



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

212312

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³

C 09 K 3/14
C 08 J 5/14

(22) Přihlášeno 05 12 78
(21) (PV 8032-78)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 05 12 77
(857079) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno 15 12 84

(72) Autor vynálezu

STAMBAUGH ROBERT LEE, HATBORO, GALLUCCIO RICHARD ADRIAN, PERKASIE,
PENNSYLVANIA (Sp. st. a.)

(73) Majitel patentu

ROHM AND HAAS COMPANY, PHILADELPHIA (Sp. st. a)

(54) Mazací nebo palivová směs

Vynález se týká mazací nebo palivové směsi sestávající z 99,99 až 95 % mazacího oleje nebo uhlovodíkového motorového paliva a z 0,001 až 5 % roubovaného kopolymeru který obsahuje jako polymer hlavních řetězců olejorozpustný v podstatě lineární v podstatě nasycený kaučukovitý ethylen-propylenový polymer a tento polymer hlavních řetězců obsahuje roubovanou kopolymerací připojené kopolymerní jednotky monomerního systému, který se skládá z kyseliny maleinové nebo maleinanhydridu a alespon jednoho jiného monomeru kopolymerovatelného s kyselinou maleinovou nebo maleinanhydridem zvoleného ze skupiny zahrnující 1-olefiny, N-vinylpyrrolidon, alkylmethakryláty, alkylakryláty, styren a diisobutylem, přičemž tyto kopolymerní jednotky jsou modifikovány následnou reakcí s polyaminosloučeninou obsahující jednu primární nebo sekundární aminoskupinu.

Vynález se týká aditivovaných mazacích nebo palivových směsí, obsahujících roubované kopolymery, které slouží jako mnohaúčelové přísady do mazacích olejů a uhlovodíkových motorových paliv. Používá se zejména takových roubovaných kopolymerů, ve kterých jsou jednotky naroubovaného monomeru odvozeny od monomerního systému zahrnujícího kyselinu maleinovou nebo její anhydrid a jeden nebo více dalších monomerů, které jsou s kyselinou maleinovou nebo jejím anhydridem kopolymerovatelné.

Kal ve spalovacích motorech vzniká degradací mazacích olejů a částečnou oxidací motorových paliv a působením vedlejších produktů vzniklých spálením motorových paliv. Částečně oxidované vedlejší produkty hoření motorových paliv obsahují reaktivní meziproducty, jako jsou aldehydy, kyseliny a hydroxykyseliny, které podléhají složitým kondenzačním reakcím za vzniku nerozpustných pryskyřičných látek označovaných jako kalové a lakové úsady. Pokud tyto složky nejsou dispergovány poměrně brzo po svém vzniku, vypadávají z mazadla a usazují se, čímž způsobují ucpávání filtru a vážnutí pohyblivých částic motoru.

V minulosti byly mazací oleje a uhlovodíková motorová paliva míseny s několika přísadami, které jim měly dodat různé vlastnosti, jako zlepšení viskozity v závislosti na teplotě (zlepšení viskozitního indexu "VI") snížení teploty tuhnutí, vlastnosti inhibující oxidaci, protikoroziní vlastnosti a detergentní vlastnosti. Přidávání několika přísad však značně zvyšuje cenu mazacího oleje nebo motorového paliva a způsobuje problémy se snášitelností přísad a možností jejich vzájemných interakcí. Písady na bázi roubovaných kopolymerů podle předloženého vynálezu spojují několik ze shora uvedených vlastností v jedné látce a představují proto významné zlepšení ve srovnání se směsí přísad.

Roubování polárních monomerů na polyolefinové hlavní řetězce za vzniku přísad pro mazací oleje a motorová paliva je známé, například z patentu US č. 3 404 091. Rovněž použití maleinanhydridu jako monomeru pro roubování je známé z patentu US č. 3 687 849 a 3 687 905. Produkty získané těmito způsoby mají však různé nedostatky pokud se týče jejich vlastností a/nebo jsou příliš drahé. Je to způsobeno především tím, že do roubovaného kopolymeru je zavedeno nedostatečné množství kyseliny maleinové nebo jejího anhydridu a/nebo tím, že produkty obsahují příliš vysoké množství vedlejších produktů, které jsou málo nebo nejsou vůbec užitečné, jako jsou homopolymery. Kyselina maleinová nebo její anhydrid jsou obzvlášť žádané, jako roubované monomery poněvadž jsou poměrně laciné a poněvadž z teoretického hlediska představují ekonomický prostředek k zavedení dusíkatých sloučenin s dispergačními vlastnostmi do polymerů a to reakcí těchto dusíkatých sloučenin s karboxy skupinami kyseliny maleinové či jejího anhydridu. V praxi však kyselina maleinová či její anhydrid při roubování polymeru je jen v nepatrném rozsahu. Proto pomocí těchto sloučenin nelze do polymeru zavést takové množství karboxy skupin, které by umožnilo zabudování značných množství dusíkatých sloučenin s dispergačními vlastnostmi do polymeru reakcí karboxy skupin s těmito dusíkatými sloučeninami. Roubované kopolymery podle vynálezu se připravují způsobem, při kterém se zavede do polymeru maximální množství kyseliny maleinové nebo jejího anhydridu za současné minimální tvorby vedlejších produktů.

Roubované kopolymery podle vynálezu v sobě spojují účinné zahušťovací vlastnosti, které jsou charakteristické pro polyolefinové přísady zlepšující viskozitní index s dispergačními vlastnostmi typickými pro látky obsahující dusík. Při jejich výrobě se k roubování použije monomerního systému obsahujícího kyselinu maleinovou nebo její anhydrid a alespoň jeden další (jiný) monomer, který je s kyselinou maleinovou či jejím anhydridem kopolymerovatelný adiční polymerací a naroubovaný monomerní systém se pak nechá dodatečně reagovat s polyaminem. Kopolymerovatelné monomery se volí s ohledem na jejich reaktivitu s kyselinou maleinovou nebo jejím anhydridem tak, aby bylo možno do polymeru zavést více kyseliny maleinové nebo jejího anhydridu, než by se zavedlo v nepřítomnosti těchto komonomerů.

Roubované kopolymery podle vynálezu se účinně vyrábějí tak, že se vytvoří dokonalá směs polymeru tvořícího hlavní řetězce, kopolymerovatelného monomerního systému a radikálového iniciátoru, přičemž teplota směsi se udržuje, alespoň po dobu po kterou ve směsi probíhá

rovnoměrná dispergace iniciátoru, pod teplotou rozkladu iniciátoru. Pak se teplota zvýší na teplotu, při které se iniciátor rozkládá nebo na teplotu vyšší, přednostně za pokračujícího míchání reakční směsi, aby vznikl roubovaný kopolymer a vzniklý kopolymer se podrobí dodatečné reakci s polyaminem. Při tomto postupu vznikají jen malá množství vedlejších produktů, představujících ztráty, nebo tyto vedlejší produkty nevznikají vůbec.

Polymer hlavních řetězců, tj. substrát pro roubování má s výhodou poměrně vysokou molekulovou hmotnost odpovídající střední viskozitní molekulové hmotnosti asi 100 000 až 200 000. Na rozdíl od dosavadní praxe se polymer hlavních řetězců před roubováním nedegraduje. Molekulová hmotnost výsledného roubovaného kopolymeru se snižuje homogenizací nebo jinými degradačními technikami, aby se dosáhlo požadované rovnováhy zahušťovacích vlastností, vlastností zlepšujících viskozitní index, stability ve stříhovém namáhání, detergenčních vlastností a jiných vlastností přísady v mazacích olejích nebo motorových palivech.

Roubované kopolymery podle vynálezu mají ve srovnání se známými dusíkatými přísadami zlepšujícími viskozitní index a majícími dispergační vlastnosti podstatnou výhodu v tom, že mají nízké výrobní náklady. Kromě toho v mnoha případech mají roubované kopolymery podle vynálezu v podstatě stejnou účinnost jako známé roubované kopolymery obsahující dusík, ale v nižších koncentracích, což dále zvyšuje jejich ekonomickou výhodnost.

