



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

(21) **PI 0712333-7 A2**

(22) Data de Depósito: 05/06/2007
(43) Data da Publicação: 31/01/2012
(RPI 2143)



(51) *Int.Cl.:*
C10M 111/00

(54) Título: MÉTODO PARA MELHORAR A LIBERAÇÃO DE AR, ÓLEO LUBRIFICANTE COM PRIORIDADES DE LIBERAÇÃO DE AR FAVORÁVEIS, MÉTODOS PARA MISTURAR UM ÓLEO LUBRIFICANTE PARA OBTER LIBERAÇÃO DE AR FAVORÁVEL, E PARA OBTER VISCOSIDADES BROOKFIELD POR VARREDURA FAVORÁVEIS, E UM PONTO DE FLUIDEZ FAVORÁVEL

(30) Prioridade Unionista: 06/06/2006 US 60/811273

(73) Titular(es): Exxonmobil Research And Engineering Company

(72) Inventor(es): Angelas S. Galiano-Roth, James T. Carey, Thomas G. Dietz

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT US2007013204 de 05/06/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/145923de 21/12/2007

(57) Resumo: MÉTODO PARA MELHORAR A LIBERAÇÃO DE AR, ÓLEO LUBRIFICANTE COM PROPRIEDADES DE LIBERAÇÃO DE AR FAVORÁVEIS, E, MÉTODOS PARA MISTURAR UM ÓLEO LUBRIFICANTE PARA OBTER LIBERAÇÃO DE AR FAVORÁVEL, E PARA OBTER VISCOSIDADES BROOKFIELD POR VARREDURA FAVORÁVEIS, E UM PONTO DE FLUIDEZ FAVORÁVEL. É descrito um método para melhorar a liberação de ar. O método compreende obter um lubrificante compreendendo duas cargas base. A primeira carga base compreende uma viscosidade maior do que 100 cSt, Kv100°C. A segunda carga base compreende uma viscosidade menor do que 10 cSt, Kv100°C. Além disso, uma formulação de lubrificante e método para misturar uma formulação de lubrificante são também descritos. A formulação de lubrificante compreende pelo menos duas cargas base. Pelo menos 5 por cento e não mais do que 90 por cento de uma primeira carga base compreendendo óleo com uma viscosidade maior do que 300 cSt, Kv100°C. Pelo menos 5 por cento e não mais do que 90 por cento de uma segunda carga base compreendendo óleo com uma viscosidade menor do que 10 cSt, Kv100°C.

“MÉTODO PARA MELHORAR A LIBERAÇÃO DE AR, ÓLEO LUBRIFICANTE COM PROPRIEDADES DE LIBERAÇÃO DE AR FAVORÁVEIS, MÉTODOS PARA MISTURAR UM ÓLEO LUBRIFICANTE PARA OBTER LIBERAÇÃO DE AR FAVORÁVEL, E PARA OBTER VISCOSIDADES BROOKFIELD POR VARREDURA FAVORÁVEIS, E UM PONTO DE FLUIDEZ FAVORÁVEL”

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Todos os sistemas de óleo lubrificante contêm algum ar. Ele pode ser encontrado em quatro fases: ar livre, ar dissolvido, ar arrastado e espuma. O ar livre é aprisionado em um sistema, tal como uma bolsa de ar de uma linha hidráulica. O ar dissolvido é em solução com o óleo e não é visível a olho nu. A espuma é um acúmulo de bolhas estreitamente adensadas, circundadas por películas finas de óleo que acumulam-se na superfície do óleo.

O arraste de ar é uma pequena quantidade de ar na forma de bolhas extremamente pequenas (geralmente menores do que 1 mm de diâmetro) dispersas por toda a massa do óleo. A agitação do óleo lubrificante com o ar no equipamento, tais como mancais, acoplamentos, engrenagens, bombas e linhas de retorno de óleo, pode produzir uma dispersão de bolhas de ar finamente divididas. Se o tempo de permanência no reservatório for demasiado curto para permitir que as bolhas de ar elevem-se para a superfície do óleo, uma mistura de ar e óleo circulará através do sistema de óleo lubrificante. Isto pode resultar em uma incapacidade de manter a pressão do óleo (particularmente com bombas centrífugas), incompletas películas de óleo nos mancais e engrenagens e fraco desempenho ou falha do sistema hidráulico. O arraste de ar é tratado diferentemente do que a espuma e é muitíssimo frequentemente um problema completamente separado. Uma lista parcial dos efeitos potenciais do arraste de ar inclui: cavitação de bomba, esponjoso, operação errática de hidráulicos, perda de controle de precisão;

vibrações, oxidação do óleo, desgaste de componente devido a viscosidade lubrificante reduzida, paralisação de equipamento quando baixa pressão do óleo comuta desengate,, “microdieselização” devido à ignição da caixa de bolhas nas elevadas temperaturas geradas pelas bolhas de ar comprimidas, problemas de segurança em turbinas se dispositivos de excesso de velocidade não reagirem bastante rapidamente e perda de altura de carga em bombas centrífugas.

Os antiespumantes, incluindo aditivos de silicone, ajudam a produzir bolhas menores na massa do óleo. Em sistemas estagnantes, a combinação de bolhas menores e maior densidade de caixa pode causar sérios problemas de arraste de ar. Os sistemas de óleo de turbina com reservatórios quiescentes de diversos milhares de galões podem ter problemas de arraste de ar com tão pouco quanto metade de uma parte por milhão de silicone.

Exposição casual ao silicone pode ter um efeito significativo sobre o lubrificante. Há informes de arraste de ar resultando de óleo passando através de mangueiras que tinham sido formadas em um mandril revestido de silicone. Em um exemplo em uma aplicação de turbina, todas as fontes de ar foram removidas e o sistema foi cuidadosamente avaliado, componente por componente, para verificar quanto a fontes de contaminação. Após uma busca exaustiva, o culpado foi constatado ser um revestimento de silicone nos cabos elétricos, que estavam imersos em óleo. Outras causas conhecidas de problemas de arraste incluem contaminantes, excesso de aditivamento e projeto de reservatório.

Um método largamente empregado para testar as propriedades de liberação do ar de óleos de petróleo é ASTM D3427-03. Este método de teste mede o tempo para o teor de ar arrastado cair para o valor relativamente baixo de 0,2% sob um conjunto padronizado de condições de teste e em consequência permite a comparação da capacidade dos óleos separarem ar arrastado sob condições em que um tempo de separação é disponível. A

significância deste método de teste não foi totalmente estabelecida. Entretanto, o ar arrastado pode provocar porosidade e falta de sensibilidade do controle dos sistemas de turbina e hidráulico. Este teste pode não ser adequado para classificar óleos em aplicações em que os tempos de permanência são curtos e o teor de gás é elevado.

No método ASTM D3427, o ar comprimido é soprado através do óleo de teste, que foi aquecido a uma temperatura de 25, 50 ou 75°C. Após o fluxo de ar ser parado, o tempo requerido para o ar arrastado no óleo reduzir de volume a 0,2% é usualmente registrado como o tempo de liberação do ar.

A maioria das soluções para o problema de arraste de ar tem sido reprojeter o reservatório ou escolher aditivos que provavelmente não causem problemas de aeração. Há necessidade de criar novas cargas base, lubrificante, aditivos e suas combinações, que tenham melhoradas propriedades de liberação de ar, para reduzir os problemas de aeração. Por conseguinte, esta invenção satisfaz essa necessidade.

SUMÁRIO

É descrito um método de obterem-se propriedades de liberação de ar favoráveis. O método compreende um óleo lubrificante compreendendo pelo menos duas cargas base com a diferença de viscosidade entre as primeira e segunda cargas base maior do que 96 cSt, Kv100°C e o óleo lubrificante provê liberação de ar menor do que o tempo de 20 minutos a 0,1% de ar em um teste ASTM D3227 e lubrificando-se com o óleo lubrificante.

Em uma segunda forma de realização, uma nova formulação lubrificante é descrita. Em uma forma de realização, a nova formulação lubrificante compreende pelo menos duas cargas base. Pelo menos 5 por cento e não mais do que 90 por cento de uma primeira carga base, compreendendo um óleo sintético com uma viscosidade maior do que 300 cSt, Kv100°C. Pelo menos 5 por cento e não mais do que 90 por cento de uma segunda carga base compreendendo um óleo com uma viscosidade menor do que 10 cSt,

Kv100°C com uma diferença de viscosidade das primeira e segunda cargas base de pelo menos 96 cSt, Kv100°C. A composição de óleo lubrificante tem uma viscosidade maior do que 4 cSt, Kv100°C e um índice de viscosidade de pelo menos 130.

5 Em uma terceira forma de realização, é descrito também um método para misturar uma nova formulação. O método compreende obter um lubrificante de primeira carga base sintética, a primeira carga base tendo uma viscosidade maior do que 100 cSt, Kv100°C, obtendo-se um lubrificante de segunda carga base sintética, o lubrificante de segunda carga base tendo uma
10 viscosidade menor do que 10 cSt, Kv100°C, e misturando-se o lubrificante das primeira e segunda cargas base para produzir o óleo lubrificante que provê uma viscosidade maior do que 3,5 cSt, Kv100°C e um índice de viscosidade maior do que 120.

 Além disso, são descritos métodos para tanto melhorar as
15 Viscosidades Brookfield por varredura como abaixar os pontos de fluidez. Estes métodos compreendem obter um óleo lubrificante compreendendo pelo menos duas cargas base, pelo menos 10 por cento e não mais do que 60 por cento de uma primeira carga base compreendendo um óleo sintético com uma viscosidade maior do que 100 cSt, Kv100°C, pelo menos 5 por cento e não
20 mais do que 30 por cento de uma segunda carga base compreendendo um óleo com uma viscosidade menor do que 6 cSt, Kv100°C, em que o óleo lubrificante fornece uma Viscosidade Scanning Brookfield menor do que 6000 cP a -5 graus Celsius, empregando-se um teste ASTM D5133 e lubrificar com óleo lubrificante.

25 DESCRIÇÃO DETALHADA

 No Pedido Provisório U.S. No. 60/688086, verificou-se uma nova combinação de cargas base que supre um inesperado aumento de proteção de microcorrosão. Verificou-se também que estas cargas base provêm melhoradas propriedades de aeração.

Em uma forma de realização a formulação lubrificante compreende pelo menos duas cargas base com uma diferença de viscosidade entre as primeira e segunda cargas base maior do que 96 cSt, Kv100°C e o óleo lubrificante provê um tempo de liberação de ar a 0,2% de ar no teste ASTM 3427 de 17 minutos ou menos. Uma redução do ponto de fluidez no teste ASTM D97 de 6°C é observada. A viscosidade cinemática é determinada medindo-se o tempo para um volume de líquido escoar sob gravidade através de um viscosímetro capilar de vidro calibrado. A viscosidade é tipicamente medidas em unidades de centistokes (cSt, ou mm²/s). A classificação de viscosidade ISO, que é tipicamente citada para óleos lubrificantes industriais de lubrificantes acabados, baseada nas viscosidades observadas a 40°C. Os óleos de carga base usados para misturar óleos acabados são geralmente descritos usando-se as viscosidades observadas a 100°C.

Em uma segunda forma de realização, a nova formulação de lubrificante compreende pelo menos duas cargas base. A primeira carga base compreendendo óleo sintético com uma viscosidade maior do que 150 cSt, Kv100°C. A segunda carga base compreende óleo com uma viscosidade menor do que 10 cSt, Kv100°C. Em uma forma de realização preferida, a segunda carga base compreende óleo lubrificante com uma viscosidade menor do que 6 cSt, Kv100°C. Preferivelmente, a viscosidade do segundo lubrificante deve ser de pelo menos 2 cSt, Kv100°C. Mesmo mais preferível é uma viscosidade entre 3 e 5 cSt, Kv100°C.

Uma forma de realização exemplo mais específica é a combinação de índice de alta viscosidade PAO 150 (150 cSt, Kv100°C) e uma polialfaolefina (“PAO”) de baixa viscosidade, incluindo PAOs com uma viscosidade menor do que 6 cSt, Kv100°C e, mais preferivelmente, com uma viscosidade entre 2 e 4 (2 cSt ou 4 cSt, Kv100°C) e mesmo mais preferivelmente com uma pequena quantidade de ésteres ou aromáticos alquilados. Os ésteres incluindo ésteres ou aromáticos alquilados podem ser

usados como uma carga base adicional ou como uma carga de co-base com as primeira e segunda cargas base para solubilidade do aditivo. A PAO de alto índice de viscosidade é um óleo lubrificante sintético de alta viscosidade e é um lubrificante comercialmente disponível vendido pela ExxonMobil Corporation de Fairfax, Virgínia, enquanto os ésteres e as PAOs são lubrificantes de mercadorias comercialmente disponíveis. O éster preferido é um adipato de alquila.

A Tabela 1 mostra o benefício de liberação do ar com base no óleo do assunto totalmente formulado, empregando as viscosidades extremas das cargas base misturadas e um produto de óleo de engrenagem típico, comercialmente disponível e totalmente formulado ISO 3420. A presente invenção é um óleo lubrificante com um primeiro óleo de base de pelo menos 300 cSt, Kv100°C e um segundo óleo de base menor do que 10 cSt, Kv100°C. Esta invenção foi comparada em relação a um óleo de engrenagem ISO 320 típico, com um primeiro óleo de base de 100 cSt, Kv100°C e um segundo óleo de base de menos do que 6 cSt, Kv100°C.

Tabela 1

Figura 1:

ASTM D3427

(75C) Resultados

Liberação Ar em Minutos	Presente Invenção	Óleo de Engrenagem ISO 320 T
Tempo para 0,1% ar	14	25
Tempo para 0,2% ar	12	21

O aumento do desempenho de liberação de ar da presente invenção é um resultado inesperado, uma vez que o desempenho típico destes óleos muito viscosos (ISO 320) é tipicamente um tempo de liberação de ar a 0,2% de ar no teste ASTM D3227 para ser de 20 minutos ou mais. O desempenho a baixa temperatura destas novas formulações mostra também significativa melhoria, como demonstrado nos dados dos ASTM D97 e D5133 mostrados na Tabela 2. O aumento do desempenho de liberação de ar

da presente invenção é inesperado e novo, uma vez que o desempenho típico destes óleos muito viscosos (ISO 320) é tipicamente um tempo de liberação de ar a 0,2% de ar no teste ASTM D3227 de 20 minutos ou mais.

5 A Tabela 2 é uma Tabela mostrando o benefício a baixa temperatura para o óleo do assunto totalmente formulado, empregando as extremas viscosidades do Óleo de cargas base misturadas em uma forma de realização da invenção recorrente, enquanto que os outros são produtos comercialmente disponíveis totalmente formulados típicos. Os produtos comerciais são rotulados Óleo B, Óleo C e Óleo D.

10 **Tabela 2**

Viscosidade Brookfield por Varredura ASTM D5133				
Temp. (°C)	Viscosidade (cP)			
	Óleo A	Óleo B	Óleo C	Óleo D
-5,0	4.500	6.100	6.280	7.454
-10,0	7.600	10.000	10.300	12.900
-20,0	21.000	29.500	30.500	41.600
-30,0	78.000	105.000	110.00	220.000
-40,0	170.000	210.000	220.000	TVM
Ponto de fluidez ASTM D97				
	-45°C	-39°C	-39°C	-29°C

Como pode ser visto nos dados da Tabela 2, não somente é o Ponto de fluidez (ASTM D97) da presente invenção reduzido, mas também a resistência ao espessamento em temperaturas mais baixas pode ser observada nos dados de Viscosidade Brookfield (ASTM D5133).

15 Em uma forma de realização preferida, as cargas base incluem pelo menos uma carga base de óleos sintéticos e muitíssimo preferivelmente incluem pelo menos uma carga base das Poli Alfa Olefinas do grupo IV API. O óleo sintético para fins deste pedido incluirá todos os óleos que não são óleos minerais naturalmente ocorrentes. Os óleos minerais naturalmente
20 ocorrentes são com freqüência referidos como óleos Grupo I API.

Os Grupos I, II, III, IV e V são largas categorias de cargas de óleo de base desenvolvidas e definidas pela American Petroleum Institute (Publication API 1509; [ww.API.org](http://www.API.org)) para criar diretrizes para óleos de base lubrificantes. As cargas base do Grupo I geralmente têm um índice de

viscosidade entre cerca de 80 a 120 e contêm mais do que cerca de 0,03% de enxofre e/ou menos do que cerca de 90% de saturados. As cargas base do Grupo II geralmente têm um índice de viscosidade entre cerca de 80 a 120 e contêm menos do que ou igual a cerca de 0,03% de enxofre e mais do que ou igual a cerca de 90% de saturados. A carga do Grupo III geralmente tem um índice de viscosidade maior do que cerca de 120 e contém menos do que ou igual a cerca de 0,03 % de enxofre e mais do que cerca de 90% de saturados. o Grupo IV inclui polialfaolefinas (PAO). As cargas base do Grupo V incluem cargas base não incluídas nos Grupos I-IV. A Tabela 2 resume as propriedades de cada um destes cinco grupos.

Tabela 2: Propriedades da carga base

	Saturados	Enxofre	Índice de Viscosidade
Grupo I	90% e/ou	> 0,03% e	≥ 80 e < 120
Grupo II	≥ 90% e	≥ 0,03% e	≥ 80 e <120
Grupo III	≥ 90% e	≥ 0,03% e	≥ 120
Grupo IV	Polialfaolefinas (PAO)		
Grupo V	todas as outras cargas de óleo de base não incluídos nos Grupos I, II, III ou IV		

As cargas base tendo uma elevada natureza parafínica/naftênica e de saturação maior do que 90 % em peso podem com freqüência ser usados vantajosamente em certas formas de realização. Tais cargas base incluem cargas base hidroprocessadas ou hidrocraqueadas do Grupo II e/ou Grupo III ou suas contrapartes sintéticas, tais como óleos de polialfaolefina, óleos de base GTL ou similar ou misturas de óleos de base similares. Para fins deste pedido, as cargas base sintéticas incluirão cargas base dos Grupo II, Grupo III, Grupo IV e Grupo V.

