



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2014 00733**

(22) Data de depozit: **02/10/2014**

(41) Data publicării cererii:  
**29/04/2016** BOPI nr. **4/2016**

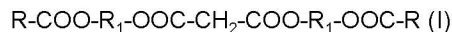
(71) Solicitant:  
• **MIRCI LIVIU-EDUARD,**  
**PIAȚA IONEL I.C.BRĂȚIANU NR.4, SC.B,**  
**AP.7, TIMIȘOARA, TM, RO**

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

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la lubrifianți sintetici malonici, biodegradabili, și la un procedeu pentru obținerea acestora. Lubrifianții conform invenției au formula



în care R este un radical de acid oleic și R<sub>1</sub> este un radical provenit de la trietilenglicol, dietilenglicol, monoetilenglicol, 1,3 propilenglicol, 1,4 butilenglicol, 1,5 pentametilenglicol și 1,6 hexametilenglicol. Procedeu conform invenției constă în reacția dintre 1 mol acid

malonic și 2,01...2,10 moli glicol în prezența 50...250% față de masa reactanților solvent aromatic în regim autocatalitic, cu aducerea amestecului de reacție la reflux, extragerea masei de reacție și răcirea la temperatura de 50...60°C, după care se adaugă 2,01...2,20 moli acid oleic, se îndepărtează solventul, iar masa brută se devolatilizează în vid, se decolorează la cald, cu cărbune activ, și se filtrează.

Revendicări: 2



24

## Lubrifianti sintetici malonici biodegradabili si procedeu de obtinere a acestora

Prezenta invenție abordează producerea unor lubrifianți sintetici esterici de tip tetraester și stabilește un procedeu de obținere a acestora.

În urmă cu mai mult de jumătate de secol s-au demarat cercetările în scopul obținerii de lubrifianți performanți necesari a fi utilizați în tehnica aeronautică care a înregistrat, la acea vreme, o dezvoltare spectaculoasă, îndeosebi în perioada 1930-1940.

Inițial, materialul lubrifiant sugerat a fost uleiul de ricin, recomandat în baza calităților sale deosebite de lubrifiere, și aceasta în pofida tendinței lui vădite de rezinificare (gumare).

În plus curând, s-a constatat că acest ulei, dar, la fel, și alte uleiuri vegetale, suferă de o deficiență majoră, și anume manifestă o vădită instabilitate la oxidare. Această trăsătură s-a dovedit a se datora părții, sau jumătății, glicerinice din molecula uleiului de ricin. Glicerina este un alcool trihidroxilic cu două grupe hidroxilice primare și una secundară. Gruparea hidroxilică secundară este instabilă din punct de vedere termic și pierde cu ușurință o moleculă de apă, în special în prezența unor acizi sau catalizatori de natură metalică.

Inercarea de esterificare a acestei grupe nu a rezolvat problema întrucât produsul obținut era ușor hidrolizabil, conducând spre acizi care catalizau degradarea ulterioară. Dacă se procedează la deshidratarea părții glicerinice se produce o legătură olefinică care se oxidează cu ușurință și polimerizează. În aceste condiții devenea evident că numai produsele similare dar fără conținut de rest glicerinic puteau rezolva problema.

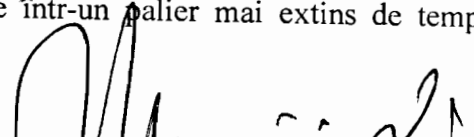
Cercetările efectuate în scopul escaladării acestor deficiențe s-au axat la început pe folosirea trimetilol etanolului  $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$  ca, sau cu rol de, triol alternativ. Acest triol se prezintă ca un compus care are un atom de carbon central care este un neo-carbon, adică este înconjurat de patru atomi de carbon, asigurând astfel o structură în care nu există  $\beta$  hidrogeni aferenți unor grupe OH. Evident s-au sintetizat esteri ai acestui triol cu acizi oleic sau stearic, obținându-se materiale care au îndeplinit așteptările, combinând proprietățile bune de lubrifiere cu o stabilitate termică mai ridicată. Într-o perioadă relativ restrânsă, 1938-1944, s-au produs și evaluat peste 3500 esteri în această direcție.