Jako substrátu pro roubování, který tvoří hlavní řetězce polymeru, lze použít jakéhokoliv v podstatě lineárního, v podstatě nasyceného kaučukovitého olefinického uhlovodíkového polymeru, který je buď před nebo po naroubování kopolymerovaných monomerů rozpustný v oleji. Pod výrazem v podstatě nasycený se rozumí, že polymer obsahuje méně než 4 a s výhodou méně než 2 % molární olefinicky nenasyčených dvojných vazeb. Polymery obsahující více olefinicky nenasyčených dvojných vazeb jsou při použití v mazacích olejích příliš nestálé vůči oxidaci. Vhodnými polymery hlavních řetězců jsou kopolymery ethylen/propylen, terpolymery ethylen/propylen/dien, hydrogenované kopolymery styrenu a butadienu, kopolymery styren/isopren a ataktický polypropylen. Jako příklad polymerů hlavních řetězců, kterým se rozpustnost v oleji dodá roubováním nebo po roubování, lze uvést polyethylen s nízkou hustotou apod. Polymery hlavních řetězců mohou mít molekulovou hmotnost v širokém rozmezí, například řádově asi 10 000 až 200 000 (viskozitní střední molekulová hmotnost), obvykleji 100 000 až 150 000. Roubovanou kopolymerací se obvykle molekulová hmotnost zvýší až na asi 200 000 až 400 000 a někdy i 500 000 nebo více. Obvykle se molekulová hmotnost zvýší na asi 200 000 až 400 000 (viskozitní střední molekulová hmotnost).

Volba molekulové hmotnosti polymeru hlavních řetězců a rozsahu, v jakém se nechá během roubované kopolymerace molekulová hmotnost zvýšit, závisí především na manipulačních vlastnostech výchozího polymeru a na požadované stálosti výsledného produktu ve stříhovém namáhání. Výchozí polymery hlavních řetězců s nízkou molekulovou hmotností, u kterých se zabránění příliš velkému zvýšení molekulové hmotnosti během roubované kopolymerace, poskytnou roubované kopolymerární produkty s větší odolností proti stříhovému namáhání. Takové produkty proto vyžadují, jen malou nebo nevyžadují žádnou dodatečnou degradaci, která se provádí proto, aby se snížila molekulová hmotnost na úroveň poskytující dobrou odolnost proti stříhovému namáhání. S nížemolekulárními výchozími polymerními substráty pro roubování se však obtížněji manipuluje, poněvadž se jedná o látky polokapalné, které vykazují při teplotě okolí (asi 20 °C) tok za studena a je často obtížné nebo neekonomické regulovat molekulovou hmotnost během roubované kopolymerace. I když je tedy možno se za použití nížemolekulárních výchozích polymerů vyhnout nutnosti degradovat roubovaný kopolymerární produkt, obtíže při manipulaci a zpracování takových výchozích polymerů mají tendenci devalvovat tuto výhodu. V důsledku toho se přednostně používá výchozích polymerů hlavních řetězců s poněkud vyšší molekulovou hmotností, tj. střední viskozitní molekulovou hmotností alespoň asi 100 000 a tím se lze vyhnout shora uvedeným problémům. Molekulová hmotnost polymerního substrátu se přirozeně liší v závislosti na typu polymerů hlavních řetězců.

Ethylen/propylenové (EP) kopolymery mohou mít široké rozmezí poměru ethylenu a propylenu. Při obsahu nad asi 80 % molárních ethylenů jsou kopolymery částečně krystalické a tím ztrácejí rozpustnost v oleji a nehodí se jako substráty pro účely vynálezu. Užitečnější ethylen/propylenové substráty obsahují asi 50 až asi 70 % molárních ethylenů, mají střední viskozitní molekulovou hmotnost od asi 10 000 do asi 200 000 a poměr $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ nižší než 4, kde $\bar{M}_w$ je hmotnostní střední molekulová hmotnost a $\bar{M}_n$ je číselná střední molekulová hmotnost. Může se použít produktů s nižším obsahem propylenů, vyšší molekulovou hmotností a širší distribucí molekulových hmotností, ale jak již bylo uvedeno, takové kopolymery vedou k roubovaným produktům, které jsou obvykle méně účinné jako přísady pro zlepšení viskozitního indexu. Pokud se týče Mooneyovy viskozity (ASTM test D-1 646, ML 1+8 při 125 °C) mají mít ethylen propylenové substráty, aby se zabránilo studenému toku, hodnotu asi 20 až 40, přednostně asi 28 ± 4 . Při hodnotě nad 50 se stává směs příliš viskózní pro řádné promísení.

Terpolymery ethylen/propylen modifikované diem obsahují malé množství (přednostně méně než 10 %) nekonjugovaného dienu, jako 1,4-hexadienu, dicyklopentadienu nebo ethylden-norbornenu. Maximální obsah ethylenů je dán rozpustností (vznikem krystalu); přednost se dává obsahu 45 až 65 % molárních ethylenů. Rozmezí střední viskozitní molekulové hmotnosti u přednostních produktů je asi 10 000 až 200 000 a poměr $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ nižší než 8. I v tomto případě lze použít substrátů, jejichž vlastnosti nespádají do uvedených rozmezí, má to však za následek obětování určitých vlastností výsledného produktu, jako přísady zlepšující viskozitní index.

Jako hydrogenovaných kopolymerů styrenu a butadienu se přednostně používá nepravidelných kopolymerů obsahujících asi 30 až asi 55 % hmotnostních butadienu, které mají viskozitní střední molekulovou hmotnost asi 25 000 až asi 125 000. Hydrogenace se provede tak, aby bylo hydrogenováno více než 95 % olefinicky nenasycených vazeb, ale méně než 5 % aromatických nenasycených vazeb.

V případě substrátů tvořených hydrogenovanými kopolymery styrenu a isoprenu se přednostně, ale nikoli výlučně, používá blokových kopolymerů. Polymery mohou obsahovat 2 nebo více bloků. Styrenové bloky mají obvykle molekulovou hmotnost asi 5 000 až asi 50 000 a jejich aromatické skupiny jsou alespoň z asi 50 % hydrogenovány a isoprenové bloky mají obvykle molekulovou hmotnost asi 10 000 až asi 1 000 000 a jejich olefinické vazby jsou rovněž hydrogenovány alespoň z asi 50 %. Rovněž se může použít nepravidelných kopolymerů, které mají pokud se týče jednotek odvozených od styrenu a butadienu obdobné složení.

Jako substrátu pro roubování se může rovněž použít amorfního polypropylenů s viskozitní střední molekulovou hmotností asi 10 000 až asi 200 000. Celá třída těchto substrátů vede k přísadám s obvykle dobrými dispergačními vlastnostmi, výsledné roubované kopolymery mají však obvykle poněkud horší vlastnosti jako přísady zlepšující viskozitní index.

Všechny shora uvedené polymerní substráty jsou definovány tak, že poskytují roubované kopolymery, které jsou jak vynikajícími dispergačními přísadami, tak dobrými přísadami zlepšujícími viskozitní index. Polyolefinických substrátů, jejichž vlastnosti nespádají do shora uvedených rozmezí, lze rovněž použít, ale poskytují produkty, které jsou sice dobrými dispergátory, ale mají poněkud horší vlastnosti při zlepšování viskozitního indexu.

