

И. А. Джафаров (к.х.н., доц.)

ОСНОВАНИЯ МАННИХА В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК ДЛЯ ТОПЛИВ И МАСЕЛ

Азербайджанский государственный педагогический университет
AZ 1000, Республика Азербайджан, г. Баку, ул. У. Гаджибейли, 68; e-mail: office@adpu.com

I. A. Jafarov

MANNICH BASES AS ADDITIVES FOR FUELS AND OILS

Azerbaijan State Pedagogical University
68, U. Hajibeyli Str., Baku, AZ100, Azerbaijan Republic; e-mail: office@adpu.com

Представлены успехи в области синтеза и применения оснований Манниха в качестве различных функциональных присадок для топлив и масел. Показано назначение и классификация присадок, перспективы их применения в нефтяной промышленности. Рассмотрены основания Манниха в качестве ключевых соединений для получения многофункциональных присадок, показаны основные их представители. Описаны основные критерии для выбора тех или иных присадок и показано преимущество одних видов присадок над другими. Отмечено, что в настоящее время все промышленные моторные масла содержат около 20% присадок.

Ключевые слова: антиоксиданты; депрессанты; загустители; основания Манниха; присадки; реакция аминотилирования; трехкомпонентная реакция; фрикционные присадки.

Присадки – это вещества, добавляемые в малых количествах к топливам и смазочным материалам для повышения их эксплуатационных характеристик. Содержание присадок в жидких топливах и смазочных материалах обычно не превышает сотых или десятых долей по массе. Они используются для улучшения качества топлив и смазочных материалов в тех случаях, когда не представляется возможным по технологическим или экономическим показателям достичь требуемого уровня их качества. При современном уровне развития индустрии использование масла без присадок практически невозможно, т.е. невозможно создание масел, которые обеспечили бы эффективную защиту двигателя и одновременно не разрушались/старели в течение длительного времени. Все современные моторные масла содержат 20% и более присадок.

The presented work shows the results of research in the field of synthesis and application of Mannich bases as various functional additives for fuels and oils. The purpose and classification of additives, the prospects for their use in the oil industry are shown. Mannich bases are considered as key compounds for obtaining multifunctional additives, and their main representatives are shown. The main criteria for the selection of certain additives are described and the advantage of some types of additives over others is shown. It is noted that at present all industrial motor oils contain about 20% additives.

Key words: additives; aminomethylation reaction; antioxidants; depressants; frictional additives; Mannich bases; thickeners; three-component reaction.

Подбор присадки осуществляется для конкретной марки топлива или смазочного материала с учетом особенностей его применения и экологических свойств исходных и отработанных продуктов. Основные принципы подбора и применения присадок или пакета присадок к топливам и смазочным материалам: присадки должны использоваться в оптимальной концентрации (максимальная эффективность при минимальном увеличении стоимости конечного продукта после внесения присадки), при минимальных изменениях (ухудшениях) какого-либо показателя качества товарного продукта; присадка или продукты ее превращения не должны отрицательно влиять на работу элементов топливно-масляной системы: фильтры, насосы, теплообменники, форсунки, уплотнения, КИП; присадки должны производиться серийно в промышленном масштабе и не быть дефицитными; присадки должны быть совместимы друг с другом (желателен синергизм их действия в товарном продукте и в присадочном

Дата поступления 12.03.22

пакете); при введении присадок в товарный продукт должен существовать надежный метод контроля концентрации.

Одним из важных продуктов для применения в качестве присадок являются основания Манниха, образующиеся в результате реакции аминотетирования. Эти соединения весьма востребованы для использования в качестве различных присадок. В настоящей работе показаны результаты исследований в области применения оснований Манниха в качестве присадок к топливам и маслам.

Так, в работе ¹ показано, что аддукты оснований Манниха, модифицированные поли(C_1-C_4 лактоном), получают реакцией C_1-C_4 лактона, амина, альдегида и гидрокарбилзамещенного гидроксиароматического соединения, например полиизобутилфенола, который, в свою очередь, предпочтительно получают реакцией полимера моноолефина C_1-C_6 , (предпочтительно полиизобутилена), имеющего молекулярную массу от 700 до 10 000, с гидроксиароматическим соединением. Полученные аддукты полезны сами по себе в качестве растворимых в масле диспергирующих добавок. Они также используются в составах топлива и смазочных масел, а также в концентратах и пакетах присадок.

В работе ² некоторые основания Манниха (ОМ) были приготовлены с использованием различных полиэтиленполиаминов. Фосфосульфурированные ОМ также получали реакцией приготовленных ОМ с P_2S_5 . Строение полученных соединений подтверждено данными инфракрасной спектроскопии и определения молекулярных масс. Исследована эффективность приготовленных добавок в качестве антиоксидантов и детергентов/диспергаторов. Было обнаружено, что эффективность возрастает с увеличением количества NH -групп в используемом амине. Лучшая добавка в качестве антиоксиданта и детергента/диспергатора была получена при использовании триэтилтетрамина (схема 1).

