



(11) RO 125772 B1

(51) Int.Cl.
C10M 105/32 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00341**

(22) Data de depozit: **27.04.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.03.2011** BOPI nr. **3/2011**

(41) Data publicării cererii:
29.10.2010 BOPI nr. **10/2010**

(73) Titular:
• **MIRCI LIVIU-EDUARD, PIATA RUSEL
NR. 4, SC. B, AP. 7, TIMIȘOARA, TM, RO**

(72) Inventatori:
• **MIRCI LIVIU-EDUARD, PIATA RUSEL
NR. 4, SC. B, AP. 7, TIMIȘOARA, TM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 122453 B1; RO 104393

(54) **LUBRIFIANT SINTETIC DE TIP ESTER ȘI PROCEDEU
DE OBȚINERE A ACESTUIA**

Examinator: ing. ANCA MARINA



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat,
la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în
termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de
acordare a acesteia

RO 125772 B1

1 Prezenta invenție se referă la un lubrifiant sintetic de tip ester complex cu proprietăți
specifice de lubrifiant și la un procedeu de obținere a acestuia.

3 Lubrifiantii sintetici s-au dezvoltat și au fost folosiți încă de la începutul conceperii lor
în acele direcții aplicative acolo unde produsele petroliere nu puteau prezenta calități
5 adecvate, precum funcționarea la temperaturi extrem de înalte sau joase, sau nu răspundeau
adecvat la solicitările impuse de lucru în condiții de presiune și/sau uzură extreme, respectiv
7 acolo unde erau cerute caracteristici speciale precum durabilitate, eficiență și neinflama-
9 bilitate. Totuși, folosirea lubrifiantilor sintetici nu este limitată la utilizări speciale întrucât ei pot
11 fi folosiți cu succes în situațiile în care pot să asigure eficiență financiară în domenii care
revendică siguranță funcționării mașinilor, unde se cere reducerea consumului energetic sau
se solicită caracteristici de biodegradabilitate și, nu în ultimul rând, se preconizează inexis-
tența unui risc sau a unui pericol de orice natură.

13 Printre multele aplicații ale fluidelor sintetice care arată avantaje evidente față de
lubrifiantii convenționali, se includ: lubrifiantii de temperatură înaltă pentru calandrelle de pro-
15 cесare a materialelor plastice (lungirea semnificativă a intervalor de schimbare a uleiului,
reducerea opririlor accidentale ale mașinii); angrenaje de tip melc care lucrează în condiții
17 severe (sporirea eficienței, temperaturi de operare mai scăzute); compresoare de aer (eli-
minarea reziduurilor combustibile de petrol); fluide hidraulice în aplicațiile la care se cere rezis-
19 tență la foc (echipament minier, mașini de formare prin presare, sisteme de control al turbi-
nelor de abur); și lagăre gresate de viteză înaltă (reducerea pierderilor prin frecare).

21 Beneficiile aduse de lubrifiantii sintetici derivă nu numai din structura lor moleculară
dar, de asemenea, din lipsa speciilor moleculare dăunătoare, care deseori sunt prezente și
23 de neevitat în uleiurile minerale, la niveluri de concentrație relativ reduse, dar totuși semni-
flicative. În țățeul brut există numeroși compuși și chiar dacă mulți dintre aceștia, sau majori-
25 tatea acestora, sunt îndepărtați prin înnobilare sau rafinare, în funcție de metoda folosită, un
număr semnificativ va rămâne inevitabil în uleiul de bază chiar dacă acestea sunt supuse
27 ulterior unui tratament adecvat. Astfel, uleiurile convenționale conțin o mare varietate de
specii moleculare, dintre care multe nu sunt bine caracterizate. În contrast, produsele sin-
29 tetice sunt realizate în mod obișnuit prin reacții chimice pe baza unor molecule mici și la care
presiunea, temperatura și raportul dintre reactanți pot fi controlate cu grijă.

31 Frecvent, sinteza produsului final sau dorit se desfășoară pe parcursul a câtorva
etape sau faze, fiecare dintre acestea necesitând eventual o purificare a produselor inter-
33 mediare. Dată fiind această metodologie, se asigură obținerea unui material liber, lipsit de
compuși nedoriți, fapt care conferă lubrifiantilor sintetici caracteristicile lor distințe. Ea con-
35 tribuie totodată la sporirea prețului, în comparație cu uleiurile minerale, costul global al unui
produs sintetic fiind suma costurilor materiilor prime, respectiv a costurilor etapelor indi-
37 viduale de reacție. Piața de lubrifianti sintetici este constituită din trei grupe mari de produse:
polialfaolefinele, esterii organici și poliglicolii (W. R. Murphy et al., *J. Synth. Lubrication*,
39 2002, 18(4) 301-325). Dintre aceste grupe, cea a esterilor organici prezintă cel mai echilibrat
spectru de proprietăți, motiv pentru care literatura consemnează numeroase studii respectiv
41 brevete în această direcție.

