



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

(21) **PI0709734-4 A2**

(22) Data de Depósito: 05/04/2007
(43) Data da Publicação: 26/07/2011
(RPI 2116)



(51) *Int.Cl.:*
C10M 101/02 2006.01
C10M 105/02 2006.01
C10M 169/04 2006.01
C10G 71/00 2006.01

(54) Título: **LUBRIFICANTE DE ENGRENAGEM, PROCESSO PRA FABRICAR UM LUBRIFICANTE DE ENGRENAGEM, E, MÉTODO PARA REDUZIR UMA RAZÃO DE BROOKFIELD DE UM LUBRIFICANTE DE ENGRENAGEM**

(30) Prioridade Unionista: 07/04/2006 US 11/399773

(73) Titular(es): Chevron U.S.A INC.

(72) Inventor(es): John A. Zakarian, John M. Rosenbaum, Michael J. Haire, Nancy J. Bertrand, Stephen J. Miller

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2007066095 de 05/04/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/118165 de 18/10/2007

(57) Resumo: LUBRIFICANTE DE ENGRENAGEM, PROCESSO PARA FABRICAR UM LUBRIFICANTE DE ENGRENAGEM, E, MÉTODO PARA REDUZIR UMA RAZÃO DE BROOKFIELD DE UM LUBRIFICANTE DE ENGRENAGEM Lubrificante de engrenagem com uma Razão de Brookfield baixa, compreendendo: um óleo de base tendo átomos de carbono seqüenciais, aromáticos inferiores, maior do que 20% em peso de moléculas com cicloparafinas e uma razão alta de monocicloparafinas para multicicloparafinas; menos do que 22% em peso de um segundo óleo de base tendo menos do que 40% em peso de moléculas com cicloparafinas e uma razão mais baixa de monocicloparafinas para multicicloparafinas; um redutor do ponto de fluidez, um aditivo EP; e menos do que 10% em peso de melhorador de VI. Lubrificante de engrenagem com uma Razão de Brookfield baixa, compreendendo um primeiro óleo de base tendo aromáticos inferiores e VI alto; menos do que 22% em peso de um segundo óleo de base com um VI mais baixo; um redutor do ponto de fluidez; e um aditivo EP. Lubrificante de engrenagem tendo uma Razão de Brookfield baixa compreendendo: um óleo de base derivado de FT; um componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez; e um aditivo EP. Processos para fabricar lubrificantes de engrenagem com Razões de Brookfield baixas. Método para reduzir a Razão de Brookfield.

“LUBRIFICANTE DE ENGRENAGEM, PROCESSO PARA FABRICAR UM LUBRIFICANTE DE ENGRENAGEM, E, MÉTODO PARA REDUZIR UMA RAZÃO DE BROOKFIELD DE UM LUBRIFICANTE DE ENGRENAGEM”

5

CAMPO DA INVENÇÃO

Esta invenção é dirigida a lubrificantes de engrenagem tendo boas propriedades em temperatura baixa e processos para prepará-los.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Outros têm fabricado lubrificantes de engrenagem tendo
10 razões baixas de viscosidade de Brookfield para viscosidade cinemática a 100°C usando polialfaolefinas, ou combinações de óleos de base derivados de petróleo com níveis significantes de melhorador do índice de viscosidade. Por exemplo, Chevron Tegra[®], Synthetic Gear Lubricant SAE 80W-140 é fabricado com óleo de base do Grupo III derivado de petróleo altamente
15 refinado e mais do que 20% em peso de melhorador do índice de viscosidade. Chevron Tegra[®] Synthetic Gear Lubricant SAE 75W-90 é fabricado com óleos de base de polialfaolefina e diéster. Tegra[®] é uma marca registrada da Chevron Corporation. Óleos de base de polialfaolefina são caros e têm menos compatibilidade elastomérica desejada do que outros óleos de base. Óleo de
20 base de diéster fornece compatibilidade elastomérica melhorada e solubilidade em aditivo, mas também é muito caro e disponível em quantidades limitadas.

O Pedido de Patente Europeu N° 1570035A2 mostra que fluidos funcionais podem ser fabricados usando óleos de base tendo
25 viscosidade de CCS baixa, em que os fluidos funcionais também têm viscosidade de Brookfield baixa. Nada é mostrado com respeito à seleção de óleos de base tendo mais uma composição molecular desejada ou coeficientes de atrito baixos.

A Publicação de Patente U.S. comumente designada

20050133407 divulga que lubrificantes de engrenagem podem ser fabricados tendo uma viscosidade de Brookfield baixa a partir de um óleo de base lubrificante derivado de Fischer-Tropsch tendo uma composição molecular desejada.

5 O Pedido de Patente U.S. comumente designado 11/296.636, depositado em 7 de Dezembro de 2005, divulga que óleos de base com VI alto e tendo aromáticos inferiores e níveis altos preferidos de moléculas predominantemente com funcionalidade monocicloparafínica podem ser usados para combinar fluidos de transmissão manual com VIs muito altos e

10 viscosidades de Brookfield baixas a -40°C. Publicações de Patente U.S. comumente designadas 20050255078, 20050261145, 20050261146 e 20050261147 divulgam que combinações de óleos de base fabricados de cera altamente parafínica com óleos de base do Grupo II ou Grupo III terão viscosidades de Brookfield muito baixas. Publicação de Patente U.S.

15 comumente designada 20050241990 divulga que lubrificantes de engrenagem de rosca sem-fim podem ser fabricados usando óleos de base tendo um coeficiente de atrito baixo fabricado de uma alimentação cerosa. Publicação de Patente U.S. comumente designada 20050098476 divulga componentes de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez fabricados por retirada

20 de cera por hidroisomerização de uma alimentação cerosa e seleção de um produto residual de destilação pesada. Pedido de Patente Provisório U.S. comumente designado 60/599665, depositado em 5 de Agosto de 2004 e Pedido de Patente U.S. 10/949.779, depositado em 23 de Setembro de 2004, divulga que combinações de óleo de motor multivariadas de produtos

25 destilados derivados de Fischer-Tropsch e um componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez preparado a partir de um produto residual isomerizado podem ser fabricadas tendo viscosidades de Brookfield baixas.

Um lubrificante de engrenagem é desejado tendo uma

viscosidade cinemática mais alta a 100°C e razão de Brookfield mais baixa do que os lubrificantes de engrenagem previamente fabricados. Preferivelmente o lubrificante de engrenagem terá uma viscosidade cinemática maior do que 10 cSt a 100°C, e também terá uma viscosidade de Brookfield baixa em
5 relação à viscosidade cinemática; e um processo para fabricá-lo também é desejado. Preferivelmente o lubrificante de engrenagem não requererá também quantidades altas de melhorador do índice de viscosidade.

Um lubrificante óleo de base tendo um coeficiente de atrito muito baixo, e lubrificantes acabados incluindo lubrificantes de engrenagem
10 fabricados do óleo de base, também são altamente desejados.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Verificou-se um lubrificante de engrenagem, compreendendo:

a. mais do que 10% em peso com base no lubrificante de engrenagem total de um primeiro óleo de base tendo:

15 i. um número seqüencial de átomos de carbono,
ii. menos do que 0, 06% em peso de aromáticos,
iii. mais do que 20% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica, e

iv. uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica
20 maior do que 12;

b. menos do que 22% em peso com base no lubrificante de engrenagem total de um segundo óleo de base tendo:

i. um número seqüencial de átomos de carbono,
25 ii. menos do que 40% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica,

iii. uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica menor do que 12;

c. um redutor do ponto de fluidez;

d. um aditivo de lubrificante de engrenagem de EP; e

e. menos do que 10% em peso com base no lubrificante de engrenagem total de um melhorador do índice de viscosidade, em que o lubrificante de engrenagem tem:

i. uma viscosidade cinemática a 100°C maior do que 10 cSt, e

ii. uma Razão de Brookfield menor do que uma quantidade definida pela equação: Razão de Brookfield = $613 \times e^{(-0,07 \times \beta)}$; e em que β equivale a -40 quando o lubrificante de engrenagem é um SAL 75W-XX, β equivale a -26 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 80W-XX, e β equivale a -12 quando o lubrificante de engrenagem é um SAL 85W-XX.

