



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0614172-2 A2**

(22) Data de Depósito: 27/07/2006  
(43) Data da Publicação: 15/03/2011  
(RPI 2097)



(51) *Int.Cl.:*  
C10M 105/38  
C10M 171/00  
C10N 20/02  
C10N 30/02  
C10N 40/30

(54) Título: **MATERIAL DE BASE DE LUBRIFICANTE DE ÉSTER DE POLIOL**

(30) Prioridade Unionista: 27/07/2005 US 60/702,906

(73) Titular(es): THE LUBRIZOL CORPORATION

(72) Inventor(es): GEORGE PSILLAS

(74) Procurador(es): Vieira de Mello Advogados

(86) Pedido Internacional: PCT US2006029448 de 27/07/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/014337 de 01/02/2007

(57) Resumo: MATERIAL DE BASE DE LUBRIFICANTE DE ÉSTER DE POLIOL Misturas cruzadas de materiais de base de éster sintético são produzidas a partir de materiais de base de ésteres sintéticos de alta viscosidade dotados de uma viscosidade entre cerca de iso 120 a 140 e materiais de base de ésteres sintéticos convencionais de viscosidades variáveis para formarem materiais de base dotados de viscosidades entre cerca de iso 68 a iso 220. Lubrificantes formados a partir das misturas cruzadas têm miscibilidade suficiente com fluidos de refrigeração HFC com uso mínimo de ácidos carboxílicos i-C9 para formarem o éster.

**MATERIAL DE BASE DE LUBRIFICANTE DE ÉSTER DE POLIOL****Antecedentes da Invenção**

Refere-se a presente invenção a materiais de base de lubrificantes de éster de poliol sintéticos, e mais particularmente a misturas cruzadas de materiais de base de lubrificantes de éster sintético de alta viscosidade com materiais de base de éster de poliol convencionais adequados para o uso em sistemas de compressores e de refrigeração.

É amplamente conhecido que os clorofluorocarbonetos anteriormente utilizados como propelentes em aerossóis e como fluidos de refrigeração não são mais usados devido ao impacto prejudicial na camada de ozônio da terra. Os esforços para eliminar o uso de clorofluorocarbonetos conduziram ao desenvolvimento de fluidos alternativos que são hidrocarbonetos altamente ou plenamente fluorados.

Os fluidos de refrigeração operacionais geralmente incluem uma quantidade menor de lubrificante. Tipicamente, os fluidos de refrigeração incluem entre cerca de 5 a 15 ou 20 partes, em peso, de lubrificante, com o equilíbrio sendo o fluorocarbono. Nos sistemas de clorofluorocarbono, os lubrificantes eram tradicionalmente óleos minerais, os quais são plenamente miscíveis com os clorofluorocarbonetos. Não obstante, esses lubrificantes não são miscíveis com os hidrocarbonetos altamente ou plenamente fluorados, tais como 1,1,1,2-tetrafluoroetano, comumente conhecido como HFC-

134a, e outros fluorocarbonetos isentos de cloro, incluindo hidrofluorocarbono (HFC) dotado de 1 a 3 átomos de carbono e preferentemente 1 a 2 átomos de carbono, por exemplo, difluorometano (HFC-32), trifluorometano (HFC-23), pentafluoroetano (HFC-125), 1,1,2,2,-tetrafluoroetano (HFC-134), 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), e 1,1-difluoroetano (HFC-152a).

Muito embora os HFC não sejam miscíveis com óleo mineral, determinados ésteres carboxílicos de compostos poliídrolícos, também conhecidos como esters de poliálcool ou POEs, são plenamente miscíveis com os fluidos altamente ou plenamente fluorados. Os lubrificantes de éster de poliálcool são preparados pela condensação de determinados polióis, tais como pentaeritritol, neopentil glicol e trimetilpropanol, e ácidos monocarboxílicos lineares ou ramificados que contêm entre cerca de 4 a 10 átomos de carbono. Para aperfeiçoar a capacidade de mistura, tipicamente a mistura de ácido carboxílico inclui 30-85 mols% de ácido 3, 5, 5 trimetilexanoico (iso-C-9). Não obstante, acontecimentos recentes limitaram a disponibilidade do iso-C-9. Esta escassez de iso-C-9 tornou difícil e/ou dispendioso manufaturar ésteres de poliálcool utilizando-se iso-C-9.