Scopul declarat era să se dezvolte un material esterice cu o stabilitate termică înaltă, un indice de vâscozitate bun, cu puncte de tulburare (Pour Points) joase, puncte inflamabilitate (Flash Points) înalte, cu o capacitate de lubrifiere superioară uleiurilor minerale (hidrocarbonate) precum și o capacitate bună de miscibilitate cu alți lubrifianți naturali sau sintetici.

S-au realizat atât diesteri în clasa adipaților, sebacaților, azelaților și similari, cât și esteri superiori pe bază de neopolioli, precum trimetilol propan și/sau pentaeritrită. Într-o lucrare încadrabilă în această direcție, s-a raportat realizarea unei familii de esteri care au arătat o stabilitate termică și oxidativă sporită. Ecești esteri s-au construit pe bază de trimetilol etan, cu structura generală de forma  $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_2 - \text{O} - \text{OC} - \text{R})_3$ , care s-au comparat cu clasa esterilor similari pe baza de trimetilol propan (R.H. Schlosberg, J.W. Chu, G.A. Kundsens, E.N. Suciuc și D.S. Aldrich, Lubrication Engineering, February 2001, pp 21-26).

Astfel, esterii neopoliolilor au devenit lubrifianți de bază folosiți la motoarele de reacție ale domeniului aeronautic în dezvoltare spectaculoasă. (T.S.Chao, M.K.jonaas și J.DeJovine, Ind.Chem. Prod.Res.Dev., 22, pp 357-362, 1983).

Odata însă cu introducerea esterilor sintetici cu atribute de lubrifianți într-o varietate sporită de aplicații industriale, altele decât cele revendicate de motoarele cu reacție ale avioanelor, precum motoarele în doi și patru timpi, domeniul hidraulic, de refrigerare și altele, s-a lărgit foarte mult spectrul dezideratelor de performanță a fi îndeplinite în aceste cazuri. Astfel, câteva din calitățile care urmau să fie atinse cuprind capacitatea de biodegradabilitate, un interval mai larg de trăsături vâscozimetrice, capacitate superioară de lubrifiere într-un palier mai extins de temperatură și economia de combustibil.



Astfel, se raportează realizarea de compoziții preferate cu capacitate înaltă de biodegradabilitate și cu vâscozitate înaltă, utile în cazul uleiurilor pentru motoarele în doi timpi ( US Patent 5.817.607, US Patent 5.767.047 , US Patent 5.681.800 ).

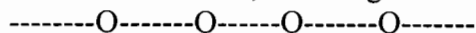
În câteva patente recente sunt descrise realizarea de compoziții de stabilitate înaltă construite pe bază de esteri derivați de la 3,5,5 trimetil hexanol și/sau cu acid 3,5,5 trimetil hexanoic (US Patent 5.798.319, US Patent 5.665.686 , 9 sept., 1997 ) respectiv și cu polioli incomplet preschimbați (US Patent 5.744.434 28 aprilie 1998, Exxon Chemical Co, US Patent 5.698.502, 16 decembrie 1997 . Exxon Chemical Co. ).

Literatura raportează și lucrări academice cu obiective similare precum sinteza de esteri pe bază de acid adipic și sebacic care să prezinte trăsături de biodegradabilitate și să certifice calități sigure de lubrifiant ( S.G. Gryglewicz și B.Kolwzan , Journal of Synthetic Lubrication, 2004/January, Vol 20, issue 4, pp. 281-288 ).

Luând în considerare tendințele de cercetare actuale raportate de literatură, în care aspectele de biodegradabilitate au căpătat o pondere semnificativă în ceea ce privește calitățile pe care trebuie să le prezinte un lubrifiant , și preluând ideea de bază după care sintezele unor lubrifianți sintetici de tip ester este valoroasă, am conceput o nouă cale abordare și anume am promovat clasa unor esteri complecși de tip tetraestic în care am înglobat restul oleic din uleiurile vegetale , parte componentă deosebit de valoroasă care induce atât calitățile de lubrifiere cât și trăsăturile de biodegradabilitate.

