

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

(21) **PI0710256-9 A2**

(22) Data de Depósito: 28/03/2007
(43) Data da Publicação: 09/08/2011
(RPI 2118)



(51) *Int.Cl.:*
C10M 141/12 2006.01
C10N 10/12 2006.01
C10N 30/10 2006.01
C10N 40/25 2006.01

(54) Título: **COMPOSIÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE; COMPOSIÇÃO CONCENTRADA DE ADITIVO DE ÓLEO LUBRIFICANTE, COMPOSIÇÃO DE ÓLEO DE MOTOR; COMPOSIÇÃO CONCENTRADA DE ADITIVO DE ÓLEO DE MOTOR; E MÉTODO DE AUMENTAR A CONCENTRAÇÃO DE PELO MENOS UM ANTIOXIDANTE FENÓLICO IMPEDIDO EM UMA COMPOSIÇÃO CONCENTRADA DE ADITIVO DE ÓLEO LUBRIFICANTE**

(30) Prioridade Unionista: 29/03/2006 US 60/787,334

(73) Titular(es): Albermarle Corporation

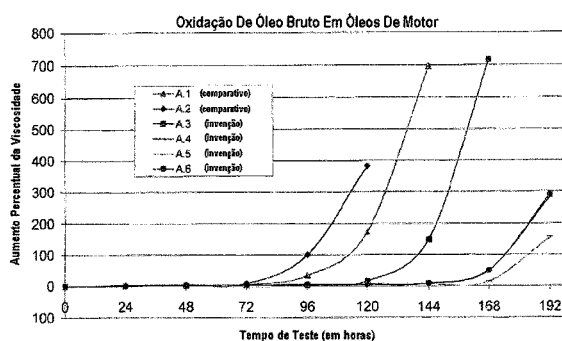
(72) Inventor(es): Emily R. Scheller, Vicent J. Gatto, William E. Moehle

(74) Procurador(es): Araripe & Associados

(86) Pedido Internacional: PCT US2007065371 de 28/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/115042 de 11/10/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE; COMPOSIÇÃO CONCENTRADA DE ADITIVO DE ÓLEO LUBRIFICANTE, COMPOSIÇÃO DE ÓLEO DE MOTOR; COMPOSIÇÃO CONCENTRADA DE ADITIVO DE ÓLEO DE MOTOR; E MÉTODO DE AUMENTAR A CONCENTRAÇÃO DE PELO MENOS UM ANTIOXIDANTE FENÓLICO IMPEDIDO EM UMA COMPOSIÇÃO CONCENTRADA DE ADITIVO DE ÓLEO LUBRIFICANTE. Uma composição de óleo lubrificante dotada de uma estabilidade oxidativa sinérgica é descrita, a composição compreendendo pelo menos um antioxidante fenólico impedido, pelo menos um antioxidante fenólico impedido mono-boronado, pelo menos um antioxidante fenólico impedido di-boronado, pelo menos uma difenilamina alquilada e pelo menos um composto organomolibdênio. A presente invenção proporciona também uma composição concentrada de aditivo de óleo lubrificante que proporciona estabilidade oxidativa sinérgica a um óleo lubrificante com a sua adição, a composição concentrada compreendendo pelo menos um antioxidante fenólico impedido, pelo menos um antioxidante fenólico impedido mono-boronado, pelo menos um antioxidante fenólico impedido di-boronado, pelo menos uma difenilamina alquilada e pelo menos um composto organomolibdênio. Ademais, a composição concentrada da presente invenção pode também ser preparada com uma alta concentração de antioxidantes fenólicos impedidos sem efeitos deletérios em viscosidade ou solubilidade do lubrificante.





PI0710256-9

1/17

COMPOSIÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE; COMPOSIÇÃO CONCENTRADA DE ADITIVO DE ÓLEO LUBRIFICANTE, COMPOSIÇÃO DE ÓLEO DE MOTOR; COMPOSIÇÃO CONCENTRADA DE ADITIVO DE ÓLEO DE MOTOR; E MÉTODO DE AUMENTAR A CONCENTRAÇÃO DE PELO MENOS UM
5 ANTIOXIDANTE FENÓLICO IMPEDIDO EM UMA COMPOSIÇÃO CONCENTRADA DE ADITIVO DE ÓLEO LUBRIFICANTE”.

CAMPO DA PRESENTE INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a composições aditivas de óleo lubrificante e composições de óleo lubrificante contendo as mesmas. Mais particularmente, a presente
10 invenção se refere a combinações de antioxidantes fenólicos impedidos, antioxidantes fenólicos impedidos boronados, difenilaminas alquiladas e compostos organomolibdênio úteis como composições de óleo lubrificante e aditivo de composições de óleo lubrificante.

DESCRIÇÃO DA TÉCNICA RELACIONADA

Fenólicos impedidos e fenólicos impedidos boronados são bem conhecidos
15 na técnica, incluindo fenólicos moleculares grandes que incorporam a fração, 2,6-di-terc-butilfenol, e semelhante. Ver, por exemplo, as patentes U.S. e estrangeiras a seguir: U.S. 4.927.553; U.S. 3.356.707; U.S. 3.509.054; U.S. 3.347.793; U.S. 3.014.061; U.S. 3.359.298; U.S. 2.813.830; U.S. 2.462.616; GB 864.840; U.S. 5.698.499; U.S. 5.252.237; U.S. RE 32.295; U.S. 4.547.302; U.S. 3.211.652; e U.S. 2.807.653.

20 O uso de difenilamina alquilada como um aditivo antioxidante em formulações de óleo lubrificante é também bem conhecido na técnica. Ver, por exemplo, as patentes U.S. a seguir: U.S. 5.620.948; U.S. 5.595.964; U.S. 5.569.644; U.S. 4.857.214; U.S. 4.455.243; e U.S. 5.759.965.

Há diversos exemplos na literatura de patentes que mostram o uso de
25 aditivos de molibdênio como antioxidantes, aditivos de controle de depósito, aditivos anti-desgaste e modificadores de fricção. Ver, por exemplo, as patentes U.S. e estrangeiras a seguir: U.S. 5.840.672; U.S. 5.814.587; U.S. 4.529.526; WO 95/07966; U.S. 5.650.381; U.S. 4.812.246; U.S. 5.458.807; WO 95/07964; U.S. 5.880.073; U.S. 5.658.862; U.S. 5.696.065; WO 95/07963; U.S. 5.665.684; U.S. 4.360.438; U.S.
30 5.736.491; WO 95/27022; U.S. 5.786.307; U.S. 4.501.678; U.S. 5.688.748; EP 0 447

916 A1; U.S. 5.807.813; U.S. 4.692.256; U.S. 5.605.880; WO 95/07962; U.S. 5.837.657; U.S. 4.832.867; U.S. 4.705.641; EP 0 768 366 A1; U.S. 6.103.674; U.S. 6.010.987; U.S. 6.110.878; EP 1 136 496 A1; U.S. 6.150.309; U.S. 6.232.276; U.S. 6.306.802; EP 1 136 497 A1; U.S. 5.888.945; U.S. 6.187.723; U.S. 6.117.826; U.S. 6.103.674; U.S. 6.063.741; U.S. 6.017.858; U.S. 5.994.277; e U.S. 6.174.842.

SUMÁRIO DA PRESENTE INVENÇÃO

A presente invenção em geral proporciona uma composição de óleo lubrificante dotada de estabilidade oxidativa aprimorada, a composição compreendendo pelo menos um antioxidante fenólico impedido, pelo menos um antioxidante fenólico impedido mono-boronado, pelo menos um antioxidante fenólico impedido di-boronado, pelo menos uma difenilamina alquilada, e pelo menos um composto organomolibdênio. A presente invenção proporciona também uma composição concentrada de aditivo de óleo lubrificante que proporciona estabilidade oxidativa sinérgica a um óleo lubrificante com a sua adição, a composição concentrada compreendendo pelo menos um antioxidante fenólico impedido, pelo menos um antioxidante fenólico impedido mono-boronado, pelo menos um antioxidante fenólico impedido di-boronado, pelo menos uma difenilamina alquilada, e pelo menos um composto organomolibdênio. Ademais, a composição concentradas da presente invenção pode também ser preparada com uma alta concentração de antioxidantes fenólicos impedidos sem efeitos deletérios em viscosidade ou solubilidade do lubrificante.

O aprimoramento sinérgico da estabilidade oxidativa em composições de óleo lubrificante e composições concentradas de aditivo de óleo lubrificante compreendendo pelo menos um antioxidante fenólico impedido, pelo menos um antioxidante fenólico impedido mono-boronado, pelo menos um antioxidante fenólico impedido di-boronado, e pelo menos uma difenilamina alquilada é descrita no pedido provisório U.S. comumente cessionado, depositado concomitantemente 60/758.754 depositado em 13 de Janeiro de 2006, e no pedido PCT de número PCT/US2007/060489 que reivindica prioridade ao pedido provisório U.S. Nº 60/758.754, ambos os quais se encontram aqui incorporados por referência em sua totalidade na extensão permitida pela lei aplicável. A presente invenção é um aprimoramento em relação ao pedido U.S.

Provisório de No. 60/758.754 de modo que as composições de óleo lubrificante e as composições concentradas de aditivo de óleo lubrificante compreendendo pelo menos um antioxidante fenólico impedido, pelo menos um antioxidante fenólico impedido mono-boronado, pelo menos um antioxidante fenólico impedido di-boronado, pelo menos uma
5 difenilamina alquilada, e pelo menos um composto organomolibdênio exibem estabilidade oxidativa aprimorada em comparação às formulações convencionais.

Em um aspecto, um óleo lubrificante ou composição concentrada de aditivo de óleo lubrificante compreendendo: (a) 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol), (b) 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol)-mono-(di-alkil ortoborato), (c) 4,4'-metilenobis(2,6-di-
10 terc-butilfenol)-di-(di-alkil ortoborato), (d) uma difenilamina alquilada, e (e) um composto organomolibdênio, é uma combinação antioxidante eficaz para uso em lubrificantes.

Em um outro aspecto, um óleo lubrificante ou composição concentrada de aditivo de óleo lubrificante compreendendo: (a) um antioxidante fenólico impedido, (b)
15 seja um éster orto-borato simples ou múltiplo, ou combinações dos mesmos, derivado a partir de um antioxidante fenólico impedido, onde o boro é fixado ao oxigênio fenólico impedido, (c) uma difenilamina aliviada, e (d) um composto organomolibdênio, é uma combinação antioxidante eficaz para uso em lubrificantes.

