

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202390393** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.04.21

(22) Дата подачи заявки
2021.08.25

(51) Int. Cl. *C10L 1/22* (2006.01)
C10L 10/08 (2006.01)
C10M 133/00 (2006.01)
C10M 133/02 (2006.01)
C10L 1/222 (2006.01)
C10L 1/224 (2006.01)
C10L 1/233 (2006.01)
C10N 20/00 (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01)
C10N 30/00 (2006.01)
C10N 40/04 (2006.01)
C10N 40/25 (2006.01)

(54) ДОБАВКИ, СНИЖАЮЩИЕ ТРЕНИЕ, И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(31) 102020000020482

(32) 2020.08.26

(33) IT

(86) PCT/IB2021/057788

(87) WO 2022/043891 2022.03.03

(71) Заявитель:
ЭНИ С.П.А. (IT)

(72) Изобретатель:

Ассанелли Джулио, Нотари
Марчелло, Камбизе Паоло, Пуччи
Андреа, Иазилли Джузеппе (IT)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Описана добавка-понижитель трения, образованная смесью, которая может быть получена по реакции автокаталитической конденсации жирных кислот с алканаминами, причем указанная смесь содержит амид, один или несколько сложных эфиров карбоновых кислот и оксазолин в количестве больше чем 7 мас.% относительно общей массы смеси, при этом указанная добавка может быть использована как в смазочных материалах, так и топливах.

A1

202390393

202390393

A1

ДОБАВКИ, СНИЖАЮЩИЕ ТРЕНИЕ, И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к снижающим трение добавкам, в основном получаемым из возобновляемых источников, которые приемлемы для использования в смазочных композициях и топливах, включая смазочные композиции и топлива биологически возобновляемого происхождения, и в смазочных материалах, таких как, например, смазочные материалы для автотранспортных средств и, в частности, в малозольных и среднезольных смазочных материалах (Low и Mid SAPS, с пониженным содержанием сульфатной зольности, фосфора и серы).

Таким образом, настоящее изобретение относится к добавкам, как определено выше, которые способны эффективно снижать трение в механических движущихся частях машинного оборудования и, в частности, в двигателях, повышая их энергоэффективность и, следовательно, сокращая выбросы диоксида углерода в выхлопных газах.

Даже более конкретно настоящее изобретение относится к снижающим трение добавкам, образованным смесью органических соединений, не содержащих металлов, в форме амида, одного или нескольких сложных эфиров карбоновых кислот и оксазолина, причем указанная смесь имеет высокую степень биовозобновляемости, так как может быть приготовлена из жирных кислот и алканоламинов, получаемых из возобновляемых источников.

Снижение эмиссии CO₂ является глобальной задачей, которая относится к сектору, связанному с производством и потреблением энергии.

В Европейском союзе, по оценке, приблизительно 30% от общей эмиссии CO₂ приходится на транспортный сектор, и из этого общего количества с «автомобильным транспортом» связано 72%, которые подразделяют следующим образом:

- 1,2% мотоциклы,
- 26,2% грузовые автомобили (большегрузные автомобили),
- 11,9% грузовые автомобили малой грузоподъемности,
- 60,7% легковые автомобили.

По причинам, описанным выше, Европейский союз установил новые законодательные ограничения, согласно которым, начиная с 2021 года выбросы CO₂ от автомобилей должны быть равны или меньше чем 95 г CO₂/км.

Таким образом, производителям снова, начиная с 2021 года, придется предлагать на рынке двигатели, способные гарантировать соотношение расхода топлива к пробегу (так называемая экономия топлива) 4,1 л/100 км (двигатели Отто) и 3,6 л/100 км (дизельные двигатели).

В этом контексте особенно предпочтительными будут топлива и смазочные материалы биовозобновляемого происхождения, которые способны гарантировать более низкое воздействие на окружающую среду от транспортных средств.

Что касается двигателей внутреннего сгорания, то следует помнить, что только

15% (данные Департамента энергетики США) энергии, вводимой в легковой автомобиль через топливо, используется для обеспечения движения легкового автомобиля на дороге.

Оставшийся процент энергии (85%) теряется и распределяется следующим образом:

- 20% энергии для запуска двигателя, для поддержания двигателя на холостых оборотах и для вспомогательных систем (устройства кондиционирования воздуха и другие электрические устройства);
- 35% энергии теряется в виде тепла, генерируемого термодинамическим циклом двигателя;
- 30% энергии, теряемой на трение, в свою очередь, делится на трение в деталях, составляющих двигатель и устройства трансмиссии (20%), на тормозное трение (5%) и трение шин (5%).

Подсчитано, что из количества энергии, рассеиваемой в виде трения, около 67% теряется из-за эффекта трения в двигателе и в компонентах трансмиссии.

Трение, отвечающее за такое снижение эффективности использования энергии, возникает в частях двигателя, подверженных разным условиям эксплуатации - нагрузкам, скорости и температуре.

С учетом вышесказанного в течение некоторого времени исследования были сосредоточены на снижении потерь энергии, вызванных трением, имеющим место как в двигателе внутреннего сгорания, так и в его трансмиссионной системе.

Одна из целей этого исследования состоит в снижении коэффициента трения (COF) между различными движущимися частями без ущерба для их работы и технического ресурса в течение длительного времени.

Снижение COF обычно достигается как путем воздействия на реологические свойства смазочного материала (за счет понижения его вязкости), так и путем использования подходящих добавок, таких как «понижители трения» (FR), детергенты и модификаторы индекса вязкости.

Действительно, снижение COF приводит к уменьшению количества рассеиваемой энергии, и, следовательно, к большему значению экономии топлива (пройденное расстояние/израсходованное топливо), что обеспечивает снижение расхода на пройденное расстояние и, следовательно, более низкие выбросы CO₂.

Экономия топлива, таким образом, является базовым параметром, по которому топлива и смазочные материалы классифицируют с точки зрения их энергоэффективности и последующего воздействия на окружающую среду (например, сокращение выбросов CO₂).

Добавки, называемые «понижителями трения» (FR), в основном представляют собой органические молекулы (OFR), как правило, амфифильные, характеризующиеся главной углеводородной цепочкой (>C₁₆) и полярной головкой, такие как, моноолеат глицерина (GMO), или представляют собой металлоорганические молекулы (MOFR), такие как, например, дитиокарбамат молибдена (MoDTC). На сегодняшний день в смазочных

материалах используют как металлоорганические (MOFR), так и чисто органические (OFR) понизители трения (FR).

Наиболее перспективны чисто органические добавки, так как они более совместимы с самыми современными устройствами доочистки выхлопных газов, называемыми «Дизельным сажевым фильтром» (DPF) и «Бензиновым сажевым фильтром» (GPF).

Такие фильтры способны блокировать выход в атмосферу веществ в форме твердых частиц (PM), тем самым способствуя сокращению выбросов, однако, как DPF, так и GPF улавливают не только материал в форме частиц, но и все твердые вещества, выделяющиеся при выхлопе, включая остатки от сгорания, поступающие из порции смазочного материала, втянутой в камеру сгорания.

Чтобы избежать засорения фильтра, необходимо проводить циклы регенерации при высоких температурах ($>600^{\circ}\text{C}$), чтобы удалить все углеродистые вещества, присутствующие на фильтре.

Металлические элементы смазочного материала при воздействии высоких температур образуют твердые соединения (так называемые «золы»), которые невозможно сжечь.

Таким образом, металлы в добавках к смазочным материалам накапливаются в порах фильтра без возможности их удаления во время обычного цикла регенерации.

По этой причине желательно иметь добавки типа «органических понизителей трения (OFR)», свободных от металлических элементов, серы и фосфора, которые могут давать малозольные смазочные масла «LOW SAPS» (сульфатная зола, фосфор и сера), то есть, с низким содержанием сульфатной золы, фосфора и серы. Смазочные материалы, получаемые таким путем, обладают большей совместимостью с фильтрами DPF и GPF и существенно задерживают закупорку пор.

Оценку снижения коэффициента трения (COF) с помощью добавки «понижитель трения» (FR) проводят с использованием одного или нескольких подходящих трибологических испытаний.

Эти лабораторные испытания позволяют оценить трение и износ, связанные со смазочным материалом или топливом, с помощью специальных показателей, как указано в приведенной ниже таблице (см. также описание в примерах), а положительный результат, достигнутый во всех тестах, является предварительным условием для того, чтобы смазочный материал или топливо с добавками были подвергнуты гораздо более дорогим и обременительным испытаниям двигателя.

Трибологическое испытание	Текущая среда	Метод	Показатель
HFRR	Бензин	ISO 12156-1, адаптированный для бензина	Зона износа (микрон)
SRV	Смазочный материал	Собственный метод	COF+диаметр износа шара
MTM	Смазочный	Собственный метод	COF

	материал		
--	----------	--	--

Испытание HFRR (установка с возвратно-поступательным движением высокой частоты) позволяет оценивать смазывающую способность топлива, дизельного топлива в целом, а также бензина, которую оценивают в виде показателя износостойкости; чем ниже это значение, тем более оптимальным считается поведение топлива.

Испытание SRV («Schwingung Reibung und Verschleiss» или «колебание, трение и износ»), применяемое только к смазочным материалам, представляет соединения между шариком и поверхностью, аналогичное испытанию HFRR, но условия эксплуатации, разработанные самими заявителем, определенно являются более жесткими.

В конце испытания в качестве инструментального ответа получают коэффициент трения (COF, безразмерная величина) и измеряют износ (мм); и в этом случае низкие значения COF и износа указывают на оптимальное поведение смазочного материала.

Еще одно важное трибологическое испытание включает использование установки под названием «Мини-Тяговая Машина» (MTM).

В этом испытании также измеряют COF с использованием соединения между нагруженным стальным шариком и стальным диском при любом соотношении скольжение/качение до 100%-ного чистого качения. (См. M. Lattuada, M. Manni «A new methodology for the experimental evaluation of organic antifriction additives», 10th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FUELS AND LUBRICANTS.).

Так как при таком соединении контактные давления и скорости резания могут достигать высоких значений, очень похожих на те, которые найдены, например, в зубчатых колесах, подшипниках качения и кулачках, типичных для двигателей внутреннего сгорания (ICE), такое испытание может дать очень полезные показания по поведению смазочного материала в разных режимах смазки: гидродинамический (большая толщина трибо-пленки между поверхностями контакта), смешанный (средняя толщина трибо-пленки между поверхностями контакта), пограничный (небольшая толщина трибо-пленки между поверхностями контакта).

Использование установки «MTM» особенно подходит для построения кривой Штрибека, когда COF измеряют при разных скоростях скольжения, возникающих между контактирующими поверхностями. Площадь, охватываемая всей кривой Штрибека, известна как «Коэффициент трения Штрибека» (SFC) и выражает меру «рассеяния энергии».

Таким образом, отличные показатели экономии топлива гарантируются низкими значениями «SFC», типичными для смазочных материалов, способных минимизировать потери энергии, вызванные трением (см. описание характеристик в примерах).

Как правило, добавки FR способны снижать COF, когда режим смазки является преимущественно пограничным, то есть, когда реологические свойства (например, вязкость) смазочного материала больше не оказывают такого влияния, как это имеет место в случае гидродинамического режима и в случае смешанного режима (см., что описано при рассмотрении примеров).

Добавки FR в пограничном режиме действуют в соответствии с механизмом абсорбированных слоев, при котором полярные части молекул притягиваются и закрепляются на металлической поверхности за счет сильных сил абсорбции (водородные связи), тогда как углеводородные части, солюбилизованные в масле, располагаются перпендикулярно металлической поверхности (см., например, Tribology Online, vol 5, No 3 (2010)/166).

Кроме того, полярные части FR взаимодействуют друг с другом через диполь-дипольные взаимодействия, а неполярные части удерживаются выровненными и параллельными друг другу с помощью сил Ван-дер-Ваальса. В результате всего этого конечный эффект состоит в образовании мульти-молекулярных кластеров, способных при «пограничном» режиме смазки понижать коэффициент трения между металлическими поверхностями.

Различные типы органических добавок-FR, получаемых из возобновляемых исходных материалов, вероятно, могут быть сгруппированы в следующие химические классы:

- a) карбоксилаты и спирты;
- b) амины, алканол амины, амиды и имида;
- c) полимеры;
- d) ионные жидкости (IL).

Среди карбоксилатов и спиртов a) наиболее известными и наиболее используемыми до настоящего времени являются карбоксилаты и спирты, получаемые из растительных масел.

Они, например, стеариновая кислота и олеиновая кислота, имеют двойную характеристику, так как являются «экологически безопасными» и производятся возобновляемого сырья, но имеют недостаток, заключающийся в том, что возможно возникновение коррозионных явлений, что не делает их совместимыми со смазочными маслами для двигателей (ICE). (См., например, сообщение в публикации Hugh Spikes, «Friction Modifier Additives», Tribol Lett (2015) 60:5, DOI 10.1007/s11249-015-0589).

Другими FR, получаемыми из растительных масел и используемыми в прошлом, являются моноглицериды, такие как GMS (моностеарат глицерина) и GMO (моноолеат глицерина).

В последние годы предложены модификации растительных масел, такие как эпокси́дирование, этерификация, ацилирование, гидрирование и алкилирование, для улучшения характеристик снижения трения. (См., например, публикацию Sharma BK, Doll KM, Erhan SZ., «Ester hydroxy derivatives of methyl oleate: tribological oxidation and low temperature properties», Bioresour Technol 2008; 99:7333).

Также были предложены «экологически безопасные» продукты, полученные при эпокси́дировании метиловых эфиров ненасыщенных жирных кислот, взаимодействия которых с металлическими поверхностями являются достаточно сильными, чтобы обеспечить хорошие свойства снижения трения (Sharma BK, Doll KM, Erhan SZ,

«Oxidation, friction reducing, and low temperature properties of epoxy fatty acid methyl esters», Green Chem 2007; 9:469).

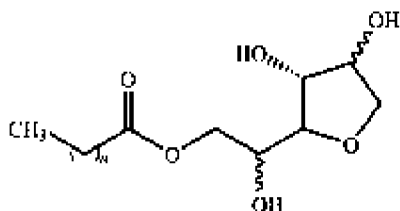
Другие продукты, предлагаемые как «экологически безопасные», для использования в топливе, представляют собой продукты, полученные при конденсации некоторых поликарбоновых кислот, таких как винная или лимонная кислота, с жирными спиртами и/или жирными аминами (См., например, патент США № 2011/0162263 A1).

Производные сложных эфиров, полученные по реакции поликарбоновых кислот с жирными спиртами, хотя и могут быть использованы в топливах и, вероятно, в смазочных материалах, на практике имеют недостаток «полярных» сайтов, что может определять низкие характеристики снижения трения из-за их низкой способности «связывающего» взаимодействия с контактирующими металлическими поверхностями.

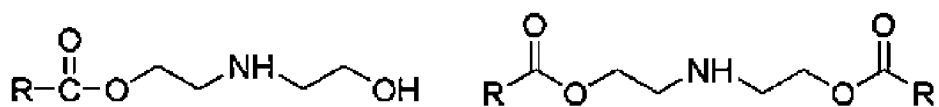
С другой стороны, амидные производные, полученные по реакции поликарбоновых кислот с жирными аминами, обычно не очень растворимы в смазочных материалах/топливах, чтобы их можно было эффективно использовать в качестве понизителей трения.

Другим возобновляемым источником, на основе которого создают экологически безопасные FR, являются сахара и, в более общем смысле, углеводы.

Например, предложены (см., патент США № 2010/0210487 A1) сложные эфиры, полученные при этерификации или перекрестной этерификации сорбитана с жирными кислотами или с эфирами жирных кислот, с получением функционализации на первичной гидроксигруппе, как показано на следующей фигуре:



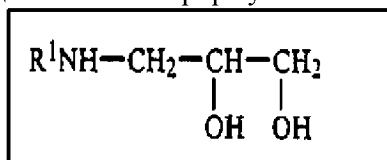
Среди аминов, алканол аминов, амидов и имидов b), способных снижать трение, могут быть упомянуты жирные амины из возобновляемого сырья, а также аминокислотные сложные эфиры, полученные из жирных кислот, описанные в патенте США № 2010/0132253 A1 и имеющие формулу:



У такого вида молекул, предназначенных для использования в топливе, сильно полярная часть также отсутствует, что ставит под угрозу поверхностное связывание.

Другой пример продуктов типа b) представлен аминокислотами, полученными из жирных аминов и производных глицерина, такими как, например, продукты, полученные по реакции производных 1,2-пропандиола и жирных аминов и представленные

приведенной ниже формулой:

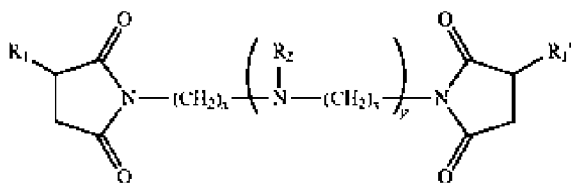


Эти продукты, описанные в документе US4816037, особенно эффективны при снижении трения, но также имеют недостаток в том, что их получают из жирных аминов и токсичных соединений, таких как глицидол или хлорпропандиол.