Em uma terceira forma de realização, a nova formulação lubrificante compreende pelo menos duas cargas base. A primeira carga base compreendendo óleo sintético com uma viscosidade maior do que 300 cSt, Kv100°C. A segunda carga base compreende óleo com uma viscosidade menor do que 6 cSt, Kv100°C. A composição lubrificante tem uma viscosidade maior do que 4 cSt, Kv100°C e um índice de viscosidade de pelo

menos 130.

Além dos exemplos acima, as seguintes combinações de carga base fornecem melhoradas propriedades de liberação de ar: cargas base de PAO e de gás para líquido (“GTL”) ou lubrificantes derivados de cera de elevado índice de viscosidade 150 cSt, cargas base PAO 150 cSt + Grupo III de elevado índice de viscosidade, cargas base de PAO 150 cSt + Grupo II de elevado índice de viscosidade, cargas base de PAO 150 cSt + PAO 100 (com ou sem Poli Iso Butileno (“PIB”)) + GTL com elevado índice de viscosidade, cargas base PAO 150 cSt + PAO 100 (com ou sem PIB) + Grupo III, com elevado índice de viscosidade, cargas base PAO 150 cSt + PAO 100 (com ou sem PIB) + Grupo II com elevado índice de viscosidade, cargas base PAO 150 cSt + Brightstock (com ou sem PIB) + GTL de elevado índice de viscosidade, cargas base PAO 150 cSt + Lubrificante desparafinado de alta viscosidade (com ou sem PIB) + Grupo III de elevado índice de viscosidade, cargas base PAO 150 cSt + Lubrificante desparafinado de alta viscosidade (com ou sem PIB) + Grupo II. Além disso, com base na descrição aqui, outras cargas base de viscosidades largamente disparadas, que fornecem um resultado de mistura “bimodal”, podem também ser considerados com o benefício da descrição aqui suprir proteção de microcorrosão aumentada para operar caixas de engrenagem.

As cargas base de gás para líquido podem também ser preferencialmente usadas com os componentes desta invenção como uma parte dos ou todos as cargas base usadas para formular o lubrificante acabado. Verificou-se melhoria favorável quando os componentes desta invenção são adicionados aos sistemas lubrificantes compreendendo principalmente cargas base do Grupo II, Grupo III e/ou GTL, em comparação com quantidades menores de fluidos alternativos.

Os materiais GTL são materiais que são derivados via uma ou mais dos processos de síntese, combinação, transformação, rearranjo e/ou

degradação/desconstruivos de compostos contendo carbono gasoso, compostos contendo hidrogênio e/ou elementos como cargas de alimentação, tais como hidrogênio, bióxido de carbono, monóxido de carbono, água, metano, etano, etileno, acetileno, propano, propileno, propina, butano, butilenos e butinas. As cargas base e óleos de base de GTL são materiais GTL de viscosidade lubrificante que são geralmente derivados de hidrocarbonetos, por exemplo, hidrocarbonetos sintetizados cerosos, que são eles próprios derivados de mais simples compostos contendo carbono gasoso, compostos contendo hidrogênio e/ou elementos como cargas de alimentação. A(s) carga(s) base de GTL incluem óleos ebulindo na faixa de ebulição de óleo lubrificante separada/fracionada de materiais GTL, tais como, por exemplo, por destilação ou difusão térmica e, subseqüentemente, submetidos a processos de desparafinação catalítica ou de solvente bem conhecidos, para produzir óleos lubrificantes de reduzido/baixo ponto de fluidez; isomerados de cera, compreendendo, por exemplo, hidrocarbonetos sintetizados hidroisomerizados ou isodesencerados; material Fischer-Tropsch (“F-T” hidroisomerizado ou isodesencerado (isto é, hidrocarbonetos, hidrocarbonetos cerosos, ceras e possíveis oxigenados); preferivelmente, hidrocarbonetos F-T hidroisomerizados ou isodesencerados ou ceras F-T hidroisomerizadas ou isodesenceradas, ceras sintetizadas hidroisomerizadas ou isodesenceradas, ou suas misturas.

A(s) carga(s) base de GTL derivadas de materiais GTL, especialmente carga(s) de base derivados de material F-T hidroisomerizado/isodesencerado e outra(s) carga(s) base derivadas de cera hidroisomerizada/isodesencerada são caracterizados tipicamente como tendo viscosidades cinemáticas a 100°C de cerca de 2 mm²/s a cerca de 50 mm²/s, preferivelmente de cerca de 3 mm²/s a cerca de 50 mm²/s, mais preferivelmente de cerca de 3,5 mm²/s a cerca de 30 mm²/s, como exemplificado por uma carga base de GTL derivada pela isodesenceração de

cera F-T, que tem uma viscosidade cinemática de cerca de 4 mm²/s a 100°C e um índice de viscosidade de cerca de 130 ou maior. As expressões carga base/óleo de base GTL e/ou óleo de base/carga base de isomerado de cera, como aqui usadas e nas reivindicações, são para ser entendidas como englobando frações individuais de carga base/óleo de base GTL ou carga base/óleo de base de isomerado de cera como recuperados no processo de produção, misturas de duas ou mais frações de cargas base/óleo de base GTL e/ou frações cargas base/óleo de base de isomerado de cera, bem como misturas de uma ou duas ou mais fração(ões) de cargas base/óleo de base GTL e/ou fração(ões) de carga(s) de base/óleo de base de isomerado de cera com uma, duas ou mais fração(ões) de carga(s) de base/óleo de base GTL de alta viscosidade e/ou fração(ões) de carga(s) de base/óleo de base de isomerado de cera, para produzir uma mistura dumbbell em que a mistura exibe uma viscosidade dentro da faixa citada anteriormente. Referência aqui a viscosidade cinemática refere-se a uma medição feita pelo método ASTM D445.

As cargas base e óleos de base GTL derivados de materiais GTL, especialmente material F-T hidroisomerizado/ isodesencerado derivado de carga(s) de base e outra(s) carga(s) base derivadas de cera hidroisomerizada/isodesencerada, tais como hidroisomerados/isodesencerados de cera, que podem ser usados como componentes de carga base desta invenção são ainda caracterizados tipicamente como tendo pontos de fluidez de cerca de -5°C ou inferior, preferivelmente de cerca de -10°C ou inferior, mais preferivelmente cerca de -15°C ou inferior, ainda mais preferivelmente cerca de -20°C ou inferior e sob algumas condições podem ter pontos de fluidez vantajosos de cerca de -25°C ou inferior, com pontos de fluidez úteis de cerca de -30°C a cerca de -40°C ou inferior. Se necessário, uma etapa de desencerar separada pode ser praticada para obter-se o desejado ponto de fluidez. Referências aqui a ponto de fluidez referem-se a medição feita por

ASTM D97 e versões automatizadas similares.

As carga(s) base de GTL derivadas de materiais GTL, especialmente carga(s) de base derivada(s) de material F-T hidroisomerizado/isodesencerado e outras carga(s) de base derivado(s) de cera hidroisomerizada/isodesencerada, que são componentes de carga base que podem ser usados nesta invenção, são também caracterizados tipicamente como tendo índices de viscosidade de 80 ou mais, preferivelmente 100 ou mais e, mais preferivelmente, 120 ou mais. Adicionalmente, em certos exemplos particulares, o índice de viscosidade destas cargas base pode ser preferivelmente 130 ou mais, mais preferivelmente 135 ou mais e, mesmo mais preferivelmente, 140 ou mais. Por exemplo, a(s) cargas base de GTL que deriva(m) de materiais GTL, preferivelmente materiais F-T, especialmente cera F-T, geralmente tem/têm um índice de viscosidade de 130 ou mais. Referências aqui a índice de viscosidade refere-se ao método ASTM D2270.

Além disso, a(s) carga(s) base de GTL são tipicamente altamente parafínicas de mais do que 90 por cento de saturados) e pode(m) conter misturas de monocicloparafinas e multicicloparafinas em combinação com isoparafinas não-cíclicas. A relação do teor naftênico (isto é, cicloparafina) em tais combinações varia com o catalisador e temperatura usados. Além disso, as cargas base de GTL e óleos de base tipicamente têm teor de enxofre e nitrogênio muito baixos, geralmente contendo menos do que cerca de 10 ppm e, mais tipicamente menos do que cerca de 5 ppm de cada um destes elementos. O teor de enxofre e nitrogênio da carga base e óleo de base GTL obtidos pela hidroisomerização/isodesenceramento de material F-T, especialmente cera F-T, é essencialmente nada.

Em uma forma de realização preferida, a(s) carga(s) base de GTL compreendem materiais parafínicos que consistem predominantemente de isoparafinas não-cíclicas e somente pequenas quantidades de cicloparafinas. Esta(s) carga(s) base de GTL tipicamente compreendem

materiais parafínicos que consistem de mais do que 60 % em peso de isoparafinas não-cíclicas, preferivelmente mais do que 80 % em peso de isoparafinas não-cíclicas, mais preferivelmente mais do que 85 % em peso de isoparafinas não-cíclicas e muitíssimo preferivelmente mais do que 90 % em peso de isoparafinas não-cíclicas.

Composições úteis de cargas base de GTL, carga(s) de base derivadas de material F-T hidroisomerizados/isodesencerados e carga(s) de base hidroisomerizados/isodesencerados derivada(s) de cera, tais como isomerados/isodesencerados de cera, são citadas nas Patentes U.S. Nos. 6.080.301; 6.090.989 e 6.165.949, por exemplo.

Verificou-se que esta combinação única de carga base pode conceder propriedades de liberação de ar mesmo mais aumentadas, quando combinada com sistemas aditivos específicos. Os aditivos incluem várias embalagens de óleo comercialmente disponíveis. Estas embalagens de aditivos incluem uma série de componentes de elevado desempenho, que incluem químicas de aditivos antidesgaste, antioxidante, desespumante, desmulsificador, detergente, dispersante, de passivação de metal e inibição de ferrugem para suprir desempenho desejado.

Os aditivos podem ser escolhidos para modificar várias propriedades dos óleos lubrificantes. Par turbinas pneumáticas, os aditivos devem prover as seguintes propriedades: proteção antidesgaste, proteção de ferrugem, proteção de microcorrosão, redução de fricção e melhorada filtrabilidade. As pessoas hábeis na arte reconhecerão vários aditivos que podem ser escolhidos para obterem-se propriedades favoráveis. Estas propriedades favoráveis incluem liberação de ar, Viscosidades Scanning Bookfield e pontos de fluidez.

O lubrificante final deve compreender uma primeira carga base de lubrificante tendo uma viscosidade maior do que 100 cSt, Kv100°C. a primeira carga base de lubrificante deve compreender pelo menos 5 por cento

e não mais do que 90 por cento do lubrificante final. A segunda carga base tendo uma viscosidade menor do que 10 cSt deve compreender pelo menos 5 por cento e não mais do que 90 por cento do total da carga base final. A quantidade de éster e/ou aditivo pode ser de até 90 por cento do total de lubrificante final, com uma diminuição proporcional nas faixas aceitáveis das primeira e segunda cargas base. A faixa preferida de ésteres e aditivos é entre 10 e 90 por cento.

Um lubrificante mais preferido deve compreender uma primeira carga base com uma viscosidade maior do que 150 cSt, Kv100°C, a primeira carga base representando pelo menos 5 por cento do produto final e não mais do que 90 por cento do lubrificante final. A segunda carga base é uma PAO com uma viscosidade de 6 cSt, Kv100°C e representando pelo menos cinco por cento do produto final e não mais do que 90 por cento do produto final. Uma carga base adicional opcional inclui uma carga base com uma viscosidade de pelo menos 6 cSt, porém não mais do que 100 cSt, Kv100°C representando uma faixa entre 0 e menos do que 65 por cento do produto lubrificante final. Uma embalagem aditiva de éster pode variar de 5 por cento até 25 por cento do produto lubrificante final.

Em várias formas de realização, será entendido que os aditivos bem conhecidos como aditivos de fluido funcionais na arte podem ser também incorporados na composição de fluido funcional da invenção em quantidades relativamente pequenas, se desejado; frequentemente, menos do que cerca de 0,001% até cerca de 10 – 20% ou mais. Em uma forma de realização, pelo menos um aditivo de óleo é adicionado do grupo consistindo de antioxidantes, estabilizantes, aditivos antidesgaste, dispersantes, detergentes, aditivos antiespuma, melhoradores do índice de viscosidade, passivadores de cobre, desativadores de metal, inibidores de ferrugem, inibidores de corrosão, depressores do ponto de fluidez, desemulsificantes, agentes antidesgaste, aditivos de extrema pressão e modificadores da fricção.

Os aditivos listados abaixo são exemplos não limitantes e não são destinados a limitar as reivindicações.

Os dispersantes devem conter o grupo alquenil ou alquil R e tem um valor Mn de cerca de 500 a cerca de 5000 e uma relação Mw/Mn de cerca de 1 a cerca de 5. Os intervalos Mn preferidos dependem da natureza química do agente de melhoria da filtrabilidade. Polímeros poliolefinicos adequados para a reação com anidrido maleico ou outros materiais ácidos ou materiais formadores de ácido incluem polímeros contendo uma quantidade predominante de monoolefinas C.sub.2 a C.sub.5, por exemplo, etileno, propileno, butileno, isobutileno e penteno. Um polímero poliolefinico altamente adequado é poliisobuteno. O anidrido succínico preferido como uma substância de reação é PIBSA, isto é, anidrido poliisobutenil succínico.

Se o dispersante contiver uma succinimida compreendendo o produto de reação de um anidrido succínico com uma poliamina, o substituinte alquenil ou alquil do anidrido succínico servindo como a substância de reação consiste preferivelmente de isobuteno polimerizado tendo um valor Mn de cerca de 1200 a cerca de 2500. Mais vantajosamente, o substituinte alquenil ou alquil do anidrido succínico servindo como a substância de reação consiste de um isobuteno polimerizado tendo um valor Mn de cerca de 2100 a cerca de 2400. Se o agente melhorando a filtrabilidade contiver um éster do ácido succínico compreendendo o produto de reação de um anidrido succínico e um álcool poliídrico alifático, o substituinte alquenil ou alquil do anidrido succínico servindo como a substância de reação consiste vantajosamente de um isobuteno polimerizado tendo um valor Mn de 500 a 1500. Em preferência, um isobuteno polimerizado tendo um valor Mn de 850 a 1200 é usado.

Usos adequados de amidas de aminas incluem agentes antidesgaste, aditivos de extrema pressão, modificadores de fricção ou dispersante. As amidas que são utilizadas nas composições da presente

invenção podem ser amidas de ácidos mono ou policarboxílicos ou seus
derivativos reativos. As amidas podem ser caracterizadas por um grupo
hidrocarbíl contendo de cerca de 6 a cerca de 90 átomos de carbono; cada
uma é independentemente hidrogênio ou uma hidrocarbila, aminohidrocarbila,
5 hidroxiidrocarbíl ou um grupo hidrocarbíl substituído por heterocíclico, desde
que ambos não sejam hidrogênio; cada uma é independentemente um grupo
hidrocarbíl contendo até cerca de 10 átomos de carbono; Alk é um grupo
alquilenos contendo até cerca de 10 átomos de carbono.

A amida pode ser derivada de um ácido monocarboxílico, um
10 grupo hidrocarbíl contendo de 6 a cerca de 30 ou 38 átomos de carbono e,
mais frequentemente, será um grupo hidrocarbíl derivado de um ácido graxo
contendo de 12 a cerca de 24 átomos de carbono.

A amida é derivada de um ácido di ou tricarboxílico e conterá
de 6 a cerca de 90 ou mais átomos de carbono, dependendo do tipo de ácido
15 policarboxílico. Por exemplo, quando a amida é derivada de um ácido dímero,
conterá de cerca de 18 a cerca de 44 átomos de carbono ou mais e as amidas
derivadas de ácidos trímeros geralmente conterão uma média de cerca de 44 a
cerca de 90 átomos de carbono. Cada uma é independentemente hidrogênio
ou uma hidrocarbila, aminohidrocarbila, hidroxiidrocarbila ou um grupo
20 hidrocarboneto substituído por heterocíclico, contendo até cerca de 10 átomos
de carbono. Pode ser independentemente grupos hidrocarbila substituídos por
heterocíclico, em que o substituinte heterocíclico é derivado de pirrol,
pirrolina, pirrolidina, morfolina, piperazina, piperidina, piridina, pipercolina
etc. Exemplos específicos incluem metila, etila, n-propila, n-butila, n-hexila,
25 hidroximetila, hidroxietila, hidroxipropila, amino-metila, aminoetila,
aminopropila, 2-etilpiridina, 1-etilpirrolidina, 1-etilpiperidina etc.

O grupo alquila pode ser um grupo alquilenos contendo de 1 a
cerca de 10 átomos de carbono. Exemplos de tais grupos alquilenos incluem
metileno, etileno, propileno, etc. Também são grupos hidrocarbíl e, em

particular, grupo alquilenos contendo até cerca de 10 átomos de carbono. Exemplos de tais grupos hidrocarbilenos incluem, metileno, etileno, propileno, etc. A amida contém pelo menos um grupo morfolinila. Em uma forma de realização, a estrutura da morfolina é formada como resultado da condensação de dois grupos hidróxi que são ligados aos grupos hidrocarbilenos. Tipicamente, as amidas são preparadas reagindo-se um ácido carboxílico ou seu derivativo reativo com uma amina que contém pelo menos um grupo >NH.