Conseqüentemente, é desejável proporcionar-se materiais de base lubrificante de ésteres sintéticos miscíveis com HFCs dotados de viscosidades entre cerca de ISO 68 até 220 com base nas misturas cruzadas de dois ou mais materiais de base. A mistura é compre-

endida de um material de base sintético de alta viscosidade formado por condensação de neopentilpoliol e ácidos monocarboxílicos lineares e ramificados, em que se utiliza pouco ou nenhum iso-C-9 na mistura de ácido carboxílico, e um material de base de éster de poliol convencional. A mistura cruzada é miscível com HFCs independentemente do uso limitado de iso-C-9, e proporciona um material de base econômico nas vezes em que os suprimentos de iso-C-9 são limitados.

#### 10 Sumário da Invenção

Constitui um objetivo da presente invenção produzir uma ampla gama de lubrificantes de éster de poliol que são miscíveis com HFCs com mínimo ou nenhum uso de iso-C-9 na mistura de reação de ácido carboxílico.

Outro objetivo da presente invenção consiste em proporcionar um material de base lubrificante para sistemas de ar-condicionado e refrigeração.

Outro objetivo da presente invenção consiste em proporcionar um processo econômico de preparar materiais de base de ésteres sintéticos que são dotados de capacidade de mistura suficiente com refrigerantes HFC com uso limitado de ácidos carboxílicos iso-C-9.

Outro objetivo da presente invenção consiste em proporcionar um material de base de éster sintético que é dotado de capacidade de mistura suficiente com refrigerantes HFC com uso de ácidos carbo-

xílicos iso-C-9 limitado, o qual exhibe uma proteção ao desgaste superior e aumenta a eficiência de compressor.

De acordo com a invenção, proporcionam-se  
5 misturas cruzadas de lubrificantes de éster sintético adequados para o uso com uma ampla gama de fluidos de refrigeração HFC. Os requerentes descobriram que misturas cruzadas de i) materiais de base de éster de poliol convencionais de viscosidades variáveis; e ii)  
10 material de base de alta viscosidade de iso 120 a 140, formados com pouco ou nenhum iso-C-9, proporcionam uma gama de materiais de base de éster de poliol de alta e baixa viscosidade que são miscíveis com fluidos de refrigeração HFC e exibem proteção superior contra o  
15 desgaste.

#### Descrição Detalhada da Invenção

Na descrição apresentada em seguida, para propósitos de explanação e não de limitação, expõem-se detalhes específicos a fim de proporcionar uma compreensão completa da presente invenção. Não obstante, será evidente para aquele versado na técnica que a presente invenção pode ser praticada em outras concretizações que se afastam destes detalhes específicos. Descrições detalhadas de processos, ácidos e métodos amplamente conhecidos para manufaturar os mesmos são omitidos de maneira a não confundir a descrição da presente invenção.

#### Materiais de Mistura Cruzada

A mistura de materiais de base de éster sintético da presente invenção compreende uma mistura cruzada de a) determinados materiais de base de éster sintético de alta viscosidade e b) materiais de base de éster sintético convencionais.

### **Éster de Poliol de Alta Viscosidade**

O material de base éster de poliol de alta viscosidade é formado por condensação de neopentil-poliol e uma mistura de ácidos monocarboxílicos lineares e ramificados em um excesso de grupos hidroxila, em que é usado pouco ou nenhum iso-C-9 na mistura de ácido carboxílico. O método para produzir esse material de base de éster sintético de alta viscosidade encontra-se exposto na patente U.S. No. 6.744.093 que fica incorporada neste contexto por referência.