Jako monomery kopolymerovatelné s kyselinou maleinovou nebo s jejím anhydridem (přednostně s maleinanhydridem) přicházejí v úvahu jakékoliv alfa,beta-monoethylenicky nenasycené monomery, které jsou dostatečně rozpustné v reakčním prostředí a reaktivní vůči kyselině maleinové nebo jejímu anhydridu, aby bylo možno do roubovaného polymerního produktu zavést podstatně vyšší množství kyseliny maleinové nebo jejího anhydridu, než lze zavést za použití samotné kyseliny maleinové nebo samotného maleinanhydridu. Vhodnými monomery jsou estery, amidy a nitrily kyseliny akrylové a methakrylové a jiné monomery, které neobsahují volné kyselinové skupiny. Reprezentativními příklady látek z těchto skupin jsou methyl-, ethyl-, propyl-, butyl-, pentyl-, hexyl-, cyklohexyl-, 2-ethylhexyl- a isodecylester kyseliny

ny akrylové nebo methakrylové. Jinými vhodnými monomery jsou styren, alfa-methylstyren, v kruhu C_1-C_4 -alkyl a alkoxy substituované styreny, jako p-methylstyren, p-sek.butylstyren, p-methoxystyren a C_4-C_{12} alfa-olefiny jako je isobutylen apod. Jinými typy monomerů jsou vinylestery jako vinylacetát, -propionát a -butyrát; vinylketony jako methyl- a ethylvinylketon; a jiné vinylové a vinylidenové monomery, jako je vinylchlorid a vinylidenchlorid. Může se používat jakýchkoliv směsí dvou nebo více těchto komonomerů. Komonomery obsahující více než jednu polymerovatelnou dvojnou vazbu a/nebo funkční skupiny, které mohou způsobit zesíťování nebo gelaci, jako hydroxyskupiny a primární nebo sekundární aminoskupiny, nejsou vhodné. V menších množstvích lze používat konjugovaných diolefinů, jako butadienu, poněvadž tyto monomery mají nižší tendenci k síťování než nekonjugované diolefiny. Ačkoliv mohou monomery obsahovat až do asi 40 atomů uhlíku, dává se přednost monomerům obsahujícím do asi 10 atomů uhlíku. Vyšší obsah uhlíkových atomů v molekule zvyšuje hmotnost a náklady a nemá žádné zvláštní výhody ani pokud se týče snadnosti kopolymerace s kyselinou maleinovou či jejím anhydridem, ani pokud se týče výsledných vlastností produktu jako přísady pro zlepšení viskozitního indexu a dispergační přísady.

V minulosti byly vypracovány rozsáhlé studie týkající se reaktivity maleinanhydridu s jinými monomery a v těchto studiích jsou rovněž uvedeny poměry reaktivit (kopolymerační parametry) pro jednotlivé systémy. To umožňuje polymernímu chemikovi snadno zvolit monomery a jejich poměry tak, aby bylo zavedení maleinanhydridu do roubovaných kopolymerů podle vynálezu optimální. Některé monomery ideálně alternují s maleinanhydridem v každém z naroubovaných řetězců, některé monomery tvoří s maleinanhydridem v naroubovaných řetězcích bloky a některé tvoří nepravidelné kopolymerní řetězce. Jako příklady těchto studií lze uvést Flory: Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, 1953, str. 178 až 199, zejména tabulky XX a XXII a Brandrup a Immergut: Polymer Handbook, druhé vydání 1975, John Wiley & Sons, Inc., str. II-105, II-227 až 229.

Poměry monomeru závisí na reaktivitě zvolených monomerů. Většího množství komonomeru je zapotřebí tehdy, když se zvolí monomer, který má větší tendenci k homopolymeraci, než ke kopolymeraci s maleinanhydridem. Obvykle je vzájemný poměr maleinanhydridu ke komonomeru v rozmezí od asi 1:4 do asi 4:1, přednostně v rozmezí od asi 1:2 do asi 2:1. V monomerním systému by mělo být přítomno dostatečné množství maleinanhydridu, aby bylo v roubovaném kopolymerním produktu přítomno asi 1 až 10 % hmotnostních maleinanhydridu, vztaženo na hmotnost produktu. Přednostní množství maleinanhydridu je 2 až 6 % hmotnostních.

Kromě toho, že se při způsobu podle vynálezu vytváří dokonalá směs reakčních složek s radikálovým iniciátorem při teplotě nižší než je teplota rozkladu iniciátoru a pak se reakční teplota zvyšuje na hodnotu vyšší než je teplota rozkladu iniciátoru, se roubované kopolymery připravují běžně známými postupy radikálové kopolymerace. Jako typický příklad takového postupu pro případ, kdy se jako polymerního substrátu, který tvoří hlavní řetězce, použije ethylen/propylenového kopolymeru, lze uvést následující postup. Polymer hlavních řetězců se rozpustí ve vhodném inertním rozpouštědle, jako v halogеноvaném aromatickém uhlovodíku, při teplotě asi 80 až 150 °C na roztok o koncentraci asi 20 až 30 % hmotnostních. Rozpouštění polymeru se napomáhá vhodným mícháním, jako magnetickým nebo mechanickým mícháním. Pak se s roztokem smísí roubované monomery, obvykle při nižší teplotě, jako například při teplotě asi 80 °C, přednostně za míchání reakční směsi. Roubované monomery se ke směsi přidávají v celkovém množství asi 2 až 30 % hmotnostních, vztaženo na ethylen/propylenový kopolymer, přednostně v množství asi 5 až 20 % hmotnostních. Je-li to potřeba, sníží se teplota směsi opět na teplotu nižší než je teplota rozkladu iniciátoru, a pak se přidá iniciátor a rovnoměrně rozdělí v roztoku. Teplota, míchání, pořadí a rychlost přidávání se pečlivě volí tak, aby se v této době snížila homopolymerace a roubované kopolymerace na nejnižší možnou míru. Iniciátor se přidává v množství od asi 0,5 do asi 2 % hmotnostních, vztaženo na ethylen/propylenový kopolymer. Po rovnoměrném rozptýlení iniciátoru ve směsi se teplota postupně zvýší na teplotu rozkladu iniciátoru nebo na teplotu vyšší. V případě použití terc.butylperoxobenzoátu je tato teplota asi 120 až 140 °C. Tato teplota se udržuje tak dlouho, až je reakce v podstatě skončena. Obvykle postačuje reakční doba

asi 1 až 2 hodiny. Reakční produkt typicky obsahuje asi 2 až 25 % hmotnostních, přednostně asi 4 až 20 % hmotnostních naroubovaných monomerů.

Jako radikálového iniciátoru lze použít jakéhokoli zdroje volných radikálů, který je schopen abstrahovat vodík. Jako příklad lze uvést alkylperoxoestery, alkylperoxydy, alkylhydroperoxydy, diacylperoxydy, atd. Přednostním iniciátorem je terc.butylperoxobenzoát, ale může se použít i jiných iniciátorů, jako například terc.butylperoxooktoátu, ditterc.butylperoxydu, terc.butylhydroperoxydu, kumenhydroperoxydu, benzoylperoxydu apod.

Teplota při které se provádí roubování může ležet od asi 80 do asi 150 °C. Zvolená teplota však přirozeně závisí na teplotě rozkladu iniciátoru a na polymerním substrátu a roubovaných monomerech. V důsledku toho může být možné provádět roubování i při teplotě tak nízké, jako je 60 °C a tak vysoké jako asi 250 °C.

Jak již bylo uvedeno, před prováděním roubovací reakce se podle vynálezu vyrobí dokonalá směs polymerního substrátu, roubovaných monomerů a iniciátoru a teplota se udržuje na hodnotě nižší než je teplota rozkladu iniciátoru, alespoň během přidávání a mísení iniciátoru s roztokem. Tím se zabrání vzniku volných radikálů, dokud nejsou reakční složky úplně a homogenně smíseny. Tímto postupem se eliminuje nebo podstatně snižuje tvorba nežádoucích vedlejších produktů, jako homopolymeru a zvýší se roubování polárního polymeru, obsahujícího kyslík.

Během roubovací reakce se pro přípravu roubovaného kopolymeru může použít jakéhokoli rozpouštědlového prostředí za předpokladu, že je toto prostředí v podstatě inertní vůči reakčním složkám, tj. že prostředí nezpůsobuje, nebo způsobuje jen v malé míře přenos řetězců. Přednost se dává halogenovaným aromatickým uhlovodíkům, jako chlorbenzenu nebo dichlorbenzenu, zejména dichlorbenzenu. V některých případech jsou však vhodné alifatické nebo aromatické uhlovodíky, včetně minerálního oleje.

Postup podle vynálezu byl sice až dosud vysvětlován tak, že se kopolymerovatelné reakční složky rozpustí v rozpouštědle, když však má polymer, který tvoří substrát pro roubování, a jeho směs s roubovanými monomery dostatečně nízkou viskozitu taveniny pro homogenní smísení a roubování při reakční teplotě, může se pracovat i bez rozpouštědla. Pořadí a rychlost přidávání jednotlivých reakčních složek a iniciátoru nemají zásadní důležitost, pokud se teplota reguluje shora uvedeným způsobem.

