



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00232

(22) Data de depozit: 18/04/2017

(41) Data publicării cererii:  
30/10/2018 BOPI nr. 10/2018

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

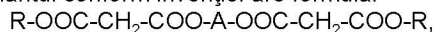
(72) Inventatori:  
• MIRCI LIVIU EDUARD,  
PIAȚA IONEL I.C.BRĂȚIANU NR.4, SC.B,  
AP.7, TIMIȘOARA, TM, RO

(54) LUBRIFIANȚI TETRAESTERICI MALONICI INVERȘI  
ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un lubrifiant sintetic de tip tetraester, și la un procedeu de obținere a acestuia.

Lubrifiantul conform invenției are formula:



în care R este un radical de izotridecanol, A este un radical provenit de la trietilen glicol, dietilen glicol, 1,3-propilen glicol, 1,4-butilen glicol, 1,5-pentameten glicol și 1,6-hexameten glicol. Procedeu conform invenției constă în aceea că în prima etapă are loc reacția dintre 1 mol glicol și 2...2,1 moli acid malonic, în prezența unui solvent aromatic uzual pentru extragerea apei de reacție, și cu utilizarea unui catalizator de tip Amberlit, după care, în a doua etapă, peste masa de

reacție răcită la temperatura camerei, se adaugă 2...2,1 moli izotridecanol, se readuce la reflux, cu extragerea apei de reacție și îndepărtarea solventului până la o temperatură de blaz de 250...260°C, la care se execută o devolatilizare la în vid, urmată de decolorare cu cărbune activ și filtrare, rezultând un produs având proprietăți de ulei lubrifiant de bază, cu un indice de viscozitate de 52...103, punct de inflamabilitate de 131...185°C și punct de tulburare în intervalul -50...-58°C.

Revendicări: 2



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI  
Cerere de brevet de invenție  
Nr. a 2017 00232  
Data depozit .... 18-04-2017

83

## Lubrifianti tetraesterici malonici inversi si procedeu de obtinere a acestora

Prezenta inventie defineste obtinerea de lubrifianti sintetici tetraesterici malonici inversi si statuteaza un procedeu de obtinere a acestora.

Problema obtinerii de lubrifianti sintetici , in general, s-a datorat faptului ca produsele care se incadrau in clasa lubrifiantilor erau de provenienta fie petrolifera, fie pe baza de materiale naturale , uleiuri vegetale sau grasimi animale, care nu mai puteau sa raspunda unor exigente de performanta mereu sporite determinate de progresul tehnologic in domeniul automotiv sau aviatic, ca exemple.

Un motiv secundar , dar nu mai putin important , se referea la faptul ca produsele de sinteza se puteau obtine la un nivel inalt de puritate, si, mai ales, de constanta si precizie a structurilor.

In subsidiar trebuie mentionat faptul ca uleiurile minerale, derivate din petrol, aveau o capacitate redusa de biodegradabilitate , aspect care, in decursul timpului, a devenit o deficiente inacceptabila.

In aceste conditii solutia evidenta si la indemana, a reprezentat-o realizarea unor lubrifianti de sinteza care sa manifeste nu numai calitati performante de lubrifiere, ci sa poata sa raspunda dezideratelor de exigenta referitoare la ne-poluarea mediului inconjurator.

Exista numeroase lucrari in aceasta directie, majoritatea de tip brevete, mai putin lucrari academice, reprezentative in acest sens sunt cele realizate indeosebi dupa Cel de Al Doilea Razboi Mondial, iar ca exemple in acest sens se pot mentiona brevetele lui Alan Bell ,Synthetic ester lubricants ( US Pat 2,798,083, iulie 1957 ) in care se preconizeaza obtinerea de lubrifianti de tip ester pe baza de diesteri ai unor propandioli substituiti. In exemplul concret se indica folosirea 2,2 dimetil -3-izopropil-1,3 propandiolului in reactie cu acizi monocarboxilici liniari sau ramificati , cu grupe alchil sau alchil-alcoxi cu cel putin 8 atomi de carbon. Produsele astfel realizate prezinta puncte joase de tulburare ( low Pour Points ) , stabilitate termica inalta si prezinta o vascozitate buna pe un palier/interval relativ larg de temperatura.