De acordo com uma concretização, o material de base de alta viscosidade é uma mistura de ésteres que formam o produto de reação de um processo de duas etapas. Na etapa inicial, faz-se reagir um poliol de neopentil dotado de 8 a 10 átomos de carbono com um ácido ou uma mistura de ácidos de ácidos  $C_4 - C_{10}$  lineares e/ou ácidos  $C_5 - C_{10}$  ramificados na presença de um excesso de grupos hidroxila para grupos carboxila na presença de um catalisador ácido para formar uma mistura parcial de ésteres de polineopentiléster. O excesso de grupos hidroxila é necessário para promover a polimerização dos ésteres parciais e a relação molar de ácido ou mistura de ácidos para o poliol pode ser

variada na dependência da velocidade de reação desejada, do grau de condensação e da viscosidade final desejada do material de base. Depois que a água de reação antecipada foi removida do vaso de reação para  
5 proporcionar um produto de viscosidade desejada, o éster de polineopentilpoliol parcial resultante é então levado a reagir com um excesso de um ácido ou uma mistura de ácidos que pode variar ou ser a mesma mistura de ácidos usada na etapa inicial para proporcionar  
10 o produto de éster de alta viscosidade.

Mais particularmente, o éster de poliol de alta viscosidade usado na mistura cruzada da presente invenção é dotado de uma viscosidade de iso 120 a 140 e é preparado de acordo com o método descrito  
15 anteriormente e na patente '093 utilizando-se uma mistura de pentaeritritol e dipentaeritritol levada a reagir com uma mistura de ácidos carboxílicos selecionados a partir de um ou mais de ácidos C<sub>5</sub>, iso-C<sub>5</sub>, C<sub>7</sub>, hexanóico, iso-C<sub>9</sub> e C<sub>9</sub> monocarboxílicos.

20 De acordo com uma concretização o éster de poliol de alta viscosidade iso 120 a 140 é preparado utilizando-se uma mistura 60/40 de pentaeritritol e dipentaeritritol levada a reagir com ácidos carboxílicos selecionados a partir de um ou mais de nC<sub>5</sub>, iso-C<sub>5</sub>,  
25 nC<sub>7</sub>, hexanóico e C<sub>9</sub> na presença de um excesso de grupos hidroxila para grupos carboxila. A reação prossegue até proporcionar um produto da viscosidade desejada. Um éster de poliol de alta densidade dotado de uma

viscosidade entre iso 120 e iso 140 proporciona miscibilidade suficiente com refrigerante R134a de -38°C até 80°C mesmo sem o uso de iso-C<sub>9</sub> como um dos ácidos carboxílicos.

## 5 **Éster de Poliol Convencional**

Materiais de base de éster de poliol convencionais, tais como usados neste contexto, destinam-se a significar materiais de base de éster sintético preparados pela reação por condensação padrão de neopentilpoliol e uma seleção de ácidos monocarboxílicos lineares e ramificados.

Os materiais de base de éster convencionais da presente invenção são lubrificantes baseados éster de poliol preparado por uma reação de condensação convencional de polióis e ácidos carboxílicos. Os materiais de base de éster de poliol convencionais têm uma faixa de viscosidades de iso 20 a iso 350 e encontram-se disponíveis a partir de um número de fontes, incluindo Castrol Industrial North America Inc. Warrenville, IL sob a marca Icematic, Cognis (sob a marca Evergreen), Uniqema Corporation RL series, CPI's Solest marca da POE, Mobil EAL Arctic, JEC, e Nippon Oil.

### **Composição de Óleo Lubrificante**

Uma variedade de aditivos pode ser adicionada às misturas cruzadas para preparar o lubrificante refrigeração plenamente misturado. Estes aditivos incluem: anti-oxidantes, aditivos anti-desgaste e

desativadores de metais.

