



(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

214 009 B

(21) A bejelentés ügyszáma: 3886/91

(22) A bejelentés napja: 1991. 12. 10.

(30) Elsőbbségi adatok:

90/27000.0 1990. 12. 12. GB

(51) Int. Cl.⁶

C 08 F 22/36

C 10 M 149/06

C 08 F 22/06

(40) A közzététel napja: 1992. 08. 28.

(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1997. 12. 29.

(72) Feltaláló:

Schenk, Cornelis, Canterbury, Kent (GB)

(73) Szabadalmaz:

SHELL Internationale Research Maatschappij
B.V., Hága (NL)

(74) Képvisező:

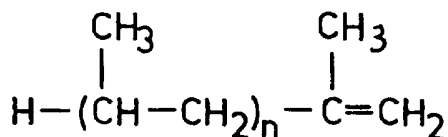
DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54) **Eljárás alkenil-szukcinimid-származékok előállítására és ezeket adalékként
tartalmazó kenőolaj-kompozíciók**

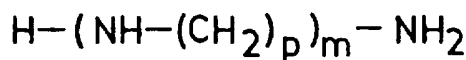
(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás olyan alkenil-szukcinimid-származékok előállítására, amelyeknek alkenilcsoportja egy lényegében az (I) általános képletnek megfelelő ataktikus propilén oligomerből származik, a képletben n értéke 15 és 120 közötti, a vegyület szám szerinti átlagos molekulatömege 700–5000, a borostyánkősav egységek aránya az ataktikus propilén oligomerhez 1 : 1 és 1,5 : 1 közötti, és a

szukcinimid egy (II) általános képletű poliaminból származó – a képletben m értéke 1–9, p értéke 2–4. A találmány szerint egy (I) általános képletű ataktikus propilén oligomert maleinsavanhidriddel reagáltatnak, majd a kapott szukcinált propilén oligomert (II) általános képletű poliaminnal reagáltatják. A találmány tárgyát képezik még a fenti adalékokat tartalmazó kenőanyag-készítmények is.



(I)



(II)

A leírás terjedelme: 10 oldal (ezen belül 1 lap ábra)

HU 214 009 B

A találmány tárgya eljárás alkenil-szukcinimid-származékok, különösen kenőolaj kompozíciókban diszpergáló adalékokként használható alkenil-szukcinimid-származékok előállítására, és az ezeket tartalmazó kenőolaj kompozíciók.

A 3 172 892 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban kenőanyag-készítményekben diszpergálószerként használható alkenil-szukcinimideket írnak le, amelyek alkenil-borostyánkősavak és anhidridjeik legalább 1,5 ekvivalens mennyiségű etilén-aminnal, például etilén-diaminnal, dietilén-triaminnal, trietilén-tetraminnal, tetraetilén-pentaminnal vagy pentaetilén-hexaminnal való reagáltatásával állíthatók elő, a fenti aminok etilén-dikloridnak ammóniával való reagáltatásával nyerhetők. Az alkenil-borostyánkősavakat és anhidridjeiket maleinsavanhidridnek nagy molekulatömegű olefinnel vagy klórozott nagy molekulatömegű olefinnel való reagáltatásával állítják elő. A megfelelő olefinek példaként említik a polietilént, polipropilént és poliozobutilént. A poliozobutilén különösen előnyös, bár a 10. példában polipropenil-borostyánkősavanhidridet mintegy 900 molekulatömegű és 4% klórtartalmú klórozott polipropilén és maleinsavanhidrid reagáltatásával állítanak elő. A kapott polipropenil-borostyánkősavanhidridet „poliamin H”-val reagáltatják, amely etilén-aminok elegye, amelyeknek összetétele közelítőleg megfelel a tetraetilén-pentaminnak. A polipropenil egység szerkezetére vonatkozó megjelölés nem szerepel.

A 3 184 474 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban alkenil-borostyánkősav (vagy előnyösen anhidridje) polihidroxilos anyaggal és poliaminnal való reagáltatásával kapott terméket írnak le. A termékről azt írnak le, hogy szénhidrogén kompozíciókban diszpergálószerként és rozsdagátló adalékként alkalmazható, így felhasználható fűtőolajokban, benzineken és különösen kenőanyagokban. A három reagenst előnyösen közel ekvivalens molarányban elegyítik. Polihidroxil-vegyületként előnyösen polialkilénlikolt, például tetraetilénlikolt alkalmaznak. Az alkalmazott poliamin előnyösen egy etilén- vagy propilén-amin, például tetraetilén-pentamin. Az alkenil-borostyánkősavakról azt írnak le, hogy ezek könnyen előállíthatók maleinsavanhidridnek egy olyan szerves vegyülettel való reagáltatásával, amely a végén kettőskötést tartalmaz, előnyösen 2–5 szénatomos monoolefint alkalmaznak, amelynek molekulatömege általában mintegy 700–3000, például mintegy 800–1300. Előnyös polimerként a poliozobutilént jelölik meg, más polimer alkalmazására nem szerepel példa. A 3 184 474 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás általában arra vonatkozó kitanítást ad, hogy az alkalmazható polimerek végükön kettőskötéssel bírnak, de nem szerepel olyan elemzés, amely a példában alkalmazott poliozobutilén aktuális szerkezetét mutatná be. Hasonló módon a polimerizációs eljárás tekintetében nincs olyan előírás, amely biztosítaná, hogy a polimerek végükön kettőskötéssel bírnak.

A 3 445 386 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban olyan kenőanyag kompozíciókat ismertetnek, amelyek polipropenil-szukcinimid-amidokat, imidazolineket és imidazolidineket tartalmaznak de-

tergensként, és amelyek polipropenil-csoportja mintegy 500 és 3000 közötti, előnyösen 800 és 1400 közötti molekulatömegű polipropilénből származik. A szukcinimid-termékeket ugyancsak hasznosnak írják le tüzelőanyagok adalékaként. A szukcinimid-termékeket úgy állítják elő, hogy polipropilént és maleinsavanhidridet vagy maleinsavat reagáltatnak, majd a kapott megfelelő polipropenil-borostyánkősav terméket egy imidazolin- vagy imidazolidin-amiddal vagy -aminnal reagáltatják. A megfelelő imidazolin- és imidazolidin-amidokat és -aminokat egy alkilén-poliaminnal monokarbonsavval vagy aldehiddel vagy ketonnal való reagáltatásával állítják elő. Nem jelölik meg a polipropilén-csoport szerkezetét.

