

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

(21) **PI0612157-8 A2**

(22) Data de Depósito: 08/06/2006
(43) Data da Publicação: 19/10/2010
(RPI 2076)



(51) *Int.Cl.:*
C10M 149/06
C10M 149/10
C10M 133/56
C10M 177/00
C08F 8/32
C08F 255/04

(54) Título: **COMPOSIÇÃO DE ADITIVO
COMPREENDENDO UM POLÍMERO AMIDIZADO OU
IMIDIZADO**

(30) Prioridade Unionista: 13/06/2005 EP 05076382.0

(73) Titular(es): DSM IP ASSETS B.V

(72) Inventor(es): Franciscus Victoire Paulus Houtvast, Gerardus
Arnoldus Rademakers, Gerhard Van Vliet, Johannes Hendrik Geesink,
Patric Meessen, Zhaoyao Joe Qiu

(74) Procurador(es): ORLANDO DE SOUZA

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006005482 de 08/06/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/133848 de 21/12/2006

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE ADITIVO COMPREENDENDO UM POLÍMERO AMIDIZADO OU IMIDIZADO. A invenção se refere a um processo para uma composição de aditivo compreendendo um polímero amidizado ou imidizado. A invenção se refere ainda a um aditivo de lubrificante multifuncional, altamente enxertado, útil para melhorar o índice de viscosidade e as propriedades de dispersão de uma composição de óleo lubrificante. A presente invenção também se refere a um método de estender os intervalos de drenagem de lubrificação e melhorar a economia de combustível e a durabilidade da economia de combustível. A composição de aditivo é preparada mediante: (A) a reação de um copolímero de olefina de etileno e pelo menos uma α -olefina C3 a C23 compreendendo de aproximadamente 15 a 80 mols por cento de etileno, a partir de aproximadamente 20 a 85 mols por cento da alfa-olefina C3 a C23 e de aproximadamente 0 a 15 por cento em peso de um polieno, o copolímero tendo um peso molecular médio numérico variando de 1.000 a 500.000, com um agente de acilação de ácido carboxílico olefinico, o processo compreendendo aquecer o polímero até uma condição derretida em uma temperatura na faixa de 60°C a 240°C, enxertar, em uma primeira extrusadora ou em um primeiro dispositivo de misturação, o agente de acilação carboxílico olefinico no copolímero, opcionalmente reduzindo subsequente o peso molecular do copolímero em uma temperatura na faixa de 250°C a 350°C, desse modo produzindo um copolímero acilado de peso molecular reduzido enxertado tendo um peso molecular médio numérico variando de 1.000 a 80.000 e tendo pelo menos 0,2-20 moléculas do agente de acilação de ácido carboxílico enxertado por 1.000 átomos C do copolímero de olefina, e (B) reagir, em uma segunda extrusora ou em um segundo dispositivo de misturação, o copolímero acilado feito em (A) com uma poliamina.

COMPOSIÇÃO DE ADITIVO COMPREENDENDO UM POLÍMERO AMIDIZADO
OU IMIDIZADO

Campo Técnico

Esta invenção se refere a um processo para a
5 preparação de um polímero funcional, uma composição de
aditivo, e especificamente a um processo para a preparação
de uma composição de aditivo compreendendo um polímero
amidizado ou imidizado. A invenção se refere ainda a um
aditivo lubrificante multifuncional altamente enxertado,
10 útil para melhorar o índice de viscosidade e as
propriedades de dispersão de uma composição de óleo
lubrificante. A presente invenção também se refere a um
método de prolongar os intervalos de drenagem de
lubrificante e aperfeiçoar a economia de combustível e a
15 durabilidade da economia de combustível.

A técnica contém muitas revelações sobre a
preparação de aditivos de polímero em composições de óleo
lubrificante. Copolímeros de etileno-propileno e
terpolímeros de dieno não-conjugado de etileno alfa-olefina
20 que foram derivatizados para fornecer propriedades
bifuncionais em composições de óleo lubrificante ilustram
esse tipo de aditivo de óleo.

A Patente US 4.089.794 revela copolímeros de
etileno derivados de etileno e uma ou mais solução de alfa-
25 olefina C_3 a C_{28} enxertada com um material de ácido
carboxílico etilenicamente insaturada seguido de uma reação
com um material polifuncional reativo com grupos carboxila,
tais como uma poliamina, um poliol, ou uma hidroxilamina,
cujo produto de reação é útil como um aditivo de controle
30 de borra e verniz em óleos lubrificantes.

A Patente US 4.137.185 revela um enxerto de imida estabilizado de um aditivo de copolímero de etileno para lubrificantes.

5 A Patente US 4.146.489 revela um copolímero de enxerto onde o polímero de cadeia principal é um copolímero de etileno-propileno de óleo solúvel ou um terpolímero modificado de etileno-propileno-dieno com um monômero de enxerto de C-vinilpiridina ou N-vinilpirrolidona para prover um aperfeiçoador de dispersante VI para óleos
10 lubrificantes.

A Patente US 4.320.019 revela um aditivo lubrificante de multiuso preparado pela reação de um interpolímero de etileno e uma alfa-monoolefina C_3-C_8 com um agente de acilação de ácido olefínico carboxílico para
15 formar um intermediário de reação de acilação, o qual é então reagido com uma amina.

A Patente US 4.340.689 revela um processo para enxertar um grupo orgânico funcional em um copolímero de etileno alfa-olefina ou um terpolímero de etileno-
20 propileno-dieno.

A Patente US 4.357.250 revela um produto de reação de um copolímero e um ácido carboxílico olefínico via reação "ene" seguido da reação com uma mistura de monoamina/poliamina.

25 A Patente US 4.382.007 revela um aperfeiçoador de dispersante VI preparado mediante reação de um dispersante derivado de poliamina com um polímero de etileno-propileno oxidado ou um terpolímero de etileno-propileno-dieno.

A Patente US 4.144.181 revela aditivos de
30 polímero para combustíveis e lubrificantes compreendendo um

copolímero de etileno enxertado reagido com uma poliamina, poliol ou hidroxilamina e finalmente reagido com um ácido alcaril sulfônico.

WO 96/39477 ensina óleos lubrificantes multi-grau compreendendo um estoque de base de baixa saturação, inferior a três por cento em massa de um dispersante sem cinza e um modificador de viscosidade. A referência não ensina os modificadores multifuncionais VI altamente enxertados da presente invenção.

WO 94/13763 revela modificadores de viscosidade multifuncionais de copolímero de etileno/alfa-olefina mistos. A referência não ensina os modificadores multifuncionais VI altamente enxertados da presente invenção.

Patente US 4.863.623 ensina melhoradores de copolímero VI de olefina multifuncional. Essa patente não ensina a funcionalidade para relação de peso molecular dos melhoradores multifuncionais VI altamente enxertados da presente invenção.

A Patente US 5.075.383 revela um processo para preparação de um dispersante e aditivos de copolímero de olefina antioxidante, nos quais o enxerto de radical livre é acompanhado pela redução em peso molecular dos copolímeros devido ao cisalhamento mecânico.

A Patente US 5.556.923 revela soluções de óleo de EPR ou EPDM aduzidos, derivatizados. Essa patente não ensina a funcionalidade para relação de peso molecular dos melhoradores multifuncionais VI, altamente enxertados da presente invenção.

Antecedentes da Invenção

Um método para preparar um copolímero de olefina multifuncional altamente enxertado é conhecido a partir da Patente US 6.107.257 que descreve o enxerto de um material de ácido carboxílico etilenicamente insaturado em um copolímero preparado a partir de etileno e pelo menos uma alfa-olefina C_3 a C_{23} e, opcionalmente, um polieno, em que um copolímero intermediário em enxertado no mesmo a partir de 0,3 a 0,75 grupos carboxílicos por 1.000 unidades em peso molecular médio de copolímero de olefina. A seguir, o intermediário de polímero é reagido com um composto de poliamina, resultando em um copolímero imidizado, em que o copolímero tem um peso molecular médio numérico entre 20.000 e 150.000 g/mol.

Uma desvantagem desse processo conhecido para preparar um copolímero de olefina multifuncional altamente enxertado é que ele requer, em primeiro lugar, um polímero de baixo peso molecular.

Outra desvantagem desse processo conhecido é que a conversão para polímero imidizado não é superior a cerca de 80%. Isso significa que aproximadamente 20% dos grupos anidrido não serão convertidos em grupos imida. Na presença de água, esses grupos anidridos serão parcialmente ou totalmente convertidos em grupos ácidos. Outra parte dos grupos anidridos pode ser convertida em amidas. Tal baixo grau de conversão requer um teor superior de polímero para se obter propriedades de dispersão suficientes do óleo, o que deteriora a viscosidade em baixa temperatura do óleo.