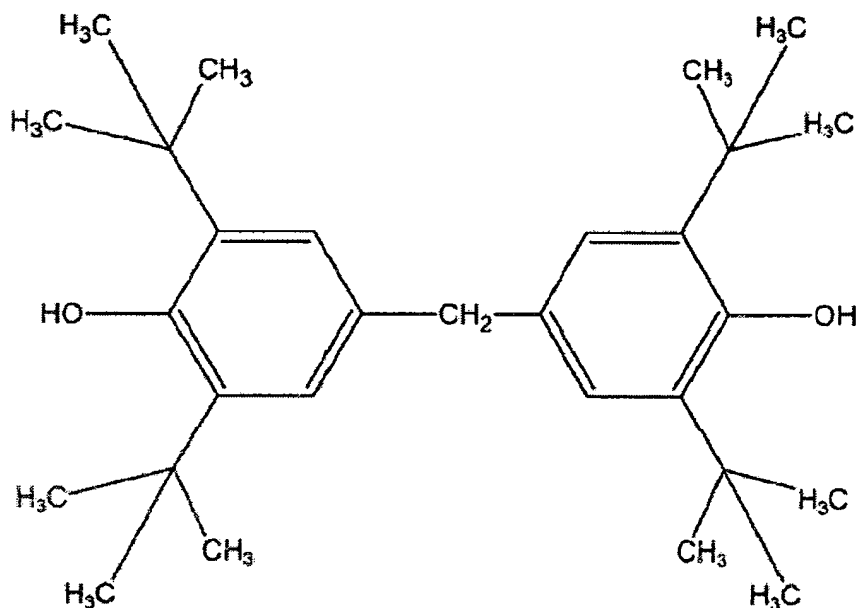
BREVE DESCRIÇÃO DA FIGURA

20 A figura 1 mostra resultados gráficos do Exemplo A.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA PRESENTE INVENÇÃO

Fenólicos impedidos adequados para uso nas composições da presente invenção incluem fenólicos que incorporam a fração 2,6-di-terc-butilfenol. Um fenólico impedido adequado, que é comercialmente vendido pela Albemarle Corporation™ sob o
25 nome registrado Etanox® 702, é o 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol), daqui adiante referido como MBDTBP, dotado de estrutura da Estrutura I abaixo:

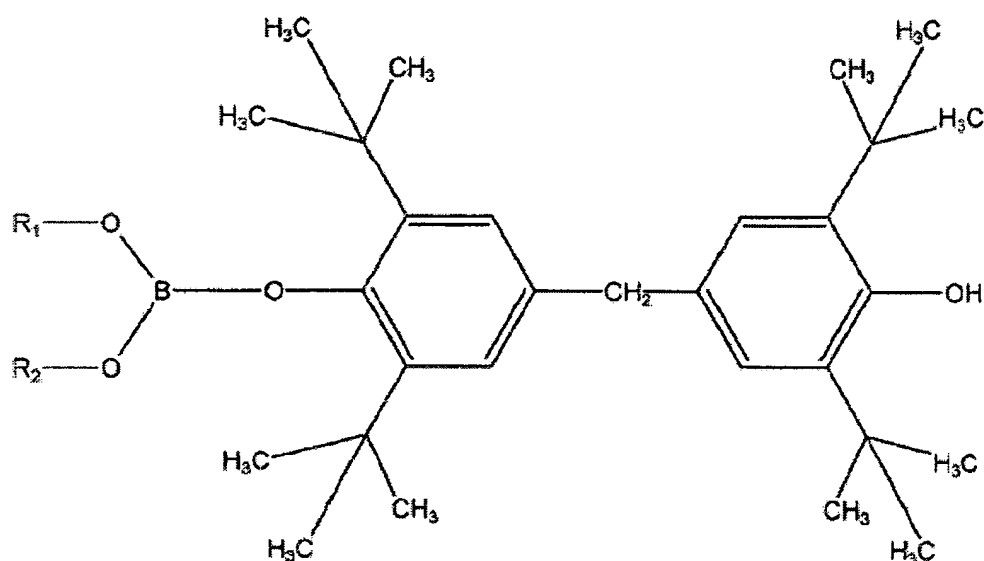
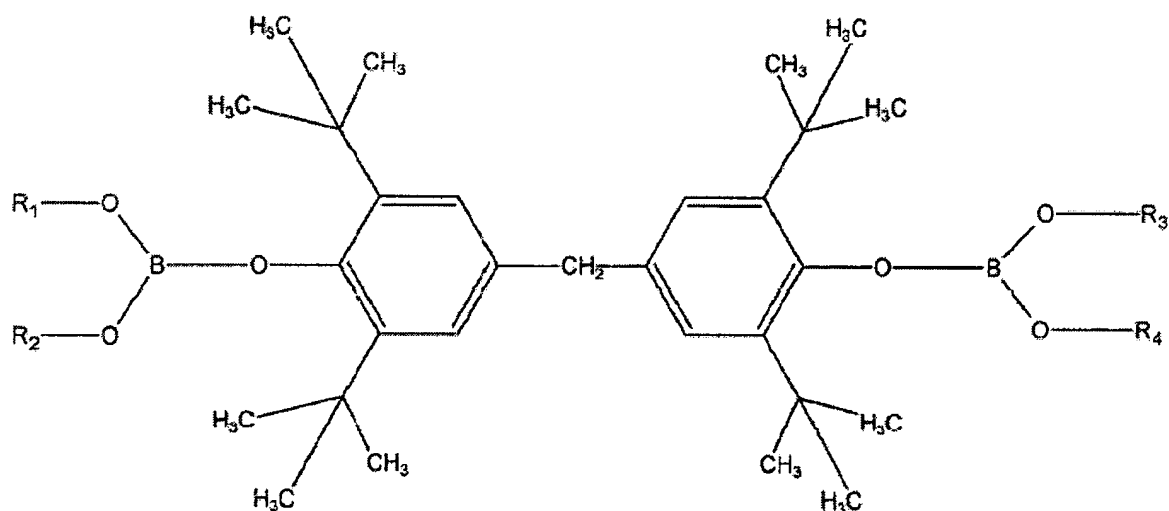
Estrutura I



Outros fenólicos impedidos adequados incluem: 2,4-di-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-butilfenol, 6-terc-butil-orto-cresol, 2,6-di-isopropilfenol, 2,4-di-sec-butilfenol, antioxidantes fenólicos impedidos de peso molecular mais alto derivados sinteticamente a partir de 2,4-di-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-butilfenol, 6-terc-butil-orto-cresol, 2,6-di-isopropilfenol, ou 2,4-di-sec-butilfenol, hidróxi tolueno butilado (BHT), e semelhante.

A quantidade de fenólicos impedidos presentes nas composições da presente invenção varia a partir de cerca de 1 a cerca de 50 por cento em peso da concentração total de fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, e difenilamina alquilada. Em aspectos adicionais a quantidade de fenólicos impedidos presentes nas composições da presente invenção varia a partir de cerca de 1 por cento a cerca de 40 por cento em peso, de cerca de 1 por cento a cerca de 30 por cento em peso, de cerca de 1 por cento a cerca de 25 por cento em peso, de cerca de 1 por cento a cerca de 20 por cento em peso, e de cerca de 1 por cento a cerca de 15 por cento em peso da concentração total de fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, e difenilamina alquilada.

Os mono- e di-fenólicos impedidos boronados adequados para uso nas composições da presente invenção são derivados a partir de fenólicos impedidos descritos acima por reação com tri-alkil ortoboratos. Um referido processo é descrito em U.S. 4.927.553. Em um aspecto, mono- e di-fenólicos impedidos boronados adequados apresenta as estruturas das Estruturas II e III abaixo:

Estrutura IIEstrutura III

onde R_1 , R_2 , R_3 , e R_4 são independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em grupos alquila C_1 a C_8 cíclicos lineares ou ramificados.

- 5 Exemplos dos referidos grupos incluem, mas não são limitados a, metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, sec-butila, iso-butila, n-pentila, 2-metilbutila, 3-metilbutila, 2-metil-2-butila, 3-metil-2-butila, isopentila, n-hexila, ciclopentila, cicloexila, 2-etilbutila, 2-metilpentila, 3-metilpentila, 4-metilpentila, 3-metil-2-pentila, 4-metil-2-pentila, 3-metil-3-pentila, 3,3-dimetilbutila, 3,3-dimetil-2-butila, 2,3-dimetil-
- 10 2-butila, 2-metil-2-hexila, 2,2-dimetil-3-pentila, 2-heptila, 3-heptila, 2-metil-3-hexila,

3-etil-3-pentila, 2,3-dimetil-3-pentila, 2,4-dimetil-3-pentila, 5-metil-2-hexila, 4,4-dimetil-2-pentila, 5-metilexila, n-heptila, n-octila, iso-octila, 2-etilexila, 2-propilpentila, 2-octila, 3-octila, 2,44-trimetilpentila, 4-metil-3-heptila e 6-metil-2-heptila.

5 Outros mono- e di-fenólicos impedidos boronados podem ser derivados a partir de reação dos fenólicos impedidos específicos descritos acima, ou misturas dos fenólicos impedidos, com tri-alquil ortoboratos.

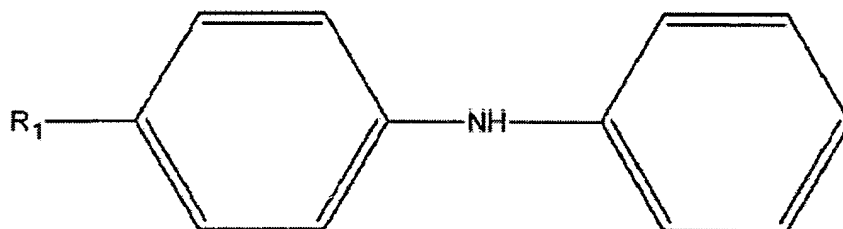
10 O combinado total de mono- e di-fenólicos impedidos boronados presentes nas composições da presente invenção variam a partir de cerca de 10 a cerca de 80 por cento em peso da concentração total de fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, e difenilamina alquilada. A proporção de mono-fenólicos impedidos boronados com relação a di-fenólicos impedidos boronados pode variar de cerca de 0,01:1 a cerca de 1:0,01. A quantidade de mono-fenólicos impedidos boronados pode ser aproximadamente igual a ou maior que di-fenólicos impedidos boronados.

15 A quantidade de MBDTBP em composições concentradas de aditivo de óleo lubrificante convencionais foi limitada por sua solubilidade a cerca de 10% em peso do concentrado de aditivo total. Entretanto, a presente invenção proporciona um método para aumentar a concentração de antioxidante fenólico impedido na composição concentrada de aditivo de óleo lubrificante para ser aumentada tanto quanto cerca de 50% em peso ao
20 incluir antioxidantes fenólicos impedidos boronados na composição concentrada de aditivo de óleo lubrificante.

