

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București

ROMANIA



(11) Nr. brevet: **109556 B1**
(51) Int.Cl.⁶ C 10 M 101/02

BREVET DE INVENȚIE

(12)

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **140066**

(22) Data de depozit: **03.06.89**

(30) Prioritate: **01.08.88/US/226765**

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.03.95 BOPI nr. **3/95**

(45) Data publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4234435

(71) Solicitant: **The Lubrizol Corporation, Wickliffe, Ohio, US**

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **David Eugene Ripple, William Bricker, Chamberlin III, US**

(54) Compoziții de ulei lubrifiant

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la compoziții de uleiuri lubrifiante, destinate motoarelor cu ardere internă, atât a celor cu aprindere prin scânteie, cât și a motoarelor diesel. Invenția stabilește natura chimică, structura și concentrația aditivilor necesari pentru a conferi compozițiilor de ulei caracteristicile necesare pentru a satisface cerințele de calitate ale celor mai noi standarde de clasificare a uleiurilor (calitatea "SG"). Compozițiile de ulei, conform invenției, conțin: o cantitate majoră de cel puțin un ulei cu proprietăți lubrifiante, asociată cu

un derivat de acid carboxilic, care este un produs al reacției dintre un agent de acilare succinic substituit cu o poliamină, amestec de esteri parțiali ai polioliilor cu acizi grași, dihidrocarilditionofosfat, de preferință de zinc, calciu, magneziu și un derivat de ester carboxilic. Aditivii se pot introduce în ulei ca atare, sau sub forma unei compoziții coccinate într-un solvent inert, de preferință ulei.

Revendicări: 2

RO 109556 B1



Invenția se referă la compoziții de uleiuri lubrifiante, destinate utilizării în motoarele cu ardere internă, cu aprindere prin scânteie sau motoare diesel.

Se cunosc uleiuri lubrifiante pentru motoare cu ardere internă, aditivat cu diferite produse chimice, în scopul ameliorării caracteristicilor de exploatare, atât ale compozițiilor de ulei cât și ale motoarelor pentru care sunt destinate. Calitatea uleiurilor, cerințele care se pun în fața compozițiilor lubrifiante, sunt impuse în general de performanțele motoarelor pentru care se produc aceste uleiuri. Odată cu dezvoltarea generală a tehnicii a avut loc și o evoluție corespunzătoare a performanțelor tehnice ale motoarelor cu ardere internă, ceea ce a impus modificarea permanentă a cerințelor de calitate față de uleiurile de lubrifiere. În această activitate de stabilire a criteriilor de calitate pentru compozițiile de ulei, destinate motoarelor cu ardere internă, sunt angrenate organisme și instituții naționale și internaționale, printre care se pot menționa: SAE (Societatea inginerilor din industria de automobile), ASTM (Societatea americană pentru testare și materiale), API (Institutul american pentru petrol). Aceste organisme au elaborat și perfecționat în timp diferite standarde sau caiete de sarcini privind calitatea uleiurilor de lubrifiere. Pentru a răspunde cerințelor acestor norme, au fost elaborate compoziții de uleiuri de lubrifiere, care printre altele prezintă o tendință mai mică de degradare în condiții de exploatare, au acțiune negativă redusă asupra motoarelor și ca atare nu provoacă uzura acestora și nu formează depozite de materiale nedorite în motor, cum ar fi de exemplu șlamurile de diferite produse, materiale peliculogene de tipul lacurilor, produse de carbonatate sau rășinile, care au tendința de a adera la pereții motoarelor, reducând în mod corespunzător eficiența acestora.

În decursul evoluției cerințelor de calitate, atât față de motoare cât și față

de uleiurile de lubrifiere, au fost stabilite diferite clasificări ale acestora din urmă, clasificări care aveau la baza lor diferite criterii de performanță tehnică în raport cu aceste uleiuri. Astfel până recent, pentru compozițiile de uleiuri de lubrifiere, care satisfăceau cerințele tehnice de calitate impuse de API Service Classification "SF", se practica categorisirea acestora la "uleiuri SF". De curând, a fost stabilită o nouă grilă de caracteristici API Service Classification "SG", iar compozițiile de uleiuri lubrifiante, care satisfac aceste cerințe de calitate, sunt clasificate ca "uleiuri SG". Uleiurile "SG" trebuie să asigure o uzură mai redusă a motorului concomitent cu o păstrare mai îndelungată și constantă a proprietăților proprii. În aceste condiții, în comparație cu sortimentele cunoscute, uleiurile "SG" îmbunătățesc în mod sensibil performanțele motorului. De asemenea, uleiurile "SG" satisfac și cerințele de calitate, care erau impuse anterior față de uleiurile tip "CC" (diesel ușoare), ceea ce bineînțeles lărgeste posibilitățile de utilizare.

Gradul de satisfacere, de către un anumit tip de compoziție de ulei lubrifiant, a cerințelor necesare pentru clasificarea lui într-o anumită grupă, de exemplu "SG", se stabilește prin supunerea acestei compoziții la teste fizico-chimice și la probe de rulare la banc, pe motoare calibrate. Aceste teste au fost elaborate pe baza recomandărilor industriei constructoare de mașini și de regulă poartă numele reprezentanților respectivi. Astfel testele pentru clasificarea "SG" sunt Testul VE Secvența Ford ("Ford Sequence VE Test"), Testul II D Secvența Oldsmobile ("The Oldsmobile Sequence II D Test"), Testul III E Secvența Buick ("The Buick Sequence III E Test"), Testul CRC-L-38 ("The CRC-L-38 Test") și Testul Caterpillar pentru motorul 1H2 pentru motorul cu un singur cilindru ("Caterpillar Single Cylinder Test Engine 1H2"). Acest din urmă test -Caterpillar- este inclus printre criteriile de perfor-

manță pentru a evalua posibilitatea utilizării uleiurilor la motoarele diesel, și anume cele corespunzătoare categoriei "CC". Dacă un anumit ulei de categoria "SG", este destinat motoarelor diesel de sarcină ridicată (categoria diesel "CD"), ea trebuie să treacă de cerințele impuse de testul "Caterpillar Syngle Cylinder Test Engine 1G2".

În afara acestor teste obligatorii ale clasificării "SG", în cazul în care se evaluează economia de combustibil, compoziția de ulei trebuie supusă testului "Sequence Fuel VI Efficient Engine Oil Dynamometer Test".

Pentru noile tipuri de uleiuri diesel "CE", instituțiile SAE, ASTM și API au elaborat criterii de calitate suplimentare, față de categoria actuală "CD", evaluabile prin testele Mack T-6, Mack T-7, Cummins NTC-400.

Condițiile de realizare ale tuturor acestor teste precum și valorile criteriile de calitate sunt descrise în lucrări publicate și prezentate în referințele bibliografice.

Compozițiile de uleiuri lubrifiante cunoscute și prezentate în literatura citată, conțin o mare diversitate de substanțe de aditivare, introduse în scopul îmbunătățirii unor caracteristici de exploatare, apreciate prin testele amintite anterior. Astfel se cunoaște că pentru a conferi compozițiilor de uleiuri lubrifiante capacitatea de a-și modifica cât mai puțin viscozitatea într-un interval de temperaturi cât mai largi din cele care se dezvoltă în timpul funcționării motoarelor cu ardere internă, se introduc produse chimice, cunoscute sub diferite denumiri ca modificatori de viscozitate, modificatori (sau îmbunătățitori) ai indicelui de viscozitate sau pur și simplu modificatori VI. În general modificatorii de viscozitate cunoscuți, care se introduc în uleiuri, sunt polimeri organici solubili în ulei, cum ar fi poliizobutilenele, polimetacrilatii (de exemplu copolimeri ai metacrilatilor care au grupe alchil de diferite lungimi), copolimerii etilen-pro-

pilenici, blocopolimerii hidrogenați ai izoprenului și stirenului, precum și poliacrilatii (de exemplu copolimerii acrilici având alchilii de diferite lungimi).

De asemenea, compozițiile de uleiuri lubrifiante cunoscute conțin și alte produse de aditivare, care au scopul de a îmbunătăți caracteristicile uleiurilor, astfel încât acestea să corespundă unor criterii de performanță stabilite prin diferite norme. În acest sens se pot cita dispersanții, agenții activi de suprafață, modificatorii de fricțiune, inhibitorii de coroziune etc. Dispersanții au rolul de a menține impuritățile solide, care se formează datorită uzurii mecanice a motoarelor, sub formă de particule suspendate, împiedicând în felul acesta formarea unor depuneri. Se cunosc produse de aditivare ale uleiurilor lubrifiante care pe lângă proprietăți de dispersanți au și proprietăți de modificatori de viscozitate. De regulă aceste produse derivă de la substanțe chimice, care au în structura lor un rest de catenă polimerică (care are proprietăți de modificador de viscozitate) pe care sunt grefate anumite grupe polare. Astfel de compuși se prepară de regulă prin grefarea moleculei cu grupe molare de o catenă macromoleculară.

Se cunosc aditivi dispersanți pentru compozițiile de ulei lubrifiant, care sunt produse rezultate în urma reacției dintre compuși aminici sau hidroxilici cu acizi succinici substituiți sau cu derivați ai acestora. Aceste tipuri de compuși, sunt descrise în referințele bibliografice, și au atât proprietăți de dispersanți cât și de modificatori de viscozitate.

Compozițiile de uleiuri cunoscute prezintă dezavantajul că nu asigură în motoarele cu ardere internă, caracteristici tehnice de exploatare superioare, așa cum acestea sunt cerute de noile teste de evaluare, datorită faptului că prin natura și concentrația aditivilor utilizați, nu se realizează proprietățile fizico-chimice dorite.

Problema tehnică, pe care o rezolvă

invenția, constă în stabilirea naturii chimice, a structurii aditivilor și a raportului cantitativ în care aceștia trebuie introduși în ulei, astfel încât compoziția de ulei lubrifiant rezultată să posede caracteristici fizico-chimice (păstrarea indicelui de viscozitate în exploatare, capacitate dispersantă față de impuritățile solide, uzură redusă a pieselor motorului prin frecare, proprietăți antioxidante etc.) care în condițiile unei diversificări a gamei de uleiuri de lubrifiere, să asigure îndeplinirea normelor de calitate privind funcționarea motoarelor.

Invenția înlătură dezavantajele compozițiilor de ulei cunoscute și în același timp rezolvă problema tehnică, prin aceea că, compoziția de ulei lubrifiant este constituită din: ulei de viscozitate lubrifiantă, într-o cantitate de până la 100% față de suma celorlalți componenți; între 0,1...15%, de preferință 2,7...2,8%, derivat de acid carboxilic, care este un produs al reacției dintre un agent de acilare succinic, substituit cu un compus poliaminic, având cel puțin o grupă -NH-, de preferință amestec de etilenpoliamine având între 3 și 10 atomi de azot în moleculă, la un raport de un echivalent gram derivat succinic, substituit până la 2 moli poliamină, de preferință un echivalent gram derivat succinic substituit la 1...1,5 echivalenți gram amină, agentul de acilare succinic substituit fiind un compus chimic format dintr-o grupă substituentă polialchilenică, de preferință poliizobutilenică, cu masa moleculară medie numerică \bar{M}_n cuprinsă între 1300...5000, la un indice de polidispersie \bar{M}_w/\bar{M}_n cuprins între 1,5...4,5, de preferință între 2,0...4,5, legată chimic de o grupă succinică și conținând cel puțin 1,3 grupe succinice la un echivalent de grupe polialchilenice; între 0,05...2%, de preferință 0,1...0,15%, amestec de esteri parțiali ai polioliilor cu acizi grași, de preferință amestec de mono și dioleați ai glicerinei; între 0,05...5%, de preferință 1,27%, dihidrocarbilitiofosfat, de preferință de zinc, calciu, magneziu, mangan, aluminiu, sta-

niu, cobalt, nichel, fier, plumb, molibden sau cupru, acidul dihidrocarbilitiofosforic fiind preparat prin reacția pentasulfurii de fosfor cu un amestec de alcool izopropilic sau *sec*-butilic cu alcoolii primari sau secundari, de preferință izooctanol, amestecul conținând cel puțin 10% molar alcool izopropilic sau *sec*-butilic: și între 0...10%, de preferință 0,82%, derivat de ester carboxilic, care este un produs al reacției dintre un derivat succinic substituit, definit mai sus, un polioliol, de preferință pentaeritritol, și un compus aminic având cel puțin o grupă -NH-, de preferință etilenpoliamine, la un raport între derivat succinic:polioliol:poliamină, exprimat în echivalenți gram, de preferință de 1,1:3,2:0,46; componentele fiind introduse în compoziție ca atare sau sub formă de concentrat, în ulei inert.

În afara aditivilor prezentați, compozițiile de ulei pot de asemenea să conțină și alte produse de aditivare cunoscute, a căror proporție în compoziție va fi determinată de necesitatea îndeplinirii cerințelor impuse de clasificarea "SG" sau în cazul în care se dorește, de exemplu și a celor impuse de clasificare "CE".

Pentru prezentarea comodă a invenției pentru componenții compoziției de ulei lubrifiant se va utiliza următoarea notație:

- (A)- ulei cu viscozitate lubrifiantă;
- (B)- derivații de acid carboxilic;
- (C)- esteri parțiali ai polioliilor cu acizi grași;
- (D)- dihidrocarbilitiofosfații;
- (E)- derivații de esteri carboxilici.

În descrierea de față concentrațiile componentelor sunt date în % gravimetrice, de substanță activă. Aceasta înseamnă că dacă de exemplu derivatul de acid carboxilic (B), este disponibil sub forma unui produs care conține 50% ulei, pentru atingerea unui conținut de 2% aditiv (B), în compoziție se vor introduce 4% din produsul care-l conține.

Numărul de echivalenți gram dintr-un agent de acilare depinde de numărul total de funcții carboxilice. La determinarea

numărului de echivalenți gram ai unui agent de acilare, nu se iau în considerare acele funcții care nu au capacitatea de a reacționa ca un agent de acilare. De regulă însă un echivalent gram revine pentru fiecare grupare carboxil. Astfel de exemplu, agentul de acilare rezultat în urma reacției unui mol de anhidridă maleică cu un mol de poliolefine, va conține doi echivalenți gram. Pentru determinarea numărului de echivalenți gram dintr-un agent de acilare se pot utiliza metodele cunoscute de determinare a funcțiilor carboxil - cum ar fi indicele de aciditate sau indicele de saponificare.

Numărul de echivalenți gram dintr-o cantitate de amină sau poliamină se determină știind că un echivalent gram al aminei este dat de raportul dintre masa moleculară și numărul de grupări amine dintr-o moleculă. Astfel pentru etilendiamină un echivalent gram este egal cu jumătate din masa moleculară, iar pentru dietilentriamină este o treime din masa moleculară. Pentru etilenpoliaminele, disponibile comercial sub forma unor amestecuri, echivalentul gram se calculează prin împărțirea greutății atomice a azotului (14), la conținutul procentual de azot în poliamină și înmulțire cu 100. Astfel un amestec comercial de etilenpoliamine care conține 34% azot va avea un echivalent gram egal cu 41,2. Un echivalent gram de amoniac sau o monoamină este chiar greutatea moleculară.

Echivalentul gram al unei hidroxilamine depinde de natura aditivului pentru obținerea căruia este destinată respectiva hidroxil-amină. Astfel în cazul, în care aceasta este utilizată la obținerea derivaților de acid carboxilic (B), prin reacție cu agentul de acilare succinic substituit, echivalentul gram al hidroxil-aminei este dat de raportul dintre masa moleculară și numărul de grupe amino din moleculă, ignorându-se deci grupele hidroxilice. Astfel atât etanolamina cât și dietanolamina vor avea în această situație echivalentul gram egal cu masele moleculare

ale respectivilor compuși. Dacă hidroxilamina este destinată obținerii derivaților de esteri carboxilici (E), echivalentul gram se calculează prin împărțirea masei moleculare la numărul de grupe hidroxil din moleculă, neluându-se deci în considerare grupele cu azot. În aceste condiții echivalentul gram al dietanolaminei va fi egal cu jumătate din masa ei moleculară.

Termenii de "substituent" și "agent de acilare" sau "agent de acilare succinic substituit", utilizați în soluția tehnică a invenției și în prezentarea detaliată a acesteia, au următoarele semnificații: prin "substituent" se înțelege un atom sau un grup de atomi, care a înlocuit un alt atom sau grup de atomi dintr-o moleculă, ca rezultat al unei reacții, iar "agentul de acilare" sau "agentul de acilare succinic substituit" se referă la compusul activ ca atare, și nu cuprinde reactanții care au rămas nereacționați după desfășurarea procedurii de preparare a respectivilor agenți.

În continuarea descrierii se vor prezenta detaliat datele referitoare la natura aditivilor și la procedeele de obținere a acestora.

(A). Ulei cu viscozitate lubrifiantă

Uleiurile care se pot utiliza, ca produs majoritar, în obținerea compozițiilor conform invenției pot fi naturale, sintetice sau amestecuri ale acestora.

Uleiurile naturale, la rândul lor, pot fi uleiuri vegetale sau animale și uleiuri minerale. Uleiuri vegetale sau animale sunt de exemplu uleiul de ricin sau așa numitele oleomargarinele din slănină. Din marea varietate de uleiuri minerale se pot aminti uleiurile lichide de petrol sau uleiurile minerale tratate cu solvenți sau acizi, care sunt de tip parafinic, naftenic sau mixte parafino-naftenice. Se pot aminti aici uleiurile lubrifiante obținute din șisturi bituminoase.

Uleiurile sintetice cuprind o gamă deosebit de largă de compuși chimici, cum ar fi hidrocarburile și hidrocarburile halogenate (ca de exemplu produsele de

polimerizare și copolimerizare a unor olefine și derivații halogenați ai acestora, și anume polipropilenele, polibutenele, copolimerii propilenei cu izobutilena, polibutenele clorurate, poli(1-hexenele), poli(1-octenele), poli(1-decenele), amestecurile acestora ș.a.); derivații alchilbenzenici (ca de exemplu dodecilbenzenii, tetradecilbenzenii, dinonilbenzenii, di(2-etilhexil)benzenii ș.a.); polifenilii (cum ar fi difenilul, derivați tetrafenilici, polifenilii alchilați etc.); difenilesterii alchilați și difenilsulfurile alchilate și derivații acestora.

Se pot de asemenea utiliza polimerii și copolimerii oxidului de etilenă și derivați ai acestuia, în care grupele hidroxilice terminale au fost modificate prin reacții de esterificare, eterificare ș.a. Ca exemple se pot cita eterul metilic al poliizopropilenglicolului având masa moleculară de circa 1000, difenileterul polietilenglicolului cu masa moleculară între 500...1000, dieterul polipropilenglicolului cu masa moleculară între 100...1500, precum și alți eteri asemănători, dar și esterii mono sau policarboxilici, de pildă cei cu acid acetic, esterii cu amestec de acizi grași C₃-C₈ sau diesterul tetraetilenglicolului cu acid oxo C₁₃.

Drept uleiuri sintetice de bază pentru formularea unor compoziții se pot de asemenea folosi esterii unor acizi dicarboxilici (ca de exemplu acidul ftalic, acidul succinic, acizii alchilsuccinici, acizii alchenilsuccinici, acidul maleic, acidul aze-laic, acidul suberic, acidul sebacic, acidul fumaric, acidul adipic, dimerul acidului linoleic, acidul malonic, acizii alchilmalonici, acizii alchenilmalonici etc.) cu o mare gamă de alcooli (cum ar fi alcoolul butilic, alcoolul hexilic, alcoolul dodecilic, alcoolul 2-etilhexilic, etilenglicolul, monoeterul dietilenglicolului, propilenglicolului ș.a.). Ca produse concrete de astfel de esterii se pot enumera dibutildipatul, esterul di(2-etilhexilic) al acidului sebacic, di(-n-hexil)fumaratul, dioctilsebacatul, diizooctilazelatul, diizodecilaze-

latul, dioctilftalatul, dodecilftalatul, dieicosilsebacatul, diesterul alcoolului 2-etilhexilic cu dimerul acidului linoleic, esterul rezultat în urma reacției unui amestec compus dintr-un mol de acid sebacic, 2 moli tetraetilenglicol și 2 moli acid 2-etilhexanoic ș.a.