Verificou-se também um lubrificante de engrenagem, compreendendo:

a. mais do que 10% em peso com base no lubrificante de engrenagem total de um primeiro óleo de base, fabricado de uma primeira alimentação cerosa, tendo menos do que 0,06% em peso de aromáticos e um índice de viscosidade maior do que uma quantidade definida pela equação: $VI = 28 \times \ln(\text{Viscosidade Cinemática a } 100^\circ\text{C}) + 105$;

b. menos do que 22% em peso com base no lubrificante de engrenagem total de um segundo óleo de base, fabricado de uma segunda alimentação cerosa, tendo menos do que 0,06% em peso de aromáticos e um índice de viscosidade menor do que uma quantidade definida pela equação:

$$VI = 28 \times \ln(\text{Viscosidade Cinemática a } 100^\circ\text{C}) + 105;$$

c. um redutor do ponto de fluidez; e

d. um aditivo de lubrificante de engrenagem de EP; em que o lubrificante de engrenagem tem:

i. uma viscosidade cinemática de lubrificante de engrenagem a 100°C maior do que 10 cSt, e

ii. uma Razão de Brookfield menor do que uma quantidade

definida pela equação: Razão de Brookfield = $613 \times e^{(-0,07 \times \beta)}$ e em que β equivale a -40 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 75W-XX, β equivale a -26 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 80W-XX, e β equivale a -12 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 85W-XX.

5 Verificou-se também um lubrificante de engrenagem tendo uma Razão de Brookfield menor do que uma quantidade definida pela equação: Razão de Brookfield = $613 \times e^{(-0,07 \times \beta)}$; e em que β equivale a -40 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 75W-XX, β equivale a -26 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 80W-XX, e β equivale a -12 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 85W-XX, compreendendo:

a. entre 10 e 95% em peso de um óleo de base Fischer-Tropsch destilado hidroisomerizado caracterizado por (i) uma viscosidade cinemática entre 2, 5 e 8 cSt a 100°C, (ii) pelo menos cerca de 10% em peso das
15 moléculas tendo funcionalidade cicloparafínica, e (iii) uma razão de porcentagem em peso de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para porcentagem em peso de moléculas com funcionalidade multicicloparafínica maior do que 5;

b. 0, 05 a 15% em peso de um componente de mistura de óleo
20 de base de redução do ponto de fluidez preparado a partir de um produto residual isomerizado tendo um grau médio de ramificação nas moléculas entre cerca de 5 e cerca de 9 ramificações alquila por 100 átomos de carbono; e

c. entre 2, 5 a 30% em peso de um aditivo de lubrificante de engrenagem de EP.

25 Verificou-se também um processo para fabricar um lubrificante de engrenagem, compreendendo:

a. selecionar um óleo de base, fabricado de uma alimentação cerosa, tendo:

i. menos do que 0, 06% em peso de aromáticos,

ii. mais do que 20% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica, e

iii. uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para molécula com funcionalidade multicicloparafínica maior do que 12: e

b. misturar o óleo de base com:

i. um aditivo de lubrificante de engrenagem de EP,

ii. um redutor do ponto de fluidez, e

iii. menos do que 10 por cento em peso, com base no lubrificante de engrenagem total, de um melhorador do índice de viscosidade para produzir um lubrificante de engrenagem;

em que o lubrificante de engrenagem tem uma viscosidade cinemática a 100°C maior do que 10 cSt, e uma razão de viscosidade de Brookfield em cP, medida na temperatura β em °C, para a viscosidade cinemática a 100°C menor do que uma quantidade definida pela equação: Razão de Brookfield = $613 \times e(-0,07 \times \beta)$ e em que β equivale a -40 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 75W-XX, β equivale a -26 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 80W-XX, e β equivale a -12 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 85W-XX.

Verificou-se também um processo para fabricar um lubrificante de engrenagem, compreendendo:

a. selecionar um óleo de base, fabricado de uma alimentação cerosa, tendo um índice de viscosidade maior do que uma quantidade definida pela equação:

$$VI = 28 \times \ln(\text{Viscosidade Cinemática a } 100^\circ\text{C}) + 105;$$

b. misturar o óleo de base com:

i. um aditivo de lubrificante de engrenagem de EP,

ii. um redutor do ponto de fluidez, e

iii. menos do que 10% em peso, com base no lubrificante de

engrenagem total de um melhorador do índice de viscosidade para produzir um lubrificante de engrenagem;

em que o lubrificante de engrenagem tem uma viscosidade cinemática a 100°C maior do que 10 cSt, e uma razão de viscosidade de Brookfield em cP, medida na temperatura β em °C, para a viscosidade cinemática a 100°C menor do que uma quantidade definida pela equação: Razão de Brookfield = $613 \times e(-0,07 \times \beta)$ e em que β equivale a -40 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 75W-XX, β equivale a -26 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 80W-XX., e β equivale a -12 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 85W-XX.

Verificou-se também um método para reduzir uma Razão de Brookfield de um lubrificante de engrenagem tendo uma viscosidade cinemática a 100°C maior do que 10 cSt, compreendendo: adicionar 0,05 a 15% em peso de um lubrificante de engrenagem total de um componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez tendo um ponto de fluidez pelo menos três graus mais alto do que um ponto de fluidez de uma fração de destilado isomerizado também presente no lubrificante de engrenagem; em que a Razão de Brookfield é uma razão da viscosidade de Brookfield do lubrificante de engrenagem em cP, medida em uma temperatura β em °C., para uma viscosidade cinemática a 100°C do lubrificante de engrenagem menor do que uma quantidade definida pela equação: Razão de Brookfield = $613 \times e(-0,07 \times \beta)$ e em que β equivale a -40 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 75W-XX, β equivale a -26 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 80W-XX., e β equivale a -12 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 85W-XX.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

SAE J306 define os graus de viscosidade diferentes de lubrificantes de engrenagem automotivos. Um lubrificante de engrenagem automotivo de grau múltiplo refere-se a um lubrificante de engrenagem

automotivo que tem características de viscosidade/temperatura que caem dentro dos limites de dois números SAE diferentes no SAE J306, de junho de 1998, Por exemplo um lubrificante de engrenagem automotivo SAE 75W-90 tem uma temperatura máxima de -40°C para uma viscosidade de 150.000 cP e uma viscosidade cinemática a 100°C entre 13 e menor do que 24, 0 cSt. O segundo grau de viscosidade SAE, XX, para um lubrificante de engrenagem automotivo de grau múltiplo é sempre um número mais alto do que o grau de viscosidade SAE “W” de procedimento; assim você pode ser um lubrificante de engrenagem automotivo de grau múltiplo 80W-90 mas não um lubrificante de engrenagem automotivo de grau múltiplo 80W-80.

Classificações de Viscosidade de Lubrificante de Engrenagem

Automotivo - SAE J306, Junho de 1998

Grau de viscosidade SAE	Temperatura Max. para Viscosidade de 150.000 cP (°C)	Viscosidade cinemática a 100°C (cSt)	
		min	max
70W	-55	4, 1	-
75W	-40	4, 1	-
80W	-26	7, 0	-
85W	-12	11, 0	-
80	-	7, 0	<11, 0
85	-	11, 0	<13, 5
90	-	13, 5	<24, 0
140	-	24, 0	<41, 0
250	-	41, 0	

Exemplos de lubrificantes de engrenagem automotivos são fluidos de transmissão manual, lubrificantes de eixo e fluidos de diferencial.

A Temperatura Máxima para Viscosidade de 150.000 cP (°C) é medida escaneando-se, Viscosidade de Brookfield por ASTM D 2983-04. Lubrificantes de engrenagem tendo uma viscosidade de Brookfield baixa, especialmente esses com uma Razão de Brookfield baixa são especialmente desejados. Uma Razão de Brookfield baixa é associada com propriedades em temperatura baixa melhoradas do lubrificante de engrenagem.