As monoaminas alifáticas incluem aminas mono-alifáticas e di-alifáticas substituídas, em que os grupos alifáticos podem ser saturados ou insaturados e de cadeia reta ou ramificada. Tais aminas incluem, por exemplo, mono e di-alquil-aminas substituídas, mono e dialquenil-aminas substituídas etc. Exemplos específicos de tais monoaminas incluem etil amina, dietil amina, n-butil amina, di-n-butil amina, isobutil amina, coco amina, estearil amina, oleil amina etc. Um exemplo de uma amina alifáticas substituídas por cicloalifático é 2-(ciclo-hexil)-etil amina. Exemplos de aminas alifáticas substituídas por heterocíclico incluem 2-(2-aminoetil)-pirrol, 2-(2-aminoetil)-1-metil pirrol, 2-(2-aminoetil)-1-metilpirrolidina e 4-(2-aminoetil)morfolina, 1-(2-aminoetil)piperazina, 1-(2-aminoetil)piperidina, 2-(2-aminoetil)piridina, 1-(2-aminoetil)pirrolidina, 1-(3-aminopropil)imidazol, 3-(2-aminopropil)indol, 4-(3-aminopropil)morfolina, 1-(3-aminopropil)-2-pipecolina, 1-(3-aminopropil)-2-pirrolidinona, etc.

Monoaminas cicloalifáticas são aquelas monoaminas em que há um substituinte cicloalifático ligado diretamente ao amino nitrogênio através de um átomo de carbono da estrutura de anel cíclica. Exemplos de monoaminas cicloalifáticas incluem ciclo-hexilaminas, ciclopentilaminas, ciclo-hexenilaminas, ciclopentenilaminas, N-etil-ciclo-hexilamina, diciclo-hexilaminas e similares. Exemplos de monoaminas substituídas por alifático, substituídas por aromático e substituídas por heterocíclico incluem ciclo-

hexil-aminas substituídas por propila, ciclopentilaminas substituídas por fenil e ciclo-hexilamina substituída por piranila.

Aminas aromáticas incluem aquelas monoaminas em que um átomo de carbono da estrutura de anel aromático é ligado diretamente ao amino nitrogênio. O anel aromático usualmente será um anel aromático mononuclear (isto é, um derivado de benzeno), porém pode incluir anéis aromáticos fundidos, especialmente aqueles derivados de naftaleno. Exemplos de monoaminas aromáticas incluem anilina, di-(para-metilfenil)amina, naftilamina, N-(n-butil)-anilina e similares. Exemplos de monoaminas aromáticas substituídas por alifático, substituídas por cicloalifático e substituídas por heterocíclico são para-etóxi-anilina, para-dodecilanilina, naftilamina substituída por ciclo-hexila, fenotiazinas variadamente substituída e anilina substituída por tienila.

As poliaminas são poliaminas alifáticas, cicloalifáticas e aromáticas análogas às monoaminas acima descritas, exceto quanto à presença dentro de sua estrutura de amino nitrogênios adicionais. Os amino nitrogênios adicionais podem ser amino nitrogênios primários, secundários ou terciários. Exemplos de tais poliaminas incluem N-amino-propil-ciclo-hexilaminas, N,N'-di-n-butil-parafenileno diamina, bis-(para-aminofenil)metano, 1,4-diaminociclo-hexano e similares.

As aminas substituídas por hidróxi contempladas são aquelas tendo substituintes hidróxi ligados diretamente a um átomo de carbono que não um átomo de carbono de carbonila; isto é, elas têm grupos hidróxi capazes de funcionar como alcoóis. Exemplos de tais aminas substituídas por hidróxi incluem etanolamina, di-(3-hidroxi-propil)-amina, 3-hidroxi-butil-amina, 4-hidroxi-butil-amina, dietanolamina, di-(2-hidroxi-amina, N-(hidroxi-propil)-propilamina, N-(2-metil)-ciclo-hexilamina, 3-hidroxiciclopentil paraidroxianilina, N-hidroxi-etal piperazina e similares.

Em uma forma de realização, as aminas úteis na presente

invenção são alquilenos poliaminas incluindo hidrogênio, ou uma hidrocarbila, amino hidrocarbila, hidroxiidrocarbila ou grupo hidrocarbila substituído por heterocíclico, contendo até cerca de 10 átomos de carbono, Alk é um grupo alquilenos contendo até cerca de 10 átomos de carbono, e é 2 a cerca de 10.

5 Preferivelmente, Alk é etileno ou propileno. Usualmente, terá um valor médio de 2 a cerca de 7. Exemplos de tais poliaminas de alquilenos incluem metileno poliaminas, etileno poliaminas, butileno poliaminas, propileno poliaminas, pentileno poliaminas, hexileno poliaminas, heptileno poliaminas, etc.

Alquilenos poliaminas incluem etileno diamina, trietileno tetramina, propileno diamina, trimetileno diamina, hexametileno diamina, decametileno diamina, hexametileno diamina, decametileno diamina, octametileno diamina, di(heptametileno) triamina, tripropileno tetramina, tetraetileno pentamina, trimetileno diamina, pentaetileno hexamina, di(trimetileno) triamina e similares. Homólogos superiores como são obtidos condensando-se duas ou mais das aminas de alquilenos acima ilustradas são úteis, como o são misturas de duas ou mais de qualquer uma das poliaminas acima descritas.

10
15

Etileno poliaminas, tais como aquelas mencionadas acima, são especialmente úteis por razões de custo e eficácia. Tais poliaminas são descritas em detalhe sob o título “Diaminas e Aminas Superiores” na The Encyclopedia of Chemical Technology, Second Edition, Kirk e Othmer, Volume 7, páginas 27-39, Interscience Publishers, Division of John Wiley and Sons, 1965, que é por este meio incorporado por referência quanto à descrição de poliaminas úteis. Tais compostos são preparados muitíssimo convenientemente pela reação de um cloreto de alquilenos com amônia ou por reação de uma etileno imina com um reagente de abertura de anel, tal como amônia etc. Estas reações resultam na produção das misturas um tanto complexas de alquilenos poliaminas, incluindo produtos de condensação cíclica, tais como piperazinas.

20
25

Outros tipos úteis de misturas de poliaminas são aquelas resultante da extração das misturas de poliamina acima descritas. neste exemplo, poliaminas de mais baixo peso molecular e contaminantes voláteis são removidos de uma mistura de alquileno poliamina para deixar como resíduo o que é com freqüência denominado “resíduos de poliamina”. Em geral, os resíduos de alquileno poliamina podem ser caracterizados como tendo menos do que 2, usualmente menos do que 1 % (em peso) de material ebulindo abaixo de 200 graus C. No exemplo de resíduos de etileno poliamina, que são prontamente disponíveis e constatados serem muito úteis, os resíduos contêm menos do que cerca 2% (em peso) de dietileno triamina (DETA) ou trietileno tetramina (TETA) totais. Uma amostra típica de tais resíduos de etileno poliamina obtidos na Dow Chemical Company of Freeport, Texas é designada “E-100”. Análise de cromatografia gasosa de tal amostra mostrou que ela contém cerca de 0,93% de “Light Ends” (muitíssimo provavelmente DETA), 0,72% teta, 21,74% de tetraetileno pentamina e 76,61% pentaetileno hexamina e superiores (em peso). Estes resíduos de alquileno poliamina incluem produtos de condensação cíclicos, tais como piperazina e análogos superiores de dietileno triamina, trietileno tetramina e similares.

Os dispersantes são selecionados de:

Bases de Mannich que são produtos de reação de condensação de um fenol de elevado peso molecular, uma alquileno poliamina e um aldeído, tal como formaldeído, dispersantes baseados em succínico que são produtos de reação de um polímero de olefina e agente acilante succínico (ácido, anidrido, éster ou haleto) ainda reagidos com um composto hidróxi orgânico e/ou uma amina, amidas e ésteres de elevado peso molecular, tais como produtos de reação de um agente acilante e um álcool alifático poliídrico (tal como glicerol, pentaeritritol ou sorbitol). Os materiais poliméricos sem cinza (livre de metal), que usualmente contêm uma cadeia

principal de elevado peso molecular solúvel em óleo, ligada a um grupo funcional polar que se associa com as partículas a serem dispersas, são tipicamente usadas como dispersantes. O acetato de zinco coberto, também qualquer dispersante tratado, que inclua borato, carbonato cíclico, coroado na extremidade, anidrido maleico de polialquilenos e similares; misturas de alguns dos acima em taxas de tratamento que variam de cerca de 0,1% até 10 – 20 % ou mais. Os materiais de cadeia principal hidrocarbonados comumente usados são polímeros e copolímeros de olefina, isto é, etileno, propileno, butileno, isobutileno, estireno; pode haver ou não mais grupos funcionais incorporados dentro da cadeia principal do polímero, cujo peso molecular varia de 300 tp a 5000. Materiais polares tais como aminas, alcoóis, amidas ou ésteres são ligados à cadeia principal via uma ponte.

Antioxidantes incluem alquil fenóis estericamente impedidos, tais como 2,6-di-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-p-cresol e 2,6-di-terc-butil-4-(2-octil-3-propanóico) fenol; N.N-di(alquilfenil) aminas; e fenileno-diaminas alquiladas.

O componente antioxidante pode ser um antioxidante fenólico impedido, tal como hidroxitolueno butilado, adequadamente presente em uma quantidade de 0,01 a 5%, preferivelmente 0,4 a 0,8% em peso da composição lubrificante. Alternativamente ou em adição, o componente b) pode compreender um antioxidante de amina aromática, tal como mono-octilfenilafanetilamina ou p,p-dioctildifenilamina, usadas sozinhas ou em mistura. O componente antioxidante de amina está adequadamente presente em uma faixa de 0,01 a 5 % em peso da composição lubrificante, mais preferivelmente 0,5 a 1,5 %.

Um antioxidante contendo enxofre pode ser qualquer um e todo antioxidante contendo enxofre, por exemplo, incluindo tiodipropionatos de dialquila, tais como dilauril tiodipropionato e diestearil tiodipropionato, derivativos do ácido dialquilditiocarbâmico (excluindo sais metálicos),

bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzil)sulfeto, mercaptobenzotiazol, produtos de reação de pentóxido de fósforo e olefinas, dicetil sulfeto. Destas preferidos são dialquil tiodipropionatos, tais como dilauril tiodipropionato e diestearil tiodipropionato. O antioxidante tipo amina inclui, por exemplo, 5 monoalquildifenilaminas tais como monoctildifenilamina e monononildifenilamina; dialquildifenilaminas tais como 4,4'-dibutildifenilamina, 4,4'-dipentildifenilamina, 4,4'-di-hexildifenilamina, 4,4'-di-heptildifenilamina, 4,4'-dioctildifenilamina e 4,4'-dinonildifenilamina; polialquildifenilaminas tais como tetrabutildifenilamina, tetra- 10 hexildifenilamina, tetraoctildifenilamina e tetranonildifenilamina; e naftilaminas tais como.alfa.-naftilamina, fenil-.alfa.-naftilamina, butilfenil-.alfa.-naftilamina, pentilfenil-.alfa.-naftilamina, hexilfenil-.alfa.-naftilamina, heptilfenil-.alfa.-naftilamina, octilfenil-.alfa.-naftilamina e nonilfenil-.alfa.-naftilamina. Destes, são preferidas dialquildifenilaminas. O antioxidante 15 contendo enxofre e o antioxidante tipo amina são adicionados ao óleo de base em uma quantidade de 0,01 a 5 % em peso, preferivelmente de 0,03 a 3% em peso em relação ao peso total da composição.

Os inibidores de oxidação que são particularmente úteis nas composições de óleo lubrificante da invenção são os fenóis impedidos (p. ex., 20 2,6-di-(t-butil)fenol); aminas aromáticas (p. ex., difenil aminas alquiladas); polissulfetos de alquila; selenetos; boratos (p. ex., produtos de reação de epóxido/ácido bórico); ácidos, ésteres e/ou sais fosforoditióicos; e o ditiocarbamato (p. ex., ditiocarbamatos de zinco). Estes inibidores de oxidação, bem como os inibidores de oxidação examinados acima 25 preferivelmente da invenção em níveis de cerca de 0,05 % a cerca de 5 %, mais preferivelmente cerca de 0,25 a cerca de 2 % em peso com base no peso total de tais composições; com relações de amina / fenólico para serem de 1:10 a 10:1 das misturas preferidas.

Os inibidores de oxidação que são também úteis nas

composições de óleo lubrificante da invenção são hidrocarbonetos alifáticos clorados, tais como cera clorada; sulfetos e polissulfetos orgânicos, tais como benzil dissulfeto, bi(clorobenzil)dissulfeto, dibutil tetrassulfeto, metil éster sulfurizado do ácido oleico, alquilfenol sulfurizado, dipenteno sulfurizado e terpeno sulfurizado; hidrocarbonetos fosfossulfurizados tais como o produto de reação de um sulfeto de fósforo com terebentina ou oleato de metila, ésteres de fósforo incluindo principalmente fosfitos de diidrocarbono e triidrocarbono tais como dibutil fosfito, dieptil fosfito, dicitclo-hexil fosfito, pentilfenil fosfito, dipentilfenil fosfito, tridecil fosfito, dieestearil fosfito, dimetil naftil fosfito, oleil 4-pentilfenil fosfito, fenil fosfito substituído por polipropileno (peso molecular 500), fenil fosfito substituído por diisobutila; tiocarbamatos de metal, tais como dioctilditiocarbamato, e heptilfenil ditiocarbamato de bário; fosforoditioatos de metal do Grupo II, tais como dicitclo-hexilfosforoditioato de zinco, dioctilfosforoditioato de zinco, di(heptilfenil)(fosforoditioato) de bário, dinonilfosforoditioato de cádmio e a reação de pentassulfeto de fósforo com uma mistura equimolar de isopropil álcool, 4-metil-2-pentanol, e n-hexil álcool.

Inibidores de oxidação, compostos orgânicos contendo enxofre, nitrogênio, fósforo e alguns alquilfenóis são também empregados. Dois tipos gerais de inibidores de oxidação são aqueles que reagem com os iniciadores, radicais peróxi e hidroperóxidos para formar compostos inativos e aqueles que decompõem estes materiais para formar compostos menos ativos. Exemplos são fenóis impedidos (alquilados), p. ex., 6-di(terc-butil)-4-metilfenol [2,6-di(terc-butil)-p-cresol, DBPC], e aminas aromáticas, p. ex., N-fenil-.alfa.-naftalamina. Estes são usados em turbina, circulação e óleos hidráulicos que são destinados para serviço prolongado.

Exemplos de antioxidantes baseados em amina incluem dialquildifenilaminas tais como p,p'-dioctildifenilamina (manufaturada pela Seiko Kagaku Co. sob a designação comercial "Nonflex OD-3"), p,p'-di-

.alfa.-metilbenzil-ifenilamina e N-p-butilfenil-N-p'-octilfenilamina; monoalquildifenilaminas tais como mono-t-butildifenilamina, e monooctildifenilamina; bis(dialquilfenil)aminas tais como di(2,4-dietilfenil)amina e di(2-etil-4-nonilfenil)amina; alquilfenil-1-naftilaminas tais como octilfenil-1-naftilamina e N-t-dodecilfenil-1-naftilamina; arilnaftilaminas tais como 1-naftilamina, fenil-1-naftilamina, fenil-2-naftilamina, N-hexilfenil-2-naftilamina e N-octilfenil-2-naftilamina, fenilenodiaminas tais como N,N'-diisopropil-p-fenilenodiamina e N,N'-difenil-p-fenilenodiamina, e fenotiazinas tais como fenotiazina (manufaturada pela Hodogaya Kagaku Co.: Fenotiazina) e 3,7-dioctilfenotiazina.

Exemplos de antioxidantes baseados em enxofre incluem dialquilssulfetos tais como didodecilsulfeto e dioctadecilsulfeto; ésteres do ácido tiodipropiônico, tais como didodecil tiodipropionato, dioctadecil tiodipropionato, dimiristil tiodipropionato e dodeciloctadecil tiodipropionato, e 2-mercaptobenzimidazol.

Exemplos de antioxidantes baseados em fenol incluem 2-t-butilfenol, 2-t-butil-4-metilfenol, 2-t-butil-5-metilfenol, 2,4-di-t-butilfenol, 2,4-dimetil-6-t-butilfenol, 2-t-butil-4-metoxifenol, 3-t-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-t-butilidroquinona (manufaturada pela Kawaguchi Kagaku Co. sob a designação comercial "Antage DBH"), 2,6-di-t-butilfenol e 2,6-di-t-butil-4-alquilfenóis tais como 2,6-di-t-butil-4-metilfenol e 2,6-di-t-butil-4-etilfenol; 2,6-di-t-butil-4-alcoxifenóis tais como 2,6-di-t-butil-4-metoxifenol e 2,6-di-t-butil-4-etoxifenol, 3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzilmercaptoocti-1-acetato, alquil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionatos tais como n-octil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato (manufaturado pela Yoshitomi Seiyaku Co. sob a designação comercial "Yonox SS"), n-dodecil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato e compostos de 2'-etilexil-3-(3-5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato; 2,6-di-t-butil-.alfa.-dimetilamino-p-cresol, 2,2'-metilenobis(4-alquil-6-t-butilfenol) tais como 2,2'-metilenobis(4-metil-6-t-

butilfenol) (manufaturado pela Kawaguchi Kagaku Co. sob a designação comercial "Antage W-400") e 2,2'-metilenobis(4-etil-6-t-butilfenol) (manufaturado pela Kawaguchi Kagaku Co. sob a designação comercial "Antage W-500"); bisfenóis tais como 4,4'-butilidenobis(3-metil-6-t-butilfenol) (manufaturado pela Kawaguchi Kagaku Co. sob a designação comercial "Antage W-300"), 4,4'-metilenobis(2,6-di-t-butilphenol) (manufaturado pela Laporte Performance Chemicals sob a designação comercial "Ionox 220AH"), 4,4'-bis(2,6-di-t-butilfenol), 2,2-(di-p-hidroxifenil)propano (Bisfenol A), 2,2-bis(3,5-di-t-butil-4-
 5 hidroxifenil)propano, 4,4'-ciclo-hexilidenebis(2,6-di-t-butilfenol), hexametileno glicol bis[3, (3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] (manufaturado pela Ciba Speciality Chemicals Co. sob a designação comercial "Irganox L 109"), trietileno glicol bis[3-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato] (manufaturado pela Yoshitomi Seiyaku Co. sob a
 10 designação comercial "Tominox 917"), 2,2'-tio[dietil-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] (manufaturado pela Ciba Speciality Chemicals Co. sob a designação comercial "Irganox L1 15"), 3,9-bis{1,1-dimetil-2-[3-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)-propionilóxi]etil}2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano (manufaturado pela Sumitomo Kagaku Co. sob a
 20 designação comercial "Sumilizer GA80") e 4,4'-tiobis(3-metil-6-t-butilfenol) (manufaturado pela Kawaguchi Kagaku Co. sob a designação comercial "Antage RC"), 2,2'-tiobis(4,6-di-t-butilresorcinol); polifenóis tais como tetracis[metileno-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propionato]metano (manufaturado pela Ciba Speciality Chemicals Co. sob a designação
 25 comercial "Irganox L101"), 1,1,3-tris(2-metil-4-hidróxi-5-t-butilfenil)butano (manufaturada pela Yoshitomi Seiyaku Co. sob a designação comercial "Yoshinox 930"), 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzil)benzeno (manufaturada por Ciba Speciality Chemicals sob a designação comercial "Irganox 330"), ácido bis[3,3'-bis(4'-hidróxi-3'-t-

butilfenil)butírico] glicol éster, 2-(3',5'-di-t-butil-4-hidroxifenil)-metil-4-(2'',4''-di-t-butil-3''-hidroxifenil)metil-6-t-butilfenol e 2,6-bis(2'-hidróxi-3'-t-butil-5'-metilbenzil)-4-metilfenol; e condensados de fenol/aldeído tais como os condensados de p-t-butilfenol e formaldeído e os condensados de p-t-butilfenol e acetaldeído.

