MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	**102007901542112**
Data Deposito	**18/07/2007**
Data Pubblicazione	**18/01/2009**

Titolo

POLIALCHENIL SUCCINIMMIDI E LORO IMPIEGO COME DISPERDENTI IN OLI LUBRIFICANTI

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale

A nome: ENI S.p.A.

con sede a ROMA

****

La presente invenzione riguarda le polialchenil succinimmidi ed il loro impiego come disperdenti in oli lubrificanti.

Più in particolare, la presente invenzione riguarda le polialchenil succinimmidi a molecolare medio-alto ed il loro impiego come disperdenti in oli lubrificanti per motori a combustione interna.

Nella presente descrizione, tutte le condizioni riportate nel testo devono intendersi come condizioni preferite anche se non espressamente dichiarato.

E' noto come gli oli lubrificanti per motori a combustione interna contengano molteplici additivi per ridurre o controllare i depositi, ridurre l'attrito, l'usura eccetera. Negli oli lubrificanti la funzione dei disperdenti è quella di mantenere dispersi, nell'olio, materiali insolubili quali, ad esempio, il deposito carbonioso (soot) e le morchie (sludge) che si formano per ossidazione o a causa di altri meccanismi complessi. In tal modo essi ne prevengono la flocculazione e, quindi, la loro precipitazione che provocherebbe gravi conseguenze per il motore.

Nei motori diesel, inoltre, i disperdenti possono

efficacemente contrastare l'incremento di viscosità o la gelificazione del lubrificante causati dalla formazione di strutture complesse che si vengono a formare con le particelle di soot che, in assenza di additivo, danno luogo a forti interazioni reciproche con conseguente agglomerazione

Tra gli additivi disperdenti noti, alcuni dei più efficaci sono gli agenti acilanti polialchenilici eventualmente contenenti un gruppo immide. Questi composti sono generalmente preparati o per sintesi classica, attraverso l'impiego di intermedi clorurati, o per reazione diretta termica di un polialchene, caratterizzato da doppi legami terminali di tipo vinilidenico, con un enofilo, a temperatura superiore a 150°C, generalmente superiore a 200°C, cui segue eventualmente la reazione con una ammina che abbia almeno un gruppo amminico primario che possa reagire per formare il gruppo immide. Esempi di procedimenti per la preparazione di tali agenti acilanti polialchenilici sono riportati nei brevetti USA 3.172.892, 3.912.764, 4.086.251 e 4.152.499.

Tuttavia, nel caso dei prodotti ottenuti con procedimento termico, se è desiderato un prodotto esente da cloro, i processi di preparazione della tecnica nota sono caratterizzati, quando condotti a temperature relativamente basse (intorno ai 200°C), dall'inconveniente di avere tempi di reazione lunghi e rese non elevate e, in ogni caso, forniscono un prodotto con un grado di funzionalizzazione basso.

La Richiedente ha ora trovato un additivo disperdente per oli lubrificanti scelto nella classe delle polialchenil succinimmidi, che presenta un elevato grado di funzionalizzazione che lo rende particolarmente efficace per tale funzione, come risulta evidenziato negli esempi allegati.

Costituiscono, pertanto, oggetto della presente invenzione le polialchenil succinimmidi prodotte a partire da polialchenil succinanidridi aventi peso molecolare medio numerale Mn compreso fra circa 1400 e 6300 e un grado di funzionalizzazione (GF) superiore a 1, generalmente compreso fra 1,30 e 2,50. Il grado di funzionalizzazione è misurato secondo la procedura descritta nel brevetto USA 4.952.328.

In alternativa, il grado di funzionalizzazione delle polialchenil succinanidridi può essere calcolato in modo più diretto e specifico, mediante H^1-NMR(GF_{NMR}), determinando nella miscela di reazione la formazione dei vari addotti che costituiscono le anidridi, utilizzando la seguente formula:

$$GF_{NMR} : (A + B + 2*C + 2*D)/(A+B+C+D)$$

dove A e B sono le aree delle anidridi mono-funzionalizzate e C e D quelle delle anidridi bis-funzionalizzate, calcolate dalle risonanze attribuite negli spettri NMR, secondo quanto riportato in letteratura (Tessier M., Marechal E.; J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1988; 26: 785-810). In questo caso il GF_{NMR} dei prodotti può variare tra 1 e 2, preferibilmente tra 1,3 e 1,9.

