



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112014013638-6 B1



(22) Data do Depósito: 07/12/2012

(45) Data de Concessão: 03/12/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE, E, USO DE UMA COMPOSIÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE

(51) Int.Cl.: C10M 169/04; C10N 10/12; C10N 10/04; C10N 20/02; C10N 30/02; (...).

(30) Prioridade Unionista: 07/12/2011 JP 2011-268417.

(73) Titular(es): SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V..

(72) Inventor(es): KOUICHI KUBO; KIYOSHI HUNYUDA.

(86) Pedido PCT: PCT EP2012074820 de 07/12/2012

(87) Publicação PCT: WO 2013/083791 de 13/06/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 05/06/2014

(57) Resumo: 1 / 1 RESUMO âCOMPOSIÂO DE ÂLEO LUBRIFICANTE, E, USO DE UMA COMPOSIÂO DE ÂLEO LUBRIFICANTE â Uma composiÂo de Âleo lubrificante compreendendo (A) um Âleo base de Âleo lubrificante cuja viscosidade cinemÂtica a 100 i°C estÂ na 2 faixa de 1,4 a 6 mm /s, (B) de 250 a 2000 ppm em termos de molibdÂnio de um dialquilditiocarbamato de molibdÂnio, (C) de 20 a 500 ppm em termos de enxofre de dissulfeto de tetrabenzil tiuram e (D) de 0,05 a 3,0 % em massa de uma amina. A composiÂo de Âleo lubrificante da presente invenÂo tem um efeito de reduÂo de atrito superior e um efeito de economia de combustÂvel superior.

“COMPOSIÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE, E, USO DE UMA COMPOSIÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE”

Campo da Invenção

[0001] Esta invenção refere-se a uma composição de óleo lubrificante. Mais especificamente, refere-se a uma composição de óleo lubrificante que tem um efeito de redução de atrito superior e que tem um efeito de economia de combustível superior.

Fundamentos da Invenção

[0002] Nos últimos anos ocorreram várias tentativas de resolução de problemas ambientais como aquecimento global, tendo havido demanda por óleos de motor (composições de óleo lubrificante) com um efeito de economia de combustível. Por exemplo, foram descobertas composições de óleo lubrificante de baixa viscosidade nas quais o coeficiente de atrito no domínio de lubrificação limite é reduzido pela mistura de compostos orgânicos de molibdênio (por exemplo, ver Patente Japonesa aberta ao público 2002-371292). Também foram descobertas composições de óleo lubrificante de baixa viscosidade nas quais o coeficiente de atrito no domínio de lubrificação limite é reduzido por mistura com compostos orgânicos de molibdênio e adicionalmente nas quais o efeito de economia de combustível é mostrado mesmo no domínio de lubrificação hidrodinâmica com mistura de um óleo base de óleo lubrificante baseado em ésteres específicos (por exemplo, ver Patente japonesa aberta ao público 2005-041998).

[0003] Adicionalmente, foram descobertos óleos lubrificantes de baixa viscosidade nos quais foi possível mostrar um efeito de economia de combustível superior mesmo sem mistura com compostos orgânicos de molibdênio, por mistura com combinações de antioxidantes específicos (por exemplo, ver Patente japonesa aberta ao público 2005-146010). Também, como exemplos de óleos de motor comerciais vendidos como óleos para economia de combustível, podem ser mencionados óleos de baixa viscosidade

como os de graus de viscosidade SAE 5W-30, 5W-20 e 0W-20 e óleos de baixa viscosidade misturados com compostos orgânicos de molibdênio.

[0004] Além destes, foram descritas composições de óleo lubrificante que além de compreender compostos orgânicos de molibdênio, são misturadas de modo que um componente enxofre seja oferecido (por exemplo, ver Patente japonesa aberta ao público H08-253785 (1996), Patente japonesa aberta ao público 2004-149762 e Patente japonesa aberta ao público H09-104888 (1997)). Foram também descritas composições de óleo lubrificante que contêm compostos de molibdênio e ditiocarbamatos (compostos tiocarbamoíla) (por exemplo, ver Patente japonesa aberta ao público H10-121079 (1998) e Patente japonesa aberta ao público H10-130680 (1998)).

[0005] Compostos orgânicos de molibdênio são principalmente categorizados como de 3 tipos: os chamados dialquilditiofosfatos de molibdênio (referidos abaixo como MoDTPs), os chamados dialquilditiocarbamatos de molibdênio (referidos abaixo como MoDTCs), e aqueles que são compostos nos quais o molibdênio torna-se um complexo de amina. Recentemente, MoDTPs, por compreenderem o elemento fósforo, têm sido pouco usados em óleos lubrificantes para motores de combustão interna. Isto porque, se óleos de motor com adição de MoDTPs são empregados em óleos de motor em uso, sempre que qualquer pequeno montante de óleo de motor entrar na câmara de combustão pelos anéis de compressão ou pelas válvulas e for queimado juntamente com o combustível, gases de escapamento compreendendo elementos derivados dos MoDTPs são emitidos, e existe preocupação quanto a possíveis efeitos danosos para o equipamento de tratamento de emissões e para a vida do catalisador.

[0006] Por outro lado, MoDTCs não contêm fósforo, e assim são usados como modificadores de atrito em óleos lubrificantes para motores de combustão interna. Sabe-se que MoDTCs formam um filme sobre as superfícies de atrito de deslizamento dentro do motor e o referido filme

contém compostos de “dissulfeto de molibdênio” nos quais a relação de composição elementar é próxima da do dissulfeto de molibdênio. MoDTCs contêm enxofre e molibdênio em suas moléculas e assim elas se rompem na superfície de atrito de deslizamento e um filme compreendendo compostos de dissulfeto de molibdênio é formado. Esses compostos de dissulfeto de molibdênio são considerados redutores de atrito.

[0007] MoDTCs contêm enxofre e molibdênio em suas moléculas, mas o montante de enxofre em relação ao montante de molibdênio é comparativamente pequeno, e assim não é fácil formar compostos de dissulfeto de molibdênio satisfatoriamente apenas com MoDTCs. Para intensificar a atividade de formação de filme (formação dos compostos de dissulfeto de molibdênio), tem sido necessário aumentar o componente enxofre. Por esta razão, um componente enxofre tem sido suprido de fora (por exemplo, ver Patente japonesa aberta ao público H08- 253785 (1996), Patente japonesa aberta ao público 2004-149762 e Patente japonesa aberta ao público H09-104888 (1997)). No entanto, aumentar o componente enxofre não é desejável, porque acelera a obstrução do aparelho de tratamento de emissões e o envenenamento do catalisador. Tanto quanto praticável, é necessário obter um maior efeito de redução de atrito reduzindo o suprimento de um componente enxofre do exterior.

[0008] Igualmente, compostos nos quais molibdênio formou um complexo amina não têm enxofre em suas moléculas, e assim têm dificuldade para formar compostos de dissulfeto de molibdênio além dos MoDTCs. Por esta razão, o efeito de redução de atrito torna-se extremamente pequeno. No caso de complexos de amina, portanto, tem sido absolutamente necessário o suprimento de componente enxofre de fora.

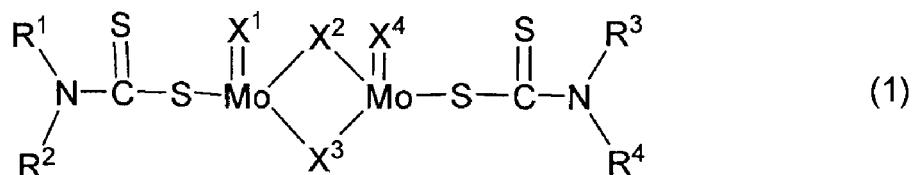
[0009] Esta invenção foi feita em consideração aos problemas acima mencionados. O objetivo foi minimizar os efeitos sobre os aparelhos de tratamento de emissões e catalisadores, reduzindo, tanto quanto praticável, os

montantes de MoDTCs e compostos de enxofre contidos e assim oferecer, mesmo onde eles ainda possam estar presentes em montantes insignificantes, uma composição de óleo lubrificante com um efeito de redução de atrito superior durante um longo período e que tem um alto grau de economia de combustível.

Sumário da Invenção

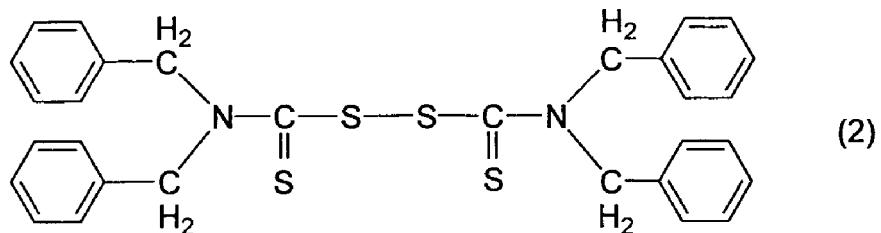
[00010] De acordo com a presente invenção, é provida uma composição de óleo lubrificante compreendendo: (A) um óleo base de óleo lubrificante com viscosidade cinemática a 100°C na faixa de 1,4 a 6 mm²/s, (B) de 250 a 2000 ppm em termos de molibdênio de um dialquilditiocarbamato de molibdênio expresso pela Fórmula (1) abaixo mencionada, (C) de 20 a 500 ppm em termos de enxofre de dissulfeto de tetrabenzil tiuram expresso pela Fórmula (2) abaixo mencionada e (D) de 0,05 a 3,0 % em massa de uma amina, expressa pela Fórmula (3) ou Fórmula (4) abaixo mencionadas.

Fórmula química 1:

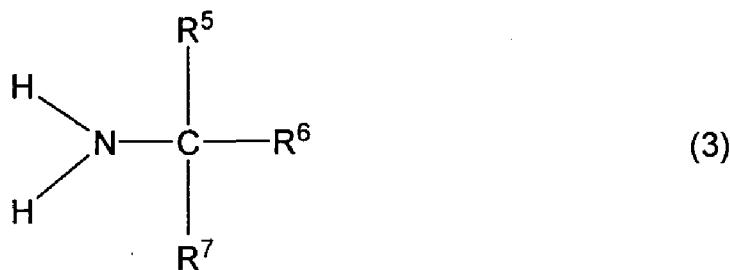


[00011] (Na Fórmula (1), R¹ a R⁴ representam grupos alquila, e X¹ a X⁴ representam átomos de oxigênio ou átomos de enxofre).

Fórmula química 2:

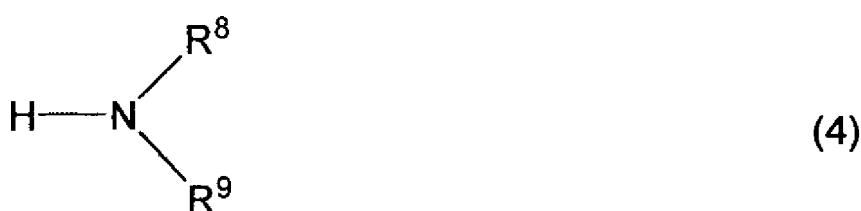


Fórmula química 3:



[00012] (Na Fórmula (3), R^5 a R^7 representam, cada um independentemente, hidrogênio ou um “grupo alquila, grupo arila ou grupo alquilarila” tendo de 1 a 23 átomos de carbono).

Fórmula química 4:



[00013] (Na Fórmula (4), R^8 e R^9 representam, cada um independentemente, hidrogênio ou um “grupo alquila, grupo arila ou grupo alquilarila tendo de 1 a 23 átomos de carbono”).

[00014] A composição de óleo lubrificante desta invenção contém (B) de 250 a 2000 ppm, em termos de molibdênio, de um dialquilditiocarbamato de molibdênio expresso pela já mencionada Fórmula (1), (C) de 20 a 500 ppm, em termos de enxofre, de dissulfeto de tetrabenzil tiuram expresso pela já mencionada Fórmula (2) e (D) de 0,05 a 3,0 % em massa de uma amina expressa pela já mencionada Fórmula (3) ou Fórmula (4), de modo que além de molibdênio, suprido pelo dialquilditiocarbamato de molibdênio, um componente enxofre é suprido por decomposição do dissulfeto de tetrabenzil tiuram e assim fica possível formar um filme sobre superfícies de atrito de deslizamento dentro do motor por meio de compostos de dissulfeto de molibdênio. Adicionalmente, como dissulfeto de tetrabenzil tiuram tem uma alta temperatura de decomposição térmica, ele permanece por longos períodos dentro da composição de óleo lubrificante, só se decompondo aos poucos, mesmo dentro do motor. Por causa disto, é possível, por longos períodos de

tempo, impedir perdas de enxofre dentro da composição de óleo lubrificante, e torna-se possível formar um filme por meio de compostos de dissulfeto de molibdênio continuamente. Isto também significa que é possível mostrar um efeito de redução de atrito superior e um efeito de economia de combustível superior. Adicionalmente, a composição de óleo lubrificante desta invenção contém (D) de 0,05 a 3,0 % em massa de uma amina como mostrado pelas já mencionadas Fórmula (3) ou Fórmula (4), e assim o dissulfeto de tetrabenzil tiuram, que tem dificuldade de se dissolver no óleo base de óleo lubrificante, passa a se dissolver facilmente no óleo base de óleo lubrificante. Isto significa que a já mencionada função do dissulfeto de tetrabenzil tiuram expresso pela já mencionada Formula (2) é exibida mais eficazmente.

