



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00742**

(22) Data de depozit: **27.07.2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29.11.2013** BOPI nr. **11/2013**

(41) Data publicării cererii:
29.03.2013 BOPI nr. **3/2013**

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

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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 125100 B1; US 6583302 B1

(54) **LUBRIFIANȚI SINTETICI ESTERICI BIODEGRADABILI ȘI
PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA**



RO 128215 B1

1 Inventția se referă la un lubrifiant sintetic biodegradabili, de tip ester și la un procedeu
de obținere a acestuia.

3 Lubrifianții de tip esteric au, în general, proprietăți excelente de lubrifiere datorită
polarității indusă de gruparea esterică pe care o posedă. Grupele esterice polare ale
5 moleculelor unui astfel de lubrifiant aderă la suprafețele metalice creând filme protectoare
care reduc uzura suprafeței metalice în cauză. Această categorie de lubrifianți are o
7 volatilitate mult mai redusă în comparație cu lubrifianții tradiționali prezentând, de asemenea,
puncte de inflamabilitate mai înalte, respectiv având și capacități/tendințe de vaporizare mult
9 mai mici.

Lubrifianții esterici constituie totodată excelenți solvenți și/sau dispersanți și pot solvi
11 și dispersa, în consecință, cu relativă ușurință produsele secundare de degradare a uleiurilor.
Ca urmare, ei pot reduce puternic formarea de șlam. Dacă, pe de o parte, lubrifianții de tip
13 ester sunt stabili la procesele degradative termice și/sau oxidative, pe de altă parte,
funcționalitatea esterică conferă microbilor un ajutor major spre a-și potența acțiunea de
15 biodegradabilitate, aceste microorganisme devenind astfel mult mai eficiente. În contrast,
uleiurile lubrifiante derivate din petrol sunt mult mai greu de degradat, devenind evident faptul
17 că lubrifianții esterici sunt mult mai prietenoși pentru mediul înconjurător.

Trebuie totuși precizat faptul că sinteza efectivă a unor astfel de tipuri de lubrifianți
19 este grevată de dificultăți tehnologice inerente, respectiv producerea lor implică un efort
financiar mai ridicat. Literatura aferentă acestui domeniu prezintă diverse direcții sau tehnici
21 de realizare a unor lubrifianți esterici care să prezinte o capacitate de biodegradabilitate
sporită.

23 Astfel, se raportează epoxidarea trigliceridelor din uleiurile vegetale urmată de
tratarea produselor rezultate cu anhidride diverse, începând cu anhidrida acetică până la cea
25 n-decanoică (caprică). Se afirmă faptul că produsele obținute se pretează la utilizări în
domeniul lubrifianților, fluidelor hidraulice, fluidelor pentru prelucrarea metalelor, etc (**Sevim
27 Z.Erhat, ș.a., US RE 42313 E, 26.04.2011**).

Într-o direcție întrucâtva similară, se raportează epoxidarea acidului ricin-oleic, după
29 care gruparea epoxi este deschisă *in situ* cu acid acetic; în faza următoare, amestecul de
acizi grași bogați în acidul 9,10,12-trihidroxiocetadecanoic este esterificat cu alcooli liniari
31 și/sau ramificați C₁-C₈ rezultând produse cu un indice de viscozitate foarte bun, cu puncte
înalte de inflamabilitate (flash points) și foarte joase de tulburare (pour points). Produsele
33 prezintă, de asemenea, o stabilitate termică și oxidativă superioară dată fiind absența
nesaturării (**Bhami Dipati, ș.a., US 20110124896, 05.26.2011**).

35 O altă direcție de cercetare, în care se stipulează obiectivul de îmbunătățire a
proprietăților uleiurilor vegetale, se bazează pe ideea de a înlocui molecula glicerinei cu
37 alcooli împiedicați precum neopentilglicolul, trimetilolpropanul, și pentaeritritol. Sunt
îmbunătățite stabilitățile termice, oxidative, respectiv se sporește rezistența la hidroliză fără
39 a fi afectate prea mult caracteristicile de biodegradabilitate (**Yeog Shool Kajang ș.a., US
7781384 B2, 24.08.2010**).

