получения алкенилэтантарных ангидридов в производстве сукцинимидных присадок) 20 свободно-радикальной реакцией получен сукцинированный олигомер пропилена. Так, в стеклянный реактор, снабженный отбойными перегородками, турбинной мешалкой, обратным холодильником, вводом для азота, 25 капельной воронкой и электрообогревательной рубашкой, загружают 50% -ный раствор в ксилоле атактического олигомера пропилена с M_n 1120 (84,6 г олигомера, 0,075 моль) 30 добавляют малеиновый ангидрид (7,4 г, 0,075 моль) и смесь при перемешивании нагревают до кипения. Затем в реактор из капельной воронки вводят раствор перекиси ди-трет-бутила (2,7 г, 0,018 моль) в ксилоле (64 г) и смесь кипятят при перемешивании 35 еще 3 ч. Ксилол и непрореагировавший малеиновый ангидрид отгоняют при 180°C и пониженном давлении (вплоть до 5 мм Hg (666 Па). Остаток растворяют в гептане примерно до 50% и фильтруют с удалением 40 нерастворимых побочных продуктов (0,8 мас. на весь продукт). Последующим испарением гептана получают прозрачный бледно-желтый вязкий продукт, для которого найдено содержание активного вещества (степень превращения) 71,6 мас. и кислотное число 1,39 мэкв/г, что указывает на отношение 45 сукцинирования в 1,2 моль МАЛА/моль олигомера пропилена.

Сравнительный пример С.

По методике примера 21 проводят реакцию между промышленным атактическим олигомером пропилена "АМОКО 9013" (63,7 г, 50 0,07 моль) в виде 50%-ного (мас.) раствора в ксилоле с малеиновым ангидридом (7,8 г, 0,08 моль) и перекисью ди-трет-бутила (2,9 г, 0,02 моль) в ксилоле (62 г). Количество 55 нерастворимого побочного продукта составило 8 мас. на весь продукт. Прозрачный желтый вязкий продукт, как найдено, имеет содержание активного вещества (степень превращения) 40 мас. 60 кислотное число 1,22 мэкв/г и отношение сукцинирования 1,45 моля МАЛА/моль олигомера пропилена.

Сравнительный пример D.

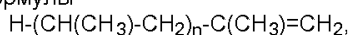
По методике примера 21 проводят реакцию между промышленным полиизобутиленом "ХАЙВИЗ 90" (фирменное 65 назначение) с M_n 980 (86 г, 0,088 моль) в виде 50% -ного (мас.) раствора в ксилоле, малеиновым ангидридом (8,6 г, 0,088 моль) и

ди-трет-бутилпероксидом (3,9 г, 0,027 моль в ксилоле (90 г). Количество нерастворимого побочного продукта составляет 7,8 мас. на весь продукт. Для прозрачного желтого вязкого продукта найдено содержание активного вещества (степень превращения) 48,2% кислотное число 1,2 мэкв./г и отношение сукцинирования в 1,4 моль МАЛА/моль олигомера пропилена.

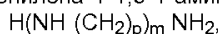
Степени превращения в сравнительных примерах С и D совпадают с теми же показателями, полученными В.М.Блудилиным и др. где для "атактического полипропилена" дается максимальное значение 53 мас. а для полиизобутилена 58% указывая на то, что полипропилен и полиизобутилен В.М.Блудилина и др. сравнимы по молекулярному строению с "АМОКО 9013" и "НАИВИЗ 90". Напротив, совершенно неожиданная степень превращения 74,4 мас. достигнута в примере 21, указывает на то, что атактический олигомер пропилена с M_n 1120 примера 21 явно отличен от "атактического полипропилена", используемого В.М.Блудилиным и др.

Формула изобретения:

1. Производное алкенилсукцинимиды, полученное при реакции, протекающей при 200 235°C между малеиновым ангидридом и атактическим олигомером пропилена формулы



имеющий среднюю мол.м. 1000 3000, с последующей обработкой полученного таким образом сукцинированного олигомера пропилена с молярным соотношением янтарной кислоты и атактического олигомера пропилена 1 1,5 1 аминной формулы

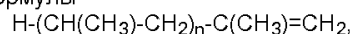


где $p \geq 4$;

$m \geq 6$,

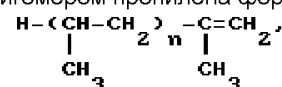
при 160 180°C, как диспергирующая присадка к композиционным смазочным маслам.

2. Сукцинированный олигомер пропилена, полученный при реакции, протекающей при 200 235°C, между малеиновым ангидридом и атактическим олигомером пропилена формулы

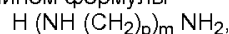


имеющий среднюю мол.м. 1000 3000, при молярном соотношении янтарной кислоты и атактического олигомера пропилена 1 1,5 1, как промежуточный продукт для получения производного алкенилсукцинимиды.