Descrição Detalhada da Invenção

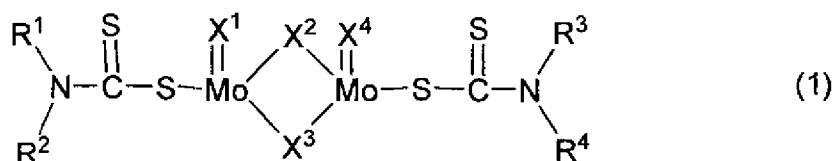
[00015] Uma modalidade da invenção será em seguida explicada em detalhe, mas a invenção não se limita a essa modalidade e desde que não existam divergências com dados essenciais da invenção deve ser entendido que modificações e melhorias de projetos adequados podem ser feitas com base no conhecimento usual de pessoas especializadas na arte.

(1) Composição de óleo lubrificante:

[00016] Uma modalidade da composição de óleo lubrificante desta invenção é uma composição de óleo lubrificante que contém (A) um óleo base de óleo lubrificante cuja viscosidade cinemática a 100°C está na faixa de 1.4 a 6 mm²/s (que pode ser designado abaixo como “constituente (A)”), (B) de 250 a 2000 ppm em termos de molibdênio de um dialquilditiocarbamato de molibdênio expresso pela fórmula (1) abaixo mencionada (que pode ser designado abaixo como “constituente (B)”), (C) de 20 a 500 ppm em termos de enxofre de dissulfeto de tetrabenzil tiuram expresso pela fórmula (2) abaixo mencionada (que pode ser designado abaixo como “constituente (C)”) e (D) de 0,05 a 3,0 % em massa de uma amina expressa pelas Fórmula (3) ou Fórmula (4) abaixo mencionadas (que pode ser designada abaixo como

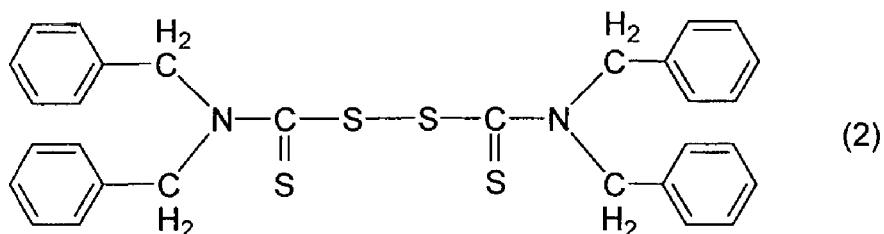
“constituente (D)”). Unidades “ppm” são baseadas em massa.

Fórmula química 1:

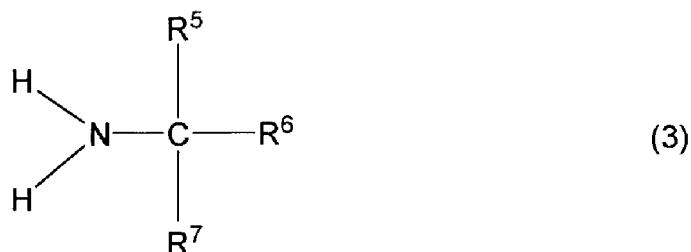


[00017] (Na Fórmula (1), R¹ a R⁴ representam grupos alquila, e X¹ a X⁴ representam átomos de oxigênio ou átomos de enxofre.)

Fórmula química 2:



Fórmula química 3



[00018] (Na Fórmula (3), R⁵ a R⁷ representam, independentemente, hidrogênio ou um “grupo alquila, grupo arila ou grupo alquilarila” tendo de 1 a 23 átomos de carbono).

Fórmula química 4:



[00019] (Na Fórmula (4), R⁸ e R⁹ representam, cada um independentemente, hidrogênio ou um “grupo alquila, grupo arila ou grupo alquilarila” tendo de 1 a 23 átomos de carbono).

[00020] Como a composição de óleo lubrificante nesta modalidade

contém constituinte (B) e Constituinte (C), bem como molibdênio sendo suprido pelo dialquilditiocarbamato de molibdênio e um componente enxofre suprido pela decomposição de dissulfeto de tetrabenzil tiuram, torna-se possível formar um filme sobre superfícies de atrito de deslizamento dentro do motor por meio de compostos de dissulfeto de molibdênio. Adicionalmente, como dissulfeto de tetrabenzil tiuram tem uma alta temperatura de decomposição térmica, ele permanece por longos períodos dentro da composição de óleo lubrificante, só se decompondo aos poucos, mesmo dentro do motor. Por causa disto, é possível durante longos períodos impedir perdas enxofre dentro da composição de óleo lubrificante, e torna-se possível formar um filme por meio de compostos de dissulfeto de molibdênio continuamente. Isto significa também que é possível obter um efeito de redução de atrito superior e um efeito de economia de combustível superior. Além disso, a composição de óleo lubrificante desta invenção contém constituinte (D), e assim o dissulfeto de tetrabenzil tiuram, de difícil dissolução no óleo base de óleo lubrificante, torna-se capaz de se dissolver prontamente no óleo base de óleo lubrificante. Isto significa que a mencionada função do constituinte (C) é manifestada mais eficazmente.

(1-1) Constituinte A:

[00021] O constituinte (A) é um óleo base de óleo lubrificante cuja viscosidade cinemática a 100°C está na faixa de 1,4 a 6 mm²/s. A viscosidade cinemática a 100°C fica preferivelmente na faixa de 1,4 a 5,0 mm²/s e mais preferivelmente na faixa de 1,4 a 3,5 mm²/s. Se a viscosidade cinemática a 100°C for mais baixa que 1,4 mm²/s, o montante de evaporação quando operando em altas temperaturas se torna grande, o que não é desejável. Se a viscosidade cinemática a 100°C for superior a 6 mm²/s, o efeito de economia de combustível decresce, o que não é desejável. O valor da viscosidade cinemática é determinado pelo método de JIS K 2283.

[00022] O constituinte (A) é preferivelmente um que contém pelo

menos um componente selecionado em um grupo composto de (A1) óleos base de óleo mineral básicos com viscosidade cinemática a 100°C na faixa de 1,4 a 6 mm²/s (que pode ser designado abaixo como “Constituinte (A1)”), (A2) polialfaolefinas, oligômeros de alfaolefina ou misturas dos mesmos com viscosidade cinemática a 100°C na faixa de 2 a 8 mm²/s (que pode ser designado abaixo como “Constituinte (A2)”), (A3) ésteres impedidos, diésteres ou misturas dos mesmos com viscosidade cinemática a 100°C na faixa de 1,4 a 12 mm²/s (que pode ser designado abaixo como “Constituinte (A3)”) e (A4) óleos base de óleo lubrificante com viscosidade cinemática a 100°C de 7 a 50 mm²/s (que pode ser designado abaixo como “Constituinte (A4)”). As polialfaolefinas e oligômeros de alfaolefina podem cada uma ser de um só tipo ou misturas de vários tipos.

[00023] O óleo base de óleo lubrificante usado na composição de óleo lubrificante da presente forma de modalidade (constituinte (A)) preferivelmente usa os seguintes óleos base (A1) a (A4), sozinhos ou, se necessário, como misturas.

(1-1-1) Constituinte (A1) :

[00024] Como mencionado acima, o constituinte (A1) é uma óleos base de óleo mineral básicos com viscosidade cinemática a 100°C na faixa de 1,4 a 6 mm²/s.

[00025] Especificamente, é um óleo base do Grupo II, um óleo base do Grupo III ou uma mistura de um óleo base do Grupo II com um óleo base do Grupo III. “Grupo II” e “Grupo III” aqui são categorias de óleos base estipuladas pelo API (American Petroleum Institute).

[00026] Como exemplos de óleos base do Grupo II podem ser mencionados óleos minerais parafínicos obtidos pela aplicação de uma combinação adequada de procedimentos de refino como hidrocraqueamento e remoção de cera de frações de óleo lubrificante obtidas por destilação a vácuo de petróleo. Óleos base do Grupo II refinados por métodos de hidrorrefinação

como método Gulf, bem como tendo um teor de enxofre total de menos de 10 ppm, possuem um componente aromático de não mais do que 5% e são ideais para possível uso como óleos base misturados na composição de óleo lubrificante desta forma de modalidade. Óleos base do Grupo II onde o índice de viscosidade é “100 ou mais, mas menos do que 120” são preferidos, sendo os na condição de “105 ou mais, mas menos do que 120” mais preferidos. Óleos base do Grupo II onde o teor total de enxofre é menor do que 300 ppm são preferidos, sendo os na condição de menor do que 100 ppm mais preferidos, enquanto os na condição de menor do que 10 ppm especialmente preferidos. Óleos base do Grupo II onde o teor total de nitrogênio é inferior a 10 ppm são preferidos, sendo os na condição de inferior a 1 ppm mais preferidos. Óleos base do Grupo II onde o ponto de anilina é 80 a 150°C são preferidos, sendo os na condição de 100 a 135°C mais preferidos. O teor de enxofre é o valor determinado usando a técnica de fluorescência de raios X (ASTM D4294 e JIS K2541-4). O teor de nitrogênio é o valor determinado por meio do método de quimioluminescência de JIS K 2609 (Crude Petroleum and Petroleum Products - Determination of Nitrogen Content (Petróleo bruto e produtos de petróleo-Determinação do teor de nitrogênio)).

[00027] Como exemplos de óleos base do Grupo III podem ser mencionados “óleos minerais parafínicos obtidos por aplicação de medidas severas de hidrorrefinação nas frações de óleo lubrificante obtidas por destilação a vácuo de petróleo”, “óleos base em que ceras GTL (gás para líquido) sintetizadas pelo processo de Fischer-Tropsch que é uma técnica para fabricar combustíveis liquefeitos a partir de gás natural, ou ceras formadas através de processos adicionais de remoção de cera” são “refinadas pelo processo de iso-remoção de cera que é um processo de remoção de cera envolvendo primeiramente remoção de cera a solvente, e então conversão em isoparafinas” e “óleos base refinados pelo processo de isomerização de cera da Mobil”. O índice de viscosidade de óleos base do Grupo III é de pelo

menos 120, e é, preferivelmente, de 120 a 150. Além disso, o teor de enxofre total dos óleos base do Grupo III é preferivelmente inferior a 100 ppm, mas é mais preferivelmente inferior a 10 ppm. O teor total de nitrogênio de óleos base do Grupo II é também preferivelmente inferior a 10 ppm, mas é mais preferivelmente inferior a 1 ppm. O ponto de anilina dos óleos base do Grupo III é preferivelmente de 80 a 150°C, mas é mais preferivelmente 110 a 135°C.

(1-1-2) Constituinte (A2):

[00028] Constituinte (A2) é um óleo base cuja viscosidade cinemática a 100°C fica na faixa de 2 a 8 mm²/s, e é uma polialfaolefina, um oligômero alfaolefina (oligômero α-olefina) ou uma mistura (polialfaolefina e oligômero alfaolefina) dos mesmos.

[00029] Polialfaolefinas são polímeros de alfaolefinas (monômeros) de vários tipos. As polialfaolefinas podem também ser misturas de vários tipos de “polímeros de alfaolefinas (monômeros)”. Oligômeros de alfaolefina são oligômeros de alfaolefinas (monômeros) de vários tipos, e compreendem também oligômeros de alfaolefinas hidrogenadas (monômeros). Os oligômeros de alfa olefina podem também ser misturas de vários tipos de “oligômeros de alfaolefinas”. Podem também ser misturas em que vários “oligômeros de alfaolefinas hidrogenadas (monômeros)” foram misturados. Os oligômeros de alfa olefina podem também ser misturas de “oligômeros de alfaolefinas (monômeros)” com “oligômeros de alfaolefinas hidrogenadas (monômeros)”.

[00030] Não há nenhuma restrição especial de alfaolefinas (monômeros), e podem ser mencionados, por exemplo, etileno, propileno, buteno e alfaolefinas com 5 ou mais carbonos. Na fabricação de polialfaolefinas ou oligômeros de alfaolefina, é possível usar somente um tipo de alfaolefinas(monômeros) acima mencionadas ou usar dois tipos ou mais em combinação. As polialfaolefinas supracitadas podem ser fabricadas por uma única polimerização de um tipo de alfaolefina ou podem ser fabricadas

por copolimerização de dois ou mais tipos de alfaolefinas. Em outras palavras, as polialfaolefinas acima mencionadas podem ser polímeros simples (homopolímeros) de um tipo de alfaolefina (monômero) ou podem ser copolímeros de dois ou mais tipos de alfaolefinas.