A Razão de Brookfield é calculada pela seguinte equação:

Razão de Brookfield = Viscosidade de Brookfield em cP,

medida na temperatura β em grau C, dividida pela Viscosidade Cinemática a 100°C em cSt.

Temperatura β equivale a -40°C quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 75W-XX.

5 Temperatura β equivale a -26°C quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 80W-XX, e

Temperatura β equivale a -12°C quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 85W-XX.

10 A Razão de Brookfield do lubrificante de engrenagem desta invenção é menor do que uma quantidade calculada com base na Temperatura β pela seguinte equação:

$$613 \times e^{(0,07 \times \beta)},$$

onde β equivale a -40 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 75W-XX, β equivale a -26 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 80W-XX, e β equivale a -12 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 85W-XX. Assim, para um lubrificante de engrenagem automotivo SAE 75W-XX desta invenção, a Razão de Brookfield é menor do que 10081, preferivelmente menor do que 8000; para um lubrificante de engrenagem automotivo SAE 80W-XX, a Razão de Brookfield é menor do que 3783, 3, preferivelmente menor do que 2500; e para um lubrificante de engrenagem automotivo SAE 85W-XX, a Razão de Brookfield é menor do que 1419, 9. Note que XX nesta invenção refere-se ao graus de viscosidade SAE de 80, 85, 90, 140, ou 250. O XX para um lubrificante de engrenagem automotivo sempre será um número mais alto do que o grau de viscosidade SAE “W” de procedimento; assim você pode ter um lubrificante de engrenagem 80W-90 mas não um lubrificante de engrenagem 80W-80.

Note que os lubrificantes de engrenagem desta invenção são um subconjunto preferido daqueles que satisfazem as especificações SAE J306. Por exemplo, um óleo SAE 75W-90 com uma viscosidade de

Brookfield no máximo de 150.000 cP dividida por uma viscosidade cinemática típica a 100°C de 14 cSt teria uma Razão de Brookfield de 10714, que não seria tão desejada quanto os lubrificantes desta invenção com uma razão de Brookfield mais baixa.

5 Os lubrificantes de engrenagem desta invenção têm uma viscosidade cinemática mais alta a 100°C do que outros óleos fabricados de uma alimentação cerosa tendo viscosidades de Brookfield baixas, Os lubrificantes de engrenagem desta invenção têm uma viscosidade cinemática a 100°C maior do que 10 cSt. Preferivelmente eles têm uma viscosidade
10 cinemática a 100°C menor do que ou igual a 41, 0 cSt. Em uma forma de realização, eles têm uma viscosidade cinemática a 100°C maior do que 13 cSt; e em uma outra forma de realização, eles têm uma viscosidade cinemática a 100°C maior do que 20 cSt.

Em formas de realização preferidas, os lubrificantes de
15 engrenagem desta invenção compreendem mais do que 12% em peso, mais preferivelmente mais do que 15% em peso, o mais preferivelmente mais do que 2, 5% em peso de um óleo de base tendo:

- i. um número seqüencial de átomos de carbono,
- ii. menos do que 0, 06% em peso de aromáticos,
- 20 iii. mais do que 20% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica, e iv, uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica maior do que 12.

Os termos “derivado de Fischer-Tropsch” ou “derivado de FT”
25 significam que os produto, fração, ou alimentação originam-se de ou são produzidos em algum estágio por um processo de Fischer-Tropsch. A carga de alimentação para o processo de Fischer-Tropsch pode vir de uma ampla variedade de recursos hidrocarbonáceos, incluindo gás natural, carvão, xisto óleo, petróleo, lixo municipal, derivados destes, e combinações destes.

“Alimentação cerosa” é uma alimentação ou corrente compreendendo moléculas de hidrocarboneto com um número de carbono de C₂₀+ e tendo um ponto de ebulição no geral acima de cerca de 600°F (316°C). As alimentações cerosas úteis nos processos divulgados aqui podem ser cargas de alimentação cerosas sintéticas, tais como hidrocarbonetos cerosos de Fischer Tropsch ou podem ser derivados de recursos naturais. Conseqüentemente as alimentações cerosas aos processos podem compreender alimentações cerosas derivadas de Fischer Tropsch, ceras de petróleo, estoques de destilados cerosos tais como gás óleos, estoques de óleo lubrificante, polialfaolefinas de ponto de fluidez alto, óleos de ressudação, ceras de alfa olefina normais, graxas, ceras com óleo removido, e ceras microcristalinas, e misturas destes. Preferivelmente, as cargas de alimentação cerosas são derivadas de alimentações cerosas de Fischer Tropsch.

Graxa pode ser obtida de cargas de alimentação derivadas de petróleo convencionais por hidrocraqueamento ou por refinação de solvente da fração de óleo lubrificante. Tipicamente, graxa é recuperada de cargas de alimentação de retirada de cera por solvente preparada por um destes processos. Hidrocraqueamento é usualmente preferido porque o hidrocraqueamento também reduzirá o teor de nitrogênio a um valor baixo, Com graxa derivada de óleos refinados de solvente, desoleação pode ser usada para reduzir o teor de nitrogênio. Hidrotratamento da graxa pode ser usado para diminuir o teor de nitrogênio e enxofre. Graxas possuem um índice de viscosidade muito alto, normalmente na faixa de cerca de 140 a 200, dependendo do teor de óleo e do material de partida do qual a graxa foi preparada. Portanto, graxas são adequadas para a preparação de óleos de base tendo um índice de viscosidade muito alto.

A alimentação cerosa útil nesta invenção preferivelmente tem menos do que 25 ppm de nitrogênio e enxofre combinados totais. Nitrogênio é medido fundindo-se a alimentação cerosa antes da combustão oxidante e

detecção de quimiluminescência por ASTM D 4629-96. O método de teste é ainda descrito na Patente U.S. 6503956, incorporada aqui. Enxofre é medido fundindo-se a alimentação cerosa antes de fluorescência ultravioleta por ASTM D 5453-00. O método de teste é ainda descrito na Patente U.S. 6503956, incorporada aqui.

Espera-se que as alimentações cerosas úteis nesta invenção sejam fartas e de custo relativamente competitivo no futuro próximo conforme processos de síntese de Fischer-Tropsch em larga escala entram em produção. Petróleo de alcatrão preparado a partir do processo Fischer-Tropsch compreende uma mistura de vários hidrocarbonetos sólidos líquidos, e gasosos. Aqueles produtos de Fischer-Tropsch que fervem dentro da faixa de óleo de base lubrificante contêm uma proporção alta de cera que os tornam candidatos ideais para o processamento no óleo de base. Conseqüentemente cera de Fischer-Tropsch representa uma alimentação excelente para preparar óleos de base de qualidade alta de acordo com o processo da invenção. Cera de Fischer-Tropsch é normalmente sólida na temperatura ambiente e, conseqüentemente, mostra propriedades de temperatura baixa deficientes, tais como ponto de fulgor e ponto de turvação. Entretanto, seguindo a hidroisomerização da cera, óleos de base derivados de Fischer-Tropsch tendo propriedades em temperatura baixa excelentes podem ser preparados. Uma descrição geral de processos de retirada de cera por hidroisomerização adequados pode ser encontrados na Patente U.S. Nºs 5135638 e 5282958; e Publicação de Patente U.S. 20050133409, incorporada aqui.