Esterii care se pot utiliza ca uleiuri de bază în compoziții lubrifiante cuprind și pe cei dintre acizii monocarboxilici, având între 5 și 12 atomi de carbon și unii polioli sau eteri poliolicici, ca de exemplu neopentilglicolul, trimetilolpropanul, pentaeritritolul, dipentaeritritolul, tripentaeritritolul etc.

O clasă importantă de lubrifiante este reprezentată de compușii organici pe bază de siliciu, cum ar fi polialchil-, poliaryl-, polialcoxi- sau poliarioloxi-siloxanii dar și silicații organici, ca de exemplu tetraetilsilicatul, tetraizopropilsilicatul, tetra(2-etilhexil)silicatul, tetra(4-metilhexil)silicatul, tetra(p-terț-butilfenil)silicatul, hexil(4-metil-2-pentoxi)siloxanul, polimetilsiloxanii, poli(metilfenil)siloxanii etc.

Esterii lichizi ai unor acizi cu fosfor (ca de exemplu tricrezilfosfatul, trioctilfosfatul, esterul dietilic al acidului decanfosforic ș.a.) se pot de asemenea utiliza drept componentă majoră în compozițiile de ulei conform invenției. La fel polimerii tetrahidrofurului și omologii acestuia.

În obținerea compozițiilor de ulei lubrifiant produsele naturale sau sintetice descrise anterior, se pot utiliza ca atare sau sub forma unor amestecuri care conțin două sau mai multe produse și de asemenea aceste uleiuri pot fi nerafinate, rafinate sau rerafinate (rafinare secundar). Uleiurile nerafinate sunt reprezentate de produsele obținute direct din sursa naturală sau din sinteză fără a mai fi supuse unor operații suplimentare de purificare. Astfel sunt de exemplu uleiurile care rezultă direct în urma cracării și sistorilor bituminoase, cele obținute în urma distilării primare a petrolului sau produsul unei reacții de esterificare, nesupus unor faze speciale de purificare

și îndepărtare a reactanților rămași. Uleiurile rafinate se caracterizează prin faptul că, respectivele produse naturale și sintetice, sunt supuse după operațiile primare, unor faze suplimentare, cu scopul purificării și deci, a îmbunătățirii uneia sau mai multor proprietăți. Se cunoaște un număr destul de mare de astfel de procedee de purificare, cum ar fi extracția de solvenți, tratarea cu vapori de apă, distilarea secundară, extracția cu acizi sau baze, percolarea etc. Uleiurile rerafinate sunt uleiuri rafinate, recuperate după utilizare, supuse unor noi operații de rafinare, asemănătoare cu cele descrise anterior. Înainte însă de efectuarea acestor operații, procedeul de rerafinare cuprinde și faze suplimentare de îndepărtare a aditivilor din uleiul reciclat.

(B). *Derivați de acid carboxilic*

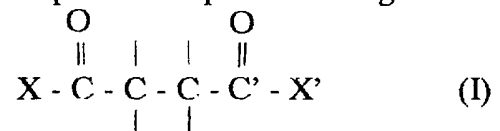
Compozițiile de ulei lubrifiant conțin între 0,1...15%, de preferință între 2,7...2,8%, derivat de acid carboxilic (B), care este un produs al reacției dintre un agent de acilare succinic substituit (B-1) cu un compus poliaminic (B-2), având cel puțin o grupă -NH-, de preferință amestec de etilenpoliamine având între 3 și 10 atomi de azot în moleculă, la un raport de un echivalent gram derivat succinic, substituit cu până la 2 moli de poliamină, de preferință un echivalent gram derivat succinic, substituit cu 1...1,5 echivalenți gram amină, agentul de acilare succinic substituit fiind un compus chimic constituit dintr-o grupă substituentă polialchilenică, de preferință poliizobutilenică, cu masa moleculară medie numerică \bar{M}_n cuprinsă între 1300...5000, la un indice de polidispersie \bar{M}_w/\bar{M}_n cuprins între 1,5...4,5, de preferință între 2,0...4,5, legată chimic de o grupă succinică și conținând cel puțin 1,3 grupe succinice la un echivalent grupe polialchilenice.

Derivații de acizi carboxilici, definiți anterior, se introduc în compozițiile de ulei lubrifiant, în primul rând datorită proprietăților de îmbunătățire a dispersiei particulelor solide în masa de ulei

(din acest motiv se mai numesc și dispersanți) dar, în același timp, datorită substituentului polimeric, ei manifestă și proprietăți de îmbunătățitori ai indicelui de viscozitate.

Agentul de acilare succinic substituit, de la care derivă derivatul de acid carboxilic, poate fi reprezentat, din punct de vedere al structurii chimice, ca fiind constituit din 2 părți, două grupuri de atomi. Prima parte este definită în continuare ca "grupă substituentă" și este un derivat de polialchilenă. Așa cum s-a arătat anterior, această grupare polialchilenică este caracterizată prin anumiți parametri moleculari, care asigură proprietățile impuse de scopul invenției, și anume o masă moleculară medie numerică între 1300...5000, la un indice de polidispersie \bar{M}_w/\bar{M}_n între 1,5...4,5. În raportul indicelui de polidispersie, \bar{M}_w reprezintă masa moleculară medie gravimetrică. Pentru determinarea masei moleculare medii numerice \bar{M}_n și a masei moleculare medii gravimetrice \bar{M}_w se cunosc mai multe metode fizico-chimice. Pentru scopurile prezentei invenții, s-a utilizat metoda cromatografiei de permeație prin gel (GPC), care este mai comodă și oferă în afara valorilor celor două mase moleculare și o distribuție a acestora. Determinările s-au efectuat, utilizând pentru calibrare fracții etalon de poliizobutenă. Această metodă este prezentată pe larg în referințele bibliografice ale invenției.

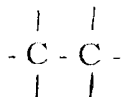
Cea de a doua parte a agentului de acilare, este reprezentată de o "grupă succinică", caracterizată printr-o structură reprezentată prin formula generală:



în care X și X' sunt radicali identici sau diferiți, cu mențiunea că natura acestor radicali este în așa fel, încât agentul de acilare succinic să aibă funcția unui agent carboxilic, adică să fie în așa fel, încât agentul de acilare substituit să poată forma

amide sau săruri de amine cu amine. În conformitate cu prezenta invenție și transesterificarea și transamidarea sunt considerate ca reacții de acilare obișnuite. În aceste condiții, X și/sau X' pot fi -OH, -O-(rest hidrocarbonat), -O-M⁺, în care M⁺ este cation metalic, amoniu sau cation aminic, -NH₂, -Cl, -Br, iar dacă sunt legați între ei pot forma -O- rezultând deci o anhidridă. Desigur că una din grupele X sau X' poate avea alte semnificații, căci aceasta nu împiedică grupa rămasă să participe la reacții de acilare. De preferință este totuși ca ambele funcții tip carboxil ale grupei succinice (adică atât -C(O)X cât și -C(O)X') să poată lua parte la reacții de acilare.

Unele din valențele grupării:



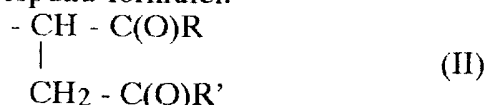
formează o legătură carbon-carbon cu gruparea substituentă polialchilenică. Este posibil ca două valențe ale acestei grupări să fie satisfăcute chiar de aceeași macromoleculă, așa cum două valențe pot fi legate de doi macroradicali. Restul valențelor sunt completate de hidrogen.

Așa cum s-a arătat, una din caracteristicile invenției constă în aceea că agenții de acilare succinici trebuie să conțină cel puțin 1,3 grupe succinice de tipul formulei I, pentru fiecare echivalent de grupare substituentă, de tip polialchilenic. În acest sens, echivalentul gram al grupării substituente se definește ca raportul dintre valoarea masei moleculare medii numerice \bar{M}_n , a polimerului de la care derivă substituentul, și a numărului de grupă succinice per moleculă medie. În acest sens, dacă de exemplu un agent de acilare are substituenții proveniți de la o cantitate de 40000 g polimer, având o masă moleculară medie numerică de 2000, rezultă că respectivul agent se caracterizează printr-un număr total de 40000:2000=20 echivalenți gram substituent. Având în vedere condiția impusă anterior, înseamnă că agentul de acilare trebuie să conțină cel puțin 26

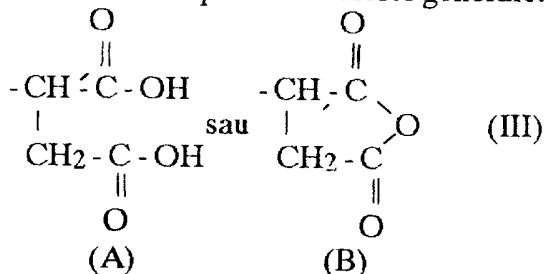
grupe succinice corespunzătoare formulei I.

O altă caracteristică a soluției tehnice a invenției se referă la caracteristicile moleculare pe care trebuie să le îndeplinească substituentul polialchilenic din agentul de acilare, pentru ca uleiul lubrifiant care conține aditivul (B) obținut din acest agent, să corespundă scopului propus. În acest sens, în afara valorilor pentru mase moleculare medii, prezentate anterior, este necesar ca indicele de polidispersie al polialchilenei, \bar{M}_w/\bar{M}_n să fie cuprins între 1,5...4,5, de preferință 2,0...4,5. Polialchilene de acest tip sunt cunoscute și obținerea lor este descrisă în materialele din referințele bibliografice. Unele din aceste produse se produc industrial și se comercializează.

Într-una din variantele de realizare preferate ale invenției, grupele succinice corespund formulei:



în care radicalii R și R' sunt aleși fiecare dintre -OH, -Cl, -O- alchil inferior, iar dacă sunt legați împreună formează o grupare -O-, rezultând deci o anhidridă. Grupele succinice dintr-un agent de acilare nu trebuie să fie neapărat identice, ceea ce nu exclude însă nici o astfel de variantă. Cele mai utilizate grupe succinice din agenții de acilare corespund formulelor generale:



ele putând fi prezentate și sub forma unui amestec (IIIA și IIIB). Agenții de acilare succinici substituiți, având grupele succinice de același fel sau diferite, se pot obține, fie prin reacții funcționale pe alți agenți de acilare (de exemplu hidroliza unui agent cu grupe anhidridice la acid, sau transformarea grupelor acide în clo-

ruri acide de exemplu cu clorură de tionil) sau prin alegerea adecvată a reactanților maleici sau fumarici inițiali.

După cum a fost menționat anterior, numărul minim de grupe succinice este de 1,3 pentru fiecare echivalent grupe substituente. Deși numărul maxim de astfel de grupe nu reprezintă o caracteristică a invenției, în practică se obișnuiește să se limiteze acesta la 4,5. În general, rezultate mai bune se obțin între 1,4...4,5 grupe succinice pe echivalent grupe substituente, de preferință între 1,4...3,5 sau cel mai bine 1,4...2,5.

Și pentru valorile maselor moleculare medii numerice, stabilite între 1300...5000, se pot delimita niște domenii de preferință. Astfel se preferă pentru masa moleculară minimă 1500 în timp ce pentru limita superioară proprietăți mai bune se obțin la valori de circa 2800 sau chiar până la 2500. Intervalul cel mai preferat al valorilor \bar{M}_n este de la 1500 la aproximativ 2400.

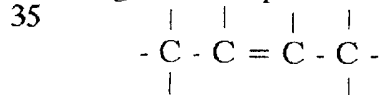
În ceea ce privește aceste domenii de preferință pentru același tip de compuși, și anume pentru agenții de acilare succinici substituiți, trebuie menționat caracterul complex al interdependenței acestor domenii, care sunt și independente între ele dar și dependente. Astfel, de exemplu ele sunt independente în sensul că o preferință pentru un minim de 1,4 sau 1,5 grupe succinice per echivalent grupare substituentă nu trebuie să fie legată de o valoare mai preferată pentru \bar{M}_n sau \bar{M}_w/\bar{M}_n . Ele sunt însă dependente, în sensul că, dacă o preferință pentru un minim de 1,4 sau 1,5 grupe succinice se combină cu valori mai preferate pentru \bar{M}_n sau \bar{M}_w/\bar{M}_n , această combinație va reprezenta o variantă mai preferată a invenției. Dacă într-o formă de realizare \bar{M}_n se află la partea inferioară a intervalului, de exemplu 1300, raportul grupelor succinice față de gruparea substituentă, este de preferință mai mare decât acela în cazul în care \bar{M}_n este de exemplu 1500. Și dimpotrivă, dacă masa moleculară a po-

lialchilenei este mai mare, de exemplu 2000, atunci raportul poate fi mai mic decât atunci când \bar{M}_n este, de exemplu, 1500.

5 Polialchilenele de la care derivă grupele substituente ale agenților succinici, sunt homopolimeri sau copolimeri ai monomerilor olefinici cu 2 până la 16 atomi de carbon în molecula de monomer, de preferință cu 2...6 atomi de carbon. 10 Copolimerii pot fi binari, ternari, cuaternari ș.a.m.d., în funcție de numărul unităților structurale provenite de la diferiți monomeri.

15 Monomerii olefinici de la care pot deriva polialchilenele ce formează substituentul agentului de acilare succinic, se caracterizează prin existența în structura lor a uneia sau mai multor duble legături olefinice de tipul $\text{>C}=\text{C}<$ ceea ce înseamnă că sunt, fie monoolefine, ca de 20 exemplu etilena, propilena, butena-1, izobutena, octena-1 ș.a. sau poliolefine, de regulă diolefine, cum ar fi 1,3-butadiena sau izoprenul.

25 În general, polialchilenele destinate a fi substituenți în agenții de acilare succinici, derivă de la monomeri olefinici, caracterizați prin duble legături terminale, adică de tip $\text{CH}_2=\text{C}<$, ceea ce nu 30 exclude însă și acei polimeri sau copolimeri, care au unități structurale derivate de la olefine având în structura lor duble legături de tipul:



40 În cazul în care un monomer olefinic are atât duble legături terminale cât și interne, în rezolvarea problemei tehnice a invenției sunt utili polimerii rezultați din polimerizarea dublei legături terminale (exemplu 1,3-pentadiena-piperilena). Utilizarea agenților de acilare succinici substituiți pentru prepararea unor 45 derivați de acizi carboxilici (B), destinați utilizării ca aditivi în compozițiile de ulei lubrifiant, este cunoscută și descrisă în literatura de brevete citată. Agenții de acilare succinici substituiți cunoscuți se 50

caracterizează prin substituenți polialchilenici având mase moleculare medii numerice \bar{M}_n , cuprinse între 1300...5000, la un indice de polidispersie între 1,5 și 4. După cum se poate constata, invenția de față lărgeste domeniul indicelui de polidispersie \bar{M}_w/\bar{M}_n până la 4,5.

În general dintre toate polialchilenele, care se pot utiliza la constituirea substituentului din agentul de acilare succinic, se poate alcătui o scară a preferințelor. Astfel în primul rând sunt preferate polialchilenele alifaticе, derivate de la monomeri care nu au cicluri aromatice sau substituenți cicloalifatici. Din acest grup sunt preferați homopolimerii și copolimerii care provin de la hidrocarburi monomere cu 2 până la 16 atomi de carbon, și anume cel mai mult copolimerii de olefine terminale sau eventual cu până la 40% unități structurale provenite de la olefine cu duble legături interne, cu până la 16 atomi de carbon. Și mai bine este dacă substituentul este un homopolimer sau copolimer de olefine cu 2...6, de preferat 2...4 atomi de carbon. În general din această grupă se preferă polimerii olefinelor terminale, iar dacă există și unități structurale de la olefine interne, acestea vor putea reprezenta până la 25%.

În ceea ce privește obținerea unor polimeri care să posede caracteristici moleculare între limitele de M_n și M_w/\bar{M}_n indicate, acestea sunt cunoscute specialiștilor în domeniu. Este vorba de polimerizări în care reglarea maselor moleculare se poate efectua prin diferite procedee și tehnici de operare cum ar fi: reglarea temperaturii de polimerizare, reglarea concentrației și a naturii catalizatorului sau a inițiatorului, utilizarea unor substanțe de transfer de catenă sau a unor reticulanti etc. Se pot folosi și procedee care pornesc de la polimeri cu caracteristici moleculare mai mari și care se supun unor procese de degradare controlată - termică, oxidativă, mecanică - în vederea reducerii maselor moleculare.

În procedeul de obținere a agenților de acilare succinici, substituiți conform invenției, se supun reacției unul sau mai mulți polimeri descriși anterior, cu unul sau mai mulți reactanți acizi, aleși dintre reactanții maleici sau fumarici cu formula generală:



în care radicalii X și X' au semnificațiile din formula (I). De preferință reactanții maleici sau fumarici sunt aleși dintre compușii cu formula:



în care radicalii R și R' au aceleași semnificații ca cele de la formula generală (II). În practică se folosesc acidul maleic, acidul fumaric, anhidrida maleică sau un amestec al acestor reactanți. Dintre aceștia sunt preferați reactanții maleici, datorită accesibilității mai mari în comparație cu cei fumarici, cât și datorită reactivității mai ridicate față de catena polialchilenică. Cel mai des în reacția de obținere a agenților de acilare succinici se utilizează anhidrida maleică. Procedeele de preparare a acestor derivați sunt cunoscute și descrise în brevetele US și GB din referințele bibliografice.

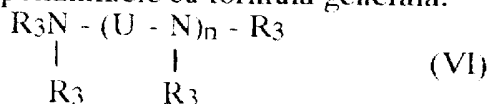
În mod convențional, termenul de "reactant maleic" utilizat în continuare în descriere, se referă nu numai la compușii maleici, ci desemnează toți reactanții maleici și fumarici, sau amestecuri ale acestora, corespunzător formulilor generale (IV) și (V).

Agenții de acilare descriși până acum reprezintă de fapt produse intermediare în procedeele de obținere a derivaților de acizi carboxilici (B), care constau în reacționarea a cel puțin unui astfel de agent de acilare (B-1) cu cel puțin un compus aminic (B-2), caracterizat prin existența în structura sa a cel puțin a unei grupe amino secundare -NH-.

Compusul aminic (B-2) poate fi o monoamină sau o poliamină, în reacția de obținere a derivatului de acid carboxilic putând participa unul sau mai mulți astfel de compuși. Este bine dacă produsul aminic este o amină primară, de regulă

utilizându-se poliamine, sau amestecuri ale mai multor poliamine, care conțin cel puțin două grupe -NH-. Aminele pot fi alifaticе, cicloalifaticе, aromaticе sau heterociclice. Prin utilizarea poliaminelor, în comparație cu monoaminele, derivații de acizi carboxilici rezultați au nu numai proprietăți de dispersant bune, dar se accentuează și proprietățile de îmbunătățitor de vîscozitate.

Dintre aminele preferate sunt alchilenpoliaminele cu formula generală:



în care n poate avea valori de la 1 până la 10; fiecare R_3 poate fi, independent, un atom de hidrogen, un radical hidrocarbîl, un radical hidroxi-hidrocarbîl substituit sau o grupare hidrocarbîl amino substituită avînd pînă la 30 atomi de carbon, sau două grupe R_3 de la doi atomi de azot diferiți pot fi legate între ele, cuprinzînd și gruparea U, în condițiile în care cel puțin una din grupele R_3 este hidrogen, iar U este un alchilen cu 2...10 atomi de carbon, de preferință etilenă sau propilenă. Deosebit de utilizate sînt alchilenpoliaminele în care fiecare R_3 este hidrogen sau o grupare amino substituită hidrocarbîl. De asemenea de regulă n ia valori între 2 și 7. Ca reprezentați mai importanți ai acestei clase de compuși se pot exemplifica metilenpoliaminele, etilenpoliaminele, butilenpoliaminele, propilenpoliaminele, pentilenpoliaminele, hexilenpoliaminele, heptilenpoliaminele ș.a. De asemenea, în aceeași clasă intră și o-mologii superiori ai acestor amine, precum și piperazinele substituite, cu aminoalchil.