Описаны новые высокоэффективные детергенты для углеводородного топлива, которые уменьшают отложения в двигателях внутреннего сгорания с искровым зажиганием и воспламенением от сжатия. Они представляют собой продукты реакции конденсации Манниха, полученные в результате взаимодействия полиамина, имеющего стерически затрудненную первичную аминогруппу, гидроксиароматического соединения, замещенного гидрокарбиллом, и альдегида. Эти детергенты могут быть диспергированы в жидком

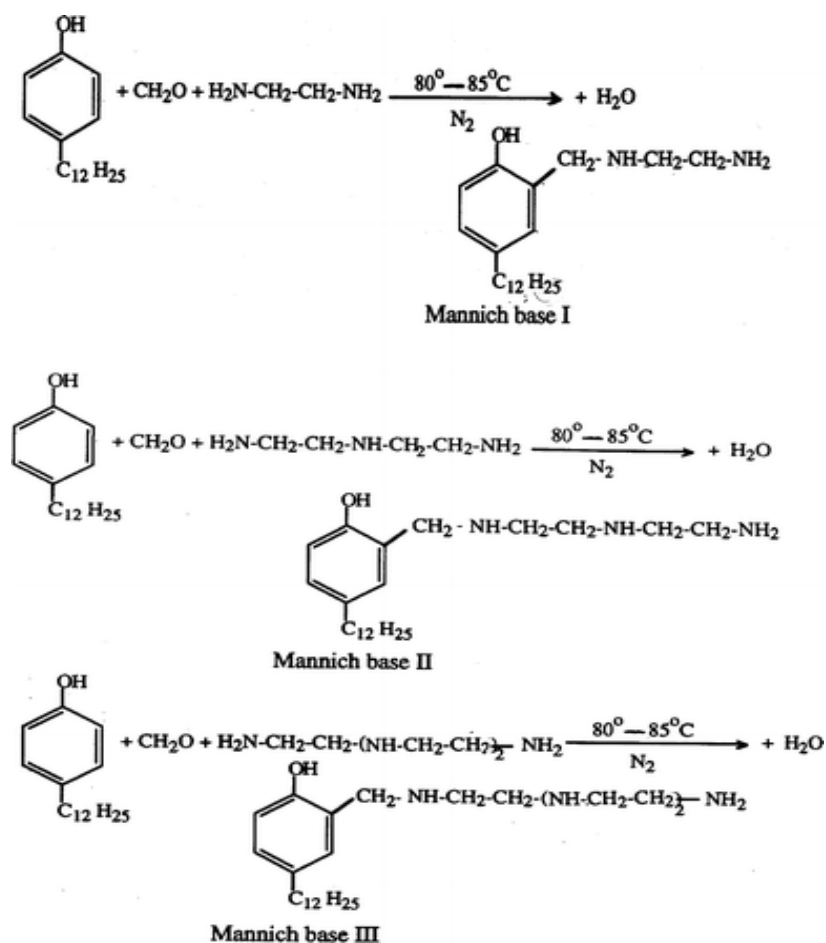


Схема 1. Синтез полифункциональной присадки на основе триэтилтетрамина

носителе для получения концентрата топливной присадки для углеводородного моторного топлива, который эффективно контролирует образование отложений в двигателе во впускных клапанах, а также в других областях двигателя, таких как топливные форсунки и камеры сгорания^{3,4}. На схеме 2 представлено строение синтезированных ОМ.

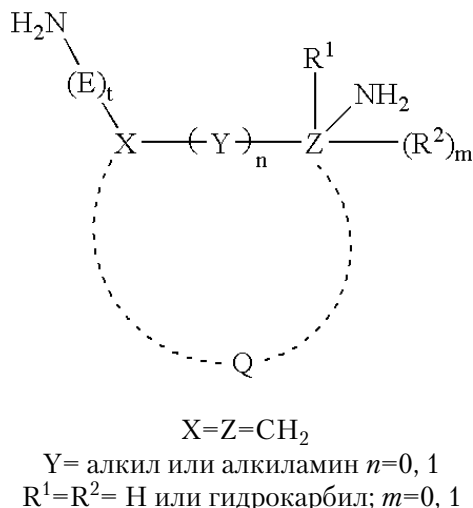


Схема 2. Химическое строение синтезированных ОМ

В работе⁵ представлены маслорастворимые присадки к смазочным маслам, включающие конденсаты основания Манниха алкилзамещенного гидроксиароматического соединения с формальдегидом и амином, где алкильный фрагмент ароматических соединений получен по меньшей мере из одного сополимера этилена- α -олефина. Среднечисленная молекулярная масса от 300 до 10 000, при этом по меньшей мере около 30% цепей полимера содержат концевую этенилиденую ненасыщенность. Показано, что конденсаты ОМ по настоящему изобретению можно использовать в качестве диспергаторов.

Отмечается⁶, что увеличение процентного содержания этанола в топливе приводит к значительным изменениям полярности и растворимости, что затрудняет растворение обычных присадок для контроля отложений бензина (DCA) в топливе на основе этанола, что приводит к образованию отложений на элементах двигателя. Критические области образования отложений в двигателе составляют впускные клапаны, камеры сгорания и топливные форсунки. Как следствие, рабочие параметры двигателя в значительной степени нарушаются из-за общего воздействия отложений. Для предотвращения вышеперечисленных явлений при работе двигателей, работающих на этанолсодержащих смесях, необходимо использовать специально подготовленные DCA. В статье⁶ кратко

представлен процесс разработки DCA, предназначенных для топлива с высоким содержанием этанола. Каждый из приготовленных составов DCA содержал вещество, обладающее моющими эмульгирующими свойствами (DEM), масло-носитель и растворитель. Состав и соотношение компонентов, используемых в DCA, проверяются путем тестирования их эффективности при образовании отложений в двигателе. Использовались моторная станция и методика испытаний, разработанная для этой цели. В поисках решений, альтернативных обычным поверхностно-активным веществам на основе полиизобутиленаминов (PIBA) и полиэфираминов (PEA), которые обладают хорошей растворимостью в углеводородах, но не в этаноле, были синтезированы вещества со структурой бензоксазина и основание Манниха (схема 3). Их химическая структура подтверждена методом ЯМР. Были разработаны DCA и подтверждена эффективность их действия. Кроме того, внимание было обращено на уровень дозировки DEM и масла-носителя в DCA. Наконец, в проведенных исследованиях было подтверждено, что DCA, используемые для улучшения обычных углеводородных бензинов для двигателей, недостаточно эффективны при использовании в топливе E85. В последнем случае следует использовать DCA, которые были специально разработаны для таких топлив, поскольку они имеют другую химическую структуру и растворимы в смеси этанол-бензин при любом соотношении обоих компонентов.