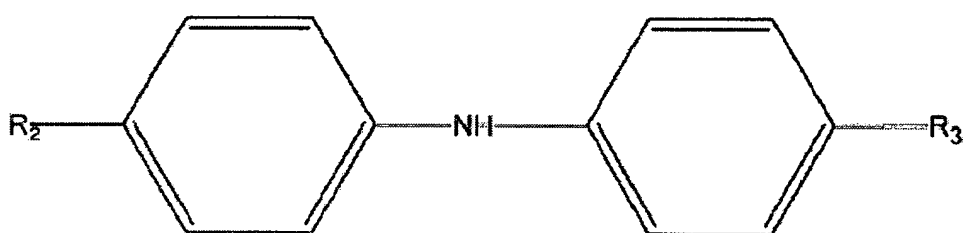
25 As difenilaminas alquiladas adequadas para uso nas composições da presente invenção são preparadas a partir de difenilamina por reação com olefinas. Um método particularmente útil de preparar difenilaminas alquiladas é descrito na Publicação de patente U.S. US-2006-0276677-A1 (a qual está relacionada a U.S. 11/442856 depositada em 30 de Maio de 2006, que reivindica prioridade ao Pedido provisório de patente U.S. 60/687.182 depositado em 2 de Junho de 2005 e ao Pedido provisório de patente U.S. 60/717322 depositado em 14 de Setembro de 2005), cuja Publicação de patente U.S. se encontra aqui incorporada por referência em sua totalidade na extensão
30 permitida pela lei aplicável. Ambas mono- e di-difenilaminas alquiladas podem ser

empregadas, seja isoladamente ou em combinação, e apresenta as estruturas mostradas nas Estruturas IV e V abaixo:

Estrutura IV



Estrutura V



- 5 onde R_1 , R_2 e R_3 são independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em grupos alquila C_4 a C_{32} cíclicos, lineares e ramificados. Exemplos dos referidos grupos incluem, mas não são limitados a, grupos alquila derivado a partir de linear alfa-olefinas, alfa-olefinas isomerizadas, alfa-olefinas polimerizadas, oligômeros de propileno de baixo peso molecular, e oligômeros de isobutileno de baixo peso molecular.
- 10 Exemplos específicos incluem mas não são limitados a butila, pentila, hexila, heptila, octila, nonila, decila, undecila, dodecila, tridecila, tetradecila, dipropila, tripropila, tetrapropila, pentapropila, hexapropila, heptapropila, octapropila, diisobutila, triisobutila, tetraisobutila, pentaisobutila, hexaisobutila, e heptaisobutila.

- 15 O combinado total de mono- e di-difenilamina alquilada presente nas composições da presente invenção varia a partir de cerca de 10 por cento a cerca de 80 por cento em peso da concentração total de fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, e difenilamina alquilada. A proporção de mono- para di-difenilamina alquilada pode variar de cerca de 0,01:1 a cerca de 1:0,01.

- 20 Exemplos de difenilaminas alquiladas adequados são difenilaminas noniladas (NDPA), difenilaminas octiladas, difenilaminas mistas octiladas/estirenadas (tal

como Durad® AX55), e difenilaminas butiladas/octiladas mistas (tal como Vanlube® 961). Ademais, o teor de nitrogênio das difenilaminas alquiladas pode estar na faixa de cerca de 2.0 a cerca de 6.0% em peso. Níveis mais baixos de nitrogênio diluem a eficácia das difenilaminas alquiladas enquanto níveis mais elevados de nitrogênio podem afetar
5 adversamente a compatibilidade das difenilaminas alquiladas no lubrificante ou volatilidade do lubrificante. As difenilaminas alquiladas podem ser um líquido ou sólido de baixo ponto de fusão.

Compostos organomolibdênio adequados para uso na presente invenção incluem compostos livres de enxofre, compostos livres de fósforo, e compostos contendo
10 enxofre. O teor de molibdênio dos compostos organomolibdênio pode variar de cerca de 1% em peso a cerca de 15% em peso. A concentração do composto organomolibdênio pode variar de cerca de 1% em peso a cerca de 40% em peso da concentração total de fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, difenilamina alquilada e composto organomolibdênio.

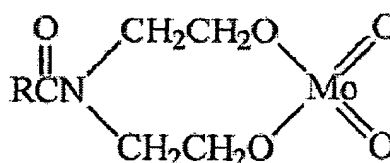
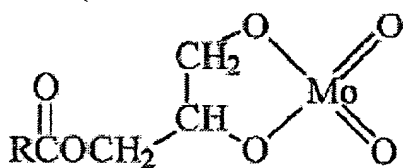
15 A quantidade de composto organomolibdênio usada nas composições da presente invenção é tal que a proporção em peso de molibdênio para boro varia a partir de cerca de 0,01:1 a cerca de 10:1. O teor de molibdênio de um óleo lubrificante pode variar entre cerca de cerca de 50 a cerca de 1000 ppm e o teor de boro pode variar entre cerca de 50 a cerca de 500 ppm. O teor de molibdênio de um óleo lubrificante pode variar entre
20 cerca de cerca de 100 a cerca de 400 ppm e o teor de boro pode variar entre cerca de 100 a cerca de 400 ppm.

Compostos organomolibdênio livres de enxofre e livres de fósforo podem ser preparados ao reagir uma fonte de molibdênio livre de fósforo e de enxofre com um composto orgânico contendo grupos amino e/ou álcool. Exemplos de molibdênio sources
25 livres de enxofre e livres de fósforo incluem trióxido de molibdênio, molibdato de amônia, molibdato de sódio e molibdato de potássio. Os grupos amino podem ser monoaminas, diaminas, ou poliaminas. Os grupos álcool podem ser álcoois mono-substituídos, alcoóis dióis ou bis-alcoóis, ou poli-álcoois. Como um exemplo, a reação de diaminas com óleos graxos produz um produto contendo ambos os grupo amino e álcool
30 que podem reagir com a fonte de molibdênio livre de enxofre e livre de fósforo.

Exemplos de compostos organomolibdênio livres de enxofre e livres de fósforo adequados para uso na presente invenção incluem os a seguir: compostos preparados ao reagir determinados compostos de nitrogênio básico com uma fonte de molibdênio como definido nas Patentes U.S. Nos. 4.259.195 e 4.261.843; compostos
 5 preparados ao reagir uma amina hidróxi alquilada substituída a hidrocarbila com uma fonte de molibdênio como definido na Patentes U.S. Nº 4.164.473; compostos preparados ao reagir um produto de condensação de fenol aldeído, um alquilenos diamina mono-alquilada, e uma fonte de molibdênio como definido na Patente U.S. Nº 4.266.945; compostos preparados ao reagir um óleo graxo, dietanolamina, e uma fonte de molibdênio
 10 como definido na Patente U.S. Nº 4.889.647; compostos preparados ao reagir um óleo graxo ou ácido com 2-(2-aminoetil)aminoetanol, e uma fonte de molibdênio como definido na Patente U.S. Nº 5.137.647; compostos preparados ao reagir uma amina secundária com uma fonte de molibdênio como definido na Patente U.S. Nº 4.692.256; compostos preparados ao reagir um composto diol, diamino, ou amino-álcool com uma fonte de
 15 molibdênio como definido na Patente U.S. Nº 5.412.130; compostos preparados ao reagir um óleo graxo, alquilenos diamina mono-alquilada, e uma fonte de molibdênio como definido no Pedido de patente européia EP 1 136 496 A1; e compostos preparados ao reagir um ácido graxo, alquilenos diamina mono-alquilada, glicerídeos, e uma fonte de molibdênio como definido nas Pedido de patente européia EP 1 136 497 A1.

20 Exemplos compostos comerciais de molibdênio solúvel em óleo livres de enxofre e livres de fósforo são Sakura-Lube 700 oferecido pela Asahi Denka, e Molyvan 856B e Molyvan 855 oferecido pela R. T. Vanderbilt Company, Inc.

Compostos de molibdênio preparados ao reagir um óleo graxo, dietanolamina, e uma fonte de molibdênio como definido na Patente U.S. 4.889.647 são
 25 algumas vezes ilustrados como tendo uma ou ambas as estruturas a seguir,



onde R é uma cadeia de alquila graxa. A estrutura química exata dos referidos materiais não é completamente conhecida e pode de fato ser misturas multi-compostas de muitos compostos organomolibdênio.

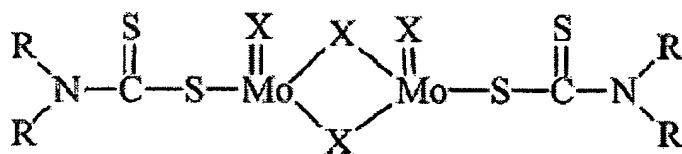
Compostos organomolibdênio contendo enxofre podem ser preparados por uma variedade de métodos. Um método envolve reagir uma fonte de molibdênio livre de fósforo e de enxofre com um grupo amino e uma ou mais fontes de enxofre. Fontes de enxofre incluem dissulfeto de carbono, sulfeto de hidrogênio, sulfeto de sódio e enxofre elemental. Alternativamente, o composto de molibdênio contendo enxofre pode ser preparado ao reagir uma fonte de molibdênio contendo enxofre com um grupo amino ou grupo tiourama e opcionalmente uma segunda fonte de enxofre. Exemplos de fontes de molibdênio livre de enxofre e livre de fósforo incluem trióxido de molibdênio, molibdato de amônia, molibdato de sódio, molibdato de potássio e haletos de molibdênio. Os grupos amino podem ser monoaminas, diaminas, ou poliaminas. Como um exemplo, a reação de trióxido de molibdênio com uma amina secundária e dissulfeto de carbono produz ditiocarbamatos de molibdênio. Alternativamente, a reação de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{Si}_{13}\cdot n(\text{H}_2\text{O})$ onde n varia entre 0 a 2 com a dissulfeto de tetralquiltiourama, produz um ditiocarbamato de molibdênio contendo enxofre trinuclear.

Exemplos de compostos organomolibdênio contendo enxofre adequados para uso na presente invenção incluem os a seguir: compostos preparados ao reagir trióxido de molibdênio com uma amina secundária e dissulfeto de carbono como definido nas Patentes U.S. Nos. 3.509.051 e 3.356.702; compostos preparados ao reagir uma fonte de molibdênio livre de enxofre com uma amina secundária, dissulfeto de carbono, e uma fonte de enxofre adicional como definido na Patente U.S. Nº 4.098.705; compostos preparados ao reagir um haleto de molibdênio com uma amina secundária e dissulfeto de carbono como definido na Patente U.S. Nº 4.178.258; compostos preparados ao reagir uma fonte de molibdênio com um composto de nitrogênio básico e uma fonte de enxofre como definido nas Patentes U.S. Nos. 4.263.152, 4.265.773, 4.272.387, 4.285.822, 4.369.119, e 4.395.343; compostos preparados ao reagir tetratiomolibdato de amônia com um composto de nitrogênio básico como definido na Patente U.S. Nº 4.283.295; compostos preparados ao reagir uma olefina, enxofre, uma amina e uma fonte de

molibdênio como definido na Patente U.S. Nº 4.362.633; compostos preparados ao reagir tetratiomolibdato de amônia com um composto de nitrogênio básico e uma fonte de enxofre orgânico como definido na Patente U.S. Nº 4.402.840; compostos preparados ao reagir um composto fenólico, uma amina e uma fonte de molibdênio com uma fonte de enxofre como definido na Patente U.S. Nº 4.466.901; compostos preparados ao reagir um triglicerídeo, um composto de nitrogênio básico, uma fonte de molibdênio, e uma fonte de enxofre como definido na Patente U.S. Nº 4.765.918; compostos preparados ao reagir sais de alquiltioxantato de metal alcalino com haletos de molibdênio como definido na Patente U.S. Nº 4.966.719; compostos preparados ao reagir um dissulfeto de tetralquiltiourama com hexacarbonila de molibdênio como definido na Patente U.S. Nº 4.978.464; compostos preparados ao reagir um dixantogênio de alquila com hexacarbonila de molibdênio como definido na Patente U.S. Nº 4.990.271; compostos preparados ao reagir sais de alquiltioxantato de metal alcalino com tetra-acetato de dimolibdênio como definido na Patente U.S. Nº 4.995.996; compostos preparados ao reagir $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13.2}(\text{H}_2\text{O})$ com um dialquilditiocarbamato de metal alcalino ou dissulfeto de tetra-alquil tiourama como definido na Patente U.S. Nº 6.232.276; compostos preparados ao reagir um éster ou ácido com uma diamina, uma fonte de molibdênio e dissulfeto de carbono como definido na Patente U.S. Nº 6.103.674; e compostos preparados ao reagir um dialquilditiocarbamato de metal alcalino com ácido 3-cloropropiônico, seguido de trióxido de molibdênio, como definido na Patente U.S. Nº 6.117.826.