A hidroisomerização é obtida contatando-se a alimentação cerosa com um catalisador de hidroisomerização em uma zona de isomerização sob condições de hidroisomerização. O catalisador de hidroisomerização preferivelmente compreende uma peneira molecular de tamanho de poro intermediário de forma seletiva, um componente de hidrogenação de metal nobre, e um suporte de óxido refratário. A peneira

molecular de tamanho de poro intermediário de forma seletiva é preferivelmente selecionada do grupo que consiste de SAPO-11, SAPO-31, SAPO-41, SM-3, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-57, SSZ-32, ofretita, ferrierita, e combinações destes. SAPO-11, SM-3, SSZ-32, ZSM-23, e combinações destes são mais preferidos, Preferivelmente o componente de hidrogenação de metal nobre é platina, paládio, ou combinações destes

As condições de hidroisomerização dependem da alimentação cerosa usada, do catalisador de hidroisomerização usado, se ou não o catalisador é sulfetado, do rendimento desejado, e das propriedades desejadas do óleo de base. Condições de hidroisomerização preferidas úteis na invenção corrente incluem temperaturas de 260°C a cerca de 413°C (500 a cerca de 775°F), uma pressão total de 15 a 3000 psig (103 kPa a 20, 7 MPa man.), e uma razão de hidrogênio para alimentação de cerca de 0, 5 a 30 MSCF/bbl (14.158 a 849.505 cm³/bbl), preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 10 MSCF/bbl (28.316 a cerca de 283.168 cm³/bbl), mais preferivelmente de cerca de 4 a cerca de 8 MSCF/bbl (113.267 a cerca de 226.534 cm³/bbl). No geral, hidrogênio será separado do produto e reciclado à zona de isomerização.

Opcionalmente, o óleo de base produzido pela retirada de cera por hidroisomerização pode ser hidroacabado. O hidroacabamento pode ocorrer em uma ou mais etapas, antes ou depois do fracionamento do óleo de base em uma ou mais frações. O hidroacabamento é intencionado a melhorar a estabilidade em oxidação, estabilidade em UV, e aparência do produto removendo-se os aromáticos, olefinas, corpos coloridos, e solventes. Uma descrição geral de hidroacabamento pode ser encontrada nas Patentes U.S. Nºs 3852207 e 4673487, incorporadas aqui. A etapa de hidroacabamento pode ser necessária para reduzir a porcentagem em peso de olefinas no óleo de base a menos do que 10 preferivelmente menos do que 5, mais preferivelmente menos do que 1 e o mais preferivelmente menos do que 0, 5. A etapa de

hidroacabamento também pode ser necessária para reduzir a porcentagem em peso de aromáticos a menos do que 0, 1, preferivelmente menos do que 0, 06, mais preferivelmente menos do que 0, 02, e o mais preferivelmente menos do que 0, 01.

5 O óleo de base é fracionado em graus de viscosidade diferentes de óleo de base. No contexto desta divulgação “graus de viscosidade diferentes de óleo de base” é definido como dois ou mais óleos de base que diferem em viscosidade cinemática a 100°C entre si em pelo menos 1, 0 cSt. A viscosidade cinemática é medida usando ASTM D 445-04. O
10 fracionamento é feito usando uma unidade de destilação a vácuo para produzir cortes com faixas de ebulição pré selecionadas.

As frações de óleo de base tipicamente terão um ponto de fluidez menor do que zero graus C. Preferivelmente o ponto de fluidez será menor do que -10°C. Adicionalmente, em algumas formas de realização o
15 ponto de fluidez da fração de óleo de base terá uma razão de ponto de fluidez, em graus C, para a viscosidade cinemática a 100°C, em cSt, maior do que um Fator de Fluidez de Óleo de Base, onde o Fator de Fluidez de Óleo de Base é definido pela equação: Fator de Fluidez de Óleo de Base = $7,35 \times \ln(\text{Viscosidade Cinemática a } 100^\circ\text{C}) - 18$. O ponto de fluidez é medido por
20 ASTM D 5950-02.

As frações de óleo de base têm quantidades mensuráveis de moléculas insaturadas medidas por FIMS. Em uma forma de realização preferida a retirada de cera por hidroisomerização, e condições de fracionamento no processo desta invenção são adaptadas para produzir uma
25 ou mais frações selecionadas de óleo de base tendo mais do que 10% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica, preferivelmente maior do que 20, maior do que 35, ou maior do que 40; e um índice de viscosidade maior do que 150. Uma ou mais frações selecionadas de óleos de base usualmente terão menos do que 70% em peso de moléculas totais com

funcionalidade cicloparafínica. Preferivelmente uma ou mais frações selecionadas de óleo de base adicionalmente terão uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica maior do que 2, 1. Em formas de realização preferidas o

5 óleo de base tem uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica maior do que 5, ou maior do que 12. Em formas de realização preferidas o óleo de base não pode conter nenhuma molécula com funcionalidade multicicloparafínica, tal que a razão de moléculas com funcionalidade

10 monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica é maior do que 100.

Em algumas formas de realização preferidas, as frações de óleo de base lubrificante úteis nesta invenção têm um índice de viscosidade maior do que uma quantidade definida pela equação: $VI = 28 \times \ln(\text{Viscosidade Cinemática a } 100^{\circ}\text{C}) + 95$. Em outras formas de realização

15 preferidas, frações de óleo de base lubrificante úteis nesta invenção têm um índice de viscosidade maior do que uma quantidade definida pela equação: $VI = 28 \times \ln(\text{Viscosidade Cinemática a } 100^{\circ}\text{C}) + 105$.

A presença de moléculas predominantemente cicloparafínicas

20 com funcionalidade monocicloparafínica nas frações de óleo de base desta invenção fornece excelente estabilidade em oxidação, volatilidade de Noack baixa, assim como solubilidade em aditivo desejada e compatibilidade elastomérica. As frações de óleo de base têm uma porcentagem em peso de olefinas menor do que 10, preferivelmente menor do que 5, mais

25 preferivelmente menor do que 1, e o mais preferivelmente menos do que 0, 5.

As frações de óleo de base preferivelmente têm uma porcentagem em peso de aromáticos menor do que 0, 1, mais preferivelmente menor do que 0, 05, e o mais preferivelmente menor do que 0, 02. Em formas de realização preferidas, as frações de óleo de base têm coeficiente de atrito

menor do que 0,023, preferivelmente menor do que ou igual a 0,021, mais preferivelmente menor do que ou igual a 0,019, quando medido em uma viscosidade cinemática de 15 cSt e em uma razão de deslizamento para rotação de 40%. Preferivelmente elas têm um coeficiente de atrito menor do que uma quantidade definida pela equação: coeficiente de atrito = $0,009 \times \ln(\text{Viscosidade cinemática}) - 0,001$, em que a Viscosidade Cinemática durante a medição do coeficiente de atrito está entre 2 e 50 cSt; e em que o coeficiente de atrito é medido em uma velocidade de rotação média de 3 metros por segundo, uma razão de deslizamento para rotação de 40%, e uma carga de 20 Newtons. Exemplos destas frações de óleo de base preferidas são mostrados na Publicação de Patente U.S. Número 20050241990A1. Os lubrificantes de engrenagem fabricados usando o óleo de base preferido tendo um coeficiente de atrito baixo economizarão energia e funcionarão mais frios.

Em formas de realização mais preferidas, as frações de óleo de base tendo um coeficiente de atrito baixo também têm espessuras de película grandes. Isto é eles têm uma espessura de película EHD maior do que 175 nanômetros quando medida em uma viscosidade cinemática de 15 cSt. Os óleos de base preferidos desta invenção têm espessuras de película em torno da mesma ou mais espessos do que PAOs, mas têm coeficientes de atrito mais baixos do que PAOs.

Em algumas das formas de realização mais preferidas, as frações de óleo de base têm um coeficiente de atrito menor do que 0,017, ou têm menos do que 0,015, ou menos do que 0,011, quando medido a 15 cSt e em uma razão de deslizamento para rotação de 40%. As frações de óleo de base tendo os coeficientes de atrito mais baixos tendo propriedades de ramificação únicas por RMN, incluindo um índice de ramificação menor do que ou igual a 23,4, uma proximidade de ramificação maior do que ou igual a 22,0, e um Índice de Carbono Livre entre 9 e 30. As frações de óleo de base tendo os coeficientes de atrito mais baixos têm propriedades de ramificação

únicas por RMN, incluindo um índice de ramificação menor do que ou igual a 23, 4 e um proximidade de ramificação maior do que ou igual a 22, 0. Adicionalmente eles preferivelmente têm mais do que 4% em peso de carbono naftênico, mais preferivelmente mais do que 5% em peso de carbono naftênico por análise de ndM por ASTM D. As frações de óleo de base tendo os coeficientes de atrito mais baixos no geral têm um ponto de fluidez menos do que -15°C, mas surpreendentemente podem ter uma razão de ponto de fluidez, em graus C para a viscosidade cinemática a 100°C, em cSt, menos do que uma quantidade definida pela equação: Ponto de Fluidez do Óleo de Base = $7,35 \times \ln(\text{Viscosidade Cinemática a } 100^{\circ}\text{C}) - 18$. As frações de óleo de base tendo os coeficientes de atrito mais baixos têm uma viscosidade cinemática mais alta e pontos de ebulição mais altos. Preferivelmente as frações de óleo de base lubrificante tendo um coeficiente de atrito menor do que 0,015 têm um ponto de ebulição a 50% em peso maior do que 1032°C (1050°F). Em uma forma de realização a fração de óleo de base lubrificante da invenção tem um coeficiente de atrito menor do que 0,011 e um ponto de ebulição a 50% em peso por um ASTM D 6353 maior do que 582°C (1080°F).