43 Astfel, se raportează chiar demersuri teoretice în scopul de a realiza fluide sintetice
proiectate în aşa fel încât să îndeplinească dezideratele unor direcții aplicative specifice.
Sunt luate în considerare modelele semiempirice ale orbitalilor moleculari, computerizarea
45 profilului energetic minim, distribuția densității de încărcare electronică, ambianța sterică,
aspecte care pot oferi instrumentele necesare pentru a atinge proprietăți de performanță
optime (A. Adhvaryu, et al., *Ind & Eng. Chem. Res.*, 2006, 45 (3), 928-933).

RO 125772 B1

Sinteza unor esteri pe bază de trimetilol propan (TMP) și acizi carboxilici de lungime variabilă este descrisă într-un studiu academic, arătându-se că proprietățile optime de lubrifiere au fost atinse atunci când s-au folosit amestecuri de acizi precum oleic și n-heptanoic (F. Xing et al., <i>Huagong Jinzhan</i> , 2003, 22 (6), 610-613).	1
Un brevet european descrie obținerea unui ulei lubrifiant de bază, plecând de la derivatii ai uleiului de palmier care au fost esterificați cu alcooli cu împiedecare sterică, materialele obținute fiind folosite ca fluide hidraulice apte să funcționeze în climat tropical (S. K. Yeong et al., EP 1533360).	5
Îmbunătățirea stabilității termooxidative a esterilor pentaeritritei cu acizi grași sintetici de tip C ₅ -C ₉ s-a realizat prin îndepărarea contaminanților care pot iniția oxidarea pe baza îmbunătățirii tehnologiei de producție (E. A. Nagieva, <i>Chem. and technol. of fuels and oils</i> , 2004, 40 (4) 267-269).	9
Se raportează tentativa de producere a unui ulei lubrifiant de bază prin esterificarea uleiului de rapiță; sunt descrise reacțiile și mecanismele implicate, interpretându-se principalele proprietăți fizice caracteristice precum viscozitatea cinematică și temperatura - punctul de curgere, ale amestecurilor de produse de esterificare (H. Jin et al., <i>Nengyuan Yangiu</i> , 2004, 20 (3), 179-183).	13
Uleiuri lubrifiante hidraulice de tip esteri complecsi sunt obținute prin reacția unui alcool polihidroxilic cu acizi saturati sau nesaturati, de lungime variabilă, C ₆ -C ₂₀ ; materialele realizate se caracterizează prin valori excelente ale punctelor de curgere, de inflamabilitate, a indicelui de viscozitate, a stabilității la oxidare și a rezistenței la uzură (K.S. Kim, KR 0169565).	15
Esterii acizilor grași de tip C ₁₂ -C ₂₈ cu lanț ramificat și/sau de tip C ₁₂ -C ₂₈ cu cicluri, obținuți prin reacție cu poliole, prezintă proprietăți adecvate de modificator al fricțiunii pentru lubrifianti (C. M. Pollock, L. A. Nelson, US 2005075254).	17
Un ulei de bază de lubrifiere de tip ester util pentru aggregatele de refrigerare se obține prin esterificarea unor amestecuri de alcooli, polihidroxilici precum pentaeritrita și dipentaeritrita, în conjuncție cu amestecuri de acizi monocarboxilici de tip C ₅ -C ₈ , în spătă de acid isononanoic, respectiv de acid trimetilhexanoic (M. Yamada et al., EP 1533363).	19
De asemenea, din brevetul RO 122453 B1, se cunoaște utilizarea diesterilor adipici utilizati în procesarea polimerilor cu rol de lubrifianti având proprietăți de fluide tribologice. Esterii adipici, conform documentului, sunt definiți de formula generală: R ₁ OOC-(CH ₂) ₄ -COOR ₂ în care R ₁ este un radical n-butil, n-hexil, 2-etil-hexil, izodecil și izotridecil, R ₂ este un radical alifatic-aromatic, prezintând temperatura de curgere -39...-42°C, temperatura de aprindere 200...238°C, indice de viscozitate 76...186, fiind obținuți în două etape succesive, cu obținerea inițial a unui semiester și ulterior a disterului asimetric corespunzător, în condiții de cataliză acidă în soluție.	21
Din brevetul RO 104393, se cunoaște utilizarea esterilor micști ai acidului adipic ca plastifianti pentru policlorura de vinil, care se obțin prin reacția de esterificare a acidului adipic cu un amestec echimolecular format din fenol etoxilat și un alcool alifatic monohidroxilic ales dintre alcoolul n-butilic sau 2-etil-hexanol, componenta alcoolică fiind luată în exces de 3...20%, în prezența unui catalizator acid, cu eliminarea apei rezultate din reacție sub formă de amestec azeotrop, cu solventi aromatici ca antrenanți, cu separare, purificare și decolorare cu cărbune activ.	23
În baza principiilor de polifuncționalitate chimică și de asimetrie moleculară, am conceput sinteza unor esteri cu structură complexă pe bază de acid adipic, alcooli dihidroxilici sau glicoli de lungime și compozitie variabilă, respectiv de monoalcooli superiori, în spătă de izodecanol.	25
În baza principiilor de polifuncționalitate chimică și de asimetrie moleculară, am conceput sinteza unor esteri cu structură complexă pe bază de acid adipic, alcooli dihidroxilici sau glicoli de lungime și compozitie variabilă, respectiv de monoalcooli superiori, în spătă de izodecanol.	27