Амиды и алканоламиды, как также известно, используют в качестве FR в топливах, как описано в патенте США № 2007/0094921 A1; олеиламид, который можно считать прародителем этого семейства, довольно эффективен при снижении трения, но в ходе проведенных испытаний доказано, что его трудно растворить в смазочном масле.

Смазывание на самом деле является сложным процессом, и не факт, что добавка, а также смазывающий материал или их комбинация способны быть стабильными и эффективными в любых условиях/ситуациях.

Также изучены ими́ды в качестве добавок-модификаторов трения, предназначенных для трансмиссионных масел, особенно ими́ны на основе сукцинимидов с маслорастворимой углеводородной цепочкой и имеющие структуру, подобную приведенной ниже:



Эти молекулы могут быть пригодны для трансмиссионной жидкости, но не очень подходят для смазочного материала «РСМО» (моторное масло для легкового транспорта), где предпочтительны добавки с сильной способностью поверхностного связывания (обычно из-за сильно полярного конца), помимо к растворимости в смазочном материале (обычно из-за конца подходящей длины, например, по меньшей мере, из 16 и не больше чем 24 атомов углерода).

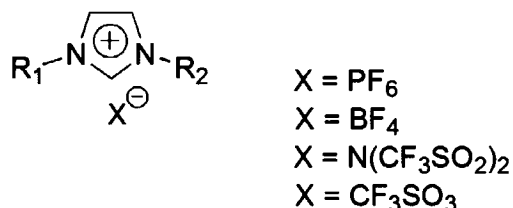
Среди полимеров с) могут быть упомянуты недавно выпущенные в продажу полимерные продукты, такие как продукты компании Croda (торговое название Perfad), которые представляют собой сложные полиэферы со сложной структурой, содержащие только углерод, водород и кислород.

Однако для таких продуктов удержание свойств снижения трения после старения смазочного материала (испытание на окисление) неудовлетворительно.

Кроме того, в целом полимерные продукты имеют недостаток в том, что они не обладают высокой степенью биовозобновляемости.

Среди ионных жидкостей (IL) г), представляющих собой соли с низкой температурой плавления и жидкости при комнатной температуре, например, можно

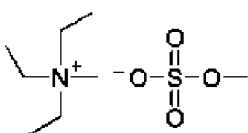
упомянуть соединения на основе солей алкилимидазолия формулы:



Однако присутствие анионов BF_4 и PF_6 способствует поглощению воды с последующим гидролизом и образованием фтористоводородной кислоты, которая может вызывать коррозию и термохимические реакции (Phillips B, Zabinski J., «Ionic liquid lubrication effects on ceramics in a water environment», Tribol Lett 2004; 17:533). Кроме того, галоген, находящийся в анионах, может вызывать образование галогенидов водорода, которые являются коррозионными и высокотоксичными для окружающей среды.

В общем случае недостаток ИЛ состоит в том, что они имеют низкую степень биовозобновляемости в дополнение к относительно высокой стоимости их производства из-за сложной процедуры синтеза.

По этой причине проведена оценка возможности создания более дешевых ИЛ на основе алкилбензолсульфонатов аммония следующей структуры:



Однако присутствие серы ограничивает использование в смазочных материалах типа «Low Saps».

Поэтому существует потребность в снижающих трение добавках с высокой степенью биовозобновляемости для использования в смазочных маслах, в том числе «Low Saps» и «Mid Saps», и преимущественно также в топливах, которые проявляют одно или несколько из следующих свойств:

- отсутствие металлов;
- отсутствие серы;
- отсутствие фосфора;
- отсутствие анионов, содержащих галогены;
- стабильность;
- не получены из токсичных материалов;
- растворимость в смазочном масле и в топливах;
- способность поддерживать снижающие трение свойства во времени;
- получены простыми способами.

Таким образом, цель настоящего изобретения состоит в разработке снижающей трение добавки, способной преодолевать недостатки, на которые жалуется предшествующий уровень техники, и имеющей одно или несколько свойств, указанных выше.

Другая цель состоит в разработке снижающей трение добавки с высокой степенью биовозобновляемости, которая проявляет растворимость в смазочных материалах, а также в топливах, в сочетании с высокой стабильностью и которая способна проходить каждое из описанных выше трибологических испытаний, в частности, показывает улучшенный (то есть, более низкий) коэффициент трения Штрибека (SFC) по сравнению с коммерчески доступными неметаллическими OFR.

Еще одной целью настоящего изобретения является разработка способа получения такой снижающей трение добавки, который является простым, экономичным и легким в управлении.

В соответствии с этими целями настоящее изобретение относится к снижающей трение добавке, приемлемой для использования в смазочных маслах, включая «Low Saps» и «Mid Saps» масла, а также в топливах, где указанная добавка, которая не содержит металлы или серу и фосфор, находится в форме смеси органических соединений, содержащей

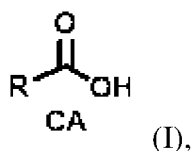
- амид формулы (III), и/или
- один или несколько сложных эфиров карбоновых кислот формулы (IV), и
- оксазолин формулы (V),

которые представлены ниже, где содержание оксазолина составляет больше чем 7%, предпочтительно составляет, по меньшей мере, 9% масс. относительно общей массы смеси, где остальная часть от 100% представлена амидом (III) и/или сложными эфирами (IV), более предпочтительно остальная часть от 100% состоит из амида (III) и одного или нескольких сложных эфиров (IV).

Фактически установлено, что добавление оксазолина (V) к приведенным выше соединениям (III) и/или (IV) неожиданно придает улучшенную растворимость соединениям (III) и/или (IV), поскольку отмечено улучшение стабильности добавки в смазочных материалах и топливах, а также улучшение в снижении трения добавки (см. примеры).

Указанная смесь, если она содержит три компонента, то есть, оксазолин, амид и сложный эфир, преимущественно может представлять собой продукт реакции автокаталитической конденсации карбоновой кислоты, предпочтительно жирной кислоты (насыщенной или ненасыщенной), с первичным аминоспиртом, где предпочтительно, по меньшей мере, один из двух реагентов получен из возобновляемых источников.

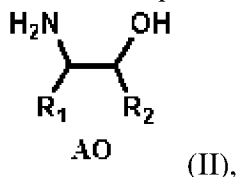
В частности, целью настоящего изобретения является смесь органических соединений, полученная в результате реакции автокаталитической конденсации между жирной карбоновой кислотой (насыщенной или ненасыщенной) растительного или животного происхождения или синтетической карбоновой кислотой (синтетика), предпочтительно полученной из материалов из возобновляемого сырья, приведенной ниже формулы (I), или ее смеси с жирными кислотами растительного, животного или синтетического происхождения (синтетика), также обозначаемой в сокращенной форме как СА:



где

- R представляет собой группу, выбираемую из линейного или разветвленного алкила или линейного или разветвленного алкенила, имеющую число атомов углерода в интервале между 2 и 40, предпочтительно между 2 и 28, более предпочтительно между 2 и 20;

с аминоспиртом (АО) следующей формулы (II):



где группы R₁ и R₂, которые могут быть одинаковыми или могут отличаться друг от друга, независимо выбирают из атома водорода, гидроксиметиленовой группы (-CH₂OH) и углеводородных групп на основе углерода и водорода (и свободных от гетероатомов), линейных или разветвленных, имеющих формулу C_nH_{2n+1}, C_nH_{2n}, C_nH_n, где «n» означает целое число, которое может меняться от 1 до 40, предпочтительно в интервале от 8 до 12.

В предпочтительной форме изобретения кислоты формулы (I) могут быть чистыми или могут быть смешаны друг с другом и могут быть как насыщенными, так и ненасыщенными.

В другом предпочтительном варианте осуществления группа R карбоновой кислоты (I) представляет собой алкильную или алкиленовую группу с числом атомов углерода равным, по меньшей мере, 8, предпочтительно, по меньшей мере, 12, более предпочтительно, по меньшей мере, 16 и предпочтительно с линейной цепочкой.

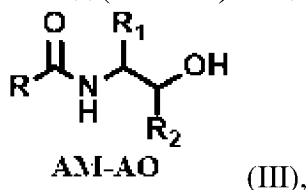
Когда компонент (I) имеет растительное и/или животное происхождение, он, как правило, существует в форме смеси с аналогичными жирными кислотами; например, в случае олеиновой кислоты она будет находиться в смеси, по меньшей мере, с тремя или четырьмя аналогичными C₁₆-C₂₀ соединениями.

Если карбоновая кислота (I) синтетическая, кислоту идентифицируют с помощью определенного технического сорта, обычно, по меньшей мере, 95% масс., так как она смешана с минимальными количествами одного или самое большее двух других соединений аналогов верхнего/нижнего уровня.

В предпочтительной форме изобретения используемыми аминок-спиртами (II) являются этаноламин (R₁, R₂=H) и аминопропандиол (R₁=H, R₂=-CH₂OH) или его изомер (R₁=-CH₂OH, R₂=H), энантиомерно чистый или в рацемической форме, далее для простоты также обозначается как APD.

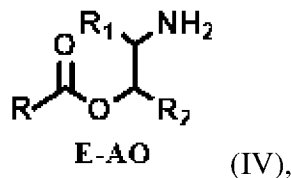
Как утверждалось выше, смесь органических соединений, являющаяся объектом настоящего изобретения, содержит:

- амид (AM-AO) общей формулы (III):



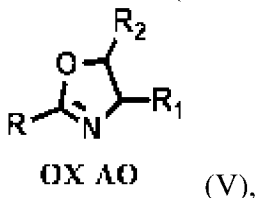
и/или

- один или несколько сложных эфиров (E-AO) общей формулы (IV):



и

- оксазолин (OX-AO) общей формулы (V):



где группы R, R₁, R₂, присутствующие в структуре формул (III), (IV) и (V), имеют значения, определенные ранее для формул I и II.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения смесь органических соединений, являющаяся объектом настоящего изобретения, содержит три соединения, определенные выше формулами (III), (IV), (V), предпочтительно получаемые по реакции конденсации между карбоновой кислотой (I) и алканол-амином (II), обозначенным выше.

Амид формулы (III) присутствует в обозначенной выше смеси по изобретению в концентрации, выраженной в виде массового процента относительно общей массы смеси, между 1 и 90%, более предпочтительно между 20 и 85%, даже более предпочтительно между 30 и 75%.

Сложный эфир карбоновой кислоты или смесь сложных эфиров формулы (IV) присутствует в описанной выше смеси по изобретению в концентрации, выраженной в виде массового процента относительно общей массы смеси, между 1 и 60%, более предпочтительно между 3 и 30%, даже более предпочтительно между 5 и 20%.

Оксазолин формулы (V) присутствует в смеси по изобретению в концентрации, выраженной в виде массового процента относительно общей массы смеси, между 9% и 80%, более предпочтительно между 15 и 70%, даже более предпочтительно между 20 и 50%.

В предпочтительной форме смесь по настоящему изобретению содержит (в % масс. относительно общей массы всей смеси):

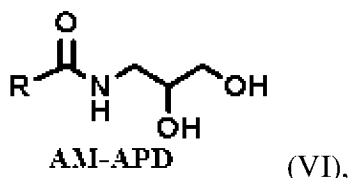
- между 30 и 75% амида (III);

- между 5 и 20% сложного эфира или сложных эфиров (IV);
- между 20 и 50% оксазолина (V).

Если добавка по настоящему изобретению представляет собой продукт реакции конденсации, концентрация одного компонента вышеописанной смеси относительно двух других компонентов будет зависеть от рабочих условий способа получения (время, температура, растворитель, молярные отношения, отношения эквивалентов между аминокспиртом (II) и карбоновой кислотой (I)), как будет подробно описано ниже.

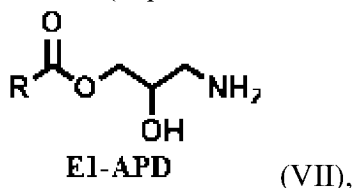
В предпочтительной форме настоящего изобретения смесь содержит следующие органические соединения:

- амид (III) конкретной формулы (VI), также обозначаемый аббревиатурой «AM-APD»,



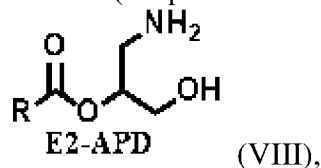
и/или

- сложный эфир (IV) конкретной формулы (VII), также называемый для краткости как «E1-APD» (первый сложный эфир),



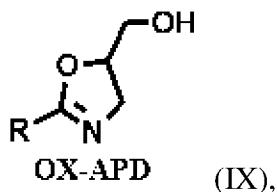
и/или

- сложный эфир (III) конкретной формулы (VIII), также называемый для краткости как «E2-APD» (второй сложный эфир),



и

- оксазолин (V) конкретной формулы (IX), также называемый для краткости как «OX-APD»,



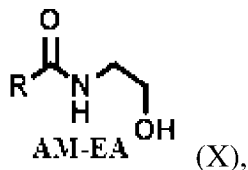
где R для всех приведенных выше формул (от VI до IX) принимает значение, описанное ранее для формул I и II, предпочтительно R представляет собой углеводородную цепочку, полученную из олеиновой кислоты.

В одном варианте осуществления добавка по настоящему изобретению может представлять собой смесь оксазолина (IX) и только одного из указанных компонентов формулы (VI), (VII), (VIII), или смесь оксазолина (IX) с комбинациями компонентов (VI), (VII), (VIII).

В другом предпочтительном варианте смесь содержит все компоненты (VI), (VII), (VIII), (IX) и предпочтительно может быть получена в результате реакции конденсации, описанной выше, начиная с карбоновой кислоты (I) и с аминок спирта (II) в форме диола или с аминопропандиола ($R_1=H$, $R_2=-CH_2OH$).

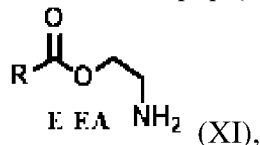
В другой предпочтительной форме настоящего изобретения смесь содержит следующие органические соединения:

- амид (III) конкретной формулы (X)



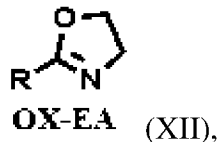
и/или

- сложный эфир (III) конкретной формулы (XI)



и

- оксазолин (V) конкретной формулы (XII)



где R во всех формулах (от X до XII) принимает значения, описанные ранее для формул I и II.

В одном варианте осуществления добавка по настоящему изобретению может представлять собой смесь, полученную по реакции конденсации карбоновой кислоты (I) и этаноламина в качестве аминок спирта (II).

Неожиданно установлено, что присутствие добавки, образованной смесью соединений общей формулы (III), (IV), (V) по изобретению, показывает следующие свойства и преимущества:

- полная растворимость смеси по настоящему изобретению как в смазочном масле, так и в топливе; это было неожиданно, учитывая присутствие амидных соединений, как правило, плохо растворимых. Смазочные материалы, содержащие смесь по изобретению, фактически оказались прозрачными, без отложений, особенно при содержании оксазолина в высоких концентрациях;

- высокая способность снижать трение как в смазочных, так и в топливных

рецептурах; это было неожиданно, так как оксазолин сам по себе не обладает свойствами снижения трения.

Фактически настоящая добавка, состоящая из смеси соединений общей формулы (III), (IV), (V), которые определены выше, в отличие от технологий известного уровня техники способна удовлетворять все из приведенных ниже желаемых свойств для снижающей трение добавки:

- органическая добавка (то есть, смесь органических соединений, определенных выше), не содержащая соединения металлов, серу и фосфор, идеальная для технологии смазочного материала со средним (Mid Saps) и низким (Low Saps) содержанием сульфатной золы, фосфора и серы, способная существенно снижать трение при использовании в топливе и смазочном материале;

- биовозобновляемая добавка, так как она может быть получена из биовозобновляемых исходных материалов, таких как олеиновая кислота и аминопропан-диол, а также этаноламина, который может быть получен из аммиака и этиленоксида, причем последний производят окислением (био)этилена, получаемого дегидратацией (био)этанола.

Другие преимущества смеси органических соединений по настоящему изобретению могут быть суммированы следующим образом.

Первое преимущество вытекает из сравнения характеристик снижения трения смеси по изобретению с характеристиками соединений известного уровня техники, таких как, например, соединения, описанные в патенте США № 9562207, где заявлена органическая добавка-модификатор трения, не содержащая металлических элементов, образованная смесью жирных алканол-амидов, полученных из алканол-аминов, содержащих вторичные гидроксильные группы на аминоалкильном заместителе (например, бис-2-гидроксипропиламина) (См. сравнительные примеры, в которых коммерческий продукт Lanxess MLA-3202 используют в качестве соединения патента США 9562207).

Как видно из примеров, смесь соединений по настоящему изобретению придает смазочному материалу значения коэффициента Штрибека (SFC) всегда более низкие относительно как смазочного материала, содержащего добавку Lanxess MLA-3202, так и другого смазочного материала, добавленного со вторым коммерческим продуктом OFR-C, называемым Jeffadd FR-785 (этоксифицированный C₁₂₋₁₄-алкокси-полипропилен-2-пропиламин).