Karboxylové skupiny zavedené do naroubovaných řetězců prostřednictvím kyseliny maleinové nebo maleinanhydridu se nechávají dodatečně reagovat s nepolymerovatelným polyaminem za vzniku struktury, která je pro jednoduchost označována jako "karboxypolyaminový adukt". Polyamin se přidává v dostatečném množství, aby zreagovaly v podstatě všechny karboxyskupiny. Uvedená reakce je často označována jako "neutralizace" a jejím produktem jsou amidové, imidové, amidinové a jiné struktury. Všechny tyto struktury spadají do rozsahu termínu "karboxypolyaminový adukt". Polyamin smí v podstatě obsahovat pouze jednu aminoskupinu, která je reaktivní vůči karboxyskupinám naroubované kyseliny maleinové nebo maleinanhydridu. Přídatné reaktivní aminoskupiny mají tendenci způsobovat rušivé reakce. Reaktivní aminoskupina je primární nebo sekundární aminoskupina. Všechny zbývající dusík v polyaminu by měl být v podstatě nereaktivní vůči naroubované kyselině maleinové nebo maleinanhydridu.

Polyaminy lze charakterizovat jako alifatické, cykloalifatické, aromatické nebo heterocyklické a mohou mít smíšený charakter. Polyaminy mohou nést jiné funkční skupiny, jako hydroxyskupiny, v případě že tyto skupiny nezpůsobují rušivé reakce. Jako příklady vhodných polyaminů lze uvést

dimethylaminoethylamin,
dibutylaminoethylamin,
3-dimethylamino-1-propylamin,

4-methylethylamino-1-butylamin,
 pyridylethylamin,
 N-morfolinoethylamin,
 tetrahydropyridylethylamin,
 bis-(dimethylamino)propylamin,
 bis-(diethylamino)ethylamin,
 N,N-dimethyl-p-fenylendiamin,
 piperidylethylamin,
 1-aminoethylpyrazol,
 1-(methylamino)pyrazolin,
 1-methyl-4-aminooktylpyrazol,
 1-aminobutylimidazol,
 4-aminoethylthiazol,
 2-aminoethyltriazin,
 dimethylkarbamoylpropylamin,
 N-methyl-N-aminopropylacetamid,
 N-aminoethylsukcinimid,
 N-methylaminomaleinimid,
 N-aminobutyl-alfa-chlorsukcinimid,
 3-aminoethyluracil,
 2-aminoethylpyridin,
 o-aminoethyl-N,N-dimethylbenzensulfamid,
 N-aminoethylfenothiazin,
 N-aminoethylacetamidin,
 1-aminofenyl-2-methylimidazolin,
 N-methyl-N-aminoethyl-S-ethyldithiokarbamat,
 N-fenylmočovinu,
 N-(3-aminopropyl)morfolin,
 4-aminomethylpyridin,
 N-(3-aminopropyl)-2-pyrrolidinon,
 N-(3-aminopropyl)-N'-methylpiperazin,
 1-(2-aminoethyl)-2-methyl-2-imidazolin,
 N-(5-aminopentyl)-2,5-dimethylpyrrol,
 2-aminothiazol a
 2-aminobenzothiazol.

Polyaminy tedy přednostně obsahují jednu primární nebo sekundární aminoskupinu a alespoň jednu terciární aminoskupinu, jako heterocyklickou aminoskupinu. Jako příklady posledně jmenovaných látek lze uvést aminoalkylsubstituované piperidiny, morfoliny, piperaziny, pyridiny, pyrrolidiny, pyrroly, benzopyrroly, chinoliny, indoly apod. Rovněž jsou vhodné polyaminy obsahující nereaktivní dusík v jiných skupinách, jako substituované primární nebo sekundární aminy, ve kterých je substituent odvozen od pyrrolidonů, kaprolaktamů, oxazolidonů, oxazolů, thiazolů, pyrazolinů, imidazolů, imidazolinů, thiazinů, oxazinů, diazinů, ve kterých je substituentem oxykarbamoyl, thiokarbamoyl nebo ve kterých je substituent odvozen od uracilů, hydantoinů, thiohydantoinů, guanidinů, močoviny, sulfonamidů, fosforamidů, fenothiazinů, amidů apod. Polyaminy mohou obsahovat až asi 6 atomů dusíku, přednostně 2 až 4 atomy dusíku a 4 až asi 30 atomů uhlíku, přednostně 4 až asi 12 atomů uhlíku.

Reakce roubovaného kopolymeru s polyaminem se účelně provádí v rozpouštědlovém reakčním prostředí obsahujícím roubovaný kopolymer. Je-li to žádoucí, může se roubovaný kopolymer oddělit a znovu rozpustit, nebo se může reakční produkt před přidáním polyaminu zkoncentrovat. Reakce se provádí při teplotě alespoň asi 80 °C, přednostně asi 120 až asi 300 °C, ale mimo teplotu, při které se roubovaný kopolymer rozkládá. Obvykle se pracuje v teplotním rozmezí od asi 150 do asi 250 °C. Aby reakce proběhla úplně, účelně se používá polyaminu v přebytku oproti stechiometrickému množství, řádově asi 1 až 10 % přebytku. Reakce je v podstatě

skončena, když titrace ukazuje, že v roubovaném kopolyměru nezbyvá více než asi 2 % karboxy skupin.

Když jsou polymerní přísady pro zlepšení viskozitního indexu vystaveny silnému mechanickému napětí v zařízeních, ve kterých se jich používá, může dojít k degradaci polymeru, čímž se sníží příznivý účinek, které tyto přísady mají na závislost viskozity mazadla nebo motorového paliva na teplotě. Polymery, které odolávají této tendenci k mechanické degradaci za provozu jsou označovány za polymery stabilní vůči stříhovému namáhání. Schopnost přísad pro zlepšení viskozitního indexu odolávat mechanické degradaci během jejich použití je závislá na řadě faktorů, z nichž jedním z nich je molekulová hmotnost. Polymer s velmi vysokou molekulovou hmotností sice zpočátku výborně reguluje závislost viskozity mazadla či paliva na teplotě, ale velmi silně se za provozu degraduje a tak ztrácí značnou část nebo i téměř celý svůj účinek.

Roubované kopolymery vyrobené způsobem podle vynálezu mohou mít příliš vysokou molekulovou hmotnost pro jejich účinné použití, i když jsou dobrými přísadami pro zlepšení viskozitního indexu. Mají však špatnou stabilitu vůči stříhovému namáhání. Jak již bylo uvedeno, je to zčásti způsobeno technologií výroby zavedenou v průmyslu kaučuku, zejména při výrobě kopolymerů na bázi ethylenu a propylenů. Tyto polymery se totiž obvykle vyrábějí s velmi vysokou molekulovou hmotností, aby produkty byly poměrně tvrdé pevné látky, se kterými se snadno manipuluje a které jsou snadno transportovatelné. Když se tyto kaučuky vyrobí s molekulovou hmotností, která se hodí pro použití jako přísad zlepšujících viskozitní index, získané polymery mají povahu lepidel pevných látek, které vykazují tečení i při teplotě okolí. I když technologie zpracování produktů s takovou molekulovou hmotností je známá, jako například technologie popsaná u způsobu oxidační degradace v patentech US č. 3 404 091 a 3 687 849, nicméně vyžadují takové polymery speciální zacházení. Rovněž zpracování takových polymerů je pomalejší, což má za následek zvýšení nákladů. Když se tedy používá při způsobu podle vynálezu běžných ethylen/propylenových kaučuků, mají produkty příliš vysokou molekulovou hmotnost, než aby měly přijatelnou odolnost proti stříhovému namáhání.

Další faktor, který nepříznivě ovlivňuje odolnost vůči stříhovému namáhání, je důsledkem jednoho aspektu samotného způsobu podle vynálezu. Během roubování dochází ke značnému zhroustnutí reakční směsi a při zkoušení roubovaného kopolymeru se zjistilo, že se při roubování zhoršila odolnost produktu proti stříhovému namáhání. K tomu pravděpodobně dochází proto, že součástí reakce může být síťování. Ažkoliv se může síťování eliminovat, mají produkty, při jejichž výrobě bylo potlačováno síťování, obvykle horší dispergační vlastnosti. Jak se tedy ukazuje, je při způsobu podle vynálezu nutno pro dosažení optimálních dispergačních vlastností učinit určitý kompromis pokud se týče stability proti stříhovému namáhání.