Um objetivo dessa invenção é o de prover um processo para a preparação de uma composição de copolímero

de olefina multifuncional, altamente enxertado, sólido, inovadora sem as desvantagens mencionadas acima.

Outro objetivo da invenção é o de prover um aditivo lubrificante multifuncional, altamente enxertado para transmitir propriedades de dispersão e antioxidação, índice de viscosidade a uma composição de óleo lubrificante, assim como permitir intervalos estendidos de drenagem de lubrificante e aperfeiçoar a economia de combustível e a durabilidade da economia de combustível.

É um objetivo adicional prover uma composição de óleo lubrificante inovadora contendo o aditivo de copolímero de olefina multifuncional, altamente enxertado da invenção assim como prover concentrados do aditivo inovador da invenção.

15

Resumo da Invenção

O processo novo para a preparação de uma composição de aditivo compreende as seguintes etapas conforme descrito na reivindicação 1.

20

As composições lubrificantes novas da presente invenção compreendem um óleo de viscosidade de lubrificação e uma quantidade eficaz do copolímero de olefina multifuncional altamente enxertado.

25 Descrição Detalhada da Invenção

O copolímero de olefina empregado no aditivo de copolímero de olefina multifuncional, altamente enxertado, novo da presente invenção pode ser preparado a partir de etileno e propileno ou pode ser preparado a partir de etileno, e pelo menos uma olefina superior, dentro da faixa

30

de alfa-olefinas C_3 a C_{23} .

Polímeros preferidos para uso na presente invenção são copolímeros de etileno e uma ou mais alfa-olefinas C_3 a C_{23} . Os copolímeros de etileno e propileno são os mais preferidos. Outras alfa-olefinas adequadas em vez de propileno para formar o copolímero a serem usadas em combinação com etileno e propileno para formar um terpolímero incluem 1-butenos, 1-pentenos, 1-hexenos, 1-octenos e estireno, alfa-olefinas de cadeia ramificada tal como 4-metilbuteno-1, 5-metilpenteno-1 e 6-metilhepteno-1; e suas misturas.

Copolímeros de olefina mais complexos, freqüentemente designados como interpolímeros, podem ser preparados utilizando-se um terceiro componente. O terceiro componente geralmente usado para preparar um substrato de interpolímero é um monômero de polieno selecionado a partir de dienos e trienos não-conjugados. O componente de dieno não-conjugado é aquele tendo de 5 a 14 átomos de carbono na cadeia. Preferivelmente, o monômero de dieno é caracterizado pela presença de um grupo vinil em sua estrutura e pode incluir compostos cíclicos e bicíclicos. Dienos representativos incluem 1,4-hexadieno; 1,4-ciclohexadieno; 1,5-hexadieno; 1,6-heptadieno; 1,7-octadieno; dicitlopentadieno, 5-etileno-2-norborneno; 5-metileno-2-norborneno; 1,5-heptadieno; e 1,6-octadieno. Uma mistura de mais do que um dieno pode ser usada na preparação do interpolímero. Um dieno não-conjugado preferido para preparar um substrato de terpolímero ou interpolímero é 1,4-hexadieno.

O componente de trieno terá pelo menos duas

ligações duplas não-conjugadas, e até aproximadamente 30 átomos de carbono na cadeia. Os trienos típicos úteis na preparação do interpolímero da invenção são 1-isopropilideno-3 α ,4,7,7 α -tetrahidroindeno; 1-
 5 isopropilidenodidiciclopentadieno; diidro-isodidiciclopentadieno, e 2-(2-metileno-4-metil-3-pentenil) [2.2.1]biciclo-5-hepteno.

Copolímeros de etileno-propileno ou de alfa-olefina superior podem consistir em aproximadamente 15 a 80
 10 mols por cento de etileno e de aproximadamente 85 a 20 mols por cento de alfa-olefina C₃ a C₂₃ com as relações preferidas de mols sendo de aproximadamente 35 a 75 mols por cento de etileno e de aproximadamente 65 a 25 mols por cento de alfa-olefina C₃ a C₂₃, com as proporções mais
 15 preferidas sendo de 50 a 70 mols por cento de etileno e 50 a 30 mols por cento de alfa-olefina C₃ a C₂₃, e as proporções mais preferidas sendo de 55 a 65 mols por cento de etileno e 45 a 35 mols por cento de alfa-olefina C₃ a C₂₃.

20 Variações de terpolímero dos polímeros anteriormente mencionados podem conter de aproximadamente 0,1 a 15% em peso de um dieno ou trieno não-conjugado.

O copolímero de olefina ou terpolímero é um polímero solúvel em óleo, linear ou ramificado tendo um
 25 peso molecular médio numérico de aproximadamente 20.000 a 50.000 g/mol conforme determinado por cromatografia de permeação de gel e padronização de calibração universal, com uma faixa de peso molecular médio numérico preferido de 30.000 a 400.000 g/mol. Os termos polímero e copolímero são
 30 usados genericamente para abranger copolímeros de etileno-

alfa-olefina, terpolímeros ou interpolímeros. Esses materiais podem conter quantidades menores de outros monômeros olefínicos desde que as características básicas dos copolímeros de etileno-alfa-olefina não sejam
5 materialmente alteradas.

Um material de ácido carboxílico etilenicamente insaturado é a seguir enxertado no copolímero prescrito para formar um copolímero de etileno acetilado. Esses reagentes carboxílicos, os quais são adequados para enxerto
10 no copolímero, contêm pelo menos uma ligação etilênica e pelo menos um, pelo menos dois, ácidos carboxílicos ou seus grupos anidrido ou um grupo polar, o qual pode ser convertido em grupos carboxil mediante oxidação ou hidrólise. Preferivelmente, os reagentes carboxílicos são
15 selecionados do grupo consistindo em reagentes acrílicos, metacrílicos, cinâmicos, crotônicos, maléicos, fumáricos e itacônicos. Mais preferivelmente, os reagentes carboxílicos são selecionados do grupo consistindo em ácido maléico, ácido fumárico, anidrido maléico, ou uma mistura de dois ou
20 mais dos mesmos. Anidrido maléico ou um seu derivado é geralmente mais preferido devido à sua disponibilidade comercial e facilidade de reação. No caso de copolímeros insaturados ou terpolímeros, ácido itacônico ou seu anidrido é preferido devido à sua menor tendência em formar
25 uma estrutura reticulada durante o processo de enxerto de radical livre.

Os materiais de ácido carboxílico etilenicamente insaturados tipicamente podem prover um ou dois grupos carboxílicos por mol de reagente para o polímero enxertado.
30 Isto é, metacrilato de metila pode prover um grupo

carboxílico por molécula para o polímero enxertado enquanto que anidrido maléico pode prover dois grupos carboxílicos por molécula ao polímero enxertado.

O reagente carboxílico é enxertado no copolímero de olefina prescrito em uma quantidade para prover 0,2 a 20, preferivelmente 1 a 6, dos grupos de acilação de ácido carboxílico por 1.000 átomos C do copolímero de olefina. O nível mínimo de funcionalidade é o nível necessário para se obter o desempenho de capacidade de dispersão satisfatório mínimo. Esse desempenho mínimo é alcançado quando em média menos do que um grupo funcional está presente por cadeia de polímero. Acima do nível de funcionalidade máximo pouco, se houver, desempenho de dispersão adicional é observado e outras propriedades tal como viscosidade aparente e solubilidade do aditivo podem ser adversamente afetadas.

A reação de enxerto para formar os copolímeros de olefina acilados é realizada em uma primeira etapa (A) mediante reação de um copolímero de olefina com um agente de acilação de ácido carboxílico olefínico, o processo compreendendo aquecer o copolímero de olefina até uma condição derretida em uma temperatura na faixa de 60°C a 240°C, enxertando, em uma primeira extrusora ou em um primeiro dispositivo de misturação, o agente de acilação carboxílico olefínico no polímero, opcionalmente, reduzindo subsequente o peso molecular do copolímero em uma temperatura na faixa de 250°C a 350°C, desse modo produzindo um copolímero acilado de peso molecular reduzido, enxertado tendo um peso molecular médio numérico variando de 5.000 a 80.000 g/mol e tendo entre 0,2 a 20 do agente de acilação de ácido carboxílico enxertado por 1.000

átomos C do copolímero de olefina. O intermediário de polímero resultante é caracterizado por ter funcionalidade de acilação de ácido carboxílico aleatoriamente dentro de sua estrutura.