41 Un alt brevet proclamă producerea de lubrifianți pe bază de compoziții care conțin
între 40 și 60% greutate de esteri de polineopentilpolioli cu acizi monocarboxilici liniari și/sau
43 ramificați cu 5 până la 18 atomi de carbon (**Mc Henry M.A., ș.a., EP 20020700993,
06.17.2009**). În general modalitatea de abordare raportată de aceste brevete/studii, este
45 limitată la o singură direcție în care se realizează o modificare mai mult sau mai puțin
elaborată a unui ulei natural vegetal.

RO 128215 B1

În fapt se poate observa că în molecula unui ulei vegetal nu s-au făcut schimbări fundamentale, remarcând totodată faptul esențial ca elementul care conferă cele mai pregnante caracteristici de lubrifiere, și, mai ales, de biodegradabilitate, în speță restul oleic, acesta a rămas în principiu prezent, neschimbat. Este evident faptul că schimbarea glicerinei cu oricare alt polioli constituie doar o "cosmetizare" a moleculei, factorii determinanți de proprietăți rămânând practic aceiași.

În ceea ce ne privește, am conceput o strategie de sinteză complet originală, în care ne-am bazat pe folosirea unui principiu nou și neraportat în literatură și anume de a realiza produse în care să creem o alternare regulată sau o distribuție succesivă a grupelor funcționale polare (esterice în fapt) cu cele nepolare (de tip lanț alchilic, adică de catenă hidrocarbonată saturată).

Într-o reprezentare schematică generală, de esență, am avea situația descrisă de următoarea forma grafică:

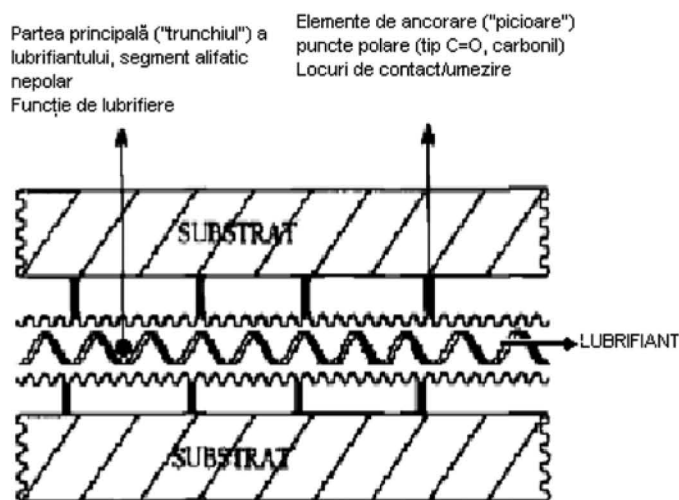


unde: ----- reprezintă funcțiunea chimică nepolară de tip lanț alchilic;

○ este funcțiunea chimică polară, în speță gruparea esterică.

În acest mod, având repartizate uniform alternat grupele funcționale chimice de tip nepolar cu cele de tip polar, sau făcând ca aceste funcțiuni chimice să fie egal distribuite de-a lungul unei molecule suficient sau satisfăcător de lungă, se va putea induce, în cel mai restrictiv caz, trăsături de lubrifiere valoroase.

Într-o prezentare mai intuitivă, principiul imaginat s-ar putea vizualiza în următoarea formă grafică, și care poate a fi definit drept "conceptul miriapod".



Principiul de alternare regulată sau de distribuție succesivă, "conceptul miriapod"

Principiul de alternare regulată sau de distribuție succesivă a funcțiunilor chimice a reprezentat, așadar, esența și baza acestui studiu, dovedindu-se deplin performant.

Este cunoscut un studiu similar (RO 125100 B1) care raportează realizarea de materiale lubrifiante de tip tetraesteri cu structură complexă, dar care se bazează pe un acid cu un număr mai mic sau, mai exact, prea mic de atomi de carbon între grupele esterice, în speță pe acidul adipic, și, în aceste condiții, nu asigură un segment alifatic suficient de lung în partea de mijloc, esențială, a moleculei, spre a se putea conferi produsului final trăsături de lubrifiere satisfăcătoare, respectiv nu prevede posibilitatea de folosire a unor catalizatori specifici de esterificare.