3. Смазочная композиция, содержащая смазочное масло и диспергирующую сукцинимидную присадку, отличающаяся тем, что в качестве диспергирующей присадки она содержит 1,0 2,5 мас. алкенилсукцинимидного производного, представляющего собой продукт взаимодействия при 200 235 °C малеинового ангидрида с атактическим олигомером пропилена формулы



имеющим среднюю мол.м. 1000 3000, и последующего взаимодействия полученного продукта, имеющего молярное соотношение фрагментов янтарной кислоты и атактического олигомера пропилена 1 1,5 1, с амином формулы



где $p \geq 4$;

$m \geq 6$,

при 160 180°C.

Таблица 1

Продукт по примеру	Олигомер	Моли олигомера	Моли МАЛА	Время реакции, ч	Продукт		
					Содержание активного вещества, мас. %	Кислотное число, мэкв./г	Отношение сукцинирования
5	1	1,57	4,71	4,5	94,2	1,74	1,1
6	3	0,72	2,32	7	93,3	1,07	1,05
7	4	0,73	2,2	24	92,9	0,93	1,1

Таблица 2

Пример	Сукцинированный олигомер пропилена (СОП)	Масса СОП, г	Амин	Масса амина, г	СОП: амин, моль: моль
11	5	1505,2	ТЭТА	100,6	2,0:1
12	5	77,6	ТЭТА	6,92	1,5:1
13	5	104,2	ТЭТА	8,55	2,0:1
14	6	66,8	ТЭТА	4,56	1,5:1

Продолжение табл. 2

Пример	Сукциниро- ванный оли- гомер пропилена (СОП)	Масса СОП, г	Амин	Масса амин, г	СОП: амин, моль: моль
15	6	1165	ПЭГА	87,5	2,0:1
16	7	1458,3	ПЭГА	76,5	2,5:1
17	8	99,5	ТЭПА	6,97	2,0:1
Сравнитель- ный В	Сравнитель- ный А	2047,3	ТЭПА	103,4	2,1:1

Продолжение табл. 2

Пример	Продукт			
	Содержание активного вещества, мас. %	Остаточное кислотное число, мэкв/г	Содержание азота, мас. %	
			полного	основного
11	93,5	0,02	2,22	1,07
12	94,7	0,07	2,82	1,49
13	91,9	0,02	2,79	1,54
14	95,6	0,01	2,25	1,28
15	95,4	0,04	2,25	1,38
16	93,1	0,02	1,63	0,82
17	98,1	0,02	2,35	1,25
Сравнительный В	64,2	0,06	2,55	0,68

ТЭТА – триэтилентетраамин.
ТЭПА – тетраэтиленпентаамин.
ПЭГА – пентаэтиленгексаамин.

Таблица 3

Сукцинимидный продукт по примеру	ИДУ			ИСФГ			
	а	б	с	д	е	д	е
11	226	–	–	29	–	27	–
12	128	–	–	50	–	44	–
13	108	–	–	42	–	39	–
14	195	–	–	26	–	30	–

Сукцинимидный продукт по примеру	ИДУ			ИСФГ			
	a	b	c	d	e	d	e
15	164	—	—	23	—	24	—
16	—	—	26	—	8	—	7
17	183	—	—	26	—	21	—
Сравнительный							
В	—	100		—	20	—	13
"SAP 220"	205	98	30	44	27	45	26

"SAP 202" – промышленная, полученная на основе полиизобутилена бис-сукцинимидная беззольная диспергирующая присадка;

a, b и c – серии испытаний с использованием различных образцов углерода;

d и e – серии испытаний с использованием фторэластомерных герметиков из различных партий герметика.

Таблица 4

Диспергирующая присадка по примеру	Моторные испытания			
	СОД	СНД	СИБК в дюймах $\times 10^{-3}$ ($\text{м} \times 10^{-6}$)	
11	9,23	5,55	2,91	(74)
Сравнительный В	4,57	3,93	0,51	
"SAP 220"	6,81	3,83	3,05	(77,5)

СОД – средний осадок в двигателе (шкала 0-10, где 10 означает нулевой осадок или нагар).

СНД – средний нагар в двигателе.

СИБК – средний износ выступа кулачка.

Таблица 5

Диспергирующая присадка по примеру	Моторные испытания					
	СОД	ОКК	СНД	НЮП	СИБК в дюймах $\times 10^{-3}$ ($\text{м} \times 10^{-6}$)	
15	9,43	9,35	5,49	6,39	0,67	(17,0)
16	9,36	9,29	5,81	6,56	0,92	(23,4)
16*	9,22	9,26	5,45	6,83	7,98	(202,7)
LZ 6218	6,05	2,39	4,36	7,06	2,65	(67,3)

* Концентрация сукцинимидного продукта 1,25 мас.% активного вещества вместо 1,75 мас. %.

СОД – средний осадок в двигателе (шкала 0-10, где 10 означает нулевой осадок или нагар).

ОКК – осадок в кожухе коромысла.

СНД – средний нагар в двигателе.

НЮП – нагар на юбке поршня.

СИБК – средний износ выступа кулачка.