



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 06.07.72 (P. 156540)

Pierwszeństwo: 08.07.71 Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.73

Opis patentowy opublikowano: 15.04.1977

MKP C10m 1/26

Int. Cl.²
C10M 1/26

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Rhone-Progil, Paryż (Francja)

Sposób wytwarzania nowych dodatków polepszających właściwości smarów i paliw

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowych dodatków polepszających właściwości smarów i paliw, nadających im korzystne cechy, zwłaszcza zwilżające, dyspergujące i antykorozyjne.

Znane są i od kilku lat szeroko stosowane dodatki do smarów i paliw, zawierające co najmniej jeden składnik dyspergujący stanowiący pochodną podstawionego kwasu i/lub bezwodnika bursztynowego, zawierającego jako podstawnik grupę węglowodorową o słabym stopniu nienasycenia. Dodatki tego typu głównie stanowią produkt reakcji acylowanych pochodnych kwasu bursztynowego podstawionych resztą węglowodorową o znacznym stopniu nasycenia, zawierających co najmniej jeden łańcuch alifatyczny o co najmniej 50 atomach węgla, z aminą lub alkoholem.

Związki te wykazują jednak szereg wad, np. pochodne estrowe nie są odporne na działanie wyższej temperatury oraz łatwo ulegają hydrolizie ponadto, chociaż wykazują dobre właściwości antykorozyjne, mają zbyt ograniczoną zdolność dyspersyjną, natomiast pochodne aminowe są dobrymi środkami dyspergującymi i nie tworzą popiołu, lecz mają słabe właściwości antykorozyjne.

Jednym z celów wynalazku było opracowanie dodatków o lepszych właściwościach w porównaniu z estrami alkilowymi pochodnych kwasu bursztynowego, znanymi i opisanymi we francuskim opisie patentowym nr 1 396 645 oraz w porównaniu

2

z pochodnymi azotowymi opisanymi we francuskim opisie patentowym 1 254 094.

Stwierdzono, że cel ten można osiągnąć przez stosowanie jako dodatku do smarów i paliw nowych produktów będących produktem reakcji dwufenylopropanu z kwasem lub bezwodnikiem bursztynowym zawierającym jako podstawnik grupę węglowodorową o znacznym stopniu nasycenia co najmniej jeden łańcuch alifatyczny o co najmniej 30 atomach węgla, korzystnie co najmniej 50 atomach węgla i zobojętnienie aminą otrzymanego produktu reakcji zawierającego wytworzony ester.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych dodatków polepszających właściwości smarów i paliw, polegający na tym, że poddaje się reakcji dwufenylopropan z podstawionym kwasem lub bezwodnikiem bursztynowym zawierającymi jako podstawnik grupę węglowodorową o znacznym stopniu nasycenia i co najmniej 30 atomach węgla, korzystnie co najmniej 50 atomach węgla, a następnie mieszaninę zawierającą wytworzony ester zobojętnia się aminą.

Produkty reakcji wytwarzane sposobem według wynalazku są nowe gdyż o ile wiadomo, nie były dotychczas wytwarzane, a tym samym stosowane jako dodatek do smarów. Produkty te stanowią złożone mieszaniny o składzie bliżej nieokreślonym, zarówno pod względem chemicznym jak i proporcji poszczególnych składników i z tego względu produkty te są charakteryzowane sposo-

bem ich wytwarzania, przy czym obecność estru można wykazać w widmie podczerwonym.

Reakcję estryfikacji podstawionego kwasu lub bezwodnika bursztynowego i dwufenylopropanu można wytłumaczyć trwałym stanem równowagi reakcji, przy czym w otrzymanym produkcie reakcji występuje w zmiennej proporcji w zależności od warunków procesu nieprzereagowany środek acylujący rozpuszczony w mieszaninie oraz nieprzereagowany dwufenylopropan zdyspergowany w roztworze. Istotnym warunkiem, w celu uzyskania dobrych właściwości dyspergujących podczas stosowania otrzymanego produktu jako dodatku do smarów i paliw, jest zubożenie aminą nieprzereagowanego środka acylującego. Nieprzereagowany dwufenylopropan jeśli występuje w zbyt dużych ilościach można usunąć w znany sposób np. przez odsączenie lub odwirowanie.