Più in particolare, costituiscono oggetto della presente invenzione le polialchenil succinimmidi ottenibili con un procedimento che comprende:

a. far reagire a temperatura superiore a 180°C un polialchene reattivo, di peso molecolare medio numerale Mn compreso fra 1300 e 6000 ed avente un contenuto di gruppi vinilidene terminali maggiore o uguale al 30%, con un enofilo scelto fra anidride o acido maleico;
b. condurre per via termica la reazione per un tempo sufficiente ad avere una conversione dei gruppi vinilidene terminali superiore al 10%;
c. completare la reazione a temperatura in presenza di un acceleratore di reazione costituito da un acido di Lewis scelto fra un alogenuro di stagno, zinco, alluminio o titanio di formula MX_y, dove M è il metallo, X rappresenta un alogeno come cloro, bromo o iodio, y varia da 2 a 4. L'alogenuro metallico MX_y può comprendere anche un numero di molecole d'acqua di cristallizzazione compreso da 1 a 5;
d. far reagire il prodotto di reazione dello stadio (c), la polialchenil succinanidride, con una ammina che abbia almeno un gruppo amminico primario in grado di formare un gruppo immide.

Secondo la presente invenzione, la miscela reagente della prima fase di reazione (a)-(b) viene introdotta in un reattore,

atto a realizzare reazioni in batch, in qualsiasi maniera conveniente prima del riscaldamento alla temperatura di reazione. Ad esempio, i reagenti possono essere caricati contemporaneamente o sequenzialmente in qualsiasi ordine ovvero pre-miscelati in un recipiente di miscelazione e quindi trasferiti al recipiente di reazione. In alternativa, la reazione della fase (a)-(b) può essere condotta in continuo.

La reazione viene poi completata (fase c) alla presenza di un acceleratore di reazione costituito dall'acido di Lewis scelto fra l'alogenuro di stagno, zinco, alluminio o titanio. L'acceleratore di reazione è preferibilmente il cloruro di stagno $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

L'acceleratore di reazione viene aggiunto alla miscela di reazione quando la conversione dei gruppi vinilidene terminali del polialchene reattivo è compresa fra il 15 ed il 90%, preferibilmente fra il 30 e 80%. L'acceleratore viene aggiunto alla miscela di reazione in quantità corrispondenti ad una concentrazione percentuale molare, riferita ai doppi legami reattivi del polialchene, compresa fra 0,2 e 1,5%, preferibilmente fra 0,5 e 1,1%.

La reazione delle fasi (a)-(b) e (c) può essere condotta in solvente ed in tal caso il solvente è un olio minerale in grado di solubilizzare i reagenti ed i prodotti di reazione che possono essere recuperati dopo aver portato la miscela di reazione, al termine della stessa, a temperatura ambiente e

dopo averla sottoposta, o meno, a filtrazione. I prodotti recuperati sono successivamente utilizzati per la reazione dello stadio (d). In alternativa, la reazione dello stadio (d) può essere realizzata nello stesso ambiente di reazione delle fasi (a)-(c).

La reazione di cui alle fasi (a)-(c) può essere condotta anche in assenza di solvente, conducendo poi la fase (d) con le stesse modalità già descritte.

I polialcheni reattivi si differenziano dai polialcheni convenzionali per il contenuto di gruppi terminali vinilidene. Una catena polialchilenica che ha un gruppo terminale vinilidene può essere rappresentata con la formula:

POLY-C(R) = CH_2

dove R è un gruppo alchilico, la cui identità dipende dall'unità monomerica da cui deriva il polialchene (ad esempio R è un gruppo metile per il poliisobutene) mentre POLY rappresenta il resto della catena polialchenilica. I polialcheni reattivi sono quelli che hanno un contenuto di gruppi terminali vinilidene pari ad almeno il 35%, preferibilmente pari almeno al 40%, più preferibilmente compreso tra il 50 ed il 95%.

In generale, i polialcheni secondo la presente invenzione sono gli omopolimeri reattivi di α-olefine ovvero i copolimeri di α-olefine come, ad esempio, il copolimero etilene-α-olefine. α-olefine preferite secondo la presente invenzione sono quelle,

lineari o ramificate, di formula generale CH_2=CHR' dove R' rappresenta un radicale alchilico, lineare o ramificato, contenente da 1 a 10 atomi di carbonio.