Melhoradores do índice de viscosidade e/ou depressor do ponto de fluidez incluem alquilmetacrilatos poliméricos e copolímeros olefínicos, tais como um copolímero de etileno-propileno ou um copolímero de estireno-butadieno ou polialqueno, tais como PIB. Melhoradores do índice de viscosidade (melhoradores VI), polímeros de elevado peso molecular que aumentam a viscosidade relativa de um óleo em elevadas temperaturas mais do que aumentam em baixas temperaturas. Os mais comuns melhoradores do VI são polímeros e copolímeros de metacrilato, polímeros de acrilato, polímeros e copolímeros de olefina e copolímeros de estireno-butadieno.

Outros exemplos do melhorador do índice de viscosidade incluem polimetacrilato, poliisobutileno, polímeros de alfa-olefina, copolímeros de alfaolefina (p. ex., um copolímero de etileno-propileno), polialquilestireno, condensados de fenol, condensados de naftaleno, um copolímero de estirenobutadieno e similares. Destes, o polimetacrilato tendo um peso molecular médio numérico de 10.000 a 300.000 e polímeros de alfaolefina ou copolímeros de alfaolefina, tendo um peso molecular médio numérico de 1000 a 30.000, particularmente copolímeros de etileno-alfaolefina tendo um peso molecular médio numérico de 1000 a 10.000 são preferidos.

Os agentes de aumento do índice de viscosidade que podem ser usados incluem, por exemplo, polimetacrilatos e copolímeros de etileno/propileno, outros agentes de aumento do índice de viscosidade tipo não-dispersão, tais como copolímeros de olefina como copolímeros de estireno/dieno e agentes de aumento do índice de viscosidade tipo

dispersáveis, onde um monômero contendo nitrogênio foi copolimerizado em tais materiais. Estes materiais podem ser adicionados e usados individualmente ou na forma de misturas, convenientemente em uma quantidade dentro da faixa de 0,05 a 20 partes em peso por 100 partes em peso de óleo de base.

Os depressores do ponto de fluidez (PPD) incluem polimetacrilatos. Aditivos comumente usados, tais como polímeros alquilaromáticos e polimetacrilatos são úteis para esta finalidade; tipicamente as taxas de tratamento variam de 0,001 % a 1,0 %.

Os detergentes incluem alquisalicilatos de cálcio, alquilfenatos de cálcio e alcarilsulfonatos de cálcio com íons metálicos alternativos usados, tais como magnésio, bário ou sódio. Exemplos dos agentes de limpeza e dispersantes que podem ser usados incluem detergentes baseados em metal, tais como os sulfonatos de metal alcalino terroso neutro e básico, fenatos de metal alcalino terroso e salicilatos de metal alcalino terroso, ésteres de alquenilsuccinimida e alquenilsuccinimida e seus boroidretos, fenatos, detergentes complexos de salienius e agentes dispersantes sem cinza, que foram modificados com compostos de enxofre. Estes agentes podem ser adicionados e usados individualmente ou na forma de misturas, convenientemente em uma quantidade dentro da faixa de 0,01 a 1 partes em peso por 100 partes em peso do óleo de base; estes podem também ser elevado TBN, baixo TBN ou misturas de elevado/baixo TBN.

Aditivos anti-ferrugem incluem (cadeia curta) ácidos alquenil succínicos, seus ésteres e seus derivativos contendo nitrogênio; e alcarilsulfonatos sintéticos, tais como dinonilftaleno sulfonatos de metal. Agentes anti-ferrugem incluem, por exemplo, ácidos monocarboxílicos que têm de 8 a 30 átomos de carbono, succinatos de alquil ou alquenil ou seus ésteres parciais, ácidos hidróxi-graxos que têm de 12 a 30 átomos de carbono e seus derivativos, sarcosinas que têm de 8 a 24 átomos de carbono e seus

derivativos, amino ácidos e seus derivativos, ácido naftênico e seus derivativos, ácido graxo de lanolina, ácidos mercapto-graxos e óxidos de parafina.

Agentes anti-ferrugem particularmente preferidos são indicados abaixo. Exemplos de Ácidos Monocarboxílicos (C8-C30), ácido Caprílico, ácido pelargônico, ácido decanóico, ácido undecanóico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido aráquico, ácido beênico, ácido cerótico, ácido montânico, ácido melissico, ácido leico, ácido docosânico, ácido erúcico, ácido graxo de sebo de carne de vaca, ácido graxo de soja, ácido graxo de óleo de coco, ácido linólico, ácido linoleico, ácido graxo de talóleo, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido laurilsarcosínico, ácido miritsilsarcosínico, ácido palmitilsarcosínico, ácido eestearilsarcosínico, ácido oleilsarcosínico, ácidos fenoxiacéticos alquilados (C8-C20), ácido graxo de lanolina e ácidos mercapto-graxos C8-C24.

Exemplos de Ácidos Carboxílicos Polibásicos: Os ácidos alquenil (C10-C100) succínicos indicados em CAS No. 27859-58-1 e seus derivativos de éster, ácido dímero, ésteres do ácido N-acil-N-alquiloalquil aspártico (Patente U.S. No. 5.275.749). Exemplos das alquilaminas que funcionam como aditivos antiferrugem ou como produtos de reação com os carboxilatos acima para fornecer amidas e similares são representados pelas aminas primárias, tais como laurilamina, amina de coco, n-tridecilamina, miristilamina, n-pentadecilamina, palmitilamina, n-heptadecilamina, estearilamina, n-nonadecilamina, n-eicosilamina, n-heneicosilamina, n-docosilamina, n-tricosilamina, n-pentacosilamina, oleilamina, amina de sebo de carne de vaca, amina de sebo de carne de vaca hidrogenada e amina de soja. Exemplos das aminas secundárias incluem dilaurilamina, amina di-coco, di-n-tridecilamina, dimiristilamina, di-n-pentadecilamina, dipalmitilamina, di-n-pentadecilamina, diestearilamina, di-n-nonadecilamina, di-n-eicosilamina, di-n-heneicosilamina, di-n-docosilamina, di-n-tricosilamina, di-n-pentacosil-

amina, dioleilamina, di-amina de sebo de carne de vaca, amina de sebo de carne de vaca diidrogenada e di-amina de soja. Exemplos das N-alquilpolialquenodiaminas supracitadas incluem: etilenodiaminas tais como

5 lauriletilenodiamina, etilenodiamina de coco, n-trideciletilenodiamina-, miristiletilenodiamina, n-pentadeciletilenodiamina, palmitiletilenodiamina, n-heptadeciletilenodiamina, esteariletilenodiamina, n-nonadeciletilenodiamina, n-eicosiletilenodiamina, n-heneicosiletilenodiamina, n-docosiletilendiamina, n-tricosiletilenodiamina, n-pentacosiletilenodiamina, oleiletilenodiamina, etilenodiamina de sebo de carne de vaca, etilenodiamina de sebo de carne de

10 vaca hidrogenada e etilenodiamina de soja; propilenodiaminas tais como laurilpropilenodiamina, propilenodiamina de coco, n-tridecilpropilenodiamina, miristilpropilenodiamina, n-pentadecilpropilenodiamina, palmitilpropilenodiamina, n-heptadecilpropilenodiamina,

15 estearilpropilenodiamina, n-nonadecilpropilenodiamina, n-eicosilpropilenodiamina, n-heneicosilpropilenodiainina, n-ocosilpropilendiamina, n-tricosilpropilenodiamina, n-pentacosilpropilenodiamina, dietileno triamina (DETA) ou metileno tetramina (TETA), oleilpropilenodiamina, propilenodiamina de sebo de carne de vaca,

20 propilenodiamina de sebo de carne de vaca hidrogenada e propilenodiamina de soja; butilenodiaminas tais como laurilbutilenodiamina, butilenodiamina de coco, n-tridecilbutilenodiamina-, miristilbutilenodiamina, n-pentadecilbutilenodiamina, estearilbutilenodiamina, n-eicosilbutilenodiamina, n-heneicosilbutilenodiamina, n-docosilbutilendiamina, n-

25 tricosilbutilenodiamina, n-pentacosilbutilenodiamina, oleilbutilenodiamina, butilenodiamina de sebo de carne de vaca, butilenodiamina de sebo de carne de vaca hidrogenada e butilenodiamina de soja; e pentilenodiaminas tais como laurilpentilenodiamina, pentilenodiamina de coco, miristilpentileno-diamina, palmitilpentilenodiamina, estearilpentilenodiamina, oleil-pentilenodiamina,

pentilenodiamina de sebo de carne de vaca, pentilenodiamina de sebo de carne de vaca hidrogenada e pentilenodiamina de soja.

Agentes desemulsificantes incluem fenóis alcoxilados e resinas de fenol-formaldeído e alquilaril sulfonatos sintéticos, tais como
5 dinonilnaftaleno sulfonatos metálicos. Um agente desemulsificante é uma quantidade predominante de um polioxialquileno glicol solúvel em água, tendo um peso molecular preselecionado de qualquer valor na faixa entre cerca de 450 e 5000 ou mais. Uma família especialmente preferida de
10 polioxialquileno glico solúvel em água útil nas composições da presente invenção podem também ser uma produzida da alcoxilação de n-butanol com uma mistura de óxidos de alquileno, para formar um produto alcoxilado aleatório.

Fluidos funcionais de acordo com a presente invenção possuem um ponto de fluidez menor do que cerca de -20 graus C e exibem
15 compatibilidade com uma larga faixa de aditivos antidesgaste e aditivos de extrema pressão. As formulações de acordo com a presente invenção também são desprovidas de falha por fadiga que é normalmente esperada por aqueles de habilidade comum na arte, quando lidando com cargas base de lubrificantes polares.

20 Polioxialquileno glicóis úteis na presente invenção podem ser produzidos por um processo bem conhecido para preparar óxido de polialquileno tendo grupos finais hidroxila, submetendo-se um álcool ou um glicol éter e um ou mais monômeros de óxido de alquileno, tais como óxido de etileno, óxido de butileno ou óxido de propileno, para formar copolímeros
25 em bloco além de polimerização, enquanto empregando-se uma base forte, tal como hidróxido de potássio, como um catalisador. Em tal processo, a polimerização é comumente realizada sob uma concentração catalítica de 0,3 a 1,0 por cento em mol de hidróxido de potássio no(s) monômero(s) e em elevada temperatura, como 100°C a 160°C . É bem conhecido o fato de que o

hidrocarboneto sendo um catalisador é na maior parte ligado à extremidade da cadeia do óxido de polialquileno produzido em uma forma de alcóxido na solução polimérica assim obtida.

5 Uma família especialmente preferida de polioxilquileno glicol solúvel, útil nas composições da presente invenção, pode também ser uma produzida de alcoxilação de n-butanol com uma mistura de óxidos de alquileno, para formar um produto alcoxilado aleatório.

10 Inibidores de espuma incluem polímeros de metacrilato de alquila, polímeros de poli alquil acrilato especialmente úteis, em que a alquil é geralmente entendida ser metila, etila, propila, isopropila, butil ou isobutil e polímeros de dimetilsilicone, que formam materiais chamados polímeros de dimetilsiloxano, na faixa de viscosidade de 100 cSt a 100.000 cSt. Outros aditivos são desespumadores, tais como polímeros de silicone, que foram pós-
15 reagidos com vários componentes contendo carbono, e são os desespumadores mais largamente usados. Polímeros orgânicos são às vezes usados como desespumadores, embora sejam necessárias concentrações muito mais elevadas.

Os compostos desativadores metálicos / inibidores de corrosão incluem 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazóis e seus derivados,
20 mercaptobenzotiazóis, alquiltriazóis e benzotriazóis. Exemplos de ácidos dibásicos úteis como agentes anticorrosão que não ácidos sebácidos, que podem ser usados na presente invenção, são ácido adípico, ácido azeláicoe, ácido dedecanodióico, ácido 3-metiladípico, ácido 3-nitroftálico, ácido 1,10-decanodicarboxílico e ácido fumárico. A combinação anticorrosão é um ácido
25 monocarboxílico de cadeia reta ou ramificada, saturado ou insaturado ou seu éster, que pode opcionalmente ser sulfurizado em uma quantidade até 35 % em peso. Preferivelmente, o ácido é um ácido monocarboxílico de cadeia reta insaturado C sub 4 a C sub 22. A concentração preferida deste aditivo é de 0,001 % a 0,35 % em peso da composição lubrificante total. O ácido

monocarboxílico é ácido oleico sulfurizado. Entretanto, outros materiais adequados são ácido oleico sozinho; ácido valérico e ácido erúxico. Um componente da combinação anticorrosão é um triazol como anteriormente definido. O triazol deve ser usado em uma concentração de 0,005% a 0,25% em peso da composição total. O triazol preferido, que é toliotriazol, que pode ser incluído nas composições da invenção, inclui triazóis, tiazóis e certos compostos de diamina que são úteis como desativadores metálicos ou passivadores metálicos. Exemplos incluem triazol, benzotriazol e benzotriazóis substituídos, tais como derivados substituídos por alquila. O substituinte alquil geralmente contém até 1,5 átomos de carbono, preferivelmente até 8 átomos de carbono. Os triazóis podem conter outros substituintes no anel aromático, tal como halogênios, nitro, amino, mercapto etc. Exemplos de compostos adequados são benzotriazol e os toliotriazóis, etilbenzotriazóis, hexilbenzotriazóis, octilbenzotriazóis, clorobenzenotriazóis e nitrobenzenotriazóis. O benzotriazol e toliotriazol são particularmente preferidos. Um ácido monocarboxílico de cadeia reta ou ramificada, saturado ou insaturado, que é opcionalmente sulfurizado em uma quantidade que pode ser até 35 % em peso; ou um éster de tal ácido; e um triazol ou seus derivados de alquila, ou alquil de cadeia curta de até 5 átomos de carbono; n é zero ou um inteiro entre 1 e 3, inclusive; e é hidrogênio, morfolina, alquila, amido, amino, hidróxi ou alquil ou seus derivados substituídos por alquila; ou um triazol selecionado de 1,2,4 triazol, 1,2,3 triazol, 5-anilo-1,2,3,4-tiazol, 3-amino-1,2,4 triazol, 1-H-benzotriazol-1-il-metilisocianeto, metileno-bis-benzotriazol e naftotriazol.

Alquil é de cadeia reta ou ramificada e é por exemplo metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, sec-butila, n-pentila, n-hexila, n-heptila, n-octila, 2-etilexila, n-nonila, n-decila, n-dodecila, n-tetradecila, n-hexadecila, n-octadecila ou n-eicosila.

Alquenil é de cadeia reta ou ramificada e é por exemplo prop-

2-enila, but-2-enila, 2-metil-prop-2-enila, pent-2-enila, hexa-2,4-dienila, dec-10-enil ou eicos-2-enila.

Cilcoalquil é por exemplo ciclopentila, ciclo-hexila, ciclooctila, ciclodecila, adamantil ou ciclododecila.

5 Aralquil é por exemplo benzila, 2-feniletila, benzidril ou naftilmetila. Aril é por exemplo fenil ou naftila.

O grupo heterocíclico é por exemplo um anel morfolina, pirrolidina, piperidina ou a peridroazepina.

10 Os componentes de alquilenos incluem por exemplo metileno, etileno, 1:2-ou 1:3-propileno, 1:4-butileno, 1:6-hexileno, 1:8-octileno, 1:10-decileno e 1:12-dodecileno.