Exemplos de compostos comerciais de molibdênio solúveis em óleo contendo enxofre são Sakura-Lube® 100, Sakura-Lube® 155, Sakura-Lube® 165, e Sakura-Lube® 180 oferecidos pela Asahi Denka Kogyo K.K., Molyvan® A, Molyvan® 807 e Molyvan® 822 oferecidos pela R. T. Vanderbilt Company, e Naugalube® MolyFM oferecido pela Crompton Corporation.

Ditiocarbamatos de molibdênio são compostos organomolibdênio adequados e são dotados da estrutura a seguir:



onde R é independentemente selecionado a partir de hidrogênio ou um grupo alquila contendo de 4 a 18 carbonos, e X é independentemente selecionado a partir de oxigênio ou enxofre.

O óleo lubrificante podem ser qualquer estoque de base ou óleo de base (caracterizado como Grupo I, Grupo II, Grupo III, Grupo IV ou Grupo V conforme definido pelo sistema de classificação de estoque de base API), ou lubrificante composto predominantemente de aromáticos, naftênicos, parafínicos, poli-alfa-olefinas e/ou ésteres sintéticos. Ademais, o lubrificante pode também conter aditivos adicionais de modo a tornar o sistema aceitável para uso em uma variedade de aplicações. Os referidos aditivos incluem dispersantes, detergentes, aprimoradores de índice de viscosidade, inibidor de ponto de fluidez, aditivos anti-desgaste, aditivos de extrema pressão, modificadores de fricção, inibidores de corrosão, inibidores de ferrugem, emulsificantes, desemulsificantes, agentes antiespumante, colorantes, agentes de intumescimento de vedação, e antioxidantes adicionais.

A presente invenção pode ser útil em óleos de motor de carro de passageiros, óleos diesel de trabalho pesado, óleos diesel de velocidade média, óleos de estrada, óleos de motores marinhos, óleos de motor a gás natural, óleos de motor de 2-ciclos, óleos de turbina a vapor, óleos de turbina a gás, óleos de turbina de ciclo combinado, óleos de R&O, óleos de engrenagem industrial, óleos de engrenagem automotiva, óleos de compressor, fluidos de transmissão manual, fluidos de transmissão automática, óleos de calhas, óleos de têmpera, óleos de enxágüe e fluidos hidráulicos. Aplicações adequadas são em óleos de motor. Uma aplicação adequada é um óleo de motor com baixo teor de fósforo caracterizado por um teor de fósforo inferior a 1000 ppm.

O aditivo de óleo lubrificante concentrado pode ou não conter um óleo diluente. Se um óleo diluente for usado, o óleo diluente está tipicamente presente entre 1 % e 80 % em peso do concentrado.

Tipicamente, a quantidade total de fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, difenilamina alquilada, e composto organomolibdênio que são adicionados aos óleos completamente formulados depende da aplicação de uso final. Por exemplo, em um óleo de turbina a quantidade total de fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, difenilamina alquilada, e composto organomolibdênio adicionados ao óleo varia entre cerca de 0,05 % e cerca de 1,0 % em peso. De modo diferente, em um óleo de motor a quantidade total de fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, difenilamina alquilada e composto organomolibdênio adicionados ao óleo varia entre cerca de 0,2 % e cerca de 3,0 % em peso. Em óleos de motor com ultra baixo teor de fósforo a quantidade total de fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, e difenilamina alquilada pode ser de cerca de 5,0 % em peso ou mais,

Um exemplo de aditivo de óleo lubrificante concentrado de acordo com a presente invenção é como a seguir:

- (a) 4,4-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol) @ 10 % em peso;
- (b) 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol) mono-(di-sec-butil ortoborato) e 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol) di-(di-sec-butil ortoborato) @ 40 % em peso;
- (c) dinonildifenilamina e monononildifenilamina @ 10 % em peso;
- (d) um ditiocarbamato de molibdênio contendo 4,5 % em peso molibdênio @ 20 % em peso; e
- (e) óleo diluente parafínico @ 20 % em peso.

Um exemplo de óleo de motor com baixo teor de fósforo de acordo com a presente invenção é como a seguir:

- (a) 4,4-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol) @ 0,5 % em peso;
- (b) 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol) mono-(di-sec-butil ortoborato) e 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol) di-(di-sec-butil ortoborato) @ 1,0 % em peso;

- (c) dinonildifenilamina e monononildifenilamina @ 0,75% em peso;
- (d) um ditiocarbamato de molibdênio contendo 4,5% em peso molibdênio @ 0,2% em peso
- (e) um dispersante concentrado @ 4,8% em peso;
- 5 (f) um detergente de cálcio concentrado em sobre base @ 1,8% em peso;
- (g) um detergente de cálcio concentrado neutro @ 0,5% em peso;
- (h) dialquiditiofosfato de zinco @ 0,6% em peso;
- (i) um inibidor de ponto de fluidez a 0,1% em peso;
- 10 (j) um aprimorador de índice de viscosidade concentrado @ 8,0% em peso;
- (k) um modificador de fricção orgânico @ 0,5% em peso; e
- (l) óleo lubrificante parafínico @ 81,25% em peso.

Exemplo A: Espessamento e Oxidação de óleo em temperaturas elevadas

15 Um óleo de motor de carro de passageiros pré-misturado foi preparado de acordo com a presente invenção ao misturar os materiais a seguir:

- (a) 5,000% em peso de um dispersante sem cinzas;
- (b) 1,875% em peso de um detergente sobre base contendo cálcio;
- (c) 0,521% em peso da detergente neutro contendo cálcio;
- 20 (d) 0,625% em peso de dialquiditiofosfato de zinco secundário; e
- (e) 91,979% em peso de óleo de base 150N Grupo II.

Ao referido óleo de motor pré-misturado foi adicionado os componentes indicados na Tabela 1.

Tabela 1. Componentes dos Exemplos A.1 - A.6.

Motor	Exemplo tipo	Pré-mistura (%)	HPE (% em peso)	NDPA (% em peso)	BMBDTB P (% em peso)	MoDTC (% em peso, ppm Mo)	G2BO (% em peso)	Total (% em peso)
A.1	Comparativo	96,00	1,00	0,75		0,4, 225	1,85	100,00
A.2	Comparativo	96,00	1,25	0,75		0,4, 225	1,60	100,00

A.3	Invenção	96,00		0,50	1,00	0,4, 225	2,10	100,00
A.4	Invenção	96,00		0,75	1,00	0,4, 225	1,85	100,00
A.5	Invenção	96,00		0,75	0,75	0,4, 225	2,10	100,00
A.6	Invenção	96,00		0,75	1,25	0,4, 225	1,60	100,00

MoDTC = Ditiocarbamato de molibdênio contendo 4.5% em peso molibdênio

BMBDTBP = uma amostra composta de: 15.6% em peso de 4,4-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol), 38.6% em peso de 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol)-mono-(di-sec-butil ortoborato), 17.4% em peso de 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol)-di-(di-sec-butil ortoborato) (valores calculados com base em análise HPLC), 1.0% em peso de um dispersante sem cinzas, e 29.0% em peso de um óleo diluente 500N naftênico. A amostra é dotada de um teor de boro de 1.23% em peso como determinado por ICP.

HPE = ácido 3,5-di-terc-butil-hidroxiidrocinâmico, ésteres de alquila C₇ - C₉ ramificados

NDPA = difenilamina nonilada

G2BO = óleo de base 150N Grupo II

A estabilidade oxidativa dos referidos óleos de motor acabados foi avaliada em um teste de oxidação de volume de óleo. Cada óleo (300 mL) foi tratado com um catalisador de oxidação de naftenato de ferro para enviar 110 ppm de ferro ao óleo acabado. Os óleos foram aquecidos em um aquecedor de bloco a 150°C, enquanto 10 litros/hora de oxigênio seco foram borbulhados através do óleo. Amostras dos óleos oxidados foram removidas a 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168 e 192 horas. As viscosidades cinéticas de cada amostra foram determinadas a 40°C. O aumento percentual de viscosidade do óleo oxidado com relação ao óleo fresco foi calculado. Os resultados de aumento percentual de viscosidade são mostrados na Tabela 2.

10 Tabela 2. Aumento percentual de viscosidade dos óleos acabados de A.1 - A.6 no teste de oxidação de volume de óleo.

Amostra	0	24	48	72	96	120	144	168	192
A.1 (comparativa)	0	2,5	3,5	5,1	33,5	172,4	696,8		
A.2 (comparativa)	0	2,9	4	7,9	100,0	382,1			
A.3 (invenção)	0	0,3	1,3	2,4	3,4	15,4	148,3	716,6	
A.4 (invenção)	0	0,8	1,9	2,8	3,3	4,3	6,9	50,6	283,0
A.5 (invenção)	0	0,2	1,2	2,1	2,4	3,5	4,7	13,9	153,8
A.6 (invenção)	0	0,9	2,4	3,4	4,4	5,3	8,0	49,4	290,7

Um percentual de viscosidade aumentado é uma medida de maior oxidação e degradação do lubrificante. Os referidos resultados mostram claramente que a

combinação oxidante da presente invenção nos Exemplos A.3 a A.6 proporcionam proteção de oxidação superior em comparação aos outros Exemplos (A.1 - A.2). Sistemas antioxidantes que não contêm a combinação de 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol) boronado, difenilamina nonilada e composto organomolibdênio apresentam um pobre controle de oxidação enquanto que os sistemas que contêm BMBDTBP, NDPA e MoDTC apresentam um controle de oxidação superior. Os referidos resultados são mostrados graficamente na Figura 1.

Exemplo B – Calorimetria de Leitura Diferencial Pressurizada (PDSC)

A estabilidade oxidativa dos óleos de motor acabados preparados no Exemplo A foi avaliada usando calorimetria de leitura diferencial pressurizada seguindo o método de teste padrão ASTM D 6186 e usando as condições de operação a seguir: temperatura isothermal = 180°C, gás oxigênio @ 500 psig com um coeficiente de fluxo de 100 mL/min, aproximadamente 3 mg de tamanho de amostra, em placas de alumínio abertas. Cada óleo foi tratado com um catalisador de oxidação de naftenato de ferro para enviar 55 ppm de ferro ao óleo acabado. Os tempos de indução de oxidação (OIT) foram determinados de acordo com o método ASTM. Cada óleo foi testado em duplicata e calculada a média dos resultados. Os resultados OIT são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Tempos de indução de oxidação em minutos para óleo acabados de

A.1 - A.6 testados usando PDSC.