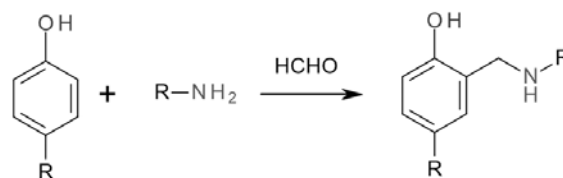


Схема 3. Синтез основания Манниха на основе алкилфенолов

В работе⁷ органические комплексы молибдена получены взаимодействием основания Манниха с источником молибдена. Комплексы могут быть полезны в композициях смазочных масел в качестве по меньшей мере одного антиоксиданта, добавки для контроля отложений и модификатора трения. Органические комплексы молибдена могут иметь пониженную тенденцию к окрашиванию готовых масел.

Алкилфенольные основания Манниха (N-(4-метилфенил)-N,N-бис-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензил)амин, N,N-добензил-N-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксибензил)амин и трис-(3,5-

ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзил)амин, которые являются перспективными антиоксидантами для горюче-смазочных материалов, были синтезированы конденсацией 2,6-ди-*трет*-бутилфенола с формальдегидом и аминами (*n*-толуидином, дибензиламином и аммиаком)⁸. Основания Манниха также были синтезированы конденсацией алкилфенолов с диэтилентриамином. Индукционные периоды окисления ГСМ на примере вазелинового масла при температуре 200 °С определяли методом поглощения кислорода для полученных ОМ и стабильных нитроксильных радикалов (в частности, 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил и ди-(2,2,6,6-тетраметил-1-оксил-4-пиперидил) изофталат). Установлено, что в случае ингибированного окисления углеводородов ГСМ даже при высоких температурах (~200 °С) также наблюдается синергетический эффект стабильных нитроксильных радикалов с азотсодержащими соединениями, в том числе с алкилфенольными ОМ, которые имеют группы -NH или β-SH по отношению к азоту. Таким образом, полученные результаты подтверждают перспективность использования алкилфенольных ОМ в качестве ингибиторов высокотемпературного окисления горюче-смазочных материалов (моторных топлив и масел).

Патент⁹ относится к присадкам к смазочным материалам и жидким топливам на основе аддуктов Манниха и к их композициям с такими смазочными материалами и топливами. Большое количество усилий было направлено на получение смазочного материала, который позволит современным автомобильным двигателям работать с высоким уровнем эффективности в течение длительного периода времени. Трудность возникает из-за того, что смазочные масла имеют тенденцию к ухудшению в условиях эксплуатации с сопутствующим образованием шлама, лака и смолистых материалов, которые прилипают к деталям двигателя, тем самым снижая эффективность работы двигателя. Чтобы противодействовать образованию этих отложений, были разработаны определенные химические добавки, которые при добавлении к смазочным маслам обладают способностью удерживать образующие отложения во взвешенном состоянии в масле, так что двигатель остается чистым и находится в эффективном рабочем состоянии в течение длительного времени. Эти добавленные агенты известны в данной области как детергенты или диспергаторы.

Описаны композиции ОМ, включающие продукты реакции аминного компонента, где R=H или CH₂CH₂CH₂NH₂; R₁ представляет собой H, CH₂CH₂CH₂NH₂, C₁-C₂₁ алкил или C₂-C₂₁ алке-

нил; *n* = 2; и *m* = 1 или 2, с алкилзамещенным гидроксиароматическим соединением и альдегидом¹⁰. Базовые композиции Манниха применимы для топливных присадок и других изделий. Также описаны присадки к топливу, топливные композиции и способы уменьшения образования отложений в топливной системе. Химическое строение полученных оснований Манниха представлено на схеме 4.

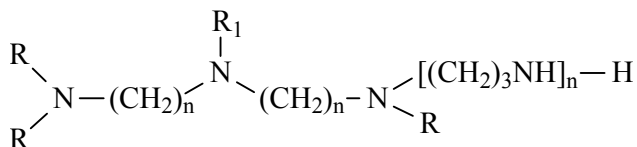


Схема 4. Химическое строение синтезированных ОМ

В работе¹¹ ОМ получали с использованием пентандиамина, пара-октилфенола и формальдегида в среде газообразного азота. Для подтверждения структуры продукта использовали ИК-Фурье спектроскопию. Поведение основы в качестве антиоксиданта для смазочного масла исследовали по изменению вязкости, кислотного числа и плотности по сравнению с образцом смазочного масла, не содержащим присадок. 2% продукта добавляли к образцу сырого смазочного масла типа SAE 50, полученному с нефтеперерабатывающего завода Аль-Дора. Полученный состав хранился в условиях повышенного окисления при 393 К, при наличии 0.1% пероксида бензоила в качестве свободно-радикального инициатора процесса окисления, окисленные образцы отбирали с периодами от 4 до 24 ч. Результаты показали, что в процессе окисления значения кислотного числа увеличиваются, и наблюдалось снижение значений плотности и вязкости для образцов без рецептуры по сравнению с образцами, содержащими процент основания Манниха, в которых сохранялись исследуемые параметры без изменения их исходных значений. Проведено сравнение поведения приготовленной основы с традиционными универсальными антиоксидантами. Результаты показали увеличение периодов индукции для основания Манниха во время операции окисления по сравнению с показанными для традиционных типов, что подтверждает их высокие характеристики.