A láncszerkezetükben lényegében ismétlődő, azonos konfigurációjú egységekből felépülő polimereket izotaktikus polimerekként jelölik, míg azokat a polimereket, amelyek lényegében ismétlődő, pontosan váltakozó konfigurációjú egységekből épülnek fel, szindiotaktikus polimerekként jelölik. Azokat a polimereket, amelyek láncszerkezete nem mutatja az ismétlődő konfiguráció-egységek szabályos rendjét, ataktikus polimereknek nevezik. Az izotaktikus és szindiotaktikus polimerek jól meghatározott Rtg-sugár diffrakciós mintával bírnak, és fizikai jellemzőik jelentősen különböznek az amorf, ataktikus polimerekétől.

Az EP-A-0 400 869 számú szabadalmi leírás szerinti megoldásban poliolefin-szubsztituált savakat és anhidridjeiket alkalmazzák. Utalást sem tesznek azonban ataktikus propilén oligomer alkalmazására.

Az EP-A-0 355 895 számú szabadalmi leírás poliolefin-helyettesített borostyánkősavanhidridekre vonatkozik. Itt sem történik utalás ataktikus polimerekre.

Az SU-A-298 206 számú szabadalmi leírásban ismertetett megoldás szerint 6000–200 000 molekulatömegű poliolefint reagáltatnak maleinsavanhidriddel, majd a kapott terméket poliolefinnel reagáltatják. A konkrét példában 80000 molekulatömegű ataktikus poliolefint írnak le. Nem adnak kitanítást sem a polimer, sem a poliamin szerkezetére nézve.

Az SU-A-564 309 számú szabadalmi leírásban ismertetett megoldás szerint ataktikus polipropilént maleinsavanhidriddel reagáltatnak. A kapott terméket azonban nem reagáltatják tovább poliaminnal, és nem utalnak az (I) általános képletnek megfelelő ataktikus propilén oligomerek körére.

V.G. Ostroverkhov és munkatársai [a Neftepererab, Nefterkhim (Kiev), 31, 32–36 (1986), „Succinimide and oxazoline additives based on propylene oligomers” szakirodalmi helyen] alkilén-borostyánkősavanhidridek előállítását írnak le propilén-oligomerek, előnyösen 700 fölötti molekulatömegű propilén-oligomerek maleinsavanhidriddel való reagáltatásával, amely reagáltatást 230 °C hőmérsékleten végeznek 12 órán át, 10% xilol jelenlétében kis mennyiségű benzoil-klorid hozzáadásával. A kapott alkenil-borostyánkősavanhidridet dietilén-triaminnal reagáltatva bisz(szukcinimid) kenőolaj adalékokat állítanak elő, amelyek detergens/diszpergáns jellemzőkkel bírnak. Azt írnak le, hogy a PMR (proton mágneses rezonancia) spektrum az olyan propilén-

-oligomerek esetén, amelyeket alumínium-klorid alapú katalizátor alkalmazásával állítanak elő, a $\text{C}=\text{CH}_2$ szerkezet két típusát, és kis mennyiségben a $\text{C}=\text{CH}-$ szerkezetet tartalmaz.

A jódszám alapján meghatározott kettőskötések száma azonban jelentősen nagyobb, mint a molekulatömeg értékének figyelembevételével a PMR spektrumból számítható. Ez a tény a négyszeresen helyettesített $\text{C}=\text{C}$ csoport jelenlétével magyarázható. A propilén oligomereknek maleinsavanhidriddel adott termékei hatóanyagtartalma a II. táblázatban szerepel, ez az érték 38,9 és 65,7% közötti.

V. M. Bludilin és munkatársai [Soversh. Tekhnol. Proiz-va Prisadok 69–75, Kiev, „Nauk dumbka”, 1976, „Improving the technology of preparing alkenyl succinic anhydrides in the production of succinimide additives”] szakirodalmi helyen szukcinimid adalékok, alkenil-borostyánkősavak vagy anhidridjeik és poliaminok imid-származékai előállítását ismertetik motorolajok hamu-mentes detergens adalékaként. Az alkenil-borostyánkő-savanhidridek előállítására többek között 900 és 1200 közötti molekulatömegű ataktikus polipropilén reagáltatnak maleinsavanhidriddel szabadgyökös reakcióval, peroxid iniciátorok alkalmazásával, ilyen iniciátorok lehetnek például benzoil-peroxidok, azo-bisz(izobutíronitril) és di(terc-butil)-peroxid, a maximális konverzió di(terc-butil)-peroxid alkalmazásával érhető el. Nem jelölik meg az alkalmazott ataktikus polipropilén molekulaszerkezetét részleteiben, de említésre méltó, hogy az ataktikus polipropilénnek a fenti szabadgyökös reakcióban elért maximális átalakulása 53% (lásd a fent hivatkozott szakirodalmi hely 1. ábráját).

Nem várt módon arra a felismerésre jutottunk, hogy az ataktikus propilén oligomerek egy kiválasztott körét alkalmazva kenőolaj diszpergáló adalékként igen hatásos alkenil-szukcinimidet állíthatunk elő, amelyeknek hatóanyagtartalma meglepően megnövekedett.

A találmány tárgyát a fentieknek megfelelően olyan, kenőolaj kompozíciók diszpergáló adalékaként használható alkenil-szukcinimid-származékok előállítása képezi, amelyeknek alkenil-csoportja lényegében az (I) általános képletnek megfelelő ataktikus propilén oligomerekből származik, a képletben n értéke 15 és 120 közötti, a vegyület szám szerinti átlagos molekulatömege (M_n) 700 és 5000 közötti, a borostyánkősav egységek mólaránya az ataktikus propilén oligomerhez 1 : 1 és 1,5 : 1 közötti, és a szukcinimid egy (II) általános képletű aminből származik, a képletben m értéke 1–9, p értéke 2–4.