As frações de óleo de base lubrificante úteis nesta invenção, diferentes de polialfaolefinas (PAOs) e muitos outros óleos de base lubrificantes sintéticos, contêm moléculas de hidrocarboneto tendo números consecutivos de átomos de carbono. Isto é facilmente determinado por cromatografia gasosa, onde as frações de óleo de base lubrificante entram em ebulição em uma faixa de ebulição ampla e não têm picos agudos separados por mais do que 1 número de carbono, em outras palavras, as frações de óleo de base lubrificante têm picos cromatográficos em cada número de carbono através de sua faixa de ebulição.

O agente oxidante BN da fração de óleo de base lubrificante o mais útil na invenção é maior do que 10 horas, preferivelmente maior do que 12 horas, em formas de realização preferidas, onde os teores de olefina e

aromáticos são significativamente baixos na fração de óleo de base lubrificante do óleo lubrificante, o agente oxidante BN da fração de óleo de base selecionada será maior do que 25 horas, preferivelmente maior do que 35 horas, mais preferivelmente maior do que 40 ou até 41 horas. O agente oxidante BN da fração de óleo de base selecionada será tipicamente menor do que 60 horas. Agente oxidante BN é um modo conveniente para medir a estabilidade em oxidação de óleos de base, O teste de Agente oxidante BN é descrito por Stangeland *et al.*, na Patente U.S. 3852207. O teste de Agente oxidante BN mede a resistência à oxidação por meio de um aparelho de absorção de oxigênio do tipo Dornite. ver R. W. Dornite "Oxidation of White Oils, " Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 28, página 26, 1936. Normalmente, as condições são uma atmosfera de oxigênio puro a 340°F. Os resultados são relatados em horas para absorver 1000 ml de O₂ por 100 g de óleo. No teste de Agente oxidante BN, 0, 8 ml de catalisador é usado por 100 gramas de óleo e um pacote de aditivo é incluído no óleo, O catalisador é uma mistura de naftenatos de metálicos solúveis em querosene. A mistura de naftenatos de metálicos solúveis simula a análise de metal média de óleo de cárter usado. O nível de metais no catalisador é como segue; Cobre =6.927 ppm; Ferro 4.083 ppm; Chumbo =80, 208 ppm; Manganês 350 ppm; Estanho =3565 ppm. O pacote de aditivo é 80 milimoles de fosfato de bispolipropilenofenilditio de zinco por 100 gramas de óleo, ou aproximadamente 1, 1 gramas de OLOA 260. O Teste de Agente oxidante BN mede a resposta de um óleo de base lubrificante em uma aplicação simulada. Valores altos, ou tempos longos para absorver um litro de oxigênio, indicam boa estabilidade em oxidação.

OLOA é um acrônimo para Oronite Lubricating Oil Aditive®, que é uma marca registrada da Chevron Oronite.

Lubrificante Aditivo

O lubrificante acabado da presente invenção compreende uma

quantidade eficaz de um ou mais aditivos de lubrificante. Aditivos de lubrificante que podem ser misturados com o óleo de base lubrificante para formar a composição lubrificante acabada incluem aqueles que são intencionados a melhorar certas propriedades do lubrificante acabado.

5 Aditivos de lubrificante típicos incluem, por exemplo, aditivos anti-desgaste, agentes de EP, detergentes, dispersantes, antioxidantes, redutores do ponto de fluidez, melhoradores do Índice de Viscosidade, modificadores de viscosidade, modificadores de atrito, desemulsificadores, agentes anti-espumantes, inibidores de corrosão, inibidores de ferrugem, agentes
10 intumescedores de vedação, emulsificadores, agentes umectantes, melhoradores de lubricidade, desativadores de metal, agentes de geleificação, agentes de pegajosidade, bactericidas, aditivos de perda de fluido, corantes, e semelhantes. Tipicamente, a quantidade total de um ou mais aditivos de lubrificante no lubrificante acabado está dentro da faixa de 0, 1 a 30% em
15 peso. Tipicamente a quantidade de óleo de base lubrificante desta invenção no lubrificante acabado está entre 10 e 99, 9% em peso, preferivelmente entre 25 e 99% em peso. Fornecedores de aditivo de lubrificante fornecerão informação em quantidades eficazes de seus aditivos de lubrificante individuais ou pacotes de aditivo a serem combinados com óleos de base
20 lubrificantes para fabricar lubrificantes acabados. Entretanto devido às propriedades excelentes dos óleos de base lubrificantes da invenção, menos aditivos do que necessário com óleos lubrificantes, fabricados por outros processos podem ser necessários para satisfazer as especificações para o lubrificante acabado.

25 Melhoradores do índice de viscosidade (Melhoradores de VI):

Melhoradores de VI modificam as características viscométricas de lubrificantes reduzindo-se a taxa de adelgaçamento com temperatura crescente e a taxa de espessamento com temperaturas baixas. Melhoradores de VI deste modo fornecem desempenho aumentado em

temperaturas baixas e altas. Melhoradores de VI são tipicamente submetidos à degradação mecânica devido ao cisalhamento das moléculas em áreas de estresse elevado. Pressões altas geradas em sistemas hidráulicos submetem fluidos a taxas de cisalhamento de até 10^7s^{-1} . O cisalhamento hidráulico faz com que a temperatura do fluido eleve em um sistema hidráulico e o cisalhamento pode realizar perda de viscosidade permanente em óleos lubrificantes.

No geral melhoradores de VI são polímeros orgânicos solúveis em óleo, tipicamente homo- ou copolímeros de olefina ou derivados destes, de peso molecular médio numérico de cerca de 15000 a 1 milhão de unidades de massa atômica (amu). Melhoradores de VI são no geral adicionados a óleos lubrificantes em concentrações de cerca de 0, 1 a 10% em peso. Eles funcionam espessando-se o óleo lubrificante ao qual eles são adicionados mais em temperaturas altas do que baixas, mantendo assim a mudança de viscosidade do lubrificante com temperatura mais constante do que de outro modo seria o caso. A mudança na viscosidade com a temperatura é comumente representada pelo índice de viscosidade (VI), com a viscosidade de óleos com VI grande (por exemplo, 140) mudando menos com a temperatura do que a viscosidade de óleos com VI baixo (por exemplo, 90).

Principais classes de melhoradores de VI incluem: polímeros e copolímeros de ésteres de metacrilato e acrilato; copolímeros de etileno-propileno; copolímeros de estireno-dieno; e poliisobutileno, melhoradores de VI são freqüentemente hidrogenados para remover a olefina residual. Derivados de melhorador de VI incluem melhorador de VI de dispersante, que contêm funcionalidades polares tais como grupos succinimida enxertados.

O lubrificante de engrenagem da invenção tem menos do que 10% em peso de melhorador de VI, preferivelmente menos do que 5% em peso de melhorador de VI. Em certas formas de realização, o lubrificante de engrenagem pode conter níveis muito baixos de melhorador de VI, tais como

menos do que 2% em peso ou menos do que 0, 5% em peso, preferivelmente menos do que 0, 4% em peso, mais preferivelmente menos do que 0, 2% em peso de melhorador de VI. O lubrificante de engrenagem não pode conter ainda nenhum melhorador de VI.

