



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

(21) **PI 0713592-0 A2**

(22) Data de Depósito: 02/06/2007
(43) Data da Publicação: 06/11/2012
(RPI 2183)



(51) *Int.Cl.:*
C10M 105/42
C10M 111/02
C10M 129/78
C10M 169/04
C10N 20/02
C10N 40/04
C10N 40/08
C10N 40/12
C10N 40/25
C10N 40/30

(54) **Título:** COMPOSIÇÕES DE LUBRIFICANTES
CONTENDO ÉSTERES COMPLEXOS

(30) **Prioridade Unionista:** 13/06/2006 DE 10 2006 027 602.7

(73) **Titular(es):** Cognis Ip Management GMBH

(72) **Inventor(es):** Dirk Rettemeyer, Jürgen Röder, Markus Scherer, Rudolf Iking, Stefan Busch, Vasu Bala

(74) **Procurador(es):** Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2007004908 de 02/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/144079de 21/12/2007

(57) **Resumo:** COMPOSIÇÕES DE LUBRIFICANTES CONTENDO ÉSTERES COMPLEXOS. A presente invenção refere-se a composição de lubrificante com uma boa estabilidade ao cisalhamento determinada através da perda da viscosidade cinemática a 100°C, contendo óleo básico e um éster complexo sintético, em que o éster apresenta uma viscosidade cinemática a 40°C maior do que 400 e até 50.000 mm²/s e é obtida através da reação de: a) polióis e ácidos dicarboxílicos e ácidos dicarboxílicos ou de b) polióis e monoálcoois e ácidos dicarboxílicos ou de c) polióis e monoálcoois de ácidos monocarboxílicos e ácidos dicarboxílicos. A lém disso, propõe-se o uso das composições como óleo de engrenagens de veículos, de eixos, de engrenagens industriais, de compressores, turbinas ou motores.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÕES DE LUBRIFICANTES CONTENDO ÉSTERES COMPLEXOS**".

Campo da Invenção

A presente invenção encontra-se no campo dos lubrificantes. Esta refere-se a composições de lubrificantes contendo ésteres complexos de alta viscosidade, bem como o uso dessas composições de lubrificantes, tais como, por exemplo, óleo para engrenagens, industrial ou de motores.

Estado da Técnica

As composições de lubrificantes obteníveis no mercado ou também lubrificantes, são produzidas a partir de um grande número de diferentes componentes naturais ou sintéticos. Para melhorar as propriedades exigidas de acordo com o campo de aplicação, acrescentam-se complementos e/ou outros aditivos. Os óleos básicos consistem muitas vezes em óleos minerais, óleos minerais altamente refinados, óleos minerais alquilados, poli- α -olefinas (PAO), polialquilenoglicóis, ésteres de fosfato, óleos de silicone, diésteres e ésteres de álcoois polivalentes. São utilizados especialmente óleos minerais das classes dos solventes naturais e óleos minerais das classes XHVI, VHVI, grupo II e grupo III.

Os diferentes lubrificantes, tais como óleo de motor, óleo de turbina; líquido hidráulico, óleo para engrenagens, óleo para compressores e similares, devem satisfazer critérios extremamente altos, tais como alto índice de viscosidade, boa eficiência de lubrificação, alta sensibilidade à oxidação, boa estabilidade térmica ou comparável.

Formulações de óleo lubrificante de alta eficiência, as quais são utilizadas como óleos para engrenagens, industriais ou motores, são especialmente óleos com alto perfil de eficiência em relação à estabilidade ao cisalhamento, viscosidade a baixa temperatura, durabilidade, perda por evaporação, eficiência energética (fuel efficiency), compatibilidade de vedação bem como proteção contra desgaste. Atualmente, tais óleos são preferivelmente formulados com PAO (especialmente PAO 6) ou com óleos minerais do grupo II ou grupo III como líquidos portadores, bem como com polímeros especiais (poliisobutilenos = PIB, copolímeros de olefina = copolímeros de

etileno/propileno = OCP, metacrilatos de polialquila = PMA) como espessantes ou aumentadores do índice de viscosidade, além dos componentes aditivos usuais. Junto com as PAO, utilizam-se normalmente também ésteres de baixa viscosidade, tais como, por exemplo, DIDA (adipato de diisodécila),
5 DITA (adipato de diisotridecila) ou TMTC (caprilato de trimetilolpropanol), especialmente como promotores de solução para tipos de aditivos polares, bem como para a otimização de compatibilidades de vedação.

Via de regra, a desvantagem do uso das PAOs ou dos polímeros são os altos custos e a baixa estabilidade ao cisalhamento, bem como a viscosidade dos lubrificantes a baixa temperatura no caso do uso de polímeros.
10

Lubrificantes à base de éster são em si conhecidos e já são utilizados há mais tempo (vide Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 3ª edição, 15º volume, 1964, páginas 285 – 294). Ésteres comuns são produtos de reação de ácidos dicarboxílicos com álcoois de valência média, tal como, por exemplo, 2-etilhexanol ou produtos de reação de polióis, tal como,
15 por exemplo, trimetilolpropano e ácidos graxos, tal como, por exemplo, ácido oléico ou uma mistura de n-octano e ácido n-decanóico. Utilizando-se, por exemplo, ácidos dicarboxílicos além de ácidos monocarboxílicos e polióis na produção de ésteres, então o ácido dicarboxílico age reticulando, o que leva
20 ao aumento dos pesos moleculares do éster e, por fim, leva a viscosidades mais elevadas ou leva a melhores efeitos de espessamento em formulação de lubrificantes. Tais ésteres são normalmente designados como ésteres complexos. Viscosidades menores a baixa temperatura das formulações preparadas com ésteres e, com isso, uma melhor facilidade de utilização a
25 baixas temperaturas foram descritas especialmente para ésteres com cadeias alquila ramificadas.