Os componentes arileno incluem por exemplo fenileno e naftileno. 1-(ou 4)-(dimetilaminometil) triazol, 1-(ou 4)-(dietilaminometil) triazol, 1-(ou 4)-(di-isopropilaminometil) triazol, 1-(ou 4)-(di-n-butilaminometil) triazol, 1-(ou 4)-(di-n-hexilaminometil) triazol, 1-(ou 4)-(di-isooctilaminometil) triazol, 1-(ou 4)-(di-(2-etilexil)aminometil) triazol, 1-(ou 4)-(di-n-decilaminometil) triazol, 1-(ou 4)-(di-n-dodecilaminometil) triazol, 1-(ou 4)-(di-n-octadecilaminometil) triazol, 1-(ou 4)-(di-n-eicosilaminometil) triazol, 1-(ou 4)-[di-(prop-2'-enil)aminometil] triazol, 1-(ou 4)-[di-(but-2'-enil)aminometil] triazol, 1-(ou 4)-[di-(eicos-2'-enil)aminometil] triazol, 1-(ou 4)-(di-ciclo-hexilaminometil) triazol, 1-(ou 4)-(di-benzilaminometil) triazol, 1-(ou 4)-(di-fenilaminometil) triazol, 1-(ou 4)-(4'-morfolinometil) triazol, 1-(ou 4)-(r-pirrolidinometil) triazol, 1-(ou 4)-(r-piperidinometil) triazol, 1-(ou 4)-(l'-peridoroazepinometil) triazol, 1-(ou 4)-(2',2"-diidroxietil)aminometil] triazol, 1-(ou 4)-(dibutoxiopropil-aminometil) triazol, 1-(ou 4)-(dibutiltiopropil-aminometil) triazol, 1-(ou 4)-(di-burilaminopropil-aminometil) triazol, 1-(ou 4)-(1-metanomine)-N,N-bis(2-etilexil)-metil benzotriazol, N,N-bis-(1-ou 4-triazolilmetil) laurilamina, N,N-bis-(1-ou 4-triazolilmetil) oleilamina, N,N-bis-(1-ou 4-triazolilmetil) etanolamina e N,N,N',N'-tetra(1-ou 4-triazolilmetil)

15

20

25

etileno diamina.

Além disso, sais metálicos de diidrocarbíl ditiofosfato, em que o metal for alumínio, chumbo, estanho, manganês, molibdênio, antimônio, cobalto, níquel, zinco ou cobre, porém mais frequentemente zinco.

5 Compostos contendo enxofre e/ou fósforo e/ou halogênio, tais como olefinas sulfurizadas e óleos vegetais, tritolil fosfato, tricresil fosfato, parafinas cloradas, alquil e aril di e trissulfetos, sais de amina de mono e dialquil fosfatos, sais de amina de ácido metilfosfônico, dietanolaminometiltoliltriaazol, di(2-etilexil)-aminometiltoliltriaazol, 10 derivados de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, etil ((bisisopropiloxifosfinotioil)-tio)propionato, trifenil tiofosfato (trifenil fosforotioato), tris(alquilfenil) fosforotioatos e suas misturas (por exemplo tris(isononilfenil) fosforotioato), difenilmonononilfenil fosforotioato, isobutilfenil difenil fosforotioato, o sal de dodecilamina de 3-hidróxi-1,3- 15 tiafosfetan 3-óxido, ácido tritiofosfórico 5,5,5-tris(isooctil 2-acetato), derivados de 2-mercaptobenzotiazol, tais como 1-(N,N-bis(2-etilexil)aminometil)-2-mercapto-1H-1,3-benzotiazol ou etoxicarbonil 5-octilditioicarbamato.

Os agentes desativadores que podem ser usados na 20 composição de óleo lubrificante da presente invenção incluem benzotriazol e os alquilbenzotriazóis, tais como 4-metilbenzotriazol e 4-etilbenzotriazol; 5-alquilbenzotriazóis tais como 5-metilbenzotriazol, 5-etilbenzotriazol; 1-alquilbenzotriazóis, tais como 1-dioctilaminometil 1-2,3 -benzotriazol; 25 derivados de benzotriazol tais como os 1-alquiltolultriazóis, por exemplo, 1-dioctilaminometil-2,3-tolultriaazol; benzimidazol e derivados de benzimidazol tais como 2-(alquilditio)-benzimidazóis, por exemplo, tais como 2-(octilditio)-benzimidazol, 2-(decilditio)benzimidazol e 2-(dodecilditio)-benzimidazol; 2-(alquilditio)-toluimidazóis tais como 2-(octilditio)-toluimidazol, 2-(decilditio)-toluimidazol e 2-(dodecilditio)-toluimidazol;

indazol e derivados de indazol de toluimidazóis tais como 4-alquilindazol, 5-alquilindazol; benzotiazol, derivados de 2-mercaptobenzotiazol (manufaturado pela Chiyoda Kagaku Co. sob a designação comercial "Tiolite B-3100") e 2-(alquilditio)benzotiazóis tais como 2-(hexilditio)benzotiazol e 2-(octilditio)benzotiazol; 2-(alquilditio)tolutiazóis tais como 2-(benzilditio)tolutiazol e 2-(octilditio)tolutiazol, 2-(N,N-dialquilditiocarbamil)benzotiazóis tais como 2-(N,N-dietilditiocarbamil)benzotiazol, 2-(N,N-dibutilditiocarbamil)-benzotriazol e 2-N,N-diexil-ditiocarbamil)benzotriazol; derivados de benzotiazol de 2-(N,N-dialquilditiocarbamil)tolutiazóis tais como 2-(N,N-dietilditiocarbamil)tolutiazol, 2-(N,N-dibutilditiocarbamil) tolutiazol, 2-(N,N-diexil-ditiocarbamil)-tolutiazol; 2-(alquilditio) benzoxazóis tais como 2-(octilditio)benzoxazol, 2-(decilditio)-benzoxazol e 2-(dodecilditio)benzoxazol; derivados de benzoxazol de 2-(alquilditio)toluoxazóis tais como 2-(octilditio)toluoxazol, 2-(decilditio)toluoxazol, 2-(dodecilditio)toluoxazol; 2,5-bis(alquilditio)-1,3,4-tiadiazóis tais como 2,5-bis(heptilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis-(nonilditio)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(dodecilditio)-1,3,4-tiadiazol e 2,5-bis-(octadecilditio)-1,3,4-tiadiazol; 2,5-bis(N,N-dialquil-ditiocarbamil)-1,3,4-tiadiazóis tais como 2,5-bis(N,N-dietilditiocarbamil)-1,3,4-tiadiazol, 2,5-bis(N,N-dibutilditiocarbamil)-1,3,4-tiadiazol e 2,5-bis(N,N-dioctilditiocarbamil)-1,3,4-tiadiazol; derivados de tiadiazol de 2-N,N-dialquilditiocarbamil-5-mercapto-1,3,4-tiadiazóis tais como 2-N,N-dibutilditiocarbamil-5-mercapto-1,3,4-tiadiazol e 2-N,N-dioctil-ditiocarbamil-5-mercapto-1,3,4-tiadiazol, e derivados de triazol de 1-alquil-2,4-triazóis tais como 1-dioctilaminometil-2,4-triazol ou concentrados e/ou suas misturas.

Agentes anti-desgaste / Agente de extrema pressão / Redutor de Fricção: alquilditiofosfatos de zinco, fosfato e fosfitos de arila, ésteres contendo enxofre, compostos de fosfoenxofre e ditiocarbamatos de metal ou

livres de cinza.

Um éster de fosfato ou sal pode ser uma monoidrocarbila, diidrocarbila ou um fosfato de triidrocarbila, em que cada hidrocarbila é saturada. Em uma forma de realização, cada grupo hidrocarbila independentemente contém de cerca de 8 a cerca de 30 ou de cerca de 12 até cerca de 28 ou de cerca de 14 até cerca de 24, ou de cerca de 14 até cerca de 18 átomos de carbono. Em uma forma de realização, os grupos hidrocarbila são grupos alquila. Exemplos de grupos hidrocarbila incluem grupos tridecila, tetradecila, pentadecila, hexadecila, heptadecila, e suas misturas.

Um éster ou sal de fosfato é um éster de ácido de fósforo preparado reagindo-se um ou mais ácido ou anidrido de fósforo com um álcool saturado. O ácido de fósforo ou anidrido é geralmente um reagente de fósforo inorgânico, tal como pentóxido de fósforo, trióxido de fósforo, tetróxido de fósforo, ácido fosforoso, ácido fosfórico, haleto de fósforo, ésteres de fósforo inferior ou um sulfato de fósforo, incluindo pentassulfeto de fósforo e similares. Ésteres de ácido de fósforo inferiores geralmente contêm de 1 a cerca de 7 átomos de carbono em cada grupo éster. Alcoóis usados para preparar os ésteres ou sais de ácido de fósforo. Exemplos de alcoóis e misturas de alcoóis comercialmente disponíveis incluem Alfol 1218 (uma mistura de alcoóis de cadeia reta sintéticos, primários, contendo 12 a 18 átomos de carbono); Alfol 20+ alcoóis (misturas de alcoóis primários C18 – C28 tendo na maior parte alcoóis C20 como determinado por GLC (cromatografia gás-líquido)); e Alfol 22+ alcoóis (alcoóis primários C18 – C28 contendo principalmente alcoóis C 22). Alcoóis Alfol são disponíveis na Continental Oil Company. Outro exemplo de uma mistura de álcool comercialmente disponível é Adol 60 (cerca de 75 % em peso de um álcool primário C 22 de cadeia reta, cerca de 15 % de um álcool primário C 20 e cerca de 8% de alcoóis C 18 e C 24). Os alcoóis Adol são comercializados por Ashland Chemical.

Uma variedade de misturas de alcoóis monoídricos derivados de triglicerídeos naturalmente ocorrentes e variando no comprimento de cadeia de C 8 a C 18 são disponíveis na Procter & Gamble Company. Estas misturas contêm várias quantidades de alcoóis graxos contendo 12, 14, 16 ou 16 átomos de carbono. Por exemplo, CO-1214 é uma mistura de álcool graxo contendo 0,5% de álcool C 10, 66,0% de álcool C12, 26,0% de álcool C 14 e 6,5% de álcool C16.

Outro grupo de misturas comercialmente disponíveis incluem os produtos “Neodol” disponíveis na Shell Chemical Co. Por exemplo, Neodol 23 é uma mistura de alcoóis C 12 e C13; Neodol 25 é uma mistura de alcoóis C 12 e C15; e Neodol 45 é uma mistura de alcoóis lineares C 14 a C 15. O fosfato contém de cerca de 15 a cerca de 18 átomos de carbono em cada grupo hidrocarbila. Os grupos hidrocarbila do fosfato são geralmente derivados de uma mistura de alcoóis graxos tendo de cerca de 14 a cerca de 18 átomos de carbono. O fosfato de hidrocarbila pode também ser derivado de um diol vicinal graxo. Dióis vicinais graxos incluem aqueles da Ashland Oil sob a designação comercial geral Adol 114 e Adol 158. O primeiro é derivado de uma fração de alfaolefina de cadeia reta de C 11 – C14 e o último é derivado de uma fração C 15 – C 18.

Os sais de fosfato podem ser preparados reagindo-se um éster de fosfato ácido com um composto de amina ou uma base metálica, para formar uma amina ou um sal metálico. As aminas podem ser monoaminas ou poliaminas. Aminas úteis incluem aquelas aminas descritas na Patente U.S. No. 4.234.435.

A aminoaminas geralmente contêm um grupo hidrocarbila que contém de cerca de 1 a cerca de 30 átomos de carbono ou de 1 a cerca de 12 ou de 1 a cerca de 6. Exemplos de monoaminas primárias úteis na presente invenção incluem metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, ciclopentilamina, ciclo-hexilamina, octilamina, dodecilamina, alilamina,

cocoamina, estearilamina, e laurilamina. Exemplos de monoaminas secundárias incluem dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, dicitlopentilamina, dicitlo-hexilamina, metilbutilamina, etilexilamina, etc.

Uma amina é uma amina graxa (C.sub.8-30), que inclui n-
 5 octilamina, n-decilamina, n-dodecilamina, n-tetradecilamina, n-hexadecilamina, n-octadecilamina, oleiamina, etc. Aminas graxas também úteis incluem aminas graxas comercialmente disponíveis, tais como aminas "Armeen" (produtos disponíveis na Akzo Chemicals, Chicago, 111.), tais como Armeen C, Armeen O, Armeen OL, Armeen T, Armeen HT, Armeen S
 10 e Armeen SD, em que a última designação refere-se ao grupo graxo, tais como grupos coco, oleíla, sebo ou estearila.

Outras aminas úteis incluem éter aminas primárias, tais como aquelas representadas pela fórmula $R''(OR')_x NH_2$, em que R' é um grupo alquilenos divalente tendo cerca de 2 a cerca de 6 átomos de carbono; x é um
 15 número de um a cerca de 150 ou de cerca de um a cerca de cinco, ou um; e R'' é um grupo hidrocarbila cerca de 5 a cerca de 150 átomos de carbono. Um exemplo de uma éter amina é disponível sob o nome SURFAM.RTM. aminas produzidas e comercializadas por Mars Chemical Company, Atlanta, Ga. Eteraminas preferidas são exemplificadas por aquelas identificadas como
 20 SURFAM P14B (deciloxipropilamina), SURFAM P1 6A (linear C 16), SURFAM P17B (tridecilo-xipropilamina). Os comprimentos de cadeia de carbono (isto é C 14 etc.) das SURFAMS descritas acima e usadas a seguir são aproximados e incluem a ligação de oxigênio éter.

Uma amina é uma amina primária alifática-terciária.
 25 Geralmente, o grupo alifático, preferivelmente um grupo alquila, contém de cerca de 4 a cerca de 30 ou de cerca de 6 a cerca de 24 ou de cerca de 8 a cerca de 22 átomos de carbono. Usualmente as aminas primárias de alquila terciária são monoaminas, o grupo alquila é um grupo hidrocarbila contendo de um a cerca de 27 átomos de carbono e R 6 é um grupohidrocarbila

contendo de 1 a cerca de 12 átomos de carbono. Tais aminas são ilustradas por terc-butilamina, terc-hexilamina, 1-metil-1-amino-ciclo-hexano, tercoctilamina, terc-decilamina, terc-dodecilamina, terc-tetradecilamina, terchexadecilamina, terc-octadecilamina, terc-tetracosanilamina, e tercoctacosanilamina. Misturas de aminas alifáticas terciárias podem também ser usadas no preparo do sal de fosfato. Ilustrativas de misturas de amina deste tipo são "Primene 81R", que é uma mistura de aminas primárias de alquila terciária C 11 – C 14 e "Primene JMT", que é uma mistura similar de aminas primárias de alquila terciária C 18 – C 22 (ambas disponíveis na Rohm e Haas Company). As aminas primárias alifáticas terciárias e método para sua preparação são conhecidos daqueles de habilidade comum na arte. A amina primária alifática terciária útil para fins desta invenção e métodos para sua preparação são descritos em Pat. U.S. Uma amina é uma poliamina heterocíclica. As poliaminas heterocíclicas incluem aziridinas, azetidinas, azolidinas, tetra-e diidropiridinas, pirróis, indóis, piperidinas, imidazóis, di-e tetra-hidroimidazóis, piperazinas, isoindóis, purinas, morfollinas, tiomorfollinas, N-aminoalquilmorfollinas, N-aminoalquiltiomorfollinas, N-aminoalquil-piperazinas, N,N'-iaminoalquilpiperazinas, azepinas, azocinas, azoninas, azecinas e derivativos tetra-, di-e peridro de cada uma das misturas acima de duas ou mais destas aminas heterocíclicas. Aminas heterocíclicas preferidas são as aminas heterocíclicas de 5 e 6 membros saturadas, contendo somente nitrogênio, oxigênio e/ou enxofre no anel hetero, especialmente as piperidinas, piperazinas, tiomorfollinas, morfollinas, pirrolidinas e similares. Piperidina, piperidinas substituídas por aminoalquila, piperazina, piperazinas aminoalquil substituídas, morfollina, morfollinas substituídas por aminoalquila, pirrolidina e pirrolidinas substituídas por aminoalquila, são especialmente preferidas. usualmente os substituintes de aminoalquila são substituídos em um átomo de nitrogênio fazendo parte do anel hetero. Exemplos específicos de tais aminas heterocíclicas incluem N-aminopropilmorfollina, N-N-

aminoetilpiperazina, e N,N'-diaminoetilpiperazina. Poliaminas heterocíclicas hidróxi são também úteis. Exemplos incluem N-(2-hidroxi)etilciclohexilamina, 3-hidroxiciclopentilamina, paraidroxianilina, N-hidroxietilpiperazina e similares.

5 Os sais metálicos dos ésteres de ácido de fósforo são preparados pela reação de uma base metálica com o éster de fósforo ácido. A base metálica pode ser qualquer composto metálico capaz de formar um sal metálico. Exemplos de bases metálicas incluem óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos, boratos metálicos ou similares. Os metais da base
10 metálica incluem Grupo IA, IIA, IB a VIIB e metais VIII (versão CAS da Tabela Periódica dos Elementos). Estes metais incluem os metais alcalinos, metais alcalino terrosos e metais de transição. Em uma forma de realização, o metal é um metal do Grupo IIA, tal como cálcio ou magnésio, metal do grupo IIB, tal como zinco ou um metal do Grupo VIIB, tal como manganês.
15 Preferivelmente, o metal é magnésio, cálcio, manganês ou zinco. Exemplos de compostos metálicos que podem ser reagidos com o ácido de fósforo incluem hidróxido de zinco, óxido de zinco, hidróxido de cobre, óxido de cobre etc.

As composições lubrificantes podem também incluir uma imidazolina graxa ou um produto de reação de um ácido carboxílico graxo e
20 pelo menos uma poliamina. A imidazolina graxa tem substituintes graxos contendo de 8 a cerca de 30 ou de cerca de 12 a cerca de 24 átomos de carbono. O substituinte pode ser saturado ou insaturado por exemplo, grupos oliel derivados de heptadecenila, preferivelmente saturados. Em um aspecto, a imidazolina graxa pode ser preparada reagindo-se um ácido carboxílico graxo
25 com uma polialquilenopoliamina, tal como aquelas examinadas acima. Os ácidos carboxílicos graxos são geralmente misturas de ácidos carboxílicos graxos de cadeia reta e ramificada, contendo cerca de 8 a cerca de 30 átomos de carbono ou de cerca de 12 a cerca de 24 ou de cerca de 16 a cerca de 18. Os ácidos carboxílicos incluem os ácidos policarboxílicos ou ácidos ou

anidridos carboxílicos tendo de 2 a cerca de 4 grupos carbonila, preferivelmente 2. Os ácidos policarboxílicos incluem ácidos e anidridos succínicos e produtos de reação Diels-Alder de ácidos monocarboxílicos insaturados com ácidos carboxílicos insaturados (tais como ácidos acrílico, metacrílico, maleico, fumárico, crotônico e itacônico). Preferivelmente, os ácidos carboxílicos graxos são ácidos monocarboxílicos graxos, tendo de cerca de 8 a cerca de 30, preferivelmente cerca de 12 a cerca de 24 átomos de carbono, tais como ácidos octanóico, oleico, esteárico, linoleico, dodecanóico e ácidos de talóleo, preferivelmente ácido esteárico. O ácido carboxílico graxo é reagido com pelo menos uma poliamina. As poliaminas podem ser alifáticas, cicloalifáticas, heterocíclicas ou aromáticas. Exemplos das poliaminas incluem poliaminas de alquilenos e poliaminas heterocíclicas.