5 No processo para formar os copolímeros de olefina acilados, o copolímero de olefina é alimentado ao equipamento de processamento de borracha ou plástico tal como uma extrusora, misturador intensivo ou mastigador, aquecido até uma temperatura de 60°C a 240°C e o reagente
10 de ácido carboxílico etilenicamente insaturado e o iniciador de radical livre são co-alimentados separadamente ao polímero derretido para efetuar o enxerto. O equipamento de processamento é geralmente ventilado a partir de reagentes não-reagidos e subprodutos da reação de enxerto.
15 O tempo de permanência no equipamento de processamento é suficiente para prover o grau desejado de acilação e permitir a purificação do copolímero acilado por intermédio da ventilação.

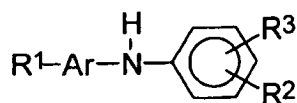
Os iniciadores de radical livre que podem ser
20 usados para enxertar o material de ácido carboxílico não-saturado ao copolímero de olefina incluem peróxidos, hidroperóxidos, perésteres, e também compostos azo e preferivelmente aqueles que se decompõem termicamente até um grau substancial dentro da faixa de temperatura de
25 enxerto e tempo para prover radicais livres. Representativos desses iniciadores de radical livre são: azobutironitrila, dicumil peróxido; 2,5-dimetilhexano-2,5-bi-terciaributil peróxido; 2,5-dimetilhex-3-ene-2,5-bi-terciário-butil peróxido e di-terciariobutil peróxido. O
30 iniciador é usado em uma quantidade entre aproximadamente

0,005% e aproximadamente 1% em peso com base no peso da mistura de reação.

Outros métodos conhecidos na técnica para efetuar a reação de copolímeros de etileno-alfa-olefina com reagentes carboxílicos etilenicamente insaturados, tais como reações de halogenação, reações térmicas ou "ene" ou suas misturas; podem ser usados em vez do processo de enxerto de radical livre. Tais reações são convenientemente realizadas em óleo mineral ou a granel mediante aquecimento dos reagentes em temperatura de 60°C a 240°C sob uma atmosfera inerte para evitar a geração de radicais livres e subprodutos de oxidação. Reações "ene" constituem um método preferido de enxerto quando o copolímero de etileno-olefina contém insaturação. Para obter os altos níveis de enxerto (até 20 moléculas do agente de acilação por 1.000 átomos C do copolímero de olefina) desejados por essa invenção pode ser necessário seguir ou preceder a reação de enxerto térmico ou "ene" com uma reação de enxerto de radical livre.

A seguir, em uma segunda etapa, o polímero intermediário possuindo as funções de acilação de ácido carboxílico feito em (A) é reagido em uma segunda extrusora ou um segundo dispositivo de mistura com um composto de poliamina selecionado do grupo consistindo em:

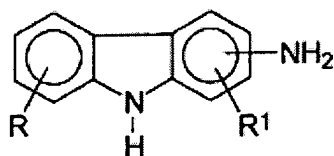
(a) uma N-arilfenilenodiamina representada pela fórmula:



na qual Ar é aromático e R¹ é -H, -NH₂, -(-NH-

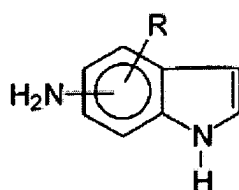
Aril)_n-H, -(-NH-Alquil)_n-H, -NH-arilalquil, um radical de cadeia ramificada ou reta tendo de 4 a 24 átomos de carbono que podem ser alquil, alquenil, alcoxil, aralquil, alcaril, hidroxialquil ou aminoalquil, R² é (-NH₂, -(NH(CH₂)_n-)_m-NH₂,
 5 -(CH₂)_n-NH₂, -aril-NH₂, em que n e m têm um valor de 1 a 10, e R³ é hidrogênio, alquil, alquenil, alcoxil, aralquil, alcaril tendo de 4 a 24 átomos de carbono, preferivelmente R¹ = H, R² = -NH₂, e R³ = H, o qual é N-fenil para fenileno diamina (NPPDA) e seus isômeros.

10 (b) um aminoacarbazol representado pela fórmula:



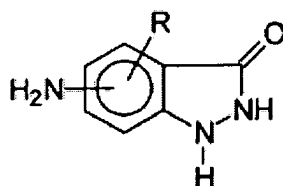
na qual R e R¹ representam hidrogênio ou um alquil, alquenil, ou radical alcoxil tendo de 1 a 14 átomos
 15 de carbono,

(c) um aminoindol representado pela fórmula:



na qual R representa hidrogênio ou um radical alquil tendo de 1 a 14 átomos de carbono,
 20

(d) um amino-indazolinona representado pela fórmula:



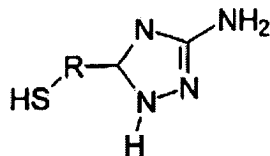
25

na qual R é hidrogênio ou um radical alquil tendo

de 1 a 14 átomos de carbono,

(e) um aminomercaptotriazol representado pela fórmula:

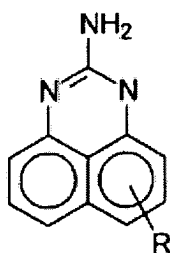
5



na qual R pode ser ausente ou pode ser hidrocarboneto linear ou ramificado C₁-C₁₀ selecionado do grupo consistindo em alquil, aril, alcaril, ou arilalquil.

10

(f) uma aminopirimidina representada pela fórmula:



na qual R representa hidrogênio ou um radical alquil ou alcóxil tendo de 1 a 14 átomos de carbono.

Poliaminas particularmente preferidas para uso na presente invenção são as N-arilfenilenodiaminas, mais especificamente as N-fenilfenilenodiaminas, por exemplo, N-fenil-1,4-fenilenodiamina, N-fenil-1,3-fenilenodiamina, e N-fenil-1,2-fenilenodima.

É preferido que as poliaminas contenham apenas um grupo amina, primário de modo a evitar acoplamento e/ou gelificação dos copolímeros de olefina na reação da diamina na forma de um reticulador.

A adição da poliamina proporcionará uma ligação química entre a poliamina e o copolímero acilado por intermédio de um grupo amida no caso de um agente de

acilação de mono acil.

Uma modalidade preferida da invenção consiste no acoplamento da amina primária descrita com um agente de acilação de diácido ou seu derivado. Acoplamento do polímero acilado inicialmente prosseguirá por intermédio da formação de uma espécie de ácido âmico. Sabe-se que essa funcionalidade é geralmente sensível à temperatura e umidade resultando, em ambos os casos, na liberação da poliamina e é, assim, indesejada para a aplicação.

10 Característico da reatividade de uma amina primária e do agente de acilação de diácido descrito ou seus derivados é que o intermediário de ácido âmico pode prover uma funcionalidade de ligação de imida estável termicamente e em hidrólise mediante liberação de água de reação. Essa

15 formação de imida é o resultado preferido do processo. Todos os outros componentes mencionados acima poderiam estar presentes em certo grau no produto de reação.

A segunda etapa do processo da invenção é realizada preferivelmente na presença de um ácido. Com o

20 processo da invenção os grupos funcionalizados amidizados ou imidizados incompletos foram reduzidos em aproximadamente 75%. Preferivelmente o ácido tem um $pK_a < 4$. O pK_a é definido como medido em uma solução aquosa em uma temperatura de 20°C.

25 Os ácidos usados no processo da invenção podem ser, mas não são limitados a, ácido tolueno sulfônico (PTSA), ácido n-docecil benzeno sulfônico (DBSA), ácido metano sulfônico ($MeSO_3H$) ou ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido trifluoro acético (CF_3CO_2H), cloreto estanoso ($SnCl_2$),

30 cloreto de alumínio ($AlCl_3$). Preferivelmente, a reação no

processo da invenção é realizada na presença de PTSA ou DBSA.

A quantidade de ácido usado está preferivelmente entre 1 e 3 mols% com base na quantidade da poliamina. 5 Abaixo de 1 mol% o ácido dificilmente tem qualquer efeito sobre a conversão dos grupos anidrido em grupos imida, enquanto que as quantidades acima de 4 mols% apresentaram pouco valor adicionado.

O processo da invenção pode ser realizado em uma 10 ou mais seções, as quais foram realizadas nos seguintes dispositivos: uma extrusora de alimentação (1), uma extrusora de enxerto (2) para a reação de enxerto entre um copolímero de olefina com um agente de acilação de ácido carboxílico olefínico no qual opcionalmente o peso 15 molecular pode ser reduzido, um dispositivo reator (3) para a reação do polímero acilado funcionalizado com um composto de poliamina, uma extrusora de desgaseificação e acabamento (4), a qual pode ser seguida de um peletizador (5).