Jako odpowiedni podstawiony kwas lub bezwodnik bursztynowy użyty w sposobie według wynalazku stosuje się produkt reakcji kwasu lub bezwodnika maleinowego z poliolefinami, takimi jak polietylen, polipropylen, polibutylen, poliizobutylen, i inne, o ciężarze cząsteczkowym wystarczającym do osiągnięcia w wyniku kondensacji co najmniej 30 członów węglowych, przy czym w praktyce ciężar cząsteczkowy takich polimerów przekracza 400. Można również stosować do reakcji z kwasem lub bezwodnikiem maleinowym poliolefiny chlorowane na końcu łańcucha.

Reakcję estryfikacji dwufenylopropanu i podstawionego bezwodnika lub kwasu bursztynowego prowadzi się korzystnie w obecności znanych katalizatorów estryfikacji, takich jak pirydyna lub jej chlorowodorek, kwas siarkowy, kwas p-toluenosulfonowy oraz żywice o różnym stopniu kwasowości, można jednak reakcję prowadzić bez udziału katalizatora. Reakcja estryfikacji przebiega w temperaturze 50–300°C, korzystnie 100–200°C, ewentualnie w obecności rozpuszczalnika, takiego jak ksylenu, toluenu i inne, ułatwiającego utrzymywanie odpowiedniej temperatury reakcji oraz usuwanie wody z mieszaniny reakcyjnej.

Proporcje reagentów, to jest dwufenylopropanu oraz podstawionego kwasu lub bezwodnika bursztynowego mogą wahać się w szerokich granicach, przy czym w żadnym przypadku estryfikacja nie może być całkowita, lecz powinna pozostawać w mieszaninie poreakcyjnej część nieprzereagowanego kwasu lub bezwodnika bursztynowego. W celu uzyskania dobrych właściwości dyspergujących należy pozostałą część kwasu lub bezwodnika bursztynowego zubożyć związkiem aminowym, co stanowi jedną z cech sposobu według wynalazku.

Nieprzereagowany dwufenylopropan występujący w mieszaninie poreakcyjnej w postaci zawiesiny, jeśli jest obecny w większej ilości wówczas powinien być usunięty, lecz mała jego ilość może pozostać w produkcie reakcji bez szkody dla jego jakości.

Estryfikację prowadzi się w ciągu 1–10 godzin, korzystnie 2–6 godzin, pod ciśnieniem normalnym, podwyższonym, lub zmniejszonym, ewentualnie w atmosferze gazu obojętnego, przy czym wolny kwas lub bezwodnik bursztynowy występujący w produkcie reakcji neutralizuje się związkiem

aminowym. Jako związek aminowy stosuje się korzystnie poliaminy, takie jak dwuetylenotrójamina, trójetylenoczeroamina, czteroetylenopięcioamina, pięcioetylenosześćoamina. Jako pochodną kwasu lub bezwodnika bursztynowego, będącą korzystnym środkiem acylującym w sposobie według wynalazku, stosuje się pochodną zawierającą jako podstawnik grupę węglowodorową alifatyczną o słabym stopniu nienasycenia. Środek taki łatwo wytwarza się przez poddanie reakcji bezwodnika maleinowego z poliolefinami o wysokim ciężarze cząsteczkowym lub z chlorowanymi węglowodorami jako poliolefinami chlorowanymi. Powyższa reakcja polega na ogrzewaniu obu składników, korzystnie w temperaturze 150–250°C otrzymując w wyniku reakcji bezwodnik bursztynowy z podstawnikiem poliolefinowym, który można łatwo przeprowadzić w odpowiedni podstawiony kwas bursztynowy przez hydrolizę w środowisku wodnym, np. parą wodną.

Niżej podane przykłady objaśniają wynalazek, nie ograniczając jego zakresu.

Jako czynnik acylujący, stanowiący podstawiony bezwodnik bursztynowy, stosowano w podanych przykładach produkt reakcji 350 g bezwodnika maleinowego z 2500 g poliizobutenu o ciężarze cząsteczkowym około 1000.