Grupos hidroxila devem ser entendidos como significando, por exemplo, monoetanolamina, dietanolamina ou trietanolamina, e o termo amina também inclui diamina. A amina usada para a neutralização depende dos ésteres fosfóricos usados. O aditivo EP de acordo com a presente invenção tem as seguintes vantagens: tem eficácia muito elevada quando usado em baixas concentrações e é livre de cloro. Para a neutralização dos ésteres fosfóricos, os últimos são pegos e a correspondente amina lentamente adicionada com agitação. O resultante calor da neutralização é removido por esfriamento. O aditivo EP de acordo com a presente invenção pode ser incorporado no respectivo líquido de base com o auxílio de substâncias graxas (p. ex., ácido graxo de talóleo, ácido oleico etc.) como solubilizantes. Os líquidos de base são óleos de base naftênicos ou parafínicos, óleos sintético (p. ex., poliglicóis, poliglicóis mistos), poliolefinas, ésteres carboxílicos etc.

A composição compreende pelo menos um aditivo de extrema pressão contendo fósforo. Exemplos de tais aditivos são aditivos de extrema pressão de fosfato de amina, tais como aqueles conhecidos sob o nome comercial IRGALUBE 349 e/ou aditivos de extrema pressão/anti-desgaste de

trifenil fosforotionato, tais como aqueles conhecidos sob o nome comercial IRGALUBE TPPT. Tais fosfatos de amina são adequadamente presentes em uma quantidade de 0,01 a 2%, preferivelmente 0,2 a 0,6 % em peso da composição lubrificante, enquanto tais fosforotionatos estão adequadamente presentes em uma quantidade de 0,01 a 3%, preferivelmente 0,5 a 1,5 % em peso da composição lubrificante. Uma mistura de um fosfato de amina e fosforotionato é empregada.

Pelo menos um ácido monocarboxílico saturado ou insaturado de cadeia reta e/ou ramificada que é opcionalmente sulfurizado em uma quantidade que pode ser de até 35 % em peso; e/ou um éster de tal ácido. Pelo menos um triazol ou seus derivados de alquila ou alquila de cadeia curta de até 5 átomos de carbono e é hidrogênio, morfolino, alquila, amido, amino, hidróxi ou seus derivados substituídos por alquila ou arila; ou um triazol selecionado de 1,2,4 triazol, 1,2,3 triazol, 5-anilo-1,2,3,4-tiatriazol, 5-anilo-1,2,3,4-tiatriazol, 3-amino-1,2,4 triazol, 1-H-benzotriazol-1-il-metilisocianeto, metileno-bis-benzotriazol e naftotriazol; e o fosfato orgânico neutro que forma um componente da formulação pode estar presente em uma quantidade de 0,01 a 4%, preferivelmente 1,5 a 2,5 % em peso da composição. Os fosfatos de amina acima e qualquer um dos benzo ou tolietriazóis acima mencionados podem ser misturados entre si para formar um único componente capaz de fornecer desempenho antidesgaste. O fosfato orgânico neutro é também um ingrediente convencional de composições lubrificantes e qualquer tal fosfato orgânico neutro situando-se dentro da fórmula como anteriormente definida pode ser empregado.

Fosfatos para uso na presente invenção incluem fosfatos, fosfatos ácidos, fosfitos e fosfitos ácidos. Os fosfatos incluem triaril fosfatos, trialquil fosfatos, trialquilaril fosfatos, triarilalquil fosfatos e trialquenil fosfatos. Como exemplos específicos destes, são referidos trifenil fosfato, tricresil fosfato, benzildifenil fosfato, etildifenil fosfato, tributil fosfato,

etildibutil fosfato, cresildifenil fosfato, dicresilfenil fosfato, etilfenildifenil fosfato, dietilfenilfenil fosfato, propilfenildifenil fosfato, dipropilfenilfenil fosfato, trietilfenil fosfato, tripropilfenil fosfato, butilfenildifenil fosfato, dibutilfenilfenil fosfato, tributilfenil fosfato, triexil fosfato, tri(2-etilexil) fosfato, tridecil fosfato, trilauril fosfato, trimiristil fosfato, tripalmitil fosfato, tristearil fosfato, e trioleil fosfato. Os fosfatos ácidos incluem, por exemplo, fosfato de 2-etilexil ácido, fosfato de etila ácido, fosfato ácido de butila, fosfato ácido de oleíla, fosfato ácido de tetracosila, fosfato ácido de isodecila, fosfato ácido de laurila, fosfato ácido de tridecila, fosfato ácido de estearila e fosfato ácido de isoestearila.

Os fosfito incluem, por exemplo, trietil fosfito, tributil fosfito, trifenil fosfito, tricresil fosfito, tri(nonilfenil) fosfito, tri(2-etilexil) fosfito, tridecil fosfito, trilauril fosfito, triisooctil fosfito, difenilisodecil fosfito, triestearil fosfito, e trioleil fosfito.

Os fosfitos ácidos incluem, por exemplo, dibutil hidrogenfosfito, dilauril hidrogenfosfito, dioleil hidrogenfosfito, diestearil hidrogenfosfito e difenil hidrogenfosfito.

Aminas que formam sais de amina com tais fosfatos incluem, por exemplo, aminas mono-substituídas, aminas di-substituídas e aminas tri-substituídas. Exemplos das aminas mono-substituídas incluem butilamina, pentilamina, hexilamina ciclo-hexilamina, octilamina, laurilamina, estearilamina, oleilamina e benzilamina; e aqueles das aminas di-substituídas incluem dibutilamina, dipentilamina, diexilamina, diciclo-hexilamina, dioctilamina, dilaurilamina, diestearilamina, dioleilamina, dibenzilamina, estearil monoetanolamina, decil monoetanolamina, hexil monopropanolamina, benzil monoetanolamina, fenil monoetanolamina, e tolil monopropanolamina. Exemplos de aminas tri-substituídas incluem tributilamina, tripentilamina, triexilamina, triciclo-hexilamina, trioctilamina, trilaurilamina, triestearilamina, trioleilamina, tribenzilamina, dioleil

monoetanolamina, dilauril monopropanolamina, dioctil monoetanolamina, diexil monopropanolamina, dibutil monopropanolamina, oleil dietanolamina, estearil dipropanolamina, lauril dietanolamina, octil dipropanolamina, butil dietanolamina, benzil dietanolamina, fenil dietanolamina, tolil dipropanolamina, xilil dietanolamina, trietanolamina, e tripropanolamina. Fosfatos ou seus sais de amina são adicionados ao óleo de base em uma quantidade de 0,03 a 5 % em peso, preferivelmente de 0,1 a 4 % em peso em relação ao peso total da composição.

Ácidos carboxílicos a serem reagidos com aminas incluem, por exemplo, ácidos carboxílicos alifáticos, ácidos dicarboxílicos (ácidos dibásicos) e ácidos carboxílicos aromáticos. Os ácidos carboxílicos alifáticos têm de 8 a 30 átomos de carbono e podem ser saturados ou insaturados e lineares e ramificados. Exemplos específicos dos ácidos carboxílicos alifáticos incluem ácido pelargônico, ácido láurico, ácido tridecanóico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido eicosanóico, ácido beênico, ácido triacontanóico, ácido caproleico, ácido undecilênico, ácido oleico, ácido linolênico, ácido erúxico e ácido linoleico. Exemplos específicos dos ácidos dicarboxílicos incluem ácido octadecilsuccínico, ácido octadecenilsuccínico, ácido adípico, ácido azelaico e ácido sebácico. Um exemplo dos ácidos carboxílicos aromáticos é o ácido salicílico. As aminas a serem reagidas com ácidos carboxílicos incluem, p, polialqueno-poliaminas, tais como eteilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, pentaetilenexamina, hexaetilenooptamina, heptaetilenooctamina, dipropilenotriamina, tetrapropilenopentamina, e hexabutilenooptamina; e alcanolaminas tais como monoetanolamina e dietanolamina. Destas preferidas são uma combinação de ácido isoesteárico e tetraetilenopentamina e uma combinação de ácido oleico e dietanolamina. Os produtos de reação dos ácidos carboxílicos e aminas são adicionados ao óleo de base em uma quantidade de 0,01 a 5 % em peso. Preferivelmente, de 0,03 a

3 % em peso, em relação ao peso total da composição.

Componentes importantes são fosfitos, tiofosfitos fosfatos, e tiofosfatos, incluindo materiais mistos tendo, por exemplo, um ou dois átomos de enxofre, isto é, compostos monotio ou ditio. Como aqui usada, a expressão “substituinte hidrocarbila” ou “grupo hidrocarbila” é usada em seu sentido comum, que é bem conhecidos daqueles hábeis na arte. Especificamente, ela refere-se a um grupo tendo um átomo de carbono diretamente ligado ao resto da molécula e tendo predominantemente caráter de hidrocarboneto. Exemplos de grupos hidrocarbila incluem:

Substituintes de hidrocarboneto, isto é, substituintes alifáticos (p.ex., alquila ou alquenila), alicíclico (p. ex., cicloalquila, cicloalquenila) e substituintes aromáticos, alifáticos e alicíclicos, bem como substituintes cíclicos, em que o anel é completado através de outra parte da molécula (p. ex., dois substituintes juntos formam um radical alicíclico); os substituintes de hidrocarboneto substituído, isto é, substituintes contendo grupos não-hidrocarboneto que, no contexto desta invenção, não alteram o substituinte predominantemente hidrocarboneto (p. ex., halo (especialmente cloro e fluoro), hidróxi, alcóxi, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso, e sulfóxi); e substituintes contendo heteroátomo, isto é, substituintes que, embora tendo um caráter predominantemente hidrocarboneto, no contexto desta invenção contêm outros que não carbono em um anel ou cadeia, de outro modo composto de átomos de carbono. Os heteroátomos incluem enxofre, oxigênio, nitrogênio e abrangem substituintes como piridila, furila, tienila e imidazolila. Em geral, não mais do que dois, preferivelmente não mais do que um substituinte não-hidrocarbonado estará presente para cada dez átomos de carbono no grupo hidrocarbila; tipicamente, não haverá substituintes não-hidrocarbonados no grupo hidrocarbila.

A expressão “grupo hidrocarbila” no contexto da presente invenção é também destinada a abranger grupos hidrocarbila ou

hidrocarbilenos cíclicos, onde dois ou mais dos grupos alquila nas estruturas acima juntos formam uma estrutura cíclica. Os grupos hidrocarbila ou hidrocarbilenos da presente invenção geralmente são grupos alquila ou cicloalquila que contêm pelo menos 3 átomos de carbono. Preferível ou
5 otimamente contendo enxofre, nitrogênio ou oxigênio, eles conterão de 4 a 24 e, alternativamente, 5 a 18 átomos de carbono. Em outra forma de realização eles conterão cerca de 6 ou exatamente 6 átomos de carbono. Os grupos hidrocarbila podem ser grupos terciários ou preferivelmente primários ou secundários; em uma forma de realização, o componente é um fosfito de
10 di(hidrocarbila)hidrogênio e cada um dos grupos hidrocarbila é um grupo alquila primário; em outra forma de realização, o componente é um fosfito de di(hidrocarbila)hidrogênio e cada um dos grupos hidrocarbila é um grupo alquila secundário. Em ainda outra forma de realização, o componente é um fosfito de hidrocarbilenoidrogênio.

15 Exemplos de grupos hidrocarbila de cadeia reta incluem metila, etila, n-propila, n-butila, n-hexila, n-octila, n-decila, n-dodecila, n-tetradecila, estearila, n-hexadecila, n-octadecila, oleíla, e cetila. Exemplos grupos hidrocarboneto de cadeia ramificada incluem isopropila, isobutila, butila secundária, butila terciária, neopentila, 2-etilexila, e 2,6-dimetileptila.
20 Exemplos grupos cíclicos incluem ciclobutila, ciclopentila, metilciclopentila, ciclo-hexila, metilciclo-hexila, cicloeptila, e ciclooctila. Alguns exemplos de grupos hidrocarbila e grupos hidrocarbila aromáticos-alifáticos mistos incluem fenila, metilfenila, tolila, e naftila.

25 Os grupos R podem também compreender um a mistura de grupos hidrocarbila derivados de alcoóis comerciais. Exemplos de alguns alcoóis monoídricos e misturas de álcool incluem os alcoóis "Alfol.TM." comercialmente disponíveis, comercializados por Continental Oil Corporation. Alfol.TM. 810, por exemplo, é uma mistura contendo alcoóis consistindo essencialmente de alcoóis primários de cadeia reta, tendo de 8 a

12 átomos de carbono. Alfol.TM.12 é uma mistura da maioria dos alcoóis graxos C12; Alfol.TM 22+ compreende alcoóis primários C 18 – 28, tendo na maior parte alcoóis C 22, assim em diante. Várias misturas de alcoóis graxos monoídricos derivados de triglicerídeos naturalmente ocorrentes e variando em comprimento de cadeia de C 8 a C 18 são disponíveis na Procter & Gamble Company. Os alcoóis "Neodol.TM." são disponíveis na Shell Chemical Co., em que, por exemplo, Neodol.Tm.25 é uma mistura de alcoóis C 12 a C 15.

Exemplos específicos de alguns dos fosfitos e tiofosfitos dentro do escopo da invenção incluem ácido fosforoso, ácido mono, di ou trifosforoso, mono, di ou tripropil fosfito ou mono, di ou tri-tiofosfito; mono, di ou tributil fosfito ou mono, di ou tri-tiofosfito; mono, di ou tri-amil fosfito ou mono, di ou tri-tiofosfito; mono, di ou triexil fosfito ou mono, di ou tri-tiofosfito; mono, di ou tri-fenil fosfito ou mono, di ou tri-tiofosfito; mono-, di-, ou tri-tolil fosfito ou mono-, di, ou tri-tiofosfito; mono-, di-, ou tri-cresil fosfito ou mono-, di-, ou tri-tiofosfito; dibutil fenil fosfito ou mono-, di-, ou tri-fosfito, amil dicresil fosfito ou mono-, di-, ou tri-tiofosfito, e quaisquer dos acima com grupos substituídos, tais como clorofenila ou clorobutila.

Exemplos específicos dos fosfatos e tiofosfatos dentro do escopo da invenção incluem ácido fosfórico, ácido mono, di ou tri-tiofosfórico, mono, di ou tri-propil fosfato ou mono, di ou tri-tiofosfato; mono-, di ou tributil fosfato ou mono, di ou tri-tiofosfato; mono, di ou tri-amil fosfato ou mono, di ou tri-tiofosfato; mono, di ou tri-hexil fosfato ou mono, di ou tri-tiofosfato; mono, di ou tri-fenil fosfato ou mono, di ou tri-tiofosfato; mono, di ou tritolil fosfato ou mono, di ou tri-tiofosfato; mono, di ou tricresil fosfato ou mono, di ou tri-tiofosfato; dibutil fenil fosfato ou mono, di ou tri-fosfato, amil dicresil fosfato ou mono, di ou tri-tiofosfato e qualquer um dos acima com grupos substituídos, tais como clorofenila ou clorobutila.

Os compostos de fósforo da presente invenção são preparados

por reações bem conhecidas. Uma via de reação de um álcool ou um fenol com tricloreto de fósforo ou por uma reação de transesterificação. Alcoóis e fenóis podem ser reagidos com pentóxido de fósforo para fornecer uma mistura de um ácido alquil ou aril fosfórico e um ácido dialquil ou diaril fosfórico. Os alquil fosfatos podem também ser preparados pela oxidação dos correspondentes fosfitos. Os tiofosfato podem ser preparados pela reação dos fosfitos com enxofre elementar. Em qualquer caso, a reação pode ser conduzida com aquecimento moderado. Além disso, vários ésteres de fósforo podem ser preparados por reação utilizando-se outros ésteres de fósforo como materiais de partida. Assim, ésteres de fósforo de cadeia média (C9 a C22) foram preparados por reação de dimetilfosfito com uma mistura de alcoóis de cadeia média por meio de uma transesterificação térmica ou uma transesterificação catalisada por ácido ou base; vide, por exemplo, Patente U.S. No. 4.652.416. A maioria de tais materiais são também comercialmente disponíveis; por exemplo, trifenil fosfito é disponível na Albright and Wilson como Durafos TPP.TM.; di-n-butil hidrogênio fosfito da Albright and Wilson as Durafos DBHP.TM.; e trifeniltiofosfato da Ciba Specialty Chemicals as Irgalube TPPT (TM).

O outro componente principal da presente composição é um hidrocarboneto tendo insaturação etilênica. Este normalmente seria descrito como uma olefina ou um dieno, trieno, polieno em assim em diante, dependendo do número de insaturações etilênicas presentes. Preferivelmente, a olefina é monoinsaturada, isto é, contendo somente uma única dupla ligação etilênica por molécula. A olefina pode ser uma olefina cíclica ou linear. Se for uma olefina linear, ela pode ser uma olefina interna ou uma alfaolefina. A olefina pode também conter insaturação aromática, isto é, um ou mais anéis aromáticos, desde que também contenha insaturação etilênica (não-aromática).

A olefina normalmente conterà 6 a 30 átomos de carbono.