(1-1-3) Constituinte (A3):

[00031] Constituinte (A3) é um óleo base cuja viscosidade cinemática a 100°C fica na faixa de 1,4 a 12 mm²/s, e é um éster impedido, diéster ou mistura (Ester impedido e diéster) dos mesmos.

[00032] Ésteres impedidos são ésteres de álcoois impedidos com ácidos graxos.

[00033] Álcoois impedidos são álcoois poli-hídricos que possuem grupos neopentila que contêm átomos de carbono quaternário em suas moléculas, preferivelmente tendo de 5 a 30 átomos de carbono. Os álcoois impedidos também têm, ainda mais preferivelmente, de 5 a 20 átomos de carbono, e especialmente de 10 a 20 átomos de carbono.

[00034] Como exemplos de álcoois impedidos podem ser mencionados neopentil glicol, 2,2-dietilpropano-1,3-diol, 2,2-dibutilpropano-1,3-diol, 2-metil-2-propilpropano-1,3-diol, 2-etil-2-butilpropano-1,3-diol, trimetiloletano, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, tritrimetilolpropano, tetratrimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, tetrapentaeritritol e pentapentaeritritol. Os álcoois impedidos que formam ésteres impedidos podem ser de um tipo ou de dois ou mais tipos destes. Álcoois impedidos com alta viscosidade são preferidos, e dipentaeritritol, tripentaeritritol e similares são especificamente preferidos.

[00035] Para o ácido graxo, um ácido graxo linear ou ramificado tendo de 4 a 20 átomos de carbono é preferido. Um ácido graxo com de 4 a 12 átomos de carbono é mais preferido, e um com de 5 a 9 átomos de carbono é especialmente preferido. Como exemplos de ácidos graxos lineares podem ser mencionados ácido n-butanoico, ácido n-pentanoico, ácido n-hexanoico, ácido

n-heptanoico, ácido n-octanoico, ácido n-nonanoico, ácido n-decanoico, ácido n-undecanoico, ácido n-dodecanoico, ácido n-tridecanoico, ácido n-tetradecanoico, ácido n-pentadecanoico, ácido n-hexadecanoico, ácido n-heptadecanoico e ácido n-octadecanoico. Os ácidos graxos lineares que formam ésteres impedidos podem ser de um tipo ou dois ou mais tipos desses. Como exemplos de ácidos graxos ramificados podem ser mencionados ácido 2-metilpropanoico, ácido 2-metilbutanoico, ácido 3-metilbutanoico, ácido 2,2-dimetilpropanoico, ácido 2-etilbutanoico, ácido 2,2-dimetilbutanoico, ácido 2,3-dimetilbutanoico, ácido 2-etilpentanoico, ácido 2,2-dimetilpentanoico, ácido 2-etil-2-metilbutanoico, ácido 3-metil-hexanoico, ácido 2-metilheptanoico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido 2-propilpentanoico, ácido 2,2-dimetil-hexanoico, ácido 2-etil-2-metilpentanoico, ácido 2-metiloctanoico, ácido 2,2-dimetil-heptanoico, ácido 2-etil-heptanoico, ácido 2-metilnonanoico, ácido 2,2-dimetiloctanoico, ácido 2-etiloctanoico, ácido 2-metilnonanoico, ácido 2,2-dimetilnonanoico e ácidos graxos ramificados com 11 ou mais carbonos. Os ácidos graxos ramificados que formam ésteres impedidos podem ser de um tipo ou dois ou mais tipos desses.

[00036] No caso de uso de dois ou mais tipos de ácidos graxos que formam ésteres impedidos, ácidos graxos de menos de 4 carbonos (por exemplo, ácido n-propanoico) podem ser usados de modo que o número médio de carbonos dos “grupos hidrocarboneto derivados de ácido graxo” que formam os ésteres impedidos (onde o número de carbonos dos “grupos hidrocarboneto derivados de ácido graxo” (número de moles) é dividido pelo número de ésteres impedidos (número de moles)) se torna 4 a 8.

[00037] Os ésteres impedidos podem ser fabricados pelos métodos de fabricação da arte anterior. Por exemplo, podem ser mencionados (a) o método por meio do qual um álcool impedido e um ácido graxo são diretamente esterificados por desidratação e condensação sem catalisador ou na presença de um catalisador ácido. Pode também ser feita menção a (b) o

método por meio do qual um cloreto de ácido graxo é preparado e o cloreto de ácido graxo obtido e um álcool impedido são reagidos. Pode ainda ser mencionado (c) o método de fabricação por transesterificação de ésteres de álcoois e ácidos graxos inferiores com álcoois impedidos. Especificamente, é preferível fabricar ésteres impedidos por quaisquer dos métodos supracitados (a) a (c) usando álcoois impedidos tendo 5 a 30 átomos de carbono e ácido graxos tendo de 4 a 20 átomos de carbono.

[00038] Como exemplos de diésteres podem ser mencionados diésteres de ácidos dicarboxílicos e diésteres de álcoois di-hídricos. Destes, diésteres de ácidos dicarboxílicos são preferidos. Para os diésteres é possível usar um tipo de diéster sozinho ou usar uma combinação (por mistura) de dois ou mais tipos de diéster.

[00039] Para os diésteres de ácidos dicarboxílicos, diésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos e álcoois mono-hídricos são preferidos. Para diésteres de álcoois di-hídricos, diésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos com álcoois di-hídricos são preferidos.

[00040] Como exemplos de ácidos dicarboxílicos alifáticos podem ser mencionados ácido malônico, ácido metilmalônico, ácido dimetilmalônico, ácido etilmalônico, ácido dietilmalônico, ácido glutárico, ácido dimetilglutárico, ácido dietilglutárico, ácido di-n-propilglutárico, ácido di-isopropilglutárico, ácido dibutilglutárico, ácido adípico, ácido dimetiladípico, ácido dietiladípico, ácido dipropiladípico, ácido dibutiladípico, ácido succínico, ácido metilsuccínico, ácido dimetilsuccínico, ácido etilsuccínico, ácido dietilsuccínico, ácido dipropilsuccínico, ácido dibutilsuccínico, ácido pimérico, ácido tetrametilsuccínico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, diácido dodecanoico, e ácido brassílico.

[00041] Como exemplos de álcoois mono-hídricos, podem ser mencionados metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, 2-etyl-hexanol, nonanol, decanol, isodecanol,

undecanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol e pentadecanol. Os álcoois mono-hídricos que formam ésteres com os dois ácidos carboxílicos em moléculas de ácidos dicarboxílicos podem ser do mesmo tipo ou podem ser de tipos diferentes.

[00042] Como exemplos de monoácidos carboxílicos alifáticos podem ser mencionados ácido acético, ácido n-propiônico, ácido n-butírico, ácido isobutírico, ácido n-valérico, ácido n-hexanoico, ácido α -metil-hexanoico, ácido α -etylvalérico, ácido iso-octílico, ácido pelargônico, ácido n-decanoico, ácido isodecanoico, ácido isotridecanoico, e ácido iso-hexadecanoico.

[00043] Como exemplos de álcoois di-hídricos podem ser mencionados etileno glicol, propileno glicol, butileno glicol, 2-butil-2-etilpropanodiol e 2,4-dietil-pantanodiol.

[00044] Os diésteres preferivelmente possuem um número de átomos de carbono para todas as moléculas de 20 a 42, mas um número de átomos de carbono no interior das moléculas de 22 a 30 é mais preferível e um número de átomos de carbono no interior das moléculas de 22 a 28 é especialmente preferido. Além disso, diésteres que consistem de uma combinação de ácidos carboxílicos tendo de 3 a 18 átomos de carbono e álcoois tendo de 5 a 20 átomos de carbono são preferidos. A esterificação dos ácidos carboxílicos e álcoois pode ser realizada pela arte conhecida.

(1-1-4) Constituinte (A4):

[00045] O Constituinte (A4) é um óleo base de óleo lubrificante cuja viscosidade cinemática a 100°C fica na faixa de 7 a 50 mm²/s. O Constituinte (A4) é preferivelmente um óleo base de óleo lubrificante correspondente ao Grupo I, Grupo II, Grupo III ou Grupo IV nas categorias de óleo base das normas API (American Petroleum Institute). Pode também ser uma mistura de dois a quatro tipos destes (Grupos I a IV). Como o constituinte (A4) é incorporado na composição de óleo lubrificante com a finalidade de modificar a viscosidade e promover a dissolução de aditivos, a %C_A estipulada por

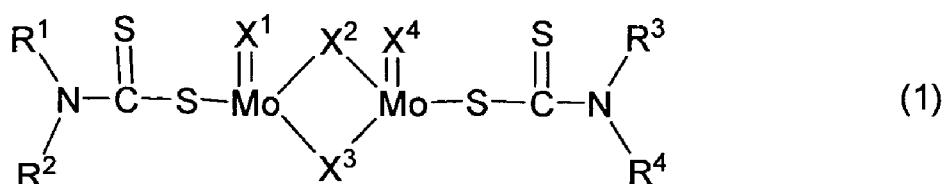
ASTM D 3238 será pelo menos não inferior a 2,0, mas preferivelmente não inferior a 3,0 e mais preferivelmente não inferior a 3,5.

[00046] Como exemplos específicos de constituinte (A4) podem ser mencionados óleos minerais parafínicos e lubrificante desparafinizado de alta viscosidade.

(1-2) Constituinte B:

[00047] Constituinte (B) é um dialquilditiocarbamato de molibdênio expresso pela submencionada Fórmula (1).

Fórmula Química 1:



[00048] (Na Fórmula (1), R¹ a R⁴ indicam grupos alquila, e X¹ a X⁴ indicam átomos de oxigênio ou átomos de enxofre.)

[00049] No dialquilditiocarbamato de molibdênio, o valor de análise elementar para o molibdênio fica, preferivelmente na faixa de 9,5 a 10,5 % em massa, e o valor de análise elementar para o enxofre fica preferivelmente na faixa de 7,0 a 14,0 % em massa.

[00050] O Constituinte (B) é incorporado na composição de óleo lubrificante desta forma de modalidade na quantidade, em termos de molibdênio de 250 a 2000 ppm, mas preferivelmente de 300 a 1800 ppm e mais preferivelmente de 350 a 1600 ppm. Se for menor do que 250 ppm, a quantidade de filme formado pelos compostos de dissulfeto de molibdênio se torna pequena, de modo que o efeito de redução de atrito e o efeito de economia de combustível são reduzidos, o que não é desejável. Se for maior do que 2000 ppm, é causada corrosão de metais não ferrosos, o que não é desejável. Isto também significaria que o molibdênio, que é caro, é usado inutilmente, o que não é desejável do ponto de vista de conservação de recursos e redução de custos. O teor de constituinte (B) na composição de

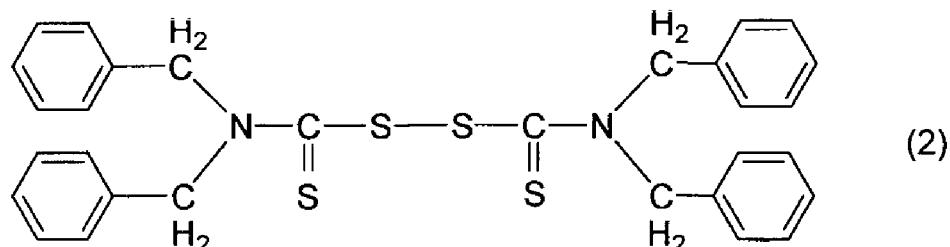
óleo lubrificante pode ser determinado realizando uma análise elementar usando aparelho de análise por ICP (Inductively Coupled Plasma atomic emission spectroscopy- Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente) (que pode ser referido abaixo como o método ICP). O montante de molibdênio pode também ser medido pelo método ICP.

[00051] Os grupos alquila R^1 , R^2 , R^3 e R^4 contidos nos dialquilditiocarbamatos de molibdênio expressos pela supracitada Fórmula (1) são, cada um, independentemente, grupos lipofílicos de 2 a 30 carbonos, e é preferível que pelo menos um destes quatro grupos lipofílicos seja um grupo lipofílico secundário.

(1-3) Constituinte (C):

[00052] Constituinte (C) é dissulfeto de tetrabenzil tiuram expresso pela submencionada Fórmula (2).