În același timp , în cadrul acestor sinteze am folosit principiul **alternării regulate** sau a **distribuției succesive** a grupelor ( funcțiunilor chimice ) polare , de tip esteric, cu cele nepolare , de tip hidrocarbonat, lanț alchilic.

În condițiile unei reprezentări simbolice , situația generală s-ar putea imagina ca fiind de forma;



unde : ----- este reprezentarea grafică a funcției chimice nepolare , lanț alchilic

O este reprezentarea grafică simbolică a funcției chimice polare, gruparea esterică

În condițiile acestor premise de instituire a unui program de cercetare, în care grupele chimice funcționale de polaritate diferită să fie astfel organizate încât să asigure o **alternare precis reglată** a grupelor polare respectiv nepolare, în situația realizării unei molecule corespunzător, sau satisfăcător, de lungă.

În baza acestui program modelul de funcționare sau de acțiune a unui astfel de lubrifiant , se poate imagina a acționa conform reprezentării grafice din figura 1 , admitând o definiție globală , precum **conceptul miriapod**.

Miriapod

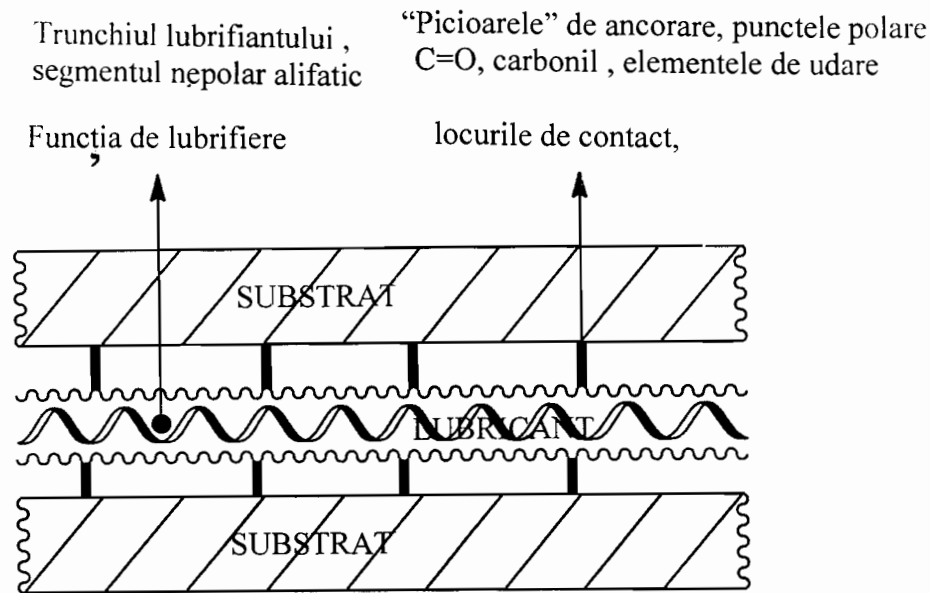


Figura 1 Principiul **alternării regulate** sau al **distribuției succesive** ,  
în cadrul **conceptului miriapod**

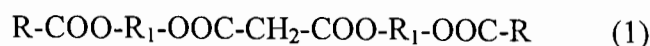
Literatura consemnează câteva rapoarte care se pot încadra în această schemă (RO 125100, RO 128215) , dar care, pe de o parte, promovează o funcțiune chimică nepolară lungă ( fie de patru fie de opt atomi de carbon ) și, pe de altă parte, folosește un catalizator acid solubil în mediul de reacție care implica, impune, folosirea unor etape laborioase de îndepărtare a acestuia și care, în final, grevează asupra randamentului metodei.

Pe baza acestor observații prezenta lucrare promovează sinteza unor tetraesteri pe baza de **acid malonic** , care aduce cu sine o mult mai mica componentă nepolară , un singur atom de carbon între grupele acide/esterice, polare. In același timp se promovează fie ideea conducerii sintezei în regim autocatalitic, pe baza grupelor acide aduse de partenerii la reacție, fie prin folosirea unui catalizator acid solid, insolubil in mediul de reacție și care poate fi îndepărtat cu ușurință la finele sintezei, prin decantare sau filtrare.