Целью работы¹² было изучение трибологических характеристик двух беззольных и не содержащих фосфора ОМ – производных 2-меркаптобензотиазола в качестве присадок к смазочным маслам в базовых маслах HVIW, H150. Для этого авторами были синтезированы два производных 2-меркаптобензотиазола; их трибологические характеристики оценивались с помощью четырехшариковой машины, а изношенная поверхность

анализировалась с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Показано, что эти два компаунда обладают хорошими противозносными свойствами и отличной грузоподъемностью. Согласно результатам XPS, добавка прореагировала с металлом на противоположной поверхности и образовала серосодержащую неорганическую пленку, состоящую из FeS, FeS₂ и FeSO₄, и полимерную пленку сложной N-содержащей смолы.

Композиция присадок при использовании в топливе в двигателе внутреннего сгорания с искровым зажиганием контролирует образование шлама и лака на поршнях. При использовании в двигателе внутреннего сгорания с прямым впрыском и искровым зажиганием выбросы твердых частиц и образование отложений на впускных клапанах также могут контролироваться. При использовании в двигателе внутреннего сгорания с искровым зажиганием и впрыском топлива отложения на клапане впрыска топлива могут быть уменьшены. В состав предложенной в работе ¹³ добавки входят полиалкиленамин и гидроксисарматическое соединение, замещенное гидрокарбиллом.

В работе ¹⁴ описана маслорастворимая присадка к смазочному маслу, полезная в качестве диспергатора, содержащая конденсаты ОМ алкил- (углеводородного или полимерного) замещенного гидроксисарматического соединения с альдегидом и тяжелым полиамином. Тяжелый полиамин представляет собой смесь полиалкиленполиаминов, содержащую небольшие количества олигомеров низшего полиамина, таких как тетраэтиленпентамин и пентагексамин, но в основном олигомеры с 7 или более атомами азота, два или более первичными аминами на молекулу и более обширным разветвлением, чем обычные смеси полиаминов.

Отмечается ¹⁵, что присадки к смазочным маслам необходимы для всех типов смазочных масел; они добавляются либо для придания маслам новых свойств, таких как моющая способность и устойчивость к окислению, либо для улучшения таких свойств, как температура застывания и индекс вязкости. Они добавляются в различных пропорциях для удовлетворения требований к производительности. Эта работа посвящена изучению добавок типа детергент/диспергатор на основе синтезированного полиизобутиленантарного ангидрида и его аминированных производных с различными типами полиэтиленполиаминов, такими как этилендиамин, диэтилентриамин, триэтилентетрамин и тетраэтиленпентамин. Различные типы полиизобутиленсукцинимидов реагировали с додецилфенолом и формальдегидом с

получением различных типов оснований Манниша. Исследована эффективность полученных соединений в качестве антиоксидантов и детергентов/диспергаторов. Было обнаружено, что полученное ОМ является лучшей антиоксидантной добавкой для смазочного масла, и все полученные соединения обладают превосходной диспергирующей способностью.

Беззольные диспергаторы на основе ОМ были синтезированы в следующие две стадии: реакция высокоактивного полиизобутилена (ПИБ) с фенолом в присутствии катализатора на основе кислоты Льюиса с образованием алкилфенолов, затем реакция алкилфенолов с формальдегидом и полиалкенполиаминами с получением оснований Манниха. Пакет моющего средства для бензина, содержащий синтезированное ОМ, может снизить выбросы СО на 20.4% и выбросы СН₄ на 31.5% соответственно в стендовых испытаниях бензинового двигателя и значительно улучшить загрязнение топливной форсунки электронного порта при имитационном испытании топливной форсунки PFI. Многофункциональные присадки к дизельному топливу, содержащие модифицированное ОМ, могут использоваться в качестве стабилизаторов дизельного топлива, смазывающих присадок, а также присадок для подавления дыма ¹⁶.

Путем проведения реакций конденсации алкилфенолов и метилен-бис-алкилфенолов с аминами, алканолaminaми и формальдегидом в присутствии борной кислотой и нейтрализации полученного продукта гидроксидом кальция были синтезированы новые бор-азотсодержащие алкилфенолятные добавки. (АКИ-114Б, АКИ-212Б, АКИ-115Б, АКИ-210Б, АКИ-214Б, АКИ-219Б) (схема 5) ^{17,18}. Строение полученных эфиров бора (производных фенолята) изучено методом ИК-спектроскопии. Одновременно с изучением функциональных свойств синтезированных присадок к моторным маслам было установлено, что их моющие, водные, коррозионные, окислительные и износостойкие свойства значительно превосходят аналогичные свойства их одиночных азотсодержащих и промышленных аналогов. На основе новых бор-азотсодержащих модификаций АКЛ-210Б и АКИ-115Б были приготовлены и испытаны различные композиции моторных масел, такие как М-8Б, М-10Г2 и др. Наблюдается высокая синергетическая эффективность при взаимодействии синтезированных добавок с другими (сульфонатами, дитиофосфатами), в частности, в улучшении трибологических свойств и увеличении периода индукции окисления.

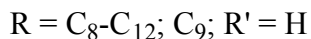
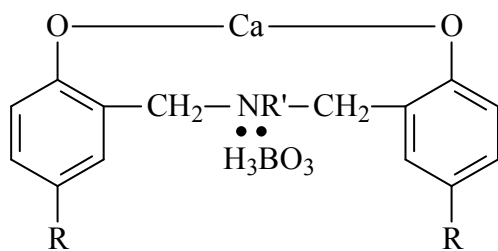


Схема 5. Комплексы ОМ с борной кислотой

В работе ¹⁹ показано применение ОМ в качестве антиоксидантов для реактивных топлив.