In acelasi spirit Michael F.Hoare si colab. ,au primit un brevet (US Patent, 2,956,954, oct. 1960)in care se sugereaza realizarea de lubrifianti de tip ester prin folosirea unor serii de compusi monofunctionali si difunctionali din clasa diolilor, monoalcoolilor respectiv diacizilor si mono acizilor, printr-un sistem complex de sinteza cu realizarea de structuri elaborate ; diacizii preferati au fost adipic, azelaic, sebacic suberic, pimelic, in timp ce acizii monocarboxilici preferati au fost acizii cu 2 -10 atomi de carbon in molecula; similar, glicolii aveau 2-18 atomi de carbon, iar monoalcoolii sugerati aveau 1-20 atomi de carbon. Se sugera, de asemenea, folosirea de derivati cu continut de functie arilica spre a se obtine lubrifianti care sa prezinte o mai mica variatie a vascozitatii in timp ca urmare a unei depozitari mai indelungate la temperature joase.

Murray Warman si colab., au primit un patent (US Pat. 3,360,465 din dec 1967 ) in care relateaza obtinerea de lubrifianti esterici pe baza de pentaeritrita in conjunctie cu un amestec de acizi monocarboxilici , precum acid caprilic, pelargonic, valeric, metil-butiric si 2-metil pentanoic.Se revendica realizarea de produse care manifesta o constanta a vascozitatii intr-un interval larg de temperatura,

Evident cercetarile in domeniu au continuat, raportarile recente fiind exemplificative. Astfel, Richard Henry Schlosberg si colab., au primit un brevet ( US Pat. 5,674,822 dein oct 1997 ) in care raporteaza realizarea de lubrifianti adecvati pentru motoarele cu reactie , pe baza de polioli complecsi , precum neopentil glicol, 2,2 dimetilol butan, trimetilol etan, trimetilol butan, mono-pentaeritrita, , di-



pentaeritrita, tri-pentaeritrita, etilen glycol, propilen glycol, , respectiv polialchilen-glicoli ( polietilen glicoli, polipropilen-glicoli, 1,4 butan diol, sorbitol , 2-metil propandiol, polibutilen glicoli sau amestecuri din acestia precum amestecul polimerizat de etilen glicol si propilen glicol ). Acizii folositi erau de tip ramificat, liniari sau amestecuri din acestia, in timp ce catalizatorii de esterificare folositi erau alcoolati, carboxilati si/sau chelati de titan, zirconiu sau staniu. Se mentioneaza avantajul deosebit al acestei clase de esteri prin aceea ca , data fiind polaritatea lor sporita, se impiedeca solubilizarea combustibilului in filmul de lubrifiant la oprirea reactorului , respectiv expulzarea in mediul inconjurator la repornirea motorului a amestecului de combustibil si lubrifiant .

In aceiasi sfera de interese se poate mentiona brevetul primit de Robert E. Malec ( US Pat. 3,673,226, iunie 1972 ) in care se raporteaza realizarea unor lubrifianti adecvati pentru motoarele de tip turbina care raman fluizi la temperaturi extrem de joase, si care sunt sintetizati pe baza de di-trimetilol propan in conjunctie cu acizi monocarboxilici cu 2-12 atomi de carbon in molecula, in principal folosind acid n-octanoic dar si amestecuri de acid n-hexanoic, n-octanoic si n- decanoic. Se subliniaza obtinerea de proprietati exceptionale de vascozitate.

Sinteza unor esteri de trimetilol propan pe baza de ulei de palmier cu valori imbunatatite ale punctelor de tulburare ( Pour Points ) si cu caracteristici superioare de biodegradabilitate, a constituit tema unui studiu academic al Robiah Yunus si colab. ( Ind. Chem .Res. **2005**, 44(22) pp.8178-8183 ).