Смесь по настоящему изобретению также имеет преимущество в том, что ее можно использовать также в топливе, а также в смазочном материале, тогда как многие из известных добавок имеют показания для использования только в смазочных материалах, но не в топливах, например, продукт Lanxess MLA-3202, описанный в патенте США № 9562207.

Как упоминалось выше, настоящая добавка может быть получена путем смешения компонентов, ранее полученных по отдельности, или, что более удобно, посредством

реакции конденсации между карбоновой кислотой (I) и алканоламином (II), как описано выше.

Таким образом, другой целью настоящего изобретения является способ производства указанной снижающей трение добавки, образованной вышеупомянутой смесью соединений общей формулы (III), (IV) и (V), по реакции жирных кислот (I) и алканоламинов (II), которые определены выше, причем указанный способ включает следующую стадию:

(а) проведение реакции конденсации между жирной кислотой или смесью жирных кислот формулы (I), определенной выше, и аминокспиртом формулы (II), определенной выше, в присутствии органического растворителя, несмешивающегося с водой, с образованием смеси продуктов, содержащей соединения общей формулы (III), (IV) и (V), где оксазолин (V) находится в количестве больше чем 8% масс.

Предпочтительно для получения смеси, отделенной от воды, которая образуется во время реакции конденсации, а также отделенной от непрореагировавших реагентов и используемого органического растворителя, за стадией (а) следуют одна или несколько стадий разделения, которые проводят при таких условиях, чтобы не удалить из смеси одно или несколько соединений общей формулы (III), (IV) и (V).

Например, после стадии (а) предпочтительно последовательно проводят следующие стадии:

(b) удаление воды из смеси, полученной на стадии (а);

(с) проведение дистилляции смеси, полученной на стадии (b), в вакууме для удаления реакционного органического растворителя, как правило, с понижением температуры по сравнению со стадиями (а) и (b);

(d) удаление непрореагировавшего аминокспирта из смеси, полученной на стадии (с), например, путем дистилляции при более высоком вакууме, чем на стадии (с), без повышения температуры, или путем промывки; причем стадия (d) необязательно может быть проведена перед стадией (с), если используют органический растворитель, имеющий температуру кипения выше, чем температура кипения аминокспирта.

Приведенные выше стадии (а), (b), (с), (d) настоящего способа могут быть проведены последовательно в одном и том же реакторе или в отдельных реакторах, предпочтительно в одном и том же реакторе.

Стадии (а) и (b) преимущественно могут быть проведены одновременно при работе в одинаковых условиях по температуре и давлению.

В качестве примера реактора можно назвать реактор CSTR (реактор с постоянным перемешиванием), оборудованный линией для паров и конденсатором.

Кроме того, реактор может работать как в периодическом, так и непрерывном режиме; в первом случае после загрузки реагентов ожидают окончания реакции и продукт извлекают со дна реактора после проведения описанных выше операций разделения. Во втором случае выведение продуктов реакции и подача реагентов происходят непрерывно с поддержанием постоянного реакционного объема внутри котла.

Стадию конденсации стадии (а) проводят отсутствие катализатора при температуре, по меньшей мере, 100°C, предпочтительно между 100-110 и 220°C, более предпочтительно между 150-160 и 200°C.

Кроме того, реакция конденсации стадии (а) может быть проведена при давлении в интервале от 1 до 5 бар(абс.), предпочтительно от 1 до 2 бар(абс.), более предпочтительно от 1 до 1,2 бар(абс.).

В одном варианте осуществления стадию (а) проводят, по меньшей мере, при 160°C и при атмосферном давлении.

Реакцию стадии (а) проводят в течение такого времени, чтобы обеспечить циклизацию аминспирта и получить в смеси продуктов содержание оксазолина выше 7% масс. реакции; в зависимости от рабочих условий (температура, давление, молярное/эквивалентное отношения реагентов, тип растворителя) время может меняться от 4 до 40 час, предпочтительно от 4 до 15-24 час, более предпочтительно от 7 до 10 час, даже если это не является обязательным для целей настоящего изобретения.

Очевидно, что при прочих равных условиях чем больше время реакции, тем больше содержание оксазолина (V) в смеси.

На практике реакцию стадии (а) считают завершенной, когда больше не происходит значительного образования воды, являющейся стехиометрическим побочным продуктом, который сопровождает образование всех трех соединений (сложный эфир, амид, оксазолин), составляющих заявляемую смесь по изобретению.

На стадии (а) карбоновая кислота (I), как упоминалось, может быть насыщенной или ненасыщенной.

Предпочтительные насыщенные карбоновые кислоты формулы (I) могут быть выбраны из каприновой кислоты, лауриновой кислоты, миристиновой кислоты, стеариновой кислоты, изостеариновой кислоты, арахидиновой кислоты, бегеновой кислоты и лигноцериновой кислоты.

Предпочтительные ненасыщенные карбоновые кислоты формулы (I) могут быть выбраны из лауролеиновой кислоты, миристолеиновой кислоты, пальмитолеиновой кислоты, олеиновой кислоты, гадолеиновой кислоты, эруковой кислоты, линолевой кислоты и линоленовой кислоты.

В предпочтительной форме используют биовозобновляемые карбоновые кислоты (I) или жирные кислоты; в частности, наиболее предпочтительной жирной кислотой является олеиновая кислота как животного, так и растительного происхождения, необязательно в смеси с другими карбоновыми кислотами.

Примерами смеси олеиновой кислоты с другими карбоновыми кислотами могут быть следующие три смеси, имеющие состав, распределенный следующим образом:

	Животного происхождения	Растительного происхождения	Олеиновая кислота технического сорта
	% масс.	% масс.	% масс.
Пальмитолеиновая кислота	1,10%	0,00%	0,00%

Олеиновая кислота	83,00%	89,90%	96,60%
Линолевая кислота	8,80%	6,20%	1,20%
Palmiticus	3,60%	2,90%	0,00%
Стеариновая кислота	1,50%	1,00%	2,20%
Диоктиловый эфир адипиновой кислоты	0,90%	0,00%	0,00%
C ₂₀ -мононенасыщенная	1,10%	0,00%	0,00%
Всего	100,00%	100,00%	100,00%

Предпочтительные аминоспирты формулы (II), которые используют на стадии (а), могут быть выбраны из этаноламина и аминопропандиола (конкретный изомер или смесь изомеров), как ископаемого происхождения, так и биовозобновляемого происхождения, в форме смеси изомеров или в виде индивидуальных соединений.

В предпочтительной форме используемым аминоспиртом является аминопропандиол (APD); этот продукт представлен в виде вязкого соединения, имеющего чистоту выше 99%; остальную часть (приблизительно 1%) составляет соответствующий изомер, известен под названием «Serinol».

На стадии (а) аминоспирт (II) может быть использован в количестве, выраженном в виде отношения между эквивалентами аминоспирта (II) и эквивалентами карбоновой кислоты (I), предпочтительно от 1 до 2, более предпочтительно от 1,05 до 1,4, более предпочтительно от 1,1 до 1,35, даже если эти значения не являются обязательными для целей настоящего изобретения.

Фактически можно использовать более высокие количества, чтобы способствовать образованию оксазолина за короткое время, даже если такие условия не являются предпочтительными.

Реакционный несмешивающийся с водой растворитель на стадии (а) может быть выбран из растворителей, имеющих температуру кипения, равную или больше температуры реакции или рабочей температуры реакции конденсации карбоновой кислоты (I) и аминоспирта (II). Рабочую температуру определяют по температуре кипения смеси. В любом случае рабочая температура должна быть, по меньшей мере, минимальной температурой, при которой происходит удаление стехиометрической воды, образующейся в результате разных реакций конденсации.

Реакционный несмешивающийся с водой органический растворитель на стадии (а) химически инертен в реакции конденсации и имеет функцию гомогенизации реакционной смеси и равномерного распределения тепла в реакционной массе. Растворитель предпочтительно может быть выбран из числа:

- ароматических углеводородов с числом атомов углерода от 6 до 16, более предпочтительно из толуола, ксилолов и тетралина или Solvesso™;
- алифатических или циклоалифатических углеводородов с числом атомов углерода от 7 до 16, более предпочтительно из декана или декалина;
- алкиловых, арилалкиловых и ароматических сложных эфиров с числом атомов углерода от 8 до 16, более предпочтительно из анизол, этоксибензола и дифенилового

эфира;

- или смесей из их комбинаций.

В предпочтительном варианте органическим растворителем, используемым на стадии (а), является анизол, этоксибензол или дифениловый эфир, ксилол, н-декан, SolvessoTM или их смеси.

Количество реакционного растворителя, добавленного на стадии (а), выраженное в массовых процентах указанного растворителя относительно количества поданных реагентов, может составлять предпочтительно от 10 до 500%, более предпочтительно от 20 до 100%, даже более предпочтительно от 25 до 40%.

В другой предпочтительной форме реакционным растворителем является анизол, добавленный в количестве, соответствующем массовому проценту от 10 до 90%, предпочтительно от 30 до 70%, рассчитанному относительно всех компонентов реакционной смеси.

Стадию (b) удаления воды стехиометрической реакции преимущественно проводят одновременно с реакционной стадией (а), например, с использованием реактора с линией пара, которая проходит в сборный контейнер, выполненный с конденсатором, для сбора гетерогенной смеси H₂O-растворитель; последний, как правило, с плотностью ниже плотности воды, будет опускаться назад в реактор, обеспечивая непрерывное развитие реакции.

Стадия (с) дистилляции реакционного растворителя из продукта реакции обычно проходит при более низких температурах, чем стадии (а) и (b), например, при температуре между 90 и 180°C, предпочтительно между 120 и 160°C, и при приложении вакуума, например, при работе под давлением между 500 и 10 мбар, предпочтительно между 300 и 20 мбар.

Этот извлеченный реакционный растворитель затем может быть использован снова при последующих синтезах.

Стадия (d) удаления аминспирта (II) из продукта реакции (смеси), находящегося в реакторе, означает стадию очистки, направленную на удаление из смеси молярного избытка аминспирта; фактически, так как аминспирт является сильно электрофильным, он плохо совместим с конечным применением в качестве добавки в смазочные материалы и топлива.

Такая стадия (d) может быть проведена разными способами.

Например, на стадии (d) можно снижать давление относительно стадии (с) до значения ниже чем 20 мбар, предпочтительно ниже чем 10 мбар, при этом продолжая обеспечивать нагревание.

С другой стороны, можно удалять аминспирт (II) из реакционной смеси путем промывки деминерализованной водой, предварительно разбавив воду в гидрофобном органическом растворителе.

В этом случае удаление аминспирта преимущественно может быть проведено с использованием гетерогенных низкокипящих смесей вода-растворитель, состоящих из

50% масс./масс. (масса/масса) воды и 50% масс./масс. (масса/масса) гидрофобного растворителя, такого как дихлорметан, тетрахлорид углерода, диэтиловый эфир, толуол, ксилол, циклогексан или их комбинации.

Промывочную смесь вода-растворитель добавляют в количестве, соответствующем массовому проценту от 10 до 90%, предпочтительно от 30 до 70%, рассчитанному относительно всех компонентов смеси (продукта реакции). Такой процесс промывки повторяют максимально три раза и в конце каждой промывки водную фазу, содержащую избыток аминоспирта, удаляют путем физического отделения.

По окончании указанного процесса промывки низкокипящий гидрофобный растворитель отгоняют.

В предпочтительной форме удаление избытка аминоспирта на стадии (d) происходит за дистилляции с использованием высокой разницы температур кипения аминоспирта и смеси органических соединений, составляющих продукт реакции.

В конце стадии (d) очистки продукта реакции получают смесь, содержащую набор органических соединений, имеющих общие формулы III, IV, V, с полным превращением количества карбоновой кислоты, изначально присутствующей или поданной, и с полной селективностью по 3 типам органических соединений, образующих смесь по изобретению (в пересчете на кислоту).

Очевидно, что можно направлять реакцию в сторону различных продуктов, которые составляют смесь органических соединений, за счет изменения рабочих условий (время, температура), типа растворителя и молярных соотношений реагентов.

Например, при работе при температуре между 160 и 200°C, при абсолютном давлении между 1 и 2 бар, с молярным соотношением (или эквивалентным) аминоспирт/карбоновая кислота (АО:СА) от 1,1 до 1,35, используя в качестве растворителя анизол, этоксибензол, дифениловый эфир, и в течении времени, достаточного для превращения реагентов, получают смеси, в которых компоненты продукта реакции (смеси) находятся в особенно эффективных для снижения трения количествах:

- амид III от 30 до 75%,
- сложные эфиры IV от 5 до 20%,
- оксазолин V от 20 до 50%.

Рассматриваемый способ в соответствии с изобретением обладает рядом преимуществ:

- возможность регулировать композицию продукта реакции и, следовательно, селективность по трем типам соединений в смеси, за счет соответствующего воздействия на рабочие условия процесса (время, температура, молярные избытки, количество воды, удаленной из равновесия);

- отсутствие катализатора, который вместо этого используют для получения некоторых известных соединений (например, соли цинка, такие как ацетат цинка), мягкие рабочие условия и полная селективность по желаемой смеси, образованной тремя типами

органических соединений;

- высокое отношение реагент/растворитель, то есть, пониженное использование растворителя и использование нетоксичных типов растворителя.

Например, отсутствие катализатора позволяет исключить проведение дополнительной стадии очистки смеси трех компонентов для удаления катализатора из смеси трех компонентов.

В соответствии с настоящим изобретением еще одним объектом являются также смазочные композиции (смазочные рецептуры), содержащие:

- снижающую трение добавку в форме смеси, как определено выше, соединений общей формулы (III), (IV) и (V);

- смазочное базовое масло или смесь смазочных базовых масел.

Смесь по изобретению, которую используют в качестве добавки к смазочным материалам, может представлять собой двухкомпонентную смесь (оксазолин и амид или оксазолин и сложный эфир) или многокомпонентную смесь, описанную выше, не выходя тем самым за рамки настоящего изобретения.

Базовые масла поделены на пять групп в зависимости от их физико-химических и композиционных характеристик.

Один из способов классификации базовых масел определен Американским институтом нефти (API) в публикации «Система лицензирования и сертификации моторных масел» (API EOLCS, 1507 - Департамент промышленных услуг, Четырнадцатое издание, декабрь 1996 г., Дополнение 1, декабрь 1998 г.).

В соответствии с этой классификацией API базовые масла, которые могут быть использованы в смазочных композициях, составляющих объект настоящего изобретения, могут принадлежать ко всем вышеупомянутым группам API, предпочтительно к группам API, выбираемым из групп II, III, IV, V, и еще более предпочтительно к группам API III, IV и V.

Базовые масла, используемые в смазочных композициях, составляющих объект настоящего изобретения, затем могут быть выбраны из базовых масел минерального, синтетического, растительного, животного происхождения и их смесей.

Базовые масла минерального происхождения получают в результате хорошо известных процессов переработки нефти, таких как перегонка, депарафинизация, деасфальтизация, деароматизация и гидрирование.

Базовые масла синтетического происхождения предпочтительно включают углеводородные масла, такие как, например, полимеризованные и гидрированные олефины с концевой или внутренней двойной связью; алкилбензолы; полифенилы; алкилированные дифениловые эфиры; полиалкиленгликоли и производные, где концевые гидроксильные группы модифицированы, например, этерификацией или эрификацией.

Другой класс синтетических смазочных масел предпочтительно включает сложные эфиры синтетических карбоновых кислот или животного или растительного происхождения с рядом спиртов или полиолов.

Еще один класс синтетических смазочных масел предпочтительно содержит сложные эфиры угольной кислоты и ряда спиртов и полиолов.

Предпочтительно базовые масла растительного происхождения выбирают из соевого, пальмового, касторового масла, тогда как базовые масла животного происхождения предпочтительно выбирают из таллового масла, лярдового масла и китового жира.

Как уже упоминалось выше, смесь органических соединений (формул III, IV и V), описанная выше, оказалась добавкой к базовым маслам, способной существенно снижать трение, которое возникает между металлическими телами, находящимися в относительном движении, повышать энергоэффективность машинного оборудования и особенно двигателей и, следовательно, снижать выбросы диоксида углерода.

Смазочные композиции по настоящему изобретению могут содержать, помимо смеси органических соединений формулы III, IV и V по изобретению, одну или несколько дополнительных добавок различных видов.

Такие добавки могут представлять собой:

- добавки-детергенты, такие как, например, нейтральные и многоосновные алкилбензолсульфонаты кальция и магния, детергенты на основе кальциевых или магниевых солей каликсаренов,
- добавки, улучшающие индекс вязкости,
- диспергирующие добавки,
- антиоксидантные добавки,
- металлорганические добавки-модификаторы трения,
- противоизносные и противозадирные добавки (EP добавки),
- ингибиторы коррозии,
- добавки для снижения температуры застывания,
- ингибиторы пенообразования,
- эмульгаторы и другие.

Смазочные композиции по настоящему изобретению содержат в качестве снижающей трение добавки смесь соединений, описанных выше, формулы (III), (IV), (V), при общей концентрации, выраженной в массовых процентах указанной смеси органических соединений на общую массу конечной смазочной композиции, в интервале между 0,1 и 50%, предпочтительно между 0,3 и 20%, даже более предпочтительно между 0,5 и 5%, предпочтительно около 1%.