Fórmula Química 2:



[00053] Para o dissulfeto de tetrabenzil tiuram, o valor de análise elementar de enxofre é preferivelmente $23,5 \pm 1,0\%$ em massa, e o valor de análise elementar de nitrogênio é, preferivelmente, $5,1 \pm 0,5\%$ em massa. O Constituinte (C) é incorporado na composição de óleo lubrificante desta forma de modalidade na quantidade, em termos de enxofre, de 20 a 500 ppm, mas preferivelmente de 50 a 350 ppm, mais preferivelmente de 80 a 350 ppm e especialmente de 150 a 350 ppm. Se for menor do que 20 ppm, o montante de enxofre suprido pelo constituinte (B) se torna pequeno, e o montante de filme formado pelos compostos de dissulfeto de molibdênio se torna pequeno, de modo que o efeito de redução de atrito e o efeito de economia de combustível são reduzidos, o que não é desejável. Se for maior do que 500

ppm, a quantidade de enxofre suprida pelo constituinte (B) se tornará grande demais, e o montante de enxofre nos gases de exaustão emitidos pelo motor aumentará, de modo que o catalisador para limpar os gases de exaustão do motor será envenenado pelo referido enxofre, o que não é desejável. O teor de constituinte (C) na composição de óleo lubrificante pode ser medido usando a técnica de fluorescência de raios X (ASTM D4294 e JIS K2541-4).

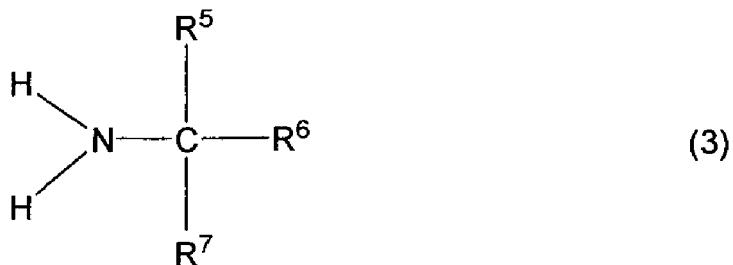
[00054] Pelo fato da pressão de vapor do constituinte (C) ser menor do que aquela dos dissulfetos de tetra-alquila tiuram, mesmo se o montante usado for menor é improvável que ele seja volatilizado no interior do motor e assim ele irá suprir, de maneira confiável, um componente de enxofre às superfícies de deslizamento. Em virtude disto, formação de um filme de compostos de dissulfeto de molibdênio nas superfícies de deslizamento pode ser promovida, e o referido filme pode ser mantido. Além disso, pelo fato do montante de constituinte (C) usado poder ser diminuído, é possível inibir o envenenamento por enxofre do catalisador usado para limpar os gases de exaustão. Se a pressão de vapor fosse alta, ele se volatilizaria no interior do motor e eventualmente desapareceria, de modo que seria improvável que um filme de compostos de dissulfeto de molibdênio se formasse nas superfícies de deslizamento, o que não é desejável.

(1-4) Constituinte (D):

[00055] O Constituinte (D) é uma amina expressa pelas Fórmulas (3) ou (4) mencionadas abaixo. Aminas expressas pela Fórmula (3) mencionada abaixo são aminas primárias, e as aminas expressas pela Fórmula (4) são aminas secundárias. Em outras palavras, o constituinte (D) não contém aminas terciárias. Isto porque é difícil dissolver dissulfeto de tetrabenzil tiuram com aminas terciárias. Do ponto de vista de solubilidade de dissulfeto de tetrabenzil tiuram com respeito ao óleo base, aminas primárias são preferidas em relação a aminas secundárias, porque, assim, é mais fácil dissolver o dissulfeto de tetrabenzil tiuram. O Constituinte (D) pode também

ser uma mistura de aminas primárias expressas pela Fórmula (3), uma mistura de aminas secundárias expressa pela Fórmula (4) ou uma mistura de “aminas primárias expressas pela Fórmula (3) e aminas secundárias expressas pela Fórmula (4)”.

Fórmula Química 3:



[00056] (Na Fórmula (3), R^5 a R^7 indicam, cada um, independentemente,

hidrogênio ou um “grupo alquila, grupo arila ou grupo alquilarila” tendo de 1 a 23 átomos de carbono. É preferível se pelo menos um de R^5 a R^7 é um “grupo alquila, grupo arila ou grupo alquilarila” tendo de 7 a 23 átomos de carbono.)

Fórmula Química 4



[00057] (Na Fórmula (4), R^8 e R^9 indicam, cada um, independentemente, hidrogênio ou um “grupo alquila, grupo arila ou grupo alquilarila” tendo de 1 a 23 átomos de carbono. É preferível que pelo menos um de R^8 e R^9 seja um “grupo alquila, grupo arila ou grupo alquilarila” tendo de 7 a 23 átomos de carbono.)

[00058] A composição de óleo lubrificante desta forma de modalidade contém de 0,05 a 3,0 % em massa de constituinte (D), mas preferivelmente contém de 0,05 a 2,0 % em massa, e mais preferivelmente contém de 0,05 a 1,0 % em massa. Se há menos de 0,05 % em massa, o efeito de melhorar a

“solubilidade de dissulfeto de tetrabenzil tiuram (constituente (C)) com relação à composição de óleo lubrificante” pode ser reduzido. Se há mais de 3,0 % em massa, em casos onde um dialquilditiofosfato de zinco é usado como um agente antidesgaste, o efeito antidesgaste do referido dialquilditiofosfato de zinco pode ser reduzido. É preferível que as aminas (constituente (D)) sejam líquidas em temperaturas ambientes de 20 a 25°C.

[00059] Pela incorporação do constituinte (D) é possível melhorar a solubilidade de dissulfeto de tetrabenzil tiuram em relação à composição de óleo lubrificante. Em virtude disto, é possível efetuar dispersão (dissolução) do dissulfeto de tetrabenzil tiuram uniformemente na composição de óleo lubrificante, o que significa tornar possível formar, efetivamente, um filme com os compostos de dissulfeto de molibdênio.

[00060] Para melhorar as propriedades de resistência ao desgaste, é preferível incorporar dialquilditiofosfato de zinco, que é um agente antidesgaste, na composição de óleo lubrificante desta forma de modalidade. Entretanto, o constituinte (D), que é incorporado na composição de óleo lubrificante desta forma de modalidade é, como mencionado acima, uma amina primária expressa pela Fórmula (3) ou uma amina secundária expressa pela Fórmula (4). Se um dialquilditiofosfato de zinco e uma amina são, assim, incorporados na composição de óleo lubrificante, o efeito de agente antidesgaste devido ao dialquilditiofosfato de zinco pode ser reduzido pela amina. Por esta razão, e do ponto de vista de não redução do “efeito de agente antidesgaste devido ao dialquilditiofosfato de zinco”, é preferível que o impedimento estérico dos grupos substituintes ligados ao nitrogênio do constituinte (D) esteja no lado largo.

[00061] Por esta razão, é desejável que, no caso de aminas primárias expressas pela Fórmula (3) supracitada, os grupos substituintes ligados aos átomos de nitrogênio sejam grupos alquila terciários. É também preferível que, no caso de aminas primárias expressas pela Fórmula (3) supracitada, pelo

menos um de R⁵ a R⁷ do constituinte (D) seja um grupo alquila, um grupo arila ou um grupo alquilarila tendo de 7 a 23 átomos de carbono. É também preferível que dois de R⁵ a R⁷ são grupos alquila, grupos arila ou grupos alquilarila. Além disso, para aumentar a solubilidade do dissulfeto de tetrabenzil tiuram, e para melhorar o efeito de redução de atrito sem reduzir as propriedades de resistência ao desgaste do dialquilditiofosfato de zinco, é desejável que o constituinte (D) seja uma mistura de aminas primárias nas quais “os grupos substituintes ligados aos átomos de nitrogênio sejam grupos alquila terciários” (aminas primárias ligadas a alquila terciária) e aminas primárias em que “pelo menos um de R⁵ a R⁷ do constituinte (D) seja um grupo arila ou um grupo alquilarila” (minas primárias ligadas a arila).

[00062] Além disso, no caso de aminas secundárias expressas pela Fórmula (4) supracitada, é desejável que pelo menos um de R⁸ e R⁹ no constituinte (D) seja um grupo alquila terciário, grupo arila ou grupo alquilarila. É também desejável que ambos, R⁸ e R⁹ sejam grupos alquila terciários, grupos arila ou grupos alquilarila. Além disso, para aumentar a solubilidade do dissulfeto de tetrabenzil tiuram, e para melhorar o efeito de redução do atrito sem reduzir as propriedades de resistência ao desgaste do dialquilditiofosfato de zinco, é também desejável que o constituinte (D) seja uma mistura de aminas secundárias em que “pelo menos um de R⁸ e R⁹ do constituinte (D) seja um grupo alquila terciário e não compreenda um grupo arila ou um grupo alquilarila” (amina secundária ligada a alquila terciária) com uma amina secundária em que “pelo menos um de R⁸ e R⁹ seja um grupo arila ou um grupo alquilarila” (amina secundária ligada a arila).

[00063] Também para aumentar a solubilidade de dissulfeto de tetrabenzil tiuram, e melhorar o efeito de redução de atrito sem reduzir as características de resistência a atrito de dialquilditiofosfatos de zinco, é desejável que o constituinte (D) seja uma mistura das aminas primárias ligadas a alquila terciária supracitadas com as aminas secundárias ligadas a

arila supracitadas ou que seja uma mistura das aminas secundárias ligadas a alquila terciária supracitadas com as aminas primárias ligadas a arila supracitadas.

[00064] Como exemplos específicos do constituinte (D), podem ser mencionadas aminas da “série Primene (RTM) de aminas” vendidas pela Rohm and Haas Japan K.K, (por exemplo, Primene 81-R (RTM) e Primene JM-T (RTM)) e Di-tridecilamina vendida por Japan Chemtech Ltd. Primene 81-R (RTM) é uma mistura de alquila terciária- amina primária, e o número de carbonos dos grupos alquila ligados a átomos de nitrogênio é 12 a 14. Primene JM-T (RTM) é uma mistura de alquila terciária-amina primária, e o número de carbonos de grupo alquila ligados a átomos de nitrogênio é 18 a 22.

(1-5) Outros aditivos

[00065] É preferível adicionar à composição de óleo lubrificante desta forma de modalidade, conforme necessário, pelo menos um tipo de outro aditivo selecionado no grupo que consiste de detergentes metálicos, dispersantes sem cinzas, agentes antidesgaste (dialquilditiofosfatos de zinco), agentes antiferrugem, desativadores de metal, antioxidantes, melhoradores de índice de viscosidade, depressores do ponto de fluidez e desespumantes. Além disso, é também possível incorporar na composição de óleo lubrificante desta forma de modalidade pelo menos um tipo de outro aditivo selecionado no grupo que consiste de desemulsificantes e agentes de expansão de borracha. Os outros tipos de aditivo supracitados podem ser adicionados sozinhos ou em misturas de vários tipos. Destes, é preferível incorporar pelo menos dialquilditiofosfatos de zinco, que são agentes antidesgaste, tendo em vista a melhoria das propriedades de resistência ao desgaste da composição de óleo lubrificante.

(1-5-1) Detergentes metálicos

[00066] Para detergentes metálicos, pelo menos um tipo de detergente

metálico selecionado no grupo que consiste de sulfonatos de metais alcalino-terrosos, fenatos de metais alcalino terrosos e salicilatos de metais alcalino terrosos é preferido. Detergentes metálicos são normalmente vendidos comercialmente, e portanto podem ser adquiridos, em forma diluída em forma de um óleo base lubrificante leve, mas é preferível usar aqueles com um teor de metal de 1,0 a 20 % em massa, e é mais preferível usar aqueles com um teor de metal de 2,0 a 16 % em massa.

[00067] O número de base dos detergentes metálicos (detergentes de metais alcalino-terrosos) não é especialmente restrito, mas um valor de não mais que 500 mg KOH/g é preferível, e um valor na faixa de 150 a 450 mg KOH/g é mais preferível. Número de base neste contexto significa o número de base determinado de acordo com “9” (Perchloric acid Method (método do ácido perclórico)) de “Petroleum products and lubricants - Determination of neutralisation value” (Produtos de petróleo e lubrificantes – Determinação do valor de neutralização) em JIS K 2501. O teor de detergente metálico na composição de óleo lubrificante não é especialmente restrito, mas em relação à composição total de óleo lubrificante, fica preferivelmente na faixa de 0,1 a 10 % em massa, e mais preferivelmente na faixa de 0,5 a 8 % em massa, mas fica especialmente na faixa de 1 a 5 % em massa. Se exceder 10 % em massa, isto dará lugar à ocorrência precoce de entupimento do aparelho de pós-tratamento das emissões, em particular o DPF (Diesel Particulate Filter-(Filtro de material particulado de diesel)), o que não é desejável.

(1-5-2) Dispersantes sem cinzas

[00068] Para dispersantes sem cinzas é possível usar quaisquer dispersantes sem cinzas geralmente usados para composições de óleo lubrificante. Como exemplos podem ser mencionados “mono-succinimidas ou bis-succinimidas” tendo em suas moléculas pelo menos um “grupo alquila ou grupo alquenila” “linear ou ramificado” tendo de 40 a 400 átomos de carbono, benzilaminas tendo em suas moléculas pelo menos um “grupo alquila ou

grupo alquenila” tendo de 40 a 400 átomos de carbono, poliaminas tendo em suas moléculas pelo menos um “grupo alquila ou grupo alquenila” tendo de 40 a 400 átomos de carbono, ou produtos dos mesmos modificados, por exemplo, compostos de boro, ácidos carboxílicos ou ácido fosfórico. Na ocasião do uso, é possível misturar um tipo ou dois ou mais tipos selecionados de quaisquer destes. Em particular, é preferível usar como dispersantes sem cinzas polibutenil succinimidas do tipo bis, derivados de polibuteneilsuccinimida do tipo bis, ou misturas dos mesmos.