#### Anti-oxidantes

Um lubrificante de refrigeração plenamente misturado pode conter entre cerca de 0,01% a 1%, em  
5 peso, alternativamente entre cerca de 0,05% a 0,5% em  
peso, alternativamente entre cerca de 0,10% a cerca de  
0,20%, em peso, de um ou mais anti-oxidantes.

Os anti-oxidantes reduzem a tendência dos  
óleos lubrificantes serem deteriorados em serviço.  
10 Esta deterioração pode ser evidenciada pela viscosida-  
de de óleo aumentada e pelos produtos de oxidação,  
tais como ácidos, lama e depósitos semelhantes a es-  
malte nas superfícies de metal. De acordo com uma  
concretização utiliza-se 0,10%, peso, de BHT.

#### 15 Agentes anti-desgaste

Um lubrificante de refrigeração plenamente misturado também pode conter entre cerca de 0,0075%  
a 3%, em peso, alternativamente de cerca de 0,01% a  
cerca de 2%, em peso, alternativamente entre cerca de  
20 0,06% ate cerca de 1%, em peso, de um ou mais agentes  
anti-desgaste.

Os agentes anti-desgaste, como o seu nome  
implica, reduzem o desgaste das partes de metal. Os  
agentes anti-desgaste comumente usados em lubrifican-  
25 tes de refrigeração incluem Vanlube 672 que se encon-  
tra disponível a partir da RT Vanderbilt e aditivos  
anti-desgaste de tricresil fosfato (TCP).

#### Desativador de Metais

Um lubrificante de refrigeração plenamente misturado também pode conter entre cerca de 0,001% até 0,1%, em peso, alternativamente entre cerca de 0,0075% até cerca de 0,05%, em peso, de um ou mais metal desativadores, tais como tolutriazol (disponível a partir da Ciba Specialty Chemicals sob o nome comercial Irgamet TTZ) e inibidores de corrosão de ácido sebácico. De acordo com uma concretização utiliza-se 0,01%, em peso, de tolutriazol (TTZ).

#### 10 Outros aditivos

Outros aditivos incluem bloqueadores de ácido, tais como Texaco's Cadura E-10.

#### **Condições de Mistura**

As misturas cruzadas da presente invenção são preparadas por meio da mistura de éster de poliol alta de viscosidade que é dotado de uma viscosidade na faixa de iso 120 a iso 140 com ésteres de poliol convencionais de grau de viscosidade iso 20 a iso 350 para se conseguir a viscosidade final desejada. Os ésteres de poliol de alta viscosidade e convencionais juntamente com uma seleção de aditivos, se for o caso, são misturados em uma caldeira de aço inoxidável encamisada a vapor sob uma faixa de temperaturas de 120°C a 180°C durante cerca de 24 horas.

25 O grau de viscosidade desejada das misturas cruzadas é conseguido por mistura de acordo com a seguinte tabela de misturas cruzadas:

Misturas Cruzadas

|                         | Mistura<br>Cruzada iso 32 | Mistura<br>Cruzada iso 68 | Mistura<br>Cruzada iso 120 | Mistura<br>Cruzada iso 220 |
|-------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|
| POE<br>Alta viscosidade | 15%, peso, iso<br>120     | 73%, peso, iso<br>120     | 100%, peso, iso<br>120     | 60%, peso, iso<br>120      |
| POE<br>Convencional     | 85%, peso, iso<br>20      | 27%, peso, iso<br>20      | -----                      | 40%, peso, iso<br>350      |

EXEMPLOS

Os Exemplos são somente para propósitos  
 5 ilustrativos e não se destinam a limitar o escopo da  
 invenção.