Другим объектом настоящего изобретения являются смазочные композиции, содержащие смесь органических соединений (III), (IV) и (V), описанную выше, для применения в качестве автомобильных смазочных материалов с высокой экономией топлива и хорошо совместимых с устройствами доочистки выхлопных газов автотранспортных средств для снижения выбросов загрязняющих веществ.

Известно, что для снижения загрязняющих выбросов автотранспортные средства должны быть оборудованы системой обработки отработанных газов, состоящей из

сажевых фильтров и/или устройств, содержащих катализаторы.

Смазочное масло, втягиваемое в небольшом количестве в камеру сгорания, содержит такие элементы, как сера и фосфор, и металлы, такие как кальций, магний и цинк, что приводит к снижению эффективности таких устройств.

Транспортные средства с бензиновыми двигателями оснащают трехкомпонентным нейтрализатором на основе благородных металлов для уменьшения содержания CO, несгоревших углеводородов (HC) и оксидов азота (NO_x). Такие устройства могут терять эффективность из-за отравления нейтрализаторов такими элементами, как сера и фосфор.

Транспортные средства с дизельными двигателями оснащают каталитическими системами для контроля выбросов NO_x (устройства LNT или SCR) и CO/HC (устройства DOC), которые чувствительны к сере и фосфору.

Дизельные двигатели и более современные бензиновые двигатели с прямым впрыском также нуждаются в сажевых фильтрах, которые засоряются из-за воздействия неорганических металлических компонентов (зола), появляющихся при сгорании смазочного материала, в небольших количествах попадающего в камеру сгорания. Склонность смазочного материала к образованию неорганической золы выражается параметром «сульфатная зола».

Чтобы гарантировать эффективность таких систем очистки выбросов в течение времени, смазочные материалы, следовательно, должны содержать низкие уровни сульфатной золы, серы и фосфора (Low/Mid SAPS масла, где SAPS означает сульфатную золу, фосфор, серу).

В моторном масле фосфор появляется в основном от противоизносных добавок (ZDDP или диалкилдитиофосфонаты Zn), сера может поступать не только от противоизносных добавок, но также из смазочных базовых масел и композиций детергентов, таких как композиции на основе сульфонатов кальция.

Металлы, образующие золу, поступают преимущественно из противоизносных добавок, металлоорганических добавок-понижителей трения и композиций детергентов.

Добавка-понижитель трения по настоящему изобретению не содержит металлы, фосфор и серу и тем самым обеспечивает высокую совместимость с современными устройствами доочистки отработанных газов.

Как упоминалось выше, смесь органических соединений формулы III, IV и V, также может быть добавлена к топливу.

Еще одним объектом настоящего изобретения являются топливные рецептуры, содержащие смесь органических соединений формулы III, IV и V, как описано выше, для применения в качестве понижителей трения для двигателей внутреннего сгорания с циклом Отто.

Смесь по изобретению, которую используют в качестве добавки для топлива, может представлять собой двухкомпонентную смесь (оксазолин и амид или оксазолин и сложный эфир) или многокомпонентную смесь, описанную выше, не выходя тем самым за рамки настоящего изобретения.

В предпочтительной форме настоящего изобретения смесь органических соединений, являющуюся объектом изобретения, используют в топливных рецептурах и особенно в бензине, после разбавления в растворителях или смесях растворителей до общей концентрации, выраженной в виде массового процента указанной смеси органических соединений (III), (IV), (V) от 1 до 75% относительно общей концентрации раствора, состоящего из смеси органических соединений+растворитель или смесь растворителей, предпочтительно от 5 до 60%, даже более предпочтительно от 10 до 30%.

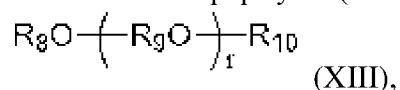
Указанные растворители, способные солюбилизировать и разбавлять смесь соединений (III), (IV), (V) по настоящему изобретению, предпочтительно могут быть выбраны из:

- спирта с ациклической или циклической алкильной цепочкой или алкиларильной цепочкой, содержащего число атомов углерода от 1 до 16; более предпочтительно выбираемого из метанола, этанола, пропанола, изопропанола, бутанола, циклогексанола, 2-этил-гексанола, додеканола, бензилового спирта;

- полигидрокси-алифатического углеводорода, имеющего число атомов углерода от 2 до 4; более предпочтительно выбираемого из этиленгликоля, пропиленгликоля или глицерина;

- диалкиленгликоля или триалкиленгликоля, где алкиленовая группа содержит от 2 до 4 атомов углерода; более предпочтительно выбираемых из диэтиленгликоля, дипропиленгликоля или триэтиленгликоля;

- алкилового эфира моноалкиленгликоля или алкилового эфира полиалкиленгликоля формулы (XIII):



где R_8 представляет собой алкильную группу, содержащую число атомов углерода от 1 до 6; R_9 представляет собой двухвалентную группу, содержащую углерод и водород с числом атомов углерода от 2 до 4; R_{10} представляет собой атом водорода или алкильную группу с числом атомов углерода от 1 до 6; r означает целое число между 1 и 6; более предпочтительны монометиловые эфиры, диметиловые эфиры этиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля или тетраэтиленгликоля и их смеси;

- кетона с алкильными или алкиларильными или ароматическими группами, каждая из которых содержит число атомов углерода от 1 до 10; более предпочтительно выбираемого из ацетона, метил-этилкетона, метилизобутилкетона, циклогексанона или ацетофенона;

- сложного эфира алифатической или ароматической карбоновой кислоты с числом атомов углерода от 1 до 10; более предпочтительно выбираемого из этилацетата и бутилацетата;

- алифатического, линейного или разветвленного, или ароматического углеводорода с числом атомов углерода от 4 до 40;

- смазочного базового масла и

- их смесей.

Ароматический углеводородный растворитель предпочтительно выбирают из бензола, замещенных бензолов и их смесей; более предпочтительно его выбирают из толуола, ксилола и их смесей.

Алифатический углеводородный растворитель предпочтительно выбирают из алифатических углеводородов с числом атомов углерода от 4 до 30 и их смесей.

Смазочные базовые масла, которые могут быть использованы для солюбилизации смеси органических соединений по настоящему изобретению, представляют собой масла, уже описанные выше, и могут принадлежать ко всем вышеупомянутым группам API, предпочтительно к группам API, выбираемым из групп I, II, III, IV, V (например, сложный эфир полиола), и даже более предпочтительно к группе API V, и, например, масла, принадлежащие к классу сложнэфирных базовых масел.

Может быть использован один солюбилизирующий растворитель в процессе солюбилизации смеси органических соединений (III), (IV), (V) по настоящему изобретению.

В предпочтительной форме используют смесь солюбилизирующих растворителей, состоящую из одного или нескольких типов вышеупомянутых солюбилизирующих растворителей.

В предпочтительной форме смесь солюбилизирующих растворителей для смеси органических соединений (III), (IV), (V) по настоящему изобретению состоит из смеси, выбираемой из числа:

- смеси сложного эфира полиола с 2-этилгексанолам;
- смеси сложных эфиров жирных кислот с 2-этилгексанолам;
- смеси сложного эфира полиола с октанолам;
- смеси сложных эфиров жирных кислот с октанолам;
- смеси линейных или разветвленных углеводородных соединений из 4-30 атомов углерода с 2-этилгексанолам;
- смеси линейных или разветвленных углеводородных соединений из 4-30 атомов углерода с октанолам.

В еще одной предпочтительной форме солюбилизирующим растворителем для смеси органических соединений (III), (IV), (V) является смесь, состоящая из линейных или разветвленных углеводородных соединений из 4-30 атомов углерода и 2-этил-гексанола, содержащая количество спирта, выраженное в виде массового процента смеси растворителей, в интервале между 10 и 80%, предпочтительно между 20 и 50%, более предпочтительно между 10% и 20%.

В другом варианте солюбилизирующий растворитель для добавки по настоящему изобретению состоит из смеси, содержащей:

- от 10 до 50% масс. C₈-спиртов (например, 2-этил-1-гексанола) и от 90 до 50% масс. сложнэфирного базового масла (например, сложного эфира полиола) или смесь C₅-C₃₀-углеводородов, предпочтительно C₅-C₂₀, даже более предпочтительно C₅-C₁₅-

углеводородов.

Полученные в результате растворы, содержащие рассматриваемую добавку-понижитель трения, стабильны во времени и могут быть добавлены к топливам, например, к бензину или дизельному топливу, в концентрации, выраженной в масс.ч/млн относительно общей массы конечной топливной композиции, между 1 и 10000 ч/млн, предпочтительно между 10 и 1000 ч/млн, даже более предпочтительно между 50 и 800 ч/млн.

В одном варианте осуществления концентрация таких растворов в топливе составляет от 400 до 800 ч/млн.

Топлива с такими добавками позволяют уменьшить трение в механических частях двигателя, снижая расход топлива, и, следовательно, имеют преимущества по сравнению с топливом традиционной технологии.

Таким образом, дополнительной целью настоящего изобретения являются топливные рецептуры, содержащие смеси органических соединений III, IV и V и способные повышать энергоэффективность двигателя.

ПРИМЕРЫ

Композицию реакционной смеси приведенных ниже примеров получения оценивают с помощью следующих аналитических методов: Фурье-ИК анализ (FT-IR), анализ ВЭЖХ (HPLC) и анализ ЯМР (NMR).

Фурье-ИК анализ

Один из аналитических методов оценки развития реакции состоит в использовании инфракрасных лучей (ИК) в комбинации с преобразованием Фурье (FT).

Таким образом, используемый прибор (модель Perkin Elmer Frontier) имеет типичную конфигурацию, где источник ИК лучей облучает образец, который передает излучение на детектор для одновременной регистрации соответствующих интерферограмм.

Таблица 1

Типичные спектры ИК поглощения соединений, имеющих формулу VI (AM-APD), VII (E1-APD), VIII (E2-APD), IX (OX-APD)

	Симметричные валентные колебания NH	Асимметричные валентные колебания NH	Валентные колебания C=O	Валентные колебания C=N
APD	3351	3292		
CA (I)			1708	
AM-APD	3314		1639	
E1-APD+E2-APD			1740	
OX-APD				1663

где R в формулах VI (AM-APD), VII (E1-APD), VIII (E2-APD) и IX (OX-APD) означает углеводородную цепочку, образованную из олеиновой кислоты

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHCH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (см. примеры получения).

Анализ с помощью ВЭЖХ

Образец для анализа с помощью ВЭЖХ (смесь реагентов и смесь продуктов) готовят путем полного исключения реакционного растворителя и разбавления того же образца (1% масс.) в ТГФ (THF). Используемая система ВЭЖХ состоит из насоса ВЭЖХ, небольшой печи для термостатирования колонки, детектора в УФ и видимой областях спектра для ВЭЖХ, автодозатора и ПК, снабженного программным обеспечением для сбора и обработки хроматографических данных.

Например, используемая система представляет собой систему Agilent 1260 HPLC Infinity II с программным обеспечением Chemstation. Используют колонку Agilent PLRP-S 100TO, 4,6×250 мм, 5 мкм. В используемом методе ВЭЖХ обеспечивают следующие рабочие условия:

- производительность насоса 0,6 мл/мин;
- длина волны детектора в УФ и видимой областях 210 нм;
- температура термостатирования колонки 40°C;
- объем впрыска 5 мкл;
- подвижная фаза: уксусная кислота 60 мМ (А), ацетонитрил (В), ТГФ (С);
- композиция подвижной фазы (градиент): 0-20 минут (А от 35 до 0%; В от 60 до 90%; С от 5 до 10%), 20-40 минут (А от 0 до 35%; В от 90 до 60%; С от 10 до 5%).

Как правило, хроматограмма содержит несколько пиков, площадь которых сравнивают с площадью стандартных растворов известной концентрации, использованных для построения калибровочной кривой аналитов, являющихся объектом изобретения.

Ниже в таблице 2 представлены типичные сигналы, используемые для мониторинга реакции с помощью метода ВЭЖХ.

Таблица 2

Типичное время элюирования в ВЭЖХ соединений, имеющих формулы VI (AM-APD), VII (E1-APD), VIII (E2-APD), IX (OX-APD)

	ABS (200 нм)	ABS (220 нм)	ABS (230 нм)
APD	1,5 мин	1,5 мин	1,5 мин
CA	15,1-15,36-17,0 мин	15,1-15,36-17,0 мин	15,1-15,36- 17,0 мин
AM-APD	14,1 мин	14,1 мин	14,1 мин
E1-APD+E2-APD	НД	НД	НД
OX-APD	10,4 мин	10,4 мин	10,4 мин

НД (N.D.) - нет данных

Анализ с помощью ЯМР

С другой стороны, с помощью анализа ^{13}C -ЯМР (ядерный магнитный резонанс) определяют и подтверждают химические сдвиги функциональных групп, характеризующих реагенты и продукты, охватываемые этим определением.

Спектры ^{13}C -ЯМР определяют на образцах, растворенных в CDCl_3 , с использованием прибора Varian-500.

В таблице 3 указан химический сдвиг сигналов ^{13}C , используемых для подтверждения образования соединений после завершения процесса синтеза представленных ниже примеров в соответствии с настоящим изобретением.

Таблица 3

Типичные химические сдвиги ^{13}C соединений, имеющих формулы VI (AM-APD), VII (E1-APD), VIII (E2-APD), IX (OX-APD)

	Сдвиг ^{13}C (м.д.)
APD	44
CA (формула I)	180
AM-APD	175
E1-APD+E2-APD	174+173
OX-APD	168

Как показано в таблицах 1, 2 и 3, каждый из аналитических методов, таких как ИК, ВЭЖХ и ЯМР, является селективным для обнаружения некоторых сигналов, типичных для продуктов, имеющих структуру VI, VII, VIII и IX, находящихся в смеси, полученный в примерах получения способом по настоящему изобретению.

Также проводят оценку ряда свойств, подвергая смазочные материалы и/или топлива, содержащие смеси по настоящему изобретению, серии трибологических лабораторных испытаний и испытаний на стабильность, описанных ниже.

Трибологическое испытание HFRR (применительно к бензину)

(Испытание смазывающих свойств дизельного топлива с помощью высокочастотной возвратно-поступательной установки)

В таком испытании HFRR, обычно используемом для определения «смазочной способности» дизельных масел, измеряют амплитуду износа и рассчитывают соответствующий показатель износа (мкм): чем ниже это значение, тем более оптимальным считается поведение топлива.

Испытание проводят в соответствии со стандартом ISO 12156-1, адаптированным для бензина, с использованием комплекта инструментов, называемого «комплект для переоборудования HFRR под бензин» («HFRR Gasoline Conversion Kit», который при проведении испытания участвует в ограничении потерь бензина из-за чрезвычайной летучести самого бензина).

Испытание HFRR характеризуется следующими стадиями:

- размещение испытуемой жидкости на испытательной пластине;
- установление стального шарика на испытательной пластине и приложение горизонтального движения и
- приложение нагрузки на стальной шарик (см. ФИГ. 6, которая иллюстрирует типичные соединения для испытания HFRR; где на вышеупомянутой ФИГ. 6: «load»=нагрузка; «stroke»=длина хода; «plate»=пластина; «fuel»=топливо; «mounting»=держатель; «dimension of wear scar (размер следа износа)»=амплитуда износа).

Низкие значения износа указывают на оптимальное поведение топлива с точки зрения «смазочной способности» (маслянистость смазочного материала, проявляемая

топливом).

Трибологическое испытание SRV (применительно только к смазочным материалам)

(Испытание на колебание, трение, износ)

Используют соединения, аналогичные испытанию HFRR, но более жесткие условия испытаний (рабочие условия, предусмотренные разработанным внутри компании методом):

- нагрузка 75-200 Н;
- частота: 25-50 Гц;
- длина хода: 3 мм;
- время: 2 час.

В конце испытания в качестве инструментального отклика определяют коэффициент трения (COF, безразмерная величина; COF определяется отношением F_N/F_T , где F_N =нагрузка (Н), приложенная к сфере; F_T =боковое трение, возникающее в результате истирания между поверхностями после горизонтального колебательного движения) и износ сферы (мм).

В этом случае также низкие значения COF и износа указывают на оптимальное поведение смазочного материала.

Трибологическое испытание MTM (применительно только к смазочным материалам)

(Испытание с использованием Мини-Тяговой Машины)

Установка MTM позволяет измерять COF при любом соотношении скольжение/качение вплоть до 100%-ного чистого качения.

Эти характеристики получают из соединения, образованного между стальным шариком, нагруженным относительно стального диска, как показано на ФИГ. 7.

При таком соединении контактное давление и скорости резания могут достигать высоких значений, аналогичных значениям, найденным, например, в шестернях, подшипниках качения и кулачках, типичных для двигателя внутреннего сгорания (ICE).

Все испытания MTM, представленные в примерах, проводят при трех разных температурах (45°C, 120°C, 150°C), сохраняя нагрузку 30 Н и соотношение скольжение/качение 50%.