Az ataktikus propilén oligomer szám szerinti átlagos molekulatömegét (M_n) ózonnal való kvantitatív reakció alapján határozzuk meg abból a feltételezésből kiindulva, hogy minden oligomer lánc tartalmaz egy kettőskötést, ami szakember számára nyilvánvaló.

Az M_n felső, 5000 értékét az a tény szabja meg, hogy az 5000 feletti molekulatömeg esetén az alkenil-szukcinimid-származékoknak az ataktikus propilén oligomerekből való előállítása során a viszkozitás mértéke folytán kezelhetőségi problémák léphetnek fel. Az M_n alsó, 700 értékét az szabja meg, hogy az alacsony molekulatömegű termékek kevésbé hatékony diszpergálószernek bizonyulnak.

Előnyösen az alkenilcsoport egy olyan (I) általános képletű ataktikus propilén oligomerekből származik, amelyben n értéke 15–70, és amelynek M_n értéke 700–3000, még előnyösebben n értéke 20–60 és M_n értéke 900–2500.

A találmány szerinti alkenil-szukcinimid-származékok úgy állíthatók elő, hogy i) egy az előzőekben meghatározott ataktikus propilén oligomert maleinsavanhidriddel reagáltatunk, és ii) a kapott propilén-borostyánkősav oligomert (II) általános képletű aminnal reagáltatjuk (a képletben a helyettesítők jelentése az előzőekben megadott).

Kívánt esetben az i) lépést a 3 172 892 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertett eljárással analóg módon végezhetjük. Más eljárás szerint az i) lépés végrehajtható szabadgyökös reakcióval, például a V. M. Bludilin és munkatársai (lásd az előzőekben) által ismertett módon.

Előnyösen azonban az ataktikus propilén oligomert a maleinsavanhidriddel közvetlenül reagáltatjuk 175–250 °C, előnyösen 190–235 °C, még előnyösebben 200–235 °C hőmérsékleten. A maleinsavanhidrid : ataktikus propilén oligomer mólarány előnyösen 1 : 1 és 5 : 1 közötti, még előnyösebben 1,2 : 1 és 4 : 1 közötti, legelőnyösebben 1,5 : 1 és 3,6 : 1 közötti.

Az ii) lépést célszerűen 140–200 °C, előnyösen 160–180 °C hőmérsékleten hajtjuk végre.

Az i) lépés termékének borostyánkősav:ataktikus propilén oligomer mólaránya (szukcinezési arány, r) az alábbi képlet alapján könnyen kiszámítható:

$$r = \frac{M_n \times AV}{(20 \times AM - AV \times 98)}$$

a képletben

M_n = az ataktikus propilén oligomer szám szerinti átlagos molekulatömege

AV = a reakciótermék savértéke (mekv/g)

AM = a reakciótermék hatóanyagtartalma (tömeg%)

„Hatóanyag” megjelölésen karbonsavcsoportokat hordozó propilén oligomereket értünk, amiből nyilvánvaló, hogy a reagálatlan propilén oligomert nem tartjuk az aktív anyaghoz tartozónak.

A borostyánkősav egységeknek az ataktikus propilén oligomerekhez viszonyított mólaránya előnyösen 1 : 1 és 1,3 : 1 közötti, még előnyösebben 1 : 1 és 1,2 : 1 közötti.

A találmány szerinti eljárásban képződő szukcinált propilén oligomer köztitermékek is újak, ezeket maleinsavanhidrid és lényegében az (I) általános képletnek megfelelő – amelyet az előzőekben ismertettünk – ataktikus propilén oligomer reakciójával nyerjük. Ezek a köztitermékek a fenti i) lépés termékei.

A találmány szerint alkalmazott (II) általános képletű aminok lehetnek egyenes vagy elágazó láncú, telített, alifás, primer vagy szekunder aminok, előnyösen magasabb szénatomszámú poliaminok, például alkilén-poliaminok, amelyekben két nitrogénatomot 2–4 szénatomos alkilén-csoportok kapcsolnak össze. Az alkalmazott amin (II) általános képletében m értéke 1–9, előnyösen 3–5, és p értéke 2–4, előnyösen 2.

Az ilyen poliaminok előnyös példaként említjük a trietilén-tetramint (TETA), a tetraetilén-pentamint (TEPA) és a pentaetilén-hexamint (PEHA). Azok a kereskedelmi

forgalomban kapható termékek, amelyeket a művellet kényelmessége érdekében általában használunk, szokásosan különböző poliaminok elegyei, amelyekben egy vagy több termék döntő többségben van jelen.

A borostyánkősav egységeknél az aminhoz való moláris kapcsolási aránya előnyösen 1 : 1 és 3 : 1 közötti, még előnyösebben 1,5 : 1 és 2,5 : 1 közötti.

Előnyösen az ataktikus propilén oligomernek legalább 90 tömeg%-a, még előnyösebben legalább 95 tömeg%-a az (I) általános képletnek megfelelő.

A szám szerinti átlagos molekulatömeget (M_n) és a tömeg szerinti átlagos molekulatömeget (M_w) gél-permeációs kromatográfiás eljárással határozhatjuk meg megfelelő kalibráció alkalmazásával, ebből meghatározhatjuk az M_w/M_n értéket, amely a molekulatömeg eloszlás szélességét jelző mértékszám. A poliolefinok M_w/M_n értéke jellemzően az 1,5–4,0 tartományba esik. Azoknak az ataktikus propilén oligomereknek, amelyekből a találmány szerinti szukcinimid-származékokat előállítjuk a gélpermeációs kromatográfiás eljárással meghatározott M_w/M_n értéke előnyösen 3,0 vagy ez alatti, még előnyösebben 2,5 vagy ez alatti.

Ilyen ataktikus propilén oligomerek célszerűen előállíthatók például egy bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-vegyület katalizátorként való alkalmazásával, például bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-diklorid alkalmazásával és egy metil-aluminoxán alkalmazásával, különösen a 268 214 A számú európai szabadalmi leírásban szereplő, az 1 összehasonlító példa szerinti eljárással analóg módon, általánosabban a 69 951 A számú európai szabadalmi leírásban ismertetett eljárással analóg módon.