Polialcheni preferiti secondo la presente invenzione sono il poliisobutene (PIB) ed il polibutene-1 reattivi con un contenuto di gruppi terminali vinilidene preferibilmente di almeno il 45%, ad esempio tra 55 e 99%, preferibilmente tra 55 e 90%. Metodi per la preparazione di poliisobutene o polibutene-1 reattivi sono descritti, ad esempio, nei brevetti USA 4.152.499, 4.605.808, 5.674.955 e nella domanda di brevetto internazionale WO 01/19873.

Inoltre, i polialcheni secondo la presente invenzione hanno un peso molecolare medio numerale Mn, misurato, ad esempio, attraverso GPC (Gel Permeation Chromatography), osmometria, NMR al protone o NMR al carbonio-13, compreso fra 1300 e 6000, ad esempio fra 1500 e 4000, preferibilmente tra 2000 e 3000.

Polialcheni particolarmente preferiti sono il poliisobutene (PIB) ed il polibutene-1 reattivi, sopra menzionati, aventi peso molecolare medio Mn compreso fra 1900 e 2400.

La formazione dell'intermedio polialchenil succinanidride avviene attraverso la reazione tra il polialchene reattivo ed un "enofilo", preferibilmente l'anidride maleica o l'acido corrispondente. Tuttavia rientrano nell'ambito della presente

invenzione i prodotti intermedi analoghi ottenuti da altri anidridi/acidi policarbossilici insaturi, utilizzati da soli o in miscela con l'anidride/acido maleico. Esempi di tali acidi policarbossilici insaturi sono l'acido fumarico, l'acido itaconico, e le corrispondenti anidridi ovvero i corrispondenti esteri C_1-C_4 alchilici.

La reazione fra il polialchene reattivo e l'enofilo avviene a temperatura compresa fra 180 e 300°C, preferibilmente fra 190 e 250°C ed ancora più preferibilmente a circa 200°C, a pressione ambiente o sotto pressione di un gas inerte, come azoto, compresa tra 0,1 e 1 MPa.

I rapporti molari polialchilene reattivo/enofilo sono generalmente compresi fra 1:0,9 e 1:3, preferibilmente fra 1:1,3 e 1:2,5, ad esempio fra 1:1,5 e 1:2,4.

La polialchenil succinanidride viene fatta reagire con una ammina, o una poliammina, che abbia almeno un gruppo amminico primario in grado di formare un gruppo immide, scelta fra le monoammine come metilammina, 2-etilesilammina, n-dodecilammina, stearilammina, eccetera o fra le poliammine come, ad esempio, la propilene diammina. Particolarmente adatte sono le polialchilen poliammine o le poliammine di formula generale:

$$H_2N(CH_2CH_2NH)_nH$$

dove n è un numero intero compreso fra 1 e 10. Esempi di tali poliammine sono etilene diammina, dietilene triammina (DETA),

trietilene tetrammina (TETA), tetraetilene pentammina (TEPA), pentaetilene esamina (PEHA), esaetilene pentammina (HEPA) e le poliammine superiori, eccetera.

La reazione fra la polialchenil succinanidride e la poliammina, per la formazioni di immidi o, in particolare, di poliisobutenil succinimmidi (PIBSI), avviene a temperatura compresa fra 100 e 200°C, preferibilmente fra 140 e 170°C, a pressione atmosferica, anche se si può operare a pressione superiore o inferiore a quella atmosferica.

L'acqua presente nel sistema o generata durante la reazione è preferibilmente rimossa dal sistema mediante stripping sotto azoto. La rimozione può essere facilitata operando in condizioni di pressione ridotta.

Le quantità relative di anidride e poliammine vengono scelte in modo tale che il rapporto tra gli equivalenti dell'anidride succinica e della poliammina (o dell'ammina) sia compreso generalmente tra 0,5 e 2. In tal modo, regolando la stechiometria della reazione, possono essere ottenute mono- o disuccinimmidi.

Con il termine immide, come impiegato nella presente descrizione e nelle rivendicazioni, s'intende il prodotto completo della reazione tra la poliammine e l'acilante (ad esempio la poliisobutenil succinanidride o PIBSA) che può comprendere sia ammidi, ammidine ed eventuali specie saline che si possono formare dalla reazione tra il gruppo anidride e

l'ammina o la poliammina.