Un studiu in aceiasi directie raporteaza realizarea de lubrifianti pe baza de trimetilol propan in care s-au introdus cantitati variabile de segmente oxipropilenice, si care a fost ulterior esterificat cu acizi alifatici monocarboxilici cu 5 respectiv 6 atomi de carbon, sau cu amestecuri din acestia, Firdovski T.Sejidov ( Industrial Lubrication and Technology, vol 59, No 1, 12-14 ). Se precizeaza dobandirea de materiale cu vascozitate inalta si la 100° C, valori joase ale punctelor de tulburare, indici inalti ale punctelor de auto-aprindere si, in general , o dependenta excelenta intre proprietatile de vascozitate si temperatura.

In scopul largirii palierului de temperatura in care un lubrifiant sa fie capabil sa functioneze eficient, in speta in intervalul 150° la 350° C, se propune folosirea unor compozitii catre contin cantitati semnificative esteri aril difosfatici cu formula generala de forma :  $(RO)_2P(O)-O-Ar-O-(O)P(OR)_2$  , unde Ar este nesubstituit sau este un alchil (C1-C12) cu substituenti aril, iar R este un alchil nesubstituit sau cu substituent arilic, autor Sundeep Shankwalkar si colab ( US Pat. 5,560,849, oct 1996 ).

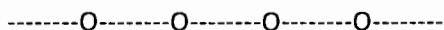
Ca o privire de ansamblu a domeniului lubrifiantilor de tip esteric , se pot face cateva observatii fundamentale. Astfel , esterii reprezinta o familie larga de uleiuri lubrifiante de baza care sunt astfel concepute incat sa asigure dobandirea de proprietati fizice si de performanta specifice .

Polaritatea intrinseca imbunatateste performanta de lubrifiere prin reducerea volatilitatii, sporirea lubricitatii, asigurand o operare mult mai curata, si prezentand atribute certe de biodegradabilitate. Dat fiind faptul ca exista o plaja extrem de larga de materii prime disponibile, acest lucru face posibila optimizarea proprietatilor si asigurarea unor valori de performanta superioare. Aceasta clasa mai poseda un avantaj suplimentar si anume acela de a se preta la amestecare cu alte categorii, clase, de lubrifianti , unde proprietatile lor complementare pot imbunatati substantial balanta de calitati a produsului final. Desi folosirea lubrifiantilor de tip ester are o varsta de mai bine de 60 de ani , utilizarea si dezvoltarea lor se face in continuare in scopul acoperirii domeniului de conditii severe.



In ceea ce ne priveste , am conceput o strategie de sinteza complet originala, in care ne-am bazat pe folosirea unui principiu nou si neraportat in literatura si anume de a realiza produse in care sa creem o **alternare regulata sau o distributie succesiva** a grupelor functionale polare ( esterice in fapt ) cu cele nepolare ( de tip lant alchilic , adica de catena hidrocarbonata saturata ).

Intr-o reprezentare schematica generala ,de esenta, am avea situatia descrisa de urmatoarea forma grafica:



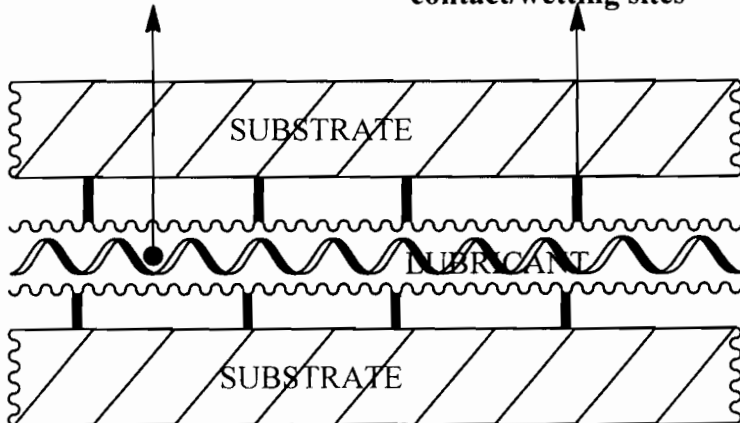
unde : ----- reprezinta functiunea chimica nepolara de tip lant alchilic

O este functiunea chimica polara , in speta gruparea esterica

In acest mod , avand repartizate **uniform alternat** grupele functionale chimice de tip nepolar cu cele de tip polar , sau facand ca aceste functiuni chimice sa fie egal distribuite de-a lungul unei molecule suficient sau satisfacator de lunga , se va putea induce , in cel mai restrictiv caz , trasaturi de lubrifiere valoroase .