Ca exemple mai concrete de alchilenpoliamine, ce se pot utiliza la obținerea aditivilor (B), se pot cita etilendiamina, trietilentetramina, propilendiamina, trimetilendiamina, hexametilendiamina, decametilendiamina, octametilendiamina, di(heptametilen)triamina, tripropilentetramina, tetraetilenpentamina, trimetilendiamina, pentaetilenhexamina,

di(trimetilen)triamina, N-(2-aminoetil)-piperazina, 1,4-bis(2-aminoetil)-piperazina etc. De asemenea se pot utiliza și produse de condensare a două sau mai multe amine enumerate anterior, sau amestecuri ale acestora.

Din considerente legate de preț de cost, eficiență economică, și reactivitate deosebită, cele mai convenabile dintre alchilenpoliamine sînt etilenpoliaminele, produse cunoscute și descrise în literatura de specialitate citată. Alchilenpoliaminele se obțin prin reacția unei cloruri de alchilen corespunzătoare cu amoniac sau prin reacția unei etilenamine cu un reactiv de deschidere de ciclu, ca de exemplu amoniacul. În urma reacțiilor care au loc, se formează de fapt amestecuri complexe de alchilenpoliamine, care pot conține și produse de condensare ciclică, ca de exemplu piperazina. Deși pentru prepararea derivaților de acizi carboxilici conform invenției se pot utiliza și alchilenpoliaminele pure, din motive economice, se preferă folosirea unor amestecuri de alchilenpoliamine, care de cele mai multe ori conduc la produse cu proprietăți chiar mai bune.

În practică, în urma reacțiilor care au loc în procedeul de obținere a alchilenpoliaminelor, procedeu care cuprinde și faze de stripare, distilare etc., rezultă de fapt niște amestecuri, din care ca urmare a fazelor amintite, au fost îndepărtate aminele și alte substanțe cu volatilitate mai mare. Uneori astfel de produse se mai denumesc și "poliamine de bază" sau "poliamine de blaz". Aceste amestecuri de poliamine de blaz se caracterizează printr-un conținut mai mic de 2%, uneori chiar sub 1,5%, de compuși cu puncte de fierbere sub 200°C. În cazul etilenpoliaminelor de blaz, care reprezintă un produs accesibil comercial, există mai puțin de 2% greutate dietilentriamină (DETA) și trietilentetramină (TETA). Pentru un astfel de produs, fabricat de compania "Dow Chemical", Freeport-Texas, sub denumirea E-100, au fost determinate următoarele carac-

teristici: greutatea specifică la 15,6°C de 1,0168 g/cm³, conținutul de azot 33,15% greutate, viscozitatea cinematică la 40°C de 121 cSt. În urma analizei cromatografice s-a determinat: 0,93% cap ușor (probabil DETA), 0,72% TETA, 21,74% tetraetilenpentamină și 76,61% pentaetilenhexamină și produse superioare, care cuprind și produse de condensare ciclică, cum ar fi de exemplu piperazina și omologii superiori ai dietilentriamini, trietilentetraminei ș.a.

În reacțiile cu agentul de acilare succinic substituit reactantul aminic poate cuprinde alături de aceste etilenpoliamine de bază și eventual alte amine sau poliamine. De asemenea în literatura de brevete citată sunt descrise și alte poliamine, care pot fi utilizate pentru obținerea derivaților de acizi carboxilici.

Compozițiile care conțin derivații de acizi carboxilici (B), și care rezultă în urma reacției dintre unul sau mai mulți agenți de acilare succinici substituiți (B-1) cu compușii aminici (B-2), descriși anterior, reprezintă de fapt niște amestecuri complexe ce conțin produse de acilare ai aminelor, și anume săruri ale aminelor, amide și imide.

Obținerea derivaților de acizi carboxilici este cunoscută și descrisă în mod corespunzător în literatura de specialitate citată. În principal, procedeul constă în realizarea reacției directe dintre unul sau mai mulți agenți de acilare succinici substituiți cu unul sau mai mulți compuși aminici. Reacția se realizează cel mai bine într-un solvent organic inert, de preferință un ulei mineral, și la temperaturi, care pot fi situate între 80°C și temperatura de descompunere a unuia dintre compușii care iau parte sau se formează în urma reacției. De regulă, intervalul de temperaturi de reacție este cuprins între 100...300°C, de preferință între 125...250°C.

Raportul dintre agentul de acilare succinic substituit (B-1) și compusul aminic (B-2), care interacționează în vederea obținerii unui derivat de acid

carboxilic (B), cu proprietăți dispersante adecvate, reprezintă una dintre caracteristicile invenției, el putând varia de la 1 echivalent gram până la 2 moli compus aminic per mol derivat succinic substituit. Este important ca un echivalent gram de agent de acilare succinic să intre în reacție cu cel puțin un echivalent gram compus aminic. S-a constatat că proprietățile superioare ale derivatului de acid carboxilic se obțin atunci când se utilizează derivați aminici polifuncționali, preferate fiind aminele care conțin două sau mai multe grupări amino primare și/sau secundare. De regulă, pentru fiecare echivalent gram de agent de acilare, se recomandă să se utilizeze 1,0 până la 1,1, de preferință până la 1,5 echivalenți gram compuși amino.

Desigur că raportul de compus aminic este astfel stabilit încât acesta să reacționeze cu tot agentul de acilare, dar în același timp el depinde de numărul și tipul atomilor de azot din grupările aminice. Astfel, cu același agent de acilare va fi necesară să reacționeze o cantitate mai mică de poliamină care are grupări -NH₂, comparativ cu o poliamină care are același număr de atomi de azot, dar aceștia nu sunt sub formă de grupe amino primare -NH₂, ci secundare sau chiar terțiare. O grupare -NH₂ poate reacționa cu două grupe -COOH pentru a forma o imidă, iar dacă în compusul aminic sunt prezente numai grupări amino secundare -NH-, fiecare din ele poate reacționa doar cu o singură grupare -COOH. Așadar, cantitatea de poliamină, care poate fi supusă reacției cu un agent de acilare dat este determinată de tipul atomilor de azot din grupările aminice (NH₂-, -NH- sau =N-).

De asemenea, raportul dintre reactantul de acilare și cel aminic, despre care s-a discutat anterior, scoate în evidență faptul că, odată cu creșterea funcționalității poliaminelor, există posibilitatea utilizării unor cantități mai mari de amină, obținându-se un produs de aditivare cu proprietăți corespunzătoare.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Astfel, posibilitatea utilizării a 2 moli compus aminic per echivalent gram derivat succinic, reprezintă în cazul unei monoamine un raport de 2 echivalenți gram amină per 1 echivalent gram derivat succinic, în cazul unei diamine reprezintă 4 echivalenți per echivalent de derivat succinic, în cazul unei triamine 6 echivalenți amină per echivalent de derivat succinic ș.a.m.d.

În afara raportului dintre agentul de acilare succinic substituit și compusul aminic, pentru obținerea unui derivat de acid carboxilic, care ca aditiv să confere compozițiilor de ulei lubrifiant atât caracteristici fizico-chimice bune cât și calitate corespunzătoare în exploatare, sunt impuse și alte valori critice pentru unele elemente tehnice. Este vorba de valorile masei moleculare medii numerice \bar{M}_n și a indicelui de polidispersie \bar{M}_w/\bar{M}_n a substituentului din agentul de acilare și un conținut de cel puțin 1,3 grupări succinice pentru fiecare echivalent de grupare substituentă. Numai în cazul în care derivatul de acid carboxilic satisface toate aceste valori critice, uleiul aditivat cu astfel de produs poate asigura performanțe de exploatare îmbunătățite în exploatarea motoarelor cu ardere internă.

Calculul raportului dintre numărul de grupări succinice per echivalent de substituent din agentul de acilare succinic substituit, se poate face cu ajutorul indicelui de saponificare al amestecului rezultat în urma reacției de preparare a agentului (amestec care în exemplele de realizare mai este denumit și - reziduu), corectat în funcție de cantitatea de polialchilenă care nu a intrat în reacție. Determinarea indicelui de saponificare se face după metode cunoscute, descrise de exemplu în ASTM D-94. Formula de calcul este:

$$\text{Raport} = \frac{(\bar{M}_n) \times (\text{Indice de saponificare corectat})}{112,200 - 98 \times (\text{Indice de saponif. corec.})}$$

Indicele de saponificare corectat se calculează ca raport dintre indicele de

saponificare al întregii mase și proporția de polimer intrată în reacție. Astfel, dacă spre exemplu 10% din polialchilenă nu a intrat în reacție, iar indicele de saponificare determinat pe toată masa, după filtrare, este de 95, atunci indicele de saponificare corectat este 105,5 (95:0,90).

În exemplele care se descriu în continuare sunt prezentate pe larg condițiile de obținere atât ale agenților de acilare succinici substituiți (exemplele 1...3) cât și ale unor derivați de acizi carboxilici (B-1 până la B-9).

Exemple de obținere a agenților de acilare succinici substituiți

Exemplul 1. Se prepară la 110°C, un amestec format din 510 g (0,28 moli) poliizobutilenă ($\bar{M}_n=1845$, $\bar{M}_w=5325$) și 59 g (0,59 moli) anhidridă maleică. În amestecul de reacție adus la temperatura de 190°C, se introduc pe parcursul a 7 h, 43 g (0,6 moli) clor gazos. În continuare, se mai introduc 11 g (0,16 moli) clor gazos, menținând timp de 3,5 h temperatura între 190...192°C. După terminarea reacției, amestecul rezultat este stripat prin barbotare de azot, timp de 10 h la temperatura cuprinsă între 190...193°C. Reziduul obținut este un agent de acilare succinic, substituit cu poliizobutilenă, având un indice de saponificare determinat după ASTM D-94 de 87.

Exemplul 2. Se prepară la temperatura de 110°C, un amestec format din 1000 g (0,495 moli) poliizobutilenă ($\bar{M}_n=2020$, $\bar{M}_w=6049$) și 115 g (1,17 moli) anhidridă maleică. Se aduce temperatura amestecului de reacție la 184°C după care pe parcursul a 6 h se introduc 85 g (1,2 moli) clor gazos. În continuare, menținând temperatura între 184... 89°C, se mai introduc suplimentar, timp de 4 h, 59 g (0,83 moli) clor gazos. După terminarea reacției, amestecul rezultat este stripat timp de 26 h, prin barbotare de azot, la temperatura cuprinsă între 186...190°C. Reziduul rezultat reprezintă un agent de acilare succinic, substituit cu poliizobutilenă, având un indice de sa-

ponificare, determinat după ASTM D-94, de 87.

Exemplul 3. Un amestec de poliizobutilenă clorurată, preparată prin tratarea a 3000 g poliizobutilenă ($\bar{M}_n=1696$, $\bar{M}_w=6594$) cu 251 g clor gazos, timp de 4,66 h, la temperatura de 80°C, și 345 g anhidridă maleică, se încălzește la 200°C timp de 30 min. Se lasă apoi amestecul să reacționeze timp de 6,33 h la temperatura cuprinsă între 200...224°C, după care se stripează prin vidare la temperatura de 210°C, obținându-se un agent de acilare succinic, substituit cu poliizobutilenă, având un indice de saponificare de 94, determinat prin ASTM D-94.

Exemple de obținere a compozițiilor de derivați de acizi carboxilici (B)

Exemplul B-1. La temperatura de 138°C se adaugă la 161 g (0,25 echivalenți gram) agent de acilare succinic substituit preparat ca în exemplul 1, 10,2 g (0,25 echivalenți gram) dintr-un amestec comercial de etilenpoliamine, care conțin între 3 și 10 atomi de azot per moleculă, în 113 g ulei mineral. În continuare, se lasă amestecul să reacționeze timp de 2 h la temperatura de 150°C, după care se stripează prin barbotare de azot. După filtrarea masei astfel obținute rezultă o soluție de derivați de acizi carboxilici în ulei.

Exemplul B-2. La o temperatură cuprinsă între 140...145°C, se adaugă la 893 g (1,38 echivalenți gram) agent de acilare succinic, substituit cu poliizobutilenă, preparat ca în exemplul 2, o cantitate de 57 g (1,38 echivalenți gram) etilenpoliamine sub forma unui amestec comercial de compuși care conțin între 3...10 atomi de azot per moleculă în 1067 g ulei mineral. Se lasă apoi amestecul să reacționeze timp de 3 h la temperatura de circa 155°C, după care se stripează prin barbotare de azot. După filtrare, se obține o soluție în ulei conținând un amestec de derivați de acizi carboxilici.

Exemplul B-3. Peste un amestec format din 709 g (1,2 echivalenți gram) agent

de acilare succinic substituit cu poliizobutilenă, preparat ca în exemplul 1, în 1132 g ulei mineral, se adaugă pe durata a 4 h, la temperatura cuprinsă între 130...140°C, dintr-o pâlnie de picurare, o soluție de 56,8 g (1,32 echivalenți gram) piperazină în 200 g apă. Se continuă reacția la 160°C, cu îndepărtarea apei și se menține timp de o oră la temperatura cuprinsă între 160...165°C, după care masa este răcită până la temperatura camerei și lăsată până a doua zi. A doua zi se reîncălzește masa de reacție până la 160°C și se mai lasă să reacționeze timp de 4 h, după care se introduce 270 g ulei mineral, iar amestecul rezultat se filtrează la temperatura de 150°C. Filtratul obținut este o soluție cu 65% ulei, care conține un derivat de acid carboxilic cu un conținut de 0,65% azot (față de 0,86% teoretic).

Exemplul B-4. La un amestec format din 1968 g ulei mineral și 1508 g (2,5 echivalenți gram) agent de acilare succinic substituit cu poliizobutilenă, preparat ca în exemplul 1, aflat la temperatura de 145°C, se adaugă pe parcursul unei durate de 2 h, menținând temperatura între 145...150°C, o cantitate de 125,6 g (3 echivalenți gram) dintr-un amestec comercial de etilenpoliamine care conțin între 3...10 atomi de azot per moleculă. În continuare, prin amestecul de reacție, aflat sub agitare, se barbotează azot, timp de 5,5 h, menținând temperatura între 150...152°C. După terminarea barbotării, masa de reacție este filtrată, rezultând o soluție în ulei (55% ulei) de derivați de acid carboxilic, având un conținut de 1,20% azot (față de 1,17% teoretic).

Exemplul B-5. La un amestec format din 250,8 g (6,24 echivalenți gram) etilenpoliamine comerciale sub forma unui amestec de compuși conținând între 3 și 10 atomi de azot per moleculă (ca în exemplul B-1) și 4082 g ulei mineral, aflat la temperatura de 110°C, se adaugă pe parcursul a 2 h o cantitate de 3136 g (5,2 echivalenți gram) agent de acilare succinic substituit, preparat conform des-

crierii din exemplul 1. Pe tot parcursul introducerii, efectuată sub pernă de azot, temperatura este menținută între 110... 120°C. După terminarea adăugării, amestecul de reacție este adus la temperatura de 160°C și se ține sub agitare timp de 6,5 h, separând continuu apa. În continuare, amestecul de reacție este filtrat la temperatura de 140°C, filtratul rezultat fiind o soluție (55% ulei) de amestec de derivați de acid carboxilic, având un conținut de 1,17% azot (1,18% teoretic).

Exemplul B-6. La un amestec format din 3136 g (5,2 echivalenți gram) derivat succinic substituit, preparat ca în exemplul 1, într-o cantitate de 4158 g ulei mineral, încălzit la 140°C, se adaugă pe parcursul unei ore, menținând temperatura între 140...150°C, o cantitate de 312 g (7,26 echivalenți gram) amestec comercial de etilenpoliamine, ca cel din exemplul B-1. Menținând temperatura timp de 2 h la 150°C, se barbotează prin masa de reacție azot, după care se mai lasă să reacționeze timp de 3 h la 160°C. După filtrarea amestecului, la temperatura de 140°C, se obține o soluție (cu 55% ulei) dintr-un amestec de derivați de acid carboxilic, care are un conținut de 1,44% azot (1,34% teoretic).

Exemplul B-7. La un amestec format din 287 g (7,14 echivalenți gram) amestec comercial de etilenpoliamine, ca cel din exemplul B-1, și 4053 g ulei mineral, adus la temperatura de 110°C, se adaugă timp de o oră menținând temperatura la aceeași valoare, 3075 g (5,1 echivalenți gram) agent de acilare succinic, substituit, preparat ca în exemplul 1. Se aduce treptat, pe parcursul a 2 h, temperatura masei de reacție la 160°C și se lasă să reacționeze, în aceste condiții, timp de încă 4 h. După filtrarea amestecului astfel obținut, la temperatura de 150°C, se obține o soluție cu 55% ulei, care conține un amestec de derivați de acizi carboxilici cu un conținut de 1,33% azot (1,36% teoretic).

Exemplul B-8. La un amestec format din 1200 g (2 echivalenți gram) agent de

acilare succinic substituit, preparat ca în exemplul 1, și 1503 g ulei mineral adus la temperatura de 110°C, se adaugă treptat pe parcursul a circa 50 min. 120 g (3 echivalenți gram) amestec comercial de etilenpoliamine ca cel din exemplul B-1. După terminarea adăugării, se mai lasă masa de reacție sub agitare timp de încă 30 min. menținând aceeași temperatură, după care aceasta se ridică la 151°C și se lasă încă 4 h. După filtrarea masei rezultate, se obține o soluție cu 53,2% ulei, care conține o compoziție de derivați de acizi carboxilici, cu un conținut de 1,49% azot (1,48% teoretic).

Exemplul B-9. La un amestec format din 844 g (21 echivalenți gram) amestec comercial de etilenpoliamine, ca cel din exemplul B-1, și 3111 g ulei mineral, se adaugă la temperatura de 140°C, pe durata a 1,75 h, o cantitate de 3885 g (7 echivalenți gram) agent de acilare succinic substituit, preparat ca în exemplul 1, lăsând temperatura să crească la 150°C. Se lasă apoi amestecul să reacționeze timp de 6 h, la temperatura de 150...155°C, barbotând continuu azot. După filtrarea amestecului de reacție la temperatura de 130°C, se obține o soluție cu 40% ulei, care conține o compoziție de derivați de acizi carboxilici cu 3,5% azot (3,78% teoretic).

(C) Esteri parțiali ai polioliilor cu acizii grași

Compozițiile de ulei lubrifiant, conform invenției, conțin între 0,05...2%, de preferință între 0,1...0,15%, amestec de esteri parțiali ai polioliilor cu acizi grași, de preferință amestec de mono și diolești și glicerinei. Acești compuși sunt esteri hidroxilici ai unor acizi grași cu alcoolii dihidroxilici sau polihidroxilici sau ai derivaților oxialchilenici, fiind solubili în ulei. Amestecurile de esteri parțiali ai polioliilor cu acizi grași conferă compozițiilor de ulei lubrifiant caracteristici îmbunătățite privind frecarea pieselor, și se mai numesc modificatori de frecare.

Prin termenul de "acizi grași", în sensul prezentei descrieri, se înțeleg acei

acizi care pot fi obținuți prin hidroliza unor uleiuri sau grăsimi de origine naturală -animală sau vegetală- și care de regulă conțin între 8...22 atomi de carbon. Ca exemple de astfel de produse se pot cita acidul caprilic, acidul caproic, acidul palmitic, acidul stearic, acidul oleic, acidul linoleic etc. Rezultate mai bune se obțin folosind esteri ai acizilor cu 10...22 atomi de carbon, de preferință între 16...18 atomi de carbon.

Alcoolii polihidroxilici, care se utilizează pentru obținerea hidroxiesterilor cu acizi grași, pot conține de la 2 până la 8...10 grupe hidroxil, de preferință însă între 2...4 astfel de funcțiuni. Ca exemple de astfel de polioli se pot aminti etilenglicolul, propilenglicolul, neopentilenglicolul, glicerina, pentaeritritolul ș.a. Se preferă etilenglicolul și glicerina. La prepararea esterilor parțiali cu acizii grași, se pot de asemenea utiliza polioli care conțin grupări alcoxi cu un număr mic de atomi de carbon, ca de exemplu grupările metoxi și etoxi.

Esterii parțiali ai poliolilor cu acizii grași, cei mai utilizați fac parte din următoarele grupe de compuși: monoesteri ai glicolilor, monoesteri ai glicerinei, diesteri ai glicerinei, monoesteri ai pentaeritritolului și diesteri ai pentaeritritolului. Dintre aceștia se preferă esterii parțiali ai glicerinei și de regulă sub forma unor amestecuri care conțin predominant mono și diesteri.