As exigências da técnica aos óleos lubrificantes refletem nas especificações habituais de acordo com classes, por exemplo, óleos multigrados, que correspondem às classes de viscosidade SAE 75-W90 para óleos para engrenagens ou 0-W20 ou 0-W30 para óleos de motores, podem
30 ser usadas praticamente em todos os períodos do ano.

Uma necessidade particular consiste, como sempre, em compo-

nentes de natureza polímera ou oligômera que, utilizados como aditivos, contribuem para preencher as exigências de composições de lubrificantes muito estáveis ao cisalhamento, que podem ser usadas em outras áreas. Além disso, esses aditivos, pelo menos, não devem piorar o índice de viscosidade. Alguns aperfeiçoadores do índice de viscosidade são conhecidos, que contudo, não mostram boa estabilidade ao cisalhamento, tal como demonstrado, por exemplo, na US 4.156.673. Da EP 488432 (= US 5070131) são conhecidos polímeros com boa estabilidade ao cisalhamento, que são produzidos a partir de copulações de poli(polialquenila). Na DE 3544061 (= US 4822508) são descritos óleos para engrenagens altamente estáveis ao cisalhamento, que contêm aditivos aperfeiçoadores do índice de viscosidade à base de ésteres do ácido acrílico ou metacrílico.

Na US 5.451.630 são descritos copolímeros de olefina (OCP), que apresentam boa estabilidade ao cisalhamento. Além disso, descreve-se, que a boa estabilidade ao cisalhamento diminui com o tamanho da molécula e, com isso, com uma alta viscosidade. Essa decomposição dos polímeros através de altas forças de cisalhamento leva a uma diminuição da viscosidade no lubrificante. Um ótimo aperfeiçoador do índice de viscosidade mostra uma contribuição somente insignificante para a viscosidade do lubrificante a baixas temperaturas e uma grande contribuição nas temperaturas de funcionamento. Além disso, uma alta estabilidade também deveria estar presente no caso de altas forças de cisalhamento. O objeto consistiu, portanto, em aumentar a estabilidade de cisalhamento da composição lubrificante e obter uma boa viscosidade a baixa temperatura. Ambas pioram, via de regra, através de componentes polímeros ou oligômeros, tais como, por exemplo, espessantes, aperfeiçoadores do índice de viscosidade ou dispersores polímeros.

Da EP 1281701 são conhecidos lubrificantes sintéticos, produzidos a partir de polineopentilpoliol e uma mistura de ácidos lineares e ramificados, em que o éster apresenta uma viscosidade de 68 até 400 mm²/s a 40°C. Esses foram desenvolvidos para o uso em líquidos de compressores refrigerantes.

Da EP 938536 são conhecidos lubrificantes, que contêm ésteres sintéticos, que são obtidos através da reação de polióis com misturas de ácidos monocarboxílicos e eventualmente ácidos polibásicos e apresentam uma alta estabilidade térmica e oxidativa. A viscosidade dos ésteres a 100°C importa no máximo em aproximadamente 80 mm²/s. Não foram dadas informações em relação à estabilidade ao cisalhamento.

Por um lado, o objetivo foi disponibilizar composições de lubrificantes altamente estáveis ao cisalhamento com novos sistemas espessantes, que pelo menos não pioram o índice de viscosidade e que sejam aplicáveis em muitas áreas. Viscosidades a baixa temperatura e/ou estabilidades ao cisalhamento devem ser aperfeiçoadas em comparação com aumentadores de espessamento ou VI usuais, correspondentes ao estado da técnica, bem como assegurar a compatibilidade do sistema espessante com os componentes residuais das formulações de lubrificantes, especialmente a baixas temperaturas. Um outro objetivo consistiu em ou reduzir ou eliminar o teor de espessantes ou aumentadores VI polímeros e/ou oligômeros correntes (por exemplo, OCP's, PIB's, metacrilatos de polialquila) nas composições de lubrificantes, bem como substituir componentes portadores caros, tal como PAO por óleos do grupo II ou III. Para óleos lubrificantes, que já são formulados com óleos do grupo II ou grupo III, ao contrário, foi desejável uma troca desses óleos do grupo II e III por óleos do grupo I mais baratos. Tecnicamente, a redução ou eliminação de polímeros usuais deve ser vantajosa em relação à estabilidade ao cisalhamento bem como à viscosidade a baixa temperatura.