Niżej podane przykłady objaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. 2 kg podstawionego bezwodnika bursztynowego o liczbie kwasowej 53, poddano reakcji z 107 g dwufenylopropanu w obecności 21 g kwasu p-toluenosulfonowego w temperaturze 160°C, w ciągu 4 godzin. Otrzymany produkt odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem przez ogrzewanie w temperaturze 160°C w ciągu 1 godziny, po czym pozostałość zubożono przez dodanie 82 g czteroetylenopięcioaminy i ogrzewanie w temperaturze 155°C przy 400 mm Hg, w ciągu 2 godzin, następnie mieszaninę poreakcyjną zatężono przez ogrzewanie w tej temperaturze do osiągnięcia końcowego ciśnienia 20 mm Hg i ogrzewanie w tych warunkach w ciągu 30 minut. Otrzymano produkt zawierający 1,29% wagowych azotu.

Przykład II. 62,5 g dwufenylopropanu ogrzano do temperatury 170°C i utrzymując temperaturę 170°C oraz ciśnienie 400 mm Hg dodano w ciągu 15 minut 484 g podstawionego bezwodnika bursztynowego o liczbie kwasowej 63,5, po czym utrzymywano reakcję w powyższych warunkach w ciągu 4 godzin. Po zakończeniu reakcji 543 g otrzymanego produktu poddano reakcji z 21,5 g czteroetylenopięcioaminy w warunkach jak opisano w przykładzie I. Otrzymano produkt zawierający 1,4% azotu.

Przykład III. 64 g dwufenylopropanu i 472 g ksylenu ogrzewano w temperaturze 110–115°C i wprowadzono w ciągu 25 minut 1257 g podstawionego bezwodnika bursztynowego o liczbie kwasowej 62,5, po czym utrzymując temperaturę 110–115°C w ciągu 1 godziny, dodano 13,2 g pirydyny. Po upływie dalszych 2 godzin reakcji w tej samej temperaturze dodano drugą porcję 13,2 g pirydyny i ogrzewano mieszaninę reakcyjną w temperaturze 110–115°C w ciągu 3,5 godzin, następnie odparowano składniki lotne w temperaturze 140°C przy 20 mm Hg w ciągu 30 minut.

Przykład IV. 200 g produktu otrzymanego w sposób jak opisano wyżej w przykładzie III zobojętniono przez dodanie 5,6 g czteroetylenopięcioaminy w warunkach jak opisano w przykładzie I. Otrzymano produkt końcowy zawierający 1% wagowy azotu.

Przykład V. 200 g produktu otrzymanego w sposób jak opisano w przykładzie III zobojętniono przez dodanie 7,7 g trójetilenoczteroaminy w warunkach jak opisano w przykładzie I. Otrzymano produkt końcowy zawierający 1,42% wagowych azotu.

Przykład VI. 6640 g podstawionego bezwodnika bursztynowego o liczbie 76,3 poddano reakcji z 465 g dwufenylopropanu w obecności 53 g kwasu p-toluenosulfonowego, w temperaturze 162,5°C w ciągu 2,5 godzin, po czym odparowano składniki lotne przez ogrzewanie pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu 1,5 godziny. 667 g otrzymanego produktu zobojętniono przez dodanie 23,1 g czteroetylenopięcioaminy w warunkach jak opisano w przykładzie I. Otrzymano produkt końcowy zawierający 1,23% wagowych azotu.

Przykład VII. Wytworzono środek acylujący przez poddanie reakcji bezwodnika maleinowego z polizobutenem o ciężarze cząsteczkowym około 455 w temperaturze 190–240°C w ciągu 10 godzin. 200 g otrzymanego podstawionego bezwodnika bursztynowego o liczbie kwasowej 81 poddano reakcji z 16,46 g dwufenylopropanu przy użyciu 2,1 g kwasu p-toluenosulfonowego jako katalizatora w temperaturze 170°C w ciągu 4 godzin po czym odparowano składniki lotne przez ogrzewanie w temperaturze 170°C pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu 30 minut. 201 g otrzymanego produktu poddano reakcji z 9 g czteroetylenopięcioaminy w temperaturze 155°C w ciągu 2 godzin pod ciśnieniem około 400 mm Hg, a następnie reakcję zakończono utrzymując ciśnienie 20 mm Hg w ciągu 30 minut. Otrzymano produkt końcowy zawierający 1,44% wagowych azotu.

Produkty otrzymane sposobem według wynalazku zbadano w smarach pod względem właściwości dyspergujących i antykorozyjnych. Badanie właściwości dyspergujących prowadzono metodą opisaną przez A. Schilling w „Les Huiles pour moteurs et le graissage des moteurs”, wydanie 1962, str. 89–90.