Intr-o prezentare mai intuitiva , principiul imaginat s-ar putea vizualiza ( in limbaj international )in urmatoarea forma grafica, si care poate a fi definit drept "**conceptul miriapod**".

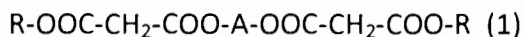
Lubricant "body"/trunk non-polar segment (aliphatic) <b>lubrication function</b>	"Legs" polar points (C=O, carbonyl) anchoring elements <b>contact/wetting sites</b>
--	--



The regular alternation or successive distribution principle, "the myriapod" concept

Principiul de **alternare regulata** sau **de distributie succesiva** a functiunilor chimice a reprezentat, asadar, esenta si baza acestui studiu , dovedindu-se deplin performant.

In acest spirit s-au realizat o serie de compusi complecsi tetra-esterici definiti de formula generala (1):



unde:

R este un radical de izotridecanol -  $C_{13} H_{27}$

A este un radical provenit de la trietilen glicol, dietilen glicol, monoetilen glicol, 1,3 propilen glicol, 1,4 butilen glicol, 1,5 pentametilen glicol si 1,6 hexametilen glicol.

Literatura consemneaza cateva rapoarte care se pot incadra in aceasta schema precum (RO 125100, RO 128215 ) , dar care se deosebesc de aceasta lucrare prin aceea ca in acest caz se foloseste un acid cu o singura grupa  $CH_2$  fapt care asigura o pondere superioara a polaritatii cu tot ce decurge din acest fapt , precum o sporire a capacitatii de umectare a substratului care are repercursiuni extrem de favorabile asupra calitatilor de lubricitate si, nu in ultimul rand, maresta decisiv proprietatile de biodegradabilitate.

De subliniat folosirea in aceasta lucrare in reactia de esterificare a unui catalizator acid solid ,tip Amberlit, care este foarte usor de indepartat din sistem dupa faza de sinteza.

Lubrifiantii astfel realizati prezinta caracteristici nete de uleiuri de baza lubrifiante, cu valori ale punctelor de inflamabilitate (Flash Points ) plasate in intervalul  $131^{\circ}C-184^{\circ}C$  , cu valori ale indicilor de vascozitate (IV), cuprinse in intervalul 52-103, cu puncte de tulburare ( Pour Points) excelente distribuite in plaja de valori de la  $-50^{\circ}C$  pana la  $-58^{\circ}C$  , cu diametre ale punctelor de uzura determinate prin testare pe masina cu 4 bile ( Four Ball Test ) , pentru probele neaditivate de 0,6 -0,75 mm, respectiv de 0,5 -065 pentru produsele aditivate.

Procedeul de obtinere a unui lubrifiant esteric , de tip tetraester, conform inventiei , consta in reactia dintre 1 mol glicol, ales intre trietilen glicol, dietilen glicol, monoetilen glicol, 1,3 propilen glicol, 1,4 butilen glicol, 1,5 pentametilen glicol, 1,6 hexametilen glicol, cu 2,01...2,10 moli acid malonic, in prima etapa , in prezenta a 50...250% greutate fata de masa reactantilor de solvent aromatic cu rol de extragere azeotropica a apei de reactie, ales intre benzen, toluen sau xilen, cu folosirea unui catalizator solid de tip Amberlit , in proportie de 1...5 % fata de masa reactantilor, cu aducerea amestecului de reactie la reflux ,cu extragerea apei de reactie pe parcursul a 2-7 ore, racirea masei de reactie la temperatura camerei si desfasurarea etapei a doua , care presupune adaugarea a 2,01...2,10 moli de izotridecanol , readucerea la reflux si extragerea apei de reactie pe parcursul a 15-30 de ore , urmata de indepartarea pe instalatie a solventului pana la o temperatura de blaz de  $250-260^{\circ}C$ , dupa care se executa o devolatilizare in vid , la un vid remanent de 1...5 mm coloana Hg, si o temperatura de blaz de  $250-260^{\circ}C$  , decolorare cu carbune activ si filtrare.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

-realizeaza compusi cu o pondere sporita a polaritatii, fapt care asigura dobandirea a doua deziderate esentiale:

a) se obtine o umectare superioara a suprafetei tratate care aduce cu sine o lubricitate superioara



b) se induce o capacitate de biodegradabilitate reamarcabila.