Amostra ID	OIT	OIT	MÉDIA
A.1	109,48	119,12	114,30
A.2	112,33	109,2	110,77
A.3	111,09	113,15	112,12
A.4	156,44	147,78	152,11
A.5	143,68	148,24	145,96
A.6	146,67	147,36	147,02

Um tempo de indução mais longo é uma medida de estabilidade de oxidação maior do lubrificante. Os referidos resultados mostram claramente que a combinação antioxidante da presente invenção nos Exemplos A.4 a A.6 proporcionam proteção de

oxidação superior em comparação aos Exemplos não da invenção (A.1 - A.2). Os sistemas antioxidantes que não contêm a combinação de 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol) boronado, difenilamina nonilada e molibdênio apresentam um pobre controle de oxidação enquanto os sistemas contendo BMDTBP, NDPA e MoDTC apresentam um controle oxidativo superior. Ainda, consideravelmente menos, isto é, 25% menos, antioxidante é usado no óleo da presente invenção A.3 com relação ao óleo não da presente invenção A.2 de modo o mesmo nível de desempenho no PDSC (112,12 minutos e 110,77 minutos estatisticamente equivalente).

Embora as composições e métodos da presente invenção tenham sido descritos em termos de modalidades preferidas, será aparente para aqueles versados na técnica que variações podem ser aplicadas às composições, métodos e/ou processos e nas etapas ou na sequência das etapas dos métodos aqui descritos sem se desviar do conceito e âmbito da presente invenção. Mais especificamente, será aparente que determinados agentes que são tanto química como fisiologicamente relacionados podem ser substituídos pelos agentes aqui descritos desde que os mesmos ou resultados similares sejam alcançados. Todos os referidos substituintes similares e modificações aparentes àqueles versados na técnica são considerados inseridos no âmbito e conceito da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de óleo lubrificante, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende pelo menos um antioxidante fenólico impedido, pelo menos um antioxidante fenólico impedido boronado, pelo menos uma difenilamina alquilada, e pelo menos um

5

2. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que pelo menos um antioxidante fenólico impedido boronado é derivado a partir de pelo menos um antioxidante fenólico impedido.

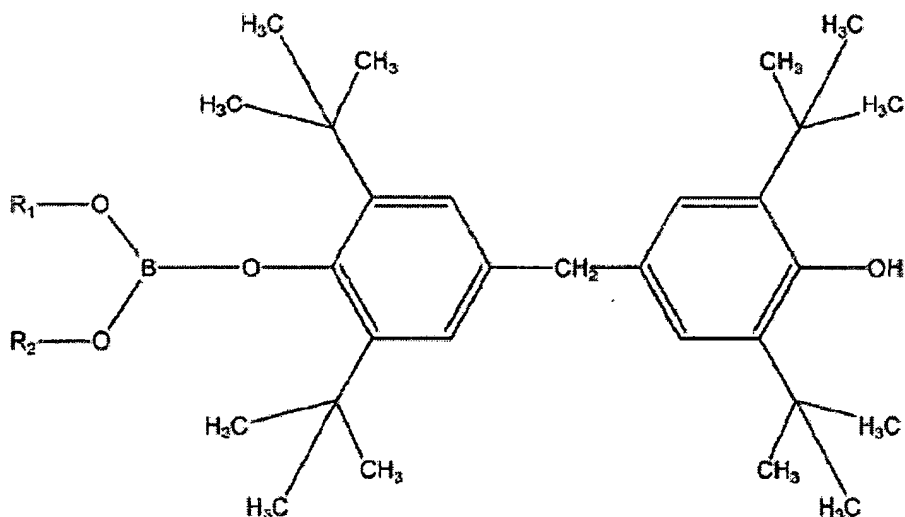
3. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o pelo menos um antioxidante fenólico impedido boronado compreende antioxidantes fenólicos impedidos mono- e di-boronados.

10

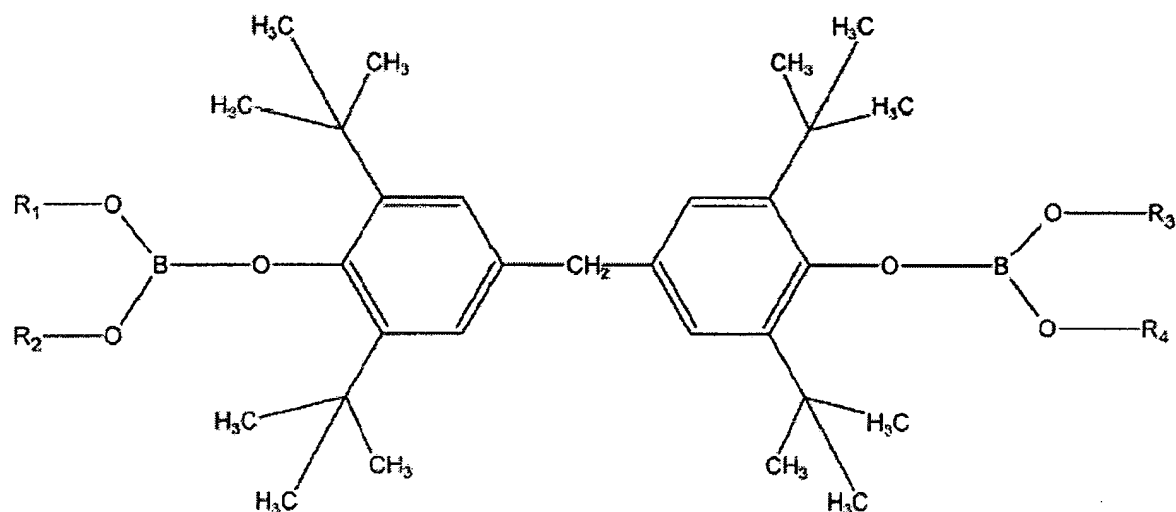
4. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o antioxidante fenólico impedido é 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol).

15

5. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o mono-antioxidante fenólico impedido boronado é dotado da estrutura



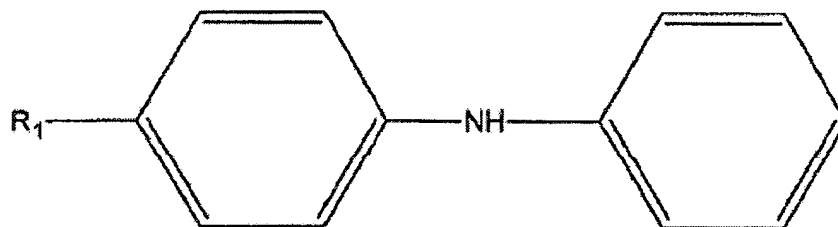
e o antioxidante fenólico impedido di-boronado é dotado da estrutura



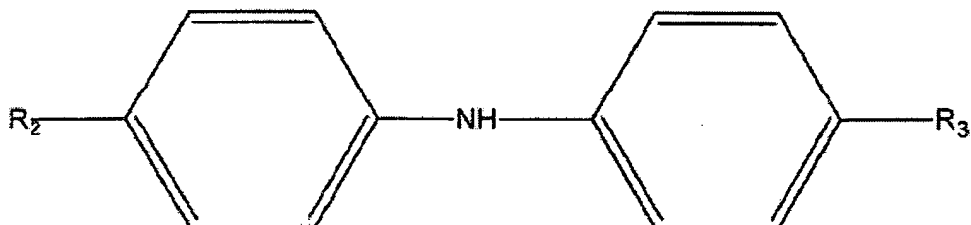
onde R_1 , R_2 , R_3 , e R_4 são independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em grupos alquila C_1 a C_8 lineares, grupos alquila C_1 a C_8 ramificados e grupos alquila C_3 a C_8 cíclicos.

6. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 5, **5** **CARACTERIZADA** pelo fato de que pelo menos uma difenilamina alquilada compreende mono- e di-difenilamina alquilada.

7. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a mono-difenilamina alquilada é dotada da estrutura



e a di-difenilamina alquilada é dotada da estrutura

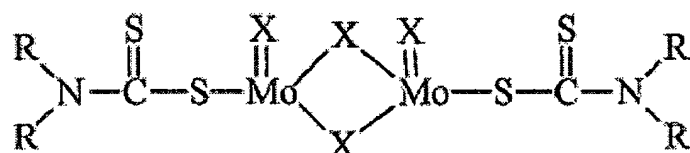


10 onde R_1 , R_2 e R_3 são independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em grupos alquila C_4 a C_{32} cíclicos, lineares e ramificados.

8. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a mono- e di-difenilamina alquilada é selecionada a partir do grupo que consiste em difenilaminas noniladas, difenilaminas octiladas, difenilaminas mistas octiladas/estirenadas, e difenilaminas butiladas/octiladas mistas.

9. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o composto organomolibdênio é selecionado a partir do grupo que consiste em compostos organomolibdênio livres de enxofre, compostos organomolibdênio livres de fósforo, e compostos organomolibdênio contendo enxofre.

10. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o composto organomolibdênio é um ditiocarbamato de molibdênio dotado da estrutura



onde R é independentemente selecionado a partir de hidrogênio ou um grupo alquila contendo de 4 a 18 carbonos, e X é independentemente selecionado a partir de oxigênio ou enxofre.

11. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a concentração do composto organomolibdênio varia a partir de cerca de 1% em peso a cerca de 40% em peso da concentração total de fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, difenilamina alquilada e composto organomolibdênio.

12. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a proporção em peso de molibdênio para boro varia a partir de cerca de 0,01:1 a cerca de 10:1.

13. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o teor de molibdênio varia entre cerca de 50 ppm a cerca de 1000 ppm e o teor de boro varia entre cerca de 50 ppm a cerca de 500 ppm.

14. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o teor de molibdênio varia entre cerca de 100 ppm a cerca de 400 ppm e o teor de boro varia entre cerca de 100 ppm a cerca de 400 ppm.

5 15. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a concentração de 4,4'- metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol) é entre cerca de 1 a cerca de 50 por cento em peso da concentração total de fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, difenilamina alquilada e composto organomolibdênio.

10 16. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a concentração de mono- e di-fenólicos impedidos boronados é entre cerca de 10 a cerca de 80 por cento em peso da concentração total de fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, difenilamina alquilada e composto organomolibdênio.

15 17. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a proporção de mono-fenólicos impedidos boronados para di-fenólicos impedidos boronados é entre cerca de 1:1 a cerca de 1:0.01.

20 18. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a concentração de difenilamina alquilada é entre cerca de 10 por cento a cerca de 80 por cento em peso da concentração total de fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, difenilamina alquilada, e composto organomolibdênio.