A extrusora de alimentação (1) pode ser uma 20 extrusora para fardos de borracha tal como uma extrusora de rosca dupla cônica encimada por uma bomba de engrenagem, ou uma extrusora de alimentação para tiras de borracha, ou uma extrusora de alimentação para migalhas ou pelotas. A zona de alimentação foi projetada para transportar e derreter e 25 bombear o polímero para a segunda parte do processo, por exemplo, a extrusora reativa. Opcionalmente, uma segunda zona da extrusora de alimentação também pode ser usada como uma zona de desgaseificação-água.

Na zona de desgaseificação-água o polímero pode 30 ser desgaseificado até uma quantidade de água

preferivelmente inferior a 0,5% em peso. A zona de desgaseificação também pode ser uma primeira zona da extrusora usada para realizar as reações de enxerto e cisalhamento descendente.

5 A segunda extrusora contém uma zona de enxerto onde ocorre a reação de enxerto, seguida opcionalmente por uma redução em peso molecular. Injeção do agente de acilação e do peróxido geralmente ocorre nessa zona de enxerto. Opcionalmente, é aplicada múltipla injeção de
10 agente de acilação e peróxido. O agente de acilação e o peróxido podem ser injetados no polímero derretido como uma massa fundida, como uma solução ou como uma suspensão em um solvente volátil ou óleo mineral. Preferivelmente, a adição do peróxido acompanharia a adição do agente de acilação
15 após diâmetros de 1 a 4 roscas para permitir dispersão suficiente do agente de acilação.

Em uma modalidade preferida a adição de agente de acilação e peróxido é repetida pelo menos uma vez em uma zona de extrusora adicional. Essa injeção múltipla de
20 reagentes permitirá uma dispersão mais fácil dos reagentes polares na massa fundida de polímero e aumento da eficiência de enxerto, redução na quantidade de subprodutos, assim como aperfeiçoamento da cor do produto final. Opcionalmente, somente o peróxido é injetado em
25 múltiplos locais nas zonas de reação. No caso de múltiplas injeções as quantidades individuais de reagente injetado são escolhidas para representar porções iguais ou desiguais da quantidade total de reagente.

A extensão da zona de enxerto é escolhida para
30 permitir que o peróxido se decomponha, substancialmente,

resultando nas mais alta eficiência do enxerto. No caso de múltiplas injeções dos reagentes a seção de enxerto obviamente será estendida para preencher a exigência da decomposição de peróxido e consumo de monômero de enxerto.

- 5 Alternativamente, a temperatura da zona de enxerto pode ser elevada até certo ponto para permitir a decomposição mais rápida do peróxido adicionado.

A temperatura na zona de enxerto é monitorada por intermédio de um par térmico montado na massa fundida de polímero. O perfil de temperatura pode ser instalado por
10 intermédio da resistência do fluxo causado pelos elementos de rosca típicos na zona de enxerto e mediante ajuste dos rpm das roscas.

O polímero enxertado pode ser transportado a
15 partir da zona de enxerto através de uma barragem restritiva opcional para uma zona de purificação, a qual é uma região onde solvente, reagentes não-reagidos, subprodutos, co-produtos e outras impurezas voláteis provenientes da reação são removidos do polímero. Um meio
20 preferido de purificar o polímero é através do uso de uma zona de ventilação. Tal zona de ventilação compreende um ou mais respiros com sistemas de vácuo opcionais para reduzir a pressão e auxiliar na remoção dos produtos voláteis e/ou solventes. No caso de múltiplos respiros dentro de uma zona
25 de ventilação, os respiros são separados entre si por intermédio de barreiras restritivas similares àquelas descritas acima. O uso do sistema de vácuo ajuda a diminuir o ponto de ebulição das impurezas voláteis e facilita a remoção das mesmas.

30 Para auxiliar adicionalmente na remoção ou

separação de reagentes não-reagidos, subprodutos e co-
produtos, os respiros podem estar sob pressão reduzida e um
agente de separação inerte, tal como nitrogênio, pode ser
introduzido. O uso de separação com nitrogênio é
5 particularmente útil na remoção de materiais de baixo peso
molecular e diminui a pressão parcial da fase de vapor e
melhora o transporte de massa.

Opcionalmente, a zona de purificação pode ser
operada em temperatura aumentada por intermédio de
10 elementos de rosca mais fortes. Além do aperfeiçoamento da
capacidade de purificação pela temperatura de massa fundida
superior isso permite uma redução ótima do peso molecular
do polímero funcional por intermédio de degradação térmica
e mecânica.

15 A massa fundida modificada obtida é transformada
mediante elementos transportadores na parte superior da
extrusora para um dispositivo reator (3) para a reação do
polímero acilado funcionalizado com um composto de
poliamina. A peça de conexão pode ser provida entre a
20 extrusora de enxerto e o dispositivo reator especialmente
quando a seção da extrusora e do dispositivo reator a ser
conectada diferem em formato ou superfície. O dispositivo
reator pode ser uma segunda extrusora ou uma unidade
passivamente mista tal como um misturador estático.

25 Se o dispositivo reator é um misturador estático
a extrusora precedente será equipada para pressão adequada
com uma seção de bombeamento para transporte de acúmulo de
massa fundida através do reator passivamente misto. Nesse
caso a massa fundida de polímero pode ser bombeada através
30 do dispositivo reator em uma queda de pressão muito baixa

através do dispositivo reator, fazendo uso de uma zona de bombeamento muito pequena na parte superior da extrusora de enxerto em um torque extremamente elevado da extrusora. Isso é possível devido à viscosidade muito baixa do polímero, o qual foi cisalhado na zona de reação e aumentado em termos de temperatura na segunda zona de reação.

A poliamina e o ácido opcional serão dosados para a massa de fundido de polímero acilado no início do dispositivo reator, no qual os reagentes e a massa fundida funcionalizada acilada são misturados e ocorre a reação de imidização. A dosagem dos reagentes pode ser combinada ou separada, como uma massa fundida, solução ou suspensão em solvente ou óleo.

Uma modalidade preferida do presente processo consiste em injetar a poliamina logo antes do segundo dispositivo de misturação. A injeção pode ocorrer no último barril da extrusora, onde no ponto de adição parte dos elementos de transporte de desenvolvimento de pressão é substituída por elementos de misturação rigorosa para melhorar a dispersão dos reagentes. Alternativamente, os reagentes são adicionados na entrada de um dispositivo de misturação rigorosa colocado entre a extrusora e o dispositivo reator para gerar dispersão molecular da amina dentro da massa fundida de polímero.

A temperatura no ponto de adição de amina é monitorada por intermédio de um par térmico montado na massa fundida de polímero. Adição do ácido pode ocorrer antes, simultaneamente ou após a adição de poliamina, opcionalmente como uma solução ou suspensão em água,

solvente ou óleo.

O perfil de temperatura é estabelecido por intermédio de uma resistência de fluxo ajustável causada por elementos de rosca típicos nessa zona de reação.

5 Em uma modalidade da invenção um agente tensoativo é usado para solubilizar a amina. Os agentes tensoativos incluem, mas não são limitados àqueles caracterizados como tendo (a) características de solubilidade compatíveis com óleo de lubrificação mineral
10 ou sintético, (b) características de pressão de vapor e ponto de ebulição de modo a não diminuir muito o ponto de fulgor do óleo e (c) polaridade adequada para solubilizar a poliamina (s). Uma classe adequada de tais agentes tensoativos inclui os produtos de reação de compostos de
15 hidroxí alifáticos e aromáticos com óxido de etileno, óxido de propileno e misturas dos mesmos. Tais agentes tensoativos são comumente conhecidos como alcóxilatos alifáticos ou fenólicos. Exemplos representativos são SURFONIC® N-40, N-60, L-24-5, L-24-2, L-46-7 (Huntsman
20 Chemical Company), Neodol® 23-5 e 25-7 (Shell Chemical Company) e Tergitol® surfactants (Union Carbide). Agentes tensoativos preferidos incluem aqueles agentes tensoativos que contêm um grupo funcional, por exemplo, -OH, capaz de reagir com o copolímero de olefina acilado.

25 Outra categoria de agentes tensoativos, conforme descrito acima, por derivados de ácidos solúveis em óleo (por exemplo, ácidos graxos) com polialcóis. Exemplos típicos de tais compostos são monooleato de glicerol e monoestearato de glicerol.

30 A quantidade de agente tensoativo usado depende

em parte de sua capacidade em solubilizar a poliamina. Tipicamente, concentrações de até 40% em peso de poliamina no agente tensoativo são empregadas.