Existují jednoduché prostředky pro snížení molekulové hmotnosti na hodnotu v požadovaném rozmezí, kde je stálost při stříhovém namáhání dobrá. Je třeba pouze podrobit produkt po roubování mechanické nebo tepelné degradaci, aby se molekulová hmotnost nastavila v přednostním rozmezí. Odhaduje se, že zatímco produkty roubované kopolymerace mají viskozitní střední molekulovou hmotnost až asi 500 000 nebo více, žádoucí rozmezí pro výslednou přísadu, která se hodí jako dispergační přísada a jako přísada pro zlepšení viskozitního indexu, je asi 30 000 až asi 80 000.

Může se použít jakéhokoli vhodného způsobu degradace, jako degradace v zubovém čerpadle nebo ve vytlačovacím stroji, ale přednost se dává homogenizaci. Při homogenizaci se polymer za vysokého tlaku protlačuje zařízením, které obsahuje škrťací ventily a úzké hubice různého provedení. Takové zařízení může vytvořit stupeň smykového namáhání asi $5\,000\text{ s}^{-1}$ a přednostně asi $10\,000$ až $1\,000\,000\text{ s}^{-1}$. Může se použít obchodně dostupných zařízení, jako je zařízení, které vyrábí Manton-Gaulin Manufacturing Company nebo jejich modifikací. Pro dosažení potřebného smykového napětí může takové zařízení pracovat za tlaku až do asi 137,4 MPa. Homogenizace se může provádět buď po dávkách nebo kontinuálně v závislosti na stupni požadované degradace.

Přídavnou výhodou homogenizace je, že takto upravené produkty podle vynálezu jsou ještě účinnějšími zahušťovadly než obchodně dostupné ethylen/propylenové kopolymery, které nemají dispergační vlastnosti. Produkty podle vynálezu mají tedy, v případě, že se použije homogenizace, nejen lepší dispergační vlastnosti, ale i vynikající rovnováhu zahušťovací schopnosti a stability při smykovém namáhání.

Produktů podle vynálezu lze používat ve velké řadě paliv a mazadel. Prvořadou použitelnost mají pro mazadla, kde má cenu jak jejich vynikající dispergační schopnost, tak jejich vliv na regulaci viskozity v závislosti na teplotě. Vhodnými základními mazadly jsou oleje jak minerálního (ropného) tak syntetického původu. Oleje mohou mít různou viskozitu od vřetenových olejů po motorové oleje a převodové oleje. Vhodné syntetické kapaliny obsahují estery, jako dialkyladipát, dialkylsebakát, nebo dialkylazelát, triestery trimethylolpropanu, tetraestery pentaerythritolu, polyalkylenglykolové estery, estery kyseliny fosforečné nebo syntetické uhlovodíky typu poly-alfa-olefinu nebo alkylbenzenu. Jako typické aplikace takových mazadel lze uvést hydraulické kapaliny, kapaliny pro automatické převodovky, oleje pro mazání čtyřdobých motorů, převodové oleje a tuky.

Produktů podle vynálezu se v mazadlech může používat v množství od asi 0,1 do asi 5,0, přednostně od asi 0,3 do 2,0 ale typicky od asi 0,6 do asi 1,5 % hmotnostních. Poněvadž produkty podle vynálezu jsou kaučukovité pevné látky, lze je běžně zpracovávat na viskózní koncentráty obsahující asi 7 až asi 15 % pevné látky v oleji. Spotřebitel pak může používat tohoto koncentrátu v množství odpovídajícím obsahu polymerní složky, tak aby obsah této složky v mazadle byl ve shora uvedeném rozmezí.

Mazadla obsahující produkty podle vynálezu mohou též obsahovat jiné přísady pro další zvýšení dispergačních vlastností a regulace viskozity v závislosti na teplotě, pro snížení teploty tání, pro dodání detergenčních vlastností za vysokých teplot, inhibici koroze, protiočtové přísady, antioxidanty, přísady pro dodání odolnosti vůči vysokým tlakům, činidla snižující tření, odpěňovací prostředky nebo barviva. Spolu s produkty podle vynálezu se tedy může používat suksinimidů nebo esterů na bázi polybutenu, fosfosulfurizovaných polybutenů, polyakrylátů nebo polymethakrylátů, polyisobutylenu, ethylen/propylenových kopolymerů nebo terpolymerů, hydrogenovaných kopolymerů styrenu a butadienu nebo styrenu a isoprenu, kopolymerů obsahujících N-vinylpyrrolidon nebo dimethylaminoethylmethakrylát spolu s methakryláty, styrenovaných polyesterů, ethylenvinylacetátových kopolymerů nebo oligomerů, dialkylfumarátových polymerů nebo kopolymerů, esterifikovaných kopolymerů nebo oligomerů styrenu a maleinanhydridu, kondenzátů uhlovodíkového vosku s naftalenem Friedel-Craftsova typu, chlorovaných uhlovodíků, sulfonátů alkalických zemin, fenolátů, salicylátů nebo fenolátsulfidů, alkyl-naftalensulfonátů kovů alkalických zemin, dialkyldithiofosfátů nebo diaryldithiofosfátů zinku nebo jiných kovů, dithiokarbamatů zinku, kadmia, olova, molybdenu nebo jiných kovů, sulfurizovaných nebo fosfosulfurizovaných esterů nebo terpenů, stericky bráněných fenolů, fenothiazinu nebo alkylovaných fenothiazinů, naftylaminů, fenylendiaminů, dibenzyldisulfidu, sulfurizovaného diisobutylenu nebo triisobutylenu, trialkyl- nebo triarylfosfitů, trikresylfosfátů nebo silikonových polymerů apod.

Když se produktů podle vynálezu používá v uhlovodíkových motorových palivech, kde se využívá především jejich vynikajících dispergačních vlastností, obvykle se přidávají v nižším množství, typicky v množství asi 0,001 až asi 0,1 % hmotnostních. Jako paliv se může použít jak benzinu, tak paliv pro Diesellovy motory a tato paliva mohou obsahovat též další přísady, jako antioxidanty, deaktivátory kovů, stabilizátory, protikoroziní přísady, injektorové detergenty, přísady pro potlačení vzniku úsad v sacím systému a jiné přísady do karburátoru. Všechny díly a procenta uváděné v popisu a příkladech znamenají díly a procenta hmotnostní, pokud není uvedeno jinak. Zkouška detergenčních vlastností je založena na následujících zkušebních postupech.

Zkušební postupy pro zjištění dispergačních vlastností

A. Asfalténová zkouška

Tato zkouška, kterou se zjišťuje dispergační aktivita jakéhokoliv polymeru je založena na schopnosti polymeru dispergovat asfaltény v typickém minerálním oleji. Asfaltény se získají oxidací naftenového oleje vzduchem působením stop solí železa, jako naftenátu železitého, jako katalyzátoru. Oxidace se účelně provádí při 175 °C po dobu asi 72 hodin tak, že se proud vzduchu probublává naftenovým olejem za vzniku kalu, který se oddělí odstředěním. Kal se zbaví oleje (extrakcí pentanem) a pak se vyjme do chloroformu. Koncentrace vzniklého roztoku se nastaví na 2 % (hmotnost/objem).

Polymer, jehož dispergační účinnost se zkouší, se rozpustí ve standardním oleji, jako v rozpouštědlem extrahovaném neutrálním oleji 100. Připraví se směs obsahující od asi 2 % do asi 0,01 % nebo ještě méně polymeru v oleji.

Na 10 ml vzorek této směsi se působí 2 ml standardního roztoku asfalténů v chloroformu. Vzorek a reakční činidlo se důkladně smísí ve zkumavce a zkumavka se umístí v sušárně s nuceným tahem nastavené na teplotu 90 nebo 150 °C. Zkumavka se v sušárně nechá po dobu 2 hodin, aby se odehnaly těžké látky, pak se nechá zchladnout a pozoruje se vzhled vzorku.