Procedeele de obținere ai acestor esteri parțiali ai acizilor grași cu polioli sunt cunoscute și au la bază de exemplu esterificarea directă a acizilor grași cu polioli sau reacția dintre acizii grași și de exemplu epoxizii. Este de dorit ca esterii parțiali ai poliolilor cu acizii grași să conțină în structura lor moleculară dublă legătură olefinică și de preferință ca aceasta să se găsească în radicalul provenind de la acid.

Astfel de legături se găsesc într-o serie de acizi grași naturali, cum ar fi acidul oleic, acidul linoleic, acidul octe-noic sau acidul tetradecenoic ș.a.

Esterii parțiali ai poliolilor cu acizi grași, reprezintă în realitate niște amestecuri destul de complexe, așa cum rezultă ele direct din fazele procedeele de obținere, și care pe lângă esterii propriu-ziși conțin și produse nereacționate, cum ar fi acizii grași care nu au luat parte la reacțiile de esterificare, sau polioli complet esterificați. Astfel de esteri se produc industrial în cantități mari și se comercializează: îndeosebi esterii glicerinei, care reprezintă amestecuri ce conțin preponderent monoesteri și diesteri dar și cantități variabile de triesteri.

Procedeele de obținere a esterilor glicerinei cu acizii grași obținuți la rândul lor din uleiuri și grăsimi de origine vegetală și animală, sunt cunoscute și descrise pe larg în referințele bibliografice citate. Esterii parțiali ai glicerinei cu acizii grași, care se obțin prin astfel de procedee sunt amestecuri care conțin cel puțin 30%, de regulă între 35...65% greutate monoesteri. Între 30...50% greutate diesteri, iar restul sunt produse reprezentate de triesteri, acizi grași nereacționați și alte produse secundare sunt conținute într-o concentrație de până la 15%. Ca exemple de astfel de produse comercializate se pot cita: Emery 2421 (produs de Emery Industries Inc.), Cap City GMO(Capital), DUR-EM 114, DUR-EM GMO etc. (produse de Durkee Industrial Foods Inc.), precum și multe produse sub marca MAZOL GMO (producător Mazer Chemical Inc.).

În exemplele care urmează sunt prezentate detalii concrete privind obținerea unor astfel de esteri parțiali ai poliolilor cu acizi grași.

Exemplul C-1. Pentru prepararea unui amestec de esteri oleici ai glicerinei, se supun reacției 882 g ulei de floarea soarelui, cu un conținut ridicat de acid oleic (și anume circa 80% acid oleic, circa 10% acid linoleic, iar restul fiind trigliceride) cu 499 g glicerină, în prezența unui catalizator preparat prin dizolvarea hidroxidului de potasiu într-o parte de

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

glicerină. Se pornește reacția prin aducerea amestecului la temperatura de 155°C, sub atmosferă de azot, după care se lasă să reacționeze timp de 13 h, în aceleași condiții de temperatură și sub azot. După terminarea reacției, se răcește masa până la temperatura de 100°C și se introduc 9,05 g acid fosforic 85%, pentru neutralizarea catalizatorului. Se trece masa rezultată într-o pâlnie de separare de 2 l, se îndepărtează stratul inferior, iar stratul superior reprezintă un amestec care conține 56,9% greutate monooleat al glicerinei, 33,3% greutate dioleat al glicerinei (în special 1,2-dioleat) și 9,8% greutate trioleat de glicerină.

Exemplul C-2. Se prepară un amestec de esteri ai glicerinei prin reacția a 2555 g (2,89 moli) ulei de floarea soarelui, din sortul celui utilizat în exemplul C-1, 1443 g (15,68 moli) glicerină în prezență de 152 g (0,46 moli) hidroxid de potasiu dizolvat în glicerină, în calitate de catalizator. Amestecul de reacție se ține sub agitare timp de 13 h, sub atmosferă de azot, la temperatura de 155°C după care se răcește până la 100°C și se adaugă 26 g acid fosforic 85%, pentru neutralizarea catalizatorului. Amestecul se agită timp de 20 min, după care se lasă liniștit să se separe la 90°C timp de 2 h. Stratul inferior, care este glicerina ce nu a intrat în reacție, se îndepărtează, iar stratul superior, care reprezintă produsul dorit, are o compoziție de 54,6% monooleat de glicerină, 35,7% dioleat de glicerină și 9,4% trioleat de glicerină.

Exemplul C-3. Se prepară un amestec format din 69 g (0,75 moli) glicerină și 0,17 g (0,003 moli) oxid de calciu, după care se stripează la 130°C și 10 mm Hg. Se răcește apoi amestecul până în jur de 50°C, după care se introduc 220,5 g (0,25 moli) ulei de floarea soarelui. Se lasă amestecul, timp de 1 h, la temperatura de 220°C și 150 mm Hg, după care se răcește până la 150°C și se adaugă 0,18 g acid fosforic 85%. Pentru îndepărtarea glicerinei în exces, se stri-

pează amestecul la 200°C și 10 mm Hg, după care păstrând vidul se răcește masa până la 50°C și se adaugă, sub agitare, un material filtrant. După filtrare, se obține un amestec care conține 59,9% monoester, 35,5% diester al glicerinei și 4,0% triester.

Exemplul C-4. Se aduce la temperatura de 180°C și o presiune de 25 mm Hg o cantitate de 400 g ulei de floarea soarelui (Trisun 80), după care se introduc sub agitare 31 g glicerină cu 0,13 g oxid de calciu și se lasă masa să reacționeze timp de 1 h, sub agitare, la 220°C și 200 mm Hg. După terminarea reacției, se introduc 0,65 g acid fosforic 85%, după care amestecul este stripat timp de 15 min la 220°C și 25 mm Hg și apoi răcit la 70°C. Masa rezultată este filtrată, obținându-se un produs care conține 29,2% ulei de floarea soarelui neintrat în reacție, 50,5% diester al glicerinei și 18,9% monoester al glicerinei.

Exemplul C-5. Se introduce într-un vas de reacție un amestec format din 0,17 g oxid de calciu și 69 g (0,75 moli) glicerină și se ține timp de 10 min la 120°C și 15 mm Hg, după care se aduce presiunea la valoarea atmosferică, iar temperatura la 50°C și se adaugă 220,5 g (0,25 moli) ulei de floarea soarelui. Se ridică temperatura la 220°C, se videază la 150 mm Hg și se lasă amestecul să reacționeze în aceste condiții și sub agitare timp de 2 h, după care se scade temperatura la 170°C, iar vidul se îndepărtează prin introducerea de azot. Se introduc în amestecul astfel obținut 0,34 g acid fosforic 85% și se videază din nou la 130 mm Hg. Pentru striparea glicerinei se ridică temperatura până la 200°C și se crește vidul la 15 mm Hg. Dacă excesul de glicerină nu poate fi îndepărtat complet, se răcește masa de reacție la 25°C și se filtrează pe un material filtrant, filtratul rezultat fiind un amestec care la analiză dă: 62,7% monoester al glicerinei, 32,0% diester al glicerinei și 3,6 triester al glicerinei.

Exemplul C-6. La un amestec compus

din 333 g (0,378 moli) ulei de floarea soarelui, 666 g (1,017 moli) ulei de nucă de cocos și 250 g glicerină, adus la temperatura de 180°C, se adaugă sub agitare, un amestec preîncălzit format din 60 g glicerină și 0,78 g oxid de calciu. Se lasă apoi amestecul să reacționeze timp de 1,75 h la temperatura de 220°C și sub un vid de 180 mm Hg. Se introduc apoi 1,6 g acid fosforic 85% și se agită masa timp de 10 min sub vid. Se îndepărtează excesul de glicerină prin stripping la 230°C și 0,1 mm Hg și rezultă o compoziție formată din 46% monoester al glicerinei, 49% diester al glicerinei și 5% ulei neintrat în reacție.

Exemplul C-7.

Se prepară un amestec format din 804 g (1,23 moli) ulei de nucă de cocos și 300 g glicerină și se încălzește sub atmosferă de azot la 175°C. Se introduc apoi sub agitare 0,62 g oxid de calciu dizolvate în 69 g glicerină și preîncălzite până la 175°C, după care masa este lăsată să reacționeze timp de 1,75 h la 220°C și 200 mm Hg. După terminarea reacției, se răcește masa la 170°C și se introduc 1,4 g acid fosforic 85%. După 10 min de agitare, amestecul de reacție este stripat la 220°C/0,1 mm Hg, apoi răcit până la 50°C și filtrat pe un material filtrant, rezultând un filtrat care este format din 38,9% monoester de glicerină, 55,6% diester al glicerinei și 5,4% triester al glicerinei.

Exemplul C-8. Pentru prepararea esterului parțial, se utilizează, în acest exemplu, uleiul de rapiță care conține în mod preponderent acid erucic. Se prepară un amestec format din 5010 g (5,18 moli) ulei de rapiță care conține mult acid erucic, 750 g (23,4 moli) metanol anhidru și 100 g metilat de sodiu 25%. Se agită acest amestec timp de 3 h la 65°C sub atmosferă de azot. Se adaugă apoi 2530 g (27,5 moli) glicerină și încă 100 g metilat de sodiu după care se lasă masa să reacționeze timp de 15 h la 155°C, sub azot, îndepărtând continuu metanolul. După ce nu mai are loc îndepărtarea

metanolului, se răcește amestecul la 100°C și se introduc sub agitare 54 g acid fosforic 85%. Se aduce apoi amestecul la temperatura camerei și se lasă liniștit până la separarea completă a două straturi. Stratul inferior, conținând îndeosebi glicerină, este îndepărtat, iar stratul superior reprezintă un amestec format din 56,9% monoester al glicerinei, 32,7% diester al glicerinei și 8,5% triester al glicerinei.

(D). Dihidrocarbیل ditiolfosfat metalic

Compozițiile conform invenției conțin între 0,05...5%, de preferință 1,27% dihidrocarbılditiolfosfat, de preferință de zinc, calciu, magneziu, mangan, aluminiu, staniu, cobalt, nichel, fier, plumb, molibden sau cupru, acidul dihidrocarbılditiolfosforic fiind preparat prin reacția dintre pentasulfura de fosfor și un amestec de alcool izopropilic sau *sec*-butilic cu alcooli primari sau secundari, de preferință izooctanol, amestecul conținând cel puțin 10% molar alcool izopropilic sau *sec*-butilic.

Acești agenți de aditivare ai uleiurilor lubrifiante se utilizează pentru a îmbunătăți caracteristicile de antiuzură prin frecare dar și ca antioxidanți ai compozițiilor de ulei.

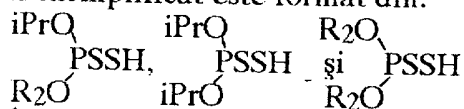
Acizii ditiolfosforici, (D-1), din care se prepară sărurile metalice utilizate ca aditivi în compozițiile de ulei conform invenției, se obțin prin reacția unui amestec de alcooli cu pentasulfura de fosfor, la un raport de circa 4 moli alcooli, per mol de pentasulfură, la o temperatură cuprinsă între 50...200°C, pe parcursul a 1...10 h, cu formare de hidrogen sulfurat.

Amestecurile de alcooli utilizate în sinteza acizilor dihidrocarbılditiolfosforici, conform invenției, cuprind două grupe de alcooli, și anume un grup format din alcool izopropilic, alcool *sec*-butilic sau amestecul acestora și un al doilea grup format din cel puțin un alcool alifatic primar, cu 3 până la 13 atomi de carbon. Conținutul de alcool izopropilic și/sau alcool *sec*-butilic, în amestecul de alcooli, poate fi de cel puțin 10% molar, de preferință fiind între circa 20...90% mo-

lare să fie reprezentate de alcoolul izopropilic. Într-una din variantele de realizare a invenției, amestecul de alcooli conține între 40...60% molare alcool izopropilic, restul fiind unul sau mai mulți alcooli alifatici.

Dintre alcoolii primari care se pot utiliza în amestecul de alcooli utilizat la prepararea acidului dihidrocarbilitiofosforic se pot cita: alcoolul *n*-butilic, alcoolul izobutilic, alcoolul *n*-amilic, alcoolul izoamilic, alcoolul *n*-hexilic, alcoolul 2-etil-1-hexil, alcoolul izooctilic, alcoolul nonilic, alcoolul decilic, alcoolul dodecilic, alcoolul tridecilic etc. Combinațiile de alcooli care se pot utiliza în sinteza acidului dihidrocarbilitiofosforic, vor conține de preferință alcooli primari cu 6...13 atomi de carbon, astfel încât numărul total de atomi de carbon din radicalii aferenți unui atom de fosfor să fie de minim 9, ca de exemplu în amestecurile alcool izopropilic/alcool *n*-butilic sau *sec*-butilic, alcool izopropilic/alcool 2-etil-1-hexilic, alcool izopropilic/alcool izooctilic, alcool izopropilic/alcool decilic, alcool izopropilic/alcool dodecilic sau alcool izopropilic/alcool tridecilic.

În urma reacției dintre pentasulfura de fosfor și un amestec de alcooli conform invenției (în cazul cel mai simplu un amestec de tipul $iPrOH$ și R_2OH), se obține un amestec statistic de acizi dihidrocarbilitiofosforici, care pentru cazul exemplificat este format din:



În acizii dihidrocarbilitiofosforici, utilizați pentru obținerea aditivilor (D) conform invenției, se preferă ca ponderea cea mai mare să o reprezinte cei care conțin cel puțin o grupare izopropil sau *sec*-butil și o grupare alchil primară. Cantitățile relative în care se obțin cei trei acizi dihidrocarbilitiofosforici în amestecul de reacție depind de o serie de factori cum ar fi raportul dintre cantitățile de alcool în amestecul inițial,

efectele de împiedicare sterică ș.a.

Sărurile acizilor dihidrocarbilitiofosforici se prepară prin reacția directă a amestecului de acizi cu metalul sau cu un compus bazic al acestuia. Simpla încălzire este suficientă pentru a accelera reacția, iar produsul acestei interacțiuni poate fi utilizat ca atare pentru aditivarea uleiului. Reacția se realizează într-un solvent, care poate fi un alcool, apă sau ulei mineral. În funcție de natura solventului, acesta trebuie sau nu să fie îndepărtat din produs. Pentru prepararea sărurilor neutre, se supun reacției cantități echivalente de acizi dihidrocarbilitiofosforici și oxid sau hidroxid al metalului respectiv, iar pentru prepararea sărurilor bazice, se folosește mai mult de un echivalent de oxid, hidroxid sau alt compus bazic al metalului pentru fiecare echivalent de acizi dihidrocarbilitiofosforici.

Pentru utilizare ca aditivi ai compozițiilor de ulei lubrifiant (D), se pot folosi săruri de diferite metale, singure sau în amestec, și anume de aluminiu, plumb, staniu, molibden, mangan, cobalt, nichel sau cupru, cea mai preferată fiind sărurile de zinc sau cupru.

Obținerea dihidrocarbilitiofosfaților se realizează prin procedee cunoscute, descrise în referințele bibliografice ale invenției. În continuare, se prezintă câteva exemple de preparare a unor săruri dihidrocarbilitiofosforice, cu scopul unei detalieri corespunzătoare a condițiilor de lucru preferate.

Exemplul D-1. Se prepară un amestec de acizi dihidrocarbilitiofosforici prin reacția pentasulfurii de fosfor, sub formă de pulbere fină, cu un amestec de 692 g (11,53 moli) alcool izopropilic și 1000 g (7,69 moli) alcool izooctilic. Acidul ditiofosforic rezultat are un indice de aciditate de circa 178...186 și un conținut de circa 10% fosfor și circa 21% sulf. Amestecul de acizi este apoi tratat cu o pastă de oxizi de zinc în ulei, astfel încât cantitatea de oxid de zinc să reprezinte de 1,10 ori cantitatea necesară teoretic, în raport cu valoarea indicelui de acidi-

tate. Soluția care se obține conține 12% ulei mineral, 8,6% fosfor, 18,5% sulf și 9,5% zinc.

Exemplul D-2. (a) Se prepară un acid dihidrocarbilditiofosforic, pornind de la un amestec de 1560 g (12 moli) alcool izooctilic și 180 g (3 moli) alcool izopropilic, care este supus reacției cu 756 g (3,4 moli) pentasulfură de fosfor. În amestecul de alcooli, adus la temperatura inițială de 55°C, se adaugă treptat, pe parcursul a 90 min, întreaga cantitate de pentasulfură de fosfor, menținând temperatura între 60...75°C. După terminarea introducerii pentasulfurii de fosfor amestecul este lăsat să mai reacționeze, sub agitare, timp de 1 h, la temperatura între 70...75°C, după care masa obținută este filtrată.

(b) Se încarcă un reactor cu 282 g (6,87 moli) oxid de zinc și se omogenizează cu 278 g ulei mineral, până la obținerea unei dispersii groase. Oxidul de zinc sub forma acestei paste se introduce peste 2305 g (6,28 moli) acid dihidrocarbilditiofosforic, preparat în faza (a), pe parcursul a 20 min, în care datorită exotermicității reacției, temperatura ajunge la 60°C. În continuare, se aduce amestecul de reacție la temperatura de 80°C și se lasă să reacționeze, sub agitare, timp de 3 h. După striparea masei de reacție, prin încălzire la temperatura de 100°C și vidare la 6 mm Hg, aceasta este filtrată, obținându-se sarea acidului ditiofosforic, sub forma unei soluții cu 10% ulei, având un conținut de 7,07% zinc (teoretic 7,40%), 7,21% fosfor (teoretic 7,06%) și 15,64% sulf (teoretic 14,57%).

Exemplul D-3. (a) Se încarcă un vas de reacție cu 396 g (6,6 moli) alcool izopropilic și 1287 g (9,9 moli) alcool izooctilic, apoi se încălzesc sub agitare până la temperatura de 59°C, după care se introduc pe parcursul a 2 h sub atmosferă de azot, 833 g (3,75 moli) pentasulfură de fosfor, menținând temperatura între 59...63°C. Se lasă amestecul să mai reacționeze sub agitare încă

timp de 1,45 h, temperatura fiind păstrată în intervalul 45...63°C, după care se filtrează, rezultând acidul dihidrocarbilditiofosforic dorit.

(b) Într-un vas de reacție, se prepară prin omogenizare o dispersie sub forma unei paste, care conține 312 g (7,7 echivalenți gram) oxid de zinc în 580 g ulei mineral. Peste acest amestec se introduc treptat sub agitare, 2287 g (6,97 echivalenți gram) acid dihidrocarbilditiofosforic preparat în etapa (a). Pe parcursul celor 1,25 h, cât durează introducerea acidului, temperatura ajunge până la 54°C, după care masa este lăsată să mai reacționeze timp de 3 h, menținând temperatura între 78...85°C. După terminarea reacției, produsele volatile sunt stripate prin ridicarea temperaturii la 100°C și vidare până la 19 mm Hg, după care amestecul se filtrează, rezultând un filtrat cu 19,2% ulei și un amestec de săruri de zinc a acizilor dihidrocarbilditiofosforici (a) care conțin 7,86% zinc, 7,76% fosfor și 14,8% sulf.

Exemplul D-4. Se precedează în mod asemănător cu cel descris în exemplul D-3, cu excepția faptului că raportul molar dintre alcoolul izopropilic și alcoolul izooctilic este 1:1. Sarea de zinc a acidului dihidrocarbilditiofosforic se obține sub forma unei soluții cu 10% ulei, având o compoziție de 8,94% zinc, 8,49% fosfor și 18,05% sulf.

Exemplul D-5. Acidul dihidrocarbilditiofosforic se prepară în mod asemănător cu cel descris în exemplul D-3, pornind de la un amestec de 520 g (4 moli) alcool izooctilic și 360 g (6 moli) alcool izopropilic care reacționează cu 504 g (2,27 moli) pentasulfură de fosfor. Sarea de zinc se prepară prin reacția unei paste de 116,3 g ulei mineral cu 141,5 g (3,44 moli) oxid de zinc cu 950,8 g (3,20 moli) acid dihidrocarbilditiofosforic preparat anterior. Se obține în final o soluție cu 10% ulei dintr-o sare de zinc, care conține 9,36% zinc, 8,81% fosfor și 18,65% sulf.