O segundo dispositivo reator deve ter um tempo de permanência médio para permitir conversão substancial do polímero acilado e da poliamina. Em geral, a reação entre o polímero acilado e a poliamida para formar uma amida é rápida, enquanto que a conversão para espécies de imida exigirá tempos de permanência mais longos.

Em uma modalidade preferida o segundo reator é operado para simular tão estreitamente quanto possível um reator de fluxo de bujão. Distribuição de tempo de permanência ampla deve ser evitada uma vez que isso pode resultar em uma distribuição ampla do produto de reação visado na massa fundida de polímero. Tal padrão de permanência de fluxo de tampão é, por exemplo, obtido através do uso de elementos estáticos de mistura conforme obtido através da Sulzer ltd, Winterthur, Suíça, sob o nome comercial de SMX. Tais condições de simulação de fluxo de tampão podem ser descritas como a relação entre o tempo de permanência e a fração de polímero. Um valor típico é que 95% da massa fundida de polímero sairiam do dispositivo de mistura entre 75% e 175% do tempo de permanência médio.

O tempo de permanência médio desejado na segunda zona de reação pode ser atingido de várias formas. Uma forma de se atingir o tempo de permanência médio desejado é a de escolher uma distância suficientemente grande entre o orifício de injeção e o local de desgaseificação. Também é possível, por exemplo, obter o tempo de permanência médio

desejado por intermédio da regulação da taxa de fluxo. Para se obter uma conversão elevada da poliamina, um tempo de permanência elevado tem que ser escolhido. Preferivelmente, um tempo de permanência de 4-10 minutos é escolhido. Com tal tempo de permanência longo, uma combinação de uma extrusora com um misturador estático de elevado volume é preferivelmente usada para realização do processo da invenção.

A massa fundida de polímero na segunda zona de reação tem preferivelmente uma temperatura entre 250 e 320°C. Para temperaturas abaixo de 250°C, uma viscosidade de massa fundida excessivamente elevada resultará em elevados torques e influenciará negativamente a reatividade da massa fundida. Uma temperatura acima de 320°C deve ser evitada uma vez que isso poderia causar degradação substancial do polímero. Mais preferivelmente, a temperatura na segunda zona de reação está entre 275°C e 290°C, enquanto que a temperatura do material saindo da matriz é de preferivelmente entre 290°C e 310°C. A degradação do polímero pode ser promovida até certo ponto, mediante variação da temperatura e cisalhamento para a produção de derivados de MW inferiores.

O produto a partir do segundo dispositivo reator é descarregado dentro de uma extrusora de acabamento conectada, a qual desvolatiliza o produto de polímero funcionalizado e, se desejado, mistura o produto de polímero com quaisquer aditivos adicionais. A extrusora de acabamento é provida com um orifício de entrada para receber polímero a partir do dispositivo reator. O orifício de entrada está situado preferivelmente entre o orifício de

desvolatilização e a saída da extrusora.

Se desejado, orifícios de injeção adicionais podem ser providos ao longo da extensão da extrusora de acabamento para injeção de outros aditivos. Tais aditivos
5 serão escolhidos de acordo com suas propriedades vantajosas no próprio polímero funcional ou em sua solução de óleo. Aditivos úteis são aqueles que estabilizam o polímero funcional obtido pelo processo ou para suas soluções de óleo resultantes com relação à cor, estabilidade em
10 estoque, estabilidade de viscosidade, etc.

Em uma modalidade preferida da invenção um aldeído, cetona ou outro aditivo reativo de amina é adicionado na extrusora de acabamento. Esse aditivo permitirá a redução adicional da poliamina livre mediante
15 formação de iminas ou amidas. A redução dos níveis residuais de amina é preferida para reduzir interferência indesejada da amina com partes do motor assim como para evitar a descoloração que poderia ocorrer através do uso de aminas aromáticas. Aditivos preferidos são aldeídos de
20 elevado ponto de ebulição, cetonas, anidridos ou ácidos.

Outra modalidade desta invenção consiste na adição discreta de agentes tensoativos mencionados acima na extrusora de acabamento em vez de ou em adição ao seu uso como solvente de amina discutido acima, de tal modo que a
25 quantidade total de agente tensoativo no aditivo acabado é de 10% em peso ou menos.

A extrusora de acabamento permitirá o desenvolvimento de pressão suficiente para extrusar o polímero através da matriz para ser cortado por um
30 peletizador subaquático. Outros meios de saída tal como um

turbulador, um banho de segmento ou uma bomba de engrenagem podem ser usados. Em aplicações nas quais esfriamento rápido do produto é desejado, um peletizador subaquático é preferido.

5 A invenção se refere ainda a um copolímero de olefina multifuncional, altamente enxertado, preparado pelo processo da invenção, compreendendo ainda entre 0,2 e 20 grupos funcionais por 1.000 átomos C, os grupos funcionais consistindo em grupos amida ou imida, caracterizado em que
10 a relação dos grupos amida ou imida com relação aos grupos funcionais é superior a 0,85, preferivelmente mais do que 0,90 e ainda mais preferivelmente mais do que 0,95.

Os copolímeros de olefina multifuncionais, altamente enxertados da presente invenção podem ser
15 incorporados em óleo lubrificante de qualquer forma conveniente. Desse modo, os copolímeros de olefina, multifuncionais, altamente enxertados podem ser adicionados diretamente ao óleo lubrificante mediante dispersão ou dissolução dos mesmos no óleo lubrificante no nível
20 desejado de concentração. Tal mistura no óleo lubrificante pode ocorrer em temperatura ambiente ou em temperaturas elevadas. Opcionalmente, uma porção do óleo ou de outros aditivos pode ser adicionada na extrusora de acabamento para melhorar o processo de solubilização posterior.
25 Alternativamente, os copolímeros de olefina multifuncionais, altamente enxertados podem ser misturados com um solvente/diluyente solúvel em óleo adequado (tal como benzeno, xileno, tolueno, óleos de base lubrificantes e destilados de petróleo) para formar um concentrado, e então
30 o concentrado pode ser misturado com um óleo lubrificante

para obter a formulação final. Tais concentrados de aditivo conterão tipicamente (em uma base de ingrediente ativo) de aproximadamente 3 a aproximadamente 45% em peso, e preferivelmente de aproximadamente 10 a aproximadamente 35% em peso, de aditivo de copolímero de olefina multifuncional, altamente enxertado, e tipicamente de aproximadamente 20 a 70% em peso, preferivelmente de aproximadamente 65 a 90% em peso, de óleo básico com base no peso de concentrado.

Os produtos de copolímero de olefina multifuncionais, altamente enxertados da presente invenção têm sua utilidade principal nas composições de óleo lubrificantes, que empregam um óleo básico no qual os aditivos são dissolvidos ou dispersos. Tais óleos de base podem ser naturais, sintéticos ou misturas dos mesmos. Óleos de base adequados para uso na preparação das composições de óleo lubrificante da presente invenção incluem aqueles convencionalmente empregados como óleos de lubrificação de caixa de manivela para motores de combustão interna ignitados por centelha e ignitados por compressão, tais como os motores de automóveis e caminhões, motores a diesel marítimos e ferroviários, e semelhantes. Resultados vantajosos também são conseguidos mediante emprego das misturas de aditivo da presente invenção em óleos de base convencionalmente empregados e/ou adaptados para uso como fluidos de transmissão de força, fluidos hidráulicos para serviços pesados, fluidos de direção de força e semelhantes. Lubrificantes de engrenagem, óleos industriais, óleos de bomba e outras composições de óleo lubrificante também podem se beneficiar da incorporação nos

mesmos das misturas de aditivo da presente invenção.

Essas formulações de óleo lubrificante contêm convencionalmente aditivos adicionais que fornecerão as características que são exigidas nas formulações. Entre
5 esses tipos de aditivos estão incluídos os melhoradores de índice de viscosidade adicional, antioxidantes, inibidores de corrosão, detergentes, dispersantes, rebaixadores de ponto de congelamento, agentes antidesgaste, anti-espumantes, demulsificantes e modificadores de fricção.

10 Na preparação de formulações de óleos lubrificantes é prática comum introduzir os aditivos na forma de 10 a 80% em peso de concentrados de ingrediente ativo no óleo de hidrocarboneto, por exemplo, óleo lubrificante mineral, ou outro solvente adequado.
15 Normalmente esses concentrados podem ser diluídos com 3 a 100, por exemplo, 5 a 40, partes em peso de óleo lubrificante por parte em peso do pacote de aditivo na formação dos lubrificantes acabados, por exemplo, óleos de motor de caixa de manivela. O propósito dos concentrados,
20 evidentemente, é o de tornar o manejo dos vários materiais menos difícil e incômodo assim como facilitar a solução ou a dispersão na mistura final. Desse modo, o copolímero de olefina multifuncional, altamente enxertado normalmente seria empregado na forma de um concentrado de 10 a 50% em
25 peso, por exemplo, em uma fração de óleo lubrificante.