[00069] O peso molecular ponderal dos “grupos alquila ou grupos alquenila” presentes nas moléculas do dispersante sem cinzas é, preferivelmente, não inferior a 1000, mas mais preferivelmente não inferior a 2000, com especial preferência não inferior a 2500 e no máximo da preferência não inferior a 3000. Se o peso molecular ponderal for menor do que 1000, as características da dispersão de sedimento serão inferiores porque o peso molecular do grupo polibutenila, que é um grupo não polar, será pequeno. Além disso, a porção amina, que é um grupo polar que tem um risco de se tornar um ponto de ativação para envelhecimento oxidativo, se torna relativamente grande e assim, há a possibilidade de deterioração da estabilidade oxidativa. A partir destes pontos de vista, o montante de nitrogênio contido no dispersante sem cinzas é, preferivelmente, não mais de 3 % em massa, mas mais preferivelmente não mais de 2 % em massa e especialmente não mais de 1 % em massa. Além disso, o montante de nitrogênio contido no dispersante sem cinzas é preferivelmente não inferior a 0,1 % em massa, mas mais preferivelmente não inferior a 0,5 % em massa. Do ponto de vista de prevenção da deterioração das características de viscosidade a baixa temperatura, entretanto, o peso molecular ponderal de “grupos alquila ou grupos alquenila” presentes nas moléculas é preferivelmente não superior a 6000 e mais preferivelmente não superior a 5000. O peso molecular ponderal de “grupos alquila ou grupos alquenila” que

o dispersante sem cinzas tem em suas moléculas preferivelmente fica na faixa supracitada, independente de se é do tipo mono ou do tipo bis.

[00070] O teor de dispersante sem cinzas na composição de óleo lubrificante desta forma de modalidade, em relação à composição total de óleo lubrificante e em termos de nitrogênio elementar, é preferivelmente não inferior a 0,005 % em massa, mas mais preferivelmente não inferior a 0,01 % em massa e especialmente não inferior a 0,05 % em massa. O teor de dispersante sem cinzas em relação à composição total de óleo lubrificante e em termos de nitrogênio elementar, é também preferivelmente não superior a 0,3 % em massa, mas mais preferivelmente não superior a 0,2 % em massa e especialmente não superior a 0,15 % em massa. Se o montante de dispersante sem cinzas for menor do que 0,005 % em massa, pode ser que efeito detergente suficiente não possa ser exibido. Também, se o montante de dispersante sem cinzas exceder 0,3 % em massa, características de viscosidade à baixa temperatura e características de desemulsificação possam se deteriorar. É preferível que a composição de óleo lubrificante desta forma de modalidade compreenda um dispersante sem cinzas baseado em succinimida com um peso molecular médio ponderal de não mais de 8500. Características de dispersão de sedimento satisfatórias serão assim apresentadas e características de viscosidade a baixa temperatura serão superiores.

[00071] Além disso, no caso onde dispersantes sem cinzas modificados por compostos de boro são usados, o montante do referido dispersante sem cinzas, em relação à composição de óleo lubrificante total e em termos de boro elementar, é preferivelmente não inferior a 0,005 % em massa, mas mais preferivelmente não inferior a 0,01 % em massa e especialmente não inferior a 0,02 % em massa. O montante do referido dispersante sem cinzas, em relação à composição de óleo lubrificante total e em termos de boro elementar, é também preferivelmente não mais de 0,2 % em massa, mas mais

preferivelmente não mais de 0,1 % em massa. Se o montante de dispersante sem cinzas modificado por um composto de boro é menor do que 0,005 % em massa, pode ser que efeito detergente suficiente não possa ser exibido. Além disso, se o montante de dispersante sem cinzas modificado por um composto de boro excede 0,2 % em massa, características de viscosidade à baixa temperatura e características de desemulsificação podem se deteriorar.

(1-5-3) Agentes antidesgaste (dialquilditiofosfatos de zinco):

[00072] Como exemplos de dialquilditiofosfatos de zinco que são agentes antidesgaste, podem ser mencionados di-isobutilditiofosfato de zinco e di 4-metil 2-pentilditiofosfato de zinco. Além de ter uma função como agente antidesgaste, o dialquilditiofosfato de zinco tem também uma função como antioxidante. O montante de dialquilditiofosfato de zinco, em relação à composição de óleo lubrificante total e em termos de zinco, fica na faixa de 0,02 a 0,15 % em massa, mas preferivelmente na faixa de 0,05 a 0,12 % em massa, e especialmente na faixa de 0,06 a 0,10 % em massa.

(1-5-4) Agentes antiferrugem:

[00073] Como exemplos de agentes antiferrugem podem ser mencionados sulfonatos de petróleo, sulfonatos de alquilbenzeno, sulfonatos de dinonilnaftaleno, sais metálicos de sulfonatos, sais amínicos de sulfonatos, naftenato de zinco, ésteres alquenilsuccinato e ésteres de álcoois poli-hídricos.

(1-5-5) Desativadores de metal:

[00074] Como exemplos de desativadores de metal podem ser mencionados imidazolina, derivados de pirimidina, alquiliadiazóis, mercaptobenzotiazol, toliltriazol, benzotriazol ou derivados dos mesmos, polissulfetos de 1,3,4-tiadiazol, 1,3,4-tiadiazolil-2, 5-bisdialquilditiocarbamatos, 2-(alquilditio) benzoimidazóis e β -o-carboxibenziltio) propionitrila.

(1-5-6) Antioxidantes:

[00075] Como exemplos de antioxidantes podem ser mencionados os

antioxidantes baseados em amina da arte conhecida, geralmente usados para óleos lubrificantes, como compostos aromáticos de amina alquildifenilaminas, alquilnaftilaminas, fenil- α -naftilaminas, alquilfenil- α -naftilaminas, ou antioxidantes baseados em fenol da arte conhecida, como, 4' -metilenobis (2, 6-di-t-butilfenol) e 4,4'- bis (2,6-di-t-butilfenol), cada um, respectivamente, sozinho ou em combinações múltiplas, ou combinações destes antioxidantes baseados em amina e antioxidantes baseados em fenol.

(1-5-7) Melhoradores de índice de viscosidade:

[00076] Como exemplos de melhoradores de índice de viscosidade podem ser mencionados melhoradores de índice de viscosidade do tipo não dispersante e melhoradores do índice de viscosidade do tipo dispersante. Como exemplos de melhoradores de índice de viscosidade, podem ser mencionados polimetacrilatos e polímeros olefínicos como copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de estireno-dieno, poli-isobutileno e poliestireno. Como exemplos de melhoradores de índice de viscosidade dispersantes podem ser mencionados polímeros que consistem na copolimerização de monômeros que formam os melhoradores de índice de viscosidade do tipo não dispersante supracitados com monômeros compreendendo nitrogênio. Melhoradores de índice de viscosidade são desejáveis porque podem efetuar uma melhoria nas características de viscosidade da composição de óleo lubrificante. O melhorador de índice de viscosidade é preferivelmente incorporado na quantidade de 0,05 a 20 % em massa em relação à composição total de óleo lubrificante.

(1-5-8) Depressores do ponto de fluidez:

[00077] Depressores do ponto de fluidez podem ser livremente selecionados, de acordo com as características do óleo base de óleo lubrificante, de quaisquer dos depressores de ponto de fluidez conhecidos, mas um polimetacrilato é preferido. O peso molecular ponderal de um polimetacrilato usado como depressor do ponto de fluidez fica

preferivelmente na faixa de 10000 a 300000, mas mais preferivelmente na faixa de 50000 a 200000. Depressores do ponto de fluidez são desejáveis porque podem efetuar uma melhoria nas características de fluxo a baixa temperatura da composição de óleo lubrificante.

[00078] O depressor de ponto de fluidez é preferivelmente incorporado em um montante de 0,05 a 20 % em massa em relação à composição total de óleo lubrificante.

(1-5-9) Desespumantes:

[00079] Para desespumantes é possível usar quaisquer compostos normalmente usados como desespumantes para composições de óleo lubrificante. Como exemplos podem ser mencionados desespumantes baseados em silicona como polidimetilsiloxano e desespumantes baseados em flúor como fluorossiliconas, que são siliconas modificadas por flúor. Um tipo ou dois ou mais tipos livremente selecionados de quaisquer destes compostos podem ser misturados em montantes opcionais, e usados como desespumante.

(1-5-10) Desemulsificantes :

[00080] Como exemplos de desemulsificantes, podem ser mencionados agentes tensoativos não iônicos baseados em polialquíleno glicol como polioxietíleno alquil éteres, polioxietíleno alquilfenil éteres e polioxietíleno alquilnaftil éteres.

(1-5-10) Agentes de expansão de borracha:

[00081] Como exemplos de agentes de expansão de borracha, podem ser mencionados vários compostos de amina e ésteres.

(1-5-11) Modificadores de atrito:

[00082] Como exemplos de modificadores de atrito (FM), podem ser mencionados compostos orgânicos de molibdênio como “dialquilditiofosfatos de molibdênio e complexos amínicos de molibdênio”, ésteres de ácido graxo, aminas de ácido graxo, amidas de ácido graxo, ésteres neutros de fosfato, sais amínicos de ésteres de fosfato, ésteres de tiofosfato e

óleos e gorduras sulfurizados. Modificadores de atrito podem ser adicionados na pequena quantidade de 0,1 a 2 % em massa com relação à composição total de óleo lubrificante, sendo usados principalmente para reduzir o atrito.

(2) Método de fabricação da composição de óleo lubrificante

[00083] É dada a seguir uma explanação do método de fabricação de uma forma de modalidade da composição de óleo lubrificante desta invenção.

[00084] O método de fabricação de uma forma de modalidade da composição de óleo lubrificante desta invenção é um método em que uma composição de óleo lubrificante é obtida misturando (A) um óleo base de óleo lubrificante cuja viscosidade cinemática a 100°C fica na faixa de 1.4 a 6 mm²/s (constituente (A)), (B) de 250 a 2000 ppm, em termos de molibdênio, de um dialquilditiocarbamato de molibdênio expresso pela supracitada Fórmula (1) (constituente (B)), (C) de 20 a 500 ppm, em termos de enxofre, de dissulfeto de tetrabenzil tiuram expresso pela supracitada Fórmula (2) (constituente (C)) e (D) de 0,05 a 3,0 % em massa de uma amina (constituente (D))

(2-1)

[00085] Como exemplo do método de mistura do constituinte (A), constituinte (B), constituinte (C) e constituinte (D) supracitados, pode ser mencionado o método pelo qual em uma faixa de temperaturas de 80 a 125°C, o constituinte (C) e constituinte (D) são dissolvidos em uma pequena quantidade de constituinte (A) e, após resfriamento, constituinte (B) é misturado com a mistura de constituinte (A), constituinte (C) e constituinte (D). É também possível dissolver o constituinte (B) no constituinte (A) (o óleo base de óleo lubrificante) antecipadamente, mas é preferível dissolver o constituinte (B) na mistura de constituinte (A), constituinte (C) e constituinte (D) após dissolver o constituinte (G) e constituinte (D) no constituinte (A) (o óleo base de óleo lubrificante) e resfriar, porque o constituinte (A) (o óleo base de óleo lubrificante) é aquecido para dissolver o constituinte (C.)

(2-2)

[00086] Como método de mistura do constituinte (A), constituinte (B), constituinte (C) e constituinte (D), o método a seguir é também preferido. Isto é, o método preferido é um em que uma composição de óleo lubrificante (a composição de óleo lubrificante desta invenção) compreendendo “(A) um óleo base de óleo lubrificante cuja viscosidade cinemática a 100°C fica na faixa de 1,4 a 6 mm²/s, (B) de 250 a 2000 ppm, em termos de molibdênio, de um dialquilditiocarbamato de molibdênio como mostrado pela Fórmula (1) supracitada, (C) de 20 a 500 ppm, em termos de enxofre, de dissulfeto de tetrabenzil tiuram como mostrado pela Fórmula (2) supracitada e (D) de 0,05 a 3,0 em massa de uma amina” é preparada, preparando uma solução de amina (que pode ser referida como solução (X) abaixo) dissolvendo dissulfeto de tetrabenzil tiuram expresso pela Fórmula (2) supracitada em uma mistura líquida de uma amina e um óleo base (por exemplo, constituinte (A4)) na faixa de temperatura de 80 a 125°C. A referida solução de amina (solução (X)), um óleo base de óleo lubrificante cuja viscosidade cinemática a 100°C fica na faixa de 1,4 a 6 mm²/s, e um dialquilditiocarbamato de molibdênio expresso pela Fórmula (1) supracitada são misturados na faixa de temperatura de 50 a 70°C. O óleo base é usado preferivelmente em um montante da mesma ordem daquela da amina. Misturando o constituinte (A), constituinte (B), constituinte (C) e constituinte (D) ao mesmo tempo, e fazendo com que a temperatura da mistura total fique na faixa de 80 a 125°C, o constituinte (A) ou constituinte (B) pode dar lugar à decomposição devida a calor, degradação térmica ou envelhecimento oxidativo. Mas se a dissolução é promovida criando uma alta temperatura de 80 a 125°C somente quando do preparo de uma pequena quantidade de solução de amina (solução (X)), e a temperatura quando da mistura do constituinte (B) com um montante grande de constituinte (A) é mantida na faixa de 50 a 70°C, será possível evitar decomposição devido a calor, degradação térmica e envelhecimento oxidativo.