Nem várt módon azt találtuk, hogy a találmány szerinti eljárásban az i) lépésben az ataktikus propilén oligomert előnyösen alkalmazhatjuk a katalizátor maradékok eltávolítására szolgáló előzetes mosás nélkül. Így az i) lépés termékét és melléktermékeit tisztábbnak és könnyebben kezelhetőnek találtuk, mint ha az oligomert előzetesen mostuk volna.

A találmány szerinti alkenil-szukcinimid-származékok alkalmazási területe kenőolajok adalékaként jelölhető meg, de alkalmazhatók szénhidrogén tüzelőanyagokban és benzinekben is. A fentieknek megfelelően a találmány tárgyát képezik azok a kenőanyag-kompozíciók, amelyek nagyobb részben kenőolajat, kisebb részben, előnyösen a teljes kompozíció tömegére számított 0,1–10 tömeg%, még előnyösebben 0,5–5 tömeg% mennyiségben az előzőekben leírt szukcinimid-származékot tartalmaznak. Az ilyen kompozíciókban alkalmazott kenőolaj lehet természetes, ásványi vagy szintetikus eredetű. A természetes kenőolajok lehetnek állati vagy növényi olajok, például ricinusolaj. Az ásványi olajok közé tartoznak a nyersolajakból, szénből vagy agyagpalából nyert kenőolaj-frakciók, amely frakciók bizonyos eljárásokkal kezeltek lehetnek, például agyag-sav, oldószeres vagy hidrogénezéses kezeléssel.

A szintetikus kenőolajok közé tartoznak szintetikus szénhidrogén polimerek, módosított alkilén-oxid polimerek és észter kenőanyagok, amelyek szakember számára ismertek. Ezek a kenőolajok előnyösen forgattyúház kenőolajok szikragyújtású és kompressziós gyújtású motorokhoz, de ezek közé tartoznak hidraulikus kenőolajok, fémmegmunkáló folyadékok és automata transz-

missziós folyadékok is. A kenőanyag kompozíciók különféle, szakember számára ismert egyéb adalékokat is tartalmazhatnak, például viszkozitási indexjavítókat, így lineáris vagy csillagalakú dién polimereket, például izoprént vagy butadiént vagy ilyen diénnek adott esetben helyettesített sztirollal alkotott kopolimerjét. Ezek a kopolimerek célszerűen blokk kopolimerek, és előnyösen olyan mértékig hidrogénezettek, hogy olefines telítetlenségük többsége telítettségé válnon. A további alkalmas adalékanyagok közé tartoznak a diszpergálószer viszkozitási index javítók, például a blokk kopolimereken alapuló vagy a polimetakrilátok; a szélsőséges nyomás/kopásgátló adalékok, például a cink vagy nátrium-ditiofoszfátok, antioxidánsok, sűrűdasmódosítók vagy fémtartalmú detergensok, például fenátok, szulfonátok, alkil-szalicilátok vagy naftenátok, amely detergensok mindegyike túllúgosított.

A találmány szerinti kenőolaj kompozíciók kiváló diszpergáló jellemzőkkel bírnak.

A találmány szerinti kenőolaj kompozíciók célszerűen egy adalékanyag koncentrátumnak a kenőolaj alapjául szolgáló olajba való belekeverésével állíthatók elő. Az ilyen koncentrátumok általában oldó/hígítószerként egy kenőolajat és emellett egy vagy több koncentrált formájú adalékanyagot tartalmaznak. Ennek folytán a találmány tárgyát képezik továbbá az olyan kenőolaj koncentrátumok, amelyek egy kenőolajat és egy, az előzőekben ismertetett szukcinimid-származékot tartalmaznak, utóbbit a koncentrátum teljes tömegére számított 10–80 tömeg% mennyiségben. A következőkben a találmányt példákban mutatjuk be.

1–4. példák

Ataktikus propilén oligomerek előállítása és jellemzése

Ataktikus propilén oligomereket állítunk elő, amelyek szám szerinti átlagos molekulatömege (M_n) (1) 1070, (2) 1455, (3) 1710, illetve (4) 2130 ózonnal annak alapján adott kvantitatív reakciójukkal meghatározva, hogy minden molekula egy kettőskötést tartalmaz. A fenti oligomereket a 268 214 A számú európai szabadalmi leírás 1. összehasonlító példájában leírt eljárással analóg módon állítjuk elő a reakcióhőmérséklet olyan változtatásával, hogy különböző molekulatömegeket érjünk el, a reagáltatást metanollal állítjuk le, a fenti eljárástól abban térünk el, hogy a metil-aluminoxánnak a bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-dikloridhoz való molarányát 1500 : 1-nek választjuk meg a fenti összehasonlító példában alkalmazott 600 : 1 arány helyett.

A kapott oligomereket szűrjük, és a hamu eltávolítása nélkül használjuk fel.

Az oligomerek M_w/M_n értéke gélpermeációs kromatográfiás eljárással meghatározva 2,5 vagy ez alatti.

Az oligomerek molekulaszervezetét ^{13}C NMR spektrumok alapján vizsgáljuk. A ^{13}C NMR spektrum minden esetben csak kétféle telítetlen szénatom jelenlétét mutatja, a $=\text{CH}_2$ csoportét ($\delta = 111,4$ ppm) és a $-\text{C}(\text{CH}_3)=$ csoportét ($\delta = 144,4$ ppm), amelyből a metilcsoport ($\delta = 22,2$ ppm) világosan felismerhető, ami terminális vinilidencsoportok $[-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]$ jelenlétére utal. A spektrumokból az a következtetés vonható le, hogy a polimer láncoknak legalább 95%-a ezt a terminális cso-

portot hordozza. A spektrumok meglehetősen jól definiált csúcsai a láncokban $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ és $=\text{CH}-$ szénatomok jelenlétére utalnak, és jól definiált csúcsok utalnak a polimerláncok kezdetén végcsoportként jelenlévő n-propil-csoportok szénatomjaira [lásd a Tsutsui és munkatársai, *Polymer* 30, 428–431 (1989)]. Ennek megfelelően az oligomerek mindegyike lényegében az (I) általános képletnek megfelelő.