Os copolímeros de olefina multifuncionais, altamente enxertados da presente invenção geralmente serão usados em mistura com um estoque de base de óleo lubrificante, compreendendo um óleo de viscosidade de
30 lubrificação, incluindo óleos de lubrificação naturais,

óleos lubrificantes sintéticos e suas misturas.

Óleos naturais incluem óleos de origem animal e óleos vegetais (por exemplo, óleo de mamona, óleo de banha), óleos de petróleo líquido e óleos lubrificantes 5 minerais hidro-refinados, tratados com solventes ou tratados com ácido dos tipos parafínico, naftênico e mistos de parafínico-naftênico. Óleos de viscosidade lubrificante derivados de carvão ou xisto também são óleos de base úteis. Os óleos lubrificantes sintéticos usados nesta 10 invenção incluem um de qualquer número de óleos de hidrocarboneto sintéticos comumente usados, os quais incluem, mas não são limitados a: poli-alfa-olefinas, aromáticos alquilados, polímeros de óxido de alquilenos, interpolímeros, copolímeros e seus derivados. Aqui os 15 grupos hidroxil terminais foram modificados mediante esterificação, eterificação, etc., ésteres de ácidos dicarboxílicos e óleos à base de silício.

A presente invenção se refere ainda a um método de aperfeiçoar economia de combustível e a durabilidade da 20 economia de combustível de veículo em que o método compreende adicionar e operar na caixa de manivelas do veículo a composição de óleo lubrificante descrita acima.

Também é considerado um método de prolongar os intervalos de drenagem de óleo lubrificante em um veículo. 25 O método compreende adicionar na caixa de manivela do veículo, e nela operar a composição de óleo lubrificante descrita acima.

Um método de aperfeiçoar as propriedades de temperatura do óleo lubrificante também é considerado. O 30 método compreende combinar um óleo de viscosidade de

lubrificação e o copolímero de olefina multifuncional, altamente enxertado descrito acima.

Os copolímeros de olefina multifuncionais, altamente enxertados da presente invenção podem ser tratados posteriormente de modo a transmitir propriedades adicionais necessárias ou desejadas para uma aplicação de lubrificante específica. Técnicas de pós-tratamento são conhecidas na arte e incluem boronação, fosforilação, e maleinação.

10

Descrição Resumida da Figura

A Figura 1 mostra um arranjo preferido para realização do processo da invenção.

15 Descrição Detalhada da Modalidade Preferida

A Figura 1 mostra um arranjo de uma extrusora de enxerto (2) e um dispositivo de misturação estático (3). Uma extrusora de alimentação (1) compreende uma unidade para moer e dosar fardos (10) para uma única extrusora cônica (11) encabeçada por uma bomba de engrenagem (12), capaz de fornecer uma massa fundida a 110-120°C para uma alimentação lateral (20) de uma extrusora de enxerto (uma extrusora de rosca dupla ZE 60A x 58D UTX da Berstorff) com um diâmetro de 60mm e uma relação L/D de 58.

25

A extrusora de enxerto compreende as seguintes zonas:

1. Uma zona de acúmulo de transporte, aquecimento e desenvolvimento de pressão (20) com uma L/D = 10.

2. Uma zona de desgaseificação (21) para remover as

30

impurezas voláteis de EP-borracha, principalmente

água, até um nível de menos do que 0,5% com uma L/D = 6.

3. Uma primeira zona de injeção (22a) e misturação para o agente de acilação, com uma L/D de 3.
- 5 4. Uma primeira zona de injeção (23a) e misturação para peróxido, com uma L/D = 4.
5. Uma primeira zona de medição de temperatura (24) compreendendo um par térmico ensiforme na massa fundida com uma L/D de 1.
- 10 6. Uma primeira zona de transporte, reação e desenvolvimento de pressão com uma L/D = 3.
7. Uma segunda zona de injeção (22b) e misturação para o agente de acilação com uma L/D de 3.
8. Uma segunda zona de injeção (23b) e misturação para peróxido, com uma L/D de 4.
- 15 9. Uma segunda zona de transporte, reação e desenvolvimento de pressão com uma L/D de 3.
10. Uma zona de desgaseificação (25) para remover peróxido não-reagido, agente de acilação e outros voláteis com uma L/D de 10.
- 20 11. Uma válvula para amostragem da massa fundida de copolímero acilado (26).
12. Uma zona em que pelo menos dois blocos de alimentação separados (27), o composto de poliamida e opcionalmente o ácido podem ser dosados, misturados e reagidos com uma L/D de 5.
- 25 13. Uma segunda zona de medição de temperatura compreendendo um par térmico ensiforme (28) na massa fundida com uma L/D de 1.
- 30 14. Uma terceira zona de transporte e desenvolvimento de

pressão com uma L/D de 5 (29).

Uma válvula (30) entre a extrusora de rosca dupla (2) e o segundo reator (3), a qual é um dispositivo de misturação de reator SMX (DN150 da Sulzer), com 7 elementos 5 de misturação, um comprimento de 1,4 metros, um diâmetro de 150 mm, e um conteúdo de 21 litros.

O misturador estático é seguido por uma segunda extrusora de rosca dupla (4) compreendendo uma zona de transporte, uma zona de desenvolvimento de pressão, a qual 10 é seguida por uma zona de desgaseificação (41) para desvolatização da água, poliamina residual e outros voláteis e uma última zona (42) para adicionar e misturar os aditivos especificados necessários para fórmulas de aditivo de óleo. Uma segunda válvula (30b) separa a 15 extrusora de desgaseificação a partir do peletizador (5), cuja extrusora é provida com um sistema de peletização subaquático.

A invenção é adicionalmente elucidada com os seguintes exemplos.

20

Exemplo 1

Fardos de borracha (Keltan 3200A, um produto da DSM Elastomers, 49% em peso de etileno e 51% em peso de propileno com um peso molecular médio numérico de 120 25 kg/mol), foram removidos do envoltório de película e alimentados a um arranjo de extrusora de acordo com a Figura 1 em uma taxa de alimentação de 200 kg/h. A rosca do ZE 60A era relativamente fraca por um uso preferido de transporte e misturação neutra ou elementos de amassamento. 30 Anidrido maléico derretido (80°C) foi alimentado nos pontos

de dosagem (22a, 22b) em uma taxa de alimentação combinada de 3,0% da velocidade de processamento da borracha. Uma solução a 30% de peróxido (Akzo Nobel, Trigonox B) em óleo mineral foi alimentada nos pontos de dosagem (23a, 23b) em
5 uma taxa combinada de 0,4% da velocidade de processamento da borracha. A velocidade da rosca era de 225 rpm para atingir uma temperatura de massa fundida de reação de 230°C medida pelo par térmico de massa fundida (24). A
10 intermédio da zona de ventilação 25 em um vácuo de 200 mbar.

NPPDA foi dosada em um primeiro ponto de injeção 27, como uma massa fundida a 100°C em uma taxa de 8,0 kg/h e subseqüentemente transferida para o misturador estático
15 (3).

Uma solução de 25% de PTSA em THF foi dosada em um segundo ponto de injeção (27) em uma taxa de 150 g/h de PTSA.

A temperatura após dosagem de amina e PTSA no par
20 térmico (28) foi determinada como sendo de 290°C. A temperatura do barril do misturador estático (3) foi regulada de acordo em 300°C para evitar esfriamento do fluxo de polímero e fixação da massa fundida de polímero na superfície mais fria do misturador estático.

25 A extrusora de acabamento (4) era uma extrusadora e rosca única de 65 mm, curta com um vácuo elevado aplicado no orifício de ventilação (41) da máquina. Anidrido pelargônico a 0,5% em peso foi adicionado no ponto de dosagem 42. A temperatura foi mantida em 300°C. A massa
30 fundida de polímero saindo da extrusadora foi alimentada a

um sistema de peletizador subaquático (5) incluindo uma cabeça de peletização com um conjunto de lâmina estrela e sistema de recirculação de água com trocador de calor.

A composição aditiva obtida foi um polímero livre de gel e de cor laranja clara com um índice de fluxo de massa fundida de 1,98 g/10 min (190°C, 2.160 g).

O nível de funcionalização da massa fundida de polímero é determinado após purificação completa por intermédio de precipitação seguida de análise elementar. O nível de nitrogênio ligado de 0,52% da amostra purificada pode ser convertido em um nível de funcionalidade de 2,6 por 1.000 átomos de carbono. Alternativamente, o nível de funcionalidade foi determinado por intermédio de FTIR, após a intensidade de absorção do pico representativo para a succinimida NPPDA em 1598 cm^{-1} , ter normalizado contra a absorção de cadeia principal de EPM em 722 cm^{-1} .