(2-2-1) Solução (X):

[00087] Como mencionado acima, é difícil dissolver o dissulfeto de tetrabenzil tiuram no constituinte (A) (o óleo base de óleo lubrificante). Por esta razão, na arte anterior, independente da aplicação ou finalidade, dissulfeto de tetrabenzil tiuram não foi muito usado como aditivo nas composições de óleo lubrificante de óleo lubrificantes. Por outro lado, misturando, por exemplo, o dissulfeto de tetrabenzil tiuram e uma amina com o constituinte (A) (o óleo base de óleo lubrificante) na faixa de temperatura de 80 a 125°C, como mencionado acima, se torna possível fazer com que o dissulfeto de tetrabenzil tiuram se dissolva prontamente no constituinte (A) (o óleo base de óleo lubrificante). No entanto, pode também haver deterioração do óleo base de óleo lubrificante ou dos aditivos, dependendo do tipo, em virtude do calor, e, onde praticável, é preferível evitar o aquecimento do óleo base de óleo lubrificante e aditivos mais do que é necessário.

[00088] Em resposta a problemas como os mencionados acima, os inventores descobriram que uma solução de amina (solução (X)) obtida dissolvendo dissulfeto de tetrabenzil tiuram em uma mistura líquida de uma amina e um óleo base (por exemplo, constituinte (A4)) prontamente se dissolve no constituinte (A) (o óleo base de óleo lubrificante). Em virtude disto, o problema pelo qual “o dissulfeto de tetrabenzil tiuram é difícil de se dissolver no constituinte (A) (o óleo base de óleo lubrificante)” foi resolvido, e se tornou possível preparar, facilmente enquanto se prevenia a deterioração dos constituintes, a composição de óleo lubrificante em que dissulfeto de tetrabenzil tiuram foi dissolvido.

[00089] Solução (X) é uma “solução de amina compreendendo dissulfeto de tetrabenzil tiuram e uma amina” obtida dissolvendo dissulfeto de tetrabenzil tiuram em uma mistura líquida de uma amina e um óleo base (por exemplo, constituinte (A4)). A amina é o constituinte (D) supracitado que faz parte da composição de óleo lubrificante desta forma de modalidade. O

dissulfeto de tetrabenzil tiuram é o constituinte (C) supracitado que também faz parte da composição de óleo lubrificante desta forma de modalidade. O constituinte (A4) é um óleo base de óleo lubrificante cuja viscosidade cinemática a 100°C fica na faixa de 7 a 50 mm²/s. O constituinte (A4) é preferivelmente também um óleo base de óleo lubrificante que corresponde ao Grupo I, Grupo II, Grupo II [sic] ou Grupo IV das categorias estipuladas pelo API (American Petroleum Institute). É também possível usar misturas de dois a quatro tipos destes (Grupos I a IV). O constituinte (A4) é incorporado na composição de óleo lubrificante com a finalidade de regular a viscosidade auxiliando a solubilidade dos aditivos. A “%C_A” do constituinte (A4) estipulada pelo ASTM D3238 é preferivelmente não inferior a 2,0, e mais preferivelmente não inferior a 3,0, mas não mais que 5,0.

[00090] A proporção de dissulfeto de tetrabenzil tiuram contido na solução (X) fica preferivelmente na faixa de 20 a 50 % em massa, mas mais preferivelmente na faixa de 30 a 50 % em massa e especialmente na faixa de 30 a 40 % em massa. Se for menor do que 20 % em massa, será necessário adicionar mais da solução (X) para obter o desejado valor para a concentração do dissulfeto de tetrabenzil tiuram na composição de óleo lubrificante, de modo que o montante de amina adicionada se torna grande demais, o que não é desejável. Se for mais do que 50 % em massa, torna-se difícil para o dissulfeto de tetrabenzil tiuram se dissolver, o que também não é desejável.

[00091] É preferível que o dissulfeto de tetrabenzil tiuram seja dissolvido uniformemente na solução (X). Neste caso, pode ser avaliado como “uniforme” se não houver precipitação visível a olho nu.

(2-2-2) Método de fabricação da solução (X) :

[00092] Como mencionado acima, o método de fabricação da solução de amina (solução (X)) é um método pelo qual uma solução de amina é preparada dissolvendo dissulfeto de tetrabenzil tiuram (ponto de fusão: 124°C) expresso pela Fórmula (2) supracitada em uma mistura líquida de uma

amina e um óleo base numa faixa de temperatura de 80 a 125°C.

[00093] Após dissolver o dissulfeto de tetrabenzil tiuram na mistura líquida de amina e óleo base, a solução (X) é preferivelmente resfriada a 20 a 50°C, mas mais preferivelmente resfriada a temperatura ambiente de 20 a 25°C. Mesmo se a solução (X) for resfriada a essas temperaturas, o dissulfeto de tetrabenzil tiuram não se separará.

[00094] O método de dissolução do dissulfeto de tetrabenzil tiuram na mistura líquida de amina e óleo base não é especialmente limitada, mas um método preferido é adicionar o dissulfeto de tetrabenzil tiuram à mistura líquida de amina e óleo base e agitá-los. Para o método de agitação, um método preferido é por o dissulfeto de tetrabenzil tiuram e a mistura líquida de amina e óleo base em um vaso (um tanque de dissolução ou similar) e usar pás ou um agitador para a agitação. É também possível agitar instalando uma bomba fora do vaso que contém o dissulfeto de tetrabenzil tiuram e a mistura líquida de amina e óleo base e circular o líquido dentro do vaso por meio da bomba.

(2-2-3) Fabricação da composição de óleo lubrificante:

[00095] Após preparar a solução (X), a composição de óleo lubrificante desta invenção é preparada misturando a referida solução (X), um “óleo base de óleo lubrificante cuja viscosidade cinemática a 100°C fica na faixa de 1,4 a 6 mm²/s” e um “dialquilditiocarbamato de molibdênio expresso pela Fórmula (1) supracitada” na faixa de temperaturas de 50 a 70°C.

[00096] Para o “óleo base de óleo lubrificante cuja viscosidade cinemática 100°C fica na faixa de 1,4 a 6 mm²/s” o constituinte (A) supracitado que faz parte da composição de óleo lubrificante desta forma de modalidade é preferida. Para o “dialquilditiocarbamato de molibdênio expresso pela Fórmula (1) supracitada” o constituinte (B) supracitado que faz parte da composição de óleo lubrificante desta forma de modalidade é preferido.

[00097] A temperatura na qual a solução (X), o “óleo base de óleo lubrificante cuja viscosidade cinemática a 100°C fica na faixa de 1,4 a 6 mm²/s” e o “dialquilditiocarbamato de molibdênio expresso pela Fórmula (1) supracitada” são misturados fica na faixa de 50 a 70°C. Se for inferior a 50°C, torna-se difícil dissolver a solução (X) e o “dialquilditiocarbamato de molibdênio expresso pela Fórmula (1) supracitada” uniformemente no “óleo base de óleo lubrificante cuja viscosidade cinemática a 100°C fica na faixa de 1,4 a 6 mm²/s”. Se for maior do que 70°C, existe um risco de que possa ocorrer degradação térmica, o que não é desejável.

[00098] O método de mistura da solução (X), o “óleo base de óleo lubrificante com uma viscosidade cinemática a 100°C na faixa de 1,4 a 6 mm²/s” com o “dialquilditiocarbamato de molibdênio expresso pela Fórmula (1) supracitada” não é especialmente limitado, mas um método preferido é adicionar a solução (X) e o dialquilditiocarbamato de molibdênio ao óleo base de óleo lubrificante cuja viscosidade cinemática a 100°C fica na faixa de 1,4 a 6 mm²/s e agitá-los. Para o método de agitação, um método preferido é colocar a solução (X), o “óleo base de óleo lubrificante cuja viscosidade cinemática a 100°C fica na faixa de 1,4 a 6 mm²/s” e o “dialquilditiocarbamato de molibdênio expresso pela Fórmula (1) supracitada” em um vaso (um tanque de dissolução ou similar) e usar pás ou um agitador para a agitação. É também possível agitar instalando uma bomba fora do vaso e circular o líquido no interior do vaso por meio da bomba.

[00099] É preferível adicionar a solução (X) ao “óleo base de óleo lubrificante cuja viscosidade cinemática a 100°C fica na faixa de 1,4 a 6 mm²/s” de modo que o “montante misturado de dissulfeto de tetrabenzil tiuram em relação à composição de óleo lubrificante total se torne 20 a 500 ppm, em termos de enxofre”. Além disso, o montante de solução (X) adicionado ficará mais preferivelmente na faixa de 50 a 350 ppm com base na conversão de enxofre supracitada, preferivelmente na faixa de 80 a 350 ppm

com base na conversão de enxofre supracitada, e no máximo da preferência na faixa de 150 a 350 ppm.

[000100] É preferível adicionar o “dialquilditiocarbamato de molibdênio expresso pela Fórmula (1) supracitada” ao “óleo base de óleo lubrificante cuja viscosidade cinemática a 100°C fica na faixa de 1,4 a 6 mm²/s” de modo que este esteja presente em um montante de 250 a 2000 ppm, em termos de molibdênio, em relação à composição de óleo lubrificante total. Além disso, o montante de dialquilditiocarbamato de molibdênio adicionado fica mais preferivelmente na faixa de 300 a 1800 ppm em termos de molibdênio e especialmente na faixa de 350 a 1600 ppm em termos de molibdênio.

[000101] Quando a solução (X) é misturada com o “óleo base de óleo lubrificante cuja viscosidade cinemática a 100°C fica na faixa de 1,4 a 6 mm²/s” e o “dialquilditiocarbamato de molibdênio expresso pela Fórmula (1) supracitada”, é também possível adicionar “outros aditivos”. Como exemplos dos “outros aditivos” podem ser mencionados os “outros aditivos” que podem ser misturados na forma de modalidade da composição de óleo lubrificante desta invenção supracitada. Os montantes adicionados de cada um dos “outros aditivos” são preferivelmente determinados de modo que o montante preferido de cada um dos “outros aditivos” e, como mencionado na forma de modalidade mencionada acima da composição de óleo lubrificante desta invenção.

Exemplos

[000102] É fornecida abaixo, em detalhes mais específicos uma explanação de exemplos da presente invenção, mas a invenção não é, de nenhuma maneira limitada por quaisquer destes exemplos.

Solução X

[000103] 50 g de dissulfeto de tetrabenzil tiuram expresso na Fórmula (2) supracitada, 25 g de amina-1 (uma amina expressa pela Fórmula (3) supracitada), 25 g de amina-4 (uma amina expressa pela Fórmula (4)

supracitada) e 50 g de “óleo base 2”, um óleo mineral parafínico sendo o constituinte (A4), foram misturados em um bêquer cônico, e uma solução amarela uniforme (solução (X-1)) foi obtida aumentando a temperatura para 130°C e agitando por meio de um agitador por 15 minutos. Assim, foi possível dissolver o dissulfeto de tetrabenzil tiuram supracitado na amina e no “óleo base 2”, o óleo mineral parafínico que foi o constituinte (A4), supracitados, e obter a solução (X-1). Depois disso, a solução (X-1) foi resfriada à temperatura ambiente (25°C). Embora a solução (X-1) tenha sido resfriada até temperatura ambiente, não houve separação de cristais (cristais de dissulfeto de tetrabenzil tiuram). Solução (X-1) é um exemplo de Solução (X). Amina-1 foi adquirida da Rohm and Haas Japan Ltd., e seu nome comercial é Primene JM-T. O nome comercial da amina-4 é Naugalube 640 (uma alquildifenilamina) fabricada pela Chemtura Inc. dos USA. A Tabela 3 mostra as razões de composição para a solução (X-1). A Tabela 3 também mostra as razões de composição para a Solução (X-2) e Solução (X-3). “Sanceler TBZTD” fabricado pela Sanshin Chemical Industry Co. Ltd. foi usado para o dissulfeto de tetrabenzil tiuram.