De asemenea, din brevetul RO 122453 B1, se cunoaște utilizarea diesterilor adipici utilizati în procesarea polimerilor cu rol de lubrifianti având proprietăți de fluide tribologice. Esterii adipici, conform documentului, sunt definiți de formula generală: R ₁ OOC-(CH ₂) ₄ -COOR ₂ în care R ₁ este un radical n-butil, n-hexil, 2-etil-hexil, izodecil și izotridecil, R ₂ este un radical alifatic-aromatic, prezintând temperatura de curgere -39...-42°C, temperatura de aprindere 200...238°C, indice de viscozitate 76...186, fiind obținuți în două etape succesive, cu obținerea inițial a unui semiester și ulterior a disterului asimetric corespunzător, în condiții de cataliză acidă în soluție.	29
Din brevetul RO 104393, se cunoaște utilizarea esterilor micști ai acidului adipic ca plastifianti pentru policlorura de vinil, care se obțin prin reacția de esterificare a acidului adipic cu un amestec echimolecular format din fenol etoxilat și un alcool alifatic monohidroxilic ales dintre alcoolul n-butilic sau 2-etil-hexanol, componenta alcoolică fiind luată în exces de 3...20%, în prezența unui catalizator acid, cu eliminarea apei rezultate din reacție sub formă de amestec azeotrop, cu solventi aromatici ca antrenanți, cu separare, purificare și decolorare cu cărbune activ.	31
În baza principiilor de polifuncționalitate chimică și de asimetrie moleculară, am conceput sinteza unor esteri cu structură complexă pe bază de acid adipic, alcooli dihidroxilici sau glicoli de lungime și compozitie variabilă, respectiv de monoalcooli superiori, în spătă de izodecanol.	33
În baza principiilor de polifuncționalitate chimică și de asimetrie moleculară, am conceput sinteza unor esteri cu structură complexă pe bază de acid adipic, alcooli dihidroxilici sau glicoli de lungime și compozitie variabilă, respectiv de monoalcooli superiori, în spătă de izodecanol.	35
De asemenea, din brevetul RO 122453 B1, se cunoaște utilizarea diesterilor adipici utilizati în procesarea polimerilor cu rol de lubrifianti având proprietăți de fluide tribologice. Esterii adipici, conform documentului, sunt definiți de formula generală: R ₁ OOC-(CH ₂) ₄ -COOR ₂ în care R ₁ este un radical n-butil, n-hexil, 2-etil-hexil, izodecil și izotridecil, R ₂ este un radical alifatic-aromatic, prezintând temperatura de curgere -39...-42°C, temperatura de aprindere 200...238°C, indice de viscozitate 76...186, fiind obținuți în două etape succesive, cu obținerea inițial a unui semiester și ulterior a disterului asimetric corespunzător, în condiții de cataliză acidă în soluție.	37
Din brevetul RO 104393, se cunoaște utilizarea esterilor micști ai acidului adipic ca plastifianti pentru policlorura de vinil, care se obțin prin reacția de esterificare a acidului adipic cu un amestec echimolecular format din fenol etoxilat și un alcool alifatic monohidroxilic ales dintre alcoolul n-butilic sau 2-etil-hexanol, componenta alcoolică fiind luată în exces de 3...20%, în prezența unui catalizator acid, cu eliminarea apei rezultate din reacție sub formă de amestec azeotrop, cu solventi aromatici ca antrenanți, cu separare, purificare și decolorare cu cărbune activ.	39
În baza principiilor de polifuncționalitate chimică și de asimetrie moleculară, am conceput sinteza unor esteri cu structură complexă pe bază de acid adipic, alcooli dihidroxilici sau glicoli de lungime și compozitie variabilă, respectiv de monoalcooli superiori, în spătă de izodecanol.	41
În baza principiilor de polifuncționalitate chimică și de asimetrie moleculară, am conceput sinteza unor esteri cu structură complexă pe bază de acid adipic, alcooli dihidroxilici sau glicoli de lungime și compozitie variabilă, respectiv de monoalcooli superiori, în spătă de izodecanol.	43
De asemenea, din brevetul RO 122453 B1, se cunoaște utilizarea diesterilor adipici utilizati în procesarea polimerilor cu rol de lubrifianti având proprietăți de fluide tribologice. Esterii adipici, conform documentului, sunt definiți de formula generală: R ₁ OOC-(CH ₂) ₄ -COOR ₂ în care R ₁ este un radical n-butil, n-hexil, 2-etil-hexil, izodecil și izotridecil, R ₂ este un radical alifatic-aromatic, prezintând temperatura de curgere -39...-42°C, temperatura de aprindere 200...238°C, indice de viscozitate 76...186, fiind obținuți în două etape succesive, cu obținerea inițial a unui semiester și ulterior a disterului asimetric corespunzător, în condiții de cataliză acidă în soluție.	45
Din brevetul RO 104393, se cunoaște utilizarea esterilor micști ai acidului adipic ca plastifianti pentru policlorura de vinil, care se obțin prin reacția de esterificare a acidului adipic cu un amestec echimolecular format din fenol etoxilat și un alcool alifatic monohidroxilic ales dintre alcoolul n-butilic sau 2-etil-hexanol, componenta alcoolică fiind luată în exces de 3...20%, în prezența unui catalizator acid, cu eliminarea apei rezultate din reacție sub formă de amestec azeotrop, cu solventi aromatici ca antrenanți, cu separare, purificare și decolorare cu cărbune activ.	47