In condițiile acestui program se realizează astfel de modele moleculare încat să se asigure o alternare precisă a grupelor funcționale polare de tip esteric cu cele nepolare de tip lanț alchilic , hidrocarbonat.

Problema tehnică pe care o rezolva invenția constă în alegerea reactanților , a raportului dintre aceștia în condițiile rețetei concepute , în stabilirea sistemului de conducere a sintezei , în scopul realizării dezideratului urmărit, de obținere a unor structuri cat mai aproape de teorie, prin alegerea raportului stoichiometric optim între reactanți, a tipului și cantității de solvent folosit ca agent azeotropic de îndepărtare a apei de reacție , a modului etapizat de conducere a sintezei , în condițiile folosirii fie a unui regim autocatalitic, fie a unuia bazat pe o cataliză acidă cu catalizator solid, in statutarea regimului termic si temporal , în scopul de a obține produse de puritate cât mai înaltă , cu structuri și proprietăți reproductibile , în clasa unor lubrifianți sintetici esterici de tip tetraester, și care sa prezinte proprietăți sigure, certe, de uleiuri de bază lubrifiante.

Lubrifianții sintetici esterici astfel concepuți sunt definiți de formula generală (1):



unde : R = rest, radical, de acid oleic ,  $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-$

R<sub>1</sub> = radical provenit de la trietilen glicol, dietilen glicol, monoetilen glicol, 1,3 propilen glicol, 1,4 butilen glicol, 1,5 pentameten glicol si 1,6 hexameten glicol

-4-

și prezintă calități de uleiuri de bază lubrifiante , cu indici de vâscozitate (IV) cuprinși în intervalul 177-223, cu puncte de inflamabilitate (Flash Points) plasate în intervalul 173-205 ° C, puncte de tulburare ( Pour Points ) în limitele 0° C.....- 23° C, cu diametre ale punctelor de uzură determinate prin testare pe mașina cu 4 bile ( Four Ball Test ) pentru probele neaditivate de 0,45-0,60 mm, respectiv de 0,40-0,60 mm pentru produsele aditivate.

Procedeul de obtinere a unui lubrifiant sintetic esteric, de tip tetraester, conform invenției, constă în reacția dintre 1 mol de acid malonic cu 2,01...2,10 moli glicol, ales între trietilen glicol, dietilen glicol, monoetilen glicol, 1,3 propilen glicol, 1,4 butilen glicol, 1,5 pentametilen glicol, și 1.6 hexametilen glicol, în prima etapă , în prezența a 50....250 % greutate față de masa reactanților de solvent aromatic , ales între benzen, toluen sau xilen, în condițiile folosirii fie a unui regim autocatalitic fie a unui catalizator acid solid, tip Amberlit, cu aducerea amestecului de reacție la reflux, cu extragerea apei de reacție dezvoltate pe parcursul a 15...80 de ore, cu răcirea masei de reacție la 50-60° C, și desfășurarea etapei a doua, care presupune adăugarea a 2,01...2,10 moli de acid oleic, readucerea la reflux și extragerea apei de reacție pe parcursul a 50...80 de ore , îndepărtarea pe instalație a solventului până la o temperatură de blaz de 250-260 ° C, după care se execută o devolatilizare în vid , la un vid remanent de 1...5 mm coloana de Hg, și o temperatură de blaz de 250-260° C, tratare, decolorare , cu cărbune activ și filtrare .

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- realizează compuși cu o pondere crescută de funcțiune chimică polară , fapt care asigură o mai bună umectare, ancorare, a suprafeței lubrificate;
- variația rezultată prin varierea, modificarea , structurii glicolului ales, permite dobândirea de materiale cu o plaja largită de proprietăți;
- folosirea fie a unui regim autocatalitic fie a unui catalizator acid solid, elimină etapele laborioase finale de neutralizare și spălare a produselor atunci cand se folosește un catalizator acid solubil în mediul de reacție, ceea ce este un avantaj evident;
- procedeul e simplu, reproductibil, permițând atingerea unor structuri moleculare cât mai apropiate de teorie;
- materialele utilizate , solventii, sistemul catalitic, sunt ieftine , procedeul este economic iar aparatura este nepretentioasă;
- structurile realizate , prin alternarea programată, indușă, a funcțiunilor polare respectiv nepolare, permit dobândirea unor caracteristici valoroase de lubrifiere

Se dau in continuare 7 exemple de realizare a invenției.