La reazione di immidazione può avvenire nello stesso ambiente di reazione dell'anidride, ovvero la polialchenil succinanidride può essere recuperata con metodi noti, ad esempio mediante pompe ad ingranaggi, e può essere trasferita e fatta reagire separatamente con l'ammina. La reazione può essere condotta in presenza o assenza di solvente (immidazione in massa) ed in questo secondo caso il solvente può essere addizionato alla fine. In tal modo la succinimmide finale può essere, se necessario, filtrata, movimentata, conservata o miscelata con altri componenti in modo più vantaggioso.

Solventi adatti allo scopo sono gli oli minerali o sintetici di viscosità adatta al loro impiego in motori a combustione interna. Oli minerali per utilizzo come diluenti secondo la presente invenzione includono gli oli paraffinici, naftenici e gli altri oli impiegati normalmente come componenti di oli lubrificanti. Gli oli sintetici possono includere miscele di idrocarburi costituite, ad esempio, dai polimeri delle alfa-olefine di adatta viscosità, ad esempio gli oligomeri idrogenati liquidi della alfa-olefine C_6-C_{12}, come i trimeri del 1-decene. Possono anche essere impiegate miscele di oli sintetici

Le polialchenil succinimmidi oggetto della presente invenzione sono utilizzabili come additivi disperdenti per oli lubrificanti o possono essere impiegate insieme ad altri

componenti in “concentrati di additivi” o “pacchetti” da aggiungere al lubrificante di cui si vuole migliorare le prestazioni. Il disperdente finale è un’alternativa altamente desiderabile in confronto ad analoghi disperdenti prodotti secondo il processo classico che parte dalla sintesi delle anidridi mediante intermedi clorurati.

Inoltre, le polialchenil succinimmidi oggetto della presente invenzione hanno, in genere, un grado di funzionalizzazione superiore a quello ottenuto con la reazione termica “classica”, fatto questo che le rende più reattive rispetto ai disperdenti ottenibili con processi termici non catalitici.

Costituiscono ulteriore oggetto della presente invenzione le composizioni idrocarburiche comprendenti le polialchenil succinimmidi preparate come descritto precedentemente.

In particolare costituisce ulteriore oggetto della presente invenzione la composizione idrocarburica lubrificante comprendente:

i. una o più basi lubrificanti di viscosità compresa fra 3 e 15 cSt a 100°C, preferibilmente fra 5 e 10 cSt a 100°C, adatte ad essere utilizzate in autotrazione; e

ii. da 0,1 a 15% in peso sul totale della composizione, preferibilmente da 1 a 10%, di una polialchenil succinimmide, derivante da una polialchenil succinanidride avente peso molecolare medio numerale Mn compreso fra

circa 1400 e 5300 e grado di funzionalizzazione (GF) superiore a 1,0 o GF_{NMR} compreso tra 1 e 2, ottenibile con il procedimento comprendente gli stadi (a)-(d) descritti precedentemente.

La composizione idrocarburica oggetto della presente invenzione può contenere, inoltre, gli additivi convenzionali utilizzati nelle basi lubrificanti per autotrazione come i detergenti, i modificatori di attrito, gli antiossidanti, eccetera.

Particolarmente preferite nelle composizioni idrocarburiche della presente invenzione sono le poliisobutenil succinimmidi, derivanti dalle poliisobutenil succinanidridi di peso molecolare medio numerale Mn compreso fra circa 2000 e 3000 e grado di funzionalizzazione (GF) superiore a 1,0 o GF_{NMR} compreso tra 1 e 2, ottenibili sostanzialmente con il procedimento comprendente gli stadi (a)-(d) descritti precedentemente.

Nella definizione di base lubrificante rientrano e sono preferiti gli oli minerali, non convenzionali o sintetici, appartenenti ai gruppi I-V secondo la classificazione API (American Petroleum Institute), utilizzati singolarmente o in miscela.

Gli oli minerali possono essere costituiti da miscele di oli paraffinici, naftenici e altri oli impiegati normalmente come componenti di oli lubrificanti per autotrazione.

Gli oli sintetici possono includere, ad esempio, miscele di idrocarburi costituiti dai polimeri di alfa-olefine di adatta viscosità, ad esempio gli oligomeri idrogenati liquidi delle alfa-olefine C_6-C_{12}, come i trimeri del 1-decene, eccetera.

Le basi lubrificanti possono essere utilizzate da sole o in miscela.