Há um problema particular, se os lubrificantes, além da alta estabilidade à oxidação e baixa viscosidade a baixa temperatura, devem apresentar uma melhor tolerância em relação aos materiais de vedação. Os lubrificantes conhecidos à base de ésteres lineares com boa estabilidade à oxidação são de natureza saturada, contudo, levam ao amolecimento dos materiais de vedação usuais. Os tipos de ésteres insaturados, que derivam, por exemplo, do ácido oléico, comportam-se inversamente, na verdade, melhor em relação aos materiais de vedação, todavia, apresentam estabilidades

muito menores à oxidação. Um problema particular ocorre em relação aos materiais de vedação, tais como NBR (borracha de nitrila-butila) e suas variantes hidrogenadas (HNBR).

Além disso, há a necessidade de melhores lubrificantes com alta degradabilidade biológica. Um outro objetivo da presente invenção consistiu em colocar lubrificantes à disposição, que além de apresentarem propriedades mencionadas, esses apresentam uma boa tolerância em relação aos materiais de vedação. Nesse caso, as outras propriedades, especialmente o poder lubrificante e as propriedades reológicas do lubrificante, não podem ser negativamente influenciadas.

Foi verificado, que determinados ésteres altamente viscosos satisfazem os objetivos descritos acima de excelente maneira.

Descrição da Invenção

O objeto da invenção é uma composição lubrificante com uma boa estabilidade ao cisalhamento determinada através da perda da viscosidade cinemática a 100°C, contendo óleo básico e um éster complexo sintético, em que o éster complexo apresenta uma viscosidade cinemática a 40°C maior do que 400 e até 50.000 mm²/s e é obtido através da reação de

- a) polióis e ácidos monocarboxílicos e ácidos dicarboxílicos ou de
- b) polióis e monoálcoois e ácidos dicarboxílicos ou de
- c) polióis e monoálcoois e ácidos monocarboxílicos e ácidos dicarboxílicos.

Para os ésteres complexos mencionados foi possível demonstrar que a estabilidade ao cisalhamento da composição lubrificante contendo esses ésteres alcança resultados muito bons e a viscosidade diminui apenas de maneira insignificante. Além disso, o teor de polímeros pôde ser reduzido. A perda da viscosidade cinemática foi determinada a 100°C

- i) para óleos de engrenagens, óleos de eixos bem como óleos de embreagem para engrenagens automáticas e de mudança de velocidade de acordo com CEC L-45-T-93 (20 horas) e encontra-se em menos do que 8%, preferivelmente em menos de 5% e de modo especialmente preferido,

em menos do que 4%;

ii) para líquidos hidráulicos, para óleos de engrenagens industriais usados de modo estacionário, para óleos para a lubrificação de turbinas eólicas, para óleos de turbinas a gás, para óleos de compressores e líquidos de amortecedores determinada de acordo com CEC L-45-T-93 (20 horas) e encontra-se em menos de 15% e preferivelmente em menos de 8%;

iii) para óleos de motores de dois tempos e quatro tempos bem como para óleos de motores a diesel e Otto, determinada após o cisalhamento de acordo com ASTM D 3945 (30 ciclos) e encontra-se em menos de 15%, preferivelmente em menos de 10% e de modo especialmente preferido em menos de 7%.

O cisalhamento no sentido da invenção vale como cisalhamento permanente. Visto que a viscosidade do óleo básico devido ao cisalhamento não diminui ou apenas de modo muito insignificante, a determinação da perda da viscosidade após o cisalhamento pode ser declarada como parâmetro para os ésteres complexos.

Além disso, foi possível verificar, surpreendentemente, que as temperaturas do óleo em aplicações em engrenagens ou eixos falham menos, se os lubrificantes são formulados com ésteres complexos altamente viscosos. Isso foi demonstrado por meio do teste ARKL (VW PV 1454).

Além disso, foi possível demonstrar, que a utilização ulterior de baixas concentrações de um polímero polar, tal como, por exemplo, de um fumarato de alquila-alfa-olefina, de um metacrilato de polialquila ou de um sistema de metacrilato de alquila-alfa-olefina em uma composição lubrificante contendo o éster com viscosidade mais elevada pode atuar muitas vezes como promotor de dissolução para o éster, bem como pode diminuir as viscosidades a baixa temperatura da composição lubrificante de maneira sinérgica.

Além disso, foi possível demonstrar, que tipos de PAO caras, de viscosidade mais elevada, por exemplo, PAO 60 ou PAO 100 ou espessantes usuais, tal como OCP ou PIB, que foram acrescentados aos lubrificantes como espessantes, podem ser formulados alternativamente com os ésteres

complexos a serem contidos de acordo com a invenção e levados a boas ou melhores propriedades. Prefere-se a mistura simultânea de polímeros polares como outro componente, por exemplo, dos mencionados acima.

A **viscosidade cinemática** do éster complexo a ser utilizado encontra-se preferivelmente em 800 a 25.000 mm²/s, especialmente em 1.200 a 10.000 mm²/s, de modo particularmente preferido, em 1.300 a 5.000 mm²/s e de modo muito particularmente preferido, em 1.500 a 3.000 mm²/s. Surpreendentemente, foi demonstrado, que o uso desses ésteres leva a perdas muito pequenas da viscosidade cinemática da composição lubrificante após cisalhamento permanente. Essa propriedade possibilita a aplicação em lubrificantes, que são expostos a uma alta carga de cisalhamento.