Má-li polymer dispergační vlastnosti, je olej čirý, i když zbarvený. Zkušenost ukazuje, že pokud polymer při této zkoušce nevykazuje dispergační vlastnosti při koncentraci pod asi 2 %, není schopen zlepšit čistotu částí motoru při skutečných zkouškách v motoru.

B. Postupná V-C zkouška (Sequence V-C Test)

Tato zkouška je motorovou zkouškou, kterou hodnotí olej pro mazání čtyřdobých motorů za provozu motoru při kombinaci teplot od nízkých do středních pokud se týče tvorby kalových a lakových úsad. Zkouška rovněž ukazuje, zda má olej schopnost udržet čistotu a dobrou funkci ventilů pro nucenou ventilaci klikové skříně (PCV). Zkráceně lze zkoušku popsat takto:

Při zkoušce se používá zkušební motoru a soupravy dodávané firmou Ford Motor Company pod názvem 302 C.I.D. V-8 Sequence V-C Oil Test Engine and Parts Kit. Zkušební motor se úplně rozebere a sestaví popsáním způsobem. Pak se instaluje na stoličce pro zkoušku na brzdu s dynamometrem vybavené vhodnými doplňky pro regulaci rychlosti, zatížení a jiných podmínek. Motor pracuje za použití ověřeného paliva MS-08 ve třech stupních. Během prvního stupně pracuje motor 120 minut při vysokém výkonu a při nízké teplotě oleje a vody a za použití chudé směsi (poměru vzduch/palivo). Během druhého stupně pracuje motor dalších 75 minut při vyšší teplotě oleje a vody. Během třetího stupně pracuje motor 45 minut při nízkých otáčkách a nízké teplotě oleje a vody a za použití bohaté směsi. Tento čtyřhodinový cyklus se každý den opakuje čtyřikrát až do provedení celkem 48 cyklů (192 hodin provozu motoru).

Na závěr zkoušky se motor úplně rozebere a určuje se stupeň opotřebení, množství kalových a lakových úsad a množství úsad ve ventilech. Kromě toho se zjišťuje ucpání ventilu pro nucenou ventilaci klikové skříně, mazacích kroužků a olejového sítku. Zkouškou se hodnotí dispergační vlastnosti mazadla pro kal při provozu za nízkých a středních teplot. Provoz zkušební motoru probíhá za pomínek popsanych v normě ASTM Special Technical Publication No. 315 F.

P ř í k l a d 1

A. Příprava roubovaného kopolymeru

Vzorek ethylen/propylenového kopolymeru 50/50 (Epcar 506, Goodrich Chemical Co.) o hmotnosti 350 g se předloží do 5 litrové banky obsahující 1 050 g o-dichlorbenzenu. Po propláchnutí dusíkem se obsah nádoby zahřeje na asi 150 °C a mísí pomocí kovového míchadla typu C, až vznikne homogenní roztok. Během tohoto stupně a v průběhu celého reakčního cyklu se nad reakční směsí udržuje dusíková atmosféra. Za 2 hodiny se získá homogenní roztok. Rostok polymeru se pak ochladí na 80 °C a přidá se 35,0 g methylemethakrylátu (MMA) a 17,5 gramu maleinanhydridu (MAH). Tyto monomery se důkladně mísí s roztokem po dobu 35 minut. Pak se přidá směs 1,75 g terc.butylperoxobenzoátu, jako iniciátoru ve 25 g o-dichlorbenzenu. Pak se začne zvyšovat teplota, aby se reakční směs během 45 minut zahřála na 140 °C. Roubování začíná při asi 120 °C, což je zřejmě ze zvýšení viskozity roztoku. Teplota roztoku se po dobu 1 hodiny udržuje na 140 °C, aby se roubovaná polymerace skončila a pak se reakční směs zředí 1 500 g oleje (100 neutral viscosity oil). Odpojí se přívod dusíku a připojí se zařízení pro vakuovou destilaci sestávající z chladiče a předlohy. Těkavé složky se z roztoku odeženu při 140 °C za tlaku 133,3 Pa. Celková doba odhánění je asi 3 hodiny. Přítomnost jak methylemethakrylátu, tak maleinanhydridu ve výsledném polymerním produktu se potvrdí infračervenou analýzou. Titrace polymerního roztoku ukazuje, že 89,1 % nasazeného maleinanhydridu se naroubovalo. Analýzou destilátu získaného z odhánění se zjistí, že 88,5 % methylemethakrylátu se naroubovalo. Roubovaný olefinický polymer obsahuje 8,9 % methylemethakrylátu a 4,5 % maleinanhydridu.

B. Modifikace roubovaného kopolymeru následnou reakcí

3 500 g 8,4% polymerního roztoku vyrobeného podle odstavce A se předloží do 5 litrové banky vybavené teploměrem, míchadlem a přívodem dusíku. Rostok se pod dusíkem vyhřeje na 140 °C a přidá se k němu 21,6 g N-(3-aminopropyl)morfolinu (NAPM). Během 15 minut viskozita roztoku značně vzroste, asi za 2 hodiny se viskozita roztoku vrátí přibližně na svou původní úroveň, pravděpodobně když se amoná kyselina převede na amid. Rostok se dále za míchání zahřívá po dobu 16 hodin a pak se přívod dusíku odpojí a nahradí kondenzátorem a jímací předlohou. Všechny nezreagovaný N-(3-aminopropyl)morfolin se odežene vakuovou destilací za dobu asi 1 hodiny při teplotě asi 150 °C a tlaku 267 Pa. Po odehnání N-(3-aminopropyl)morfolinu se roztok homogenizuje za tlaku 110 MPa v trojčitém čerpadle schopném vyvodit tlak 206 MPa, typu Kobe, velikost 3, aby se snížila molekulová hmotnost. Analýzou výsledného produktu se zjistí, že obsah dusíku (Kjeldahl) je 0,76 %, což ukazuje, že obsah N-(3-aminopropyl)morfolinu, vyjádřeného jako obsah maleinimidu je 6,1 %. Infračervená analýza izolovaného polymeru potvrzuje tvorbu imidu a ve spektru nejsou obsaženy zbytkové pásy anhydridu.

Za použití standardní zkoušky dispergace asfaltenů, popsané shora, se zjistí, že 0,0625 g polymerního produktu disperguje 0,4 % asfaltenů při 150 °C.

Připraví se olej s klasifikací SAE 10W/40 smísením 12,4 % hmotnostních koncentrátů výsledného homogenizovaného imidového produktu, 1,5 % hmotnostních přísady proti otěru na bázi dialkylidithiofosforečnanu zinečnatého a 2,0 % hmotnostních bazického síranu hořečnatého v olejovém základu tvořeném mazacím olejem rafinovaným rozpouštědlem. Olej obsahuje tedy 1,04 % kopolymerního produktu. Při zkoušení pomocí shora popsané V-C motorové zkoušky se zjistí tyto vynikající hodnoty: kal 9,0; lak 8,3; lak na plášti pístu 7,2 po 200 hodinách provozu.

P ř í k l a d 2

Postup popsaný v příkladě 1 se opakuje pouze s tím rozdílem, že se místo N-(3-aminopropyl)morfolinu použije 22,5 g N,N-dimethylaminopropylaminu (NN-NMAFA) a že se polymerního produktu připraveného podle odstavce A používá ve formě roztoku o koncentraci 9,8 %.

Analýzou konečného produktu se zjistí obsah dusíku (Kjeldahl) 0,94 %, což ukazuje, že obsah N,N-dimethylaminopropylaminu, vyjádřený jako maleinimid, je 6,1 %. Infračervené spektrum izolovaného polymeru obsahuje imidové pásy, ale žádné zbylé anhydridové pásy.

Za použití standardní zkoušky dispergace asfaltenů, popsané shora, se zjistí, že 0,0625 g polymerního produktu disperguje 0,4 % asfaltenů při 150 °C.