Exemplul D-6. (a) Într-un amestec

format din 520 g (4 moli) alcool izooctilic și 559,8 g (9,33 moli) alcool izopropilic, adus la temperatura de 60°C, se introduc sub agitare, în porțiuni, pe parcursul unei ore, 672,5 g (3,03 moli) pentasulfură de fosfor. Se mai lasă amestecul să reacționeze timp de 1 h, menținând temperatura între 60...65°C, după care se filtrează, obținându-se astfel acidul dihidrocarbilitiofosforic.

(b) Într-un vas de reacție, se prepară o dispersie de 188,6 g (4 moli) oxid de zinc în 144,2 g ulei mineral, după care, menținând temperatura în jurul a 70°C, se introduce treptat, sub agitare, 1145 g acid dihidrocarbilitiofosforic preparat în etapa (a). După introducerea întregii cantități de acid, masa este lăsată să mai reacționeze sub agitare, timp de 3 h, temperatura fiind de circa 80°C, după care se stripează cu apă la 110°C. Amestecul de reacție astfel rezultat este filtrat, rezultând o soluție cu 10% ulei, care conține sarea de zinc a acidului dihidrocarbilitiofosforic (a) cu o compoziție de 9,99% zinc, 19,55% sulf și 9,33% fosfor.

Exemplul D-7. Acidul dihidrocarbilitiofosforic se prepară într-un mod asemănător cu cel descris în exemplul D-3, utilizând 260 g (2 moli) alcool izooctilic, 480 g (8 moli) alcool izopropilic și 504 g (2,27 moli) pentasulfură de fosfor. În continuare, peste o dispersie care conține 181 g (4,41 moli) oxid de zinc în 135 g ulei mineral, se introduc 1094 g (3,84 moli) acid dihidrocarbilitiofosforic preparat anterior. După 30 min, cât durează adăugarea acidului, se mai lasă amestecul să reacționeze încă 3 h, menținând temperatura în jur de 80°C. După terminarea reacției, se îndepărtează produsele volatile prin stripearea amestecului la 100°C și un vid de 19 mm Hg, iar masa de reacție astfel rezultată se filtrează de două ori, rezultând o soluție de sare de zinc a acidului dihidrocarbilitiofosforic cu 10% ulei și conținând 10,06% zinc, 9,04% fosfor și 19,2% sulf.

Exemplul D-8. (a) La un amestec

format din 259 g (3,5 moli) alcool *n*-butilic și 90 g (1,5 moli) alcool izopropilic, adus la temperatura de 40°C, se adaugă treptat pe parcursul unei ore, sub atmosferă de azot 244,2 g (1,1 moli) pentasulfură de fosfor, menținând temperatura între 55...75°C. Se mai lasă apoi amestecul să mai reacționeze la această temperatură încă timp de 1,5 h, după care se răcește la temperatura camerei. După filtrare pe un filtru sinterizat se obține acidul dihidrocarbilitiofosforic.

(b) Într-un reactor cu capacitatea de 1 l, se prepară o suspensie, sub forma unei paste, formată din 67,7 g (1,65 echivalenți gram) oxid de zinc în 51 g ulei mineral, după care timp de 1 h se introduc 410,1 g (1,5 echivalenți gram) acid dihidrocarbilitiofosforic preparat în faza anterioară (a), temperatura masei ajungând până la 67°C. După terminarea introducerii acidului, se aduce temperatura până la 74°C și se mai lasă amestecul să reacționeze încă 2,75 h. Se răcește masa de reacție până la 50°C, se vedează, după care temperatura se urcă până la 82°C. Soluția galbenă, limpede, care se obține după filtrarea amestecului de reacție, conține sarea de zinc a acidului dihidrocarbilitiofosforic cu o compoziție de 21% sulf (teoretic 19,81%), 10,71% zinc (teoretic 10,05%), 10,17% fosfor (teoretic 9,59%).

Exemplul D-9. (a) Într-un amestec format din 240 g (4 moli) alcool izopropilic și 444 g (6 moli) alcool *n*-butilic, încălzit sub atmosferă de azot până la temperatura de 50°C, se adaugă sub agitare, treptat, pe parcursul a 1,5 h, 504 g (2,27 moli) pentasulfură de fosfor. Datorită exotermicității reacției, temperatura crește până la 68°C și la această valoare se mai lasă amestecul să mai reacționeze timp de 1 h. După terminarea reacției, masa este filtrată, obținându-se acidul dihidrocarbilitiofosforic.

(b) La o dispersie formată din 162 g (4 echivalenți gram) de oxid de zinc în 113 g ulei mineral, se adaugă treptat pe parcursul a 1,25 h, 917 g (3,3 echivalenți

gram) acid dihidrocarbilditiofosforic preparat în faza anterioară (a). Datorită exotermicității reacției, la terminarea introducerii acidului, temperatura amestecului ajunge la 70°C. În continuare, se ridică temperatura masei de reacție până la 80°C și se mai lasă să reacționeze timp de 3 h, după care amestecul este stripat prin încălzire la 100°C și vidare la 35 mm Hg. După filtrare, rezultă o soluție galbenă, clară de sare de zinc a acidului dihidrocarbilditiofosforic, care conține 10,71% zinc (teoretic 9,77%), 10,4% fosfor și 21,35% sulf.

Exemplul D-10. (a) Se încălzește sub atmosferă de azot până la temperatura de 60°C un amestec de 420 g (7 moli) alcool izopropilic și 518 g (7 moli) alcool *n*-butilic. În continuare, pe parcurs de 1 h, se introduc 647 g (2,91 moli) penta-sulfură de fosfor, menținând temperatura între 65...77°C. Se mai lasă amestecul să reacționeze timp de 1 h, temperatura coborând treptat, după care se filtrează și se obține acidul dihidrocarbilditiofosforic.

(b) La o dispersie formată din 113 g (2,76 echivalenți gram) oxid de zinc și 82 g ulei mineral, se adaugă 662 g acid dihidrocarbilditiofosforic preparat în etapa (a). După cele 20 min, cât durează introducerea acidului, datorită exotermicității reacției, temperatura ajunge până la 70°C. Se ridică până la 90°C și se mai lasă amestecul să reacționeze sub agitare încă timp de 3 h. După striparea masei de reacție la temperatura de 105°C și o presiune de 20 mm Hg, aceasta este filtrată, obținându-se sarea de zinc a acidului dihidrocarbilditiofosforic, sub forma unei soluții în ulei, având o compoziție de 10,17% fosfor, 21% sulf și 10,98% zinc.

Exemplul D-11. Peste un amestec format din 69 g (0,97 echivalenți gram) oxid de cupru în 38 g ulei mineral, se introduc timp de aproximativ 2 h acid dihidrocarbilditiofosforic - 239 g (0,88 echivalenți gram) preparat după procedeul din exemplul D-10 (a). După ter-

minarea introducerii acidului, masa este lăsată să mai reacționeze timp de 3 h, menținând temperatura în jurul valorii de 70°C. După terminarea reacției, amestecul este stripat la temperatura de 105°C și o presiune de 10 mm Hg, după care se filtrează, rezultând o soluție în ulei, verde, de sare de cupru cu un conținut de 17,3% cupru.

Exemplul D-12. La un amestec format din 29,3 g (1,1 echivalenți gram) oxid feric în 33 g ulei mineral, se adaugă treptat, timp de 2 h, 273 g (1 echivalent gram) acid dihidrocarbilditiofosforic preparat conform exemplului D-10 (a). După terminarea interacțiunii, însoțită de un efect exoterm, masa de reacție se mai lasă sub agitare timp de 3,5 h, menținând temperatura în jurul valorii de 70°C. După terminarea reacției, amestecul este stripat la 105°C și 10 mm Hg după care se filtrează, obținându-se o soluție de culoare verde închis, care conține sarea de fier a acidului dihidrocarbilditiofosforic și are 10% fosfor și 4,9% fier.

Exemplul D-13. Un amestec format din 239 g (0,41 moli) acid dihidrocarbilditiofosforic, preparat conform descrierii din exemplul D-10 (a), 11,6 g (0,15 moli) hidroxid de calciu și 10 g apă este încălzit până la temperatura de 80°C și lăsat să reacționeze în aceste condiții timp de 6 h. După terminarea reacției, amestecul este stripat la temperatura de 105°C și o presiune de 10 mm Hg, după care se filtrează, rezultând o soluție slab gălbuie de sare de calciu, care conține 2,19% calciu.

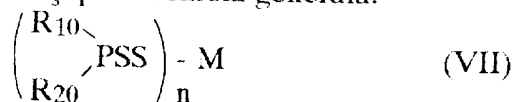
Exemplul D-14. Se procedează într-un mod asemănător cu cel descris în exemplul D-1, cu excepția faptului că, în locul oxidului de zinc se utilizează o cantitate echivalentă de oxid de cupru.

În afara sărurilor metalice ale acizilor ditiofosforici, preparați folosind amestec de alcool izopropilic și/sau *sec*-butilic cu un alcool primar, descriși până acum, și care reprezintă componentă obligatorie, conform invenției, compozițiile de ulei pot să conțină eventual și săruri

metalice ale unor acizi dihidrocarbidi-
tiofosforici, preparați din alte combinații
de alcooli. Astfel, acești acizi pot fi
preparați pornind de la:

- (a) un oarecare alcool primar;
- (b) un oarecare alcool secundar;
- (c) un amestec de diferiți alcooli primari;
- (d) un amestec de alcool izopropilic cu alcooli secundari;
- (e) un amestec de alcooli primari cu alcooli secundari, alții decât alcoolul izopropilic;
- (f) un amestec de alcooli secundari.

Acești componenți suplimentari, care reprezintă tot săruri ale acizilor dihidrocarbidi-
tiofosforici, și care se pot introduce în compozițiile de ulei lubri-
fiant alături de aditivii (D), pot fi repre-
zentați prin formula generală:



în care radicalii R_1 și R_2 reprezintă radicali de hidrocarburi (hidrocarburi) având între 3...10 atomi de carbon, iar M este un cation de metal din grupa I, grupa II, aluminiu, staniu, fier, cobalt, plumb, molibden, mangan, cupru sau nichel și n este valența cationului M . Radicalii R_1 și R_2 pot fi grupări alchil, cicloalchil, arilalchil sau o grupare "preponderent hidrocarbonată". Prin termenul de grupare "preponderent hidrocarbonată" se înțeleg radicalii proveniți de la hidrocarburi substituie cu grupe funcționale, cum ar fi eter, ester, nitro sau halogen, ponderea acestor grupe funcționale fiind astfel aleasă încât radicalii în ansamblul lor să nu fie afectați în caracteristicile lor de hidrocarbură.

Dintre cele două grupări R_1 și R_2 , una sau ambele, pot să fie legate de oxigen printr-un atom de carbon secundar. Ca exemple de astfel de radicali se pot cita: izopropil, izobutil, n -butil, sec -butil, diferite grupări amil, n -hexil, metil izobutil, heptil, 2-etil hexil, diizobutil, izooctilic, nonil, behenil, decil, dodecil, tridecil etc. Dintre grupările alchilaril, cu un număr

redus de atomi de carbon, în restul alchil, se pot exemplifica butil-fenil, amil-fenil, heptil-fenil ș.a. Grupările cicloalchil cele mai utilizate sunt cele de ciclohexil sau ciclohexil, substituite cu grupe alchil cu un număr redus de atomi de carbon.

În ceea ce privește prepararea săru-
rilor acestor acizi ditiofosforici, aceasta se poate realiza prin procedee asemă-
nătoare celor utilizate la sinteza acizilor din care se obțin aditivii (D) și anume pornind de la amestecuri corespunzătoare de alcooli. La fel ca și în cazul acizilor dihidrocarbidi-
tiofosforici (d), trebuie subliniat că, prin folosirea în sinteză a unor amestecuri de alcooli, produsul reacției reprezintă de fapt un amestec de acizi ditiofosforici, care se deosebesc prin natura radicalilor hidrocarburi.

Compozițiile de ulei lubrifiant pot de asemenea să conțină în mod facultativ, aducți ai acizilor ditiofosforici, conform formulei generale (VII) cu compuși epoxidivi. La prepararea unor astfel de aducți se utilizează de regulă dihidrocarbidi-
tiofosfații de zinc și oxizi ai alchilenelor sau ai arilalchilenelor. Dintre oxizii arilalchilenelor se pot da ca exemple stirenoxidul, p -etilstirenoxidul, α -metilstirenoxidul, 3- β -naftil-1,1,3-butilenoxidul, m -dodecilstirenoxidul, p -clorstirenoxidul ș.a. Oxizii alchilenici se referă în general la cei cu cel mult 8 atomi de carbon, de preferință la etilenoxid, propilenoxid, 1,2-butenoxid, trimetilenoxid, tetrametilenoxid sau epichelhidrina. În ceea ce privește procedeele de obținere ale acestor aducți, ele sunt cunoscute și descrise pe larg în referințele bibliografice ale invenției.

Compozițiile de ulei lubrifiant pot de asemenea să conțină și aducți dintre:

- (a) acizii dihidrocarburi ditiofosforici, așa cum au fost definiți anterior, sub formă de săruri metalice și

- (b) cel puțin o sare a unui acid carboxilic alifatic sau aliciclic. Acidul poate fi un acid mono sau policarboxilic, cu una până la trei grupe carboxil, de preferință având între 2...40, de preferință

între 2...20 sau mai bine între 5...20 atomi de carbon. Cei mai recomandați sunt acizii monocarboxilici, corespunzând formulei generale R_3COOH , în care radicalul R_3 este un rest hidrocarbonat alifatic sau aliciclic, fără nesaturare acetilenică. Ca exemple de astfel de acizi monocarboxilici se pot cita: acidul butanoic, acidul pentanoic, acidul hexanoic, acidul octanoic, acidul nonanoic, acidul decanoic, acidul dodecanoic, acidul octadecanoic, acidul eicosanoic precum și acizii nesaturați, cum ar fi: acidul oleic, acidul linoleic, acidul linolenic sau dimerul acidului linoleic. Radicalul R_3 poate fi o grupare alifatică saturată, în special un alchil, de preferință ramificat, cum ar fi izopropil sau 3-heptil. Dintre acizii policarboxilici, cei mai reprezentativi sunt acidul succinic, acizii alchilsuccinici, acizii alchenilsuccinici, acidul adipic, acidul sebacic sau acidul citric.

Obținerea acestor compoziții de săruri se poate realiza prin mai multe procedee. Un astfel de procedeu constă în amestecarea sării de acid dihidrocarbilitiofosforic cu sarea acidului carboxilic în raportul dorit. În ceea ce privește raportul dintre cei doi componenți exprimat în numărul de echivalenți gram de sare de acid dihidrocarbilitiofosforic față de numărul de echivalenți gram de sare a acidului carboxilic, acesta poate varia de la 0,5:1 până la 400:1. În ceea ce privește limita superioară a acestui raport, sunt preferate valori mai mici, mergând de la 200:1 până la 100:1, sau mai bine 50:1 sau chiar 20:1. Cele mai bune proprietăți aditivante se observă la rapoarte între cei doi componenți cuprinse între 0,5:1 până la 4,5:1, de preferință între 2,5:1 până la 4,25:1. Echivalentul gram al sării acidului dihidrocarbilitiofosforic se calculează ca raportul dintre masa moleculară și numărul de grupări -PSSH, iar pentru acid carboxilic ca raport dintre masa moleculară și numărul de grupări COOH din moleculă.

O altă variantă de procedeu pentru

obținerea amestecurilor de săruri ale acizilor descriși, constă în prepararea unui amestec corespunzător de acizi dihidrocarbilitiofosforici și acizi carboxilici, urmată de reacția acestuia cu un compus bazic al metalului dorit. Acest procedeu prezintă avantajul că se poate folosi o cantitate de compus bazic al metalului în exces, față de cea stoechiometric neceasă, și în felul acesta se prepară un amestec de săruri suprabazice. În astfel de variante, raportul dintre numărul de echivalenți gram de metal și cel de acizi poate atinge 2,0, de preferință fiind 1,5. Echivalentul gram al metalului este dat de raportul dintre greutatea atomică și valența cationului în sare.

Sunt de asemenea posibile și diferite variante ale celor două procedee. Astfel de exemplu se poate realiza un amestec dintre sarea unuia dintre acizi cu acidul celălalt, după care se supune acest amestec unei reacții cu un compus bazic.

În calitate de compuși cu caracter bazic ai metalelor prezentate se pot utiliza de exemplu: fie chiar metalele pure respective, oxizii, hidroxizii, alcoxizii sau unele săruri cu acizi slabi, ce pot fi ușor înlocuiți de acizii ditiofosforic sau carboxilic. Ca exemple de astfel de compuși se pot cita: hidroxidul de sodiu, hidroxidul de potasiu, oxidul de magneziu, hidroxidul de calciu, oxidul de zinc, oxidul de plumb, oxidul de nichel ș.a.

Temperatura la care se prepară amestecul de săruri poate fi cuprinsă între 30...150°C, de preferință între 30...120°C. În cazul în care amestecul de săruri este preparat prin procedeu de neutralizare a unui amestec de acizi cu produse metalice bazice, se lucrează la temperaturi mai mari de 50°C, de preferință mai mari de 75°C. De cele mai multe ori este avantajos ca reacția să fie condusă într-un solvent organic inert, ales dintre compușii cu puncte de fierbere mai ridicate, cum ar fi fracțiunile nafta, uleiul mineral, benzenul sau xilenul. În cazul în care solventul este compus din produse volatile, de

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

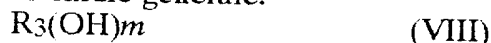
exemplu diferite uleiuri minerale, atunci de cele mai multe ori este necesară îndepărtarea lor la sfârșitul preparării amestecului.

Procedeele de obținere a unor astfel de produse sunt cunoscute și descrise în referințele bibliografice ale invenției.

(E) *Derivați ai esterilor de acizi carboxilici*

În conformitate cu invenția, compozițiile de ulei lubrifiant conțin între 0...15%, de preferință 0,82%, derivat de ester carboxilic, care este un produs al reacției dintre un derivat succinic substituit, definit mai sus, un polioliol, de preferință pentaeritritol, și un compus aminic având cel puțin o grupă -NH-, de preferință etilenpoliamine, la un raport între derivat succinic:polioliol:poliamină, exprimat în echivalenți gram, de preferință de 1,1:3,2:0,46. După cum se poate constata, derivatul de ester carboxilic (E) este un component a cărui prezență în compozițiile de ulei conform invenției, nu este obligatorie (limita de concentrație inferioară este 0%). În cazul în care însă se introduce, există o valoare preferată pentru concentrația sa, așa cum se indică în revendicare.

De cele mai multe ori, aditivul (E) este de fapt un amestec de derivați de esteri carboxilici, care rezultă în urma reacției care are loc dintre cel puțin un agent de acilare succinic substituit și cel puțin un alcool sau un fenol corespunzând unei formule generale:



în care radicalul R_3 reprezintă un rest organic monovalent sau polivalent, ai cărui atomi de carbon sunt legați de grupări OH, iar m este un număr întreg care poate lua valori de la 1 până la 10. Derivații de esteri carboxilici (E) se introduc în compozițiile de ulei lubrifiant pentru a conferi acestuia proprietăți dispersante suplimentare. În funcție de raportul dintre derivații de acizi carboxilici (B) și derivații de esteri carboxilici (E), introduși în ulei, pot fi influențate proprietățile de antiuzură prin frecare.

Caracteristici deosebite ale compozițiilor de ulei lubrifiant, în special în ceea ce privește capacitatea de a minimaliza efectele uzurii prin frecare, de a reduce capacitatea de a se forma produse pelculogene de tipul lacurilor și a unor rășini solide de forma zgurei, se obțin în cazul în care alături de derivați de acizi carboxilici (B) se introduc cantități reduse de derivați de esteri carboxilici (E), (la raport gravimetric cuprins între 2:1 și 4:1), în prezența dihidrocarbilditiofosfaților metalici (D) în cantități conform invenției. Aceste compoziții sunt destinate utilizării în special la motoarele diesel.

Agenții de acilare succinici substituiți (E-1), care reacționează cu alcoolii sau fenolii, pentru a forma derivații de esteri carboxilici (E), sunt în general identici cu agenții de acilare succinici substituiți (B-1), descriși anterior la prepararea derivaților de acizi carboxilici (B), cu excepția faptului că masa moleculară medie numerică a substituentului este de cel puțin 700.