De acordo com a invenção, preferem-se composições lubrificantes contendo o éster complexo em uma concentração de 3 a 90% em peso, em relação à quantidade total da composição lubrificante. De maneira especial, prefere-se uma concentração de 7-50% em peso e de modo particularmente preferido, de 10-34% em peso.

Em outras formas de concretização preferidas, as composições lubrificantes são caracterizadas pelo fato, de que na reação de acordo com a) utilizam-se como **ácidos monocarboxílicos**, ácidos monocarboxílicos ramificados ou misturas de ácidos monocarboxílicos lineares e ramificados, que apresentam respectivamente um número de carbonos de 5 a 40 átomos de carbono, em que preferivelmente o teor do monoácido ramificado é maior do que 90% em mol, em relação ao teor total da mistura de ácido. Preferivelmente, os ácidos monocarboxílicos apresentam 8 a 30 átomos de carbono e especialmente 10 a 18 átomos de carbono. Os ácidos monocarboxílicos são especialmente selecionados do grupo, que é formado pelos seguintes **ácidos ramificados**: ácido 2,2-dimetilpropanóico, ácido neoptanóico, ácido neoctanóico, ácido neononanóico, ácido isoexanóico, ácido neodecanóico, ácido 2-etilexanóico, ácido 3-propilexílico, ácido 3,5,5-trimetilexanóico, ácido isoeptanóico, ácido isooctanóico, ácido isononanóico, ácido isoesteárico, ácido isopalmítico, ácido de guerbet C32, ácido de guerbet C34 ou ácido de guerbet C36 e ácido isodecanóico. Os **ácidos lineares** são preferivelmente

selecionados do grupo, que é formado de ácido valérico, ácido caprônico, ácido heptanóico, ácido caprílico, ácido pelargônico, ácido cáprico, ácido undecanóico, ácido láurico, ácido tridecanóico, ácido tetradecanóico, ácido pentadecanóico, ácido palmítico, ácido margarínico, ácido esteárico, ácido nonadecanóico, ácido aráquico, ácido behênico, ácido lignocerínico, ácido mirístico, ácido cerotínico, ácido melíssico, ácido tricosanóico e ácido penta-

5 cosanóico, ácido 2-etilexanóico, ácido isotridecanóico, ácido mirístico, ácido palmoléico, ácido oléico, ácido elaidico, ácido petrosélico, ácido linólico, ácido linolênico, ácido elaeosteárico, ácido gadoléico e ácido erúcico, bem como suas misturas técnicas. Ácidos monocarboxílicos ramificados preferidos

10 são ácido isononanóico, ácido isoesteárico e ácido 2-etilexanóico.

Composições lubrificantes, que contêm ésteres complexos, que são obtidos através da reação de polióis com ácidos dicarboxílicos e ácidos monocarboxílicos ramificados, são preferidas. Esses ésteres preferidos

15 mencionados de polióis, ácidos dicarboxílicos e ácidos monocarboxílicos ramificados têm preferivelmente uma viscosidade de 1.300 a 5.000 mm²/s e de modo muito particularmente preferido de 1.500 a 3.000 mm²/s.

No sentido da invenção, entende-se por um **óleo básico** contido na composição lubrificante, um óleo, que é selecionado do grupo, que é formado de óleos minerais, óleos minerais altamente refinados, óleos minerais

20 alquilados, poli- α -olefinas, polialquilenoglicóis, ésteres de fosfato, óleos de silicone, diésteres e ésteres de álcoois polivalentes, bem como óleos minerais das classes solventes naturais e óleos minerais das classes XHVI, VH-VI, grupo II e grupo III e GTL "basestock" (óleo básico "gas-to-liquid"). Nesse

25 caso, as poli- α -olefinas podem ser formadas de C6- a C18- α -olefinas e suas misturas. Os poli- α -decenos são especialmente preferidos.

No caso dos **polióis** trata-se de acordo com a invenção, de álcoois ramificados ou lineares da fórmula geral (I) R¹(OH)_n, na qual R¹ é um grupo alifático ou cicloalifático com 2 a 20 átomos de carbono e n é pelo menos 2. É dada preferência aos polióis selecionados do grupo, que é formado

30 de neopentilglicol, 2,2-dimetilolbutano, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, mono-pentaeritritol, di-pentaeritritol, tri-pentaeritritol, etilenogli-

col, propilenoglicol, polialquilenoglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol e glicerina. O trimetilolpropano, mono-pentaeritritol e di-pentaeritritol são especialmente preferidos.

Em outras formas de concretização preferidas, as composições
5 lubrificantes são caracterizadas pelo fato, de que na reação de acordo com b) utilizam-se como **monoálcoois** álcoois ramificados ou lineares da fórmula geral (II) (R^2OH), na qual R^2 é um grupo alifático ou cicloalifático com 2 a 24 átomos de carbono e porta 0 e/ou 1, 2 ou 3 ligações duplas. Preferivelmente, os monoálcoois são selecionados do grupo, que é formado de álcool caprô-
10 nico, álcool caprílico, álcool 2-etilexílico, álcool cáprico, álcool láurico, álcool isotridecílico, álcool mirístico, álcool cetílico, álcool palmoléico, álcool esteárico, álcool isoesteárico, álcool oléico, álcool elaidico, álcool petrosélico, álcool linolílico, álcool linolenílico, álcool elaeosteárico, álcool aráquico, álcool gadoléico, álcool behenílico, álcool erucílico e álcool brassidílico, bem como
15 suas misturas técnicas.