- prin varierea structurii glicolului folosit se pot obtine materiale cu proprietati variate pe o plaja larga de indici;
- folosirea unui catalizator acid solid aduce cu sine o serie de avantaje legate de faza de purificare;
- procedeul e simplu , reproductibil, permitand obtinerea de structuri moleculare cat mai aproape de teorie;
- materialele folosite, solventii, sistemul catalitic, sunt ieftine, procedeul este economic iar aparatura este clásica, nepretentioasa;
- structurile realizate , prin alternarea programata a functiilor polare respectiv nepolare, permit obtinerea de materiale cu caracteristici valoroase de lubrifiere.

Se dau in continuare 7 exemple de realizare a inventiei.

**Exemplul 1.** Intr-un balón cu 2 gaturi de 2000 ml, prevazut cu termometru si Cap Dean-Stark de extragere a apei de reactie si de returnare a solventului, cuplat cu un refrigerent ascendent de reflux, se introduc 0,8 moli ( 120 g ) de trietilen glicol , 1,64 moli ( 170 g ) acid malonic, 300 ml toluen , plus 20 ml toluen in capul extractor, 5 g catalizator, Amberlit, portelan poros pentru asigurarea unei fierberi linistite, amestecul se aduce la reflux si se procedeaza la extragerea apei de reactie pe parcursul a 5 ore , in cadrul primei etape. Masa de reactie se aduce la circa 50°C, se adauga 1,7 moli ( 340 g ) izotridecanol, si se procedeaza la desfasurarea celei de a doua etape, cand amestecul se aduce la reflux, unde este mentinut circa 23 ore pe parcursul careia se extrage apa de reactie, temperatura din blaz crescand progresiv. In final toluenul se indeparteaza pe instalatie pana la o temperatura de blaz de 250-260°C. Masa bruta se devolatilizeaza in vid pana la o temperatura de blaz de 250-260°C si un vid remanent de 1...5 mm coloana Hg, se decoloreaza la cald cu carbune activ si se filtreaza.

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

**Exemplul 2.** Intr-o instalatie similara cu cea prezentata in exemplul 1, se introduc 0,8 moli ( 84,8 g ) dietilen glicol, 1,64 moli ( 170g ) acid malonic, 300 ml toluen plus 20 ml toluen in capul extractor, 5 g catalizator, Amberlit, portelan poros , dupa care se procedeaza la desfasurarea primei etape , pe parcursul a 2 ore , exact ca in exemplul 1. Dupa racire la circa 50°C se adauga 1,7 moli ( 340 g ) izotridecanol si se desfasoara etapa a doua , pe parcursul a 20 ore , respectiv se realizeaza prelucrarea finala, exact ca in exemplul 1.

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

**Exemplul 3.** Intr-o instalatie similara cu cea descrisa in exemplul 1 , se introduc 0,66 moli ( 41 g ) monoetilenglicol, 1,32 moli ( 138 g ) acid malonic ,300 ml toluen plus 20 ml toluen in capul extractor, 5 g catalizator , Amberlit, portelan poros , dupa care se procedeaza la desfasurarea primei etape , pe parcursul a 4 ore , exact ca in exemplul 1. Dupa racire la circa 50°C , se adauga 1,32 moli ( 264 g ) izotridecanol si se desfasoara etapa a doua , pe parcursul a 18 ore , respectiv se realizeaza prelucrarea finala exact ca in exemplul 1.