Предложен способ получения новых ОМ из *пара*-нонилфенола или *пара*-додецилфенола для использования в качестве добавки в жидком углеводородном топливе для удаления и защиты от отложений на поверхностях карбюратора и системах впускных клапанов в системе двигателя с бензиновым двигателем, включающий: реакцию паразамещенных выбранных фенолов при температуре в диапазоне 70–175 °С в течение 6–12 ч в присутствии органического растворителя, отгонка указанного растворителя и непрореагировавшего амина, охлаждение и фильтрация продукта реакции с получением основания Манниха ²⁰.

Синтезировано и охарактеризовано новое борированное ОМ, содержащее добавку бензотриазольной группы ²¹. Его трибологические свойства в качестве добавки к рапсовому маслу оцениваются и сравниваются с диалкилдитиофосфатом цинка (ZDDP). Результаты показывают,

что ОМ имеет высокое значение РВ, но плохую противоспекающую способность. Противоизносные свойства ОМ не так хороши, как у ZDDP; тем не менее, он демонстрирует отличные свойства снижения трения и, как ожидается, станет комплексным модификатором трения. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показывают, что ОМ может формировать адсорбционный слой из фракционированных органических боратов или осажденного В₂О₃, органических соединений азота в процессе трения.

Основания Манниха (ингибиторы кислотной коррозии) были синтезированы с бензальдегидом, 2-аминотиазолом, ацетофеноном/циклогексаном (схема 6) в качестве сырья и с выбором соответствующей пропорции времени реакции, температуры и соотношения исходных материалов ²². ОМ на стали N80 исследованы методом потери массы и электрохимическим методом. Результат метода потери массы показал, что оба типа ингибиторов отлично действуют на сталь N80 в 15%-ном растворе соляной кислоты. Электрохимический метод показал, что ОМ были в основном ингибиторами коррозии композитного материала, контролирующими анод, и их эффект ингибирования коррозии был дополнительно подтвержден методом импеданса переменного тока. Адсорбционное поведение между ингибиторами и стальной поверхностью соответствует изотерме Ленгмюра.

В работе ²³ описаны маслорастворимые присадки к смазочным маслам, включающие конденсаты ОМ полимерзамещенного гидроксидаромати-

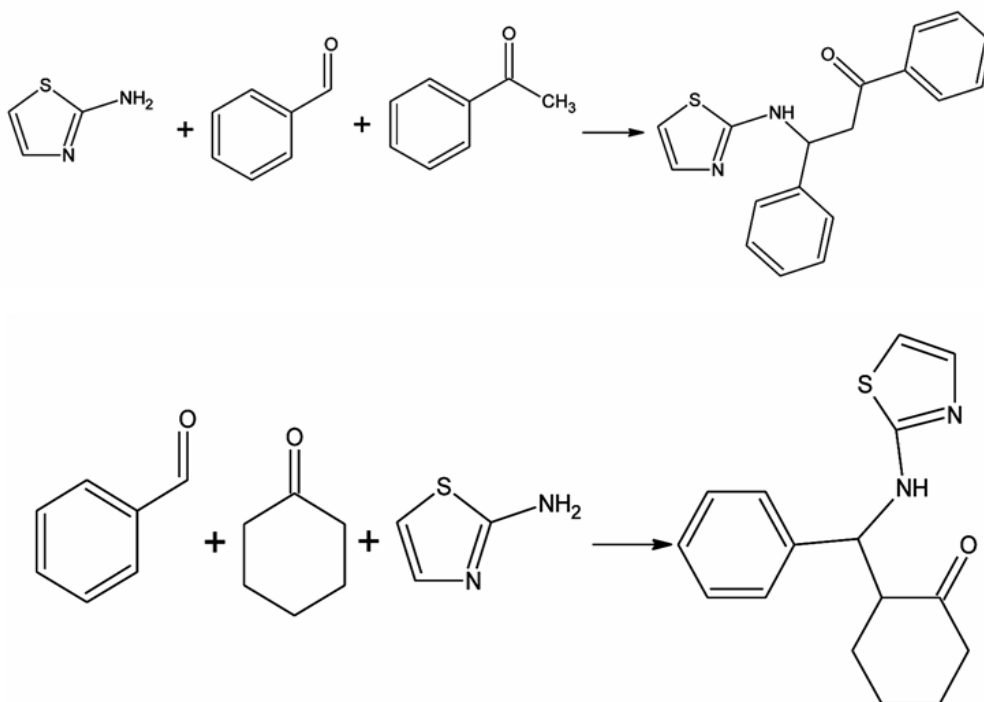


Схема 6. Синтез основания Манниха на основе бензальдегида, 2-аминотиазола и ацетофенона/циклогексанона

ческого соединения с формальдегидом и амидоамином или тиамидоамином, где полимерный заместитель является производным полимера со среднечисленным значением молекулярной массы от 300 до 10000, а амидоамин и тиамидоамин включают продукт реакции полиамина и α,β -этиленненасыщенного соединения. Конденсаты ОМ по могут быть применимы в качестве диспергаторов в масляных композициях, включая композиции топлива и смазочного масла, и в концентрациях, содержащих эти добавки.

Микрочастицы акриламидного ОМ получают с высоким содержанием твердых веществ без значительного увеличения объемной вязкости за счет обратной полимеризации микроэмульсии и обеспечивают превосходные характеристики обезвоживания. Полимеры акриламида содержат замещенные третичными аминотетильные группы, имеют средний диаметр частиц 20-400 нм и применяются в качестве флокулянтов ²⁴.

Предложена композиция для использования в качестве добавки к топливу или смазочным материалам, включающая продукт реакции обработанного амина и гидрокарбилянтарных ангидридов, аддуктов Манниха, полученных из гидрокарбилазамещенных фенолов, прореагировавших с формальдегидами, сополимеров этилена и пропилена, привитых этиленненасыщенными карбоксильными группами, сополимеров ненасыщенных кислот, и полиолефины, функционализированные кислотой или сложным эфиром ²⁵. Продукт реакции растворим в масле и имеет среднечисловую молекулярную массу 900–50000, как определено гелепроникающей хроматографией. Показано, что такие ОМ можно использовать в качестве диспергаторов для топлив и смазок.