Exemplo I - Ésteres de poliol de Alta Densidade Miscí-  
veis com R 134a

O exemplo seguinte ilustra que somente de-  
 10 terminados ésteres de poliol de alta viscosidade prepa-  
 rados de acordo com a patente '093 são miscíveis com R  
 134a.

|                                                             |       |       |       |       |       |         |
|-------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| <b>COMPOSIÇÃO</b><br>Preparada usando-se o<br>processo '093 |       |       |       |       |       |         |
| Poliol, Mol %                                               | 100%  | 100%  | 100%  | 100%  | 100%  | 100%    |
| Ácidos, Mol %                                               |       |       |       |       |       |         |
| nC5                                                         | 100%  | 50%   |       | 56%   | 5%    | 66%     |
| nC6                                                         |       |       |       |       |       |         |
| nC7                                                         |       |       | 20%   |       |       |         |
| nC9                                                         |       |       |       |       |       |         |
| nC8                                                         |       |       |       |       |       |         |
| 3 METHYL<br>VALERIC 10%                                     |       |       | 10%   |       |       |         |
| iso-C5                                                      |       |       |       | 34%   |       | 34%     |
| Hexanóico                                                   |       |       |       | 10%   |       |         |
| 2-EH                                                        |       |       | 70%   |       | 95%   |         |
| Iso-c9                                                      |       | 50%   |       |       |       |         |
| Outros aditivos                                             |       |       |       |       |       |         |
| BHT %                                                       | 0,10% | 0,10% | 0,10% | 0,10% | 0,10% | 0,10%   |
| Propriedades<br>Físico/Químicas                             |       |       |       |       |       |         |
| Viscosidade Reagida                                         | 220   | 220   | 232   | 139   | 196   | 120-139 |
| 40C                                                         | 220   | 220   | 232   | 139   | 196   | 120     |
| Miscibilidade de R134a<br>sob temperatura ambi-<br>ente     | Não   | Não   | Não   | -38   | Não   | -39     |

Os dados demonstram que somente esters de poliol de alta viscosidade dotados de uma viscosidade na faixa de iso 120 a iso 140 são miscíveis com R 134a. Desta forma, as misturas cruzadas deverão ser preparadas com ésteres de poliol de alta viscosidade dentro desta faixa.

#### Exemplo II - Misturas Cruzadas

| Mistura Cruzada<br>Amostra N° | % iso C-9 | Mistura                 | % aditivo<br>anti-desgaste | BHT%<br>TTZ%   |
|-------------------------------|-----------|-------------------------|----------------------------|----------------|
| 1                             | 0         | 27% SW20<br>73% VG120   | 0,03%                      | 0,10%<br>0,01% |
| 2                             | 0         | 27% SW20<br>73% VG120   | 0,00%                      | 0,10%<br>0,01% |
| 3                             | 0         | 27% SW20<br>73% VG120   | 0,015%                     | 0,10%<br>0,01% |
| 4                             | 0         | 27% SW20<br>73% VG120   | 0,0075%                    | 0,10%<br>0,01% |
| 5                             | 0         | 100% VG120              | 0,00%                      | 0,10%<br>0,01% |
| 6                             | 45        | 40% SW 350<br>60% VG120 | 0,00%                      | 0,10%<br>0,01% |

**VG120**= grau de alta viscosidade de iso 120 disponível a partir da Hatco Corporation

**SW20**= iso 20 POE disponível a partir da Castrol Industrial North America

5 **SW68**= iso 68 POE disponível a partir da Castrol Industrial North America

**SW220**= iso 220 POE disponível a partir da Castrol Industrial North America

10 **SW350**= iso 350 POE disponível a partir da Castrol Industrial North America

#### Example III - Dados de Desgaste

As propriedades de desgaste das misturas cruzadas foram testadas de acordo com ASTM D2670 Falex