RO 128215 B1

1 În aceste condiții, adică pe baza existenței unei polifuncționalități în cadrul unei
molecule relativ lungi în care să inducem o alternare regulată a grupelor funcționale polare
3 cu cele nepolare, am conceput programul de sinteză a unor esteri complecși pe bază de acid
sebacic, de glicoli diverși, respectiv pe bază de acid oleic.

5 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor lubrifianți
sintetici biodegradabili cu funcțiuni chimice de tip polar și nepolar alternate succesiv. Soluția
7 prin care s-a realizat acest lucru a fost alegerea reactanților, a proporțiilor acestora în cadrul
rețetei elaborate, în conceperea modului de desfășurare a sintezei în scopul realizării unor
9 derivați care să aibe o structură cât mai apropiată de cea teoretică, în stabilirea
parametrilor de reacție, precum raportul stoichiometric între reactanți, etapizarea procesului,
11 cantitatea și tipul de solvent azeotropic, modul de conducere a reacției, în regim autocatalitic
sau catalitic, în statutarea regimului termic și de timp, respectiv a modului de prelucrare finală
13 a masei brute de reacție, în scopul asigurării posibilității de obținere a unor compuși de
puritate înaltă, cu aciditate remanentă cvasi-nulă, și cu structură și caracteristici
15 reproductibile, în clasa unor lubrifianți sintetici esterici biodegradabili cu structură complexă,
produse care să manifeste calități specifice fluidelor tribologice.

17 Lubrifiantul sintetic biodegradabil, de tip ester, definit de formula generală, $R_2 - COO$
- $R_1 - OOC - (CH_2)_8 - COO - R_1 - OOC - R_2$, conform invenției, elimină dezavantajele
19 menționate prin aceea că radicalul R_1 este un radical provenit de la trietilenglicol,
dietilenglicol, monoetilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentametilenglicol și
21 1,6-hexametilenglicol, iar R_2 este un radical oleic de forma: $CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7$
-, care prezintă caracteristici specifice de fluid tribologic, cu indice de viscozitate, IV, de
23 188...220, punct de inflamabilitate de 232...297°C, punct de curgere/tulburare de -14 ...
+28°C, diametrul petei de uzură de 0,40...0,70 mm raportat la uleiul de bază, respectiv, de
25 0,35...0,66 mm pentru uleiul aditivat.

27 Procedul de obținere a unui lubrifiant sintetic biodegradabil, de tip ester, conform
invenției, constă într-o primă fază, în care acidul sebacic reacționează cu 2,01...2,1 moli
glicol, în prezență de 20...200% solvent aromatic, raportat la masa reactanților, în sistem
29 autocatalizat sau catalizat, cu extragerea apei de reacție timp de 10...150 h, în funcție de
sistemul catalitic folosit, urmată de răcirea masei de reacție la 50...60°C, și adăugarea, în cea
31 de a doua fază, a acidului oleic, într-un raport stoichiometric cu diesterul obținut în prima
fază, readucerea la reflux și extragerea apei de reacție timp de 10...95 h, îndepărtarea
33 solventului, până la o temperatură de blaz de 250...255°C, urmată de devolatilizare în vid,
la un vid remanent de 1...15 mmHg, și o temperatură de blaz de 250...255°C, decolorare la
35 cald, cu cărbune activ, și filtrare.

37 Într-o realizare preferată, în procedeul conform invenției, glicolul este ales dintre
trietilenglicol, dietilenglicol, monoetilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-
pentametilenglicol și 1,6-hexametilenglicol și solventul aromatic este ales dintre benzen,
39 toluen și xilen.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

41 - folosirea acidului sebacic asigură un surplus de funcțiune alchilică, dată fiind
existența a 8 grupe CH_2 între grupele esterice polare, fapt care are un efect de sporire a
43 capacității de lubrifiere a derivatului în cauză;

- varierea lungimii glicolului folosit permite sintetizarea de produse cu o modificare
45 graduală a structurii și implicit a masei moleculare, respectiv permite obținerea de derivați
în măsură să prezinte o plajă mult mai largă de valori a indicatorilor specifici fluidelor
47 tribologice, fapt care definește versatilitatea acestei clase de produse;