Сообщается ^{26, 27}, что ОМ, содержащие полиизобутирилфенол, получают алкилированием фе-

нола высокореактивным полиизобутиеном при температуре ниже 50 °С в присутствии катализатора алкилирования с последующим участием полученного продукта в реакции Манниха с формальдегидом и аминным компонентом. Полученные ОМ используются в качестве моющих присадок в топливных и смазочных композициях.

Отмечается ²⁸, что отработанное кулинарное масло (WCO) в сфере общественного питания и пищевой промышленности вызывает серьезные экологические, экономические и социальные проблемы. Однако WCO можно использовать для приготовления химикатов, таких как внутренний пластификатор. С этой целью данная работа сосредоточена на приготовлении внутреннего пластификатора с использованием WCO и определении технической жизнеспособности немиграционных поливинилхлоридных (ПВХ) материалов. Основание Манниха из отработанного метилового эфира кулинарного масла (WCOME) было синтезировано из WCO посредством этерификации, переэтерификации и реакции Манниха (схема 7), которая была использована для получения самопластифицирующихся ПВХ-материалов в качестве внутреннего пластификатора. Результаты показали, что ПВХ эффективно пластифицируется. Таким образом, полученные ОМ могут быть использованы в качестве пластификаторов.

Применение ОМ в качестве добавок к топливам и маслам также обсуждалось в работах ^{29–32}.

Таким образом, представленный обзор результатов научных исследований в области применения ОМ в качестве присадок к топливам и маслам показывает, что ОМ широко используются в качестве добавок к топливам и маслам на современном этапе, и работы в этой области продолжают интенсивно развиваться.

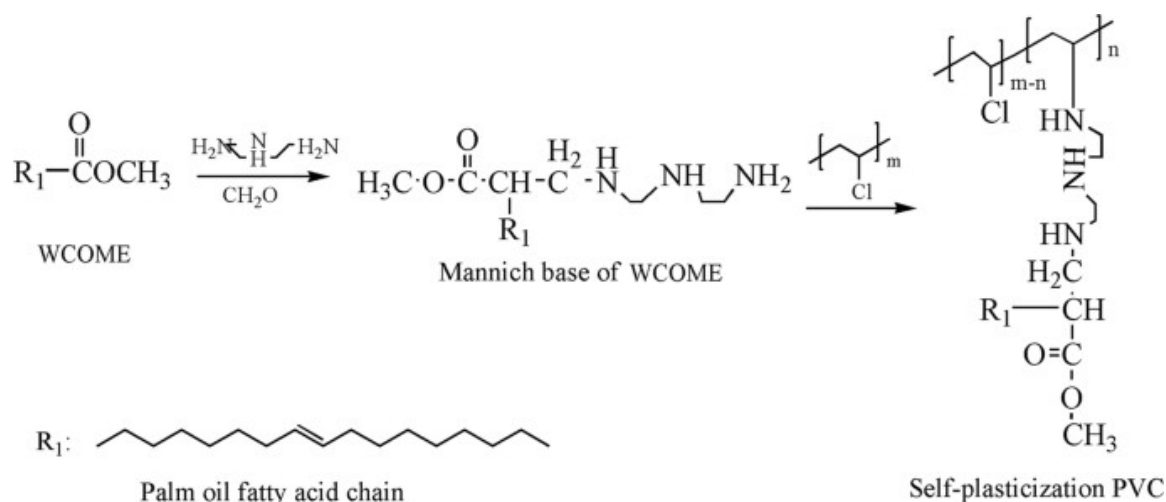


Схема 7. Постадийный синтез основания Манниха, обладающего пластифицирующими свойствами

Литература

1. Pat. №0304175A1 European. Lactone-modified, Mannich base dispersant additives useful in oleaginous compositions / Lundberg R., Gutierrez A. // Опыбл. 15.01.1992.
2. Rasha K., Nehal A., Nasser A. Study the efficiency of some compounds as lubricating oil additives // *Applied Petrochemical Research.*– 2013.– V.3, №1-2.– Pp.1-8.
3. Pat. №8557003 US. Mannich detergents for hydrocarbon fuels / Maffer D., Thomas M. // Опыбл. 15.10.2013.
4. Pat. №7597728B2 US. Mannich detergents for hydrocarbon fuels / Hou P., Maffer D., Thomas M., W. Colucci // Опыбл. 10.06.2009.
5. Pat. №5017299 US. Novel ethylene alpha-olefin copolymer substituted Mannich base lubricant dispersant additives / Gutierrez A., Song R., Lundberg R., Kleist R. // Опыбл. 21.05.1991
6. Stepien Z., Zak G., Markowski J., Vortasik M. Investigation into the Impact of the Composition of Ethanol Fuel Deposit Control Additives on Their Effectiveness // *Energies.*– 2021.– V.14, №3.– Pp.604-612.
7. Pat. №7884059B2 US. Oil-soluble molybdenum derivatives derived from hydroxyethyl-substituted Mannich bases / Gatto V., Loper J., Liesen G. // Опыбл. 08.02.2011.
8. Vasylykevych O., Kofanov O., Tkachuk K. Synergism of stable nitroxyl radicals and amines during the oxidation process of motor fuels and oils at increased temperatures // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.*– 2017.– V.6, №6.– Pp.4-9.
9. Pat. №4440655 US. Sulfur-containing mannich bases and lubricants containing same / Gemmill R., Horodysky A. // Опыбл. 03.04.1984.
10. Pat. №10899986B2 US. Substituted Mannich base fuel additives, compositions, and methods / Smith B., Vedage A. // Опыбл. 26.01.2021.
11. Abdalghani M. Comparative Study Between Traditional and Mannich Base as Lubricant Oil Antioxidants // *J. Chem. Sciences.*– 2019.– V.17, №1.– Pp. 307-316.
12. Wu H., Zeng X.Q., Ren, T.H. Tribological performance of 2-mercaptobenzothiazole derivatives as lubricating oil additives // *Industrial Lubrication and Tribology.*– 2008.– V.60, №4.– Pp.183-189.
13. Pat. №3191566 European. Additive and fuel compositions comprising a polyalkylene mine and a hydrocarbyl-substitute hydroxyaromatic compound such as a Mannich base. / Allan R.E., Willyamson D.M. // Опыбл. 25.04.1996.
14. Pat. №5565128 US. Lubricating oil mannich base dispersants derived from heavy polyamine / Gutierrez A. // Опыбл. 19.07.2017.
15. Nassar A., Nehal A., Khalid A., Asim A. Synthesis and Evaluation of Detergent/Dispersant Additives from Polyisobutylene Succinimides // *International Journal of Polymeric Materials.*– 2006.– V.55, №6.– Pp.703-710.
16. Lin J., Tong Z., Bin L., Huang Y. Synthesis and application of Mannuch bases ashless dispersants // *Acta Petrolei Sinica.*– 2021.– №9.– Pp.301-326.
17. Mammadova A., Farzaliyev V., Kazimzadeh A. New boron-nitrogen containing modified multifunctional alkylphenolate additives to motor oils // *Clencia, Tecnologia y Futuro.*– 2018.– V.8, №1.– Pp.85-91.