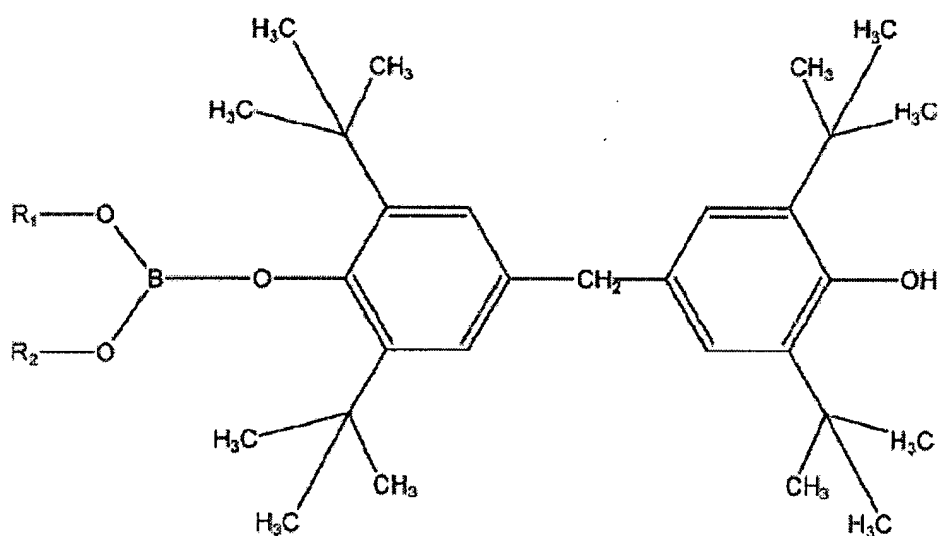
25 19. Composição concentrada de aditivo de óleo lubrificante, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende pelo menos um antioxidante fenólico impedido, pelo menos um antioxidante fenólico impedido boronado, pelo menos uma difenilamina alquilada, e pelo menos um composto organomolibdênio.

20. Composição concentrada de aditivo de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 19, **CARACTERIZADA** pelo fato de que pelo menos um antioxidante fenólico impedido boronado é derivado a partir de pelo menos um antioxidante fenólico impedido.

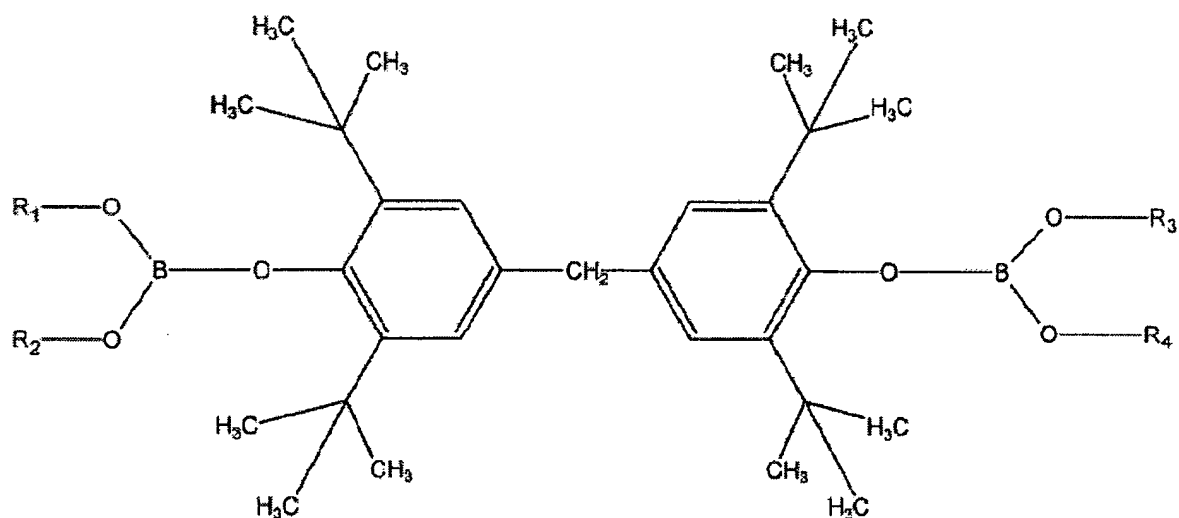
21. Composição concentrada de aditivo de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 20, **CARACTERIZADA** pelo fato de que pelo menos um antioxidante fenólico impedido boronado compreende antioxidante fenólico impedido mono- e di-boronados.

5 22. Composição concentrada de aditivo de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 21, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o antioxidante fenólico impedido é 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol).

10 23. Composição concentrada de aditivo de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 22, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o mono-antioxidante fenólico impedido boronado é dotado da estrutura



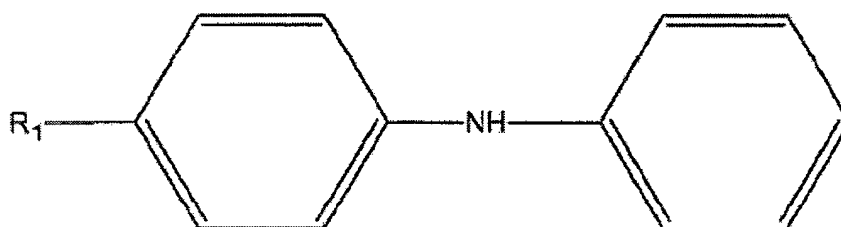
e o antioxidante fenólico impedido di-boronado é dotado da estrutura



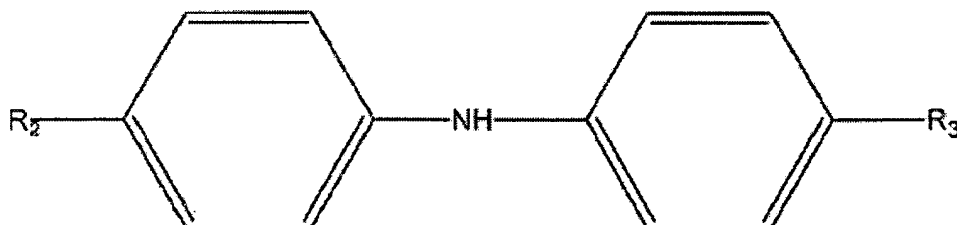
onde R_1 , R_2 , R_3 , e R_4 são independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em grupos alquila C_1 a C_8 lineares, grupos alquila C_1 a C_8 ramificados, e grupos alquila C_3 a C_8 cíclicos.

24. Composição concentrada de aditivo de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 23, **CARACTERIZADA** pelo fato de que pelo menos uma difenilamina alquilada compreende mono- e di-difenilamina alquilada.

25. Composição concentrada de aditivo de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 24, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a mono-difenilamina alquilada é dotado da estrutura



10 e a di-difenilamina alquilada é dotado da estrutura



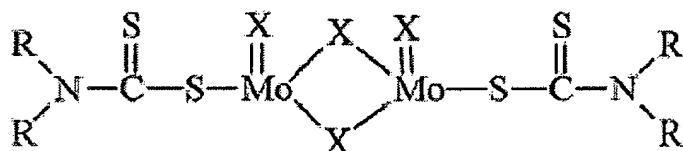
onde R_1 , R_2 e R_3 são independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em grupos alquila C_4 a C_{32} cíclicos, lineares e ramificados.

26. Composição concentrada de aditivo de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 25, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a mono- e di-difenilamina alquilada é selecionada a partir do grupo que consiste em difenilaminas noniladas, difenilaminas octiladas, difenilaminas mistas octiladas/estirenadas, e difenilaminas butiladas/octiladas mistas.

27. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 21, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o composto organomolibdênio é selecionado a

partir do grupo que consiste em compostos organomolibdênio livres de enxofre, compostos organomolibdênio livres de fósforo, e compostos organomolibdênio contendo enxofre.

28. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 27, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o composto organomolibdênio é a ditiocarbamato de molibdênio dotado da estrutura



onde R é independentemente selecionado a partir de hidrogênio ou um grupo alquila contendo de 4 a 18 carbonos, e X é independentemente selecionado a partir de oxigênio ou enxofre.

29. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 28, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a concentração do composto organomolibdênio varia a partir de cerca de 1% em peso a cerca de 40% em peso da concentração total de fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, difenilamina alquilada e composto organomolibdênio.
30. Composição concentrada de aditivo de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 22, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a concentração de 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol) é entre cerca de 1 a cerca de 50 por cento em peso da concentração total de fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, difenilamina alquilada e composto organomolibdênio.
31. Composição concentrada de aditivo de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 30, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a concentração de mono- e difenólicos impedidos boronados é entre cerca de 10 por cento a cerca de 80 por cento em peso da concentração total de fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, difenilamina alquilada e composto organomolibdênio.
32. Composição concentrada de aditivo de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 31, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a proporção de mono-fenólicos

impedidos boronados to di-fenólicos impedidos boronados é entre cerca de 1:1 a cerca de 1:0.01.

5 33. Composição concentrada de aditivo de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 32, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a concentração de difenilamina alquilada é entre cerca de 10 por cento a cerca de 80 por cento em peso da concentração total de fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, difenilamina alquilada e composto organomolibdênio.

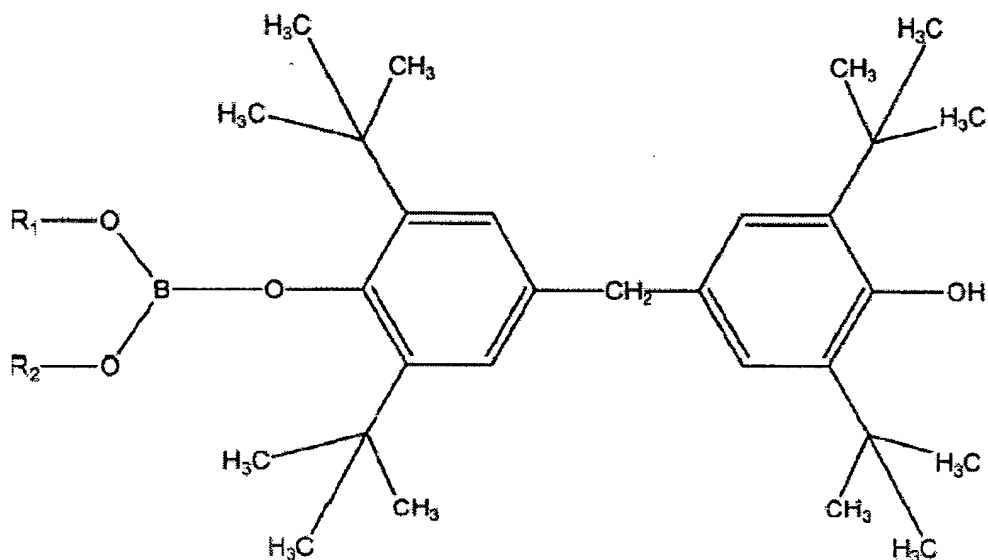
10 34. Composição concentrada de aditivo de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 33, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende, ainda, um óleo diluente.

35. Composição concentrada de aditivo de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 34, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a concentração do óleo diluente é entre cerca de 1% a cerca de 80% em peso.