La presente invenzione verrà ora illustrata a scopo esemplificativo e non limitativo attraverso gli esempi allegati.

ESEMPIO 1

Sintesi della poliisobutenil succinanidride (PIBSA)

In un generico esperimento, 100 g di PIB (Glissopal 2300 della BASF; Mn 2300) vengono posti in un reattore cilindrico di vetro da 250 mL, equipaggiato con un agitatore meccanico ed un condensatore a riflusso.

Il reattore viene flussato con azoto, sotto agitazione, fino al raggiungimento di 110°C. Dopo 30 minuti, sotto azoto, si aggiungono 6,39 g di anidride maleica (AM) e la miscela viene riscaldata fino a 200°C.

Dopo il compimento di almeno il 50% della reazione, sotto agitazione, viene aggiunto lo $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ e la reazione viene mantenuta in agitazione fino al raggiungimento di ventuno ore. La temperatura viene quindi abbassata a 160°C e l'enofilo non reagito viene strippato sotto vuoto (0,2 mm Hg).

Il grado di conversione ponderale della reazione è stato valutato, per differenza, quantificando il peso di poliisobutilene non reagito dopo sua separazione dalla miscela di reazione. Una quantità pesata di poliisobutenil succinanidride (PIBSA), dissolta in n-eptano, viene fatta eluire attraverso una colonna cromatografica, contenente gel di silice. La fase eluita, contenente solo del PIB non reagito, viene poi fatta evaporare, seccata sotto vuoto (0,2 mm Hg) e pesata.

Il grado di funzionalizzazione (GF), espresso come moli di anidride succinica graffate per mole di polimero reagito, è stato determinato secondo la procedura riportato nel brevetto USA 4.952.328, dopo aver determinato l'acidità della PIBSA, per titolazione secondo quanto descritto nel metodo ASTM D 664.

Il grado di funzionalizzazione NMR (GF_{NMR}) è stato calcolato dopo aver determinato gli addotti presenti nelle PIBSA secondo la metodologia riportata nella letteratura: Tessier M., Marechal E. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1988; 26; 785-810.

La Tabella 1 mostra le rese ed il grado di funzionalizzazione nel tempo in assenza e presenza di catalizzatore.

Tabella 1

PIB Mn	T (°C)	Cat. (% mol)	PIB/MAH	t reaz. (ore)	Resa (%p)	GF	GF_{NMR}
2300	200	0,00	1/1,5	7	67,5	1,62	1,07
				10	71,3	1,73	1,11
				12	73,0	1,76	1,18
				21	75,8	1,76	1,20
2300	200	0,5 (1)	1/1,5	7	69,7	1,65	1,05
				10	72,8	1,92	1,47
				12	74,3	1,84	1,49
				21	77,1	2,05	1,52

(1) Catalizzatore addizionato dopo parziale conversione del PIB

Sintesi della poliisobutenil succinimmide

La poliisobutenil succinimmide (PIBSI) viene preparata ponendo 100 g di poliisobutenil succinanidride (PIBSA) in un reattore cilindrico di vetro incamiciato ed equipaggiato con agitatore meccanico, una valvola inferiore di drenaggio ed un condensatore a riflusso. Dopo aggiunta di 110 g di olio base SN150, sotto battente di azoto vengono addizionati alla temperatura di 130°C, 7,23 g di esaetilene pentaammina (HEPA), la temperatura viene portata a 165°C e la reazione viene continuata per circa due ore. L'acqua formatasi viene

strippata per un'ora applicando un flusso d'azoto dal fondo del reattore.

ESEMPIO 2

Valutazione dei prodotti: Spot Test

La valutazione delle proprietà disperdenti dei prodotti ottenuti nell'esempio 1, può essere eseguita mediante lo "spot test". In questo test, un lubrificante formulato con 8% in peso del disperdente da analizzare viene miscelato, a temperatura ambiente, con delle morchie sintetiche e sottoposto ad agitazione, mediante turbina, a circa 20.000 g/min per 30 secondi, per due volte, con un intervallo di 15 secondi.

Dopo aver riscaldato la dispersione così ottenuta a 250°C per 10 minuti, la si lascia raffreddare a temperatura ambiente. Mediante una pipetta se ne preleva una parte e la si deposita, formando una macchia più o meno circolare, su un foglio di carta da filtro precedentemente preparata e fissata su un telaio. Il tutto viene posto in stufa termostatata a 40°C, per 24 ore.