A conversão da funcionalidade de anidrido maléico no sentido da imida foi determinada como sendo de 96% após secagem intensa e evaporação da NPPDA de ligação de amida e livre por intermédio de FTIR, após a intensidade de absorção de um pico de anidrido representativo em 1860 cm^{-1} normalizado contra a absorção de cadeia principal de EPM em 722 cm^{-1} .

A NPPDA residual total e NPPDA ligada como ácido de amida medida por métodos cromatográficos padrão foi determinada como sendo de 900 ppm.

Cromatografia de permeação de gel de baixa temperatura adicional confirmou a redução esperada em peso molecular para Mn 39.000 g/mol em um MWD de 1,9.

Experimento Comparativo A

O processo foi realizado sob condições quase idênticas conforme descrito no Exemplo 1 com a diferença principal do ajuste para uma temperatura de massa fundida aumentada na zona de enxerto de anidrido maléico por intermédio de uma severidade ligeiramente aumentada de rosca (por exemplo, transporte de substituição com elementos de amassamento). A temperatura da massa fundida, medida pelo par térmico de massa fundida (24) foi de 254°C.

Além disso, nesse experimento, a composição de aditivo obtida era um polímero laranja claro. A textura da amostra fria indicou a presença de géis. Isso foi confirmado pela solubilidade em THF seguido pela filtração através de um filtro de 25 micrômetros resultando em um teor de gel de 3,4%. O índice de fluxo de massa fundida não foi determinado devido à presença dos géis.

O nível de funcionalização foi determinado conforme descrito no Exemplo 1. O nível nitrogênio ligado de 0,32% indica um nível de funcionalidade de 1,6 por 1.000 átomos de carbono.

A conversão da funcionalidade de anidrido maléico no sentido da imida foi determinada como sendo de 97% após secagem intensa e evaporação de NPPDA livre e ligada à amida por intermédio de FTIR.

É evidente que a formação de gel assim como baixo rendimento de enxerto são inaceitáveis e indesejados na presente invenção.

Exemplo 2

O processo foi realizado sob condições idênticas

conforme descrito no exemplo 1. A única diferença é que nenhuma PTSA foi dosada no segundo ponto de injeção (27).

Também nesse caso a amostra obtida foi um polímero laranja claro e livre de gel com um índice de
5 fluxo de massa fundida de 2,1 g/10 min (190°C, 2.160 g).

O nível de funcionalização da massa fundida de polímero é determinado após purificação completa por intermédio de precipitação seguida de análise elementar. O nível de nitrogênio ligado de 0,42% da amostra purificada
10 pode ser convertido em um nível de funcionalidade de 2,1 por 1.000 C.

A conversão da funcionalidade de anidrido maléico no sentido da imida foi determinada como sendo de 79% após secagem intensa e evaporação da NPPDA livre e de amida-
15 ligada por intermédio de FTIR, após a intensidade de absorção de um pico de anidrido representativo em 1860 cm^{-1} , normalizado contra a absorção de cadeia principal de EPM em 722 cm^{-1} .

A NPPDA residual total e NPPDA ligada como ácido
20 de amida medida por métodos cromatográficos padrão foi determinada como sendo de 3.500 ppm.

Embora esse nível de funcionalidade seja aceitável e dentro do escopo da presente invenção é evidente que o nível reduzido de nitrogênio ligado se deve
25 a uma conversão diminuída da espécie de anidrido em espécie de imida.

Exemplo 3

O processo foi realizado sob condições idênticas
30 conforme descrito no Exemplo 1. A adição de monômero

reativo assim como peróxido foi dividida em dois e reduzida a uma única adição de cada anidrido maléico e Trigonox B de 1,5% e 0,2% respectivamente no primeiro conjunto de válvulas (22a, 23a). O segundo conjunto de válvulas (22b, 23b) foi tornado cego para esse experimento. A dosagem de amina foi reduzida em consequência a 4,0 kg/h no ponto de dosagem 27.

Também nesse caso a amostra obtida foi um polímero laranja claro e livre de gel com um índice de fluxo de massa fundida de 3,2 g/10 min (190°C, 2.160 g).

O nível de funcionalização da massa fundida de polímero é determinado após purificação completa por intermédio de precipitação seguida de análise elementar. O nível de nitrogênio ligado de 0,25% da amostra purificada pode ser convertido em um nível de funcionalidade de 1,3 por 1.000 átomos de carbono.

A conversão da funcionalidade de anidrido maléico no sentido de imida foi determinada como sendo de 95% após secagem intensa e evaporação da NPPDA livre e de amida ligada por intermédio de FTIR, após a intensidade de absorção de um pico de anidrido representativo em 1860 cm^{-1} , normalizado contra a absorção de cadeia principal de EPM em 722 cm^{-1} .

A NPPDA residual total e NPPDA ligada como ácido de amida medida por métodos cromatográficos padrão foi determinada como sendo de 500 ppm.

REIVINDICAÇÕES

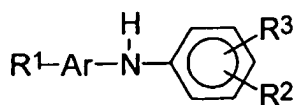
1. Processo para a preparação de uma composição de aditivo preparada pelas etapas, caracterizado por compreender:

5 (A) a reação de um copolímero de olefina de etileno e pelo menos uma α -olefina C_3 a C_{23} e, opcionalmente, um polieno selecionado de dienos não-conjugados e trienos compreendendo de aproximadamente 15 a 80 mols por cento de etileno, aproximadamente 20 a 85 mols
10 por cento de α -olefina C_3 a C_{23} e de aproximadamente 0 a 15 por cento em peso do polieno, o copolímero tendo um peso molecular médio numérico variando de 1.000 a 500.000 com um agente de acilação de ácido carboxílico olefínico, o processo caracterizado por compreender o aquecimento do
15 polímero até uma condição derretida em uma temperatura na faixa de 60°C a 240°C, enxertar, em uma primeira extrusora ou em um primeiro dispositivo de misturação, o agente de acilação carboxílico olefínico no copolímero, opcionalmente reduzindo subseqüentemente o peso molecular do copolímero
20 em uma temperatura na faixa de 250°C a 350°C, desse modo produzindo um copolímero acilado de peso molecular reduzido, enxertado tendo um peso molecular médio numérico variando de 1.000 a 80.000 e tendo pelo menos 0,2-20 moléculas do agente de acilação de ácido carboxílico
25 enxertado por 1.000 átomos C do copolímero de olefina, e

(B) a reação, em uma segunda extrusora ou em um segundo dispositivo de misturação, do copolímero acilado feito em (A) com um composto de poliamina selecionado do grupo consistindo em:

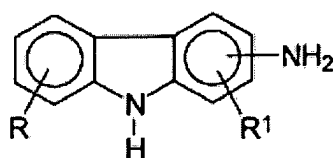
30 (a) uma N-arilfenilenodiamina representada pela

fórmula:



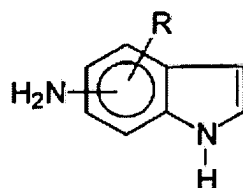
5 na qual Ar é aromático e R^1 é -H, -NH₂, -(NH-Aril)_n-H, -(NH-Alquil)_n-H, -NH-arilalquil, um radical de cadeia ramificada ou reta tendo de 4 a 24 átomos de carbono que podem ser alquil, alquenil, alcoxil, aralquil, alcaril, hidroxialquil ou aminoalquil, R^2 é (-NH₂, -(NH(CH₂)_n-)_m-NH₂,
10 -(CH₂)_n-NH₂, -aril-NH₂, em que n e m têm um valor de 1 a 10, e R^3 é hidrogênio, alquil, alquenil, alcoxil, aralquil, alcaril tendo de 4 a 24 átomos de carbono, preferivelmente R^1 = H, R^2 = -NH₂, e R^3 = H, o qual é N-fenil para fenileno diamina (NPPDA) e seus isômeros.