În literatură este raportată o încercare de realizare a unor produse similare, dar care prezintă o serie de aspecte neclarificate precum condițiile exprese de sinteză, prezentând de asemenea dezavantajul necesității introducerii unei faze suplimentare de îndepărțare a acidității remanente, iar alternativa folosirii unor alcooli trihidroxilici prezintă riscul inevitabil de apariție a unor reacții de structurare. Se poate menționa faptul că se lucrează cu doar un singur exemplu de alcool dihidroxilic, adică de neopentilglicol, respectiv trihidroxilic, și anume trimetilolpropan, neexistând, în aceste condiții, posibilitatea de a urmări și certifica niște proprietăți specifice în funcție de variația lungimii alcoolului polifuncțional care constituie un parametru fundamental sau coloana vertebrală a structurii produselor imaginante (N. Ponnekanti, K. Savita, *J. Synth. Lubr.*, 2008 25 (4) 131-136).

În plus, și spre deosebire de acest studiu care folosește atât acidul sebacic (în două exemple), cât și acidul adipic (doar într-un singur exemplu), respectiv un monoalcool cu lungime relativ redusă, în speță 2-etyl-hexanol, studiu care nu este în măsură să poată extrage concluzii pertinente în această situație în care coexistă o sumedenie de variabile aleatorii, cercetarea noastră se bazează pe alcooli dihidroxilici (glicoli) diverși, pe acid adipic și pe izodecanol (alcool cu lungime și efect apreciabil), constituindu-se astfel într-un demers sistematic și univoc.

Problema tehnică pe care o rezolvă inventia constă în obținerea de lubrifianti sintetici de tip ester complecsi prin alegerea reactanților, a raportului acestora în cadrul rețetei elaborate, în conceperea modului de desfășurare a sintezei, în scopul realizării unor derivați a căror structură să fie cât mai apropiată de cea teoretică, în stabilirea parametrilor esențiali ai metodei propuse precum raportul dintre reactanți, cantitatea de solvent folosită, solvent care are și rol de agent azeotropic de extragere a apei de reacție, temperatura, timpul și modul de prelucrare finală a masei de reacție, în sensul realizării unor compuși de puritate înaltă, cu structuri și caracteristici reproductibile, în clasa unor esteri cu structură complexă care să manifeste proprietăți specifice de lubrifiant.