References

1. Lundberg R., Gutierrez A. [Lactone-modified, Mannich base dispersant additives useful in oleaginous compositions]. Patent EP no. 0304175A1, 1992 .
2. Rasha K., Nehal A., Nasser A. [Study the efficiency of some compounds as lubricating oil additives]. *Applied Petrochemical Research.*, 2013, vol.3, no.1-2, pp.1-8.
3. Maffer D., Thomas M. [Mannich detergents for hydrocarbon fuels]. Patent US no.8557003, 2013.
4. Hou P., Maffer D., Thomas M., Colucci W. [Mannich detergents for hydrocarbon fuels]. Patent US no.597728B2, 2009.
5. Gutierrez A., Song R., Lundberg R., Kleist R. [Novel ethylene alpha-olefin copolymer substituted Mannich base lubricant dispersant additives]. Patent US no.5017299, 1991.
6. Stepien Z., Zak G., Markowski J., Vortasik M. [Investigation into the Impact of the Composition of Ethanol Fuel Deposit Control Additives on Their Effectiveness]. *Energies*, 2021, vol.14, no.3, pp.604-612.
7. Gatto V., Loper J., Liesen G [Oil-soluble molybdenum derivatives derived from hydroxyethyl-substituted Mannich bases]. Patent US no.7884059B2, 2011.
8. Vasylykevych O., Kofanov O., Tkachuk K. [Synergism of stable nitroxyl radicals and amines during the oxidation process of motor fuels and oils at increased temperatures]. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2017, vol.6, no.6, pp 4-9.
9. Gemmill R., Horodysky A [Sulfur-containing mannich bases and lubricants containing same]. Patent US no.4440655, 1984.
10. Smith B., Vedage A US [Substituted Mannich base fuel additives, compositions, and methods]. Patent US no.10899986B2, 2021.
11. Abdalghani M. [Comparative Study Between Traditional and Mannich Base as Lubricant Oil Antioxidants]. *J. Chem. Sciences*, 2019, vol.17, no.1, pp.307-316.
12. Wu H., Zeng X.Q., Ren, T.H. [Tribological performance of 2-mercaptobenzothiazole derivatives as lubricating oil additives]. *Industrial Lubrication and Tribology*, 2008, vol.60, no.4, pp.183-189.
13. Allan R.E., Willyamson D. [Additive and fuel compositions comprising a polyalkylene mine and a hydrocarbyl-substitute hydroxyaromatic compound such as a Mannich base]. Patent European no.3191566, 1996.
14. Gutierrez A. [Lubricating oil mannich base dispersants derived from heavy polyamine]. Patent US no.5565128, 2017.
15. Nassar A., Nehal A., Khalid A., Asim A. [Synthesis and Evaluation of Detergent/Dispersant Additives from Polyisobutylene Succinimides]. *International Journal of Polymeric Materials*, 2006, vol.55, no.6, pp.703-710.
16. Lin j., Tong Z., Bin L., Huang Y. [Synthesis and applycationof Mannuch bases ashless dispersants]. *Acta Petrolei Sinica*, 2021, no.9, pp.301-326.
17. Mammadova A., Farzaliyev V., Kazimzadeh A. [New boron-nitrogen containing modified multifunctional alkylphenolate additives to motor oils]. *Clencia, Tecnologia y Futuro*, 2018, vol.8, no.1, pp 85-91.