Az előzőekben említett (1)–(4) ataktikus propilén oligomerekkel ellentétben a technika állása szerinti ataktikus propilén oligomerek, például a kereskedelmi forgalomban kapható „AMOCO 9013^R” ataktikus propilén oligomer (az Amoco cég terméke) jellemzői a következők: szintelen folyadék, lobbanáspontja 93 °C, fajlagos tömege 0,86, viszkozitása 99 °C hőmérsékleten 65–80 mm²/s (ASTM D445), szám szerinti átlagos molekulatömege 900, erősen elágazó és izomerizált. Az „AMOCO 9013^R” ¹³C NMR spektruma bonyolult, több csúcsú jelekből áll, olefin szénatomok jelenlétére utal a delta = 117–141 ppm jel, és lánc-szénatomokéra a delta = 7–52 ppm jel, és a jelek alapján az oligomer láncokban az olefin kettőskötések lényegében véletlenszerű elhelyezkedésűek.

5–7. példák

Ataktikus propilén oligomerek reagáltatása maleinsavanhidriddel

1685 g, 1,57 mól, az előző példa szerint előállított (1)

ataktikus propilén oligomert 461 g, 4,71 mól maleinsavanhidriddel (MALA) visszafolyató hűtő alatt 200 °C hőmérsékleten üvegreaktorban forralunk, a reaktor bordázattal, turbinakeverővel, visszafolyató hűtővel, nitrogén-bevezetéssel, hőmérővel és elektromos fűtőköppennyel ellátott. A reakcióelegyet a fenti hőmérsékleten 4 1/2 órán át tartjuk, majd a reagálatlan maleinsavanhidridet vákuumban kidesztilláljuk. A visszamaradó anyagot hagyjuk szobahőmérsékletre hűlni (20 °C), majd heptánnal mintegy 50 tömeg% értékig hígítjuk, és az oldhatatlan anyagot kiszűrjük. A heptán lepárlása után 1728 g tiszta, halványsárga viszkózus, folyékony terméket nyerünk. Azt találtuk, hogy a termék aktív anyag tartalma 94,2 tömeg%, savértéke 1,74 milliekvivalens/g (mekv/g). Ezek az elemzési eredmények 1,1 mól MALA/mól propilén oligomer szukcinálási arányt jeleznek. (MALA = maleinsav).

Az aktív anyag tartalmat úgy határozzuk meg, hogy az inaktív anyagot a kívánt aktív anyagtól alumínium-oxid oszlopon választjuk el dietil-éter eluens alkalmazásával. A savértéket mért mennyiségű, toluol/metil-etil-keton/terc-butanol/víz elegyben oldott termék vizes kálium-hidroxiddal végzett potenciometrikus titrálása alapján határozzuk meg.

Az 5. példa szerinti eljárást ismételjük meg a 3. és 4. példa szerinti ataktikus propilén oligomerek alkalmazásával. Eredményeinket az I. táblázatban ismertetjük.

I. táblázat

Példa	Oligomer	Mól oligomer	Mól MALA	Reakcióidő (óra)	Termék		
					Aktív anyag tartalom (tömeg%)	Sav érték (mekv/g)	Szukcinezési arány
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

A 7. példa terméke tiszta, vörös, viszkózus folyadék, hét órás reakcióidő elteltével vett minta aktív anyag tartalma 81,7 tömeg%.

Az összehasonlító példa

2089,8 g, 2,61 mól „AMOCO 9013” ataktikus propilén oligomert és 768 g, 7,85 mól maleinsavanhidridet reagáltatunk az 5. példa szerinti eljárással. A reakcióelegyből 7 óra elteltével vett minta aktív anyag tartalma az izolált termékben csak 41,3 tömeg%. 24 óra össz-reakcióidő elteltével az izolált termék – amely tiszta, vörös viszkózus folyadék – aktív anyag tartalma 62,4 tömeg%, savértéke 1,38 mekv/g, ezzel 1,0 mól MALA/mól propilén oligomer szukcinálási arányt jelölve. A kívánt anyag izolálása során szűréssel az össztermék elegy 4,3 tömeg%-át kitevő mennyiségű fekete kátrányos mellékterméket távolítunk el.

8. példa

Ataktikus propilén oligomer reagáltatása maleinsavanhidriddel

309,8 g, 0,18 mól (3) ataktikus propilén oligomert 61,3 g, 0,62 mól maleinsavanhidriddel 0,5 liter belső

térfogatú rozsdamentes acél autoklávban keverés mellett egy órán át 235 °C hőmérsékleten tartunk, majd ezt a hőmérsékletet tartjuk további hét órán át. 331,5 g terméket izolálunk az 5. példában leírt módon, a termék 98 tömeg%-a aktív anyag, a termék savértéke 1,41 mekv/g, szukcinálási aránya 1,3 mól MALA/mól propilén oligomer.

9. példa

Ataktikus propilén oligomer reagáltatása maleinsavanhidriddel

73,8 g, 0,0507 mól (2) ataktikus propilén oligomert és 17,8 g, 0,18 mól maleinsavanhidridet az 5. példában leírt módon reagáltatunk, azzal az eltéréssel, hogy a reakcióelegyet 10 órán át 200 °C hőmérsékleten tartjuk. Az 5. példában leírt módon 65,8 g terméket izolálunk (a szűrés során az össz-termékre vonatkoztatott 2,1 tömeg% mennyiségben piszkosfehér por formájú oldhatatlan mellékterméket nyerünk), a kapott termék aktív anyag tartalma 95,2 tömeg%, savértéke 1,29 mekv/g, szukcinálási aránya 1,05 mól MALA/mól propilén oligomer.