Lubrifiantul sintetic de tip ester complex, definit cu formula generală $R_2OOC - (CH_2)_4 - COO - R_1 - OOC - (CH_2)_4 - COOR_2$, conform inventiei, elimină dezavantajele menționate, prin aceea că R_1 este un radical trietenil-, dietilen-, monoetenil-, 1,3-propilen-, 1,4-butilen-, 1,5-pentametilen-, 1,6-hexametilenglicol, iar R_2 este un radical de izodecil, care prezintă calități de fluid tribologic, cu indice de viscozitate de 147...190, punct de inflamabilitate de 230...242°C, punct de curgere de -42°C...+ 6°C, diametrul petei de uzură de 0,4...1,0 mm raportat la uleiul de bază, respectiv de 0,30...0,85 mm pentru uleiul aditivat.

Procedeul de obținere a unui lubrifiant sintetic de tip ester complex, în două faze succesive, conform inventiei, constă în reacția alcoolului dihidroxilic-glicol, ales dintre tri- etilenglicol, dietilenglicol, monoetilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentametilenglicol, 1,6-hexametilenglicol reacționează, într-o primă fază, cu acid adipic în raport molar 1:2, în condițiile asigurării unui exces minim de acid adipic de 0,001...0,05 moli față de teorie, în sistem autocatalizat, în prezență de 20...200% solvent aromatic, ales dintre toluen, benzen și xilen, cu extragerea apei de reacție timp de 32...48 h, urmată de răcirea masei de reacție până la 70...80°C și adăugarea, într-o a doua fază, a izodecanolului în raport molar 1:2, cu un exces de 0,01...0,1 moli izodecanol față de teorie, optional 50...150 ml toluen, readucerea la reflux și extragerea apei de reacție timp de 65...145 h, îndepărțarea solventului până la o temperatură de blaz de 260...270°C, urmată de devolatilizare în vid de 20...25 mm col Hg, până la o temperatură de blaz de 260...270°C, decolorare la cald cu cărbune activ și filtrare.

RO 125772 B1

Invenția prezintă următoarele avantaje:	1
- prin folosirea unei serii de alcooli dihidroxilici-glicoli cu o structură progresiv variată, se dobândește posibilitatea de realizare a unor produse cu mase moleculare, respectiv structuri diferite, putându-se urmări în felul acesta în mod nemijlocit varierea proprietăților în funcție de această structură, putându-se stabili cu acuratețe trăsăturile specifice ale acestor derivați considerați uleiuri lubrifiante, respectiv se poate preciza nivelul de performanță în domeniul tribologic;	3
- procedeul folosit asigură atât posibilitatea producerii unor compuși care să se identifice cu structura teoretică admisă, cât și să permită, prin repetare, o reproductibilitate certă a acestei structuri, precum și atingerea unui nivel înalt de puritate;	5
- materiile prime, solventii, sunt produse accesibile, aparatura este simplă, iar procedeul în sine este economic și ușor de transpus în practică.	7
Se dau în continuare 7 exemple de realizare a invenției.	9
Exemplul 1. Într-un balon cu 2 gături de 2000 ml, prevăzut cu termometru și cu cap Dean-Stark de extragere și separare a apei de reacție, respectiv de returnare a solventului, cuplat cu un refrigerent de reflux, se introduc 0,8 moli (120 g) trietilenglicol, 1,6 moli (233,6 g) acid adipic, 150 ml toluen plus circa 20 ml toluen în capul extractor, granule de porțelan poros pentru asigurarea unei fierberi liniștite, după care se procedează la desfășurarea primei faze. Amestecul de reacție se aduce la reflux, iar apa de reacție se extrage pe parcursul a 32 h, timp în care temperatura crește progresiv de la 108 spre 120°C. După răcire la circa 70...80°C, se procedează la desfășurarea fazei a doua, respectiv se adaugă 1,6 moli (252,8 g) izodecanol plus 0,0455 moli (7,2 g) exces izodecanol și 50 ml toluen suplimentar, se reduce la reflux și se menține în aceste condiții încă 65 h, când se extrage apa de reacție, timp în care temperatura crește de la 140 la 145°C. În final se îndepărtează toluenul pe instalație până la o temperatură de blaz de 260°C, după care produsul se devolatilizează în vid până la o temperatură de blaz de 260°C și un vid de 20 mm col Hg, se decolorează la cald cu cărbune activ și se filtrează.	11
Esterul cu structură complexă astfel obținut, adică trietilenglicoldiadipat blocat la capete cu izodecanol, cod TRI AD DEC, este caracterizat prin indicii fizico-chimici reprezentativi redați în tabelul 1.	13
Exemplul 2. Într-o instalație similară cu cea descrisă în exemplul 1, se introduc 0,9 moli (94,5 g) dietilenglicol, 1,8 moli (262,8 g) acid adipic, plus 0,008 moli (1,2 g) exces acid adipic, 190 ml toluen, plus 20 ml toluen în capul extractor, după care se desfășoară faza întâi exact ca în exemplul 1, pe parcursul a 48 h, când temperatura crește progresiv de la 113°C la 122°C. După răcire la 70...80°C, se adaugă 0,8 moli (284,4 g) izodecanol plus 0,034 moli (5,6 g) exces izodecanol, respectiv 30 ml toluen suplimentar, după care se desfășoară faza a doua, exact la fel ca în exemplul 1, în care amestecul se aduce la reflux, unde se menține 72 h, perioadă în care temperatura crește progresiv de la 144 la 154°C în final, după care se procedează la fel ca în exemplul 1.	15
Esterul cu structură complexă astfel obținut, adică dietilenglicoldiadipat blocat la capete cu izodecanol, cod DI AD DEC, este caracterizat prin indicii fizico-chimici reprezentativi redați în tabelul 1.	17
Exemplul 3. Într-o instalație similară cu cea descrisă în exemplul 1, se introduc 1,0 moli (62 g) monoetilenglicol, 2,0 moli (292 g) acid adipic, plus 0,027 moli (4 g) acid adipic suplimentar, 300 ml toluen, plus 20 ml toluen în capul extractor, după care se desfășoară faza întâi exact ca în exemplul 1, pe parcursul a 70 h, timp în care temperatura crește de la	19
	21
	23
	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45