**Exemplul 1.** Intr-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 ( 83,2 g ) acid malonic , 1,653 moli ( 248 g ) trietilen glicol, 270 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 70 de ore, în cadrul primei etape. După o răcire la 50-60° C, se adaugă 1,64 moli ( 463 g ) acid oleic și se desfășoară a doua etapă, când amestecul se aduce la reflux unde este menținut 80 de ore, când se extrage apa de reacție , temperatura de blaz crescând progresiv. In final toluenul se îndepărtează pe instalație până la o temperatură de blaz de 260-270° C .Masa brută se devolatilizează în vid până la o temperatură de blaz de 250-260 ° C și un vid remanent de 1....5 mm coloană de Hg, se decolorează la cald cu cărbune activ, și se filtrează.

Lubrifiantul esteric de tip tetraester astfel realizat, cod **MAL-TRI-OL** , este definit prin charactersiticele fizico-chimice prezentate in Tabelul 1.

**Exemplul 2** .Intr-o instalatie similară cu cea prezentată în exemplul 1, se introduc 0,8 moli( 83,2 g) acid malonic, 1,68 moli ( 178 g ) dietilen glicol, 200 ml toluen, plus 20 ml toluen în capul extractor, porțelan poros , după care se procedează la desfășurarea primei etape , pe parcursul a 70 de ore, exact ca în exemplul 1. După răcire la 50-60° C, se adaugă 1,63 moli ( 460 g ) acid oleic , după care

-5-

se desfășoară etapa a doua , pe parcursul a 80 de ore, respectiv se realizează prelucrarea finală , exact ca în exemplul 1.

Lubrifiantul sintetic esteric de tip tetraester astfel realizat , cod **MAL-DI-OL** , este definit prin caracteristicile fizico-chimice prezentate in Tabelul 1.

**Exemplul 3** . Intr-o instalație similară cu cea descrisă în exemplul 1 , se introduc 1,0 moli ( 104 g ) acid malonic, 2,13 moli ( 132 g ) (mono) etilen glicol , 200 ml toluen plus 20 ml toluen în capul extractor, porțelan poros , după care se procedează la desfășurarea etapei întâia pe parcursul a 15 ore , exact ca în exemplul 1. După răcire la 50-60° C , se adaugă 2,03 moli ( 572 g ) acid oleic după care se desfășoară etapa a doua , pe parcursul a 70 de ore , respectiv se realizează prelucrarea finală exact ca în exemplul 1.

Lubrifiantul sintetic esteric de tip tetraester astfel realizat , cod **MAL-MONO-OL**, este definit prin caracteristicile fizico-chimice prezentate in tabelul 1.

**Exemplul 4**. Intr-o instalație similară cu cea descrisă în exemplul 1 , se introduc 0,8 moli ( 83,2 g ) acid malonic , 1,71 moli ( 130 g ) 1,3 propilen glicol , 175 ml toluen , plus 20 ml toluen în capul extractor, porțelan poros, după care se procedează la desfășurarea primei etape , pe parcursul a 45 ore exact ca în exemplul 1. După răcire la 50-60° C , se adaugă 1,638 ( 462 g ) acid oleic, după care se desfășoară etapa a doua pe parcursul a 50 de ore , respectiv se realizează prelucrarea finală , exact ca în exemplul 1.

Lubrifiantul sintetic esteric de tip tetraester astfel realizat, cod **MAL-1,3 PROP-OL**, este definit prin caracteristicile fizico-chimice prezentate in Tabelul 1.

**Exemplul 5**. Intr-o instalație similară cu cea prezentată în exemplul 1, se introduc 0,8 moli ( 83,2 g ) acid malonic, 1,85 moli ( 167 g ) 1,4 butilen glicol, 175 ml toluen , plus 20 ml toluen în capul extractor, porțelan poros, după care se procedează la desfășurarea primei etape , pe parcursul a 50 de ore, exact ca în exemplul 1. După răcire la 50-60° C, se adaugă 1,64 moli ( 463 g ) acid oleic, după care se desfășoară etapa a doua pe parcursul a 67 de ore , respectiv se realizează prelucrarea finală , exact ca în exemplul 1.