Připraví se olej s klasifikací SAE 10W/40 smísením 14,6 % hmotnostních konečného homogenizovaného produktu (1,43 % polymeru v konečné směsi) 1,5 % hmotnostních přísady proti otěru na bázi dialkyldithiofosforečnanu zinečnatého a 2,0 % hmotnostních bazického síranu hořečnatého v olejovém základu tvořeném mazacím olejem rafinovaným rozpouštědlem. Při zkoušení pomocí shora popsané V-C motorové zkoušky se zjistí tyto vynikající hodnoty: kal 9,6; lak 8,4; a lak na plášti pístu 7,9 po 192 hodinách provozu.

P ř í k l a d 3

Opakuje se postup popsaný v příkladě 1 pouze s tím rozdílem, že se místo N-(3-amino-propyl)morfolinu použije 30,0 g 4-aminomethylpyridinu (AMP) a že se polymerního produktu připraveného podle odstavce A používá ve formě roztoku o koncentraci 12,3 %. Analytickým stanovením dusíku podle Kjeldahla ve výsledném produktu se zjistí obsah dusíku 0,82 %, což odpovídá obsahu 4-aminomethylpyridinu, vyjádřenému jako obsah maleinimidu 5,6 %. Infračervené spektrum polymeru potvrzuje tvorbu imidu. Zbytkové anhydridové pásy nejsou přítomny.

Za použití standardní zkoušky dispergace asfaltenů, popsané shora, se zjistí, že 0,125 g polymerního produktu disperguje 0,4 % asfaltenů při 150 °C.

Připraví se olej o klasifikaci SAE 10W/40 smísením 11,2 % hmotnostních výsledného homogenizovaného produktu (1,35 % polymeru ve výsledné olejové směsi), 1,5 % hmotnostních přísady proti otěru na bázi dialkyldithiofosforečnanu zinečnatého a 2,0 % hmotnostních bazického síranu hořečnatého v olejovém základu tvořeném mazacím olejem rafinovaným rozpouštědlem. Při zkoušení pomocí shora popsané V-C motorové zkoušky se zjistí tyto vynikající hodnoty: kal 9,7; lak 8,0 a lak na plášti pístu 7,4 po 192 hodinách provozu.

P ř í k l a d 4

Opakuje se postup popsaný v části A příkladu 1 pouze s tím rozdílem, že se místo methylmethakrylátu použije 20,0 g styrenu. Analýza ukazuje, že roubovaný kopolymer obsahuje 5,0 % styrenu a 4,5 % maleinanhydridu.

Roubovaný kopolymer, který se takto získá, se nechá reagovat s N-(3-aminopropyl)morfolinem v podstatě způsobem popsaným v části B příkladu 1. Výsledný produkt obsahuje asi 6,0 % imidového produktu a podle shora popsané asfaltenové zkoušky vykazuje dispergační vlastnosti.

P ř í k l a d y 5 až 9

V podstatě se opakuje postup popsaný v odstavci A příkladu 1 pouze s tím rozdílem, že se jako roubovaného komonomeru spolu s maleinanhydridem použije místo methylmethakrylátu 35,0 g methylakrylátu. Roubovaný kopolymerní produkt se pak nechá dodatečně reagovat s aminy uvedenými v tabulce I v podstatě za stejných podmínek, jako jsou podmínky uvedené v části B příkladu 1 pouze s tím rozdílem, že se reakcí s aminem modifikovaný roubovaný kopolymer nehomogenizuje za účelem snížení molekulové hmotnosti. (Dispergační vlastnosti nezávisí na zlepšené stabilitě ve smyku, které se dosahuje homogenizací.) Stupeň dispergačních vlastností při shora popsané asfaltenové zkoušce je uveden v tabulce I. Všechny produkty modifikované následnou reakcí vykazují dispergační vlastnosti a poskytují též zlepšení viskozitního indexu při použití v mazacích olejích. Zlepšení viskozitního indexu dává olejům hlavní polymerní řetězec těchto produktů.

P ř í k l a d 10 až 16

Aminy uvedené v tabulce I se (příklady 10 až 16) nechají reagovat s produktem získaným způsobem popsaným v části A příkladu 1 za podmínek v podstatě popsaných v části B příkladu 1 s tím rozdílem, že se neprovádí homogenizace. Výsledky zkoušky dispergace asfaltenů uvedené v tabulce I ukazují, že produkty mají dobré dispergační vlastnosti v mazacích olejích. Produkty rovněž zlepšují viskozitní index olejů, což je zejména účinek hlavního řetězce polymerů.

T a b u l k a I

Příklad	Amin použitý na dodatečnou reakci	Stupeň dispergace asfaltenů *
5	N-N-dimethylaminopropylamin	6
6	N-(2-aminoethyl)morfolin	5
7	N-(3-aminopropyl)morfolin	4
8	1-(2-aminoethyl)-2-methyl-2-imidazolin	1
9	N-(5-aminopentyl)-2,5-dimethylpyrrol	1
10	N-fenylmočovina	1
11	N-(2-aminoethyl)morfolin	3
12	2-(2-aminoethyl)pyridin	6
13	N-(3-aminopropyl)-2-pyrrolidon	5
14	N-(3-aminopropyl)-N'-methylpiperazin	6
15	2-aminothiazol	3
16	2-aminobenzothiazol	3

* Stupeň dispergace asfaltenů se určuje podle následující tabulky:

T a b u l k a

Stupeň dispergace asfaltenů	Koncentrace přísady, které se musí použít, aby se dosáhlo přijatelných výsledků
1	2,0
2	1,0
3	0,5
4	0,25
5	0,12
6	0,06

P ř í k l a d 17

Roubovaný kopolymer obsahující jako polymer hlavních řetězců ethylen/propylenový kopolymer, na který je naroubována směs maleinanhydridu a směsi olefinů

24,0 g ethylen/propylenového kopolymeru (Epcar 506) se předloží do 500 ml baňky obsahující 73,8 g o-dichlorbenzenu. Po profouknutí dusíkem se obsah baňky zahřívá na asi 110 °C a mísí pomocí míchadla typu "C", aby vznikl homogenní roztok. Během tohoto stupně a během celé reakce se směs udržuje pod atmosférou dusíku. Když vznikne homogenní roztok, přidá se k němu 3,92 g maleinanhydridu, 2,54 g 1-tetradecenu, 2,02 g 1-hexadecenu, 2,27 g 1-oktadecenu a 2,52 g 1-epikosenu a směs se převede do roztoku důkladným mísením po dobu 30 minut. Pak se přidá 0,3046 g t-butylperbenzoátového iniciátoru ve 2,2 g o-dichlorbenzenu. Teplota, která se během tohoto přidávání udržuje na 110 °C, se teď zvýší na 135 °C. Po 1 hodině při

135 °C se teplota zvýší na 140 °C a udržuje při této teplotě 1 hodinu, aby se dokončila roubovaná polymerace. Pak se směs zředí 276 g oleje (100 neutral viscosity oil). Odpojí se přívod dusíku a připojí se zařízení pro vakuovou destilaci, sestávající z chladiče a předlohy. Těkavé složky se z roztoku odeženou při 140 °C za tlaku 133,3 Pa. Po odehnání těkavých složek (asi za 1 hodinu) se do baňky přidá 1,30 g N,N-dimethylaminopropylaminu (N,N-DMAPA), Viskozita roztoku během 15 minut podstatně vzroste. Jak je uvedeno v příkladě 1 viskozita roztoku nakonec během času poklesne, pravděpodobně proto, že se amová kyselina převede na imid. Po 1 hodině se roztok opět evakuuje při 140 °C za tlaku 133,3 Pa. Po odehnání těkavých složek se přidá 6,0 g n-butanolu a roztok se 2 hodiny míchá při 120 až 130 °C. Pak se roztok znovu odpařuje při 150 °C a tlaku 66,7 Pa až do vymizení těkavých látek. Podle analýzy obsahuje výsledný produkt 0,81 % dusíku (kjeldahlisace), což ukazuje na obsah 5,3 % N,N-DMAPA, vyjádřený jako maleinimid. Za použití standardního testu dispergace asfaltenu popsaného shora se zjistí, že 0,0625 g polymerního produktu disperguje 0,4 % asfaltenu při 150 °C.