1 113 la 115°C. După răcire la 70...80°C, se adaugă 2,0 moli (316 g) izodecanol plus 0,057 moli
3 (9 g) izodecanol în exces, respectiv se adaugă 100 ml toluen suplimentar, după care se
5 desfășoară faza a doua exact ca în exemplul 1, în care amestecul se aduce la reflux unde
se menține 82 h, timp în care temperatura crește de la 135 la 137°C în final, după care se
procedează la fel ca în exemplul 1.

7 Esterul cu structură complexă astfel obținut, adică monoetilenglicoldiadiipat blocat la
capete cu izodecanol, cod MONO AD DEC, este caracterizat prin indicii fizico-chimici
reprezentativi redați în tabelul 1.

9 **Exemplul 4.** Într-o instalație similară cu cea descrisă în exemplul 1, se introduc
11 0,9 moli (68,4 g) 1,3 propilenglicol, 1,8 moli (262,8 g) acid adipic, plus 0,008 moli (1,2 g)
13 exces acid adipic, 250 ml toluen plus 20 ml toluen în capul extractor, după care se desfă-
15 șoară faza întâi exact ca în exemplul 1, pe parcursul a 48 h, când temperatura a crescut
treptat de la 113 spre 118°C. După răcire la 70...80°C, se adaugă 1,8 moli (284,4 g) izode-
17 canol, plus 0,067 moli (10,6 g) exces izodecanol, după care se desfășoară faza a doua
exact ca în exemplul 1, în care amestecul se aduce la reflux unde se menține 94 h, timp în
care temperatura crește de la 140 la 142°C spre final, după care se procedează la fel ca în
exemplul 1.

19 Esterul cu structură complexă astfel obținut, adică 1,3 propilenglicoldiadiipat blocat
la capete cu izodecanol, cod 1.3 AD DEC, este caracterizat prin indicii fizico-chimici
reprezentativi redați în tabelul 1.

21 **Exemplul 5.** Într-o instalație similară cu cea descrisă în exemplul 1, se introduc
23 0,9 moli (81 g) 1,4 butilenglicol, 1,8 moli (262,8 g) acid adipic, plus 0,015 moli (2,2 g) exces
25 acid adipic, 250 ml toluen plus 20 ml toluen în capul extractor, după care se desfășoară faza
27 întâi exact ca în exemplul 1, pe parcursul a 48 h, timp în care temperatura a crescut de la
29 112 la 118°C. După răcire la 70...80°C, se adaugă 1,8 moli (284,4 g) izodecanol plus
0,067 moli (10,6 g) exces izodecanol, după care se desfășoară faza a doua exact ca în
exemplul 1, în care amestecul se aduce la reflux unde se menține 120 h, timp în care
temperatura crește de la 140 la 143°C spre final, după care se procedează la fel ca în
exemplul 1.