5 Espessantes:

Espessantes, no contexto desta divulgação são hidrocarbonetos solúveis em óleo ou miscíveis em óleo com uma viscosidade cinemática a 100°C maior do que 100 cSt. Exemplos de espessantes são poliisobutileno, éster complexo de peso molecular alto, borracha de butila, copolímeros de olefina, polímero de estireno-dieno, polimetacrilato, estireno-éster, e PAO de viscosidade ultra alta. Preferivelmente o espessante tem uma viscosidade cinemática a 100°C de cerca de 150 cSt a cerca de 10.000 cSt.

Em uma forma de realização, o lubrificante de engrenagem da invenção tem menos do que 2% em peso de espessante.

15 Destilação de óleo de base:

A separação de frações derivadas de Fischer-Tropsch e frações derivadas de petróleo em várias frações tendo faixas de ebulição características é no geral realizada por destilação atmosférica ou a vácuo ou por uma combinação ou destilação atmosférica e a vácuo. Como usado nesta divulgação, o termo “fração de destilado” ou “destilado” refere-se a uma fração de corrente lateral recuperada de uma coluna de fracionamento atmosférico ou de uma coluna de vácuo oposta aos “resíduos” que representa a fração de ebulição mais alta residual recuperada do fundo da coluna. A destilação atmosférica é tipicamente usada para separar as frações de destilado mais leves, tais como destilados nafta e intermediários, de uma fração de resíduos tendo um ponto de ebulição inicial acima de cerca de 600°F a cerca de 750°F (cerca de 315°C a cerca de 399°C). Em temperaturas mais altas o craqueamento térmico dos hidrocarbonetos pode ocorrer levando à sujeira do equipamento e para diminuir os rendimentos de cortes mais

pesados. A destilação a vácuo é tipicamente usada para separar o material de ebulição mais alta, tal como as frações de óleo de base lubrificante, em diferentes cortes de faixa de ebulição. O fracionamento do óleo de base lubrificante em diferentes cortes de faixa de ebulição permite que a instalação de fabricação de óleo de base lubrificante produza mais do que um grau, ou viscosidade, do óleo de base lubrificante.

Redutor do ponto de fluidez

Os lubrificantes de engrenagem da presente invenção compreendem ainda pelo menos um redutor do ponto de fluidez. Eles contêm de cerca de 0, 01 a 12% em peso com base na mistura de lubrificante total de um redutor do ponto de fluidez. Redutores do ponto de fluidez são conhecidos na técnica e incluem, mas não são limitados a ésteres de copolímeros de anidrido maleico-estireno, polimetacrilatos, poliacrilatos, poliacrilamidas, produtos de condensação de ceras de haloparafina e compostos aromáticos, polímeros de carboxilado de vinila, e terpolímeros de dialquilmumaratos, ésteres vinílicos de ácidos graxos, copolímeros de etileno-acetato de vinila, resinas de condensação de alquil fenol formaldeído, éteres alquil vinílicos, copolímeros de olefina, e misturas destes. Preferivelmente, o redutor do ponto de fluidez é polimetacrilato.

O redutor do ponto de fluidez utilizado na presente invenção também pode ser um componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez preparado a partir de um produto residual derivado de Fischer-Tropsch isomerizado, como descrito na Publicação de Patente U.S. 20050098476, os conteúdos da qual são aqui incorporados por referência em sua totalidade. Quando usado, o componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez reduz o ponto de fluidez da mistura de lubrificante pelo menos 3°C abaixo do ponto de fluidez da mistura de lubrificante na ausência do componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez. O componente de mistura de óleo de base de redução do

ponto de fluidez é um produto residual derivado de Fischer-Tropsch isomerizado tendo um ponto de fluidez que é pelo menos 3°C mais alto do que o ponto de fluidez da mistura de lubrificante compreendendo a fração de óleo de base lubrificante derivada de cera altamente parafínica e o óleo de base derivado de petróleo (isto é, a combinação na ausência de um redutor do ponto de fluidez). Por exemplo, se o ponto de fluidez alvo da mistura de lubrificante for -9°C e o ponto de fluidez da mistura de lubrificante na ausência de redutor do ponto de fluidez for maior do que uma quantidade do componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez da invenção será misturado com a mistura de lubrificante em proporção suficiente para diminuir o ponto de fluidez da combinação ao valor alvo.

O produto residual derivado de Fischer-Tropsch isomerizado usado para diminuir o ponto de fluidez da mistura de lubrificante é usualmente recuperado como os resíduos da coluna de vácuo de uma operação de Fischer-Tropsch. O peso molecular médio do componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez usualmente cairá dentro da faixa de cerca de 600 a cerca de 1100 com um peso molecular médio entre cerca de 700 e cerca de 1000 sendo preferido. Tipicamente o ponto de fluidez do componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez estará entre cerca de -9°C e cerca de 20°C. O ponto a 10% da faixa de ebulição do componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez usualmente estará dentro da faixa de cerca de 850°F e cerca de 1050°F (454°C e cerca de 565°C). Preferivelmente, o componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez terá um grau médio de ramificação nas moléculas entre cerca de 6, 5 e cerca de 10 ramificações alquila por 100 átomos de carbono.

Em uma forma de realização a mistura de lubrificante pode compreender um redutor do ponto de fluidez bem conhecido na técnica e um componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez. O

componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez pode ser um produto residual derivado de Fischer-Tropsch isomerizado ou um produto residual derivado de petróleo isomerizado. Componentes de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez que são produto residual derivado de petróleo isomerizado são descritos na Publicação de Patente U.S. 20050247600. Em uma tal forma de realização, preferivelmente a mistura de lubrificante compreende 0, 05 a 15% em peso (mais preferivelmente 0, 5 a 10% em peso) de componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez que é produto residual isomerizado derivado de Fischer-Tropsch, ou derivado de petróleo.

Lubrificante desparafinado de alta viscosidade é um óleo de base de viscosidade alta que é denominado quanto à viscosidade SUS a 210°F (99°C). Lubrificante desparafinado de alta viscosidade tipicamente derivado de petróleo terá uma viscosidade acima de 180 cSt a 40°C, preferivelmente acima de 250 sCt a 40°C, e mais preferivelmente variando de 500 a 1.100 cSt a 40°C. Lubrificante desparafinado de alta viscosidade derivado de bruto de Daqing verificou-se ser especialmente adequado para o uso como o componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez da presente invenção. O lubrificante desparafinado de alta viscosidade deve ser hidroisomerizado e opcionalmente pode ter cera removida em solvente. O Lubrificante desparafinado de alta viscosidade preparado unicamente por retirada de cera em solvente verificou-se ser muito menos eficaz como um componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez.

Aditivo de lubrificante de engrenagem de EP

Os lubrificantes de engrenagem desta invenção compreendem entre 2 e 35% em peso, preferivelmente entre 2, 5 e 30% em peso, mais preferivelmente entre 2, 5 e 20% em peso, de um aditivo de lubrificante de engrenagem de pressão extrema (EP). Os aditivos de lubrificante de engrenagem de EP são adicionados aos lubrificantes para impedir contato de

metal-a-metal destrutivo na lubrificação de superfícies moventes. Embora sob condições normais denominada “hidrodinâmica”, uma película de lubrificante é mantida entre as superfícies relativamente moventes administradas por parâmetros lubrificantes, e principalmente viscosidade. Entretanto, quando a

5 carga é aumentada, a desobstrução entre as superfícies é reduzida, ou quando as velocidades das superfícies moventes são tais que a película de óleo não pode ser mantida, a condição de “lubrificação limite” é atingida; administradas basicamente pelos parâmetros das superfícies de contato. Ainda em condições mais severas, o contato destrutivo significativa manifesta por si

10 só em várias formas tais como desgaste e fadiga do metal como medido por estriação e corrosão. É o papel do aditivo de lubrificante de engrenagem de EP impedir isto de acontecer. Geralmente, aditivos de lubrificante de engrenagem de EP foram solúveis em óleo ou facilmente dispersos como uma dispersão estável no óleo, e basicamente foram compostos orgânicos

15 quimicamente reagidos para conter grupos enxofre, halogênio (principalmente cloro), fósforo, carboxila, ou sal de carboxilato que reagem com a superfície de metal sob condições de lubrificação limite. Dispersões estáveis de boratos de metal alcalino hidratados também foram verificadas serem eficazes como aditivos de lubrificante de engrenagem de EP.