Deși nu este impusă o valoare critică pentru limita superioară a Mn, de regulă intervalul de mase moleculare este cuprins între 700...5000. Într-una din variantele de realizare ale invenției, substituentul din agentul de acilare se caracterizează printr-un interval al maselor moleculare medii numerice Mn, cuprin între 1300...5000, la un indice de polidispersie Mw/Mn între 1,5...4,5. În această variantă se poate remarca faptul că agenții de acilare au aceleași caracteristici atât pentru derivații de acizi carboxilici (B) cât și pentru derivații de esteri carboxilici (E). În această situație, derivații de esteri carboxilici (E), se caracterizează ca aditivi, și prin proprietăți de dispersant modificator VI. Combinațiile dintre aditivii (B) și aceste variante preferate ale aditivilor (E), conduc de asemenea la obținerea unor caracteristici superioare în ceea ce privește calitățile de antiuzură prin frecare, ale compozițiilor de ulei lubrifiant.

În afară de această variantă preferată,

în care agenții de acilare succinici sunt comuni pentru aditivii (B) și (E), derivații de esteri carboxilici, cu proprietăți aditivante, se pot de asemenea obține de la agenți de acilare succinici substituiți cu polialchene având mase moleculare medii numerice între 800...1200.

Amestecurile de derivați de esteri carboxilici (E) pot fi așadar obținute din agenții de acilare succinici substituiți, descriși anterior și compuși hidroxicilici, aleși dintre alcoolii alifatici mono sau polihidroxicilici sau compuși hidroxicilici aromatici, cum ar fi fenolii sau naftolii. Dintre compușii hidroxicilici aromatici, utilizabili pentru obținerea aditivilor (E), se pot da ca exemple fenolul, β -naftolul, α -naftolul, crezolul, rezorcina, catechina, *p,p'*-dihidroxibifenil, 2-clorfenol, 2,4-dibutilfenol ș.a. Compușii hidroxicilici alifatici conțin până la 40 atomi de carbon. Dintre compușii alifatici monohidroxicilici se pot da ca exemple metanolul, etanolul, izooctanolul, dodecanolul, ciclohexanolul ș.a. Derivații polihidroxicilici conțin între 2 și 10 grupe hidroxil, preferați fiind următorii: etilenglicolul, dietilenglicolul, trietilenglicolul, tetraetilenglicolul, dipropilenglicolul, tripropilenglicolul, dibutilenglicolul, tributilenglicolul, precum și alți alchilenglicoli având în moleculă 2...8 atomi de carbon.

O clasă preferată de compuși hidroxicilici sunt polioli cu trei grupe hidroxil, în care 1...2 grupe sunt esterificate cu acizi monocarboxilici având 8...30 atomi de carbon, cum ar fi de exemplu acidul octanoic, acidul oleic, acidul stearic, acidul linoleic, acidul dodecanoic sau acidul de ulei de tal. Dintre alcoolii polihidroxicilici, parțial esterificați, se pot cita monooleatul de sorbitol, distereatul de sorbitol, monooleatul glicerinei, monostereatul glicerinei, dodecanoatul de eritritol etc.

Prepararea esterilor se poate realiza prin mai multe procedee, în general acceptate pentru obținerea acestei clase de compuși. Cea mai convenabilă, atât

din punct de vedere al realizării practice cât și cel al calității produsului obținut, este calea realizării reacției directe dintre alcool sau fenol și o anhidridă succinică substituită cu un rest polimeric. Procesul este condus de regulă la temperaturi mai mari de 100°C, de preferință cuprinse între 150...300°C. Apa de reacție care se formează este îndepărtată treptat, pe măsura înaintării esterificării, prin operații cunoscute în astfel de procedee, cum ar fi distilarea.

În ceea ce privește raportul dintre reactanții de esterificare, acesta depinde de mai mulți factori, dar în primul rând de natura produsului care se dorește a fi obținut și de numărul de grupări hidroxil în molecula de alcool sau fenol. Astfel, în cazul în care se dorește obținerea unui derivat monoesterificat al acidului succinic, este necesar ca raportul molar dintre reactanți să fie astfel ales ca fiecărei molecule de acid sau de anhidridă succinică, să-i corespundă de exemplu o moleculă de alcool sau fenol monohidroxicilic; dacă se dorește un produs complet esterificat, pentru fiecare grupare succinică substituită trebuie să se asigure două molecule de alcool monohidroxicilic. De asemenea, o moleculă de alcool polihidroxicilic, de exemplu hexahidroxicilic, poate fi complet esterificată cu 6 molecule de derivat succinic, obținându-se un amestec care conține proporția maximă de monoesteri, diesteri și eventual de acid neesterificat. Rezultă deci că raportul maxim de derivat succinic substituit este determinat de numărul de grupări hidroxil. Dintre aceste variante posibile privind raportul dintre reactanți, se preferă produsele obținute în urma reacției dintre cantități echimolare de derivat succinic substituit și compus hidroxicilic.

Procedeele de obținere a derivaților de esteri carboxilici, sunt cunoscute și descrise în referințele bibliografice ale invenției. În aceste descrieri sunt descrise procedeele care folosesc drept reactant acid, agenți de acilare succinici substituiți

caracterizați prin mase moleculare medii numerice cuprinse între 1300...5000 și indice de polidispersie a substituentului polialchilenic $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ între 1.5...4. Așa cum s-a arătat anterior, agenții de acilare succinici substituiți se caracterizează printr-un conținut de cel puțin 1,3 grupe succinice pentru fiecare echivalent de grupare substituentă.

În exemplele care urmează sunt prezentate amănunțit condițiile de obținere a derivaților de esteri carboxilici, prin reacția dintre agenții de acilare și compușii hidroxilici.

Exemplul E-1. Se prepară o anhidridă succinică, substituită cu un rest polialchilenic, prin clorurarea unei poliizobutilene cu masa moleculară medie numerică de circa 1000, până la atingerea unui conținut de 4,5% clor, urmată de reacția acesteia cu anhidrida maleică, la un raport molar anhidridă:poliizobutilenă de 1,2 și la o temperatură cuprinsă între 150...220°C. Se obține o anhidridă succinică substituită, cu un indice de aciditate de 130. În continuare, se supune reacției de esterificare, la o temperatură cuprinsă între 240...250°C și la o presiune de 30 mm Hg, un amestec format din 874 g (1 mol) anhidridă succinică substituită, preparată anterior și 104 g (1 mol) neopentilglicol. După 12 h de reacție, se obține un amestec de esteri, rezultați în urma esterificării uneia sau ambelor grupări hidroxilice ale glicolului, amestec care are un indice de saponificare de 101 și un conținut de 0,2% grupe alcoolice.

Exemplul E-2. Pentru prepararea unui ester dimetilic al anhidridei succinice substituite, preparate în exemplul E-1, se încălzește, timp de 3 h, barbotând acid clorhidric gazos, la o temperatură cuprinsă între 50...65°C, un amestec format din 2185 g anhidridă, 480 g metanol și 1000 ml toluen. În continuare, se lasă amestecul să reacționeze timp de 2 h, la temperatura cuprinsă între 60...65°C, după care se diluează cu benzen, se spală cu apă, se usucă și se filtrează. Pentru îndepărtarea produselor volatile se în-

călzește amestecul la 150°C și un vid de 60 mm Hg, reziduul rezultat fiind esterul dimetilic dorit.

Amestecurile de esteri, preparate prin reacția a cel puțin unui agent de acilare succinic, substituit cu cel puțin un compus hidroxilic, pot fi în continuare supuse unei reacții cu amine, de preferință poliamine, procedând într-un mod asemănător cu cel descris la prepararea derivaților de acizi carboxilici (B) din agenți de acilare succinici substituiți (B-1) și amine (B-2). Cantitatea de amină, care este supusă reacției cu amestecul de esteri, este de cel puțin 0,01 echivalenți amină pentru fiecare echivalent de agent de acilare inițial. În cazul în care reacția de esterificare a fost realizată în așa fel încât fiecărui echivalent gram de agent de acilare îi corespunde cel puțin un echivalent gram de alcool, această cantitate redusă de amină este destinată să reacționeze cu cantitățile mici de grupe carboxil, rămase eventual neesterificate. Conform unei variante preferate de realizare a invenției, esterii acidului carboxilic, modificați cu derivați aminici, se obțin prin utilizarea pentru fiecare echivalent gram de agent de acilare succinic substituit a 1,0...2,0, de preferință 1,0...1,8 echivalenți gram compuși hidroxilici și până la 0,3, de preferință între 0,02...0,25 echivalenți gram de poliamină.

Conform unei alte variante, agentul de acilare succinic substituit reacționează simultan, atât cu produsul hidroxilic cât și cu cel aminic, în proporții corespunzătoare. Reacția se realizează în condițiile în care pentru fiecare echivalent gram de agent de acilare succinic substituit se utilizează cel puțin 0,01 echivalenți gram compus hidroxilic și cel puțin 0,01 echivalenți gram compus aminic, în condițiile în care cantitatea totală de compus hidroxilic și cel aminic, exprimată ca sumă de echivalenți gram, este de cel puțin 0,5.

Acești derivați de esteri carboxilici, care se utilizează ca aditivi (E), pentru compozițiile de ulei lubrifiant, se cunosc

și sunt descrise în referințele de literatură ale invenției. Exemplele care urmează prezintă în detaliu modul de obținere al acestor aditivi.

Exemplul E-3. Un amestec format din 334 g (0,52 echivalenți gram) din agentul de acilare succinic, substituit cu poliizobutilenă, preparat ca în exemplul E-2, 548 g ulei mineral, 30 g (0,88 echivalenți gram) pentaeritritol și 8,6 g (0,0057 echivalenți gram) dintr-un poliglicol, produs de emulsifiant 112-2, produs de Dow Chemical Company, se încălzește treptat timp de 2,5 h la 150°C, apoi pe parcursul a 5 h până la temperatura de 210°C, după care se lasă să reacționeze la această temperatură încă 3,2 h. Se răcește apoi amestecul de reacție până la temperatura de 190°C și se introduc 8,5 g (0,2 echivalenți gram) dintr-un amestec comercial de etilenpoliamine, care au în moleculă între 3 și 10 atomi de azot. În continuare, amestecul este stripat prin barbotarea timp de 3 h a azotului prin masa încălzită la temperatura de 205°C. După filtrare, se obține o soluție de derivat de ester carboxilic în ulei.

Exemplul E-4. Un amestec format din 322 g (0,5 echivalenți gram) agent de acilare succinic, substituit cu poliizobutilenă, preparat ca în exemplul E-2, 68 g (2 echivalenți gram) pentaeritritol și 508 g ulei mineral, este ținut la temperatura între 204...227°C, timp de 5 h. Amestecul este apoi răcit până la temperatura de 162°C și se introduc 5,3 g (0,13 echivalenți gram) dintr-un amestec comercial de etilenpoliamine, care conține între 3 și 10 atomi de azot per moleculă. După introducerea etilenpoliaminelor, amestecul este lăsat să reacționeze timp de 1 h la temperatura de 162...163°C, după care se răcește la temperatura de 130°C și se filtrează, filtratul fiind derivatul de ester carboxilic dorit.

Exemplul E-5. Printr-un amestec format din 1000 g poliizobutilenă, cu masa moleculară medie numerică de 1000 și

108 g (1,1 moli) anhidridă maleică, se barbotează timp de 4 h, la temperatura cuprinsă între 185...190°C, 100 g (1,43 moli) clor. După introducerea întregii cantități de clor, prin amestecul de reacție menținut la aceeași temperatură, se barbotează timp de câteva ore azot, după care masa este răcită, obținându-se un agent de acilare succinic, substituit cu poliizobutilenă.

La temperatura de 150°C, se prepară un amestec format din 1000 g agent de acilare succinic, substituit cu poliizobutilenă, preparat anterior, în 857 g ulei mineral și sub agitare se adaugă 109 g (3,2 echivalenți gram) pentaeritritol. Amestecul de reacție prin care se barbotează azot este încălzit, timp de 14 h, la temperatura de circa 200°C, pentru obținerea unei soluții de ester în ulei. La acest amestec intermediar de esteri, se adaugă 19,25 g (0,46 echivalenți gram) dintr-un amestec comercial de etilenpoliamine, având între 3 și 10 atomi de azot per moleculă. După introducerea poliaminelor, masa de reacție este stripată prin barbotare, timp de 3 h, la temperatura de 205°C, de azot. După filtrare, rezultă o soluție, cu 45% ulei, care conține derivați aminici ai esterilor carboxilici, având un conținut de 0,35% azot.

Exemplul E-6. Printr-un amestec format din 1000 g (0,495 moli) poliizobutilenă, având o masă moleculară medie numerică de 2020 și o masă moleculară medie gravimetrică de 6049 și 115 g (1,17 moli) anhidridă maleică, se barbotează timp de 6 h, la temperatura de 184°C, 85 g (1,2 moli) clor. În continuare se mai introduc în masa de reacție 59 g (0,83 moli) clor, pe parcursul a 4 h, timp în care temperatura se menține între 184...189°C. Apoi, timp de 26 h, prin amestecul de reacție, la temperatura de 186...190°C, azot, obținându-se un agent de acilare succinic, substituit cu poliizobutilenă, având un indice de aciditate de 95,3.

Într-o soluție formată din 409 g (0,66 echivalenți gram) agent de acilare anhi-

dridă succinică substituită în 191 g ulei mineral și adusă la temperatura de 150°C, se introduc sub agitare, pe durata a 10 min, menținând temperatura între 145...150°C, o cantitate de 42,5 g (1,19 echivalenți gram) pentaeritritol. În continuare, se barbotează, prin amestecul reacției, azot, timp de 14 h la temperatura cuprinsă între 205...210°C, obținându-se o soluție de esteri intermediari.

La 988 g esteri intermediari (care conțin 0,69 echivalenți gram agent de acilare succinic substituit și 1,24 echivalenți gram pentaeritritol) se adaugă pe parcursul a 30 min, la temperatura de 160°C, o cantitate de 4,74 g (0,138 echivalenți gram) dietilentriamină. Se continuă reacția sub agitare, timp de 1 h, la aceeași temperatură, după care se introduc 289 g ulei mineral. În continuare, se agit masa de reacție timp de 16 h la 135°C, după care se filtrează, la aceeași temperatură, obținându-se o soluție cu 35% ulei, dintr-un amestec de derivați aminici de esteri carboxilici, cu un conținut de 0,16% azot și un indice de aciditate remanent de 2,0.

Exemplul E-7. (a) Se aduce la temperatura de 190°C un amestec format din 1000 g poliizobutilenă, având o greutate moleculară medie numerică de circa 1000 și 198 g (1,1 moli) anhidridă maleică, după care, timp de 4 h, se barbotează o cantitate de 100 g (1,43 moli) clor gazos, menținând temperatura între 185...190°C. După ce în aceleași condiții de temperatură se barbotează prin amestec azot, se obține un agent de acilare succinic, substituit cu poliizobutilenă.

(b) Se încălzește până la temperatura de 150°C o soluție formată din 1000 g agent de acilare succinic substituit, preparat în etapa (a), în 857 g ulei mineral, după care se adaugă sub agitare 109 g (3,2 echivalenți gram) pentaeritritol. După terminarea introducerii pentaeritritolului, prin masa de reacție încălzită până la temperatura de circa 200°C, se barbotează timp de 14 h azot, rezultând o soluție care conține un amestec de

esteri. La acest amestec intermediar de esteri se introduc 19,25 g (0,46 echivalenți gram) dintr-un amestec comercial de etilenpoliamine, care conțin între 3 și 10 atomi de azot per moleculă. În continuare, masa de reacție este stripată prin barbotare de azot, timp de 3 h, la temperatura de 205°C. După filtrare, se obține o soluție cu 45% ulei care conține un amestec de derivați de esteri carboxilici aminomodificați, cu un conținut de 0,35% azot.

Exemplul E-8.(a) Printr-un amestec format din 1000 g poliizobutilenă (0,495 moli) având masa moleculară medie numerică 2020 și masa moleculară medie gravimetrică 6049 și 115 g (1,17 moli) anhidridă maleică se barbotează, timp de 6 h, la temperatura de 184°C o cantitate de 85 g (1,2 moli) clor gazos. În continuare, se mai introduce la temperatura între 184...189°C, pe durata a 4 h, o cantitate de 59 g (0,83 moli) clor. Menținând temperatura între 186...190°C, se barbotează, prin masa de reacție, azot, pe durata a 24 h, iar reziduul rezultat este o anhidridă succinică, substituită cu poliizobutilenă, având un indice de aciditate de 95,3.

(b) La o soluție de 409 g (0,66 echivalenți gram) de anhidridă succinică substituită cu poliizobutilenă în 191 g ulei, se adaugă sub agitare, la o temperatură cuprinsă între 145...150°C, pe durata a 20 min, o cantitate de 42,5 g (1,19 echivalenți gram) pentaeritritol. După introducerea alcoolului se barbotează prin masa de reacție azot, timp de 14 h, la o temperatură între 205...210°C, după care se obține o soluție de esteri în ulei.

La 988 g esteri intermediari (rezultați din 0,69 echivalenți gram agent de acilare succinic substituit și 1,24 echivalenți gram pentaeritritol) se introduc pe durata a 30 min, la temperatura de circa 160°C, sub agitare, 4,74 g (0,138 echivalenți gram) dietilentriamină. Se continuă agitarea timp de încă 1 h, la temperatura de 160°C, după care se introduc 289 g ulei

mineral. Se încălzește apoi masa de reacție timp de 16 h la temperatura de 135°C, după care se filtrează rezultând o soluție 35% în ulei mineral de derivați de esteri carboxilici, modificați cu amine, conținând 0,16% azot și având un indice de aciditate remanent de 2,0.

Compozițiile de ulei lubrifiant, conform invenției, caracterizate prin aceea că au în compoziție următoarele produse de aditivare: derivații de acizi carboxilici (B), esteri parțiali ai polioliilor cu acizi grași (C) dihidrocarbilitiofosfați (D) și eventual derivați de esteri carboxilici (E) pot de asemenea să conțină și alte produse de condiționare, care nu reprezintă elemente caracteristice ale invenției dar a căror introducere în compozițiile de ulei se realizează cu scopul ameliorării unor caracteristici de exploatare. În continuarea descrierii se prezintă această categorie de produse de aditivare, care nu reprezintă elemente caracteristice ale invenției, dar care pot exista în compozițiile de ulei, conform invenției.

(F). *Săruri neutre sau bazice ale metalelor alcalino-pământoase cu compuși organici acizi*

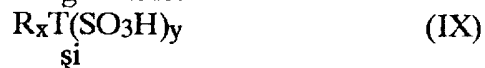
Compozițiile de uleiuri lubrifiante pot conține cel puțin o sare neutră sau bazică de metal alcalino-pământos cu compuși organici acizi. Compușii organici cu caracter acid pot fi acizi carboxilici, acizi organici ai sulfului sau ai fosforului sau fenoli. Metalele care pot forma astfel de săruri utilizabile ca aditivi pentru compozițiile de uleiuri, sunt calciul, magneziul, bariul sau stronțitul. Sărurile neutre conțin o cantitate de metal alcalino-pământos care este egală cu cea necesară teoretic pentru neutralizarea completă a grupărilor acide organice. În sărurile bazice există un exces de metal în raport cu cel necesar teoretic. Acest exces metalic se exprimă prin așa numitul raport metalic, care poate atinge valori de 40, de preferință între 2 și 30 sau 40.

Procedeul pentru obținerea acestor săruri, și în special a celor bazice cu

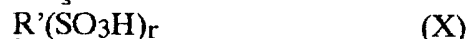
rapoarte metalice mari, constă în reacția directă, prin încălzire la temperaturi de peste 50°C, a unui amestec format dintr-o soluție de compus organic acid în ulei și un exces față de cantitatea necesară stoechiometric, de compus metalic având caracter bazic, cum ar fi oxid, hidroxid, carbonat, bicarbonat, sulfură etc. Pentru a facilita încorporarea unui exces de metal cât mai mare se recomandă utilizarea unor promotori, care se pot selecta dintr-un număr mare de compuși, cum ar fi: fenolii, ca de exemplu fenolul sau naftolul; alcoolii, și anume metanolul, 2-propanolul, alcoolul octilic, celosolvul ș.a.; aminele, ca anilina, fenilendiamina, dodecilamina etc. O variantă de procedeu, eficientă pentru prepararea sărurilor bazice, constă în carbonatarea cu bioxid de carbon, la temperaturi cuprinse între 60...200°C, a unui amestec format din acidul organic, un exces corespunzător de compus metalic, având caracter bazic și o cantitate redusă de apă.