Plamy wykonywano roztworem badanej substancji w oleju SAE 30, do którego dodawano badany składnik w takiej ilości aby uzyskać 0,36% substancji ulegających zwęglaniu. Wykonywano 5 plam, w następującej kolejności:

po ogrzewaniu w temperaturze 200°C w ciągu 10 minut;

po ogrzewaniu w temperaturze 250°C w ciągu 10 minut;

po ogrzewaniu w temperaturze 200°C w ciągu 10 minut, wprowadzając dodatkowo przed ogrzewaniem 1% wody;

po ogrzewaniu w temperaturze 200°C w ciągu 1 minuty, wprowadzając dodatkowo przed ogrzewaniem 1% wody;

po dodaniu 1% wody, na zimno.

Wyniki sprawdzano po upływie 48 godzin. Dla

każdej plamy oznaczono procentową zawartość dyspergowanego produktu w stosunku do plamy oleju, obliczaną według średnicy poszczególnych plam. Im procent zdyspergowanego produktu jest wyższy tym lepszy jest stopień dyspersji osadu.

Przykład VIII. 1270 g podstawionego bezwodnika bursztynowego otrzymanego w sposób jak opisano w przykładzie VII poddano reakcji z 57 g dwufenylopropanu w obecności 13 g kwasu p-toluenosulfonowego w temperaturze 160°C w ciągu 3,5 godzin, po czym odparowano składniki lotne przez ogrzewanie produktu reakcji w temperaturze 160°C pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu 0,5 godzin. Do pozostałości dodano 26 g dwuetylenotrójaminy i ogrzewano w temperaturze 155°C przy 400 mm Hg w ciągu 2 godzin, następnie odparowano składniki lotne przez ogrzewanie w temperaturze 155°C przy 20 mm Hg w ciągu 30 minut. Otrzymano produkt końcowy zawierający 0,78% wagowych azotu.

Uzyskano w ten sposób następujące wartości: dla produktu wytworzonego w przykładzie I — 308; dla produktu wytworzonego w przykładzie II — 306; dla produktu wytworzonego w przykładzie IV — 301; dla produktu wytworzonego w przykładzie V — 312.

W celu porównania podano niżej wyniki uzyskane przy użyciu innych produktów, takich jak niezobojętniony ester, a także inne znane i stosowane produkty:

30	produkt wytworzony w przykładzie III, niezobojętniony	<200;
	monoimid kwasu bursztynowego	268;
	dwuimid kwasu bursztynowego	274;
	ester podstawionego kwasu bursztynowego	
35	z pentaerytrytem	265;
	ester podstawionego kwasu bursztynowego z glicerolem	250;
	ester podstawionego kwasu bursztynowego z fenolem	<200;
40	Mono- i dwuimid kwasu bursztynowego porównano na zawartość azotu z produktami otrzymanymi w przykładach I, II, IV i V, stosując jako odniesienie 1% roztwór monoimidu kwasu bursztynowego w oleju SAE 30.	

45 Poszczególne estry wytworzono znanym sposobem estryfikacji opisanym poniżej i porównano je w postaci 1,8% wagowych zawiesiny w oleju SAE 30 z produktami otrzymanymi w przykładach I, II, IV i V.

50 Wytworzenie monoimidu kwasu bursztynowego, 250 g podstawionego bezwodnika bursztynowego o liczbie kwasowej 53, poddano reakcji z 18 g czteroetylenopięcioaminy w temperaturze 155°C, przy ciśnieniu około 400 mm Hg, w ciągu 2 godzin, następnie odparowano pod ciśnieniem 20 mm Hg, w ciągu 30 minut. Otrzymano produkt końcowy zawierający 2,46% wagowych azotu.

60 Wytworzenie dwuimidu kwasu bursztynowego. 250 g podstawionego bezwodnika bursztynowego o liczbie kwasowej 55 poddano reakcji z 8,6 g trójetilenoczteroaminy w temperaturze 155°C, przy ciśnieniu około 400 Hg, w ciągu 2 godzin, następnie odparowano pod ciśnieniem 20 mm Hg, w ciągu 30 minut. Otrzymano produkt końcowy zawierający 1,32% wagowych azotu.