20 Além disso, porque boratos de metal alcalino hidratados são insolúveis em meios de óleo lubrificante, é necessário incorporar o borato como uma dispersão no óleo e dispersões homogêneas são particularmente desejáveis. O grau de formação de uma dispersão homogênea pode estar correlacionado à turvação do óleo depois da adição do borato de metal

25 alcalino hidratado com a turvação mais alta correlacionando-se a dispersões menos homogêneas. De modo a facilitar a formação de uma tal dispersão homogênea, é convencional incluir um dispersante em tais composições. Exemplos de dispersantes incluem agentes ativos de superfície lipofílicos tais como alquenil succinimidas ou outros dispersantes contendo nitrogênio assim

como succinatos de alquênila. Também é convencional utilizar o borato de metal alcalino em tamanhos de partícula de menos do que 1 micron de modo a facilitar a formação da dispersão homogênea. Um aditivo de lubrificante de engrenagem de EP preferido desta invenção compreende uma dispersão oleosa de nitreto de boro hexagonal.

Outros aditivos de lubrificante de engrenagem de EP preferidos desta invenção compreendem uma composição de borato de potássio hidratado disperso ou borato de sódio hidratado disperso tendo um grau específico de desidratação. As composições de borato de potássio hidratado disperso são descritas na Patente U.S. 6737387. Preferivelmente, nesta forma de realização, o borato de potássio hidratado disperso é caracterizado por uma razão de hidroxila:boro (OH:B) de pelo menos 1, 2:1 a 2, 2:1, e uma razão de potássio para boro de cerca de 1:2, 75 a 1:3, 25. As composições de borato de sódio hidratado disperso são descritas na Patente U.S. 6634450. Preferivelmente nesta forma de realização, o borato de sódio hidratado disperso é caracterizado por uma razão de hidroxila:boro (OH:B) de cerca de 0, 80:1 a 1, 60:1, e uma razão de sódio para boro de cerca de 1:2, 75 a 1:3, 25.

Em uma outra forma de realização, o aditivo de lubrificante de engrenagem de EP preferido desta invenção compreende uma combinação de três componentes, que são (1) boratos de metal alcalino hidratados; (2) pelo menos um componente de polissulfeto de diidrocarbila compreendendo uma mistura incluindo não mais do que 70% em peso de trissulfeto de diidrocarbila, mais do que 5, 5% em peso de dissulfeto de diidrocarbila, e pelo menos 30% em peso de tetrassulfeto de diidrocarbila ou polissulfetos superiores; e (3) um componente de fósforo que não ácido compreendendo um componente de fosfito de triidrocarbila, pelo menos 90% em peso do qual tem a fórmula $(RO)_3 P$, onde R é alquila de 4 a 24 átomos de carbono e pelo menos um derivado de ditiofosfato de diidrocarbila. As composições de

borato de metal alcalino preferidas onde a razão de polissulfetos é cuidadosamente controlada são descritas no Pedido de Patente U.S. 11/122.461, depositado em 4 de Maio de 2005. Estes aditivos de lubrificante de engrenagem de EP preferidos com a combinação descrita acima têm propriedades de carregamento de carga superior e estabilidade no armazenamento melhorada.

O aditivo de lubrificante de engrenagem de EP é tipicamente combinado com outros aditivos em um pacote de aditivo de lubrificante de engrenagem. Uma variedade de outros aditivos pode estar presente nos lubrificantes de engrenagem da presente invenção. Estes aditivos incluem antioxidantes, melhoradores do índice de viscosidade, dispersantes, inibidores de ferrugem, inibidores de espuma, inibidores de corrosão, outros agentes anti-desgaste, desemulsificadores, modificadores de atrito, redutores do ponto de fluidez e uma variedade de outros aditivos bem conhecidos. Dispersantes preferidos incluem os alquilfenóis e álcoois de succinimida e etoxilados bem conhecidos. Aditivos adicionais particularmente preferidos são as sulccinimidas solúveis em óleo e sulfonatos de metal alcalino ou alcalino terroso solúveis em óleo.

O lubrificante de engrenagem desta invenção também pode compreender outros óleos de base, tais como por exemplo óleos de base do Grupo I, Grupo II, Grupo III derivado de petróleo ou sintéticos tais como polialfaolefinas, poliglicóis, poliisobutenos, e naftalenos alquilados.

O Componente de Mistura de Óleo de Base de Redução do Ponto de Fluidez

Algumas formas de realização dos lubrificantes de engrenagem desta invenção compreendem um componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez. O componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez é usualmente preparado a partir da fração de resíduos de ebulição alta que permanecem na torre de vácuo depois da

separação por destilação de frações de óleo de base de ebulição mais baixa. Ele terá um peso molecular de pelo menos 600. Ele pode ser preparado a partir de um resíduo derivado de Fischer-Tropsch, ou um resíduo derivado de petróleo. O resíduo é hidroisomerizado para obter um grau médio de ramificação na molécula entre cerca de 5 e cerca de 9 ramificações alquila por 100 átomos de carbono. A seguir da hidroisomerização o componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez deve ter um ponto de fluidez entre cerca de -20°C e cerca de 20°C, usualmente entre cerca de -10°C e cerca de 20°C. O peso molecular e grau de ramificação nas moléculas são particularmente críticos à prática apropriada da invenção.

No caso de petróleo de alcatrão de Fischer-Tropsch, o componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez é preparado a partir da fração cerosa que é normalmente um sólido em temperatura ambiente. A fração cerosa pode ser produzida diretamente do Petróleo de alcatrão de Fischer-Tropsch ou ela pode ser preparada a partir da oligomerização de olefinas derivadas de Fischer-Tropsch de ebulição mais baixa. Não obstante da fonte da cera de Fischer-Tropsch, ela deve conter hidrocarbonetos que entram em ebulição acima de cerca de 950°F (550°C) de modo a produzir o resíduo usado na preparação do componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez. De modo a melhorar o ponto de fluidez e VI, a cera é hidroisomerizada para introduzir ramificação favorável nas moléculas. A cera hidroisomerizado usualmente será enviada a uma coluna de vácuo onde os vários cortes de óleo de base de destilado são coletados. No caso de óleo de base derivado de Fischer-Tropsch, estas frações de óleo de base de destilado podem ser usadas para o óleo de base de destilado de Fischer-Tropsch hidroisomerizado. O material residual coletado da coluna de vácuo compreende uma mistura de hidrocarbonetos de ebulição alta que é usado para preparar o componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez. Além de hidroisomerização e fracionamento, a

fração cerosa pode sofrer várias outras operações tais como, por exemplo, hidrocrackeamento hidrotratamento, e hidroacabamento. O componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez da presente invenção não é um aditivo no uso normal deste termo dentro da técnica, visto que ele é de fato apenas uma fração de óleo de base e ebulição alta.

O componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez ainda têm um ponto de fluidez que é pelo menos 3°C mais alto do que o ponto de fluidez do óleo de base de destilado de Fischer Tropsch hidroisomerizado. Verificou-se que quando o resíduo hidroisomerizado como descrito nesta divulgação é usado para reduzir o ponto de fluidez da mistura, o ponto de fluidez da mistura será abaixo do ponto de fluidez tanto do componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez quanto do óleo de base de Fischer-Tropsch destilado hidroisomerizado. Portanto, não é necessário reduzir o ponto de fluidez do resíduo ao ponto de fluidez alvo do óleo de motor.