La valutazione delle proprietà disperdenti del formulato in esame viene condotta, in doppio, analizzando e quantificando la macchia prodotta nel foglio di carta. Questo viene fatto determinando un coefficiente , ID%, ottenuto normalizzando a 100 il rapporto fra i diametri interno ed esterno degli aloni misurati sulla macchia ottenuta, secondo la relazione:

$ID\% = (ID/ED) \cdot 100$

dove ID è il diametro interno della macchia e ED il suo diametro esterno. Maggiore il rapporto in esame, maggiore l'efficacia disperdente dell'olio in quanto l'estensione del diametro interno è in relazione alla dispersione della morchia.

La Tabella 2 riporta i risultati ottenuti con la PIBSI dell'esempio 1 e formulata all'8% in peso un olio lubrificante di gradazione SAE 5W40. I risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti con un olio commerciale di analoga gradazione SAE.

Dai dati del test di laboratorio appare evidente l'efficacia del disperdente oggetto della presente invenzione nei confronti delle morchie, rispetto al prodotto commerciale.

Tabella 2

		Macchia 1			Macchia 2			
Campione	SAE	ID (cm)	ED (cm)	ID%	ID (cm)	ED (cm)	ID%	Media ID%
Olio Comm.	5W40	1,5	4,0	37,5	1,8	4,5	40,0	38,8
Olio+PIBSI	5W40	1,9	3,4	56,0	1,8	3,2	56,3	56,1

Risultati ottenuti con il metodo di prova (CEC L-93-04)

Il test motoristico CEC L-93-04, disperdenza a media temperatura, è stato impiegato per valutare le proprietà disperdenti di un olio addizionato con il disperdente dell'esempio 1. Il metodo in questione è parte delle specifiche ACEA 2004 (Association des Constructeurs Europeen

d'Automobiles) e simula il comportamento del motore diesel di autovetture in condizioni di alta velocità in strade a lunga percorrenza. Il test viene condotto utilizzando un motore diesel Peugeot DV4TD equipaggiato con un sistema d'iniezione "common rail" che viene fatto funzionare continuamente per 120 ore con una procedura standard. Le prestazioni del lubrificante sono determinate sulla base dell'incremento di viscosità cinematica a 100°C in relazione al contenuto di residuo carbonioso (soot), a tempi diversi, in un intervallo di tempo pari a 24 ore. I valori di tali parametri vengono impiegati per determinare, per interpolazione, l'incremento assoluto di viscosità riscontrato in corrispondenza di un contenuto di soot pari al 6%. Tale valore viene impiegato, per confronto a quello equivalente ricavato per un olio di riferimento (RL223), per la valutazione dell'olio.

Criteri Pass / Fail

Viene ottenuto un risultato positive (PASS) se l'incremento di viscosità percentuale dell'olio sotto esame, determinato in presenza di una concentrazione di soot pari al 6%, non supera il 60% dell'analogo valore ottenuto con l'olio di riferimento.

Le poliisobutenil succinimmidi, preparate secondo quanto riportato nell'esempio 1, sono state introdotte in un adatto "pacchetto", contenente altri additivi, miscelato ed addizionato ad un olio base appropriato per ottenere un olio,

con un contenuto finale di disperdente pari all'8% in peso, di gradazione SAE 5W40 secondo la classificazione SAE J300. La Tabella 3 riporta i risultati ottenuti dal test DV4TD.

Tabella 3

Formulato SAE Grade	5W40	A3/B3-04 LIMITI	Risultato
Incremento assoluto della viscosità a 100°C e 6% di soot (cSt)	4,66	8,74	PASS

Il valore della percentuale d'incremento di viscosità, al 6% di soot, ottenuta nel test motore, permettono all'olio lubrificante formulato con il disperdente, oggetto della presente invenzione, di superare brillantemente la prova motoristica standard a riprova dell'efficienza della polialchenil succinimmide impiegata.