P ř í k l a d 18

Roubovaný kopolymer obsahující jako polymer hlavních řetězců ethylen-propylenový kopolymer, na který je naroubována směs maleinanhydridu a 1-oktenu.

V podstatě se opakuje postup popsaný v příkladě 17 s tím rozdílem, že se použije 25,0 g kopolymeru ethylenu a propylenu, 3,75 g maleinanhydridu, 73,0 g o-DCB a 0,3169 g terc.butylperoxobenzoátu. Místo olefinické směsi použité v příkladě 17 se použije 4,50 g 1-oktenu. Po skončení roubovací reakce a po vakuovém odpaření se tak jako v příkladě 17 přidá 3,0 g N,N-DMAPA. Po 1 hodině se roztok odpaří za vakua při 155 °C a 66,7 Pa až do odstranění všech těkavých složek. Analýzou se zjistí obsah dusíku v konečném produktu (kjeldahlisací) 0,73 %, což ukazuje na obsah 4,8 % N,N-DMAPA vyjádřeného jako maleinimid. Za použití standardního testu dispergace asfaltenu, popsaného shora se zjistí, že 0,0313 g polymerního produktu disperguje 0,4 % asfaltenu při 150 °C.

P ř í k l a d 19

Roubovaný kopolymer obsahující jako polymer hlavních řetězců ethylen-propylenový kopolymer, na který je naroubována směs maleinanhydridu a N-vinylpyrrolidonu

V podstatě se opakuje postup popsaný v příkladě 17 s tím rozdílem, že se použije 25,0 g kopolymeru ethylenu a propylenu, 2,50 g maleinanhydridu, 73,0 g o-DCB a 0,3031 g terc.butylperoxobenzoátu. Místo olefinické směsi použité v příkladě 17 se použije N-vinylpyrrolidinonu (NVP). Při dalším zpracování reakční směsi se použije 3,0 g N,N-DMAPA. Analýzou se zjistí obsah dusíku v konečném produktu (kjeldahlisací) 1,00 %, což ukazuje na obsah 4,8 % N,N-DMAPA vyjádřeného jako maleinimid. Za použití standardního testu dispergace asfaltenu, popsaného shora se zjistí, že 0,0625 g polymerního produktu disperguje 0,4 % asfaltenu při 150 °C.

P ř í k l a d 20

Roubovaný kopolymer obsahující jako polymer hlavních řetězců ethylen-propylenový kopolymer, na který je naroubována směs maleinanhydridu a směsi methakrylátů

V podstatě se opakuje postup popsaný v příkladě 18 pouze s tím rozdílem, že se použije 1,00 g maleinanhydridu a 0,2827 g terc.butylperoxobenzoátu. Místo 1-oktenu se použije směs 5,70 g dodecylpentadecylmethakrylátu a 2,45 g cetyleikosylmethakrylátu. Při dalším zpracování roubovaného produktu se použije 1,1 g N,N-DMAPA. Analýzou výsledných produktů (dva vzorky) se zjistí obsah dusíku podle Kjeldahla 0,61 a 0,63 %, což ukazuje, že obsah N,N-DMAPA, vyjádřený jako maleinimid je 2,3 %. Za použití standardního testu dispergace asfaltenu popsaného shora se zjistí, že 0,0625 g polymerního produktu disperguje 0,4 % asfaltenu při 150 °C.

P ř í k l a d 21 až 27

Roubovaný kopolymer obsahující jako polymer hlavních řetězců ethylen-propylenový kopolymer, na který je naroubována směs maleinanhydridu a tetradecenu

V podstatě se opakuje postup popsáný v příkladě 18 pouze s tím rozdílem, že se použije 100 g kopolymeru ethylenu a propylenu, 10,0 g maleinanhydridu, 292 g o-DCB a 1,3877 g terc.-butylperoxobenzoátu. Po vakuovém odehnání těkavých složek se roubovaný polymer nechá reagovat s aminy uvedenými v tabulce II způsobem uvedeným v příkladě 18. Výsledné produkty mají obsah dusíku podle Kjeldahla (N_k) a hodnotu standardního testu dispergace asfaltenu uvedené v tabulce II.

T a b u l k a II

Příklad	Amin použitý na reakci	N_k	Asfaltenu
21	1-(beta-aminoethyl)-2-imidazoliden	1,56	7P
22	N-3-aminopropylmorfolin	0,65	6P
23	4-aminomethylpyridin	0,82	6P
24	aminy odvozené z hydrogenovaného loje	-	6P
25	Kemamine D-970 (Humko-Sheffield) (diamin odvozený z hydrogenovaného loje)	0,80	6P
26	Kemamine D-150 (Humko-Sheffield) C ₂₀ /C ₂₂ 1,3-propandiamin	0,50	6P
27	N,N-dimethylaminopropylamin	0,64	6P

P ř í k l a d 28

Roubovaný kopolymer obsahující jako polymer hlavních řetězců ethylen-propylenový kopolymer, na který je naroubována směs maleinanhydridu a diisobutylenu

V podstatě se opakuje postup popsáný v příkladě 19 s tím rozdílem, že se použije 2,86 g diisobutylenu místo NVP. Analýzou se zjistí, že konečný produkt obsahuje 0,47 % dusíku podle Kjeldahla, což ukazuje, že obsah N,N-DMAPA, vyjádřený jako maleinimid je 3,06 %. Za použití standardního testu dispergace asfaltenu popsaného shora se zjistí, že 0,0625 g polymerního produktu disperguje 0,4 % asfaltenu při 150 °C.

P ř í k l a d 29

Roubovaný kopolymer obsahující jako polymer hlavních řetězců ethylen-propylenový kopolymer, na který je naroubována směs maleinanhydridu a CEMA

V podstatě se opakuje postup popsáný v příkladě 19 s tím rozdílem, že se použije 5,00 g cetyleikosylmethakrylátu (CEMA) místo 1-oktenu a při dodatečné reakci se použije místo N,N-DMAPA 1,87 g 3-aminopropylmorfolinu (3-APM). Analýzou výsledného produktu se zjistí, že obsah dusíku (podle Kjeldahla) je 1,11 %, což ukazuje na obsah 8,97 % 3-APM ve formě maleinimidu. Za použití shora popsané standardní zkoušky dispergace asfaltenu se zjistí, že 0,0625 g polymerní látky disperguje 0,4 % asfaltenu při 150 °C.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Mazací nebo palivová směs sestávající z 99,99 až 95 % mazacího oleje nebo uhlovodíkového motorového paliva a z 0,001 až 5 % roubovaného kopolymeru, vyznačená tím, že roubo-

vaný kopolymer obsahuje jako polymer hlavních řetězců olejorozpustný lineární nasycený kaučukovitý ethylen-propylenový polymer a tento polymer hlavních řetězců obsahuje roubovanou kopolymerací připojené kopolymerní jednotky monomerního systému, který se skládá z kyseliny maleinové nebo maleinanhydridu a alespoň jednoho jiného monomeru kopolymerovatelného s kyselinou maleinovou nebo maleinanhydridem, zvoleného ze skupiny zahrnující 1-olefiny, N-vinylpyrrolidon, alkylmethakryláty, alkylakryláty, styren a diisobutylen, přičemž tyto kopolymerní jednotky jsou modifikovány následnou reakcí s polyaminosloučeninou obsahující jednu primární nebo sekundární aminoskupinu.

2. Směs podle bodu 1 vyznačená tím, že hmotnostní poměr kyseliny maleinové nebo maleinanhydridu k jinému monomeru je 1:4 až 4:1 a roubovaný kopolymer obsahuje 1 až 10 % hmotnostních kyseliny maleinové nebo maleinanhydridu.

3. Směs podle bodu 1, vyznačená tím, že roubovanými monomery jsou maleinanhydrid a methylmethakrylát nebo styren a aminosloučeninou je N-(3-aminopropyl)morfolin.

4. Směs podle bodu 1, vyznačená tím, že roubovanými monomery jsou maleinanhydrid a methylmethakrylát a aminosloučeninou je N,N-dimethylaminopropylamin.

5. Směs podle bodu 1, vyznačená tím, že roubovanými monomery jsou maleinanhydrid a methylmethakrylát a aminosloučeninou je 4-aminomethylpyridin.