Это испытание может предоставить возможность качественно предсказывать экономию топлива для автомобильных смазочных материалов путем построения кривой Штрибека (которая позволяет получать COF в виде функции скорости скольжения, возникающей между поверхностями контакта) и расчета коэффициента трения Штрибека (SFC) (который дает представление о количестве поглощенной энергии).

В таком варианте применения кривую Штрибека (схематично представленную на ФИГ. 8) строят для каждой испытанной композиции, начиная с относительно высоких значений скорости (2 м/сек, начальная точка кривых на графиках на ФИГ. 2-4), и затем шаг за шагом до очень низких значений, при которых скорость стремится практически к

нулю (0,004 м/сек), при трех различных режимах смазки, описанных ниже.

В более общем плане тенденция для COF может быть исследована при трех разных режимах смазки (гидродинамический, смешанный и пограничный), определяемых толщиной относительной «трибо-пленки», понимаемой как пленка смазочного материала, содержащего снижающие трение добавки, которая образуется между поверхностями контакта, и при относительном движении.

Фактически указанные добавки способны химически взаимодействовать с поверхностью контакта, обеспечивая уменьшение коэффициента трения.

Вышеуказанные три режима смазки определяют с помощью параметра Λ , получаемого из соотношения между толщиной масляной пленки, расположенной между поверхностями контакта, и их среднеквадратичной шероховатости (квадратный корень из суммы квадратов шероховатости двух поверхностей):

$\Lambda = \text{толщина пленки} / \text{среднеквадратичная шероховатость}$.

«Гидродинамический» режим, схематично показанный ниже на рисунке, имеет место, когда пленка смазочного материала (промежуточный слой на рисунке) достаточно толстая, чтобы полностью разделять две поверхности (противоположные внешние слои на рисунке), исключая контакт между двумя телами; то есть, в этой ситуации толщина пленки больше, чем шероховатость поверхностей, со значениями параметра Λ от 5 до 100.



При гидродинамическом режиме низкие значения коэффициента трения (COF) определяются реологическими свойствами смазочного материала, такими как, например, высокие индексы вязкости и низкие значения HTHS вязкости (*вязкость при высокой температуре и высокой скорости сдвига*), мера кажущейся вязкости универсального смазочного масла.

Такие измерения проводят при высоких температурах (150°C) и при высоких скоростях сдвига (10^6 сек^{-1}).

«Смешанный» режим возникает, когда шероховатость поверхности между двумя телами при относительном движении (обозначенном на рисунке стрелками с противоположным направлением) находятся довольно близко друг к другу, как показано на ниже на рисунке. Эта ситуация, типичная для соединений, созданных с применением шестерней и роликовых/шариковых подшипников, характеризуется значением параметра Λ между 2 и 5.



Пограничный режим, определяемый по относительно низким скоростям, представляет собой ситуацию, где между металлическими поверхностями (обозначены на

рисунке стрелками с противоположным направлением) существует трибо-пленка меньшей толщины, с последующим повышением COF.



При пограничном режиме шероховатость и состав поверхностей являются основными причинами трения, тогда как вязкость смазочного материала оказывает незначительное влияние на характер трения.

Пограничный режим (значения Λ меньше чем 1) характеризуется очень высокой нагрузкой (давлением) относительно скоростей скольжения между двумя поверхностями.

Оценку кривой Штрибека проводят с учетом не только полученной тенденции (ФИГ. 2, 3, 4), но также с вычислением площади под той же кривой с использованием метода трапеций в соответствии с методологией, описанной в публикации M. Lattuada, M. Manni «A new methodology for the experimental evaluation of organic antifriction additives», 10th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FUELS AND LUBRICANTS, полностью включенной в данный документ посредством ссылки.

В результате этого комплексного подхода получают коэффициент трения Штрибека (SFC), причем низкие значения SFC соответствуют прекрасным значениям экономии топлива благодаря способности смазочного материала уменьшать трение между разными соединениям, присутствующими в двигателе и в трансмиссии.

Испытания на стабильность

Испытания на стабильность с точки зрения качества при визуальной оценке наличия (мутность) или отсутствия (прозрачность) отложений в образцах рецептур смазочного материала проводят в течение двухнедельного периода (ФИГ. 1).

Отсутствие отложений указывает на полную растворимость добавки в смазочном масле.

Примеры 1-10

Приготовление добавок

Все примеры приготовления 1-10 смесей, содержащих органические соединения общей формулы (VI), (VII), (VIII) и (IX) проводят с использованием реактора, оборудованного паровой линией для удаления стехиометрической H_2O реакции.

Паровая линия спускается во второй сборный контейнер, снабженный конденсатором, для сбора гетерогенной смеси H_2O -растворитель; последний благодаря более низкой плотности, чем плотность H_2O , опускается обратно в реакторную емкость (бойлер), обеспечивая непрерывное развитие реакции.

По окончании реакции растворитель удаляют и выделяют для следующего синтеза.

Конечная фаза является завершающей и направлена на простое удаление из продукта реакции молярного избытка аминспирта, например, аминпропандиола.

Все опыты, представленные ниже, проводят в следующем интервале рабочих условий:

- 1) температура между 110 и 220°C, предпочтительно 150-200°C;
- 2) время реакции составляет от 5 до 24 час, предпочтительно от 7 до 10 час;
- 3) рабочее давление 1-2 бар(абс.), предпочтительно 1-1,2 бар(абс.).

Пример 1

Синтез смеси PC01

В реактор (объем 500 мл), снабженный паровой линией и конденсатором, добавляют соответственно:

- олеиновую кислоту технического сорта (90 г, 0,33 моль),
- аминопропандиол (40 г, 0,43 моль) и
- ксилол (160 г) в качестве растворителя.

Рабочее давление - атмосферное.

Реакционную смесь нагревают до температуры кипения растворителя (около 160°C) в течение приблизительно 40 час, контролируя количество образовавшейся H₂O (6,5 г) и непрерывно удаляя ее из реакционной среды.

По окончании реакции растворитель удаляют под вакуумом, получают приблизительно 122 г твердого продукта при комнатной температуре.

Полученную таким образом смесь PC01 и смесь, полученную после водной промывки (удаление APD), затем характеризуют с помощью обычных аналитических методов, таких как ИК, ВЭЖХ и ЯМР, как представлено в таблицах 1, 2 и 3.

Селективность по продуктам (AM-APD, E1-APD, E2-APD, Oх-APD) представлена в таблице 4.

Пример 2

Синтез смеси PC02

В реактор (объем 250 мл), снабженный паровой линией и конденсатором, добавляют соответственно:

- олеиновую кислоту технического сорта (45 г, 0,17 моль),
- аминопропандиол (20 г, 0,21 моль) и
- этоксибензол (75 г) в качестве растворителя.

Рабочее давление - атмосферное.

Реакционную смесь нагревают до температуры кипения растворителя (около 175°C) в течение приблизительно 30 час, контролируя количество образовавшейся H₂O (4 г) и непрерывно удаляя ее из реакционной среды.

Как только реакция конденсации завершается с удалением реакционной воды, растворитель удаляют в вакууме, получают приблизительно 60 г твердого продукта при комнатной температуре.

Полученную таким образом смесь PC02 и смесь, полученную после водной промывки (удаление APD), затем характеризуют с помощью обычных аналитических методов, таких как ИК, ВЭЖХ и ЯМР, как представлено в таблицах 1, 2 и 3.

Селективность по продуктам (AM-APD, E1-APD, E2-APD, Oх-APD) представлена в таблице 4.

Пример 3Синтез смеси PC03

В реактор (объем 250 мл), снабженный паровой линией и конденсатором, добавляют соответственно следующие компоненты:

- олеиновую кислоту технического сорта (45 г, 0,17 моль),
- аминопропандиол (20 г, 0,21 моль) и
- н-декан (75 г) в качестве растворителя.

Рабочее давление - атмосферное.

Реакционную смесь нагревают до температуры кипения растворителя (около 185°C) в течение приблизительно 30 час, контролируя количество образовавшейся H₂O (4,1 г) и непрерывно удаляя ее из реакционной среды.

По окончании реакции растворитель удаляют под вакуумом, получают приблизительно 60 г твердого продукта при комнатной температуре.

Полученную таким образом смесь PC03 и смесь, полученную после водной промывки (удаление APD), затем характеризуют с помощью обычных аналитических методов, таких как ИК, ВЭЖХ и ЯМР, как представлено в таблицах 1, 2 и 3.

Селективность по продуктам (AM-APD, E1-APD, E2-APD, Oх-APD) представлена в таблице 4.

Пример 4Синтез смеси PC04

В реактор (объем 250 мл), снабженный паровой линией и конденсатором, добавляют соответственно:

- олеиновую кислоту технического сорта (52 г, 0,19 моль),
- аминопропандиол (20 г, 0,21 моль) и
- Solvesso™ 150 (90 г) в качестве растворителя (типичный промышленный растворитель компании Exxon Mobil).

Рабочее давление - атмосферное.

Реакционную смесь нагревают до температуры кипения растворителя (около 195°C) в течение приблизительно 10 час, контролируя количество образовавшейся H₂O (5,4 г) и непрерывно удаляя ее из реакционной среды.

По окончании реакции растворитель удаляют под вакуумом, получают приблизительно 66 г текучего продукта при комнатной температуре вероятно из-за возможного присутствия оставшегося растворителя.

Полученную таким образом смесь PC04 и также смесь после отпарки остаточного APD затем характеризуют с помощью обычных аналитических методов, таких как ИК, ВЭЖХ и ЯМР, как представлено в таблицах 1, 2 и 3.

Селективность по продуктам (AM-APD, E1-APD, E2-APD, Oх-APD) представлена в таблице 4.

Пример 5Синтез смеси PC05

В реактор (объем 500 мл), снабженный паровой линией и конденсатором, добавляют соответственно:

- олеиновую кислоту технического сорта (110 г, 0,41 моль),
- аминопропандиол (40 г, 0,43 моль) и
- н-декан (75 г) в качестве растворителя.

Рабочее давление - атмосферное.

Реакционную смесь нагревают до температуры кипения растворителя (около 185°C) в течение приблизительно 16 час, контролируя количество образовавшейся H₂O (7,8 г) и непрерывно удаляя ее из реакционной среды.

По окончании реакции растворитель удаляют под вакуумом, получают приблизительно 140 г твердого продукта при комнатной температуре.

Полученную таким образом смесь PC05 и смесь, полученную в результате отпарки остаточного APD, затем характеризуют с помощью обычных аналитических методов, таких как ИК, ВЭЖХ и ЯМР, как представлено в таблицах 1, 2 и 3.

Селективность по продуктам (AM-APD, E1-APD, E2-APD, Oх-APD) представлена в таблице 4.

Пример 6

Синтез смеси PC06

В реактор (объем 500 мл), снабженный паровой линией и конденсатором, добавляют соответственно:

- олеиновую кислоту технического сорта (110 г, 0,41 моль),
- аминопропандиол (40 г, 0,43 моль),
- н-декан (75 г) в качестве растворителя.

Рабочее давление - атмосферное.

Реакционную смесь нагревают до температуры 150°C в течение 8 час и затем при 180°C в течение еще 10 час, контролируя количество образовавшейся H₂O (7,5 г) и непрерывно удаляя ее из реакционной среды.

По окончании реакции и после отпарки растворителя получают приблизительно 140 г продукта, а затем остаточный APD удаляют под вакуумом.

Смесь, полученную после удаления растворителя, и конечную смесь после отпарки остаточного APD, затем характеризуют с помощью обычных аналитических методов, таких как ИК, ВЭЖХ и ЯМР, как представлено в таблицах 1, 2 и 3.

Селективность по продуктам (AM-APD, E1-APD, E2-APD, Oх-APD) представлена в таблице 4.

Пример 7 (сравнительный)

Синтез смеси PC07 (без растворителя и без оксазолина)

В реактор (объем 250 мл), снабженный паровой линией и конденсатором, добавляют соответственно:

- олеиновую кислоту технического сорта (52 г, 0,19 моль),
- аминопропандиол (20 г, 0,21 моль).

Реакционную смесь нагревают до температуры 110°C при пониженном давлении (100 мбар) в течение 3 час, затем при 160°C и 1 мбар в течение еще 18 час, а затем при 180°C в течение еще 16 час.

По окончании реакции полученный продукт оценивают количественно как имеющий массу приблизительно 61 г.

Полученную таким образом смесь PC07 и смесь, полученную в результате отпарки остаточного APD, затем характеризуют с помощью обычных аналитических методов, таких как ИК, ВЭЖХ и ЯМР, как представлено в таблицах 1, 2 и 3.

Селективность по продуктам (AM-APD, E1-APD, E2-APD, Oх-APD) представлена в таблице 4.

Пример 8

Синтез смеси PC08

В реактор (объем 500 мл), снабженный паровой линией и конденсатором, добавляют соответственно:

- олеиновую кислоту технического сорта (90 г, 0,33 моль),
- аминпропандиол (40 г, 0,43 моль) и
- н-декан (85 г) в качестве растворителя.

Рабочее давление - атмосферное.

Реакционную смесь нагревают до температуры 185°C в течение 55 час, контролируя количество образовавшейся H₂O (10 г) и непрерывно удаляя ее из реакционной среды.

По окончании реакции растворитель удаляют под вакуумом, получают приблизительно 119 г жидкого продукта при комнатной температуре.

Полученную таким образом смесь PC08 и смесь, полученную в результате отпарки остаточного APD, затем характеризуют с помощью обычных аналитических методов, таких как ИК, ВЭЖХ и ЯМР, как представлено в таблицах 1, 2 и 3.

Селективность по продуктам (AM-APD, E1-APD, E2-APD, Oх-APD) представлена в таблице 4.

Пример 9

Синтез смеси PC12

В реактор (объем 500 мл), снабженный паровой линией и конденсатором, добавляют соответственно:

- олеиновую кислоту растительного происхождения, состав которой представлен в таблице в описании (90 г, 0,34 моль),
- аминпропандиол (40 г, 0,43 моль) и
- н-декан (85 г) в качестве растворителя.

Рабочее давление - атмосферное.

Реакционную смесь нагревают до температуры 185°C в течение 25 час, контролируя количество образовавшейся H₂O (8 г) и непрерывно удаляя ее из реакционной среды.

По окончании реакции растворитель удаляют под вакуумом, получают приблизительно 120 г твердого продукта при комнатной температуре.

Полученную таким образом смесь PC12 и смесь, полученную в результате отпарки остаточного APD затем характеризуют с помощью обычных аналитических методов, таких как ИК, ВЭЖХ и ЯМР, как представлено в таблицах 1, 2 и 3.

Селективность по продуктам (AM-APD, E1-APD, E2-APD, OX-APD) представлена в таблице 4.

Пример 10

Синтез смеси PC13

В реактор (объем 500 мл), снабженный паровой линией и конденсатором, добавляют соответственно:

- олеиновую кислоту животного происхождения, состав которой представлен в таблице в описании (145 г, 0,54 моль),
- аминпропандиол (56 г, 0,60 моль) и
- анизол (88 г, 0,81 моль) в качестве растворителя.

Рабочее давление - атмосферное.

Реакционную смесь нагревают до температуры 170°C в течение 10 час, контролируя количество образовавшейся H₂O (13 г) и непрерывно удаляя ее из реакционной среды.

По окончании реакции растворитель удаляют под вакуумом, получают приблизительно 187 г продукта.

Полученную таким образом смесь PC13 и смесь, полученную в результате отпарки остаточного APD, затем характеризуют с помощью обычных аналитических методов, таких как ИК, ВЭЖХ и ЯМР, как представлено в таблицах 1, 2 и 3.

Селективность по продуктам (AM-APD, E1-APD, E2-APD, OX-APD) представлена в таблице 4.

По данным, полученным описанными ранее аналитическими методами, можно количественно оценить селективность реакции и остаточную концентрацию молярного избытка APD (таблица 4).

Во всех примерах конверсия кислоты полная, как определено с помощью ИК анализа, и, следовательно, выход продуктов смеси, рассчитанный по олеиновой кислоте, совпадает с селективностью.

Таблица 4

Селективность реакции и остаточный APD в примерах 1-10

Пример	Смесь, №	Селективность, AM-APD+E1-APD+E2-APD % масс.	Селективность, OX-APD % масс.	Остаточный APD, % масс.
1	PC01	93	7	7,5
2	PC02	74	26	6,1
3	PC03	69	31	6,0
4	PC04	41	59	2,8

5	PC05	93	7	1,3
6	PC06	97	3	1,3
7 (Сравнительный)	PC07	НД	-	3,3
8	PC08	35	65	7,5
9	PC12	76	24	6,8
10	PC13	72	28	3,0

Данные, представленные в таблице 4, относятся к анализу смеси после удаления растворителя (и перед удалением остаточного APD), из которых определяют следующие параметры:

1) Селективность (% масс.) по продуктам реакции (AM-APD, E1-APD, E2-APD, Oх-APD) по данным анализа ЯМР;

2) Концентрация остаточного APD (% масс.) по данным ВЭЖХ.