18. Mammadova A., Farzaliyev V., Kazimzadeh A. New sulfur-, nitrogen-, and boron-containing multifunctional alkylphenolate additives for motor oils // *Petroleum Chemistry*.– 2017.– V.57, №4.– Pp.718-721.
19. Vishnyakova T.P., Golubeva I.A., Gutnikova L.P., Seregin E.P. A Mannich base as a jet fuel antioxidant // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*.– 1980.– V.16, №5.– Pp.342-346.
20. Pat. №197733 India. A process for preparation of novel Mannich bases from paranonyl phenol or paradodecyl phenol for use as additive in liquid hydrocarbon fuels / Duresh D., Kumar P. // *Опыбл.* 12.10.2007.
21. Yonggang W., Chu X., Zhang M. Tribological studies on a new borated mannich base containing benzotriazole group as additive for environmentally adapted lubricant // *Tribology – Materials, Surfaces and Interfaces*.– 2016.– V.10, №3.– Pp.95-100.
22. Shusheng Z., Kehua L., Tang T., Dongpo S. Study on the Corrosion Inhibition Characteristic of ZH and ZG Mannich Base Inhibitors // *Open Journal of Yangtze Oil and Gas*.– 2017.– V.2, №3.– Pp.781-785.
23. Pat. №5124056A US. Polymer substituted amido-amine Mannich Base lubricant dispersant additives / Gutierrez A., Lundberg R. // *Опыбл.* 23.06.1992.
24. Pat. №4956399 US. Emulsified mannich acrylamide polymers / Kozakiewicz K., Huang S-Y. // *Опыбл.* 03.03.1998.
25. Pat. №7645728B2 US. Lubricant and fuel additives derived from treated amines / Esche K., Loper J. // *Опыбл.* 12.01.2010.
26. Pat. №8496716B2 US. Method for producing Mannich adducts that contain polyisobutylene phenol / Lange A., Rath H., Posselt D., Troetsch-Schaller I. // *Опыбл.* 30.07.2013.
27. Pat. №779884B2 Australia Method for producing Mannich adducts that contain polyisobutylene phenol / Lange A., Rath H., Posselt D., Walter M. // *Опыбл.* 17.02.2005
28. Jia P., Zhang M., Lihong H., Song F. A Strategy for Nonmigrating Plasticized PVC Modified with Mannich base of Waste Cooking Oil Methyl Ester // *Scientific Reports*.– 2018.– V.8.– Pp.1589-1602.
29. Sayed E., Ashry E., Nadjet R., Hamdy R. Evaluation of some functionalized imidazoles and 1,2,4-triazoles as antioxidant additives for industrial lubricating oils and correlating the results with the structures of additives using empirical AM1 calculations // *Journal of Saudi Chemical Society*.– 2014.– V.18, №5.– Pp.443-449.
30. Jezierska A., Panek J., Koll A., Mavri J. Car-Parrinello simulation of an O-H stretching envelope and potential of mean force of an intramolecular hydrogen bonded system: application to a Mannich base in solid state and in vacuum // *J. Chem. Phys.*– 2007.– V.126, №20.– Pp.20501-20512.
31. Pat. №1712605A1 EP. Mannich condensation products useful as sequestering agents / Harrison J., Nelson D.K. // *Опыбл.* 17.11.2010.
32. Pat. №10899986B2 WO. Substituted Mannich base fuel additives, compositions and methods / Smith B., Vedage G. // *Опыбл.* 26.01.2021.
18. Mammadova A., Farzaliyev V., Kazimzadeh A. [New sulfur-, nitrogen-, and boron-containing multifunctional alkylphenolate additives for motor oils]. *Petroleum Chemistry*, 2017, vol.57, no.4, pp.718-721.
19. Vishnyakova T.P., Golubeva I.A., Gutnikova L.P., Seregin E.P. [A Mannich base as a jet fuel antioxidant]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1980, vol.16, no.5, pp.342-346.
20. Duresh D., Kumar P. [A process for preparation of novel Mannich bases from paranonyl phenol or paradodecyl phenol for use as additive in liquid hydrocarbon fuels]. Patent India no.197733, 2007.
21. Yonggang W., Chu X., Zhang M. [Tribological studies on a new borated mannich base containing benzotriazole group as additive for environmentally adapted lubricant]. *Tribology – Materials, Surfaces and Interfaces*, 2016, vol.10, no.3, pp.95-100.
22. Shusheng Z., Kehua L., Tang T., Dongpo S. [Study on the Corrosion Inhibition Characteristic of ZH and ZG Mannich Base Inhibitors]. *Open Journal of Yangtze Oil and Gas*, 2017, vol.2, no.3, pp.781-785.
23. Gutierrez A., Lundberg R. [Polymer substituted amido-amine Mannich Base lubricant dispersant additives]. Patent US no.5124056A, 1992.
24. Kozakiewicz K., Huang S-Y. [Emulsified mannich acrylamide polymers]. Patent US no.4956399, 1998.
25. Esche K., Loper J. [Lubricant and fuel additives derived from treated amines]. Patent US no.7645728B2, 2010.
26. Lange A., Rath H., Posselt D., Troetsch-Schaller I. [Method for producing Mannich adducts that contain polyisobutylene phenol]. Patent US no.8496716B2, 2013.
27. Lange A., Rath H., Posselt D., Walter M. [Method for producing Mannich adducts that contain polyisobutylene phenol]. Patent Australia no.779884B2, 2005.
28. Jia P., Zhang M., Lihong H., Song F. [A Strategy for Nonmigrating Plasticized PVC Modified with Mannich base of Waste Cooking Oil Methyl Ester]. *Scientific Reports*, 2018, vol.8, pp.1589-1602.
29. Sayed E., Ashry E., Nadjet R., Hamdy R. [Evaluation of some functionalized imidazoles and 1,2,4-triazoles as antioxidant additives for industrial lubricating oils and correlating the results with the structures of additives using empirical AM1 calculations]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2014, vol.18, no.5, pp.443-449.
30. Jezierska A., Panek J., Koll A., Mavri J. [Car-Parrinello simulation of an O-H stretching envelope and potential of mean force of an intramolecular hydrogen bonded system: application to a Mannich base in solid state and in vacuum]. *J. Chem. Phys.*, 2007, vol.126, no.20, pp.20501-20512.
31. Harrison J., Nelson D.K. [Mannich condensation products useful as sequestering agents]. Patent EP no.1712605A1, 2010.
32. Smith B., Vedage G. [Substituted Mannich base fuel additives, compositions and methods]. Patent WO no.10899986B2, 2021.