Olefinas tendo significativamente menos do que 6 átomos de carbono tendem a ser líquidos voláteis ou gases que não são normalmente adequados para formulação em uma composição adequada como um lubrificante antidesgaste. Preferivelmente, a olefina conterá 6 a 18 ou 6 a 12 átomos de carbono e, alternativamente, 6 ou 8 átomos de carbono.

Entre olefinas adequadas estão os ciclopentenos substituídos por alquila, hexenos, ciclo-hexeno, ciclo-hexenos substituídos por alquila, heptenos, cicloeptenos, cicloeptenos substituídos por alquila, octenos incluindo diisobutileno, ciclooctenos, ciclooctenos substituídos por alquila, nonanos, decenos, undecenos, dodecenos incluindo tetrâmero de propileno, tridecenos, tetradecenos, pentadecenos, hexadecenos, heptadecenos, octadecenos, ciclooctadieno, norborneno, dicitlopentadieno, esqualeno, difenilacetileno, e estireno. Olefinas altamente preferidas são ciclo-hexeno e 1-octeno.

Exemplos de ésteres dos ácidos dialquifosforoditióicos incluem ésteres obtidos pela reação do ácido fosforoditióico de dialquila com um ácido carboxílico alfa, beta insaturado (p. ex., metil acrilato) e, opcionalmente, um óxido de alquilenos, tal como óxido de propileno.

Geralmente, as composições da presente invenção conterão quantidades variáveis de um ou mais dos ditiofosfato acima identificados, tais como de cerca de 0.01 a cerca de 2% em peso, e mais geralmente de cerca de 0.01 a cerca de 1% em peso, com base no peso da composição total.

A hidrocarbila do ditiofosfato pode ser grupos alquila, cicloalquila, aralquila ou alcarila, ou um grupo substancialmente hidrocarboneto de estrutura similar. Grupos alquila ilustrativos incluem isopropila, isobutila, n-butila, sec-butila, os vários grupos amila, n-hexila, metilisobutila, heptila, 2-etilhexila, diisobutila, isooctila, nonila, decila, dodecila, tridecila, etc. Grupos alquilfenila inferior ilustrativo incluem butilfenila, amilfenila, heptilfenila, etc. Os grupos cicloalquila igualmente são

úteis e estes incluem principalmente ciclo-hexila e os radicais alquila inferior-ciclo-hexila. Muitos grupos hidrocarboneto substituídos podem também ser usados, p. ex., cloropentila, diclorofenila e diclorodecila.

5 Os ácidos fosforoditióicos de que os sais de metal úteis desta invenção são preparados, são bem conhecidos. Exemplos de ácidos e sais metálicos de diidrocarbilsfosforoditióico e processos para preparar tais ácidos e sais são encontrados, por exemplo, nas Patentes U.S. Nos. 4.263.150; 4.289.635; 4.308.154; e 4.417.990. Estas patentes são por este meio incorporadas por referência.

10 Os ácidos fosforoditióicos são preparados pela reação de um sulfeto de fósforo com um álcool ou fenol ou misturas de alcoóis. Uma reação típica envolve quatro mols do álcool ou fenol e um mol de pentassulfeto de fósforo e pode ser realizada dentro da faixa de temperatura de cerca de 50C a cerca de 200C. Assim, a preparação de ácido O,O-di-n-hexil fosforoditióico
15 envolve a reação de um mol de pentassulfeto de fósforo com quatro mols de n-hexil álcool a cerca de 100C por cerca de duas horas. O sulfeto de hidrogênio é liberado e o resíduo é o ácido desejado. A preparação dos sais metálicos destes ácidos pode ser realizada por reação com compostos metálicos bem conhecidos na arte.

20 Os sais metálicos de diidrocarbilditiofosfatos que são úteis nesta invenção incluem aqueles sais contendo metais do Grupo I, metais do Grupo II, alumínio, chumbo, estanho, molibdênio, manganês, cobalto e níquel. Os metais do Grupo II, alumínio, estanho, ferro, cobalto, molibdênio, manganês, níquel e cobre estão entre os metais preferidos. O zinco e cobre
25 são metais especialmente úteis. Exemplos de compostos metálicos que podem ser reagidos com o ácido incluem óxido de lítio, hidróxido de lítio, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, hidróxido de potássio, carbonato de potássio, óxido de prata, óxido de magnésio, hidróxido de magnésio, óxido de cálcio, hidróxido de zinco, hidróxido de estrôncio, óxido de cádmio, hidróxido de

cádmio, óxido de bário, óxido de alumínio, carbonato de ferro, hidróxido de cobre, hidróxido de chumbo, butilato de estanho, hidróxido de cobalto, hidróxido de níquel, carbonato de níquel e similares.

5 Em alguns exemplos, a incorporação de certos ingredientes tais como pequenas quantidades do acetato de metal ou ácido acético, em conjunto com o reagente de metal, facilitará a reação e resultará em um produto melhorado. Por exemplo, o uso de até cerca de 5% de acetato de zinco, em combinação com a quantidade requerida de óxido de zinco, facilita a formação de um fosforoditioato de zinco com propriedades de desempenho
10 potencialmente melhoradas.

Fosforoditioatos metálicos especialmente úteis podem ser preparados de ácidos fosforoditióicos que, por sua vez, são preparados pela reação de pentassulfeto de fósforo com misturas de alcoóis. Além disso, o uso de tais misturas possibilita a utilização de alcoóis menos dispendiosos, que
15 individualmente podem não produzir ácidos fosforoditióicos solúveis em óleo. Assim, uma mistura de isopropila e hexilalcoóis pode ser usada para produzir um fosforoditioato metálico solúvel em óleo muito eficaz. Pela mesma razão, misturas de ácidos fosforoditióicos podem ser reagidas com os compostos metálicos para formar sais solúveis em óleo menos caros.

20 As misturas de alcoóis podem ser misturas de diferentes alcoóis primários, misturas de diferentes alcoóis secundários ou misturas de alcoóis primários e secundários. Exemplos de misturas úteis incluem: n-butanol e n-octanol; n-pentanol e 2-etil-1-hexanol; isobutanol e n-hexanol; isobutanol e isoamil álcool; isopropanol e 2-metil-4-pentanol; isopropanol e
25 sec-butil álcool; isopropanol e isoocil álcool; e similares.

Triésteres orgânicos de ácidos de fósforo são também empregados em lubrificantes. Ésteres típicos incluem triarilfosfatos, trialquil fosfatos, alquillaril fosfatos neutros, alcoxialquil fosfatos, triaril fosfito, trialquifosfite, alquil aril fosfitos neutros, ésteres de fosfonato neutros e

ésteres de óxido de fosfina neutros. Em uma forma de realização, os ésteres de dialquil fosfonato de cadeia longa são usados. Mais preferencialmente, o dimetil, dietil e dipropil-oleil fosfonatos podem ser usados. Ácidos neutros de fósforo são os triésteres em vez de um ácido (HO-P) ou um sal de um ácido.

5 Qualquer éster de fosfato de C4 a C8 alquila ou superior pode ser empregado na invenção. Por exemplo, o fosfato de tributila (TBP) e triisooctil fosfato (TOF) podem ser usados. O éster de trifosfato específico ou combinação de ésteres pode facilmente ser selecionado por uma pessoa hábil na arte para ajustar a densidade, viscosidade etc. do fluido formulado. Ésteres
10 mistos, tais como dibutil octil fosfato ou similar, podem ser empregados em vez de uma mistura de dois ou mais trialquil fosfatos.

 Um trialquil fosfato é com frequência útil para ajustar o peso específico da formulação, porém é desejável que o trialquil fosfato específico seja um líquido em baixas temperaturas. Conseqüentemente, um éster misto
15 contendo pelo menos um parcialmente alquilado com um grupo alquila C3 a C4 é muito desejável, por exemplo, 4-isopropilfenil difenil fosfato ou 3-butilfenil difenil fosfato. Mesmo mais desejável é um triaril fosfato produzido por fenol parcialmente alquilante com butileno ou propileno, para formar um fenol misto, que é então reagido com oxiclóreto de fósforo, como ensinado na
20 Patente U.S. No. 3.576.923.

 Quaisquer ésteres de triaril fosfato (TAP) misto pode ser usado como cresil difenil fosfato, tricresil fosfato, xilil cresil fosfatos mistos, alquil-inferior-fenil/fenil fosfatos, tais como isopropilfenil/fenil fosfatos mistos, t-butilfenil fenil fosfatos. Estes ésteres são usados extensamente como
25 plastificantes, fluidos funcionais, aditivos de gasolina, aditivos retardantes de chamas e similares.

 Um agente de extrema pressão, agentes de extrema pressão baseados em enxofre, tais como sulfetos, sulfóxidos, sulfonas, tiofosfinatos, tiocarbonatos, gorduras e óleos sulfurizados, olefinas sulfurizadas e similares;

agentes de extrema pressão baseados em fósforo, tais como ésteres de ácido fosfórico (p. ex., tricresil fosfato (TCP) e similares), ésteres de ácido fosforoso, sais de amina de éster de ácido fosfórico, sais de amina de éster de ácido fosforoso e similares; agentes de extrema pressão baseados em halogênio, tais como hidrocarbonetos clorados e similares; agentes de extrema pressão organometálicos, tais como sais de ácido tiofosfórico (p. ex., ditiofosfato de zinco (ZnDTP) e similares, tais como sais de ácido tiofosfórico (p. ex., ditiofosfato de zinco (ZnDTP) e similares) e sais de ácido tiocarbâmico; e similares podem ser usados. Como agente anti-desgaste, compostos de organomolibdênio, tais como ditiofosfato de molibdênio (MoDTP), ditiocarbamato de molibdênio (MoDTC) e similares; compostos organobóricos, tais como alquilmercaptil borato e similares; agentes anti-desgaste de lubrificante sólido tais como grafite, dissulfeto de molibênio, sulfeto de antimônio, compostos de boro, politetrafluoroetileno e similares; agentes antidesgaste lubrificantes sólidos, tais como grafite, dissulfeto de molibdênio, sulfeto de antimônio, compostos de boro, politetrafluoroetileno e similares; e similares podem ser usados.

O éster do ácido fosfórico, éster de ácido tiofosfórico e seu sal de amina funciona para aumentar os desempenhos de lubrificação e podem ser selecionados de compostos conhecidos, convencionalmente empregados como agentes de extrema pressão. São geralmente empregados ésteres de ácido fosfórico, um éster de ácido tiofosfórico ou um seu sal de amina, que tem um grupo alquila, um grupo alquenila, um grupo alquilarila ou um grupo aralquila, qualquer um dos quais contém aproximadamente 3 a 30 átomos de carbono.

Exemplos dos ésteres de ácido fosfórico incluem ésteres de ácido alifático fosfórico, tais como triisopropil fosfato, tributil fosfato, etil dibutil fosfato, triexil fosfato, tri-2-etilexil fosfato, trilauril fosfato, tristearil fosfato e trioleil fosfato; e ésteres de ácido fosfórico aromático, tais como

benzil fenil fosfato, alil difenil fosfato, trifenil fosfato, tricresil fosfato, etil difenil fosfato, cresil difenil fosfato, dicresil fenil fosfato, etilfenil difenil fosfato, dietilfenil fenil fosfato, propilfenil difenil fosfato, dipropilfenil fenil fosfato, trietilfenil fosfato, tripropilfenil fosfato, butilfenil difenil fosfato, 5 dibutilfenil fenil fosfato, e tributilfenil fosfato. Preferivelmente, o éster de ácido fosfórico é um trialquilfenil fosfato.

Exemplos dos ésteres de ácido tiofosfórico incluem ésteres de ácido tiofosfórico alifático, tais como triisopropil tiofosfato, tributil tiofosfato, etil dibutil tiofosfato, triexil tiofosfato, tri-2-etilexil tiofosfato, trilauril 10 tiofosfato, tristearil tiofosfato, e trioleil tiofosfato; e ésteres de ácido tiofosfórico aromático, tais como benzil fenil tiofosfato, alil difenil tiofosfato, trifenil tiofosfato, tricresil tiofosfato, etil difenil tiofosfato, cresil difenil tiofosfato, dicresil fenil tiofosfato, etilfenil difenil tiofosfato, dietilfenil fenil tiofosfato, propilfenil difenil tiofosfato, dipropilfenil fenil tiofosfato, 15 trietilfenil tiofosfato, tripropilfenil tiofosfato, butilfenil difenil tiofosfato, dibutilfenil fenil tiofosfato, e tributilfenil tiofosfato. Preferivelmente, o éster do ácido tiofosfórico é um trialquilfenil tiofosfato.

Também empregadas são sais de amina dos fosfatos e tiofosfatos acima mencionados. Os sais de amina de alquil ou aril ésteres 20 ácidos do ácido fosfórico e ácido tiofosfórico são também empregáveis. Preferivelmente, o sal de amina é um sal de amina de trialquilfenil fosfato ou um sal de amina de alquil fosfato.

Uma ou qualquer combinação dos compostos selecionados do grupo consistindo de um éster de ácido fosfórico, um éster de ácido 25 tiofosfórico e um seu sal de amina pode ser usada.

O éster do ácido de fósforo e/ou seu sal de amina funciona para aumentar os desempenhos lubrificantes e podem ser selecionados de compostos conhecidos, convencionalmente empregados como agentes de extrema pressão. Geralmente empregados são um éster de ácido de fósforo ou

um seu sal de amina, que tenha um grupo alquila, um grupo alquenila, um grupo alquilarila ou um grupo aralquila, qualquer um dos quais contenha aproximadamente 3 a 30 átomos de carbono.

Exemplos dos ésteres de ácido de fósforo incluem ésteres de ácido de fósforo alifático, tais como triisopropil fosfito, tributil fosfito, etil dibutil fosfito, trietil fosfito, tri-2-etilexilfosfito, trilauril fosfito, tristearil fosfito e trioleil fosfito; ésteres de ácido de fósforo aromático tais como benzil fenil fosfito, alil difenilfosfito, trifenil fosfito, tricresil fosfito, etil difenil fosfito, tributil fosfito, etil dibutil fosfito, cresil difenil fosfito, dicresil fenil fosfito, etilfenil difenil fosfito, dietilfenil fenil fosfito, propilfenil difenil fosfito, dipropilfenil fenil fosfito, trietilfenil fosfito, tripropilfenil fosfito, butilfenil difenil fosfito, dibutilfenil fenil fosfito, e tributilfenil fosfito. Também favoravelmente empregados são dilauril fosfito, dioleil fosfito, dialquil fosfitos e difenil fosfito. Preferivelmente, o éster de ácido de fósforo é um dialquil fosfito ou a trialquil fosfito.

O sal de fosfato pode ser derivado de uma poliamina. As poliaminas incluem diaminas alcoxiladas, diaminas de poliamina graxa, alquilenopoliaminas, poliaminas contendo hidróxi, poliaminas arilpoliaminas condensadas e poliaminas heterocíclicas. Exemplos comercialmente disponíveis de diaminas alcoxiladas incluem aquelas amins em que y na fórmula acima é um. Exemplos destas amins incluem Ethoduomeen T/13 e T/20, que são produtos de condensação de óxido de etileno de N-sebotrimetilenodiamina contendo 3 e 10 mols de óxido de etileno por mol de diamina, respectivamente.

Em outra forma de realização, a poliamina é uma diamina graxa. As diaminas graxas incluem mono ou dialquila, etileno diaminas simétricas ou assimétricas, propano diaminas (1,2 ou 1,3) e análogos de poliamina dos acima. Poliaminas graxas comerciais adequadas são Duomeen C (N-coco-1,3-diaminopropano), Duomeen S (N-soja-1,3-diaminopropano),

Duomeen T (N-sebo-1,3-diaminopropano), e Duomeen O (N-oleil-1,3-diaminopropano). "Duomeens" são comercialmente disponíveis na ArmaK Chemical Co., Chicago, 111.

5 Tais alquilenopoliaminas incluem metilenopoliaminas, etilenopoliaminas, butilenopoliaminas, propilenopoliaminas, pentilenopoliaminas, etc. Os homólogos superiores e aminas heterocíclicas relacionadas, tais como piperazinas e piperazinas N-amino alquil-substituted são também incluídas. Exemplos específicos de tais poliaminas são etilenodiamina, trietilenotetramina, tris-(2-aminoetil)amina, 10 propilenodiamina, trimetilenodiamina, tripropilenotetramina, tetraetilenopentamina, hexaetilenoheptamina, pentaetilenoexamina. etc. Homólogos superiores obtidos condensando-se duas ou mais das alquilenopoliaminas acima citadas são similarmente úteis, visto serem misturas de duas ou mais das poliaminas acima descritas.

15 Em uma forma de realização, a poliamina é uma etilenopoliamina. Tais poliaminas são descritas em detalhe sob o título Ethilene Aminas em Kirk Othmer's "Enciclopedia of Chemical Technology", 2a, ed., Vol. 7, páginas 22-37, Interscience Publishers, New York (1965). As etileno poliaminas são com freqüência uma mistura complexa de 20 polialquilenopoliaminas incluindo produtos de condensação cíclica.

Outros tipos úteis de misturas de poliamina são aqueles resultando da extração das acima descritas misturas de poliamina para deixar, como resíduo, o que é com freqüência denominado "resíduos de poliamina". Em geral, os resíduos de alquilenopoliamina podem ser caracterizados como 25 tendo menos do que 2%, usualmente menos do que 1% (em peso) de material ebulindo abaixo de cerca de 200C. Um amostra típica de tais resíduos de etileno poliamina obtidos da Dow Chemical Company of Freeport, Tex. designada "E-100". Estes resíduos de alquilenopoliamina incluem produtos de condensação cíclica, tais como piperazina e análogos superiores de

dietilenotriamina, trietilenotetramina e similares. Estes resíduos de alquilenopoliamina podem ser reagidos unicamente com o agente acilante ou podem ser usados com outras aminas, poliaminas ou suas misturas. Outra poliamina útil é uma reação de condensação entre pelo menos um composto

5 hidróxi com pelo menos um reagente de poliamina contendo pelo menos um grupo amino primário ou secundário. Os compostos hidróxi são preferivelmente alcoóis poliídricos e aminas. Os alcoóis poliídricos são descritos abaixo (vide dispersantes de éster carboxílico). Em uma forma de realização, os compostos hidróxi são aminas poliídricas. As aminas

10 poliídricas incluem qualquer uma das monoaminas acima descritas, reagidas com um óxido de alqueno (p. ex., óxido de etileno, óxido de propileno, óxido debutileno etc.) tendo de dois a cerca de 20 átomos de carbono ou de dois a cerca de quatro. Exemplos de aminas poliídricas incluem tri-

15 (hidroxipropil)amina, tris-(hidroximetil)amino metano, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, N,N,N',N'-tetracis(2-hidroxipropil)etilenodiamina, e N,N,N',N'-tetracis(2-hidroxietyl)etilenodiamina. Preferivelmente, tris(hidroximetil)aminometano (THAM).