Pin e Vee Block Test. O Falex Pin & Vee Block Test avalia as propriedades de pressão extrema ou características de desgaste de um lubrificante. A máquina faz girar o pino de teste contra dois blocos Vee esta-  
5 cionários a 290 rpm. Carga é aplicada aos blocos Vee através de um mecanismo de cremalheira e o espécime de teste é mergulhado no lubrificante de mistura cruzada enquanto se faz borbulhar refrigerante R-134a através do lubrificante. Uma carga de 113,5 kg (250 libras)  
10 foi aplicada durante os primeiros 5 minutos do período de amaciamento e uma carga de 181,5 kg (400 libras) foi aplicada durante os 30 minutos de duração do teste. O desgaste é medido e reportado como o número de dentes que o mecanismo de catraca avança a fim de man-  
15 ter carga constante durante o tempo de teste prescrito. Os resultados para as misturas cruzadas estão expostos na Tabela III.

Tabela III - Média de Dados de Desgaste por Falex Pin  
and Vee Block, para três passagens

|                                             |                       | Dados de Desgaste Medidos em<br>Perda em gramas |                     |                      |
|---------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------|---------------------|----------------------|
| <b>Misturas<br/>Cruzadas<br/>Amostra Nº</b> | Contagem de<br>Dentes | Pino                                            | Vee Block 1         | Vee Block 2          |
| 1                                           | 7                     | 0.0016                                          | -0.0007             | 0.0002               |
| 2                                           |                       |                                                 |                     |                      |
| 3                                           | 152                   | 0.014 <sup>2</sup>                              | 0.0005 <sup>2</sup> | 0.0002 <sup>2</sup>  |
| 4                                           | 13.75 <sup>1</sup>    | 0.0132 <sup>1</sup>                             | 0.0007 <sup>1</sup> | 0.0002 <sup>1</sup>  |
| 5                                           |                       |                                                 |                     |                      |
| 6                                           |                       |                                                 |                     |                      |
| <b>POEs<br/>Convencionais</b>               |                       |                                                 |                     |                      |
| <b>Icematic SW 68</b>                       | 23.5 <sup>1</sup>     | 0. <sup>01961</sup>                             | 0.0007 <sup>1</sup> | 0.00085 <sup>1</sup> |

fn1 Média de 4 passagens

5 fn<sup>2</sup> Média de 3 passagens

### REIVINDICAÇÕES

- 1 - Material de base de lubrificante de éster de poliol, **caracterizado pelo fato de** compreender uma mistura cruzada de material de base de éster de poliol de alta viscosidade dotado de uma viscosidade entre cerca de iso 120 até iso 140 e material de base de éster de poliol convencional de uma determinada viscosidade em uma proporção para conseguir-se a viscosidade desejada para a misturada cruzada.
- 2 - Material de base de éster de poliol, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que 15%, em peso, do material de base de alta viscosidade é misturado com 85%, em peso, de material de base convencional iso 20, para conseguir uma mistura cruzada dotada de uma viscosidade de iso 32.
- 3 - Material de base de éster de poliol, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que 73%, em peso, do material de base de alta viscosidade é misturado com 27%, em peso, de material de base convencional iso 20, para se conseguir uma mistura cruzada dotada de uma viscosidade de iso 68.
- 4 - Material de base de éster de poliol, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de** que 60%, em peso, do material de base de alta viscosidade é misturado com 40%, em peso, de material de base convencional iso 350, para se conseguir uma mistura cruzada dotada de uma viscosidade de iso 220.

RESUMOMATERIAL DE BASE DE LUBRIFICANTE DE ÉSTER DE POLIOL

Misturas cruzadas de materiais de base de éster sintético são produzidas a partir de materiais de base de ésteres sintéticos de alta viscosidade dotados de uma viscosidade entre cerca de iso 120 a 140 e materiais de base de ésteres sintéticos convencionais de viscosidades variáveis para formarem materiais de base dotados de viscosidades entre cerca de iso 68 a iso 220.

10 Lubrificantes formados a partir das misturas cruzadas têm miscibilidade suficiente com fluidos de refrigeração HFC com uso mínimo de ácidos carboxílicos i-C<sub>9</sub> para formarem o éster.