Așa cum s-a amintit anterior, una din clasele de compuși organici cu caracter acid, de la care pot deriva aditivii (F), este reprezentată de acizii organici ai sulfului, aleși dintre acizii sulfonici, acizii tiosulfonici, acizii sulfonici, acizii sulfenici, esteri parțiali ai acidului sulfuric, acizilor sulfuros și tiosulfuric.

Acizii sulfonici de la care derivă aditivii (F) pot fi reprezentați prin formulele generale:



și



În aceste formule radicalul R' reprezintă o grupare alifatică, cicloalifatică, eventual substituită alifatic, fără nesaturare acetilenică și cu circa 60 atomi de carbon cel mult. În cazul în care radicalul R- este alifatic, este de preferat ca el să conțină până la 15 atomi de carbon, iar în cazul în care este o grupare cicloalifatică substituită alifatic, substituenții alifatici vor conține până la 12 atomi de carbon. Având în vedere cele arătate pentru radicalul R', se pot enumera

următoarele variante de realizare preferate: alchil, alchenil, alcoxi-alchil, nuclee cicloalifatică cum ar fi ciclohexanul, ciclo-pentena sau ciclohexena substituie cu alchil, alcoxi, carboxialchil ș.a. Ca exemple concrete de radicali R' se pot cita: cetilciclohexil, laurilciclohexil, cetiloxietil, octadecenil, precum și cei derivați din unele fracții petroliere, din ceruri și parafine, saturate sau nesaturate, sau polimeri ai olefinelor și diolefinelor cu 2...8 atomi de carbon în unitatea structurală. Radicalii R- pot avea de asemenea și substituenți, cum ar fi fenil, mercapto, halogen, nitro, nitrozo, amino, alcoxi cu un număr mic de atomi de carbon, carboxi, oxo, tioeterice sau grupări interne de tip -NH-, -O-, -S-, în condițiile în care prin conținutul lor aceste grupări nu afectează caracterul hidrocarbonat al întregului radical. Se consideră că această condiție este satisfăcută atunci când substituenții funcționali heteroatomici reprezintă maxim 10% față de tot radicalul.

Radicalul R din formula generală (IX) este derivat de la o hidrocarbură sau un compus cu caracter hidrocarbonat predominant, având de la 4 până la 60 atomi de carbon alifatici. De preferință, radicalul R poate fi alchil sau alchenil, eventual substituie cu grupări funcționale hidrocarbonate sau heteroatomice, de natura celor prezentate pentru radicalul R', în condițiile în care nu este afectat caracterul hidrocarbonat general al întregului radical.

T reprezintă un ciclu, care poate fi al unei hidrocarburi aromatice, cum ar fi benzenul, naftalina, antracenu sau bifenilul, sau al unui compus heterociclic, ca de exemplu piridina, indolul sau izoindolul. De regulă, în produsele utilizate ca aditivi pentru uleiurile lubrifiante, T este un radical aromatic hidrocarbonat, de preferință benzen.

Valoarea indicelui x este de cel puțin 1, de preferință 1...3, iar a indicilor x și y este de 1...2, de preferință 1.

Acizii sulfonici utilizați pentru obținerea aditivilor (F), sunt de regulă derivați

ai unor fracțiuni petroliere sau sunt alchilbenzeni preparați sintetic și transformați în acizii corespunzători. Acizii sulfonici petrolieri de regulă se prepară prin sulfonarea unor fracțiuni petroliere brute, care au o compoziție complexă, urmată de îndepărtarea depunerilor de produse secundare acide și apoi de o purificare. Acizii sulfonici ai hidrocarburilor alchilarilice, se prepară prin sulfonarea produselor reacției de alchilare Friedel-Krafts ale benzenului, de regulă cu oligomeri, cum ar fi de exemplu tetrapropilena. Ca exemple de acizii sulfonici ce se pot utiliza la obținerea aditivilor (F) se pot da: acizii sulfonici ai fracției braitstoc, acizii sulfonici ai naftalinei substituie mono și poliparafinic, acizii sulfonici ai cetilclorbenzenului, acizii sulfonici ai cetilfenolului, acizii sulfonici ai disulfurii cetilfenolului, acizii sulfonici ai cetoxicaprilbenzenului, acizii sulfonici ai dilauril- β -naftolului, acizii sulfonici ai dicaprilnitronaftalinei, acizii sulfonici ai parafinei saturate, acizii sulfonici ai parafinei nesaturate, acizii sulfonici ai parafinei substituie hidroxi, acizii sulfonici ai parafinei substituie cu clor, acizii sulfonici ai parafinei substituie nitrozo, acizii sulfonici ai tetraizobutylenei, acizii sulfonici ai tetraamylenei, acizii sulfonici ai fracției petroliere naftenice, acizii sulfonici ai cetilciclopentenei, acizii sulfonici ai laurilciclohexanului, acizii sulfonici ai ciclohexanului cu 1 sau mai mulți substituenți parafinici, acizii sulfonici ai dodecilbenzenului ș.a.

Dintre acești acizi sulfonici, deosebit de utili, pentru obținerea sărurilor (F) sunt cei ai benzenului alchilat, în care alchilul are cel puțin 8 atomi de carbon, și mai ales așa numiții "acizii sulfonici dodecilbenzenici de bază", care sunt produse secundare în industria detergentilor, cu o accesibilitate mai mare. Aceste "baze dodecilbenzenice" sunt amestecuri de mono și didodecilbenzeni, obținuți prin alchilarea benzenului cu tetrameri ai propilenei sau trimeri ai izobutilenei. În urma acestor reacții de alchilare Friedel-

Krafts, în nucleul benzenic intră 1,2 sau 3 substituenți C₁₂. Prin sulfonarea acestor produse de alchilare se obțin acizii dodecilbenzenici sulfonici. Prepararea acestor produse și separarea componentelor se realizează prin procedee cunoscute și care sunt descrise în referințele bibliografice ale invenției.

În ceea ce privește acizii carboxilici, de la care pot deriva sărurile metalelor alcalino-pământoase, utilizabile ca agent de aditivare a compozițiilor de ulei, aceștia pot fi alifatici, cicloalifatici sau aromatici, fără nesaturare acetilenică, mono sau polibazici. Din această categorie de compuși fac parte și acizii naftenici, acizii ciclohexanoici sau ciclo-pentanoici substituiți alchil sau alchenil, acizii carboxilici aromatici substituiți alchil sau alchenil. De regulă, acizii alifatici conțin între 8...50, de preferință 12...25 atomi de carbon. Se preferă acizii carboxilici alifatici saturați sau nesaturați. Ca exemple de astfel de acizi se pot da acidul 2-etilhexanoic, acidul linolenic, acidul maleic substituit cu tetramerul propilenei, acidul behenic, acidul izostearic, acidul pelargonol, acidul capric, acidul palmitoleic, acidul lauric, acidul oleic, acidul ricinoleic, acidul dioctilciclopentancarboxilic, acidul miristic, acidul dilaurildecahidronaftalinic, acidul octahidroinden-carboxilic, acidul palmitic, acizii alchil și alchenil succinici, acizii rezultați oxidării unor fracțiuni petroliere și a parafinelor, acizii de ulei de tal, acizii rezinici ș. a.

Echivalentul gram al unui acid este dat de raportul dintre greutatea moleculară și numărul de grupe acide în moleculă.

Dintre acizii fosforului pentavalent, la prepararea aditivului (F), se pot utiliza acizii organofosforici, acizii fosfonici, acizii fosfinici sau analogii acestora.

Componenta de aditivare "F" se poate de asemenea prepara și din fenoli. Prin termenul de "fenol", în sensul prezentei invenții, se înțeleg acei compuși care conțin grupări hidroxil legate direct de

un nucleu aromatic, ca de exemplu catechina, rezorcina sau hidrochinona. Se pot de asemenea utiliza și fenoli substituiți, cum ar fi de exemplu astfel de alchilfenoli ca etilfenolii sau crezolul, sau o serie de alchenilfenoli. Sunt preferați derivații fenolului, care au cel puțin un substituent alchilic cu 3...100, de preferință 6...50 atomi de carbon, ca de exemplu heptilfenolul, octilfenolul, dodecilfenolul, fenolul alchilat cu tetramerul propilenei, octadecilfenolul, fenolul alchilat cu polibutenil ș.a. Deși nu există restricții principale privind utilizarea fenolilor polialchenilsubstituiți, se preferă fenolii monosubstituiți, în general din considerente de accesibilitate.

Se pot de asemenea utiliza și produse de condensare ai fenolilor descriși anterior, cu aldehide sau cetone inferioare, adică cele care au număr de atomi de carbon mai mic de 7. Ca exemple de astfel de aldehide se pot da formaldehida, acetaldehida, propionaldehida etc.

Pentru utilizare ca aditivi în compozițiile de ulei, se preferă sărurile bazice ale metalelor alcalino-pământoase cu compușii organici acizi, și anume cele care au raportul metalic mai mare de 2 și anume între 2...40, de preferință până la 20.

În ceea ce privește cantitatea de aditiv (F), care se poate introduce în compozițiile de ulei lubrifiant, aceasta poate varia între limite destul de largi, fiind determinată de funcțiile acestui component. Aditivii (F) au rol de substanță activă de suprafață în compoziție și determinarea unei eventuale necesități de a introduce acest component, precum și proporția necesară se fac pe baza rezultatelor unor teste. Așadar proporția acestui component poate practic varia între 0 până la 5%, sau în cazul în care din teste rezultă că este necesar, se poate introduce și o cantitate mai mare.

În exemplele care urmează se prezintă în mod detaliat condițiile de obținere a unor astfel de aditivi.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Exemplul F-1. Printr-un amestec de reacție format din 906 g dintr-un acid alchilfenilsulfonic (care are o masă moleculară medie, determinată prin osmometrie de vapori, de 450), 564 g ulei mineral, 600 g toluen, 98,7 g oxid de magneziu și 120 g apă se barbotează bioxid de carbon, timp de 7 h, cu un debit de circa 81 l/h, la o temperatură a masei de reacție cuprinsă între 78...85°C. După terminarea carbonatării, amestecul este stripat prin încălzire la 165°C și un vid de 20 mm Hg, după care se filtrează rezultând o soluție (34% ulei) de sulfonat de magneziu, având un raport metalic de circa 3.

Exemplul F-2. Se prepară o anhidridă succinică, substituită cu poliizobutilenă, prin reacția dintre o poliizobutilenă clorurată (caracterizată printr-un conținut de 4,3% clor și un număr mediu de 86 atomi de carbon în moleculă) și anhidridă maleică, la temperatura de circa 200°C. La un amestec format din 1246 g anhidridă succinică substituită, preparată anterior (care are un indice de saponificare de circa 90) și 1000 g toluen, se introduce la temperatura de 25°C, o cantitate de 76,6 g oxid de bariu. Se adaugă apoi, picurând încet, 125 g apă. Se ridică temperatura amestecului la 150°C și se lasă să reacționeze până ce se consumă tot oxidul de bariu, după care masa de reacție este stripată și filtrată, rezultând o sare de bariu în ulei.

Exemplul F-3. Se aduce la temperatura de circa 50°C, un amestec format din 323 g ulei mineral, 4,8 g apă, 0,74 g clorură de calciu, 79 g var și 128 g alcool metilic. Se adaugă sub agitare 1000 g dintr-un acid alchilfenilsulfonic, care are masa moleculară determinată prin osmometrie de 500, după care prin amestecul de reacție sub agitare se barbotează bioxid de carbon, la temperatura de circa 50°C, timp de 2,5 h, cu un debit de 147 l/h. După terminarea reacției, se mai adaugă 102 g ulei mineral și se îndepărtează prin stripare produsele volatile la temperatura de 150...155°C și o presiune

de 55 mm Hg. După filtrarea amestecului prin stripare se obține o soluție de sare de calciu a acidului alchilfenilsulfonic, la un raport de metal de 1,7 și un conținut de calciu de 3,7%.

Exemplul F-4. Un amestec format din 490 g ulei mineral, 110 g apă, 61 g heptilfenol, 340 g mahogan sulfonat de bariu și 227 g oxid de bariu se ține timp de 30 min la 100°C, după care temperatura se ridică la 150°C. La această temperatură se barbotează, sub agitare, bioxid de carbon până la neutralizarea amestecului, după care acesta se filtrează. Analiza filtratului indică un conținut de cenușă de 25% de sulfat.

Compozițiile de ulei lubrifiant pot de asemenea să conțină și aditivi, numiți modificatori de frecare, care se introduc în scopul îmbunătățirii caracteristicilor de frecare ale pieselor motorului în funcțiune. Din această grupă de aditivi fac parte un număr destul de mare de compuși chimici. Astfel, ca modificatori de frecare eficienți se pot utiliza diferite amine, în special amine terțiare, cum ar fi de exemplu N-(alchil gras)-N,N-dietanolaminele sau N-(alchil gras)-N,N-dietoxi-etanolaminele ș.a. Astfel de amine terțiare se prepară prin reacția unei alchil amine grase cu un număr corespunzător de molecule de etilenoxid. Se pot de asemenea utiliza unele amine terțiare, care derivă de la produse naturale cum ar fi uleiul de nuci de cocos sau oleoamină, și care se produc și se comercializează sub denumirea de Ethomeen, de către firma Armour Chemical (în special sortimentele Ethomeen C și Ethomeen O).

De asemenea, în calitate de modificatori de frecare pentru compozițiile de ulei lubrifiant se pot folosi și unii compuși organici cu sulf, cum ar fi de exemplu grăsimile sulfurate, care au între 12...24 atomi de carbon și în general alchilsulfurile și polisulfurile, în care alchilul are între 1...8 atomi de carbon sau poliolefinele sulfurizate.

Compozițiile de ulei lubrifiant pot de

asemenea să conțină și o serie de mulți alți aditivi, cum ar fi de exemplu antioxidanții, agenți de presiune extremale, inhibitori de coroziune, agenți depresanți, stabilizatori de culoare, agenți antispumanti, precum și multe alte produse cunoscute din literatura de specialitate. Astfel, de exemplu pentru îmbunătățirea caracteristicilor antioxidante și a calităților tensioactive ale uleiurilor, manifestate îndeosebi prin performanțele înregistrate în testul Caterpillar, se utilizează:

(G). *Sărurile neutre sau bazice ale sulfurilor fenolice*

Compozițiile de ulei lubrifiant pot conține până la 2...3% greutate din cel puțin o sare neutră sau bazică a cel puțin unei sulfuri de derivat fenolic, cu un metanol alcalino-pământos. Și în cazul acestor săruri termenii "neutre" și "bazice" sunt determinate, ca în cazul altor aditivi descriși anterior, de raportul dintre cantitatea reală de metal din produs și cea teoretic necesară pentru neutralizarea acidității. Excesul de cation se exprimă prin așa numitul raport metalic, care în sărurile bazice are valori supraunitare.

Sărurile neutre și bazice derivă în general de la alchilfenoli în care substituenții conțin cel puțin 6 atomi de carbon, putând ajunge și la peste 7000. Substituenții pot fi de tip predominant hidrocarbonat, în sensul în care acest termen a fost definit anterior la prezentarea altor aditivi. De regulă, se preferă substituenții derivați din catene polimerice de olefine, cum ar fi polietilenă, polipropilenă etc.

Prin "sulfuri de alchenilfenoli" se înțeleg în general monosulfurile, disulfurile și polisulfurile de di-(alchilfenoli), dar și alte produse care se obțin în urma reacțiilor care au loc între alchilfenolii respectivi și monoclorura de sulf, diclorura de sulf sau sulful elementar.

Procedeele de obținere a unor astfel de sulfuri fenolice sunt cunoscute și descrise în referințele bibliografice ale invenției. Raportul molar dintre alchil-

fenol și compusul cu sulf poate varia de la 1:0,5 până la 1:1,5, dar poate fi și mai mare. Reacția de regulă se realizează prin amestecarea la o temperatură de circa 60°C, a unui amestec de reactanți, de exemplu format din 1 mol de alchilfenol și 0,5...1 moli diclorură de sulf, după care se lasă amestecul să reacționeze, timp de 2...5 h, la temperatura de 100°C. După terminarea reacției, se îndepărtează apa și apoi amestecul se filtrează. În cazul în care sinteza se efectuează cu sulf elementar, se lucrează la temperaturi de 200°C sau chiar mai mari. De asemenea, se preferă ca operația de uscare să se efectueze sub atmosferă de azot sau alt gaz inert.

În exemplul care urmează sunt prezentate detaliat condițiile de realizare a sintezei unor astfel de compuși.

Exemplul G-1. Se prepară o sulfură de alchilfenol, prin reacția unui alchilfenol substituit cu un radical poliizobutilenic, caracterizat printr-un număr mediu de atomi de carbon de 23,8, cu diclorură de sulf, în prezență de acetat de sodiu (un acceptor acid, utilizat pentru decolorarea produsului). În continuare se aduce la temperatura de 43...50°C un amestec de reacție format din: 1755 g sulfură de alchilfenol, 500 g ulei mineral, 335 g hidroxid de sodiu și 407 g metanol, după care timp de circa 7,5 h, se barbotează prin această masă de reacție bioxid de carbon. În continuare, se ridică temperatura pentru îndepărtarea produselor volatile, se mai introduc 422,5 g ulei mineral, obținându-se o soluție de concentrație 60%, care conține 5,6% calciu și 1,59% sulf.

(H). *Olefine sulfurate*

Pentru îmbunătățirea caracteristicilor de antiuzură, datorate frecărilor pieselor de motor, a celor de comportare în condițiile de presiune extremale și a celor antioxidante, compozițiile de ulei pot conține amestecuri de produse organice rezultate prin sulfonarea unor substanțe organice, care conțin diferite olefine. Olefinele pot fi alifatiche, arilalifatiche sau

alicyclice, cuprinzând între 3...30 atomi de carbon. Dintre olefinele utilizate, cele mai reprezentative sunt propilena, izobutilena, precum și dimerii, trimerii sau tetramerii acestora, fiind preferate izobutilena și diizobutilena, deoarece sunt ușor accesibile și au conținut ridicat de sulf în compozițiile care rezultă în urma procedeelelor de sulfurare. Un grup special de astfel de compuși îl reprezintă produsele de sulfurare ale aducțiilor de tip Diels-Alder. Obținerea unor astfel de sulfuri este cunoscută și descrisă în referințele bibliografice ale invenției, iar în continuare, se prezintă un exemplu de preparare a unui astfel de compus, destinat compozițiilor de ulei lubrifiant.

Exemplul H-1. (a) Într-un reactor de 2 l, prevăzut cu agitator, tub de admisie a azotului, refrigerent de reflux, răcit cu bioxid de carbon solid, și ștuț de încărcare, se încarcă 66,7 g clorură de aluminiu și 400 g toluen. Menținând temperatura între 37...58°C, se introduc peste suspensia de clorură de aluminiu, timp de 0,25 h, 640 g (5 moli) acrilat de butil în 240,8 g toluen. Peste masa sub forma unei paste, care se formează în reactor, se introduc sub agitare 313 g (5,8 moli) butadienă, și se lasă să reacționeze timp de 2,75 h, menținând pe tot parcursul reacției temperatura la 60...61°C, prin răcire exterioară. În continuare, se barbotează 1/3 h azot, după care se trece masa de reacție într-o pâlnie de separare de 4 l, iar în continuare se spală cu o soluție de 150 g acid clorhidric concentrat în 1100 g apă. După spălarea cu soluție acidă, se fac două spălări cu câte 1000 g apă. Masa spălată este apoi distilată primar pentru îndepărtarea acrilatului de butil nereacționat și a toluenului, după care se mai face o a doua distilare la 9...10 mm Hg, colectându-se la temperatura 105...115°C, o cantitate de 785 g aduct.

(b) Într-un reactor prevăzut cu agitator, refrigerent ascendent, și ștuț de intrare azot, având o capacitate de 12 l, se încarcă 4550 g (25 moli) aduct acrilat

de butil-butadienă, preparat conform descrierii de la faza (a) și 1600 g (50 moli) floare de sulf. Barbotând prin amestecul de reacție azot, cu circa 14 l/h, se ridică temperatura la circa 150...155°C și se lasă apoi amestecul să reacționeze sub agitare timp de 7 h. Se răcește masa de reacție până la temperatura camerei și după filtrare se obține produsul sulfurat.