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



**Exemplul 4.** Intr-o instalatie similara cu cea descrisa in exemplul 1, se introduc 0,66 moli (50 g) 1,3 propilen glicol, 1,32 moli (138 g) acid malonic, 300 ml toluen plus 20 ml toluen in capul extractor, 5 g catalizator, Amberlit, portelan poros, dupa care se procedeaza la desfasurarea primei etape, pe parcursul a 4 ore, exact ca in exemplul 1. Dupa racire la circa 50°C, se adauga 1,4 moli (280 g) izotridecanol si se desfasoara etapa a doua, pe parcursul a 15 ore, respectiv se realizeaza prelucrarea finala exact ca in exemplul 1.

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

**Exemplul 5.** Intr-o instalatie similara cu cea descrisa in exemplul 1, se introduc 0,66 moli (60 g) 1,4 butilen glicol, 1,32 moli (138 g) acid malonic, 300 ml toluen, plus 20 ml toluen in capul extractor, 5 g catalizator, Amberlit, portelan poros, dupa care se procedeaza la desfasurarea primei etape, pe parcursul a 2 ore, exact ca in exemplul 1. Dupa o racire la circa 50°C, se adauga 1,4 moli (280 g) izotridecanol, si se desfasoara etapa doua, pe parcursul a 16 ore, respectiv se realizeaza prelucrarea finala exact ca in exemplul 1.

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

**Exemplul 6.** Intr-o instalatie similara cu cea descrisa in exemplul 1, se introduc 0,66 moli (70 g) 1,5 pentameten glicol, 1,32 moli (138 g) acid malonic, 200 ml toluen, plus 20 ml toluen in capul extractor, 5 g catalizator, Amberlit, portelan poros, dupa care se procedeaza la desfasurarea primei etape, pe parcursul a 3 ore, exact ca in exemplul 1. Dupa o racire la circa 50°C, se adauga 1,35 moli (270 g) izotridecanol, si se desfasoara etapa a doua, pe parcursul a 16 ore, respectiv se realizeaza prelucrarea finala exact ca in exemplul 1.

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

**Exemplul 7.** Intr-o instalatie similara cu cea descrisa in exemplul 1, se introduc 0,65 moli (77,5g) 1,6 hexameten glicol, 1,3 moli (135,2 g) acid malonic, 200 ml toluen, plus 20 ml toluen in capul extractor, 5 g catalizator, Amberlit, portelan poros, dupa care se procedeaza la desfasurarea primei etape, pe parcursul a 4 ore, exact ca in exemplul 1. Dupa o racire la circa 50°C, se adauga 1,31 moli (262 g) izotridecanol, si se desfasoara etapa a doua, pe parcursul a 9 ore, respectiv se realizeaza prelucrarea finala exact ca in exemplul 1.

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

Toate substantele folosite in sinteze au fost de puritate inalta, provenite de la firme renumite, de prestigiu, precum Aldrich si Merck.

Vascozitatea dinamica s-a determinat cu un vascozimetru rotational Rheotest RV (VEB Prüfgerate-Werk Medingen/Dresden, Germania), dispozitivul S1, viteza de forfecare in intervalul 1,6.....1310 s<sup>-1</sup>.

Vascozitatea cinematica s-a determinat in acord cu ASTM D 445, indicele de vascozitate (IV) in 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 uzura a fost evaluat pe probele neaditivite, respectiv aditivite, prin testare pe o masina cu 4 bile, tip SETA, conform cu ASTM 2266/84, la 25°C, si 1400 rpm.

Valorile testelor determinate in aceste conditii sunt rediate in Tabelele 2 si 3.



Tabelul 1. Parametrii fizico-chimici reprezentativi

Nr.	Parametru	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
	Cod					
1	MAL-TRI-IZOTRI	C <sub>38</sub> H <sub>70</sub> O <sub>10</sub>	686	0,9378	1,4520	28,26
2	MAL-DI-IZOTRI	C <sub>36</sub> H <sub>66</sub> O <sub>9</sub>	642	0,9298	1,4515	25,93
3	MAL-MONO-IZOTRI	C <sub>34</sub> H <sub>62</sub> O <sub>8</sub>	598	0,8939	1,4494	19,79
4	MAL-1,3 PROP- IZOTRI	C <sub>35</sub> H <sub>64</sub> O <sub>8</sub>	612	0,9203	1,4510	24,65
5	MAL-1,4 BUT- IZOTRI	C <sub>36</sub> H <sub>66</sub> O <sub>8</sub>	626	0,9254	1,4525	25,88
6	MAL-1,5PENTA- IZOTRI	C <sub>37</sub> H <sub>68</sub> O <sub>8</sub>	640	0,9276	1,4535	27,38
7	MAL -1,6HEXA- IZOTRI	C <sub>38</sub> H <sub>70</sub> O <sub>8</sub>	654	0,9166	1,4525	23,00