10. példa

Mosott ataktikus propilén oligomer reagáltatása maleinsavanhidriddel

107 g, 0,073 mól (2) ataktikus propilén oligomert 350 ml n-heptánban oldunk, és a kapott oldatot egymást követően metanolos nátrium-hidroxiddal (3,3 g 100 ml-ben), majd kétszer 100 ml vízzel mossuk. A kapott tisztított oligomerből 86 g, 0,06 mól mennyiséget 20,7 g, 0,21 mól maleinsavanhidriddel reagáltatunk a 9. példában leírt módon. A kapott izolált termék barnás, viszkózus anyag (szűrés során a teljes termék tömegére számított 1,4 tömeg% mennyiségben fekete, kátrányos, oldhatatlan mellékterméket kapunk), a termék aktív anyag tartalma 95,1 tömeg%, savértéke 1,32 mekv/g, szukcinálási aránya 1,1 mól MALA/mól propilén oligomer.

11–17. példák

Szukcinezett propilén oligomerek reagáltatása aminosokkal

1505,2 g az 5. példa szerinti szukcinezett propilén oligomer terméket bordázattal, turbinakeverővel, csepegtető tölcserrel, Dean és Stark vízszeparátorral, nitrogénbevezetéssel, hőmérsékletméréssel és elektromos fűtő-

köpennyel ellátott üvegreaktorban 180 °C hőmérsékletre melegítünk. A lombikba egy óra alatt cseppenként beadagolunk 100,6 g trietilén-tetramint (TETA), és a reagáltatást egy órán át folytatjuk 180 °C hőmérsékleten, majd további három órán át, mialatt a reakció során képződött vizet eltávolítjuk. Ennek az időszaknak a végén a visszamaradó anyagot hagyjuk szobahőmérsékletre hűlni. Így a kívánt szukcinimid terméket borostyán-barna viszkózus folyadék formájában nyerjük. A termék aktív anyag tartalma 93,5 tömeg%, savértéke 0,02 mekv/g, össz-nitrogéntartalma 2,22 tömeg% és bázikus nitrogéntartalma 1,07 tömeg%.

Az aktív anyag tartalmat és a savértéket az 5. példában megadott módon határozzuk meg. Az össz-nitrogéntartalom meghatározását elemanalizátorral (Carlo-Erba), végezzük, a bázikus nitrogéntartalmat potenciometrikus savtitrálással határozzuk meg a D 1896–73 ASTM eljárás szerint.

A 11. példa szerinti eljárást ismételjük meg az 5., 6., 7. és 8. példa szerinti szukcinezett propilén oligomerekkel és számos különféle aminosallal. Hasonló módon elvégezzük az eljárást az A összehasonlító példa szerint nyert szukcinált propilén oligomeren is. Ezen eljárások eredményeit a II. táblázatban ismertetjük.

II. táblázat

Példa	Szukcimált propilén oligomer (SPO)	SPO tömege (g)	Amin	Amin tömege (g)	SPO: Amin (mól:mól)	Termék			
						Aktív anyag tartalom (tömeg%)	Maradék savérték mekv/g	Nitrogéntartalom	
								Össz (tömeg%)	Bázikus (tömeg%)
11.	5	1505,2	TETA	100,6	2,0 : 1	93,5	0,02	2,22	1,07
12.	5	77,6	TETA	6,92	1,5 : 1	94,7	0,07	2,82	1,49
13.	5	104,2	TEPA	8,55	2,0 : 1	91,9	0,02	2,79	1,54
14.	6	66,8	TEPA	4,56	1,5 : 1	95,6	0,01	2,25	1,28
15.	6	1165	PEHA	87,5	2,0 : 1	95,4	0,04	2,25	1,38
16.	7	1458,3	PEHA	76,5	2,5 : 1	93,1	0,02	1,63	0,82
17.	8	99,5	TEPA	6,97	2,0 : 1	98,1	0,02	2,35	1,25
B. összehasonlító példa	A összehasonlító példa	2047,3	TETA	103,4	2,1 : 1	64,2	0,06	1,55	0,68

TETA=trietilén-tetramin

TEPA=tetraetilén-pentamin

PEHA=pentaetilén-hexanün

Külön megjegyezzük, hogy az A összehasonlító példa szerinti szukcinált propilén oligomer termék aktív anyag tartalma lényegesen alacsonyabb (62,4 tömeg%), mint az 5–10. példák szerinti termékek aktív anyag tartalma (mindegyik meghaladja a 92 tömeg%-ot). Ennek megfelelően a B összehasonlító példa termékének aktív anyag tartalma lényegesen alacsonyabb (64,2 tömeg%), mint a 11–17. példák szukcinimid termékeinek aktív anyag tartalma (mindegyik meghaladja a 91 tömeg%-ot).

18. példa

A termékek vizsgálata

A 11–17. példák szukcinimid termékét és a B összehasonlító példa termékét 50 tömeg% aktív anyag tartal-

lomra hígítjuk „HVI 60” alapú olaj hozzáadásával [amely egy éles, tiszta, nagy viszkozitási indexű alap olaj, amelynek viszkozitása (ASTM D 2270 módszerrel mérve)] 100 °C hőmérsékleten 4,4–4,9 mm²/s. A kapott koncentrátumokat az alábbiak szerint vizsgáljuk:

i) Korom diszpergálási vizsgálat (CBDT)

[British Rail publication BR 669, 1984]

Kereskedelmi forgalomban kapható cink-dialkilditiofoszfátot, túllúgosított kalcium-alkil-szalicilátot és viszkozitási index javítót tartalmazó SAE 15W40 Middle East kenőolaj mintákat a fenti koncentrátumok bekeverésével módosítunk, annyi koncentrátumot alkalmazunk, hogy a szukcinimid terméket 1 tömeg% aktív

anyag mennyiségben tartalmazó olajakat nyerjük. Minden olajmintához 3 tömeg% kormot adunk, és meghatározzuk a kinematikus viszkozitás %-os növekedését 60 °C hőmérsékleten Ubbelohde viszkoziméter alkalmazásával. Az alacsony értékek jelölik a jó eredményt. A kapott értékek függenek az alkalmazott korom aktív felületének nagyságától, ezért az összehasonlító sorozatot azonos korommintával kell készíteni.

ii) Fluor-elasztomer tömítőanyag kompatibilitási vizsgálat (FSCT)

Az előzőekben ismertetett koncentrátumokat kenőolajokba keverjük be úgy, hogy a kapott elegy 1,5 tömeg% szukcinimid termék aktív anyagot tartalmazzon, és az elegyet fluor-elasztomer tömítőanyaggal való kompatibilitás szempontjából vizsgáljuk a DIN 53504 módszerrel és különösen a Daimler Benz DB 6615 leírás szerint. Meghatározzuk a szakítószilárdság (TS) és a szakadási nyúlás (EB) %-os csökkenését. A vizsgálati eredmények függenek az adott esetben használt tömítőanyagtól, ezért az összehasonlító sorozatokban azonos gyártásból származó tömítőanyagot kell használnunk.