Wytworzenie estru podstawionego kwasu bursztynowego i pentaerytrytu. 1258 g podstawionego bezwodnika bursztynowego o liczbie kwasowej 62,5 poddano reakcji z 94 g pentaerytrytem, w temperaturze 135—145°C w ciągu 3,5 godzin, następnie ogrzewano w temperaturze 175—185°C w ciągu 2 godzin. Nieprzereagowany pentaerytryt usunięto przez odfiltrowanie, otrzymując ester jako przesącz.

Wytworzenie estru z podstawionego bezwodnika bursztynowego i glicerolu. 898 g podstawionego bezwodnika bursztynowego o liczbie kwasowej 62,5 poddano reakcji z 46 g glicerolu w temperaturze 150°C w ciągu trzech godzin, następnie ogrzewano w temperaturze 190°C w ciągu dalszych 3 godzin. Jako produkt reakcji otrzymano żądany ester.

Wytworzenie estru z podstawionego kwasu bursztynowego i fenolu. 898 g podstawionego bezwodnika bursztynowego o liczbie kwasowej 72,5 poddano reakcji z 376 g fenolu w środowisku 190 g ksyleny, w temperaturze 160—165°C w ciągu 1 godziny, po czym dodano 12,7 g kwasu p-toluenosulfonowego i utrzymywano reakcję w temperaturze 160—165°C w ciągu 30 minut, po czym dodano drugą część kwasu p-toluenosulfonowego w ilości 12,7 g i ogrzewano w temperaturze 160—165°C w ciągu dalszych 30 minut. Po zakończeniu reakcji ksylen, nadmiar fenolu i katalizator usunięto przez ogrzewanie w temperaturze 160—165°C przy 10—20 mm Hg, w ciągu 30 minut. Jako pozostałość otrzymano żądany ester.

Właściwości antykorozyjne produktów otrzymanych sposobem według wynalazku zbadano laboratoryjnie uzyskując dobre wyniki. Wyniki te zostały potwierdzone w próbach z silnikami na benzynie typu V 8/1967 Oldsmobile.

Mieszanka podstawowa, do której wprowadzono dodatek wytworzony sposobem według wynalazku stanowiła mieszaninę sulfonianu wapnia, fenolanu wapnia oraz dwutlenofosforanu cynku.

Próby wykazujące średni stan skorodowania sil-

nika (AER) określały niżej podane wartości liczbowe, dla badanego dodatku, przyjmując wartość liczbowa 10 jako odniesienie, odpowiadające najwyższemu wskaźnikowi zabezpieczenia przed korozją.

5 mieszanka podstawowa + produkt z przykładu I 8,6

mieszanka podstawowa + produkt z przykładu V 7,9

10 w celu porównawczym zbadano mieszaninę zawierającą mieszanę podstawową + dwuimid kwasu bursztynowego i uzyskano wartość liczbowa 7,2.

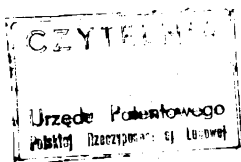
Wyżej podane wyniki wykazują uzyskanie znacznej korzyści przy zastosowaniu nowych dodatków zabezpieczających przed korozją.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych dodatków polepszających właściwości smarów i paliw, **znamienny tym**, że dwufenylopropan poddaje się reakcji w temperaturze 50—300°C, w ciągu 1—10 godzin z podstawionym kwasem lub bezwodnikiem bursztynowym zawierającym jako podstawnik grupę węglowodorową o znacznym stopniu nasycenia i co najmniej 50 atomach węgla, korzystnie co najmniej 50 atomach węgla, a następnie mieszaninę zawierającą wytworzony ester zobojętnia się aminą.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako podstawiony kwas lub bezwodnik bursztynowy stosuje się produkt reakcji kwasu lub bezwodnika maleinowego z poliolefinami, takimi jak polietylen, polipropylen, polibutylen, poliizobutylen, lub chlorowane poliolefiny, o ciężarze cząsteczkowym powyżej 400.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę poreakcyjną zobojętnia się aminą, taką jak dwuetylenotrójamina, trójetylenocząteroamina, czteretylenopięcioamina, lub pięcioetylenosześcioamina.



Errata

łam: 5, wiersz 14

jest: nika bursztynowego o liczbie 76,3 poddano reakcji

powinno być: nika bursztynowego o liczbie kwasowej 76,3 poddano reakcji