Последующая очистка смеси водной промывкой (примеры 1, 2 и 3) или с помощью отпарки при низком давлении (примеры 4-10) во всех случаях приводит к концентрации остаточного APD ниже 1% масс. (по данным ВЭЖХ).

Результаты, представленные в таблице 4, показывают, что способ позволяет направлять селективность в сторону различных продуктов, составляющих смесь органических соединений, за счет изменения рабочих условий (время, температура), типа растворителя и молярных соотношений реагентов.

Более того, данные примера 7 показывают, что при работе вне технологических условий по изобретению образование оксазолина по реакции конденсации не происходит.

Примеры 11-13 (сравнительные) и примеры 14-23

Приготовление рецептур, испытания на стабильность и трибологические испытания

Все смеси продуктов, полученные в примерах 1-10, затем используют в качестве добавки FR в типичных рецептурах «PCMO» (моторное масло для легковых автомобилей) класса SAE 0W-20.

Для сравнения всех добавок, полученных в примерах 1-10, рецептуру смазочного материала получают описанным ниже способом.

Смесь «Master mix» (ММ), состоящую из смазочного материала, модификатора вязкости и PPD (добавка, понижающая температуру застывания масла), добавляют с понизителем трения FR в качестве конечной добавки в концентрации, равной 1% относительно всей смеси.

Смазочный материал смеси ММ представляет собой базовое масло группы III и пакет добавок Part Package (PP), который содержит все добавки, обычно встречающиеся в смазочных материалах (дисперсант, детергент, антиоксидант, противоизносное средство) за исключением понизителя трения FR.

Таким образом, ММ в целом содержит (% масс.):

- от 83 до 85% базового масла группы III (API классификация) (кинематическая вязкость 4 сСт при 100°C);

- от 3 до 4% модификатора вязкости VM (сополимер стирол/бутадиен в базовом масле группы III);

- от 0,1 до 0,5% PPD (добавка, понижающая температуру застывания масла, состоящая из алкилполиметакрилата) в базовом масле группы I;

- от 10,5 до 11,5% пакета добавок.

В результате получают конечные рецептуры смазочных композиций, представленные в таблице 5 (примеры 11-23), которые используют в качественных испытаниях на стабильность (Да/Нет) и трибологических испытаниях, представленных ниже.

Таблица 5

Смазочные материалы, используемые для испытаний на стабильность и трибологических испытаний

Пример, №	Смазочный материал, № (базовое масло+PP)	Используемый FR	Конечная рецептура	ОХ-АРД в добавке (%)	Стабильность смазочного материала (Да/Нет)
11 (сравн.)	Mix 35/19	----	ММ		ДА
12 (сравн.)	Mix 36/19	OFR-C	ММ - OFR-C		ДА
13 (сравн.)	Mix 10/19	MLA-3202	ММ - MLA-3202		ДА
14	Mix 38/19	PC01	ММ - PC01	7	НЕТ
15	Mix 39/19	PC02	ММ - PC02	26	ДА
16	Mix 40/19	PC03	ММ - PC03	31	ДА
17	Mix 41/19	PC04	ММ - PC04	59	ДА
18	Mix 42/19	PC05	ММ - PC05	7	НЕТ
19	Mix 43/19	PC06	ММ - PC06	3	НЕТ
20 (сравн.)	Mix 44/19	PC07	ММ - PC07	---	НЕТ
21	Mix 45/19	PC08	ММ - PC08	65	ДА
22	Mix 53/19	PC12	ММ - PC12	24	ДА
23	Mix 55/19	PC13	ММ - PC13	28	ДА

Все смазочные материалы, перечисленные в таблице, имеют одинаковый интервал вязкости, поэтому их готовят в соответствии с классом «SAE 0W-20» (интервал значений свойств которых перечислен в таблице SAE J300).

Первые три смазочных материала (показанных в таблице 5 (Mix 35/19, Mix 36/19, Mix 10/19) используют в качестве ссылочного контроля, то есть, в качестве сравнительных примеров, не являющихся частью изобретения.

Mix 35/19 (сравнительный пример 11) не содержит добавку-понижитель трения, тогда как Mix 36/19 и Mix 10/19 (сравнительные примеры 12 и 13) содержат коммерческие органические понизители трения с названиями, соответственно:

- в (Mix 36/19): OFR-C (Jeffadd FR-785); состоит из данных соединений, полученных по реакции между алкил-полиэфирамином и этиленоксидом (этокселированный C₁₂-C₁₄-алкокси-полиоксипропилен-2-пропиламин);

- в (Mix 10/19): MLA-3202; синтезирован путем конденсации карбоновых кислот и первичных алканолamines (продукт амидирования сложных эфиров C₁₆- и C₁₈-жирных кислот и ненасыщенных C₁₈-жирных кислот с 1,1'-аминодипропан-2-олом; в сертификате безопасности продукта MLA-3202 указан CAS № 1454803-04-3, по которому можно обратиться к добавке-понижителю трения, которая определена), как описано в патенте США № 9562207.

Оба этих последних коммерческих продукта отличаются от смеси по настоящему изобретению тем, что они имеют линейную форму и не содержат циклических соединений оксазолинового типа.

С точки зрения качества результаты испытаний на стабильность (промежуток времени в две недели) могут быть более понятны при изучении изображений, представленных на ФИГ. 1, иллюстрирующих:

- ссыльный контроль: (пример 11; Mix 35/19 - случай а) на ФИГ. 1);
- все стабильные смазочные рецептуры: на ФИГ. 1 показан только образец примера 18; Mix 39/19 - PC02 - «Да» - случай б) в качестве репрезентативного визуального примера также других стабильных рецептур смазочных материалов «Да» из таблицы 5;
- все рецептуры, которые не прошли испытания на стабильность: на ФИГ. 1 показан только образец примера 21; Mix 42/19 - PC05 - «Нет» - случай с), в качестве репрезентативного визуального примера других нестабильных смазочных рецептур «Нет» из таблицы 5.

Испытания на стабильность смазочных материалов из таблицы 5 демонстрируют, что стабильность рецептур по изобретению сильно зависит от присутствия (сравнительный пример 20) и концентрации оксазолинового соединения «OX-APD»; фактически оказывается, что высокие концентрации «OX-APD» в смеси, образующей понизитель трения, дают возможность получать смазочные рецептуры с длительной стабильностью во времени.

ПРИМЕРЫ 23-35

Испытание МТМ и расчет коэффициента Штрибека (SFC) при трех разных температурах

Все смазочные материалы, перечисленные в таблице 5, подвергают трибологическим испытаниям МТМ (ФИГ. 2, 3 и 4) в соответствии с описанными выше методами.

На ФИГ. 2, 3 и 4 видно, что различия между тенденциями для ссыльного смазочного материала (Mix 35/19) и смазочных материалов с добавками минимальны при низких температурах (45°C) и большие при высоких температурах (120°C, 150°C).

Этот аспект типичен для органических понизителей трения, которые, как правило, активируются, уменьшая коэффициент трения (COF), при средне-высоких температурах (приблизительно 80°C).

Чтобы лучше понять, какая добавка дает наилучший вклад, методом трапеций (см. выше) рассчитывают коэффициент Штрибека (SFC) для каждой кривой для всех трех

интервалов температур (45°C, 120°C, 150°C).

Результаты, полученные при такой обработке, для композиций примеров 23-35 представлены в таблице 6.

Таблица 6

Коэффициенты Штрибека при трех разных температурах

Пример, №	Смазочный материал, №	SFC-45°C	SFC-120°C	SFC-150°C	Стабильность
23 (Сравнительный)	Mix 35/19	0,137	0,213	0,284	Да
24 (Сравнительный)	Mix 36/19-OFr-C	0,139	0,129	0,131	Да
25 (Сравнительный)	Mix 10/19- MLA-3202	0,113	0,135	0,136	Да
26	Mix 38/19-PC01	0,144	0,140	0,139	НЕТ
27	Mix 39/19-PC02	<u>0,141</u>	<u>0,127</u>	<u>0,125</u>	<u>ДА</u>
28	Mix 40/19-PC03	<u>0,140</u>	<u>0,125</u>	<u>0,124</u>	<u>ДА</u>
29	Mix 41/19-PC04	0,150	0,141	0,145	ДА
30	Mix 42/19-PC05	0,142	0,130	0,126	НЕТ
31	Mix 43/19-PC06	0,129	0,129	0,128	НЕТ
32 (Сравнительный)	Mix 44/19-PC07	0,139	0,129	0,126	НЕТ
33	Mix 45/19-PC08	0,148	0,139	0,140	ДА
34	Mix 53/19-PC12	<u>0,141</u>	<u>0,127</u>	<u>0,125</u>	<u>ДА</u>
35	Mix 55/19-PC13	<u>0,140</u>	<u>0,125</u>	<u>0,124</u>	<u>ДА</u>

Из таблицы 6 можно увидеть, что Mix 39/19 с PC02 (пример 27) и Mix 40/19 с PC03 (пример 28) отличаются низкими значениями «SFC» по сравнению со ссылочным смазочным материалом Mix 35/19 (сравнительный пример 23).

Следует отметить, что Mix 39/19 с PC02 и Mix 40/19 с PC03 также оказываются смазочными материалами без отложений, так как они являются прозрачными, аналогично Mix 35/19 на ФИГ. 1, и стабильными (см. таблицу 5).

Фактически все смазочные материалы, указанные как стабильные, оказываются визуально идентичными Mix 35/19 и Mix 39/19-PC02 (то есть, прозрачными или по существу прозрачными, как показано на ФИГ. 1), тогда как все смазочные материалы, указанные как нестабильные, визуально идентичны Mix 42/19-PC05 (пример 30), то есть, с отложениями и мутностью, как показано на ФИГ. 1.

Такой же результат как по стабильности, так и по SFC также наблюдают на добавках смазочных материалов с добавкой-понижителем трения по изобретению, полученной из коммерчески доступных карбоновых кислот растительного и животного происхождения (пример 34, Mix 53/19 и пример 35, Mix 55/19)

На практике при рассмотрении стабильных композиций таблицы 6 можно отметить, что значения SFC, полученные в испытаниях 26-35, в целом ниже, чем в образцах сравнения, то есть, среди испытаний 26-35 есть некоторые, значения которых намного ниже по сравнению со значениями смазочных материалов с добавками коммерческих OFR. Это особенно заметно при высоких температурах, также потому, что

температура 45°C представляет собой температуру, считающейся «холодной», при которой добавка менее активна.

Подчеркнутые результаты следует считать более низкими (лучшими), чем сравнительные данные.

Примеры 36-47

Испытание SRV

Дальнейшие углубленные трибологические испытания проводят на смазочных материалах, представленных в таблице 5, с использованием оборудования «SRV» (см. описание выше).

Прибор, используемый в этом испытании, обычно более чувствителен к присутствию металлоорганических «антифрикционных» добавок, но, тем не менее, его также используют для испытаний «без ущерба», где смазочный материал с добавкой сравнивают со ссылочным «холостым контролем» (Mix 35/19).

Результаты испытания SRV представлены в таблице 7.

Таблица 7

Значения COF и износа по результатам испытания SRV

Пример, №	Смазочный материал, №	Износ шара (мм)	COF	Стабильность
36 (Сравнительный)	Mix 35/19	0,590	0,123	ДА
37 (Сравнительный)	Mix 36/19-OFr-C	0,580	0,130	ДА
38	Mix 38/19-PC01	0,527	0,115	НЕТ
39	Mix 39/19-PC02	0,582	<u>0,110</u>	ДА
40	Mix 40/19-PC03	0,562	<u>0,113</u>	ДА
41	Mix 41/19-PC04	0,573	0,113	ДА
42	Mix 42/19-PC05	0,550	0,118	НЕТ
43	Mix 43/19-PC06	0,537	0,118	НЕТ
44 (Сравнительный)	Mix 44/19-PC07	0,537	0,110	НЕТ
45	Mix 45/19-PC08	0,553	0,115	ДА
46	Mix 53/19-PC12	0,511	<u>0,115</u>	ДА
47	Mix 55/19-PC13	0,522	<u>0,118</u>	ДА

Тенденции в испытаниях SRV, показанные на ФИГ. 5, и относительные численные значения, представленные в таблице 7, показывают, как смазочные материалы, добавленные со смесью по настоящему изобретению, дают значения COF немного ниже, чем значения ссылочного «холостого контроля» (Mix 35/19).

Также при испытаниях SRV наилучшие результаты, то есть, самые низкие значения COF (более светлый внутренний столбец) и износа (более темный внешний столбец) получают с теми же сериями смазочных композиций по изобретению (Mix 39/19, Mix 40/19, Mix 53/19, Mix 55/19 со значениями COF, подчеркнутыми в таблице 7), которые характеризуются низкими значениями SFC при испытании MTM (см. таблицу 6).

Примеры 48-54

Испытание HFRR на углеводородах, добавленных с понизителем COF

Дальнейшие исследования проводят в других углеводородных жидкостях (топливо), таких как, например, бензины, с добавлением смесей PC02, PC12 и PC13, которые, как оказалось, особенно полезны в смазочных материалах.

Например, вышеупомянутые добавки-«понижители COF» соответствующим образом солюбилизируют и добавляют к бензину сорта «Eni regular RON 95», на котором затем проводят соответствующее трибологическое испытание HFRR.

Солюбилизацию получают с помощью растворителя, состоящего из 10-50% масс. C₈-спиртов (например, 2 этил-1-гексанола) и 90-50% масс. базового сложного эфира (например, сложного эфира полиола) или из C₅-C₃₀-углеводородных смесей, предпочтительно C₅-C₂₀, даже более предпочтительно C₅-C₁₅.

Концентрация PC02, PC12 и PC13 в растворителе составляет 10% масс. или 20% масс.

Полученную в результате жидкость добавляют в концентрации как 800 масс.ч/млн (примеры 50-52), так и 400 масс.ч/млн (примеры 53-54) к бензину с октановым числом не менее 8 без добавок.

Результаты этого испытания HFRR представлены в таблице 8 ниже.

Таблица 8

Результаты испытания HFRR примеров 48-54

Пример, №	Добавка в растворе, %	Добавка раствора в бензине, ч/млн	Жидкость для теста HFRR	Износ, мкм
48 (сравнит.)	-		бензин tq	878
49 (сравнит.)	-		бензин+солюбилизирующая смесь	600
50	10	800	бензин+PC02 в смеси	340
51	10	800	бензин+PC12 в смеси	260
52	10	800	бензин+PC13 в смеси	270
53	20	400	бензин+PC12 в смеси	250
54	20	400	бензин+PC13 в смеси	310

Как показано в таблице, все добавки PC02, PC12 и PC13 позволяют существенно снижать диаметр износа как по сравнению с бензином без добавок (пример 48), так и по сравнению с бензином с добавками только смеси растворителей.

Это последнее испытание проводят для оценки влияния на износ и COF, которое оказывает на бензин смесь, используемая для солюбилизации добавки-понижителя трения (смеси соединений) по настоящему изобретению (пример 49).

Особенно эффективна добавка (в разных ч/млн), приготовленная как с PC12, так и PC13, то есть, смесь органических соединений, полученная из сырьевых материалов, в частности, карбоновых кислот как растительного происхождения (PC12, пример 9), так и животного происхождения (PC13, пример 10).

Таким образом, установлено, что смеси органических соединений «PC02», «PC12»

и «PC13», являющиеся теми же самыми смесями, которые в приведенных выше трибологических испытаниях (MTM, SRV) в смазочном масле дают наилучшие результаты, также могут быть эффективно использованы в топливах и, в частности, в бензине.

Таким образом, этот последний результат вместе с описанными ранее результатами позволяют продемонстрировать, как смесь по настоящему изобретению способна снижать трение при использовании как в смазочном материале, так и в топливе.

Важно помнить, что синтезы, приведенные в примерах 1-8, проводят с использованием олеиновой кислоты технического сорта, тогда как в синтезах примеров 9 и 10 показано использование смесей промышленных кислот как растительного происхождения (PC12), так и животного происхождения (PC13) с типичной композицией, указанной в таблице в описании.

Пример 55 (сравнительный)

Смазочная рецептура, содержащая по существу только амид, и испытание на относительную стабильность

Для проведения этого экспериментального испытания готовят образец амида формулы VI (AM-APD) с чистотой выше 98%.

Методика получения состоит из промывки образца PC02 (пример 2) петролейным эфиром.

Этот способ обеспечивает отделение нерастворимого в петролейном эфире амида от компонентов смеси примера 2.

Полученный в результате продукт представляет собой маточную смесь (MM), как в примерах 23-35, для получения рецептуры, обозначенной как Mix 56/19.

Рецептура, содержащая только амид формулы VI примера 2 в Mix 56/19, нестабильна, так как менее чем через день наблюдают образование осадка, что указывает на плохую растворимость амида в смазочной композиции возможно из-за сильного взаимодействия самим с собой через водородную связь.