RIVENDICAZIONI

1. Polialchenil succinimmidi derivanti da polialchenil succinanidridi con grado di funzionalizzazione superiore a 1,0 o GF_{NMR} compreso tra 1 e 2 ottenibili con un procedimento che comprende:

a. far reagire a temperatura superiore a 180°C un polialchene reattivo, di peso molecolare medio numerale Mn compreso fra 1300 e 6000 ed avente un contenuto di gruppi vinilidene terminali maggiore o uguale al 30%, con un enofilo scelto fra anidride o acido maleico;

b. condurre per via termica la reazione per un tempo sufficiente ad avere una conversione dei gruppi vinilidene terminali superiore al 10%;

c. completare la reazione a temperatura in presenza di un acceleratore di reazione costituito da un acido di Lewis scelto fra un alogenuro di stagno, zinco, alluminio o titanio di formula MX_y, dove M è il metallo, X rappresenta un alogeno come cloro, bromo o iodio, y varia da 2 a 4;

d. far reagire il prodotto di reazione dello stadio (c), la polialchenil succinanidride, con una ammina che abbia almeno un gruppo ammino primario in grado di formare un gruppo immide.

2. Polialchenil succinimmidi secondo la rivendicazione 1, in cui i polialcheni reattivi sono gli omopolimeri reattivi di α-olefine ovvero i copolimeri di α-olefine.

3. Polialchenil succinimmidi secondo la rivendicazione 2, in cui i polialcheni reattivi sono il poliisobutene (PIB) ed il polibutene-1 aventi un contenuto di gruppi terminali vinilidene di almeno il 45% e peso molecolare medio numerale compreso fra 1900 e 2400.

4. Polialchenil succinimmidi secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la reazione fra il polialchene reattivo e l'enofilo avviene a temperatura compresa fra 180 e 300°C, a pressione ambiente o sotto pressione di gas inerte compresa tra 0,1 e 1 MPa.

5. Polialchenil succinimmidi secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui i rapporti molari polialchilene reattivo/enofilo sono compresi fra 1:0,9 e 1:3

6. Polialchenil succinimmidi secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui l'acceleratore di reazione viene aggiunto alla miscela di reazione quando la conversione dei gruppi vinilidene terminali del polialchene reattivo è compresa fra il 20 ed il 90%.

7. Polialchenil succinimmidi secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui l'acceleratore viene aggiunto alla miscela di reazione in quantità corrispondenti ad una concentrazione percentuale molare, riferita ai doppi legami reattivi del polialchene, compresa fra 0,2 e 1,5%.

8. Polialchenil succinimmidi secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui l'alogenuro metallico MX_y

comprende un numero di molecole d'acqua di cristallizzazione compreso da 1 a 5.

9. Polialchenil succinimmidi secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui le poliammine sono scelte fra quelle di formula generale:

$$H_2N(CH_2CH_2NH)_nH$$

dove n è un numero intero compreso fra 1 e 10.

10. Polialchenil succinimmidi secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la reazione fra la polialchenil succinoanidride e la poliammina avviene a temperatura compresa fra 100 e 200°C.

11. Polialchenil succinimmidi secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui le quantità relative di anidride e poliammine vengono scelte in modo tale che il rapporto tra gli equivalenti dell'anidride succinica e della poliammina (o dell'ammina) sia compreso tra 0,5 e 2.

12. Composizione idrocarburica lubrificante comprendente:

i. una o più basi lubrificanti di viscosità compresa fra 3 e 15 cSt a 100°C adatte ad essere utilizzate in autotrazione; e

ii. da 0,1 a 15% in peso sul totale della composizione di una polialchenil succinimmide, derivante da una polialchenil succinanidride avente peso molecolare medio numerale Mn compreso fra circa 1400 e 5300 e grado di funzionalizzazione (GF) superiore a 1,0 o GF_{NMR} compreso

tra 1 e 2, ottenibile con il procedimento comprendente gli stadi (a)-(d) descritti precedentemente.

13. Composizione idrocarburica lubrificante secondo la rivendicazione 12, in cui la polialchenil succinimmide è scelta fra le poliisobutenil succinimmidi, derivanti dalle poliisobutenil succinanidridi di peso molecolare medio numerale Mn compreso fra circa 2000 e 3000 e grado di funzionalizzazione (GF) superiore a 1,0 o GF_{NMR} compreso tra 1 e 2, ottenibili sostanzialmente con il procedimento comprendente gli stadi (a)-(d) descritti precedentemente.

14. Composizione idrocarburica lubrificante secondo la rivendicazione 12 o 13, in cui la base lubrificante è costituita dagli oli minerali appartenenti ai gruppi I-V secondo la classificazione API (American Petroleum Institute), utilizzati singolarmente o in miscela.

Milano, 18.7.2007

GBC