RO 128215 B1

- procedeul propus asigură, prin simplitatea desfășurării acestuia, o posibilitate certă de reproducere a sintezei și se atestă atingerea sigură a structurilor teoretice definite de formula generală, permițând obținerea de materiale cu aciditate remanentă cvasi-nulă;
- materiile prime, solvenții, catalizatorii, sunt accesibili, aparatura utilizată este simplă, iar procedeul propus este economic;
- folosirea acidului oleic permite dobândirea atât a unor calități sigure și excelente de lubrifiere, cât și inducerea unei capacități sporite de biodegradabilitate, specifică uleiurilor vegetale, naturale.
- Se dau în continuare 7 exemple de realizare a invenției.
- Exemplul 1.** Într-un balon cu 2 găuri de 2000 ml, prevăzut cu termometru și cap Dean-Stark de extragere a apei de reacție și de returnare a solventului, cuplat cu un refrigerent ascendent de reflux, se introduc 0,8 moli (161,6 g) acid sebacic, 1,653 moli (248 g) trietilenglicol, 180 ml toluen, plus 20 ml toluen în capul extractor, porțelan poros pentru asigurarea unei fierberi liniștite, amestecul se aduce la reflux și se procedează la extragerea apei de reacție pe parcursul a 96 ore, în cadrul primei faze. După o răcire la 50...60°C, se adaugă 1,63 moli (460 g) acid oleic și se desfășoară a doua fază, când amestecul de reacție se aduce la reflux unde se menține 72 h, perioadă în care se extrage apa de reacție, temperatura din blaz crescând progresiv. În final se îndepărtează toluenul pe instalație până la o temperatură de blaz de 260°C. Masa brută de reacție se devolatilizează în vid până la o temperatură de blaz de 250°C și un vid remanent de 10 mm col Hg, se decolorează la cald cu cărbune activ și se filtrează.
- Lubrifiantul sintetic esteric biodegradabil cu structură complexă astfel obținut, cod SEB-TRI-OL, este definit prin parametrii fizico-chimici reprezentativi, redați în tabelul 1.
- Exemplul 2.** Într-o instalație similară cu cea descrisă în exemplul 1, se introduc 0,8 moli (161,6g) acid sebacic, 1,745 moli (178 g) dietilenglicol, 180 ml toluen, plus 20 ml toluen în capul extractor, după care se procedează la desfășurarea fazei întâi pe parcursul a 140 ore, exact ca în exemplul 1. După răcire la 50...60°C, se adaugă 1,63 moli (460 g) acid oleic, după care se desfășoară faza a doua pe parcursul a 72 h, respectiv, se execută prelucrarea finală, exact ca în exemplul 1.
- Lubrifiantul sintetic esteric biodegradabil cu structură complexă astfel obținut, cod SEB-DI-OL, este definit prin parametrii fizico-chimici reprezentativ, redați în tabelul 1.
- Exemplul 3.** Într-o instalație similară cu cea descrisă în exemplul 1, se introduc 0,8 moli (161,6 g) acid sebacic, 1,8 moli (111,6 g) monoetilenglicol, 200 ml toluen, plus 20 ml toluen în capul extractor, după care se procedează la desfășurarea fazei întâi pe parcursul a 110 ore, exact ca în exemplul 1. După răcire la 50...60°C, se adaugă 1,63 moli (460 g) acid oleic, după care se desfășoară faza a doua pe parcursul a 96 h, respectiv, se execută prelucrarea finală, exact ca în exemplul 1.
- Lubrifiantul sintetic esteric biodegradabil cu structură complexă astfel obținut, cod SEB-MON-OL este definit prin parametrii fizico-chimici reprezentativi, redați în tabelul 1.
- Exemplul 4.** Într-o instalație similară cu cea descrisă în exemplul 1, se introduc 0,8 moli (161,6 g) acid sebacic, 1,723 moli (131 g) 1,3 propilenglicol, 180 ml toluen, plus 20 ml toluen în capul extractor, după care se procedează la desfășurarea fazei întâi pe parcursul a 20 ore, exact ca în exemplul 1. După răcire la 50...60°C, se adaugă 1,63 moli (460 g) acid oleic, după care se desfășoară faza a doua pe parcursul a 37 h, respectiv se execută prelucrarea finală, exact ca în exemplul 1.
- Lubrifiantul sintetic esteric biodegradabil cu structură complexă astfel obținut, cod SEB-1,3 PROP-OL, este definit prin parametrii fizico-chimici reprezentativi, redați în tabelul 1.