Os **ácidos dicarboxílicos** a serem utilizados de acordo com a invenção, para a produção dos ésteres complexos são preferivelmente o ácido oxálico, malônico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, córtico, azelaico, sebácico, brassílico, tápsico e felogênico. Os anidridos dos ácidos di-
20 carboxílicos também são adequados para a reação de acordo com a invenção. O ácido azelaico ou ácido sebácico, bem como seus anidridos são especialmente preferidos.

A reação para formar os produtos de reação dos ésteres complexos decorre em sínteses em si conhecidas para a produção de ésteres. A
25 produção dos ésteres pode ser efetuada por processos conhecidos de acordo com a invenção, também de maneira tal, que visadamente estejam presentes grupos carboxila livres e/ou grupos hidroxila livres e que esses produtos com grupos carboxila livres e/ou grupos hidroxila livres sejam utilizados na composição do lubrificante. Os grupos carboxila livres presentes podem
30 ser reagidos, além disso, com aminas para amidas e os compostos resultantes como ésteres complexos, no sentido da invenção, podem estar contidos na composição do lubrificante.

Em outras formas de concretização preferidas, as composições de lubrificantes de acordo com a invenção, contêm como outro componente um **polímero polar** em uma concentração de 0,5 a 30% em peso, em relação à quantidade total da composição do lubrificante. É preferida uma concentração de 1 a 18% em peso e de modo particularmente preferido, de 2 a 12% em peso.

Os polímeros polares a serem usados de acordo com a invenção, são preferivelmente selecionados do grupo, que é formado de copolímero de fumarato de alquila- α -olefina, copolímeros de maleato de alquila- α -olefina, metacrilato de polialquila, polímero de óxido de propileno, copolímero de óxido de etileno-óxido de propileno e copolímero de metacrilato de alquila- α -olefina.

Além da boa estabilidade ao cisalhamento, os ésteres complexos a serem usados de acordo com a invenção, mostram uma alta **tolerância em relação aos materiais de vedação**, que são usualmente empregados. O teste para tolerância em relação aos materiais de vedação pode ser efetuado, por exemplo, de acordo com o teste-padrão ASTM D 471, por exemplo, durante 168 horas a 100°C. Após este teste, os ésteres complexos a serem usados de acordo com a invenção nos materiais de vedação, mostram um aumento de volume de, no máximo, 20%, preferivelmente no máximo, de 10%, uma perda de dureza inferior a 15%, preferivelmente inferior a 10% e uma redução da dilatação por ruptura inferior a 50%, preferivelmente inferior a 30%.

Problemas de estabilidade dos materiais de vedação em relação à composição do lubrificante à base de éster, ocorrem particularmente durante o uso de borracha de nitrila ou acrilnitrila-butadieno ou suas variantes hidrogenadas. Tipicamente, esses materiais de vedação são amolecidos por ésteres como lubrificantes, que se manifesta por um aumento de volume. Esse amolecimento leva a uma menor dureza e menor estabilidade à ruptura ou dilatação por ruptura.

Em uma forma de concretização preferida da invenção, a tolerância dos ésteres complexos a serem usados em relação aos materiais de

vedação, que são selecionados do grupo, que é formado por NR (borracha natural), NBR (borracha de nitril-butadieno), HNBR (borracha nitrogenada nitril-butil), FPM (borracha de flúor), ACM (borracha de acrilato), PTFE (teflon), PU (poliuretano), silicone, poliacrilato e neoprene, de modo particularmente preferido, em relação à NBR, HNBR e ACM.

Em uma forma de concretização preferida do uso de acordo com a invenção, a estabilidade dos materiais de vedação em relação aos ésteres é determinada com grupos alquila ramificados de acordo com o teste ASTM D 471 mencionado e os critérios mencionados são satisfeitos.

Os ésteres complexos a serem usados de acordo com a invenção mostram, além disso, uma boa estabilidade à oxidação e térmica além das propriedades já mencionadas. Essa foi determinada de acordo com a DIN EN ISO 4263-3.

No sentido da invenção, os termos composição de lubrificante, lubrificante, óleo lubrificante e formulação foram usados como sinônimos.

Além dos outros componentes mencionados, a composição do lubrificante de acordo com a invenção, ainda pode conter outros **aditivos**, que são selecionados do grupo, que é formado de espessantes polímeros, aumentadores do índice de viscosidade, antioxidantes, inibidores de corrosão, detergentes, agentes de dispersão, desmulsificantes, desespumantes, corantes, aditivos de proteção contra desgaste, aditivos EP ("Extrem Pressure") e AW ("Antiwear") e aumentadores do valor de fricção ("friction modifier").