Lubrifiantul sintetic esteric de tip tetraester astfel realizat, cod **MAL-1,4 BUT -OL** , este definit prin caracteristicile fizico-chimice prezentate in Tabelul 1.

**Exemplul 6**. Intr-o instalație similară cu cea descrisă în exemplul 1 , se introduc 0,8 moli ( 83,2 g ) acid malonic, 1,70 moli ( 177 g ) 1,5 pentameten glicol, 175 ml toluen, plus 20 ml toluen în capul extractor, porțelan poros, după care se procedează la desfășurarea primei etape pe parcursul a 67 de 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 etapa a doua pe parcursul a 70 de ore , respectiv se realizează prelucrarea finală , exact ca în exemplul 1.

Lubrifiantul sintetic esteric de tip tetraester astfel realizat , cod **MAL-1,5 PENTA-OL**, este definit prin caracteristicile fizico-chimice prezentate in Tabelul 1.

**Exemplul 7**. Intr-o instalație similară cu cea descrisă în exemplul 1 se introduc 0,8 moli ( 83,2 g ) acid malonic, 1,72 moli ( 203 g ) 1,6 hexameten glicol ( tip Aldrich, 97%) , 175 ml toluen plus 20 ml toluen în capul extractor, porțelan poros, după care se procedează la desfășurarea primei etape pe parcursul a 75 de 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 etapa a doua pe parcursul a 64 de ore , respectiv se realizează prelucrarea finală , exact ca in exemplul 1.

Lubrifiantul sintetic esteric de tip tetraester astfel realizat, cod **MAL-1,6 HEXA-OL**, este definit prin caracteristicile fizico-chimice prezentate in tabelul 1.

Toate substanțele chimice folosite în sinteze au fost de puritate înaltă, provenite de la firme renumite, de prestigiu, precum Aldrich si Merck.

Vâscozitatea dinamică s-a determinat cu un vâscozimetru rotațional Rheotest RV ( VEB Prüfgerate -Werk, Medingen/Dresden , Germania ) , dispozitivul S1, viteza de forfecare în intervalul 1,6....1310 s<sup>-1</sup>.

-6-

Vâscozitatea cinematică s-a determinat în acord cu ASTM D 445, indicele de vâscozitate (IV) în acord cu ASTM D 2770, punctul de tulburare ( Pour Point ) conform cu ASTM D 97, punctul de inflamabilitate ( Flash Point ) conform cu ASTM D 92.

Diametrul petei de uzură a fost evaluat pe probele neaditivate, respectiv aditivate , prin testare pe o mașină cu 4 bile , tip SETA, conform ASTM 2266/84 , la 25 ° C, și 1400 rpm.

Valorile testelor determinate în aceste condiții sunt redate în Tabelele 2 și 3.

**Tabelul 1. Caracteristicile fizico-chimice reprezentative**

Nr.	Parametru Cod	Formula moleculara	Masa moleculară	Densi- tatea g/cm <sup>3</sup> 20 ° C	Indicele de refracție, $n_D^{20}$	Vâscozitatea dinamică, mPa·s 20 ° C
1	MAL-TRI-OL	C <sub>51</sub> H <sub>92</sub> O <sub>12</sub>	896	0,9495	1,4670	4,77
2	MAL-DI-OL	C <sub>47</sub> H <sub>84</sub> O <sub>10</sub>	808	0,9436	1,4668	5,30
3	MAL-MONO OL	C <sub>43</sub> H <sub>76</sub> O <sub>8</sub>	720	0,9112	1,4662	4,01
4	MAL-1,3 PROP- OL	C <sub>45</sub> H <sub>80</sub> O <sub>8</sub>	748	0,9242	1,4675	4,20
5	MAL-1,4 BUT- OL	C <sub>47</sub> H <sub>84</sub> O <sub>8</sub>	776	0,9255	1,4683	4,73
6	MAL-1,5PENTA- OL	C <sub>49</sub> H <sub>88</sub> O <sub>8</sub>	804	0,9198	1,4672	4,54
7	MAL-1, 6 HEXA-OL	C <sub>51</sub> H <sub>92</sub> O <sub>8</sub>	832	0,9160	1,4680	5,73