RO 128215 B1

1 **Exemplul 5.** Într-o instalație similară cu cea descrisă în exemplul 1, se introduc
0,8 moli (161,6 g) acid sebacic, 1,69 moli (152 g) 1,4 butilenglicol, 180 ml toluen, plus 20 ml
3 toluen în capul extractor, după care se procedează la desfășurarea fazei întâi pe parcursul
a 99 ore, exact ca în exemplul 1. După răcire la 50...60°C, se adaugă 1,63 moli (460 g) acid
5 oleic, după care se desfășoară faza a doua pe parcursul a 70 h, respectiv se execută
prelucrarea finală, exact ca în exemplul 1.

7 Lubrifiantul sintetic esteric biodegradabil cu structura complexă astfel obținut, cod
SEB-1,4 BUT-OL, este definit prin parametrii fizico-chimici reprezentativi, redați în tabelul 1.

9 **Exemplul 6.** Într-o instalație similară cu cea descrisă în exemplul 1, se introduc
0,8 moli (161,6 g) acid sebacic, 1,73 moli (180 g) 1,5 pentametilenglicol, 190 ml toluen, plus
11 20 ml toluen în capul extractor, după care se procedează la desfășurarea fazei întâi pe
parcursul a 96 ore, exact ca în exemplul 1. După răcire la 50...60°C, se adaugă 1,63 moli
13 (460 g) acid oleic, după care se desfășoară faza a doua pe parcursul a 72 h, respectiv se
execută prelucrarea finală, exact ca în exemplul 1.

15 Lubrifiantul sintetic esteric biodegradabil cu structură complexă astfel obținut, cod
SEB-1,5 PENTA-OL, este definit prin parametrii fizico-chimici reprezentativi, redați în tabelul
17 1.

19 **Exemplul 7.** Într-o instalație similară cu cea descrisă în exemplul 1, se introduc
0,8 moli (161,6 g) acid sebacic, 1,67 moli (197 g) 1,6 hexametilenglicol, 190 ml toluen, plus
20 ml toluen în capul extractor, după care se procedează la desfășurarea fazei întâi pe
21 parcursul a 95 ore, exact ca în exemplul 1. După răcire la 50...60°C, se adaugă 1,63 moli
(460 g) acid oleic, după care se desfășoară faza a doua pe parcursul a 95 h, respectiv, se
23 execută prelucrarea finală, exact ca în exemplul 1.

25 Lubrifiantul sintetic esteric biodegradabil cu structura complexă astfel obținut, cod
SEB-1,6 HEXA-OL, este definit prin parametrii fizico-chimici reprezentativi, redați în tabelul
1.

27 Viscositatea dinamică s-a determinat cu un viscosimetru rotațional tip Rheotest RV
(VEB Prufgerate -Werk, Medingen/Dresden, Germania), dispozitivul SI, viteza de forfecare
29 în intervalul 1,6...1310 s⁻¹.

31 Viscositatea cinematică s-a determinat conform ASTM D 445, indicele de viscositate,
IV, conform cu ASTM D 2770, punctul de curgere/tulburare conform cu ASTM D 97, punctul
de inflamabilitate conform cu ASTM D 92, iar diametrul petei de uzură s-a determinat pe o
33 mașină cu 4 bile tip SETA, în acord cu ASTM 2266/84, la 25°C și 1400 rpm.

Tabelul 1

Parametri fizico-chimici reprezentativi

Nr.	Parametru / Cod	Formula moleculară	Masa moleculară	Densitatea	Indicele de refracție, η_D^{20}	Viscositatea dinamică, mPa·s 20°C
1	SEB-TRI-OL	C ₅₈ H ₁₀₆ O ₁₂	994	0,9787	1,4701	15,59
2	SEB-DI-OL	C ₅₄ H ₉₈ O ₁₀	906	0,9626	1,4703	12,70
3	SEB-MONO-OL	C ₅₀ H ₉₀ O ₈	818	0,9469	1,4730	12,19
4	SEB1,3PROP-OL	C ₅₂ H ₉₄ O ₈	846	0,9450	1,4691	13,09
5	SEB-1,4BUT-OL	C ₅₄ H ₉₈ O ₈	874	0,9424	1,4747*	15,55*
6	SEB-1,5PENTA-OL	C ₅₆ H ₁₀₂ O ₈	902	0,9411	1,4717	11,24
7	SEB-1,6HEXA-OL	C ₅₈ H ₁₀₆ O ₈	930	0,9270	1,4761*	16,90*