При сравнении композиции сравнительного примера 55 с примерами по изобретению таблиц 5-7 видно, что добавление оксазолина (V), (IX) к сложноэфирным соединениям (IV), (VII), (VIII) и амидам (III), (VI) оказывает неожиданный и синергетический эффект улучшения в значениях снижения трения, так как Mix 41/19 и Mix 45/19, которые содержат наибольшие количества оксазолина (около 59-65%), показывают более низкие характеристики снижения трения по сравнению со смесями Mix 39/19, Mix 40/19, Mix 53/19 и Mix 55/19, которые содержат более низкие количества оксазолина (около 25-31%).

Не желая привязываться к какой-либо теории, из этого также можно сделать вывод, что оксазолин сам по себе не обладает высокими свойствами снижения трения.

Кроме того, опять же при сравнении сравнительного примера 55 с примерами таблицы 5-7 можно отметить, что использование оксазолина в количествах выше чем 7% масс. относительно общей массы смеси, обеспечивает существенное улучшение

стабильности композиции вследствие улучшенной растворимости добавки в смазочной композиции.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

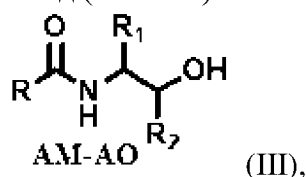
1. Добавка-понижитель трения (OFR), приемлемая для использования в смазочных маслах, включая масла «Low Saps» и «Mid Saps», и в топливах,

причем указанная добавка не содержит металлы, серу и фосфор и находится в форме смеси органических соединений, содержащей

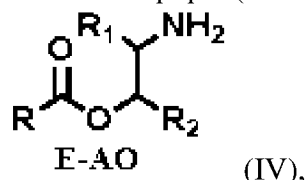
- амид, и/или
- один или несколько сложных эфиров карбоновых кислот, и
- оксазолин в количестве выше чем 7%, предпочтительно в количестве, по меньшей мере, 9% масс. относительно общей массы смеси,

где

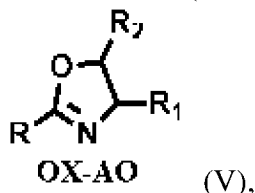
амид (AM-AO) имеет общую формулу (III)



сложные эфиры (E-AO) имеют общую формулу (IV)



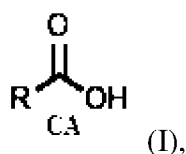
и оксазолин (OX-AO) имеет общую формулу (V)



где R представляет собой группу, выбираемую из группы, состоящей из линейного или разветвленного алкила, или линейного или разветвленного алкенила, имеющих число атомов углерода от 2 до 40, более предпочтительно от 2 до 28, даже более предпочтительно от 2 до 20;

группы R₁ и R₂, которые могут быть одинаковыми или могут отличаться друг от друга, независимо выбирают из группы, состоящей из атома водорода, гидроксиметиленовой группы (-CH₂OH) и углеводородных групп на основе атомов углерода и водорода (и не содержащих гетероатомы), линейных или разветвленных, имеющих формулу C_nH_{2n+1}, C_nH_{2n}, C_nH_n, где «n» означает целое число, которое может меняться от 1 до 40, предпочтительно находится в интервале 8-12.

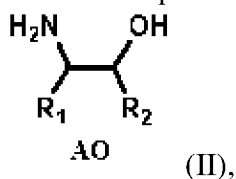
2. Добавка-понижитель трения по п. 1 в форме продукта реакции конденсации между жирной карбоновой кислотой формулы (I) или ее смесей с жирными кислотами:



где

R представляет собой группу, выбираемую из группы, состоящей линейного или разветвленного алкила, или линейного или разветвленного алкенила, имеющих число атомов углерода в интервале от 2 до 40, более предпочтительно от 2 до 28, даже более предпочтительно от 2 до 20;

с аминспиртом (АО) формулы (II)



где группы R₁ и R₂, которые могут быть одинаковыми или могут отличаться друг от друга, независимо выбирают из группы, состоящей из атома водорода, гидроксиметиленовой группы (-CH₂OH) и углеводородных групп на основе атомов углерода и водорода (и не содержащих гетероатомы), линейных или разветвленных, имеющих формулу C_nH_{2n+1}, C_nH_{2n}, C_nH_n, где «n» означает целое число, которое может меняться от 1 до 40, предпочтительно находится в интервале 8-12.

3. Добавка по п. 2, в котором аминспирт (II) представляет собой этаноламин или аминпропандиол (энантимерно чистый или в форме рацемата).

4. Добавка по п. 2 или 3, в котором карбоновая кислота (I) может быть насыщенной или ненасыщенной, растительного, животного или синтетического происхождения, предпочтительно выбираемой из группы, состоящей из каприновой кислоты, лауриновой кислоты, миристиновой кислоты, стеариновой кислоты, изостеариновой кислоты, арахидиновой кислоты, бегеновой кислоты и лигноцериновой кислоты, лауролеиновой кислоты, миристолеиновой кислоты, пальмитолеиновой кислоты, олеиновой кислоты, гадолеиновой кислоты, эруковой кислоты, линолевой кислоты и линоленовой кислоты.

5. Добавка по любому из предыдущих пп. 2-4, в котором карбоновая кислота (I) представляет собой олеиновую кислоту как животного, так и растительного происхождения, или представляет собой смесь олеиновой кислоты с другими карбоновыми кислотами, имеющую композицию, распределенную следующим образом:

	Животного происхождения	Растительного происхождения	Олеиновая кислота технического сорта
	% масс.	% масс.	% масс.
Пальмитолеиновая кислота	1,10%	0,00%	0,00%
Олеиновая кислота	83,00%	89,90%	96,60%
Линолевая кислота	8,80%	6,20%	1,20%
Palmiticus	3,60%	2,90%	0,00%
Стеариновая кислота	1,50%	1,00%	2,20%

Диоктиловый эфир адипиновой кислоты	0,90%	0,00%	0,00%
C ₂₀ -мононенасыщенная	1,10%	0,00%	0,00%
Всего	100,00%	100,00%	100,00%

6. Добавка по любому из предыдущих пунктов, в котором

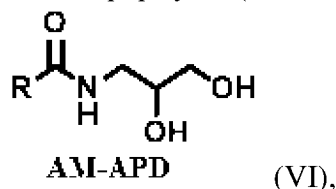
- амид присутствует в концентрации между 1 и 90% масс. относительно общей массы смеси, и/или

- сложный эфир карбоновой кислоты или смесь сложных эфиров присутствует в концентрации, находящейся в интервале от 1 до 60% масс. относительно общей массы смеси; и

- оксазолин присутствует в смеси в концентрации от 9 до 80% масс. относительно общей массы смеси.

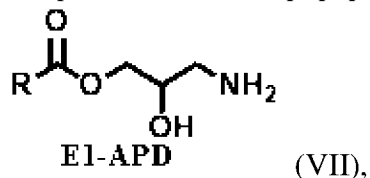
7. Добавка по любому из предыдущих пунктов, в котором смесь включает следующие органические соединения:

- амид формулы (VI),



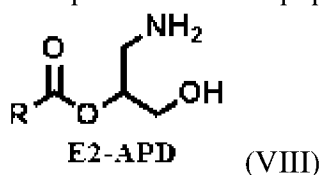
и/или

- первый сложный эфир формулы (VII)



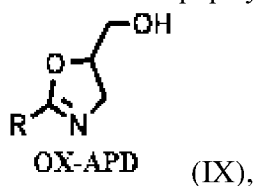
и/или

- второй сложный эфир формулы (VIII)



и

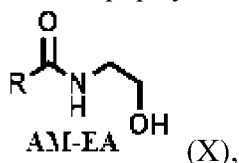
- оксазолин формулы (IX)



где R имеет значение, определенное ранее в любом из предыдущих пунктов.

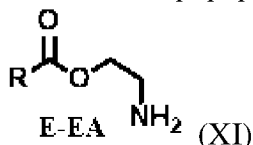
8. Добавка по любому из предыдущих пунктов, в котором смесь содержит следующие органические соединения:

- амид формулы (X)



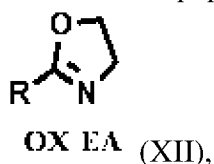
и/или

- сложный эфир формулы (XI)



и

- оксазолин формулы (XII)



где R имеет значение, определенное ранее в любом из предыдущих пунктов.

9. Добавка по любому из предыдущих пунктов, в котором смесь содержит (% масс. относительно общей массы смеси)

- между 30 и 75% амида (III);
- между 5 и 20% сложного эфира или сложных эфиров (IV); и
- между 20 и 50% оксазолина (V).

10. Способ приготовления добавки-понижителя трения в форме смеси, содержащей амид (III), сложный эфир (или смесь сложных эфиров) (IV) и оксазолин (V) по любому из предыдущих пунктов, причем указанный способ включает стадии:

(а) проведение реакции конденсации между жирной кислотой формулы (I) по п. 2 или смесью жирных кислот и аминокспиртом формулы (II) по п. 2 в присутствии несмешивающегося с водой растворителя с получением смеси продуктов, содержащей соединения общей формулы (III), (IV) и (V);

(б) проведение одной или нескольких стадий отделения указанной смеси от воды, образовавшейся во время реакции конденсации, от непрореагировавших реагентов и органического растворителя,

причем указанное отделение проводят в таких условиях, чтобы также не удалять из смеси одно или несколько соединений общей формулы (III), (IV) и (V).

11. Способ по п. 10, в котором температура на стадии (а) составляет, по меньшей мере, 100°C, предпочтительно находится в интервале от 100-110 до 220°C, более предпочтительно от 150-160 до 200°C.

12. Способ по п. 10 или 11, в котором аминокспирт используют в количестве, выраженном в виде соотношения между эквивалентами аминокспирта и эквивалентами карбоновой кислоты, от 1 до 2, предпочтительно от 1,05 до 1,4, более предпочтительно от

1,1 до 1,35.

13. Способ по пп. 10, 11 и 12, в котором реакционный несмешивающийся с водой растворитель стадии (а) может быть выбран из:

- ароматических углеводородов с числом атомов углерода от 6 до 16, более предпочтительно выбран из толуола, ксилолов и тетралина или Solvesso™;
 - алифатических или циклоалифатических углеводородов с числом атомов углерода от 7 до 16, более предпочтительно из декана или декалина;
 - алкиловых, арилалкиловых и ароматических простых эфиров с числом атомов углерода от 8 до 16, более предпочтительно из анизола, этоксибензола и дифенилового эфира;
 - смесей из их комбинаций;
- предпочтительно из анизола, этоксибензола или дифенилового эфира, ксилола, н-декана, Solvesso™ или их смесей.

14. Смазочные композиции, в частности, смазочные материалы для легковых автомобилей с высокой экономией топлива, смазочные материалы с высокой совместимостью с устройствами доочистки выхлопных газов автомобилей для снижения выбросов загрязняющих веществ и смазочные материалы для двигателей внутреннего сгорания Отто, содержащие

- смесь соединений по любому из предыдущих пунктов, предпочтительно смесь соединений общей формулы (III), (IV) и (V);
- смазочное базовое масло или смесь смазочных базовых масел, выбираемых из базовых масел минерального, синтетического, растительного, животного происхождения и их смесей.

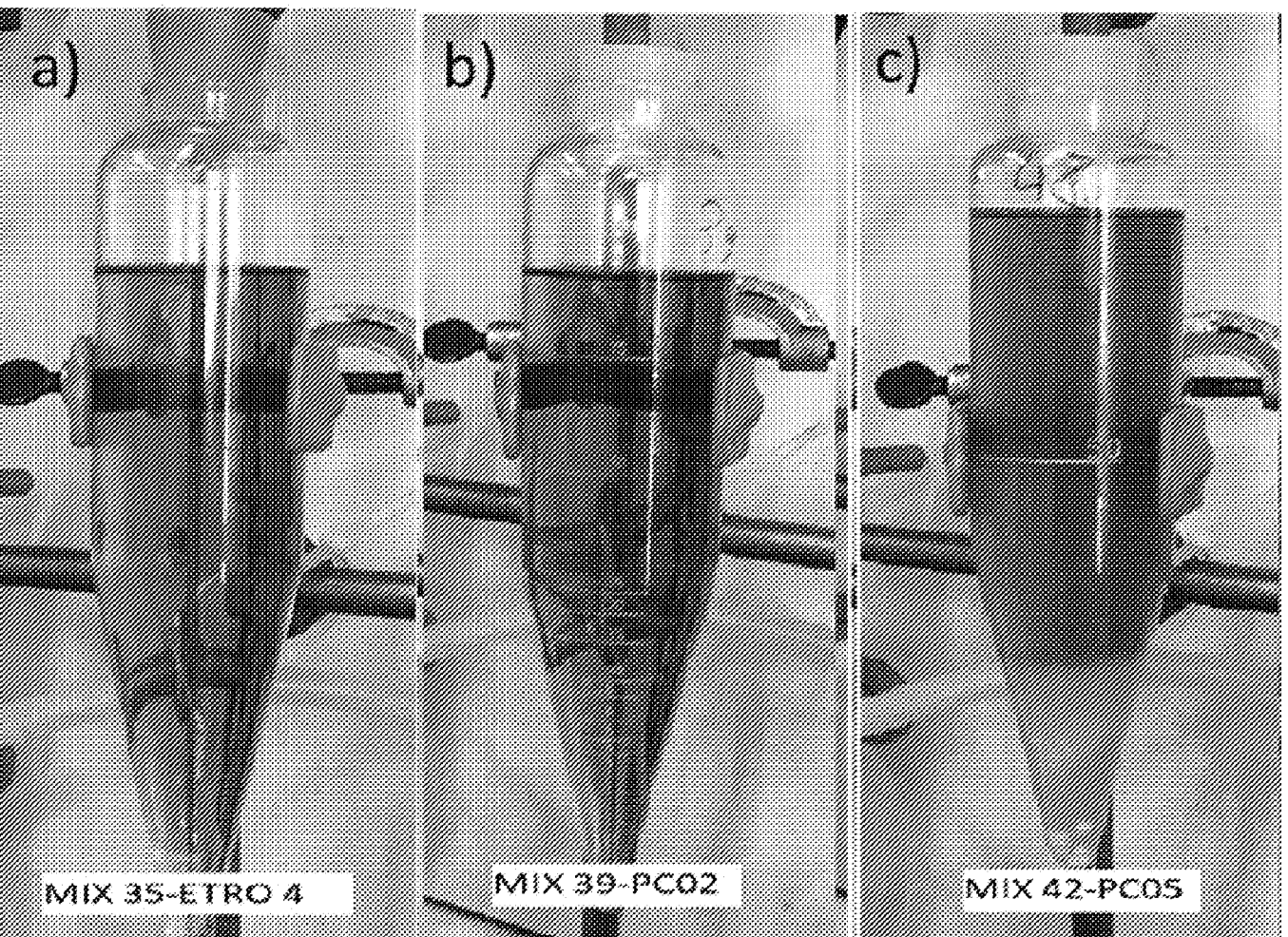
15. Смазочные композиции по п. 14, в котором указанная смесь (добавка) присутствует в общей концентрации в интервале от 0,1 до 50% масс. относительно массы смазочной композиции, предпочтительно от 0,3 до 20% масс., даже более предпочтительно от 0,5 до 5% масс.

16. Топливные композиции, в частности, бензиновые композиции, содержащие смесь органических соединений по любому из предыдущих пунктов предпочтительно в форме смеси, растворенной в растворителе.

17. Топливные композиции по п. 16, в котором содержание раствора добавки (в форме смеси) по любому из предыдущих пунктов в топливной композиции находится в интервале от 1 до 10000 масс.ч/млн, предпочтительно от 10 до 1000 масс.ч/млн, даже более предпочтительно от 50 до 800 масс.ч/млн относительно общей массы композиции.