31 Esterul cu structură complexă astfel obținut, adică 1,4-butilenglicoldiadiipat blocat la
capete cu izodecanol, cod 1,4 AD DEC, este caracterizat prin indicii fizico-chimici repre-
33 zentativi redați în tabelul 1.

35 **Exemplul 6.** Într-o instalație similară cu cea descrisă în exemplul 1, se introduc 0,85
37 moli (88,4 g) 1,5-pentametilenglicol, 1,7 moli (248,2 g) acid adipic, plus 0,012 moli (1,8 g)
39 exces acid adipic, 250 ml toluen plus 20 ml toluen în capul extractor, după care se desfă-
41 șoară faza întâi exact ca în exemplul 1, pe parcursul a 40 h, timp în care temperatura a
crescut de la 113 la 119°C. După răcire la 70...80°C, se adaugă 1,7 moli (268,6 g) izode-
canol, plus 0,10 moli (15,8 g) exces izodecanol, după care se desfășoară faza a doua
exact ca în exemplul 1, în care amestecul se aduce la reflux unde se menține 145 h, timp în
care temperatura crește de la 138 la 140°C în final, după care se procedează la fel ca în
exemplul 1.

43 Esterul cu structură complexă astfel obținut, adică 1,5-pentametilenglicoldiadiipat
blocat la capete cu izodecanol, cod 1,5 AD DEC, este caracterizat prin indicii fizico-chimici
reprezentativi redați în tabelul 1.

45 **Exemplul 7.** Într-o instalație similară cu cea descrisă în exemplul 1, se introduc 0,85
47 moli (100,3 g) 1,6-hexametilenglicol, 1,7 moli (248,2 g) acid adipic, plus 0,012 moli (1,8 g)
49 exces acid adipic, 250 ml toluen plus 20 ml toluen în capul extractor, după care se desfă-
șoară faza întâi exact ca în exemplul 1, pe parcursul a 48 h, timp în care temperatura crește
de la 113 la 120°C. După răcire la 70...80°C, se adaugă 1,7 moli (268,6 g) izodecanol,

RO 125772 B1

plus 0,085 moli (13,4 g) exces izodecanol, după care se desfășoară faza a doua exact ca în exemplul 1, în care amestecul se aduce la reflux unde se menține 145 h, timp în care temperatura crește de la 140 la 150°C în final, după care se procedează la fel ca în exemplul 1.

Esterul cu structură complexă astfel obținut, adică 1,6-hexametilenglicoldiadiipat blocat la capete cu izodecanol cod 1,6 AD DEC, este caracterizat prin indicii fizico-chimici reprezentativi redați în tabelul 1.

Indicii fizico-chimici reprezentativi, respectiv valorile parametrilor tribologici specifici s-au determinat conform standardelor internaționale în vigoare.

Astfel, viscozitatea dinamică s-a măsurat cu ajutorul unui viscozimetru rotațional tip Rheotest RV (VEB Prufgerate-Werk, Medingen/Dresden, Germania), la 20°C, dispozitivul de măsură S1, viteza de forfecare în intervalul 1,6...1310/s.

Viscozitatea cinematică s-a determinat în acord cu ASTM D 445, indicele de viscozitate conform ASTM D 2770, punctul de curgere conform cu ASTM D 97, iar punctul de inflamabilitate conform ASTM D 92.

Diametrul petei de uzură, pe probele neaditive, considerate deci ca ulei de bază, respectiv pe probele aditive, s-a determinat pe o mașină cu 4 bile tip SETA, în acord cu ASTM D 4172.

În tabelul 1 sunt prezentate caracteristicile fizico-chimice reprezentative, iar în tabelele 2 și 3 sunt redată valorile testelor aferente definirii trăsăturilor de lubrifiere, respectiv tribologice.