Notă: * probe testate la 30°C

RO 128215 B1

Tabelul 2 1

Parametri tribologici reprezentativi

Nr.	Parametru / Cod	Viscozitate cinematică, mm ² /s		Indice de viscozitate, IV	Punct de aprindere, °C	Punct de tulburare (curgere), °C	
		40°C	100°C				
1	SEB-TRI-OL	72,17	13,75	195	280	-14	3
2	SEB-DI-OL	65,64	12,82	199	258	+10	5
3	SEB-MONO-OL	54,83	10,62	188	242	+12	7
4	SEB-1,3PROP-OL	59,19	12,06	206	232	+19	9
5	SEB-1,4BUT-OL	69,08	14,08	213	262	+26	11
6	SEB-1,5PENTA-OL	65,17	13,16	208	276	+18	13
7	SEB-1,6HEXA-OL	69,62	14,53	220	297	+28	15

Tabelul 3 17

Testul pe mașina cu 4 bile

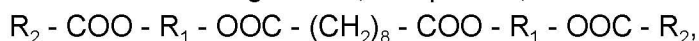
Nr.	Parametru Cod	Diametrul petei de uzură, mm, 20 daN, 100 min			
		Ulei de bază (neaditivat)	Ulei aditivat		
			1,0% ditiolfosfat de zinc	1,0% ditiocarbamat (fără cenușă)	
1	SEB-TRI-OL	0,50	0,50	0,40	19
2	SEB-DI-OL	0,60	0,58	0,55	21
3	SEB-MONO-OL	0,40	0,40	0,35	23
4	SEB1,3PROP-OL	0,50	0,48	0,45	25
5	SEB-1,4BUT-OL	0,70	0,66	0,60	27
6	SEB-1,5PENTA-OL	0,50	0,50	0,45	29
7	SEB-1,6HEXA-OL	0,60	0,58	0,55	31

Revendicări

1

3

1. Lubrifiant sintetic biodegradabili, de tip ester, definit de formula generală



5

caracterizat prin aceea că radicalul R_1 este un radical provenit de la trietilenglicol, dietilenglicol, monoetilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentametilenglicol și 1,6-hexametilenglicol, iar R_2 este un radical oleic de forma:

7



9

care prezintă caracteristici specifice de fluid tribologic, cu indice de viscozitate, IV, de 188...220, punct de inflamabilitate de 232...297°C, punct de curgere/tulburare de -14°C ... +28°C, diametrul petei de uzură de 0,40...0,70 mm raportat la uleiul de bază, respectiv, de 0,35...0,66 mm pentru uleiul aditivat.

11

13

2. Procedeu de obținere a unui lubrifiant sintetic biodegradabil, de tip ester, definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, într-o primă fază, acidul sebacic reacționează cu 2,01...2,1 moli glicol, în prezență de 20...200% solvent aromatic, raportat la masa reactanților, în sistem autocatalizat sau catalizat, cu extragerea apei de reacție timp de 10...150 h, în funcție de sistemul catalitic folosit, urmată de răcirea masei de reacție la 50...60°C, și adăugarea, în cea de-a doua fază, a acidului oleic, într-un raport stoichiometric cu diesterul obținut în prima fază, readucerea la reflux și extragerea apei de reacție timp de 10...95 h, îndepărtarea solventului, până la o temperatură de blaz de 250...255°C, urmată de devolatilizare în vid, la un vid remanent de 1...15 mmHg, și o temperatură de blaz de 250...255°C, decolorare la cald, cu cărbune activ, și filtrare.

15

17

19

21

23

25

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** glicolul este ales dintre trietilenglicol, dietilenglicol, monoetilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentametilenglicol și 1,6-hexametilenglicol, și solventul aromatic este ales dintre benzen, toluen și xilen.