Composição de óleo lubrificante

[000104] Em seguida, foram adicionados ao bêquer cônico 8,9 g do pacote de aditivos para óleo de motor a gasolina GF5 (pacote de GF5), 0,3 g de solução (X-1), 0,7 g de um “dialquilditiocarbamato de molibdênio expresso pela Fórmula (1) supracitada” (molibdênio orgânico), 9,3 g de um melhorador de índice de viscosidade, 0,4 g de um depressor de ponto de fluidez e 0,03g de uma solução de desespumante, e finalmente 80,37 g de “Óleo base 1” foram adicionados. O pacote comercial Oronite fabricado pela Chevron Japan Ltd. foi usado para o pacote de aditivos para óleo de motor a gasolina GF5 (pacote de GF5). Ele continha uma mistura de um detergente metálico, uma succinimida e uma succinimida modificada por boro, um dialquilditiofosfato de zinco, um antioxidante, um desativador de metal e um agente antiferrugem.

Solução (X-1) foi adicionada de modo que o teor de dissulfeto de tetrabenzil tiuram na composição de óleo lubrificante se tornou 235 ppm em termos de enxofre. O dialquilditiocarbamato de molibdênio foi adicionado de modo que o teor de dialquilditiocarbamato de molibdênio na composição de óleo lubrificante se tornou 700 ppm em termos de molibdênio. Um produto comercial com nome comercial Adeka Sakura-Lube 525” fabricado pela Adeka Co. Ltd. foi usado para o dialquilditiocarbamato de molibdênio. Um copolímero de etileno-propileno, melhorador do índice de viscosidade, do tipo não dispersante, foi usado para o melhorador do índice de viscosidade. Um polidimetilsiloxano em querosene com concentração de 3% (polidimetilsiloxano : querosene = 3 : 97 (razão em massa)) foi usado para a solução de desespumante (nome comercial SHF12500, fabricado pela Dow Corning Co. Ltd.). As unidades “ppm” são baseadas em massa.

[000105] Em seguida, a temperatura da mistura do béquer cônico foi aumentada para 70°C, e a composição de óleo lubrificante foi obtida após agitar com um agitador por 20 minutos. A viscosidade cinemática a 100°C da composição de óleo lubrificante foi de 8,3 mm²/s. A viscosidade cinemática foi determinada pelo método de JIS K2283.

Características do óleo base

[000106] Óleo base 1 foi um óleo base do Grupo III (viscosidade cinemática a 100°C: 4,21 mm²/s, VI (índice de viscosidade):123.) Óleo base 2 foi um óleo base parafínico do Grupo I (viscosidade cinemática a 100°C: 7,6 mm²/s, VI (índice de viscosidade) : 99). Óleo base 1 foi o constituinte (A1) do óleo base de óleo lubrificante (A) e óleo base 2 foi o constituinte (A4) do óleo base de óleo lubrificante (A). Óleo base 3 foi usado no Exemplo 8 e mostrado abaixo era um óleo base do Grupo I (viscosidade cinemática a 100°C: 4,56 mm²/s, VI (índice de viscosidade) : 99). A Tabela 4 mostra as características de óleos base 1 a 3. A Tabela 4 mostra os valores para “%C_A”, “%C_N” e “%C_P”, determinados pelos métodos da ASTM D3238-95.

[000107] Um “teste de atrito” foi realizado, pelo método mostrado abaixo, nas composições de óleo lubrificantes obtidas. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

[000108] Nas Tabelas 1 e 2, o título “Molibdênio orgânico” representa a massa (g) do dialquilditiocarbamato de molibdênio total em relação à composição total de óleo lubrificante, e o “montante adicionado (ppm) em termos de molibdênio” do dialquilditiocarbamato de molibdênio em relação à composição total de óleo lubrificante. Os títulos Solução (X-1), Solução (X-2), Solução (X-3) e Solução (X-4) respectivamente representam o teor (% em massa) de solução (X-1), solução (X-2), solução (X-3) e solução (X-4) respectivamente em relação à composição total de óleo lubrificante. O título “Teor de amina da solução (X)” representa o teor (% em massa) de aminas na “solução (X-1), solução (X-2), solução (X-3) ou solução (X-4)” em relação à composição total de óleo lubrificante. O título “Teor de tiuram na Solução X” representa o montante total de dissulfeto de tetrabenzil tiuram adicionado (% em massa) com relação à composição total de óleo lubrificante e o “montante adicionado (ppm) em termos de enxofre” de dissulfeto de tetrabenzil tiuram com relação à composição total de óleo lubrificante. “pacote de GF-5” significa o pacote de aditivos para óleo de motor a gasolina GF5. “pacote de GF-4” significa o pacote de aditivos para óleo de motor a gasolina GF4. O título “Viscosidade cinemática” representa as viscosidades cinemáticas a 100°C (mm²/s) da composição de óleo lubrificante obtida.

Teste de atrito

[000109] Os coeficientes de atrito para as composições de óleo lubrificante obtidas foram determinados pelo método estipulado em ASTM-D-2714-94 (teste de atrito LFW-1), e a largura da marca de desgaste após o teste foi confirmada.

[000110] As condições para a medição do coeficiente de atrito foram uma carga de teste de 1069 (N), uma duração de teste de 30 (minutos) e

velocidade de teste de 546 (rpm) (1 (m/s)). A temperatura do óleo de teste foi fixada em $75 \pm 3^{\circ}\text{C}$ para os primeiros 15 minutos, e a temperatura foi, então, aumentada a uma taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ até 120°C , após o que foi fixada em $120 \pm 3^{\circ}\text{C}$ até a finalização do teste. Medições do coeficiente de atrito foram realizadas respectivamente em uma temperatura de óleo de 75°C 15 minutos após o início do teste, a uma temperatura de óleo de 100°C cerca de 20 minutos após o início do teste e a uma temperatura de óleo de 120°C 30 minutos após o início do teste (imediatamente antes da finalização do teste). No caso da largura da marca de desgaste, quanto menor o valor, maiores as propriedades de resistência a desgaste, e é preferivelmente não mais de 0,90 mm.

Tabela 1

		Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9
Óleo base 1	% em massa	80,37	80,92	80,62	80,37	80,22	79,92	80,37	80,37	70,07
Óleo base 3	% em massa									7,00
Pacote de GF-4	% em massa									9,00
Pacote de GF-5	% em massa	8,90	8,90	8,90	8,90	8,90	8,90	8,90	8,90	
Dialquilditiocarbamato de molibdênio	% em massa	0,70	0,30	0,30	0,70	1,00	1,00	0,70	0,70	0,70
	Como Mo (ppm)	700	300	300	700	1000	1000	700	700	700
Solução X-1	% em massa	0,30								
Solução X-2	% em massa		0,15	0,45	0,30	0,15	0,45			0,30
Solução X-3	% em massa							0,30		
Solução X-4	% em massa								0,30	
Teor de amina da solução X	% em massa	0,10	0,05	0,15	0,10	0,05	0,15	0,10	0,10	0,10
Montante de S derivado de tiuram	Como enxofre (ppm)	235	118	352	235	118	352	235	235	235
Melhorador de índice de viscosidade	% em massa	9,30	9,30	9,30	9,30	9,30	9,30	9,30	9,30	12,60
Depressor do ponto de fluidez	% em massa	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,30
Solução de desespumante	% em massa	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Total		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Viscosidade cinemática a 100°C	mm ² /s	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	9,9
Coeficiente de atrito	Temperatura de óleo 75°C	0,121	0,124	0,124	0,117	0,117	0,121	0,119	0,118	0,087
	Temperatura de óleo 100°C	0,050	0,058	0,065	0,066	0,066	0,056	0,048	0,065	0,079
	Temperatura de óleo 120°C	0,046	0,048	0,048	0,048	0,048	0,045	0,048	0,068	
Largura da marca de desgaste após o teste	mm	0,86	0,88	0,88	0,86	0,88	0,87	0,70	0,94	0,85

Tabela 2

		Ex. comp. 1	Ex. comp. 2	Ex. comp. 3	Ex. comp. 4	Ex. comp. 5	Ex. comp. 6	Ex. comp. 7	Ex. comp. 8	Ex. comp. 9	Ex. comp. 10	Ex. comp. 11	Ex. comp. 12
Óleo base 1	% em massa	81,10	81,25	81,10	80,95	81,10	81,10	80,70	80,40	70,80	70,40	71,10	81,40
Óleo base 3	% em massa									7,00	7,00	7,00	
Pacote de GF-4	% em massa									9,00	9,00	9,00	
Pacote de GF-5	% em massa	8,90	8,90	8,90	8,90	8,90	8,90	8,90	8,90				8,90
Dialquilditiocarbamato de molibdênio	% em massa						0,30	0,70	1,00		0,70		
	Como Mo (ppm)						300	700	1000		700		
Solução X-1	% em massa	0,30											
Solução X-2	% em massa		0,15	0,30	0,45					0,30			
Solução X-3	% em massa					0,30							
Solução X-4	% em massa												
Teor de amina da solução X	% em massa	0,10	0,05	0,10	0,15	0,10				0,10			
Montante de S derivado de tiuram	Como enxofre (ppm)	235	118	235	352	235				235			
Melhorador de índice de viscosidade	% em massa	9,30	9,30	9,30	9,30	9,30	9,30	9,30	9,30	12,60	12,60	12,60	9,30
Depressor do ponto de fluidez	% em massa	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,30	0,30	0,30	0,40
Solução de desespumante	% em massa	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Viscosidade cinemática a 100°C	mm ² /s											9,830	8,266
Coeficiente de atrito	Temperatura de óleo 75°C	0,129	0,126	0,134	0,130	0,133	0,132	0,118	0,117	0,129	0,103	0,128	0,123
	Temperatura de óleo 100°C	0,130	0,129	0,133	0,133	0,133	0,124	0,070	0,059	0,125	0,069	0,125	0,125
	Temperatura de óleo 120°C	0,130	0,129	0,133	0,133	0,132	0,068	0,063	0,057	0,118	0,072	0,121	0,128
Largura da marca de desgaste após o teste	mm	0,81	0,83	0,87	0,89	0,87	0,95	0,94	0,95	0,89	0,9	0,93	0,90

Tabela 3

		Solução X-1	Solução X-2	Solução X-3	Solução X-4	Solução X-5	Solução X-6
Óleo base 2	% em massa	33,3	33,3	33,3	33,3	33,3	33,3
Dissulfeto de tetrabenzil tiuram	% em massa	33,3	33,3	33,3	33,3	33,3	33,3
Amina 1	% em massa	16,7					
Amina 2	% em massa		16,7		33,4		
Amina 3	% em massa			23,4			
Amina 4	% em massa	16,7	16,7	10,0			
Amina 5	% em massa					33,4	
Amina 6	% em massa						33,4
Amina 7	% em massa						
Observações		Líquido em temperaturas normais	Cristais se separam abaixo de 120°C	Cristais se separam abaixo de 120°C			

Tabela 4

		Óleo base 1	Óleo base 2	Óleo base 3
Grupo do óleo base (Categoria API)		Grupo III	Grupo I	Grupo I
Viscosidade cinemática	100°C	mm ² /s	4,21	7,6
	40°C	mm ² /s		55,1
Índice de viscosidade		123	99	99
Ponto de fluidez		°C	-15	-12,5
Ponto de fulgor		°C	214	256
Componente de enxofre		% em massa	0,0008	0,6
ASTM D3238-95	% C _A	0	3,2	3,4
	% C _N	22,4	30,7	30,1
	% C _P	77,6	66,1	66,5

Exemplos 2 a 9, Exemplos Comparativos 1 a 12

[000111] Com exceção das alterações nas várias condições mostradas nas Tabelas 1 a 3, as composições de óleo lubrificante foram preparadas da mesma maneira que no Exemplo 1. “Testes de atrito” usando o método acima mencionado foram realizados nas composições de óleo lubrificante obtidas. Os resultados são mostrados nas Tabelas 1 e 2.

[000112] “Amina-1” a “Amina-6” na Tabela 3 foram as seguintes :. “Amina-1” foi “Primene JM-T “ (RTM) adquirida da companhia “Rohm and Haas Japan.” “Amina 2” foi “Primene 81R” (RTM) adquirida da companhia “Rohm and Haas Japan.” “Amina 3” foi “Di-tridecilamina” vendida pela “Japan Chemtech Ltd.”. “Amina-4” foi “Naugalube 640” (RTM) fabricada pela “Chemtura Corp. USA”. “Naugalube 640” é uma alquildifenilamina. “Amina-5” foi “Farmin DM1098” (RTM) fabricada pela Kao Ltd. Farmin DM1098 é uma dimetildecilamina. “Amina-6” foi “Farmin D6098” (RTM) fabricada pela Kao Ltd. “Farmin D6098” é uma dimetilpalmitilamina. “Amina-1” a “Amina-4” continham constituinte (D). Na Tabela 3, o dissulfeto de tetrabenzil tiuram foi “Sanceler TBZTD” fabricado pela Sanshin Chemical Industry Co. Ltd.