Tabelul 2. Parametri tribologici reprezentativi

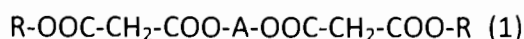
Nr.	Parametru Cod	Vâscozitatea cinematică, mm <sup>2</sup> /s		Indicele de vâscozitate, IV	Punct de inflamabilitate, °C	Punct de tulburare °C
		40°C	100°C			
1	MAL-TRI-IZOTRI	12,11	2,755	61	165	-54
2	MAL-DI-IZOTRI	11,82	2,799	85	143	-50
3	MAL-MONO- IZOTRI	8,75	2,211	52	131	-58
4	MAL-1,3 PROP- IZOTRI	11,91	2,802	82	182	-52
5	MAL-1,4 BUT- IZOTRI	13,07	3,061	101	129	-52
6	MAL-1,5 PENTA - IZOTRI	13,48	3,120	102	172	-52
7	MAL-1,6 HEXA- IZOTRI	11,21	2,800	103	184	-52

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% ditiofosfat de zinc	1,0 % ditio- carbamat (fara cenusa)
1	MAL-TRI- IZOTRI	0,6	0,55	0,50
2	MAL-DI-IZOTRI	0,65	0,60	0,60
3	MAL-MONO- IZOTRI	0,75	0,65	0,65
4	MAL-1,3 PROP- IZOTRI	0,7	0,6	0,60
5	MAL-1,4 BUT- IZOTRI	0,65	0,6	0,60
6	MAL-1,5 PENTA - IZOTRI	0,65	0,55	0,50
7	MAL-1,6 HEXA IZOTRI	0,6	0,5	0,50

### Revendicari

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



unde:

R este un radical de izotridecanol - C<sub>13</sub> H<sub>27</sub>

A este 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 valori ale punctelor de inflamabilitate (Flash Points) plasate în intervalul 131°C-184°C, cu valori ale indicilor de vascozitate (IV), cuprinse în intervalul 52-103, cu puncte de tulburare (Pour Points) excelente distribuite în plaja de valori de la -50°C până la -58 °C, cu diametre ale punctelor de uzură determinate prin testare pe mașină cu 4 bile (Four Ball Test), pentru probele neaditivate de 0,6 -0,75 mm, respectiv de 0,5 -0,65 pentru produsele aditivate.

2. Procedeu de obținere a unui lubrifianț sintetic esterice de tip tetraester, definit de formula 1, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea ca** el constă în reacția dintre 1 mol glicol, ales între trietilen glicol, dietilen glicol, monoetilen glicol, 1,3 propilen glicol, 1,4 butilen glicol, 1,5 pentametilen glicol, 1,6 hexametilen glicol, cu 2,01...2,10 moli acid malonic, în prima etapă, în prezența a 50...250% greutate față de masa reactanților de solvent aromatic cu rol de extragere azeotropică a apei de reacție, ales între benzen, toluen sau xilen, cu folosirea unui catalizator solid de tip Amberlit, în proporție de 1...5 % față de masa reactanților, cu aducerea amestecului de reacție la reflux, cu extragerea apei de reacție pe parcursul a 2-7 ore, răcirea masei de reacție la temperatura camerei și desfasurarea etapei a doua, care presupune adaugarea a 2,01...2,10 moli de izotridecanol, readucerea la reflux și extragerea apei de reacție pe parcursul a 15-30 de ore, urmata de îndepărtarea pe instalație a solventului până la o temperatură de blaz de 250-260°C, după care se execută o devolatilizare in vid, la un vid remanent de 1...5 mm coloana Hg, și o temperatură de blaz de 250-260°C, decolorare cu carbune activ și filtrare.