Multe alte produse se pot utiliza în compozițiile de ulei lubrifiant ca aditivi de presiuni extremale, ca agenți anticorozivi sau ca antioxidanți. Astfel de aditivi pot fi unele hidrocarburi alifatiche clorurate, cum ar fi unele ceruri clorurate: sulfuri și polisulfuri organice, ca disulfura de benzil, bis(clorbenzil)disulfura, dibutiltetrasulfura, esterul metilic al acidului oleic sulfurat, alchil fenol sulfurat, dipentena sulfurată, terpena sulfurată; hidrocarburi fosfosulfurate, ca de exemplu produsele de reacție dintre sulfura de fosfor și terepentina sau oleatul de metil; esteri ai unor acizi ai fosforului și anume derivați di- și trihidrocarblici, cum ar fi dibutilfosfitul, diheptilfosfitul, diciohexilfosfitul, pentilfenilfosfitul, dipentil- fenilfosfitul, tridecilfosfitul, distearilfosfitul, dimetil- naftilfosfitul, oleil-(4-pentilfenil)fosfitul, polipropenilfenilfosfitul, în care substituentul polipropilenic are masa moleculară medie numerică de 500, diizobutil- fenilfosfitul, tiocarbamați metalici, ca de exemplu diociltiditiocarbamatul de bariu și heptilfenilditiocarbamatul de bariu.

De asemenea, în literatura de specialitate citată în referințele bibliografice, se indică asupra posibilității utilizării în compozițiile de ulei lubrifiante și a unor agenți de antigel, sau numiți și agenți depresanți slabi, pentru îmbunătățirea proprietăților la temperaturi joase. Ca exemple de astfel de produse se pot da polimetacrilatii, poliacrilații, produsele de condensare dintre cerurile parafinice clorurate și compușii aromatici, polimerii vinil-carboxilați, terpolimerii ai dialchilfumaratilor, esteri vinilici ai acizilor

grași și esterilor alchil vinilici.

Agenții antispumanti se introduc pentru prevenirea sau reducerea până la minim a formării de spume stabile, în timpul funcționării motorului. Produsele cu astfel de proprietăți sunt în general alese dintre siliconi și polimerii organici ai siliciului. Atunci când compozițiile de ulei sunt formulate multigrad, ele pot să conțină și modificatori de viscozitate speciali. De regulă, modificatorii de viscozitate sunt polimeri hidrocarbonați, având masele moleculare cuprinse între 25000...500000, de preferință între 50000...200000.

Unul dintre polimerii des utilizați ca modificador de viscozitate în compozițiile de ulei este poliizobutilena. De asemenea, se pot folosi și polimetacrilatii (PMA) obținuți prin polimerizarea sau copolimerizarea monomerilor metacrilici cu diferite grupări alchil. Majoritatea modificatorilor de viscozitate de tip PMA sunt în același tip și agenți antigel. Grupările alchilice din monomeri pot fi liniare sau ramificate, având 1...18 atomi de carbon.

În literatura de specialitate sunt descriși modificatori de viscozitate dispersanți, care sunt produse polimerice rezultate prin polimerizarea sau copolimerizarea metacrilatilor de alchil, prezentați anterior, în prezența unor monomeri vinilici cu azot. Acești copolimeri pot avea funcții aditivante complexe, atât ca modificatori de viscozitate și eventual agenți antigel (ca PMA descriși mai înainte) dar și proprietăți dispersante, datorate unităților structurale cu azot. Dintre comonomerii cu azot se pot cita vinilpiridina, N-vinilpirolidona, N,N'-dimetilaminoetilmetacrilat ș.a.

Un alt grup important de polimeri ce se pot utiliza ca modificatori de viscozitate în compozițiile de ulei lubrifiant este cel al copolimerilor etilenei cu propilena (OCP), care se obțin de regulă prin copolimerizarea în soluție a celor doi comonomeri, în prezența unor catalizatori de tip Ziegler-Natta. Raportul

dintre cele două unități structurale influențează mult caracteristicile de exploatare ale compozițiilor de ulei, cum ar fi de exemplu consistența uleiului, viscozitatea la temperaturi scăzute, proprietățile antigel etc. În mod obișnuit, pentru scopurile invenției, conținutul de etilenă trebuie să se situeze între 45...60% greutate, de preferință între 50...55%. De regulă, copolimerii etilenei cu propilena, care sunt produse larg utilizate ca elastomeri, sunt de fapt terpolimeri, catena lor macromoleculară conținând și unități structurale provenite de la o dienă, de exemplu 1,4-hexadienă (aceți copolimeri se cunosc sub denumirea comercială EPDM). Utilizarea acestor copolimeri în calitate de modificatori de viscozitate pentru uleiurile lubrifiante, a cunoscut o răspândire din ce în ce mai mare, mai ales după 1970.

Ca modificatori de viscozitate în compozițiile de ulei lubrifiant se utilizează de asemenea și esterii obținuți prin copolimerizarea radicalică a stirenului cu anhidrida maleică, urmată de esterificarea copolimerilor cu un amestec de alcooli având între 4 și 18 atomi de carbon. Acești esteri ai copolimerilor stiren-anhidridă maleică au pe lângă proprietăți de modificatori de viscozitate și caracteristici de agent antigel. În cazul în care reacția de esterificare este oprită înainte de consumarea completă a grupelor acide sau anhidridice, copolimerii pot avea și caracteristici dispersante. În acest scop, aceste grupări acide libere se transformă prin reacții cu o amină în imide.

O altă clasă de compuși macromoleculari, utilizabilă ca modificatori de viscozitate în compozițiile de ulei lubrifiante, este reprezentată de copolimeri hidrogenați ai derivaților de stiren cu diene conjugate. Ca exemple de derivați ai stirenului se pot cita: stirenul, α -metilstirenul, *o*-metilstirenul, *m*-metilstirenul, *p*-metilstirenul, *p*-terțbutilstirenul ș.a. Dienele care intră în structura acestor copolimeri au între 4...6 atomi

de carbon, cele mai reprezentative fiind piperilena, 2,3-dimetil-1,3-butadiena, cloroprenul, dar de preferință izoprenul și 1,3-butadiena. Se pot de asemenea utiliza și amestecuri de astfel de diene.

Conținutul de unități structurale diene poate varia în astfel de copolimeri între 20...70% greutate, de preferință 40...60% greutate. Unitățile structurale de dienă pot reprezenta între 30...80% greutate, de preferință 40...60% greutate. Masa moleculară medie numerică a acestor copolimeri este de regulă cuprinsă între 30000...500000, de preferință între 50000...200000, iar masa moleculară medie gravimetrică între 50000...500000, de preferință între 50000...300000.

Copolimerii stiren-dienici hidrogenați, destinați utilizării ca aditivi în amestecurile de uleiuri lubrifiante, sunt produse cunoscute, a căror obținere este descrisă în referințele bibliografice ale invenției și se produc și se comercializează sub diferite mărci de unele firme chimice. Astfel, de exemplu firma BASF produce copolimeri butadien-stirenici hidrogenați sub denumirea de "Glissoviscal", care se caracterizează prin masa moleculară medie, determinată prin cromatografie de permeație prin gel, de circa 120000. Firma Shell Chemical Company produce copolimeri hidrogenați ai izoprenului și stirenului, sub denumirea de "Shellvis". Astfel de exemplu "Shellvis 40" este un dibloccopolimer al stirenului cu izoprenul, hidrogenat, având o masă moleculară medie de circa 155000, și un conținut de stiren de circa 19% molare, respectiv circa 81% molare izopren. Produsul "Shellvis 50" este un dibloccopolimer stiren-izopren, având o masă moleculară medie de circa 100000 și un conținut de 28% molare stiren și 72% molare izopren.

În ceea ce privește cantitatea de modificador polimeric, care se introduce în compozițiile de ulei lubrifiant, aceasta poate varia între limite destul de largi, datorită faptului că doi dintre aditivii conform invenției, și anume derivatul

de acid carboxilic (B) și derivatul de ester carboxilic (E), pot de asemenea avea și funcții de modificali de viscozitate. În aceste condiții, concentrația de aditivi polimerici va depinde mult de proporția celorlalți componenți enunțați și care reprezintă elemente tehnice caracteristice ale compoziției conform invenției. De asemenea, acest conținut va depinde și de caracteristicile moleculare ale celor doi aditivi obligatorii, ca și a celor specifice aditivului polimeric. În general, proporția de aditivi polimerici poate ajunge până la 10% greutate față de cantitatea de ulei, de preferință între 0,2...8% greutate, și în special, între 0,5 și 6% în greutate.

Compozițiile de ulei lubrifiant se pot prepara prin dizolvarea sau suspendarea omogenă a aditivilor, atât a celor care reprezintă componente caracteristice ale soluției tehnice a invenției, cât și a celor ce se pot introduce suplimentar, în conformitate cu soluțiile tehnice cunoscute și descrise. De regulă, însă, se preferă folosirea unor concentrate, care conțin aditivii conform invenției într-un solvent organic inert, cum ar fi de exemplu benzenul, toluenul, nafta sau cel mai bine uleiul mineral și introducerea în ulei a acestor concentrate astfel încât să se asigure proporțiile de aditivi dorite.

Concentratele de ulei, conform invenției, se caracterizează prin aceea că conțin 20...90% ulei inert, 10...60%, de preferință 35...60% derivați de acizi carboxilici (B), 0,1...15%, de preferință 5...10% amestec de esteri polioliici ai unor acizi grași (C), 0,01...15%, de preferință 5...12% dihidrocarbilditiofosfați (D) și 0...30%, de preferință 5%, derivați de esteri carboxilici (E). Aditivii (B), (C), (D) și (E) sunt cei definiți anterior în descrierea de față.

În continuare, se prezintă trei exemple de astfel de concentrate.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Compoziție concentrată 1

Componenta	Părți greutate
Produs din exemplul B-1	45
Produs din exemplul C-1	10
Produs din exemplul D-1	12
Ulei mineral	33

Compoziție concentrată 2

Componenta	părți greutate
Produs din exemplul B-2	60
Produs din exemplul C-1	10
Produs din exemplul D-2	10
Produs din exemplul E-4	5
Ulei mineral	15

Compoziție concentrată 3

Componenta	părți greutate
Produs din exemplul B-1	35
Emerest 2421	5
Produs din exemplul D-1	5
Produs din exemplul E-5	5
Ulei mineral	50

În tabelele 1...3, care urmează, se prezintă 34 exemple de compoziții de ulei lubrifiant, realizate conform soluției tehnice a invenției. Compozițiile din tabelul 1, prezintă diferite variante de realizare, caracterizate prin valori cantitative și calitative diferite pentru elementele tehnice ale componentelor. Sunt prezentate compoziții conținând derivați de acizi carboxilici (B), la diferite rapoarte succinice, diferite mase moleculare medii numerice și indici de polidispersie variabili și diferite rapoarte COOH:N. S-a variat de asemenea natura componentului (C), a alcoolilor din care se obține dihidrocarbilditiofosfatul și a cationului acestor aditivi.

Compoziții de ulei lubrifiant

Tabelul 1

Nr. comp.	Valoarea sau semnificația mărimii variabile	Componentii, % greutate				
		Uleiul	Dispersantul (B) ¹	Ester parțial (C) ²	Dihidrocarbilditiofosfat (D) ³	Viscozitatea cinematică 100°C cSt
2.	REFERINȚĂ	100	0	0	0	4,1
3.	Minimum de aditivi	99,88	0,01	0,01	0,01	4,4
4.	Maximum de aditivi	81	15	2	2	19,4
	Aditivi la optim	95,7	3	0,2	1,1	5,6
5.	Raport COOH:N=1,5 ⁴	95,7	3	0,2	1,1	5,4
6.	Raport COOH:N=2 ⁵	95,7	3	0,2	1,1	5,0
7.	Mn=1300	95,7	3	0,2	1,1	5,4
8.	Mn=5000	95,7	3	0,2	1,1	7,9
9.	Mw/Mn=1,5	95,7	3	0,2	1,1	5,2
10.	Mw/Mn=4,5	95,7	3	0,2	1,1	6,6
11.	Raport succinic 1,3	95,7	3	0,2	1,1	5,4
12.	Raport succinic 4,0	95,7	3	0,2	1,1	8,4
13.	C=monodecanoat de etilenglicol	95,7	3	0,2	1,1	5,8
14.	C=amestec de oleați (mono, di etc) de pentaeritritol	95,7	3	0,2	1,1	5,7
15.	10% izopropil + 90% izooctil	95,7	3	0,2	1,1	5,7
16.	80% izopropil + 20% izooctil	95,7	3	0,2	1,1	5,9
17.	sec-butil în loc de izopropil	95,7	3	0,2	1,1	5,7
18.	amil în loc de izooctil	95,7	3	0,2	1,1	5,9
19.	tridecil în loc de izooctil	95,7	3	0,2	1,1	5,9

(continuare tabelul 1)

20.	Ca în loc de Zn	95,7	3	0,2	1,1	6,0
21.	Mg în loc de Zn	95,7	3	0,2	1,1	6,0
22.	Mn în loc de Zn	95,7	3	0,2	1,1	6,0
23.	Al în loc de Zn	95,7	3	0,2	1,1	6,1
24.	Sn în loc de Zn	95,7	3	0,2	1,1	6,0
25.	Co în loc de Zn	95,7	3	0,2	1,1	5,7
26.	Pb în loc de Zn	95,7	3	0,2	1,1	5,9
27.	Ni în loc de Zn	95,7	3	0,2	1,1	5,7
28.	Fe în loc de Zn	95,7	3	0,2	1,1	6,0
29.	Mo în loc de Zn	95,7	3	0,2	1,1	5,8
30.	Cu în loc de Zn	95,7	3	0,2	1,1	6,0

1. Dispersantul carboxilic din exemplele 1...3 și 19...29 are următoarele caracteristici: $\bar{M}_n=1900$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n=3$; 2-3,5; COOH:N=1,0; raportul succinic=1,8. În exemplele 4...11 dispersantul a avut caracteristicile modificate după cum se indică în tabel;

2. Esterul (C) din exemplele 1...11 și 14...29 este un amestec de monooleat și dioleat de glicerină. Esterul (C) din exemplele de compoziții 12 și 13 este cel indicat în tabel;

3. Sarea din exemplele 1...13 este dihidrocarbilditiofosfatul de zinc preparat dintr-un acid obținut prin folosirea unui amestec de 60% molar alcool izopropilic și 40% molar alcool izooctilic. În exemplele 14...29 natura alcoolilor și a metalului a fost schimbată după cum se indică în tabel;

4. Raportul este exprimat prin echivalenți;

5. Raportul este exprimat în echivalenți succinat la moli amină.

Compoziții de ulei lubrifiant

Tabelul 2

Nr. compoziției	30	31	32
Compoziții compoziției, (% vol.)			
Uleiul de bază	(a)	(b)	(a)
Gradul compoziției	15W-45	10W-30	30
Tipul modificadorului de viscozitate *)	(1)	(1)	-
Produsul din exemplul B-1	4,47	-	4,75
Produsul din exemplul B-2	-	4,6	-
Emerset 2421	0,20	0,20	0,20
Produsul din exemplul D-1	1,54	1,54	1,45
Produsul din exemplul E-5	1,41	1,50	1,60
Produsul din exemplul F-1	0,44	0,45	0,50
Alchilbensulfonat de calciu bazic (52% ulei, raport metalic= 12)	0,97	0,97	0,80
Produsul reacției dintre alchilfenol și diclorură de sulf (45% ulei)	2,48	2,48	2,25
Agent antigel	0,2	0,2	0,2
Antispumant silicic	100 ppm	100 ppm	100 ppm

(a) Ulei de petrol continental rafinat cu solvent;

(b) Ulei de petrol din Orientul Mijlociu;

(1) Diblocopolimer izoprenstirenic, cu greutatea moleculară medie numerică

de circa 155000;

*) Cantitatea de modificador de viscozitate care se introduce în compozițiile de ulei lubrifiant, corespunde acelei proporții care conferă compoziției finite calitatea multigrad indicată în tabel.

Compoziții de ulei lubrifiant

Tabelul 3

Compoziții	% greutate
Compoziția 33	
Produs din exemplul B-2	6,0
Produs din exemplul C-2	0,10
Produs din exemplul D-1	1,45
Ulei parafinic neutru	restul
Compoziția 34	
Produs din exemplul B-1	4,6
Produs din exemplul C-2	0,15
Produs din exemplul D-1	1,45
Produs din exemplul E-5	1,5
Ulei parafinic neutru	restul

Compozițiile de uleiuri exemplificate în tabelele 2 și 3 prezintă în exploatare sau în testele de banc o tendință redusă de degradare, ceea ce are ca efect reducerea uzurii pieselor motorului prin frecare și reducerea formării în carterul motorului a unor depuneri nedorite de produse de carbonizare, de produse lichide, de materiale peliculogene asemănătoare lacurilor, care prin prezența lor reduc eficiența motorului. Compozițiile de ulei lubrifiant exemplificate, au satisfăcut cerințele testelor de clasificare 50. Uleiurile au fost testate și pe motoare Diesel și satisfac cerințele de calitate pentru motoare Diesel tip CE.

Revendicări

1. Compoziție de ulei lubrifiant pentru motoare cu ardere internă, caracterizată prin aceea că este constituită din ulei de viscozitate lubrifiantă, într-o cantitate de până la 100% față de suma celorlalți componenți; între 0,1...15%, de preferință 2,7...2,8% derivat de acid carboxilic, care este un produs al reacției dintre un agent de acilare succinic substituit cu un compus poliaminic, având cel puțin o grupă -NH-, de preferință amestec de etilenpoliamine având între 3 și 10 atomi de azot în moleculă, la un raport de un echivalent gram derivat succinic substituit până la 2 moli poliamină, de preferință un echivalent gram derivat succinic substituit la 1...1,5 echivalenți

gram amină, agentul de acilare succinic substituit fiind un compus chimic, format dintr-o grupă substituentă polialchilenică, de preferință poliizobutilenică, cu masa moleculară medie numerică cuprinsă între 1300...5000, la un indice de polidispersie Mw/Mn cuprins între 1,5...4,5, de preferință între 2,0...4,5, legat chimic de o grupă succinică și conținând cel puțin 1,3 grupe succinice la un echivalent de grupă polialchilenice; între 0,05...2%, de preferință 0,1...0,15% amestec de esteri parțiali ai polioliilor cu acizi grași, de preferință amestec de mono și dioleați ai glicerinei; între 0,05...5%, de preferință 1,27% dihidrocarbilditiofosfat, de preferință de zinc, calciu, magneziu, mangan, aluminiu, staniu, cobalt, nichel, fier, plumb, molibden sau cupru, acidul dihidrocarbilditiofosforic fiind preparat prin reacția dintre pentasulfura de fosfor și un amestec de alcool izopropilic sau *sec*-butilic cu alcoolii primari sau secundari, de preferință izooctanol, amestecul conținând cel puțin 10% molar alcool izopropilic sau *sec*-butilic; și între 0...10%, de preferință 0,82% derivat de ester carboxilic, care este un produs al reacției dintre un derivat succinic substituit, definit mai sus și un polioliol, de preferință pentaeritritol, și cu un compus aminic, având cel puțin o grupă -NH-, de preferință etilenpoliamine, la un raport între derivat succinic:polioliol:poliamină, exprimat în echivalenți gram, de preferință de 1,1:3,2:0,46; componentele fiind

109556

79

introduse în ulei ca atare sau sub formă de concentrat, în ulei mineral.

2. Compoziție conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că, concentratul este constituit din 20...90% ulei inert; 10...60%, de preferință 35...60% derivat de acid carboxilic; 0,1...15%, de

80

5 preferință 5...10% amestec de esteri parțiali ai poliolor cu acizi grași; 0,01...15%, de preferință 5...12% dihidrocarbido-fosfați metalici și 0...30%, de preferință 5% derivați de esteri carboxilici.

Președintele comisiei de invenții: chim. Ștefan Rodica
Examinator: ing. Barbu Mara

Grupa 13

Preț lei 19500