[000113] Pode ser visto das Tabelas 1 e 2 que se o montante de dialquilditiocarbamato de molibdênio adicionado é o mesmo, as composições de óleo lubrificante onde um dissulfeto de tetrabenzil tiuram foi adicionalmente acrescentado têm um coeficiente de atrito menor (Exemplos 1 a 9, Exemplos Comparativos 1 a 12). Dos resultados dos Exemplo 2 e

Exemplo 3, e Exemplo 5 e Exemplo 6, pode também ser visto que o coeficiente de atrito pode ser reduzido com o aumento do montante de dissulfeto de tetrabenzil tiuram adicionado na presença de um dialquilditiocarbamato de molibdênio. Dos resultados dos Exemplos 2 e 5, e Exemplo 3 e Exemplo 6, pode ser visto que o coeficiente de atrito se estabiliza em várias temperaturas e exibe valores baixos com um aumento do montante de dialquilditiocarbamato de molibdênio adicionado na presença de dissulfeto de tetrabenzil tiuram. A composição de óleo lubrificante do Exemplo 2 (Exemplo 3) combina o uso de dissulfeto de tetrabenzil tiuram e um dialquilditiocarbamato de molibdênio e assim, não obstante o fato de que o montante de dialquilditiocarbamato de molibdênio adicionado é menor do que na composição de óleo lubrificante do Exemplo Comparativo 7 (Exemplo Comparativo 8), o coeficiente de atrito a 120°C da composição de óleo lubrificante do Exemplo 2 (Exemplo 3) tem um valor menor do que a composição de óleo lubrificante do Exemplo Comparativo 7 (Exemplo Comparativo 8). Além disso, no que diz respeito à largura da marca de desgaste, pode ser visto que ela é menor do que 0,90 mm no caso dos Exemplos 1 a 7 e 9, mas no caso dos Exemplos Comparativos 6 a 8, onde dialquilditiocarbamato de molibdênio foi adicionado, a marca de desgaste é maior do que 0,90 mm. A partir dos Exemplos Comparativos 1 a 5 e 9 pode ser visto que não houve nenhum efeito de redução de atrito com somente uma amina e dissulfeto de tetrabenzil tiuram.

[000114] Na Tabela 1 pode ser visto que no caso das composições de óleo lubrificante dos Exemplos 1 a 7 e 9 o efeito de redução de atrito é superior, a largura da marca de desgaste sendo baixa e o coeficiente de atrito sendo baixo, e assim, o efeito de economia de combustível é superior. Além disso, a solução (X-4) foi usada na preparação da composição de óleo lubrificante do Exemplo 8. A Solução (X-4) continha “amina-2” e não continha “amina-4”. Enquanto que, no caso da “amina-2”, grupos alquila que

não têm muito impedimento estérico são ligados aos átomos de nitrogênio, no caso da “amina-4”, que é uma alquildifenilamina, grupos substituintes com grande impedimento estérico são ligados aos átomos de nitrogênio. Normalmente, aminas prejudicam o efeito das propriedades de resistência ao desgaste dos dialquilditiofosfatos de zinco, mas aminas que contêm grupos substituintes com grande impedimento estérico não estão aptas a prejudicar o efeito de propriedades de resistência ao desgaste. Por esta razão, se “amina-4” é incorporada na composição de óleo lubrificante, isto significa que o efeito das propriedades de resistência ao desgaste dos dialquilditiofosfatos de zinco não é susceptível a ser prejudicado, mas se a composição de óleo lubrificante contém “amina-2” e, além disso não contém “amina- 4”, isto significa que o efeito das propriedades de resistência ao desgaste de dialquilditiofosfatos de zinco será prejudicado. Pelas razões acima, o valor da “largura da marca de desgaste após o teste” da composição de óleo lubrificante do Exemplo 8 aumentou. O tamanho da “largura da marca de desgaste após o teste” é preferivelmente não superior a 0,90 mm, embora se for da ordem de 0,94 mm, para propósitos práticos seja considerado um valor usável.

[000115] Foi confirmado que o dissulfeto de tetrabenzil tiuram incorporado na composição de óleo lubrificante desta invenção é menos propenso a se volatilizar do que dissulfetos de tetra-alquil tiuram, e que a proporção de enxofre que permanece é maior.

Testes de volatilidade

[000116] As perdas por evaporação dos aditivos baseados em enxofre (dissulfeto de tetrabenzil tiuram etc.) foram determinadas pelo método de teste para determinação de perda por evaporação em óleos de motor como estipulado no ASTM D5800 (teste de perda por evaporação Noack). Mais especificamente, o aditivo baseado em enxofre foi dissolvido em um óleo base do Grupo III, cuja viscosidade cinemática a 100°C era de 4 mm²/s, e um teste de perda por evaporação Noack foi realizado. As massas de enxofre

antes e após o teste foram medidas, e a taxa de enxofre remanescente foi calculada como $(100 \times (\text{massa de enxofre após o teste}) / (\text{massa de enxofre antes do teste}))$.

[000117] Os testes de volatilidade foram realizados no dissulfeto de tetrabenzil tiuram (Nome comercial: “Sanceler TBZTD” fabricado pela Sanshin Chemical Industry Co. Ltd.), e nos dissulfetos de tetra-alquil tiuram (dissulfeto de tetraetil tiuram (Nome comercial: Nocceler-TET, fabricado pela Ouchi Shinko Chemical Industrial Co. Ltd.), dissulfeto de tetrabutil tiuram (Nome comercial: Nocceler-TBT, fabricado pela Ouchi Shinko Chemical Industrial Co. Ltd.) e dissulfeto de tetraoctil tiuram (Nome comercial: Nocceler-TOT-N, fabricado pela Ouchi Shinko Chemical Industrial Co. Ltd.)).

[000118] Os resultados dos testes de volatilidade foram que a taxa de enxofre remanescente no dissulfeto de tetrabenzil tiuram foi de 12,18%, a taxa de enxofre remanescente no dissulfeto de tetraetil tiuram foi de 8,04%, a taxa de enxofre remanescente no dissulfeto de tetrabutil tiuram foi de 7,67%, e a taxa de enxofre remanescente no dissulfeto de tetraoctil tiuram foi de 10,45%.

[000119] Do observado acima, pode ser visto que a taxa de enxofre remanescente no dissulfeto de tetrabenzil tiuram foi superior àquela para os dissulfetos de tetra-alquil tiuram. Pode ser visto em virtude do exposto que o uso de dissulfeto de tetrabenzil tiuram, não só tem um alto efeito de redução de atrito manifestado mas emissões de um componente enxofre que causará deterioração da função catalisadora também se tornam menores.

[000120] O Constituinte (D) não foi incorporado na solução (X- 5) e solução (X-6) mas uma amina terciária foi incorporada. Por esta razão, nos casos da solução (X-5) e solução (X-6) cristais se separaram acima de 120° C, e acima de 125°C os cristais não se dissolveram. Por esta razão as, solução (X-5) e solução (X-6) não puderam ser usadas para promover a dissolução do

dissulfeto de tetrabenzil tiuram nos óleos base.

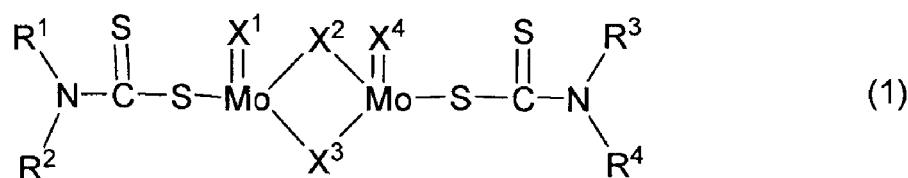
[000121] A composição de óleo lubrificante desta invenção pode idealmente ser usada como uma composição de óleo lubrificante a ser usada em motores de combustão interna como motores de automóveis.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de óleo lubrificante, caracterizada pelo fato de que compreende:

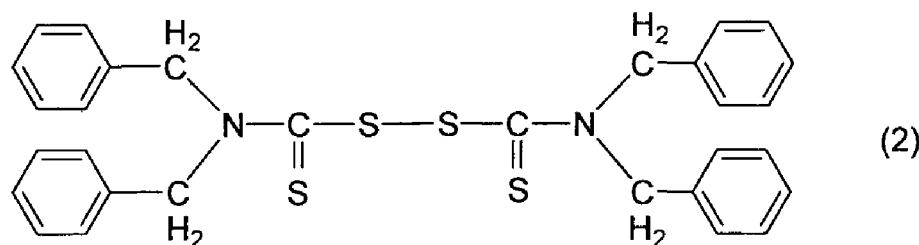
(a) um óleo base de óleo lubrificante cuja viscosidade cinemática a 100°C está na faixa de 1,4 a 6 mm²/s,

(b) de 250 a 2000 ppm em termos de molibdênio de um dialquil-ditiocarbamato de molibdênio conforme expresso pela Fórmula (1) mencionada abaixo,

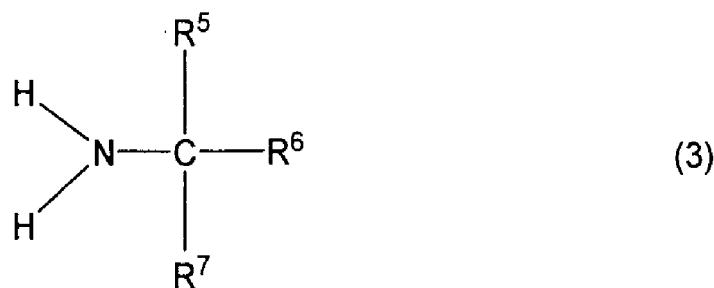


em que na Fórmula (1), R¹ a R⁴ denotam grupos alquila, e X¹ a X⁴ denotam átomos de oxigênio ou átomos de enxofre,

(c) de 20 a 500 ppm em termos de enxofre de dissulfeto de tetra-benzil tiuram conforme expresso pela Fórmula (2) mencionada abaixo, e



(d) de 0,05 a 3,0% em massa de uma amina conforme expressa pela Fórmula (3) ou Fórmula (4) mencionada abaixo,



em que na Fórmula (3), R⁵ a R⁷ denotam, independentemente, cada qual, hidrogênio ou um “grupo alquila, grupo arila ou grupo alquilarila” tendo de 1 a 23 átomos de carbono,



em que na Fórmula (4), R⁸ e R⁹ denotam, independentemente, cada qual, hidrogênio ou um “grupo alquila, grupo arila ou grupo alquilarila” tendo de 1 a 23 átomos de carbono.

2. Composição de óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que óleo base de óleo lubrificante (A) contém pelo menos um tipo selecionado a partir do grupo que consiste de:

(A1) óleos base de óleos minerais misturados cuja viscosidade cinemática a 100°C está na faixa de 1,4 a 6 mm²/s, (A2) polialfaolefinas, oligômeros de alfaolefina ou suas misturas cuja viscosidade cinemática a 100°C está na faixa de 2 a 8 mm²/s, (A3) ésteres impedidos, diésteres ou suas misturas cuja viscosidade cinemática a 100°C está na faixa de 1,4 a 12 mm²/s, em que os ésteres impedidos são ésteres de álcoois impedidos com ácidos graxos, e os álcoois impedidos são álcoois poli-hídricos que possuem grupos neopentila que contêm átomos de carbono quaternário em suas moléculas, e (A4) óleos base de óleo lubrificante cuja viscosidade cinemática a 100°C está na faixa de 7 a 50 mm²/s.

3. Composição de óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 1 ou reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que contém pelo menos um tipo selecionado a partir do grupo que consiste de detergentes metálicos, dispersantes sem cinzas, dialquilditiofosfatos de zinco, inibidores de ferrugem, desativadores de metal, melhoradores de índice de viscosidade, depressores do ponto de fluidez e desespumantes.

4. Composição de óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 2 ou reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que (A1) é um óleo base de óleo lubrificante que corresponde ao Grupo II ou Grupo III nas categorias de óleos base das normas API (American Petroleum Institute), ou uma mistura de óleos base do Grupo II ou Grupo III.

5. Composição de óleo lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 4, caracterizada pelo fato de que (A4) é um óleo base de óleo lubrificante que corresponde ao Grupo I, Grupo II, Grupo III ou Grupo IV nas categorias de óleos base das normas API (American Petroleum Institute).

6. Composição de óleo lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada por compreender de 300 a 1800 ppm em termos de molibdênio de um dialquilditiocarbamato de molibdênio conforme expresso pela Fórmula (1) mencionada acima.

7. Composição de óleo lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada por compreender de 50 a 350 ppm em termos de enxofre de dissulfeto de tetrabenzil tiuram conforme expresso pela Fórmula (2) mencionada acima.

8. Composição de óleo lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que compreende de 0,05 a 2,0% em massa de uma amina conforme expressa pela Fórmula (3) ou Fórmula (4) mencionada acima.

9. Uso de uma composição de óleo lubrificante como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de ser para proporcionar um efeito melhorado de redução de atrito conforme medido pelo método estipulado em ASTM-D-2714-94 (teste de atrito LFW-1).