Um outro objetivo da invenção é o uso da composição de lubrificante de acordo com a invenção, especialmente nas formas de concretização preferidas, como óleo de engrenagem de veículos, de eixos, de engrenagens industriais, de compressores, turbinas ou motores. O uso como óleo de engrenagem de veículos, de eixos, de caixa de marchas ou de engrenagens industriais é particularmente preferido.

Exemplos

Exemplo (1-10) (B1-B10): Comparação de diversas composições de lubrificantes

A tabela 1 mostra uma compilação de formulações de exemplos e de exemplos comparativos. Demonstra-se nitidamente que, com base nos ésteres HVE I ou HVE II altamente viscosos, é possível formular óleos de engrenagens da classe SAE 75W-90 com boas propriedades de baixa temperatura (baixas viscosidades dinâmicas, ao todo < 300.000 mPa.s; medidas a -40°C). É nítida a melhor estabilidade ao cisalhamento das formulações dos exemplos (com exceção de B5 e B6, que apontam exclusivamente para um efeito de acordo com a invenção, do melhoramento das propriedades de baixa temperatura e para a possibilidade de utilizar óleos minerais do grupo III ao invés da PAO 6) em comparação com o exemplo comparativo (VB1). O efeito é tanto mais nítido, quando se considera, que VB1 foi formulado com sistemas PIB e OCP, os quais são classificados com sendo particularmente estáveis ao cisalhamento. Reconhece-se, que a utilização de ésteres altamente viscosos introduz formulações com boas viscosidades a baixa temperatura do mesmo modo por meio de PAO 8 ou com um óleo mineral do grupo III, ao invés de por meio de PAO 6 (vide B4, B5, B6). Demonstra-se, que a utilização de determinados polímeros em menores concentrações tem um efeito sinérgico sobre um aumento das viscosidades a baixa temperatura (vide B2 em comparação com B3, B2 em comparação com B7, B2 em comparação com B10, bem como B5 em comparação com B6). Foi possível demonstrar isso tanto por meio de polímeros de metacrilato de alquila (vide B5 e B6), copolímeros de metacrilato de alquila- α -olefina (vide B3), copolímeros de maleato de alquila- α -olefina (vide B7), como também por meio de copolímeros de fumarato de alquila- α -olefina (vide B10). No caso da utilização de polímeros de metacrilato de alquila, a estabilidade ao cisalhamento das formulações piora (vide B5 e B6), o que foi atribuído ao cisalhamento do polímeros de metacrilato de alquila. Do mesmo modo, é possível observar, que formulações à base de HVE II trazem vantagens à temperatura de permanência média no teste ARKL (VW PV 1454) (vide VB1 em comparação com

B8 e B9). Este teste reflete temperaturas do óleo de funcionamento nas aplicações em engrenagens e eixos e se realiza de modo tanto mais positivo, quanto mais baixas são as temperaturas observadas. Do mesmo modo, observou-se, que foi possível reduzir valores de fricção, bem como o desgaste por utilização dos óleos de acordo com a invenção, diminuiu. Isso foi mostrado com base no teste SRV usual na indústria (vide VB1 em comparação com B2).

Todos os métodos usados, bem como as denominações exatas dos materiais de aplicação usados, são mostrados na tabela 1.

Formulações do exemplo comparativo (VB1) e do exemplo (B1-B10) (óleos de engrenagens SAE 75W-90)						
composição	VB1	B1	B2	B3	B4	
PAO 6	52,00%	27,0%	54,20%	54,60%		
PAO 8					47,90%	
HVE 1		37,00%				
DIDA	10,00%	10,00%			10,00%	
HVE II			33,80%	29,10%	30,10%	
PIB I	13,00%					
OCP I	13,00%					
óleo mineral do grupo III						
copolímero de maleato de alquila- α -olefina I		14,00%		4,30%		
metacrilato de alquila I						
copolímero de maleato de alquila- α -olefina I						
Copolímero de fumarato de alquila- α -olefina I						
pacote de aditivos I	12,00%	12,00%	12,00%	12,00%	12,00%	
Resultados						
viscosidade cinemática a 100°C (DIN 51562)	16,64 mm ² /s	17,27 mm ² /s	18,56 mm ² /s	16,42 mm ² /g	16,36 mm ² /s	
viscosidade cinemática a 40°C (DIN 51562)	114,93 mm ² /s	127,46 mm ² /s	108,65 mm ² /s	107,91 mm ² /s	106,85 mm ² /s	
viscosidade dinâmica a 40°C (DIN 51398)	115000 mPa s	279000 mPa s	118000 mPa s	122000 mPa s	67200 mPa s	
pour point (ASTM D 97)	-50°C	-53°C	-49°C	-53°C	-51°C	
índice de viscosidade	157	149	165	164	165	
estabilidade ao cisalhamento: perda de viscosidade cinemática 100°C (DIN 51562; CEC L-45-T-93)	8,1%	4,70%	3,70%	3,90%	4,20%	
temperatura de permanência média no teste ARKL (VW PV 1454)	133°C					
SRV: valor de fricção máximo/mínimo*	0,145/0,095		0,136/0,073			
SRV: profundidade máxima de aspereza*	2,00 μ m		0,86 μ m			
profundidade de perfil*	2,23 μ m		1,48 μ m			
profundidade de onda*	0,61 μ m		0,48 μ m			