Eredményeinket a III. táblázatban ismertetjük.

III. táblázat

Példa szerinti szukcinimid termék	CBDT (%)			FSCT			
	a	b	c	TS (%)		EB (%)	
				d	e	d	e
11.	226	–	–	29	–	27	–
12.	128	–	–	50	–	44	–
13.	108	–	–	42	–	39	–
14.	195	–	–	26	–	30	–
15.	164	–	–	23	–	24	–
16.	–	–	26	–	8	–	7
17.	183	–	–	26	–	21	–
B összehasonlító példa	–	100	–	–	20	–	13
„SAP 220”	205	98	30	44	27	45	26

A „SAP 220” kereskedelmi forgalomban beszerezhető poliizobutilén eredetű bisz-szukcinimid hamumentes diszpergálószer.

Az a, b és c jelölés különböző korommintákkal végzett vizsgálati sorozatokat jelölnek.

A d és e jelölés különböző gyártási tételből származó fluor-elasztomer tömítőanyagok alkalmazásával végzett sorozatokat jelentenek.

19. példa

Motorvizsgálatok

A 11. példa szerinti szukcinimid terméket tartalmazó koncentrátumot 2,5 tömeg% szukcinimid termék aktív anyagot biztosító mennyiségben keverjük be APE SG/CD kenőolajba amely kenőolaj 13 tömeg% olyan adalék-csomagot tartalmaz, amely túllúgosított szalicilát detergenst, viszkozitási index javítót, cink-alapú kopás-

csökkentő adalékot és polimetakrilát dermedéspont-csökkentőt tartalmaz. A kapott olajat a VE ASTM vizsgálatok szerint értékeljük ("Sequence VE test procedure", 7th draft dated 19th May 1988; ASTM Monitoring Centre, 4400 5th Avenue, Pittsburgh, USA).

Az összehasonlítás kedvéért hasonló módon értékeljük a B összehasonlító példa szerint kapott szukcinimid terméket és egy a kereskedelmi forgalomban kapható poliizobutilén eredetű bisz-szukcinimid hamumentes diszpergálószerrel, az „SAP 220”-t, minden anyagnál azonos aktív anyag koncentrációt alkalmazunk. Eredményeinket a IV. táblázatban ismertetjük.

IV. táblázat

Diszpergálószer	Motorvizsgálat		
	AES	AEV	ACW m×10 ⁻⁶
11. példa	9,23	5,55	74
B összehasonlító példa	4,57	3,93	12,95
„SAP 220”	6,81	3,83	77,5

AES = átlagos motorüledék

AEV = átlagos motor-máz

ACW = átlagos bütyökor-kopás

0 és 10 közötti skála, ahol 10 jelentése 0 üledék vagy máz

20. példa

Motorvizsgálatok

A 19. példában ismertetetthez hasonló VE vizsgálat sorozatot végzünk a 15. és 16. példák szukcinimid termékeit tartalmazó koncentrátumoknak a 19. példában leírtal azonos API SG/CD kenőolajjal készült olyan elegyével, amelyben a szukcinimid termék aktív anyag mennyisége 1,75 tömeg%.

Az összehasonlítás kedvéért hasonló vizsgálatot végzünk a kereskedelmi forgalomban kapható poliizobutilén eredetű szukcinimid hamumentes diszpergálószerrel, az „LZ 6418” diszpergálószerrel, a vizsgálatban a fentivel azonos aktív anyag koncentrációt alkalmazunk. Eredményeinket az V. táblázatban ismertetjük.

V. táblázat

Diszpergálószer	Motorvizsgálat				
	AES	RCS	AEV	PSV	ACW m×10 ⁻⁶
15. példa	9,43	9,35	5,49	6,39	17
16. példa	9,36	9,29	5,81	6,56	23,4
16,* példa	9,22	9,26	5,45	6,83	202,7
LZ 6418	6,05	2,39	4,36	7,06	67,3

* = a szukcinimid termék aktív anyag koncentrációja 1,25 tömeg% az 1,75 tömeg% helyett.

AES = átlagos motorüledék

RCS = szelephimbafedél üledék

AEV = átlagos motor-máz

PSV = dugattyú köpeny-máz
ACW = átlagos bütyökorrozió

0 és 10 közötti skála, ahol 10 jelentése 0 üledék vagy máz.

21. példa

Ataktikus propilén oligomerek szabadgyökös reakciója maleinsavanhidriddel

1120 szám szerinti átlagos molekulatömegű (M_n) (ózonnal való kvantitatív reakció alapján meghatározott érték) ataktikus propilén oligomert készítettünk az 1–4 ataktikus propilén oligomerek előállításának eljárásával analóg módon, a termék ^{13}C NMR spektruma az előbbiekéhez hasonló, ennek megfelelően molekulaszervezetük is megfelelő.