Poliaminas que reagem com o álcool poliídrico ou amina, para formar os produtos de condensação ou aminas condensadas, são descritas

20 acima. Poliaminas preferidas incluem trietilenotetramina (TETA), tetraetilenopentamina (TEPA), pentaetilenexamina (PEHA), e misturas de poliaminas, tais como os acima descritos “resíduos de amina”.

Exemplos de aditivos de extrema pressão incluem aditivos de extrema pressão baseados em enxofre, tais como dialquilsulfetos, dibenzil sulfeto, dialquil polissulfetos, dibenzil dissulfeto, alquil mercaptanas, dibenzotiofeno e 2,2'-ditiobis(benzotiazol); aditivos de extrema

25 pressão baseados em fósforo, tais como trialquil fosfatos, triaril fosfatos, trialquil fosfonatos, trialquil fosfitos, triaril fosfitos e dialquildrozina fosfitos, e aditivos de extrema pressão baseados em enxofre e baseados em enxofre, tais

como dialquilditiofosfatos de zinco, ácido dialquiltiofosfórico, ésteres de trialquil tiofosfato, ésteres de tiofosfato ácido e trialquil tritiofosfatos. Estes aditivos de extrema pressão podem ser usados individualmente ou na forma de misturas, convenientemente em uma quantidade dentro da faixa de 0,1 a 2 partes em peso, por 100 partes em peso do óleo de base.

Tudo acima pode ser aumentado de desempenho, usando-se uma variedade de cargas de cobase, AN, AB, ADPO, ADPS, ADPM, e / ou uma variedade de ésteres mono-básicos, di-básicos e tribásicos em conjunto com isoparafina de baixo enxofre, baixo aromático, baixo número de iodo, baixo número de bromo, elevado ponto de analina.

EXEMPLOS

Verificou-se diversas novas formulações que suprem aumentadas propriedades de liberação de ar. Estas formulações são mostradas abaixo na Tabela 3 como Exemplos 1 a 6. Uma embalagem de óleo de engrenagem comercialmente disponível é mostrado para a referência como exemplo 7. Todas as formulações lubrificantes da Tabela 1 são misturadas ao grau de viscosidade 320 da International Standard Organization ("ISO") 320. A viscosidade grau 20 é a recomendação predominante da maioria dos construtores de turbina pneumática.

Tabela 3

Exemplo	1	2	3	4	5	6	7
Componente							
Éster de Adipato	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
PAO 2 cSt	14,00	14,00	-	-	-	-	-
PAO 4 cSt	-	-	18,00	18,00	31,00	40,00	-
PAO 6 cSt	-	-	-	-	-	-	22,00
PAO 100 sSt	-	-	-	-	-	-	64,60
Hi VI PAO 150 cSt	73,10	73,15	69,10	69,15	-	-	-
Hi VI PAO 300 cSt	-	-	-	-	56,10	-	-
Hi VI PAO 620 cSt	-	-	-	-	-	47,10	-
Embalagem de Aditivo de Óleo 1	2,90	-	2,90	-	2,90	2,90	-
Embalagem de Aditivo de Óleo 2	-	2,85	-	2,85	-	-	-
Embalagem de Aditivo de Óleo 3	-	-	-	-	-	-	3,40

A Tabela 3 mostra as diferentes possibilidades dos exemplos da presente invenção, Exemplo 1 – 6, com óleo de engrenagem sintético

típico (exemplo 7). Na forma de realização preferida, o uso de viscosidades “Extremo-Modais” das cargas base é empregado na mistura de lubrificante acabado. Isto é, a escolha das viscosidades da carga base dos componentes de mistura é intencionalmente selecionada para ser tão separada quanto possível.

5 Digno de nota é a disponibilidade das cargas base sintéticas estáveis no cisalhamento de 150 cSt (KV100) ou superior, até 900 cSt (kv100) não foi possível até muito recentemente devido ao inovativo uso de catalisadores de base de Metaloceno para a síntese destes materiais.

Os exemplos 1 & 2 utilizam a carga base 150 cSt misturado com a carga base cSt de 2, para obter-se um óleo ISO 320. Como mostrado na Tabela 3, os Exemplos 1 e 2 incluem o respectivo agrupamento de aditivos da embalagem de óleo de engrenagem 1 no Exemplo 1 ou embalagem de óleo de engrenagem 2 do Exemplo 2. Tanto o Exemplo 1 como 2 têm éster de adipato dissolvido em uma larga mistura de hidrocarboneto “bi-modal” de PAO 150 cSt e PAO 2 de elevado índice de viscosidade. A Tabela 2 demonstra estas misturas e aditivos “bi-modais” resultam em melhoradas Viscosidades Brookfield por varredura e pontos de fluidez.

10
15

Os Exemplos 3 & 4 utilizam a carga base 150 cSt misturado com a carga base 4 cSt, para obter-se um óleo ISO 320. Os exemplos 3 e 4 demonstram o agrupamento de aditivos da embalagem de óleo de engrenagem 1 do Exemplo 3 ou embalagem de óleo de engrenagem 3 do Exemplo 4. Ambos os exemplos têm éster de adipato dissolvido em uma PAO 150 cSt e PAO 4 de larga mistura de hidrocarbonetos “bi-modais” de elevado índice de viscosidade.

20

O Exemplo 5 utiliza a carga base 300 cSt misturado com a carga base 4 cSt, para obter-se um óleo ISO 320. O Exemplo 6 utiliza a carga base 620 cSt misturado com a carga base 4 cSt, para obter-se um óleo ISO 320. Um lubrificante ISO 320 típico (Exemplo 7) é normalmente misturado com as PAO 100 e PAO 6. As aumentadas propriedades de liberação e a

25

melhoria das capacidades em baixa temperatura são devidas ao uso da nova seleção acima citada das viscosidades das cargas base.

Em uma forma de realização, não são necessários melhoradores do VI, devido ao elevado VI inerente das cargas base. Este benefício permite a capacidade de evitarem-se melhoradores do IV que possam adversamente afetar a estabilidade no cisalhamento. Nesta forma de realização, a estabilidade no cisalhamento do lubrificante deve ser menor do que 15 por cento e mesmo mais preferivelmente menor do que 10 por cento e na formas de realização muitíssimo preferida não haverá essencialmente melhoradores do VI.

Em uma forma de realização preferida, não são usados metais de transição ou alcalinos na formulação acabada. Esta formulação acabada forneceria aumentada estabilidade hidrolítica.

Em outra forma de realização, outro benefício das propriedades de carga base melhoradas é a capacidade de utilizarem-se menos aditivos. Em uma forma de realização preferida, a combinação das cargas base provê a capacidade de utilizarem-se taxas de tratamento menores do que 10 por cento e menores do que 5 por cento.

Embora os exemplos tenham sido de óleos de engrenagem, eles não são destinados a ser limitantes. As novas formulações provêm melhoradas propriedades de todos os usos de lubrificante, incluindo mas não limitado a óleos industriais, de motor e hidráulicos.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para melhorar a liberação de ar, caracterizado pelo fato de compreender:

5 a) obter um óleo lubrificante compreendendo pelo menos duas cargas base com a diferença de viscosidade entre as primeira e segunda cargas base maior do que 96 cSt, Kv100°C, o óleo lubrificante provendo uma liberação de ar menor do que 20 minutos a 0,1% de ar em um teste ASTM D3227; e

b) lubrificar com o óleo lubrificante.

10 2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de pelo menos uma carga base ser uma Poli Alfa Olefina sintética, com uma viscosidade menor do que 10 cSt e maior do que 2 cSt, Kv100°C e a segunda carga base ser um óleo sintético com uma viscosidade maior do que 100 e menor do que 300 cSt, Kv100°C.

15 3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a carga base de alta viscosidade ser escolhida do grupo consistindo de PAO 150 (150 cSt, Kv100°C) de índice de alta viscosidade, um óleo lubrificante sintético com uma viscosidade maior do que 100 cSt, Kv100°C, uma PAO com uma viscosidade maior do que 100 cSt, Kv100°C e qualquer
20 combinação dos mesmos.

4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a segunda carga base de baixa viscosidade ser escolhida do grupo consistindo de lubrificantes GTL, lubrificantes derivados de cera, Poli Alfa Olefina, Lubrificantes desparafinizados de alta viscosidade, Lubrificantes
25 desparafinizados de alta viscosidade com PIB, cargas base do grupo II, cargas base do grupo III e qualquer combinação dos mesmos.

5. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda pelo menos um aditivo, o aditivo escolhido do grupo consistindo de antidesgaste, antioxidante, desespumante,

desemulsificador, detergente, dispersante, passivador de metal, redutor de fricção, inibidor de ferrugem e qualquer combinação dos mesmos.

6. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda uma terceira carga base.

5 7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de a terceira carga base ser escolhida de um grupo consistindo de uma PAO com uma viscosidade de pelo menos 6 cSt, Kv100°C e não mais do que 100 cSt, Kv100°C, carga base de éster, aromático alquilado e qualquer combinação dos mesmos.

10 8. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de a primeira carga base ter uma viscosidade maior do que 100 cSt, Kv100°C, a segunda carga base ter uma viscosidade menor do que 6cSt e a terceira carga base ter uma viscosidade de pelo menos 6 cSt e não mais do que 100 cSt, Kv100°C.

15 9. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender ainda uma terceira e uma quarta cargas base, a terceira carga base compreendendo uma PAO tendo uma viscosidade de pelo menos 6 cSt e menor do que 100 cSt, Kv100°C, a quarta carga base compreendendo uma carga base aromática de éster ou alquilado.

20 10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de compreender ainda um aditivo escolhido para obterem-se propriedades lubrificantes favoráveis para proteção de óleo de engrenagem.

25 11. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o óleo lubrificante ter uma viscosidade maior do que 3,5 cSt, Kv100°C e um índice de viscosidade maior do que 120.

12. Óleo lubrificante com propriedades de liberação de ar favoráveis, caracterizado pelo fato de compreender:

- a) pelo menos duas cargas base;
- b) pelo menos 5 por cento e não mais do que 90 por cento de

uma primeira carga base compreendendo um óleo sintético com uma viscosidade maior do que 300 cSt, Kv100°C;

5 c) pelo menos 5 por cento e não mais do que 90 por cento de uma segunda carga base compreendendo um óleo com uma viscosidade menor do que 10 cSt, Kv100°C;

d) uma diferença de viscosidade das primeira e segunda cargas base de pelo menos 290 cSt, Kv100°C;

10 e) em que a composição de óleo lubrificante tem uma viscosidade maior do que 4 cSt, Kv100°C e um índice de viscosidade de pelo menos 130; e

f) em que o óleo lubrificante provê liberação de ar menor do que 20 minutos a 0,1% de ar em um teste ASTM D3427.

15 13. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de a segunda carga base ter uma viscosidade maior do que 2 cSt, Kv100°C.

14. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de compreender ainda uma embalagem de aditivo e aromático alquilado.

20 15. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de a segunda carga base de baixa viscosidade ser escolhida do grupo consistindo de lubrificantes GTL, lubrificantes derivados de cera, Poli Alfa Olefina, Lubrificantes desparafinizados de alta viscosidade, Lubrificantes desparafinizados de alta viscosidade com PIB, cargas base do grupo II, cargas base do grupo III e qualquer combinação dos mesmos.

25 16. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de compreender ainda um aditivo, o aditivo escolhido do grupo consistindo de antidesgaste, antioxidante, desespumante, desmulificante, passivador de metal, redutor de fricção, inibidor de ferrugem e qualquer combinação dos mesmos.

17. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de o óleo lubrificante ter uma viscosidade maior do que 38 cSt, (kv 100°C) e um índice de viscosidade maior do que 165.

5 18. Método para misturar um óleo lubrificante para obter liberação de ar favorável, caracterizado pelo fato de compreender:

a) obter um lubrificante de primeira carga base sintética, a primeira carga base tendo uma viscosidade maior do que 300 cSt, Kv100°C;

10 b) obter um lubrificante de segunda carga base sintética, o lubrificante de segunda carga base tendo uma viscosidade menor do que 10 cSt, Kv100°C; e

c) misturar os lubrificantes das primeira e segunda cargas base para produzir o óleo lubrificante que provê uma viscosidade maior do que 4 cSt, Kv100°C, uma liberação de ar menor do que 20 minutos a 0,1% de ar em um teste ASTM D3427 e um índice de viscosidade maior do que 130.

15 19. Método de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de compreender ainda obter uma terceira carga base, a terceira carga base tendo uma viscosidade maior do que 6cSt, Kv100°C e menor do que 100 cSt, Kv100°C, e misturar o lubrificante da terceira carga base com os lubrificantes das primeira e segunda cargas base, para criar o óleo
20 lubrificante.

20. Método de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de compreender ainda obter uma quarta carga base compreendendo um aromático alquilado e misturar a quarta carga base com as primeira, segunda e terceira cargas base para produzir o óleo lubrificante.

25 21. Método de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de compreender ainda adicionar aditivos ao óleo lubrificante para obterem-se propriedades de óleo de engrenagem favoráveis do óleo lubrificante.

22. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 19,

caracterizado pelo fato de a carga base de alta viscosidade ser escolhida do grupo consistindo de PAO 150 (150 cSt, Kv100°C) de alto índice de viscosidade, um óleo lubrificante sintético com uma viscosidade maior do que 100 cSt, Kv100°C, uma PAO com viscosidade maior do que 100 cSt, Kv100°C e qualquer combinação dos mesmos.

23. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de a segunda carga base de baixa viscosidade ser escolhida do grupo consistindo de lubrificantes GTL, cera derivada de lubrificantes, Poli Alfa Olefina, Lubrificantes desparafinizados de alta viscosidade, Lubrificantes desparafinizados de alta viscosidade com PIB, cargas base do grupo II, cargas base do grupo III e qualquer combinação dos mesmos.

24. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de compreender ainda um aditivo, o aditivo escolhido do grupo consistindo de antidesgaste, antioxidante, desespumante, desemulsificador, detergente, dispersante, passivador de metal, redutor de fricção, inibidor de ferrugem e qualquer combinação dos mesmos.

25. Óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de o óleo lubrificante ter uma viscosidade maior do que 38 cSt, (Kv100°C) e um índice de viscosidade maior do que 161.

26. Método para obter viscosidades Brookfield por varredura favoráveis, caracterizado pelo fato de compreender:

a) obter um óleo lubrificante compreendendo pelo menos duas cargas base, pelo menos 5 por cento e não mais do que 90 por cento de uma primeira carga base compreendendo um óleo sintético com uma viscosidade maior do que 100 cSt, Kv100°C, pelo menos 5 por cento e não mais do que 90 por cento de uma segunda carga base compreendendo um óleo com uma viscosidade menor do que 6 cSt, Kv100°C, em que o óleo de lubrificação fornece viscosidades Brookfield por varredura menores do que

6000 cP a -5 graus Celsius, empregando-se um teste ASTM D5133, uma liberação de ar menor do que o tempo de 20 minutos a 0,1 % de ar em um teste ASTM D3427 e

b) lubrificar com o óleo lubrificante.

5 27. Método para obter um ponto de fluidez favorável, caracterizado pelo fato de compreender

a) obter um óleo lubrificante compreendendo pelo menos duas cargas base, pelo menos 5 por cento e não mais do que 90 por cento de uma primeira carga base compreendendo um óleo sintético com uma viscosidade maior do que 100 cSt, Kv100°C, pelo menos 5 por cento e não
10 mais do que 90 por cento de uma segunda carga base compreendendo um óleo com uma viscosidade menor do que 6 cSt, Kv100°C, em que o óleo lubrificante provê viscosidades Brookfield por varredura menores do que 6000 cP a -5 graus Celsius usando-se um teste ASTM D5133, uma liberação
15 de ar menor do que o tempo de 20 minutos a 0,1% de ar em um teste ASTMD3427 e

b) lubrificar com o óleo lubrificante.

RESUMO

“MÉTODO PARA MELHORAR A LIBERAÇÃO DE AR, ÓLEO LUBRIFICANTE COM PROPRIEDADES DE LIBERAÇÃO DE AR FAVORÁVEIS, E, MÉTODOS PARA MISTURAR UM ÓLEO LUBRIFICANTE PARA OBTER LIBERAÇÃO DE AR FAVORÁVEL, E PARA OBTER VISCOSIDADES BROOKFIELD POR VARREDURA FAVORÁVEIS, E UM PONTO DE FLUIDEZ FAVORÁVEL”

É descrito um método para melhorar a liberação de ar. O método compreende obter um lubrificante compreendendo duas cargas base. A primeira carga base compreende uma viscosidade maior do que 100 cSt, Kv100°C. A segunda carga base compreende uma viscosidade menor do que 10 cSt, Kv100°C. Além disso, uma formulação de lubrificante e método para misturar uma formulação de lubrificante são também descritos. A formulação de lubrificante compreende pelo menos duas cargas base. Pelo menos 5 por cento e não mais do que 90 por cento de uma primeira carga base compreendendo óleo com uma viscosidade maior do que 300 cSt, Kv100°C. Pelo menos 5 por cento e não mais do que 90 por cento de uma segunda carga base compreendendo óleo com uma viscosidade menor do que 10 cSt, Kv100°C.