Formulações do exemplo comparativo (VB1) e do exemplo (B1-B10) (óleos de engrenagens SAE 75W-90)						
composição	B5	B6	B7	B8	B9	B10
PAO 6			54,60%	45,00%	45,10%	54,60%
PAO 8						
HVE 1						
DIDA				10,00%	10,00%	
HVE II	24,30%	31,30%	29,10%	33,00%	24,30%	29,10%
PIB I						
OCP I						
óleo mineral do grupo III	53,90%	50,70%				
copolímero de maleato de alquila- α -olefina I						
metacrilato de alquila I	9,80%	5,00%			8,60%	
copolímero de maleato de alquila- α -olefina I			4,30%			
copolímero de fumarato de alquila- α -olefina I						4,30%
pacote de aditivos I	12,00%	12,00%	12,00%	12,00%	12,00%	12,00%
Resultados						
viscosidade cinemática a 100°C (DIN 51562)	18,55 mm ² /s	17,21 mm ² /s	15,25 mm ² /s	16,63 mm ² /s	16,53 mm ² /s	15,41 mm ² /s
viscosidade cinemática a 40°C (DIN 51562)	104,70 mm ² /s	106,03 mm ² /s	97,52 mm ² /s	105,47 mm ² /s	99,25 mm ² /s	98,47 mm ² /s
viscosidade dinâmica a 40°C (DIN 51398)	153000 mPa s	78800 mPa s	98400 mPa s	96000 mPa s	942000 mPa s	
pour point (ASTM D 97)	-48°C	-45°C	-49°C			-50°C
índice de viscosidade	171	178	165	171	181	166
estabilidade ao cisalhamento: perda de viscosidade cinemática 100°C (DIN 51562; CEC L-45-T-93)	12,50%	10,00%	3,5%			3,60%
temperatura de permanência média no teste ARKL (VW PV 1454)				129,1°C		130,4°C
SRV: valor de fricção máximo/mínimo*						
SRV: profundidade máxima de aspereza*						
profundidade de perfil*						
profundidade de onda*						

- PAO 4: Nexbase 2004 da firma Neste Oil Corp.
- PAO 6: Nexbase 2006 da firma Neste Oil Corp.
- PAO 8: Nexbase 2008 da firma Neste Oil Corp.
- HVE I: ésteres altamente viscosos disponíveis comercialmente com uma viscosidade cinemática medida a 40°C de 445 mm²/s (por exemplo, Synative ES 3237 da firma Cognis)
- 5 HVE II: ésteres altamente viscosos com uma viscosidade cinemática medida a 40°C de 2000 mm²/s; obtida por métodos conhecidos através da reação de pentaeritritol, ácido isoesteárico e ácido sebácico
- 10 DIDA: adipato de diisododecila, por exemplo, Synative ES DIDA da firma Cognis Deutschland GmbH & Co. KG
- óleo mineral do grupo III: Nexbase 3043 da firma Neste Oil Corp.
- copolímero de metacrilato de alquila- α -olefina I: Viscobase 11-574 da firma RohMax
- 15 metacrilato de alquila I: Viscoplex 0-101 da firma RohMax
- copolímero de maleato de alquila- α -olefina I: Gear-Lube 7930
- copolímero de fumarato de alquila- α -olefina I: Gear-Lube 7960
- pacote de aditivos I: Anglamol 6004 J da firma Lubrizol
- PIB I: Lubrizol 8406 da firma Lubrizol
- 20 OCP I: Lubrizol 8407 da firma Lubrizol
- condições de teste *SRV: -aparelho SRV 1 da firma Optimol Instruments Prüftechnik GmbH
- aumentar a carga dentro de 22 minutos para 200 N, mais 5 minutos a 300 N, 43 minutos restantes a 600 N; duração do teste: 70 minutos
- 25
- temperatura: 100°C
 - trajeto da esfera: 1,00 mm
 - freqüência: 50 Hz
 - emparelhamento do material: esfera com 10 mm de diâmetro em cilindros com superfície ondulada.
- 30
- Vários óleos de motores com ésteres de acordo com a presente invenção (B13 – B15) foram produzidos e suas propriedades testadas. Os resultados da medição para óleos de motores comparáveis do estado da

técnica também são mostrados para fins de comparação (B11 e B12). Os resultados encontram-se na seguinte tabela 2:

composição	B11	B12	B13	B14	B15
PAO 4	20	47	20	41,5	47
PAO 6	44,2	11,1	44,5	9,8	26
HVE II			3,5	19	15
óleo mineral do grupo III	20	20	20	17,7	
copolímero de metacrilato de alquila- α -olefina I	3,5	9,9			
metacrilato de alquila I	0,3				
pacote de aditivos I	12	12	12	12	12
Resultados					
viscosidade cinemática a 100°C (DIN 51562)	7,18	10,77/10,61	6,93	10,59/10,48	9,50
viscosidade cinemática a 40°C (DIN 51562)	38,82	61,79	38,71	62,40	59,40
viscosidade dinâmica a 35°C (DIN 51398)	5800	26100			8500
índice de viscosidade	150	166	140	160	142
estabilidade ao cisalhamento: perda de viscosidade cinemática a 100°C (DIN 51562; CEC L-45-T-93)		36,8%		3,0%	