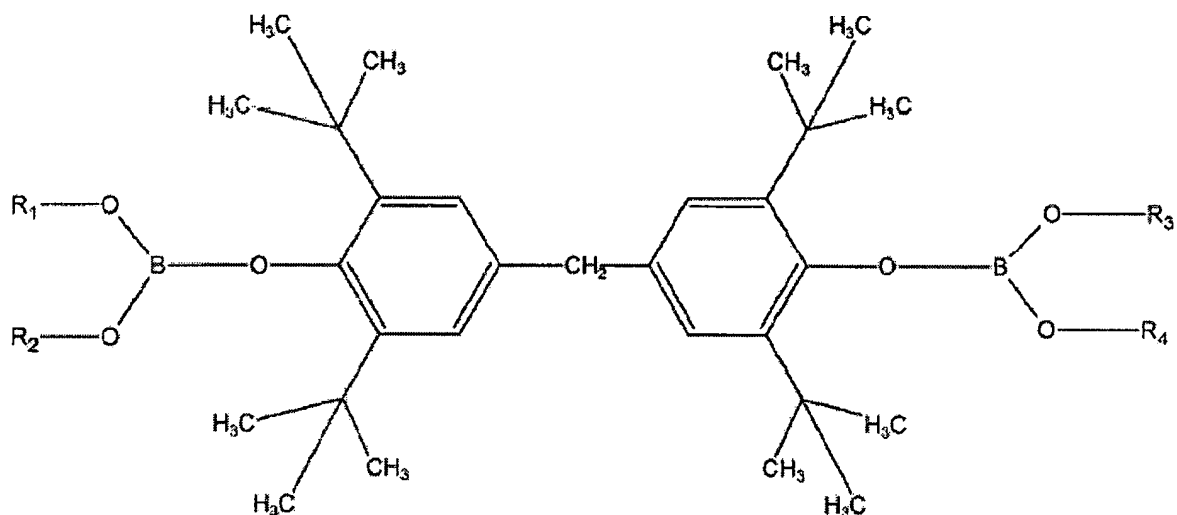
15 36. Composição de óleo de motor, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende pelo menos um antioxidante fenólico impedido, pelo menos um antioxidante fenólico impedido boronado, pelo menos uma difenilamina alquilada e pelo menos um composto organomolibdênio.

20 37. Composição de óleo de motor, de acordo com a reivindicação 36, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o antioxidante fenólico impedido é 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol).

38. Composição de óleo de motor, de acordo com a reivindicação 37, **CARACTERIZADA** pelo fato de que pelo menos um antioxidante fenólico impedido boronado compreende um mono-antioxidante fenólico impedido boronado dotado da estrutura

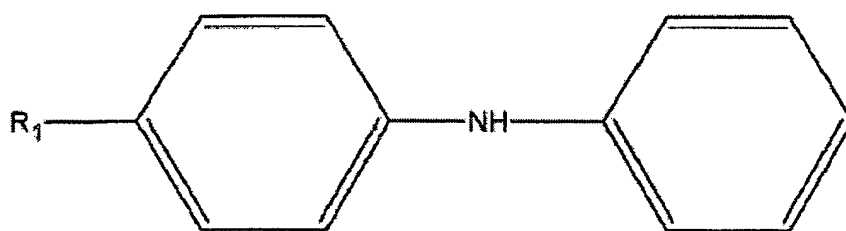


e um antioxidante fenólico impedido di-boronado dotado da estrutura

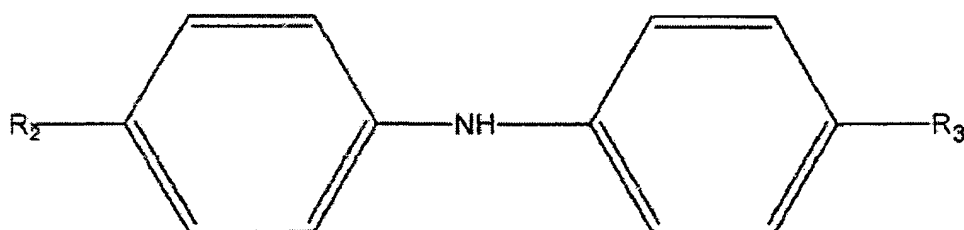


onde R₁, R₂, R₃, e R₄ são independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em grupos alquila C₁ a C₈ lineares, grupos alquila C₁ a C₈ ramificados e grupos alquila C₃ a C₈ cíclicos.

- 5 39. Composição de óleo de motor, de acordo com a reivindicação 38, **CARACTERIZADA** pelo fato de que pelo menos uma difenilamina alquilada compreende uma mono-difenilamina alquilada dotada da estrutura



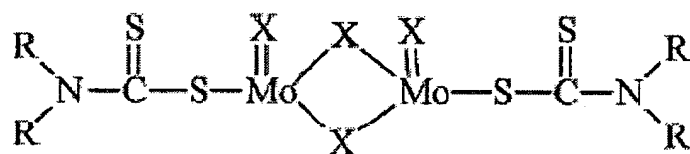
e uma di-difenilamina alquilada dotada da estrutura



onde R_1 , R_2 e R_3 são independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em grupos alquila C_4 a C_{32} cíclicos, lineares e ramificados.

40. Composição de óleo de motor, de acordo com a reivindicação 39,
 5 **CARACTERIZADA** pelo fato de que a mono- e di-difenilamina alquilada é selecionada a partir do grupo que consiste em difenilaminas noniladas, difenilaminas octiladas, difenilaminas mistas octiladas/estirenadas, e difenilaminas butiladas/octiladas mistas.

41. Composição de óleo de motor, de acordo com a reivindicação 40,
 10 **CARACTERIZADA** pelo fato de que o composto organomolibdênio é a ditiocarbamato de molibdênio dotado da estrutura



onde R é independentemente selecionado a partir de hidrogênio ou um grupo alquila contendo de 4 a 18 carbonos, e X é independentemente selecionado a partir de oxigênio ou enxofre.

42. Composição de óleo de motor, de acordo com a reivindicação 41,
 15 **CARACTERIZADA** pelo fato de que a concentração de 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol) é entre cerca de 1 a cerca de 50 por cento em peso da concentração total de

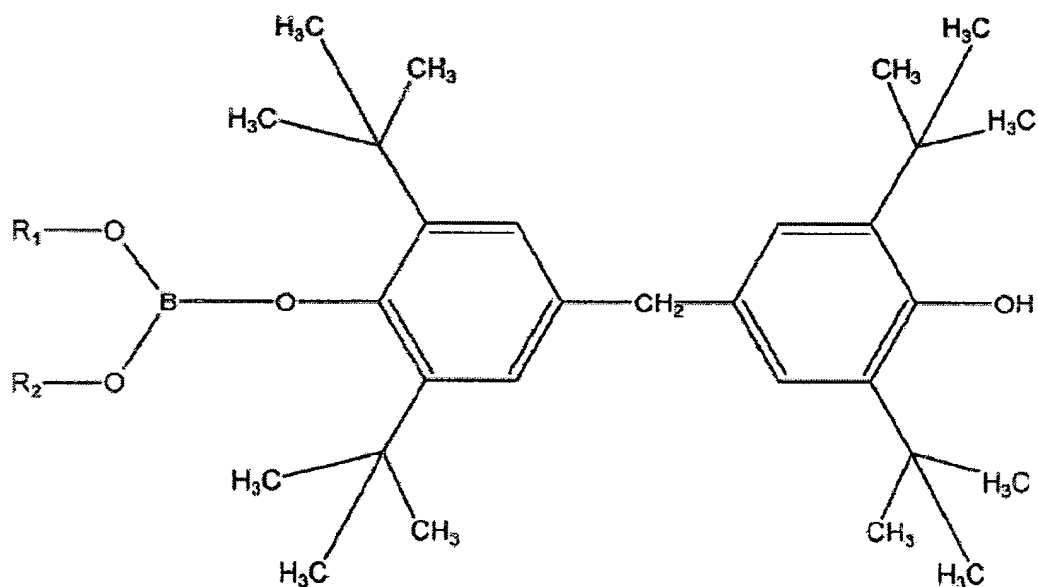
fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, difenilamina alquilada e composto organomolibdênio, a concentração de mono- e di-fenólicos impedidos boronados é entre cerca de 10 por cento a cerca de 80 por cento em peso da concentração total de fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, difenilamina alquilada e composto organomolibdênio, a proporção de mono-fenólicos impedidos boronados para di-fenólicos impedidos boronados é entre cerca de 1:1 a cerca de 1:0.01, a concentração de difenilamina alquilada é entre cerca de 10 por cento a cerca de 80 por cento em peso da concentração total de fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, difenilamina alquilada e composto organomolibdênio, e a concentração de composto organomolibdênio é entre cerca de 1 por cento a cerca de 40 por cento em peso da concentração total de fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, difenilamina alquilada e composto organomolibdênio.

43. Composição de óleo de motor, de acordo com a reivindicação 42, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o óleo de motor é usado para lubrificar um motor selecionado a partir do grupo que consiste em motor a gasolina, um motor a diesel de trabalho pesado, um motor de gás natural, um motor marinho e um motor de estrada de ferro.

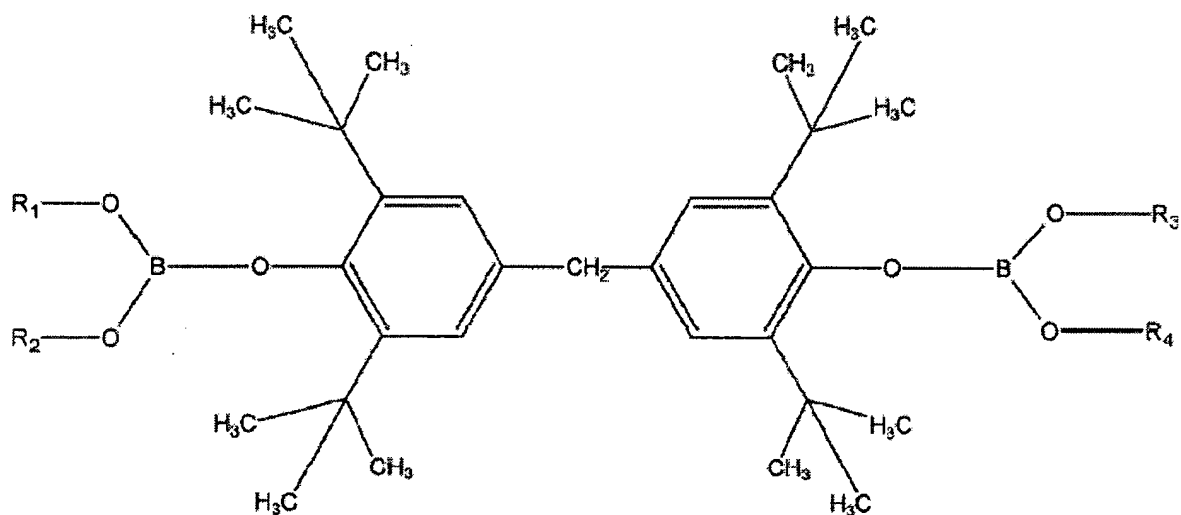
44. Composição concentrada de aditivo de óleo de motor, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende pelo menos um antioxidante fenólico impedido, pelo menos um antioxidante fenólico impedido boronado, pelo menos uma difenilamina alquilada e pelo menos um composto organomolibdênio.