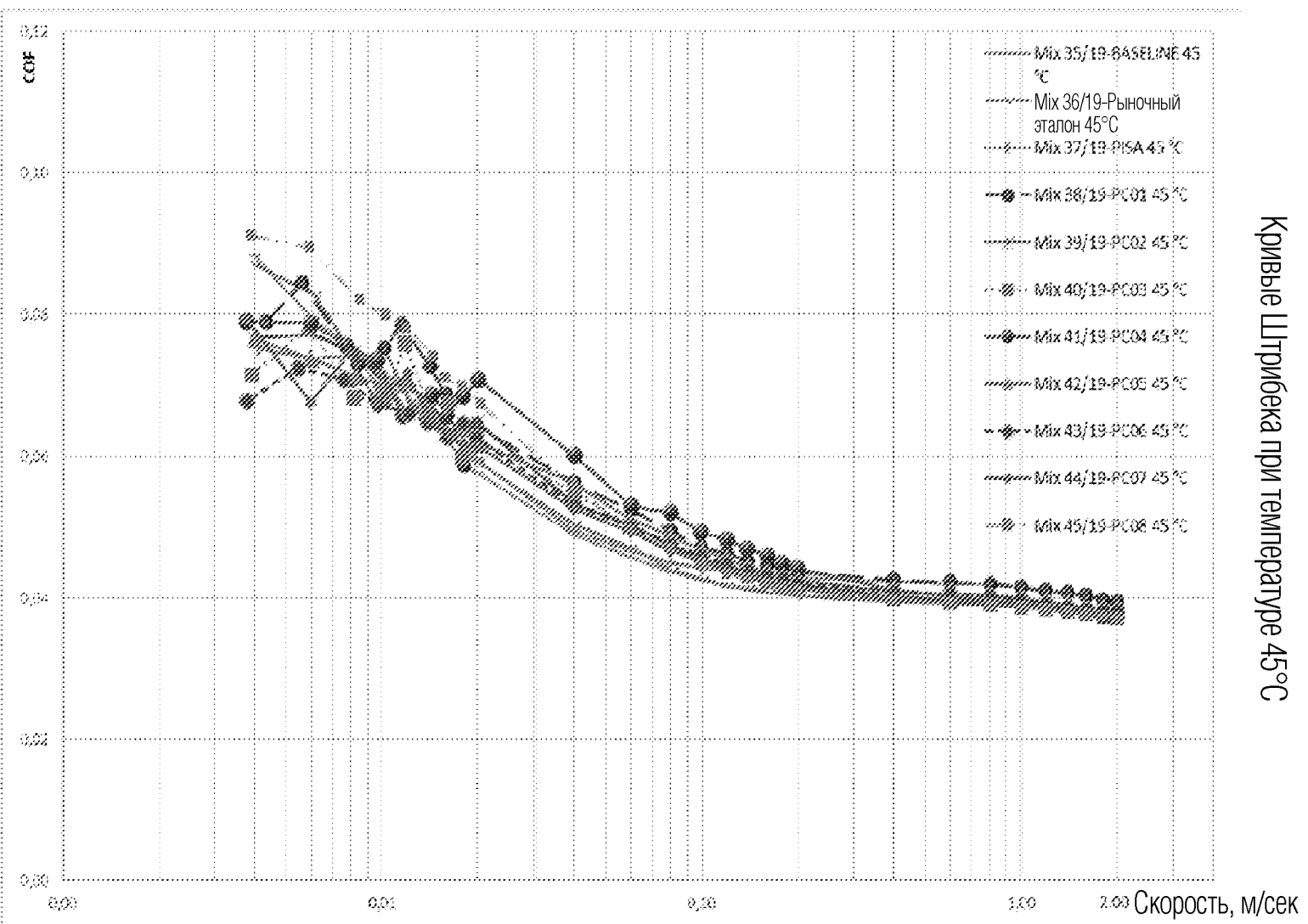
ФИГ. 1

Испытания на стабильность: положительный результат (случай а, б)
и отрицательный результат (случай с)



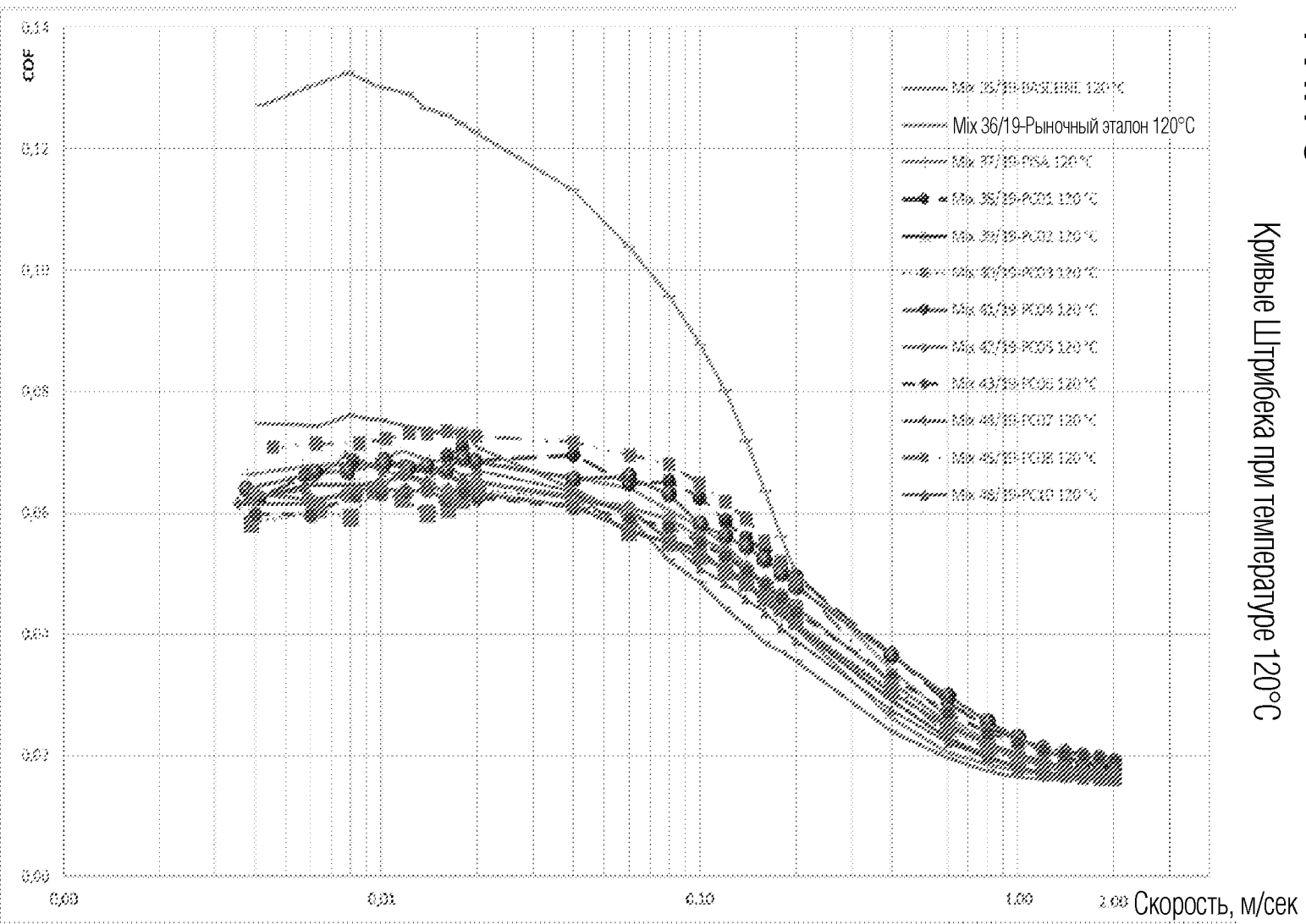
ФИГ. 2

Кривые Штрибека при температуре 45°C



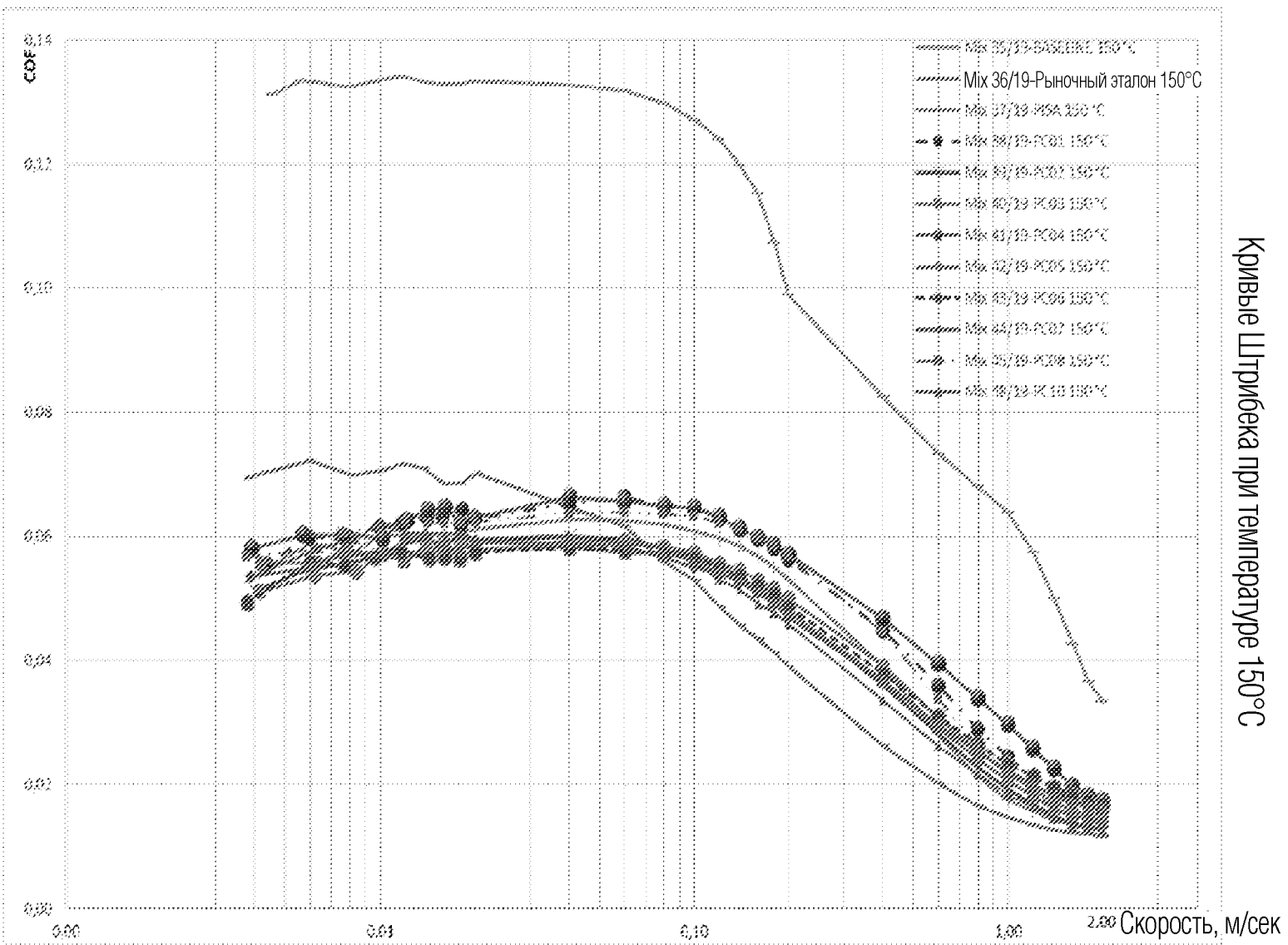
ФИГ. 3

Кривые Штрибека при температуре 120°C



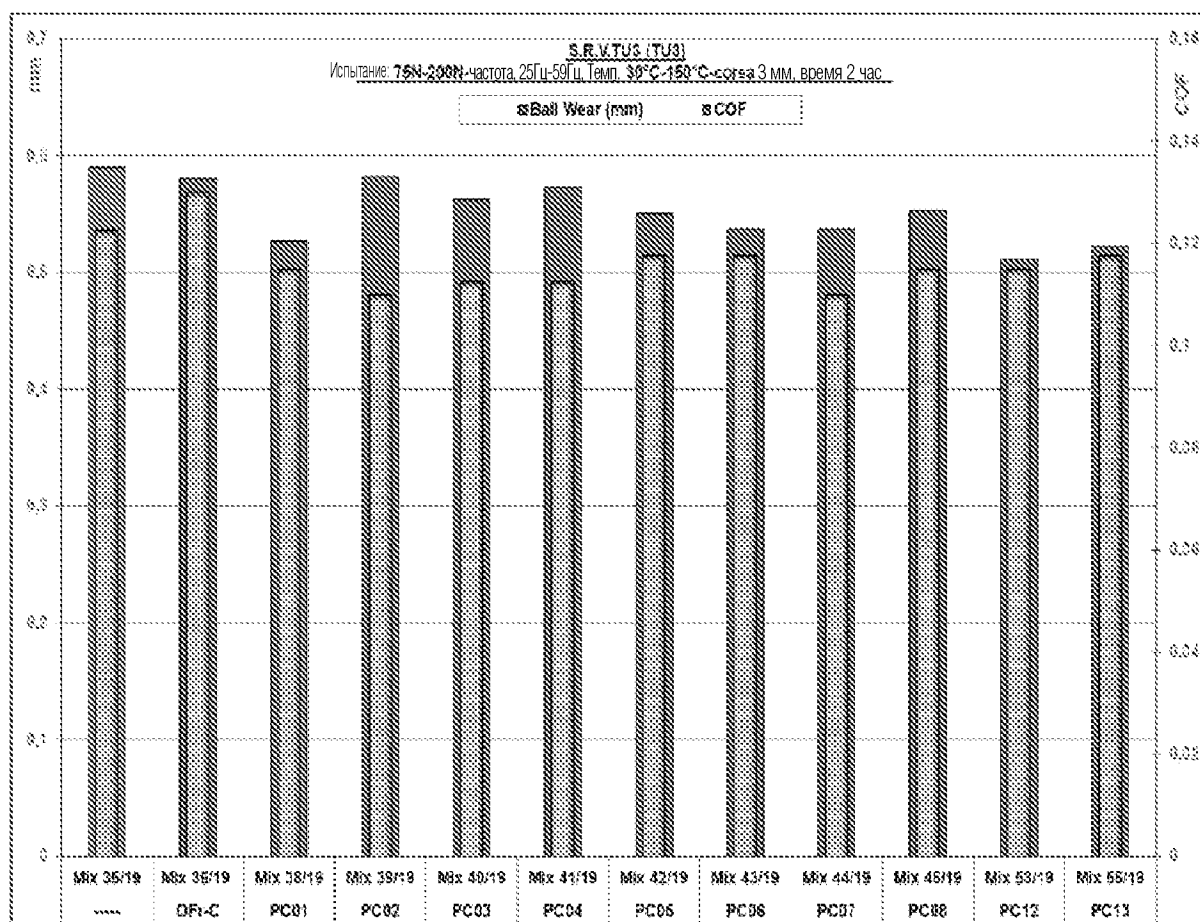
ФИГ. 4

Кривые Штрибека при температуре 150°C

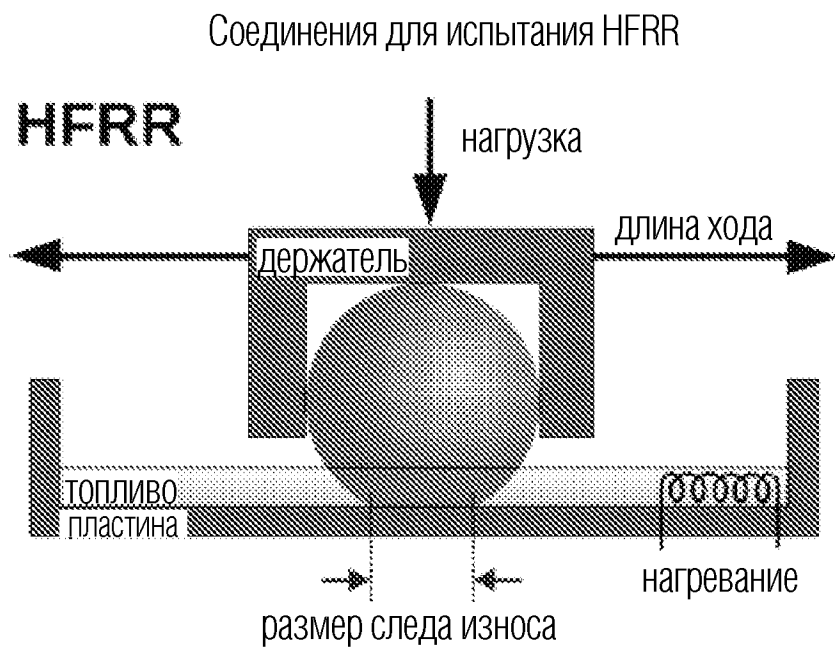


ФИГ. 5

Испытание SRV «без ущерба» между смазочными материалами с добавками
и Mix 35/19 (холостой контроль)

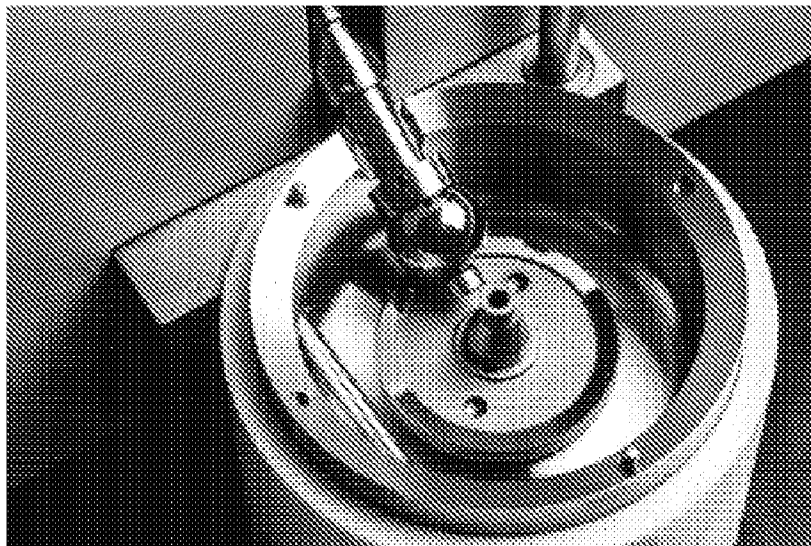


ФИГ. 6



ФИГ. 7

Соединение стального шарика и диска в испытании МТМ



ФИГ. 8