Tabelul 1

Caracteristici fizico-chimice reprezentative

Nr.	Parametru	Formula moleculăriă	Masa moleculăriă	Densitatea g/cm ³ 20°C	Indicele de refracție, η^{20}_D	Viscozitatea dinamică, mPa·s 20°C
1	Cod					
1	TRI AD DEC	C ₃₈ H ₇₀ O ₁₀	686	1,0053	1,4633	124
2	DI AD DEC	C ₃₆ H ₆₆ O ₉	642	0,9949	1,4624	105
3	MONO AD DEC	C ₃₄ H ₆₂ O ₈	598	9831	1,4582	76
4	1,3 AD DEC	C ₃₅ H ₆₄ O ₈	612	9821	14598	88
5	1,4 AD DEC	C ₃₆ H ₆₆ O ₈	626	9784	14609	92
6	1,5AD DEC	C ₃₇ H ₆₈ O ₈	640	0,9759	14612	103
7	1,6 AD DEC	C ₃₈ H ₇₀ O ₈	654	0,9741	1,4615	156

Tabelul 2

Parametri tribologici reprezentativi

Nr.	Parametru	Viscozitate cinematică, mm ² /s		Indice de viscozitate, VI	Punct de aprindere, °C	Punct de tulburare (curgere), °C
		40°C	100°C			
1	LJRI AD DEC	4934	8954	164	230	<-42
2	DI AD DEC	44,36	8419	169	238	4-42
3	MONO AD DEC	35,44	6761	147	232	<-42

RO 125772 B1

Tabelul 2 (continuare)

Nr.	Parametru Cod	Viscozitate cinematică, mm ² /s		Indice de viscozi- tate, VI	Punct de aprindere, °C	Punct de tulburare (curgere), °C
		40°C	100°C			
4	1,3 AD DEC	42,08	7,974	190	232	<-42
5	1,4 AD DEC	45,13	8,672	174	242	0
6	1,5 AD DEC	48,06	9,083	172	238	-21
7	1,6 AD DEC	52,37	10,24	188	242	6

Tabelul 3

Testul pe mașina cu 4 bile

Nr.	Parametru Cod	Diametrul petei de uzură, mm, 40 daN, 60 min		
		Ulei de bază	Ulei aditivat	
			1,5% ditiofosfat de zinc	1,5% Lubrizol 1046
1	TRI AD DEC	1,00	70	0,40
2	DI AD DEC	0,90	75	0,40
3	MONO AD DEC	0,60	80	0,40
4	1,3 AD DEC	0,50	85	0,35
5	1,4 AD DEC	0,40	0,70	30
6	1,5 AD DEC	0,45	0,75	40
7	1,6 AD DEC	0,60	0,80	40

RO 125772 B1

Revendicări

1. Lubrifiant sintetic de tip ester complex, definit cu formula generală: $R_2OOC - (CH_2)_4 - COO - R_1 - OOC - (CH_2)_4 - COOR_2$ caracterizat prin aceea că R_1 este un radical trietenil-, dietilen-, monoetenil-, 1,3-propilen-, 1,4-butilen-, 1,5-pentametilen-, 1,6-hexametilen-glicol, iar R_2 este un radical de izodecil, care prezintă calități de fluid tribologic, cu indice de viscozitate de 147...190, punct de inflamabilitate de 230...242°C, punct de curgere de -42°C...+ 6°C, diametrul petei de uzură de 0,4...1,0 mm raportat la uleiul de bază, respectiv de 0,30...0,85 mm pentru uleiul aditivat.	3 5 7 9
2. Procedeu de obținere a unui lubrifiant sintetic de tip ester complex, definit cu formula generală conform revendicării 1, în două faze succesive, caracterizat prin aceea că alcoolul dihidroxilic-glicol ales dintre trietylenglicol, dietilenglicol, monoetylenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentametilenglicol, 1,6-hexametilenglicol reacționează, într-o primă fază, cu acid adipic în raport molar 1:2, în condițiile asigurării unui exces minim de acid adipic de 0,001...0,05 moli față de teorie, în sistem autocatalizat, în prezență de 20...200% solvent aromatic ales dintre toluen, benzen și xilen, cu extragerea apei de reacție timp de 32...48 h, urmată de răcirea masei de reacție până la 70...80°C și adăugarea, într-o a doua fază, a izodecanolului în raport molar 1:2, cu un exces de 0,01...0,1 moli izodecanol față de teorie, optional 50...150 ml toluen, readucerea la reflux și extragerea apei de reacție timp de 65...145 h, îndepărțarea solventului până la o temperatură de blaz de 260...270°C, urmată de devolatilizare în vid de 20...25 mm col Hg, până la o temperatură de blaz de 260...270°C, decolorare la cald cu cărbune activ și filtrare.	11 13 15 17 19 21