Maria Lăzăreanu

**Tabelul 2. Parametri tribologici reprezentativi**

Nr.	Parametru Cod	Vâscozitatea cinematică, mm <sup>2</sup> /s		Indicele de vâscozitate, IV	Punct de inflamabilitate, °C	Punct de tulburare °C
		40°C	100°C			
1	MAL-TRI- OL	24,40	5,81	195	203	-23
2	MAL-DI-OL	24,13	5,52	177	198	-15
3	MAL-MONO- OL	17,40	4,73	214	173	-8
4	MAL-1,3 PROP- OL	22,26	5,77	222	195	-4
5	MAL-1,4 BUT-OL	25,36	6,39	223	202	-1
6	MAL-1,5 PENTA - OL	25,15	6,08	205	205	-12
7	MAL-1,6 HEXA-OL	31,34	6,97	193	204	0

**Tabelul 3. 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% ditionofosfat de zinc	1,0 % ditiono- carbamat (fara cenusa)
1	MAL-TRI- OL	0,5	0,45	0,40
2	MAL-DI-OL	0,6	0,55	0,50
3	MAL-MONO- OL	0,6	0,6	0,55
4	MAL-1,3 PROP- OL	0,4	0,4	0,4
5	MAL-1,4 BUT- OL	0,4	0,4	0,4
6	MAL-1,5 PENTA -OL	0,55	0,5	0,45
7	MAL-1,6 HEXA OL	0,6	0,5	0,45

*Handwritten signature and notes at the bottom right of the page.*



### Revendicari

1. Lubrifianți sintetici esterici de tip tetraester cu o structură în care se induce o alternare regulată sau o distribuție succesivă a funcțiunilor chimice polare de tip esteric cu cele nepolare, de tip alchilic, **caracterizați prin aceea că** sunt definiți de formula generală (1):



unde: R = rest, radical, de acid oleic,  $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-$

$R_1$  = radical provenit de la trietilen glicol, dietilen glicol, monoetilen glicol, 1,3 propilen glicol, 1,4 butilen glicol, 1,5 pentametilen glicol și 1,6 hexametilen glicol

care prezintă proprietăți valabile de uleiuri de bază lubrifiante, cu indici de vâscozitate (IV) cuprinși în intervalul 177-223, cu puncte de inflamabilitate (Flash Points) plasate în intervalul 173-205 °C, cu puncte de tulburare (Pour Points) în limitele 0° C până la -23° C, cu diametre ale punctelor de uzură determinate pe mașina cu 4 bile (Four Ball Test) pentru uleiurile neaditivate de 0,45-0,60 mm, respectiv de 0,40-0,60 mm pentru produsele aditivate.

2. Procedeu de obținere a unui lubrifiant sintetic esteric de tip tetraester, definit de formula (1), conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** 1 mol de acid malonic este pus să reacționeze cu 2,01...2,10 moli glicol, ales între trietilen glicol, dietilen glicol, monoetilen glicol, 1,3 propilen glicol, 1,4 butilen glicol, 1,5 pentametilen glicol și 1,6 hexametilen glicol, într-o primă etapă. În prezența a 50...250% greutate față de masa reactanților, de solvent aromatic, ales între benzen, toluen și xilen, în condițiile folosirii fie a unui regim autocatalitic, fie a unui regim în care se folosește un catalizator acid solid, tip Amberlit, cu aducerea amestecului de reacție la reflux, cu extragerea apei de reacție dezvoltate pe parcursul a 15-80 de ore, cu răcirea masei de reacție la 50-60 °C și desfășurarea etapei a doua, care presupune adăugarea a 2,01...2,20 moli acid oleic, readucerea la reflux și extragerea apei de reacție pe parcursul a 50-80 de ore, îndepărtarea pe instalație a solventului până la o temperatură de blaz de 250-260 °C, după care se execută o devolatilizare în vid la un vid remanent de 1...5 mm coloană de Hg și o temperatură de blaz de 250-260 °C, tratare-decolorare cu cărbune activ și filtrare.

Maria Lina