15 (b) um aminoacarbazol representado pela fórmula:



20 na qual R e R^1 representam hidrogênio ou um alquil, alquenil ou radical alcoxil tendo de 1 a 14 átomos de carbono,

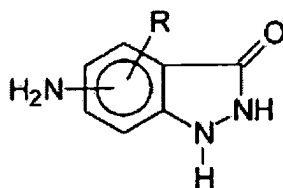
(c) um aminoindol representado pela fórmula:



25 na qual R representa hidrogênio ou um radical alquil tendo de 1 a 14 átomos de carbono,

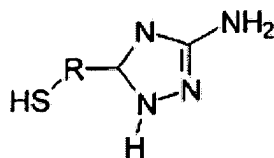
(d) um amino-indazolinona representado pela

fórmula:



na qual R é hidrogênio ou um radical alquil tendo
5 de 1 a 14 átomos de carbono,

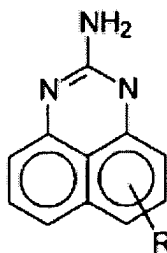
(e) um aminomercaptotriazol representado pela
fórmula:



10 na qual R pode ser ausente ou pode ser
hidrocarboneto linear ou ramificado C₁-C₁₀ selecionado do
grupo consistindo em alquil, aril, alcaril, ou arilalquil.

(f) uma aminopirimidina representada pela
fórmula:

15



na qual R representa hidrogênio ou um radical
alquil ou alcóxil tendo de 1 a 14 átomos de carbono.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1,
20 caracterizado pelo fato de que a reação em uma segunda
extrusora ou em um segundo dispositivo de mistura do
copolímero acilado reduzido feito em (A) com um composto de
poliamina é realizada na presença de um ácido.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o ácido tem um $pK_a < 4$.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o ácido é PTSA ou DBSA.

5 5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a quantidade de PTSA está entre 1 e 3 mol% com base na poliamina.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que
10 a primeira extrusora é uma extrusora de rosca dupla e o segundo dispositivo de misturação é um dispositivo de misturação estático.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a mistura de reação é
15 desgaseificada após o dispositivo misturador estático por intermédio de uma extrusora.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a relação molar entre o composto de poliamina e o agente de
20 acilação está entre 0,2 e 1,2.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 6 ou reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a temperatura da mistura de reação no dispositivo misturador estático é de pelo menos 275°C .

25 10. Copolímero de olefina multifuncional, altamente enxertado, preparado pelo processo da reivindicação 1, compreendendo ainda entre 0,2 e 20 grupos funcionais por 1.000 átomos C, os grupos funcionais consistindo em grupos amida ou imida, caracterizado pelo
30 fato de que a relação dos grupos amida ou imida com relação

aos grupos funcionais é superior a 0,85, preferivelmente superior a 0,90 e mais preferivelmente superior a 0,95.

11. Composição de óleo lubrificante caracterizada por compreender uma quantidade principal de um óleo de viscosidade de lubrificação e uma quantidade menor do copolímero de olefina multifuncional, altamente enxertado da reivindicação 10.

12. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 11, caracterizada por compreender adicionalmente pelo menos um aditivo selecionado do grupo consistindo em melhoradores de índice de viscosidade adicional, antioxidantes, inibidores de corrosão, detergentes, dispersantes, rebaixadores do ponto de congelamento, agentes antidesgaste, anti-espumantes, demulsificantes e modificadores de fricção.

13. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 11 ou 12, caracterizada pelo fato de que o óleo de viscosidade de lubrificação é selecionado a partir do grupo consistindo em óleos naturais, óleos sintéticos e suas misturas.

14. Composição de óleo lubrificante, de acordo com qualquer uma das reivindicações 11, 12 e 13, caracterizada pelo fato de que a quantidade de uma poliamida de baixo peso molecular compreendendo o composto no óleo é menor do que 50 ppm.

15. Método de melhorar economia de combustível de um veículo no qual o método é caracterizado por compreender adicionar à caixa de manivela do veículo e nela operar a composição de óleo lubrificante da reivindicação 11, 12, 13 e 14.

16. Método de melhorar a durabilidade de um veículo em que o método é caracterizado por compreender a adição a uma caixa de manivela do veículo e operação na mesma da composição de óleo lubrificante da reivindicação 5 11, 12, 13 e 14.

17. Método de estender os intervalos de drenagem de lubrificante em um veículo em que o método é caracterizado por compreender adicionar à caixa de manivela do veículo e nela aerizar a composição de óleo lubrificante 10 da reivindicação 11, 12, 13 e 14.

18. Método de melhorar as propriedades de baixa temperatura de um óleo lubrificante, sendo tal método caracterizado por compreender combinar um óleo de viscosidade de lubrificação e o copolímero de olefina 15 multifuncional, altamente enxertado da reivindicação 10 ou reivindicação 11.

19. Método de lubrificar um motor automotivo em que o método é caracterizado por compreender adicionar à caixa de manivela do motor automotivo e nela operar a 20 composição de óleo lubrificante da reivindicação 14.

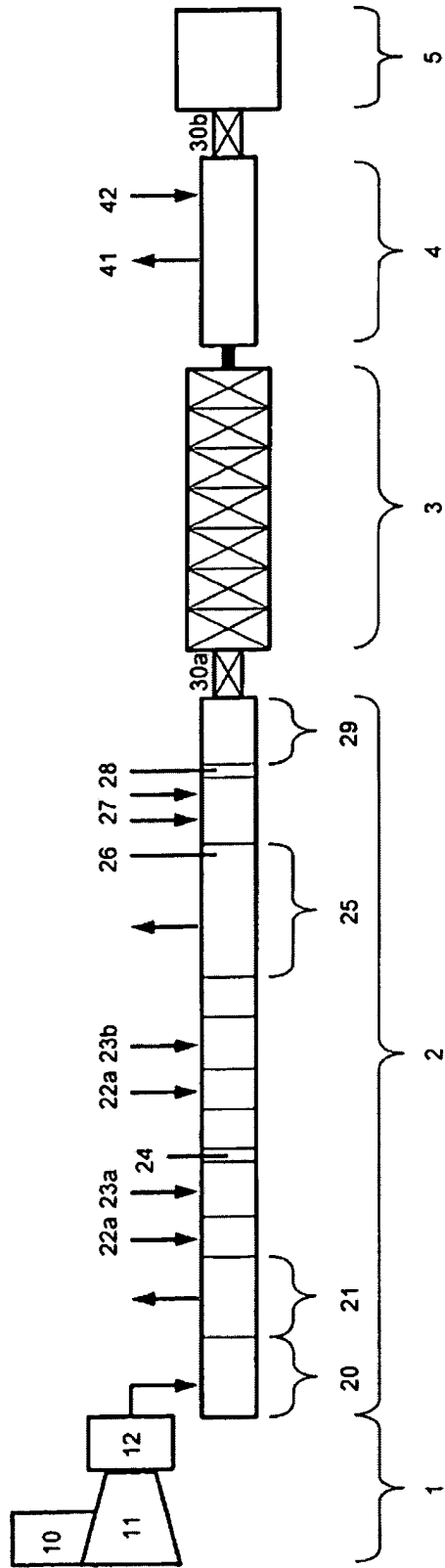


Figure 1

RESUMO

COMPOSIÇÃO DE ADITIVO COMPREENDENDO UM POLÍMERO AMIDIZADO
OU IMIDIZADO

A invenção se refere a um processo para uma
5 composição de aditivo compreendendo um polímero amidizado
ou imidizado. A invenção se refere ainda a um aditivo de
lubrificante multifuncional, altamente enxertado, útil para
melhorar o índice de viscosidade e as propriedades de
dispersão de uma composição de óleo lubrificante. A
10 presente invenção também se refere a um método de estender
os intervalos de drenagem de lubrificação e melhorar a
economia de combustível e a durabilidade da economia de
combustível. A composição de aditivo é preparada mediante:
(A) a reação de um copolímero de olefina de etileno e pelo
15 menos uma α -olefina C_3 a C_{23} compreendendo de
aproximadamente 15 a 80 mols por cento de etileno, a partir
de aproximadamente 20 a 85 mols por cento da alfa-olefina
 C_3 a C_{23} e de aproximadamente 0 a 15 por cento em peso de um
polieno, o copolímero tendo um peso molecular médio
20 numérico variando de 1.000 a 500.000, com um agente de
acilação de ácido carboxílico olefínico, o processo
compreendendo aquecer o polímero até uma condição derretida
em uma temperatura na faixa de 60°C a 240°C, enxertar, em
uma primeira extrusadora ou em um primeiro dispositivo de
25 misturação, o agente de acilação carboxílico olefínico no
copolímero, opcionalmente reduzindo subsequente o peso
molecular do copolímero em uma temperatura na faixa de
250°C a 350°C, desse modo produzindo um copolímero acilado
de peso molecular reduzido enxertado tendo um peso
30 molecular médio numérico variando de 1.000 a 80.000 e tendo

pelo menos 0,2-20 moléculas do agente de acilação de ácido carboxílico enxertado por 1.000 átomos C do copolímero de olefina, e (B) reagir, em uma segunda extrusora ou em um segundo dispositivo de mistura, o copolímero acilado
5 feito em (A) com uma poliamina.