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de lubrificante com uma boa estabilidade ao cisalhamento determinada através da perda da viscosidade cinemática a 100°C, contendo óleo básico e um éster complexo sintético, em que o éster complexo apresenta uma viscosidade cinemática a 40°C maior do que 400 e até 50.000 mm²/s e é obtida através da reação de:

a) polióis e ácidos monocarboxílicos e ácidos dicarboxílicos ou de

b) polióis e monoálcoois e ácidos dicarboxílicos ou de

10 c) polióis e monoálcoois e ácidos monocarboxílicos e ácidos dicarboxílicos.

2. Composição de lubrificante, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a perda da viscosidade cinemática a 100°C

15 i) para óleos de engrenagens, óleos de eixos, bem como óleos de embreagem para engrenagens automáticas e de mudança de velocidade de acordo com CEC L-45-T-93 (20 horas) encontra-se em menos do que 8%,

20 ii) para líquidos hidráulicos, para óleos de engrenagens industriais usados de modo estacionário, para óleos para a lubrificação de turbinas eólicas, para óleos de turbinas a gás, para óleos de compressores e líquidos de amortecedores determinada de acordo com CEC L-45-T-93 (20 horas) encontra-se em menos de 15%,

25 iii) para óleos de motores de dois tempos e quatro tempos bem como para óleos de motores a diesel e Otto, determinada após o cisalhamento de acordo com ASTM D 3945 (30 ciclos), encontra-se em menos de 15%.

3. Composição de lubrificante, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o éster complexo está presente em uma concentração de 3 a 90% em peso, em relação à quantidade total da composição de lubrificante.

4. Composição de lubrificante, de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que na reação de acordo com a) na

reivindicação 1, utilizam-se como ácidos monocarboxílicos, ácidos monocarboxílicos ramificados ou misturas de ácidos monocarboxílicos lineares e ramificados, que apresentam respectivamente um número de carbonos de 5 a 40 átomos de carbono.

5 5. Composição de lubrificante, de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que os polióis representam álcoois ramificados ou lineares da fórmula geral (I) $R^1(OH)_n$, na qual R^1 é um grupo alifático ou cicloalifático com 2 a 20 átomos de carbono e n é pelo menos 2.

10 6. Composição de lubrificante, de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que os monoálcoois representam álcoois ramificados ou lineares da fórmula geral (II) R^2OH , na qual R^2 é um grupo alifático ou cicloalifático com 2 a 20 átomos de carbono.

15 7. Composição de lubrificante, de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que os ácidos dicarboxílicos são selecionados do grupo que é formado de ácido oxálico, malônico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, córtico, azeláico, sebácico, brassílico, tápsico e felogênico.

20 8. Composição de lubrificante, de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que como outro componente está contido um polímero polar em uma concentração de 0,5 a 30% em peso (especialmente 1-18 e de modo particularmente preferido 2 a 12), em relação à quantidade total da composição de lubrificante.

25 9. Composição de lubrificante, de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que o polímero polar é selecionado do grupo que é formado de metacrilato de polialquila, copolímero de fumarato de alquila-alfa-olefina, copolímero de maleato de alquila-alfa-olefina, polímero de óxido de propileno, copolímero de óxido de etileno-óxido de propileno e copolímero de metacrilato de alquila-alfa-olefina.

30 10. Composição de lubrificante, de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que podem estar contidos outros aditivos, que são selecionados do grupo que é formado de espessantes polímeros, aumentadores do índice de viscosidade, antioxidantes, inibidores de

corrosão, detergentes, agentes de dispersão, desemulsificantes, desespumantes, corantes, aditivos de proteção contra desgaste, aditivos EP ("Extrem Pressure") e AW ("Antiwear") e aumentadores do valor de fricção ("friction modifier").

- 5 11. Uso de composições de lubrificantes de acordo com as reivindicações 1 a 10, como óleo de engrenagens de veículos, de eixos, de engrenagens industriais, de compressores, turbinas ou motores.

RESUMO

Patente de Invenção: "**COMPOSIÇÕES DE LUBRIFICANTES CONTENDO ÉSTERES COMPLEXOS**".

5 A presente invenção refere-se a composição de lubrificante com uma boa estabilidade ao cisalhamento determinada através da perda da viscosidade cinemática a 100°C, contendo óleo básico e um éster complexo sintético, em que o éster complexo apresenta uma viscosidade cinemática a 40°C maior do que 400 e até 50.000 mm²/s e é obtida através da reação de:

10 a) polióis e ácidos monocarboxílicos e ácidos dicarboxílicos ou de b) polióis e monoálcoois e ácidos dicarboxílicos ou de c) polióis e monoálcoois e ácidos monocarboxílicos e ácidos dicarboxílicos. Além disso, propõe-se o uso das composições de lubrificantes mencionadas contendo os ésteres complexos como óleo de engrenagens de veículos, de eixos, de engrenagens industriais, de compressores, turbinas ou motores.