V.M. Bludilin és munkatársai eljárását követve [Soversh. Tekhnol. Proiz-va Prisadok 69–75, Kiev, „Nauk dumbka”, 1976, „Improving the technology of preparing alkenyl succinic anhydrides in the production of succinimide additives”] szukcinált propilén oligomert készítettünk szabadgyökös reakcióval. Így egy bordázattal, turbinakeverővel, visszafolyató hűtővel, nitrogén-bevezetéssel, csepegtetőtölcsérrel és elektromos fűtőköpennyel ellátott üvegreaktorba 84,6 g, 0,075 mól $M_n=1120$ értékű ataktikus propilén oligomer 50 tömeg%-os xilolos oldatát és 7,4 g, 0,075 mól maleinsavanhidridet mérünk, és az elegyet keverés mellett visszafolyató hűtő alatt forraljuk. A reaktorba csepegtetőtölcséren át 10 perc alatt beadagoljuk 2,7 g, 0,018 mól di(terc-butyl)-peroxid 64 g xilolban készült oldatát, és az elegy forralását visszafolyató hűtő alatt állandó keverés mellett további három órán át folytatjuk. A reakcióelegyből a xilolt és a reagálatlan maleinsavanhidridet 180 °C hőmérsékleten, vákuumban (666 Pa) ledesztilláljuk. A visszamaradó anyagot mintegy 50 térfogat% koncentrációra oldjuk heptánban, majd az oldhatatlan melléktermékeket – amelyek mintegy az össztermék 0,8 tömeg%-át teszik ki – leszűrjük. Az oldatról ezután a heptánt lepároljuk, így tiszta, halványsárga, viszkózus terméket nyerünk, amelynek aktív anyag tartalma (az átalakulás mértéke) 71,6 tömeg%, savértéke 1,39 mekv/g, ezzel 1,2 mól MALA/mól propilén oligomer szukcinált arányt jelezve.

C összehasonlító példa

63,7 g, 0,08 mól kereskedelmi forgalomban kapható ataktikus propilén oligomer, az „AMOCO 9013” 50%-os xilolos oldatát 7,8 g, 0,08 mól maleinsavanhidriddel és 2,9 g, 0,02 mól di(terc-butyl)-peroxiddal 62 g xilolban reagáltatjuk a 21. példában leírt módon. Az oldhatatlan melléktermék az össztermék 8 tömeg%-át teszi ki. A kapott tiszta, sárga, viszkózus termék aktív anyag tartalma (az átalakulás mértéke) 40 tömeg%, savértéke 1,22 mekv/g, szukcinálási aránya 1,45 mól MALA/mól propilén oligomer.

D összehasonlító példa

86 g, 0,088 mól kereskedelmi forgalomban kapható „HYVIS 10^R” poliizobutilén 50 tömeg%-os xilolos oldatát 8,6 g, 0,088 mól maleinsavanhidriddel és 3,9 g, 0,027 mól di(terc-butyl)-peroxiddal reagáltatjuk 90 g

xilolban a 21. példában leírt módon. Az oldhatatlan melléktermék az össztermék 7,8 tömeg%-át teszi ki. A kapott tiszta, sárga, viszkózus termék aktív anyag tartalma (az átalakulás mértéke) 48,2 tömeg%, savértéke 1,2 mekv/g, szukcinézési aránya 1,4 mól MALA/mól poliizobutilén.

A C és D összehasonlító példákban elért átalakítás mértéke megfelel a V. M. Bludilin és munkatársai által elért értékeknek, amelyek során „ataktikus polipropilén” esetén maximum 53 tömeg%, poliizobutilén esetén 58 tömeg% (1. ábra) átalakulást értek el. Ezzel szemben a 21. példában elért nem várt módon magas, 74,4 tömeg%-os átalakulás azt jelzi, hogy az $M_n=1120$ szám szerinti átlagos molekulatömegű ataktikus propilén oligomer nyilvánvalóan különböző a Bludilin és munkatársai által alkalmazott „ataktikus polipropilén”-től.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás kenőolaj kompozíciókban diszpergáló adalékként szolgáló alkenil-szukcinimid-származékok előállítására, amelyek alkenilcsoportja egy lényegében az (I) általános képletnek megfelelő ataktikus propilén oligomerből származó csoport, a képletben n értéke 15–120, a csoport szám szerinti átlagos molekulatömege (M_n) 700 és 5000 közötti, és a borostyánkősav egységeinek az ataktikus propilén oligomerhez viszonyított mólaránya 1:1 és 1,5:1 közötti, és a szukcinimid egység egy (II) általános képletű poliaminból származik, a képletben m értéke 1 és 9 közötti és p értéke 2 és 4 közötti, *azzal jellemezve*, hogy
 - i) egy (I) általános képletű ataktikus propilén oligomert maleinsavanhidriddel reagáltatunk, majd
 - ii) a kapott szukcinált propilén oligomert (II) általános képletű poliaminnal reagáltatjuk.
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan (I) általános képletű ataktikus propilén oligomert alkalmazunk, amelyben n értéke 15–70, és amelynél M_n értéke 700–300.
3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan (I) általános képletű ataktikus propilén oligomert alkalmazunk, amelyben n értéke 20–60, és amelynél M_n értéke 900–2500.
4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás a borostyánkősav egységeket az ataktikus propilén oligomerhez viszonyítva 1:1 és 1,3:1 közötti mólarányban tartalmazó alkenil-szukcinimid-származékok előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a megfelelő kiindulási vegyületeket reagáltatjuk.
5. A 4. igénypont szerinti eljárás a borostyánkősav egységeket az ataktikus propilén oligomerhez viszonyítva 1:1 és 1,2:1 közötti mólarányban tartalmazó alkenil-szukcinimid-származékok előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a megfelelő kiindulási vegyületeket reagáltatjuk.
6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan (II) általános képletű reagent alkalmazunk amelyben m értéke 3–5.
7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan (II) általános képletű reagent alkalmazunk, amelyben p értéke 2.

8. Az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás 1:1 és 3:1 közötti borostyánkősav:amin moláris kapcsolási arányú alkenil-szukcinimid-származékok előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a megfelelő kiindulási vegyületeket reagáltatjuk.

9. Az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan ataktikus propilén oligomert alkalmazunk, amelynek legalább 95 tömeg%-a az (I) általános képletnek megfelelő.

10. Az 1–9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan propilén oligomert alkalmazunk, amelynek gélpermeációs kromatográfiás eljárással meghatározott Mw/Mn értéke 2,5 vagy kisebb.

11. Kenőolaj kompozíció, *azzal jellemezve*, hogy a kenőolaj főkomponens mellett 0,1–10 tömeg% az 1–10. igénypontok bármelyike szerinti eljárással előállított szukcinimidszármazékot tartalmaz.