45. Composição concentrada de aditivo de óleo de motor, de acordo com a reivindicação 44, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o antioxidante fenólico impedido é 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol).

46. Composição concentrada de aditivo de óleo de motor, de acordo com a reivindicação 45, **CARACTERIZADA** pelo fato de que pelo menos um antioxidante fenólico impedido boronado compreende um mono-antioxidante fenólico impedido boronado dotado da estrutura

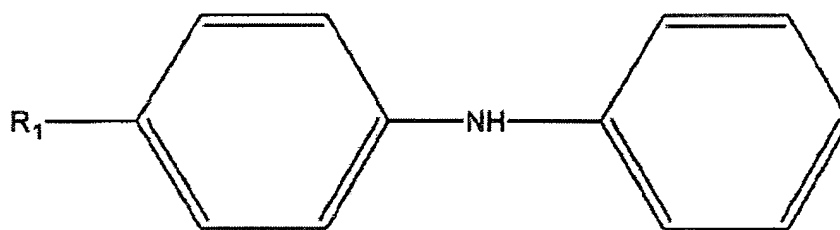


e um antioxidante fenólico impedido di-boronado dotado da estrutura

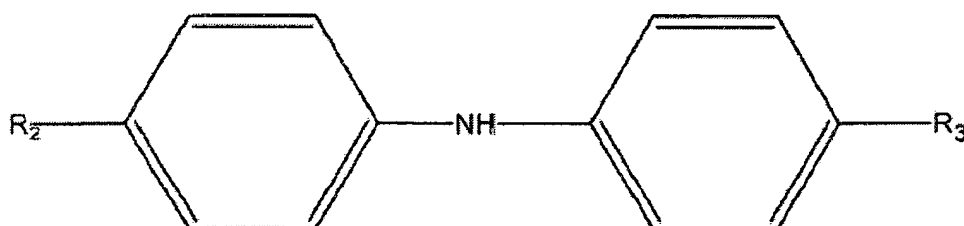


onde R_1 , R_2 , R_3 , e R_4 são independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em grupos alquila C_1 a C_8 lineares, grupos alquila C_1 a C_8 ramificados e grupos alquila C_3 a C_8 cíclicos.

- 5 47. Composição concentrada de aditivo de óleo de motor, de acordo com a reivindicação 46, **CARACTERIZADA** pelo fato de que pelo menos uma difenilamina alquilada compreende uma mono-difenilamina alquilada dotada da estrutura



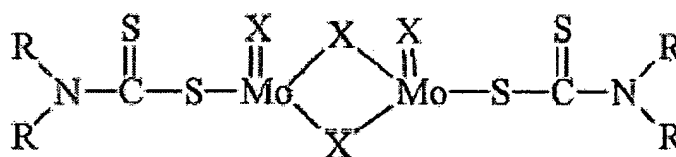
e uma di-difenilamina alquilada dotada da estrutura



onde R₁, R₂ e R₃ são independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em grupos alquila C₄ a C₃₂ cíclicos, lineares e ramificados.

48. Composição concentrada de aditivo de óleo de motor, de acordo com a reivindicação 47, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a mono- e di-difenilamina alquilada é selecionada a partir do grupo que consiste em difenilaminas noniladas, difenilaminas octiladas, difenilaminas mistas octiladas/estirenadas, e difenilaminas butiladas/octiladas mistas.

49. Composição concentrada de aditivo de óleo de motor, de acordo com a reivindicação 48, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o composto organomolibdênio é a ditiocarbamato de molibdênio dotado da estrutura



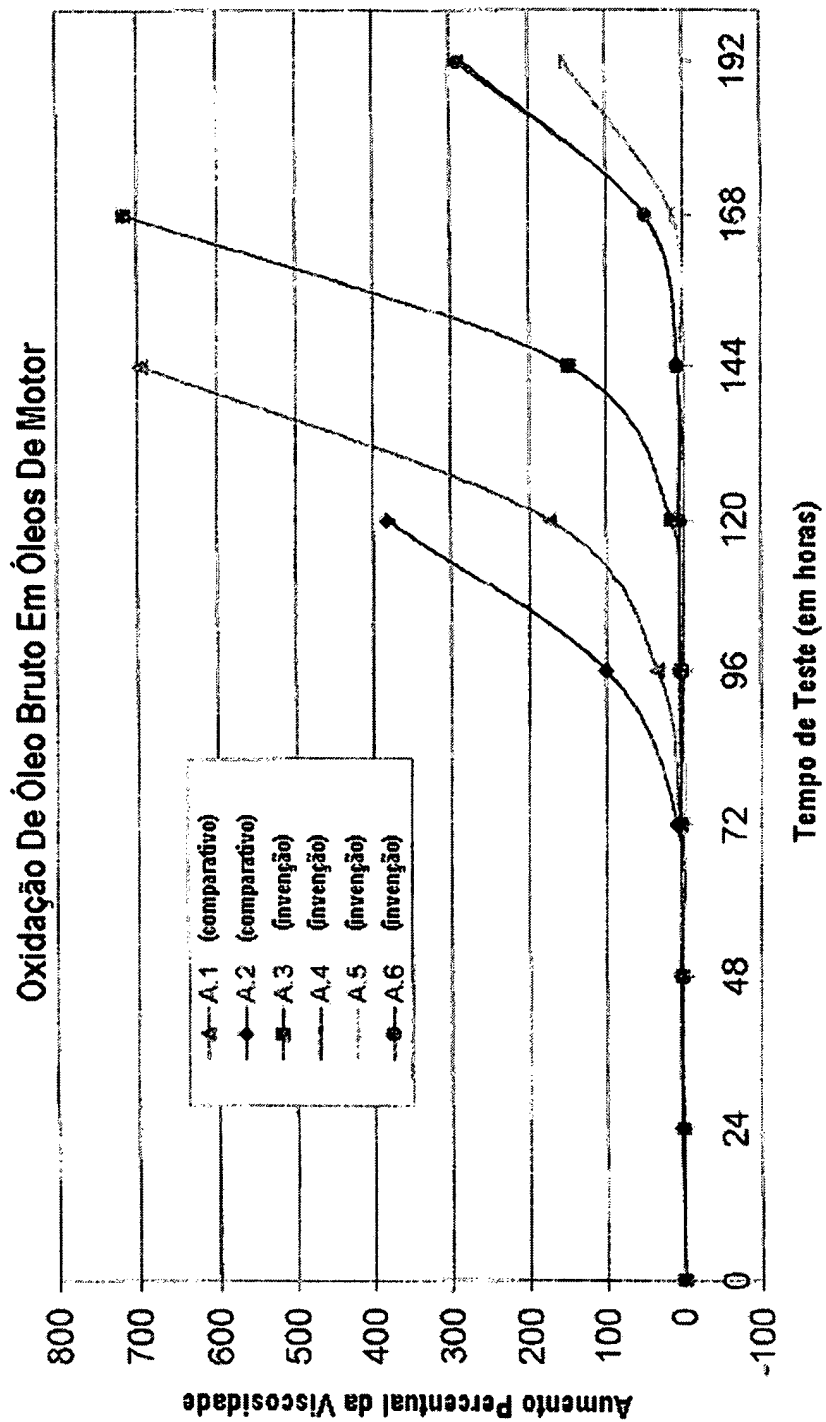
onde R é independentemente selecionado a partir de hidrogênio ou um grupo alquila contendo de 4 a 18 carbonos, e X é independentemente selecionado a partir de oxigênio ou enxofre.

50. Composição concentrada de aditivo de óleo de motor, de acordo com a reivindicação 49, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a concentração de 4,4'-

metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol) é entre cerca de 1 por cento a cerca de 50 por cento em peso da concentração total de fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, difenilamina alquilada e composto organomolibdênio, a concentração de mono- e di-fenólicos impedidos boronados é entre cerca de 10 por cento a cerca de 80 por cento em peso da concentração total de fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, difenilamina alquilada e composto organomolibdênio, a proporção de mono-fenólicos impedidos boronados para di-fenólicos impedidos boronados é entre cerca de 1:1 a cerca de 1:0.01, a concentração de difenilamina alquilada é entre cerca de 10 por cento a cerca de 80 por cento em peso da concentração total de fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, difenilamina alquilada e composto organomolibdênio, e a concentração de composto organomolibdênio é entre cerca de 1 por cento a cerca de 40 por cento em peso da concentração total de fenólicos impedidos, fenólicos impedidos boronados, difenilamina alquilada e composto organomolibdênio.

51. Composição concentrada de aditivo de óleo de motor, de acordo com a reivindicação 50, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o óleo de motor é usado para lubrificar um motor selecionado a partir do grupo que consiste em motor a gasolina, um motor a diesel de trabalho pesado, um motor de gás natural, um motor marinho e um motor de estrada de ferro.

52. Método de aumentar a concentração de pelo menos um antioxidante fenólico impedido em uma composição concentrada de aditivo de óleo lubrificante, o método **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende a etapa de adicionar pelo menos um antioxidante fenólico impedido boronado ao aditivo de óleo lubrificante concentrado.

**Fig. 1**

RESUMO

“COMPOSIÇÃO DE ÓLEOLUBRIFICANTE; COMPOSIÇÃO CONCENTRADA DE ADITIVO DE ÓLEOLUBRIFICANTE, COMPOSIÇÃO DE ÓLEODE MOTOR; COMPOSIÇÃO CONCENTRADA DE ADITIVO DE ÓLEO DE MOTOR; E
5 MÉTODO DE AUMENTAR A CONCENTRAÇÃO DE PELO MENOS UM ANTIOXIDANTE FENÓLICO IMPEDIDO EM UMA COMPOSIÇÃO CONCENTRADA DE ADITIVO DE ÓLEO LUBRIFICANTE”.

Uma composição de óleo lubrificante dotada de uma estabilidade oxidativa sinérgica é descrita, a composição compreendendo pelo menos um antioxidante fenólico
10 impedido, pelo menos um antioxidante fenólico impedido mono-boronado, pelo menos um antioxidante fenólico impedido di-boronado, pelo menos uma difenilamina alquilada e pelo menos um composto organomolibdênio. A presente invenção proporciona também uma composição concentrada de aditivo de óleo lubrificante que proporciona estabilidade oxidativa sinérgica a um óleo lubrificante com a sua adição, a composição concentrada
15 compreendendo pelo menos um antioxidante fenólico impedido, pelo menos um antioxidante fenólico impedido mono-boronado, pelo menos um antioxidante fenólico impedido di-boronado, pelo menos uma difenilamina alquilada e pelo menos um composto organomolibdênio. Ademais, a composição concentrada da presente invenção pode também ser preparada com uma alta concentração de antioxidantes fenólicos impedidos
20 sem efeitos deletérios em viscosidade ou solubilidade do lubrificante.