Conseqüentemente, o grau de hidroisomerização real não precisa ser tão alto quanto de outro modo poderia ser esperado, e o reator de hidroisomerização pode ser operado em severidade mais baixa com menos craqueamento e menos perda de rendimento. Verificou-se que o resíduo não deve ser hidroisomerizado em excesso ou sua capacidade para agir como um componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez será comprometida. Conseqüentemente, o grau médio de ramificação nas moléculas do resíduo de Fischer-Tropsch deve cair dentro da faixa de cerca de 5 a cerca de 9 ramificações alquila por 100 átomos de carbono.

Um componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez derivado de uma carga de alimentação de Fischer Tropsch terá um peso molecular médio entre cerca de 600 e cerca de 1.100, preferivelmente entre cerca de 700 e cerca de 1.000. A viscosidade cinemática a 100°C visualmente cairá dentro da faixa de cerca de 8 cSt a cerca de 22 cSt.

O ponto de ebulição a 10% da faixa de ebulição do resíduo tipicamente cairá entre cerca de 850°F (454°C) e cerca de 1050°F (565°C). No geral, os hidrocarbonetos de peso molecular mais alto são mais eficazes como componentes de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez do que os hidrocarbonetos de peso molecular mais baixo. Tipicamente, o peso molecular do componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez será 600 ou maior. Conseqüentemente, pontos de corte mais altos na coluna de fracionamento que resulta em um material residual de ebulição mais alta são usualmente preferidos quando da preparação do componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez. O ponto de corte mais alto também tem a vantagem de produzir um rendimento mais alto das frações de óleo de base de destilado.

Também verificou-se que por retirada de cera em solvente do produto residual hidroisomerizado em uma temperatura baixa, no geral -10°C ou menos, a efetividade do componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez pode ser realçada. O produto ceroso separado durante a retirada de cera em solvente do resíduo verificou-se exibir propriedades de redução do ponto de fluidez melhoradas contanto que as propriedades de ramificação permaneçam dentro dos limites da invenção. O produto oleoso recuperado depois da operação de retirada de cera em solvente embora exibindo algumas propriedades de redução do ponto de fluidez é menos eficaz do que o produto ceroso.

No caso de ser derivado de petróleo, o método básico de preparação é essencialmente o mesmo como já descrito acima. Particularmente preferido para preparar um componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez derivado de petróleo é o lubrificante desparafinizado de alta viscosidade contendo um teor elevado de cera. Lubrificante desparafinizado de alta viscosidade constitui uma fração de resíduos que foi altamente refinada e desparafinizada. Lubrificante

desparafinado de alta viscosidade é um óleo de base de viscosidade alta que é denominado quanto à viscosidade de SUS a 210°F (99°C). Lubrificante desparafinado de alta viscosidade tipicamente derivado de petróleo terá uma viscosidade acima de 180 cSt a 40°C, preferivelmente acima de 250 cSt a 40°C, e mais preferivelmente variando de 500 a 1.100 cSt a 40°C. Lubrificante desparafinado de alta viscosidade derivado de bruto de Daqing verificou-se ser especialmente adequado para o uso como o componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez da presente invenção. O lubrificante desparafinado de alta viscosidade deve ser hidroisomerizado e opcionalmente pode ter cera removida em solvente. Lubrificante desparafinado de alta viscosidade preparado unicamente por solvente, a retirada de cera verificou-se ser muito menos eficaz como um componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez.

O componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez derivado de petróleo preferivelmente terá um teor de parafina de pelo menos cerca de 30% em peso, mais preferivelmente pelo menos 40% em peso, e o mais preferivelmente pelo menos 50% em peso. A faixa de ebulição do componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez deve estar acima de cerca de 950°F (510°C). O ponto de ebulição a 10% deve ser maior do que cerca de 1050°F (565°C) com um ponto a 10% em excesso de 1150°F (620°C) sendo preferido. O grau médio de ramificação nas moléculas do componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez derivado de petróleo preferivelmente cairá dentro da faixa de cerca de 5 a cerca de 9 ramificações alquila por 100 átomos de carbono, mais preferivelmente de cerca de 6 a cerca de 8 ramificações alquila por 100 átomos de carbono.

Métodos de Teste Analítico Específicos:

Viscosidades de Brookfield foram medidas por ASTM D 2983-04. Os pontos de fluidez foram medidos por ASTM D 5950-02.

Porcentagem em Peso de Olefinas:

A Porcentagem em Peso de Olefinas nos óleos de base desta invenção é determinado por RMN protônica pelas etapas seguintes, A a D:

5 A. Preparar uma solução de 5 a 10% do hidrocarboneto de teste em deuteroclorofórmio.

10 B. Adquirir um espectro protônico normal de largura espectral de pelo menos 12 ppm e referenciar exatamente o eixo de substituição química (ppm). O instrumento deve ter faixa de ganho suficiente para adquirir um sinal sem sobrecarregar o receptor/ADC. Quando um pulso de 30 graus é aplicado, o instrumento deve ter uma faixa dinâmica de digitalização de sinal mínima de 65.000, Preferivelmente a faixa dinâmica será 260.000 ou mais.

C. Medir as intensidades integrais entre:

6, 0 e 4, 5 ppm (olefina)

2, 2 e 1, 9 ppm (alílico)

15 1, 9 a 0, 5 ppm (saturado)

D. Usando o peso molecular da substância de teste determinada por ASTM D 2503, calcular:

1. A fórmula molecular média dos hidrocarbonetos saturados

2. A fórmula molecular média das olefinas

20 3. A intensidade integral total (=soma de todas as intensidades integrais)

4. A intensidade integral por hidrogênio na amostra (=integral/número totais de hidrogênios na fórmula)

25 5. O número de hidrogênios na olefina (=integral de olefina/integral por hidrogênio)

6. O número de ligações duplas (=hidrogênio da olefina vezes hidrogênios na fórmula de olefina/2)

7. A% em peso de olefinas por RMN protônica =100 vezes o número de ligações duplas vezes o número de hidrogênios em uma molécula

de olefina típica dividido pelo número de hidrogênios em uma molécula de substância de teste típica.

A% em peso de olefinas por procedimento de cálculo de RMN protônica, D, funciona melhor quando o resultado de porcentagem de olefinas é baixo, menor do que cerca de 15% em peso. As olefinas devem ser olefinas “convencionais” isto é, uma mistura distribuída daqueles tipos de olefina tendo hidrogênios ligados aos carbonos da ligação dupla tais como: alfa, vinilideno, cis, trans, e trissubstituído. Estes tipos de olefina terão uma razão integral detectável de alílico para olefina entre 1 e cerca de 2, 5. Quando esta razão excede cerca de 3, ela indica que uma porcentagem mais alta de olefinas tri ou tetra substituídas estão presentes e que suposições diferentes devem ser feitas para calcular o número de ligações duplas na amostra.

Medição de Aromáticos por HPLC-UV:

O método usado para medir níveis baixos de moléculas com pelo menos uma função aromática nos óleos de base lubrificantes desta invenção usa um sistema de Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC) de Gradiente Quaternário Hewlett Packard 1050 Series ligado com um detector Diode-Array UV-Vis HP 1050 interfaceado a uma Chem-station HP. A identificação das classes aromáticas individuais nos óleos de base altamente saturados foi feita na base de seu padrão espectral UV e seu tempo de eluição. A coluna de amino usada para esta análise diferencia moléculas aromáticas basicamente na base de seu número de anéis (ou mais corretamente, número de ligação dupla). Assim, as moléculas contendo aromático de anel único eluem primeiro, seguido pelos aromáticos policíclicos na ordem de aumentar o número de ligação dupla por molécula. Para aromáticos com caráter de ligação dupla similar, aqueles com apenas substituição alquila no anel eluem mais cedo do que aqueles com substituição naftênica.

A identificação inequívoca dos vários hidrocarbonetos

aromáticos de óleo de base a partir de seus espectros de absorvância em UV foi realizada reconhecendo-se que suas transições eletrônicas de pico foram todas mudadas para vermelho em relação aos análogos de composto de modelo puro a um grau dependente da quantidade de substituição alquila e naftênica no sistema de anel. Estas mudanças batocrômicas são bem conhecidas serem causadas por deslocalização de grupo alquila dos elétrons π no anel aromático. Visto que poucos compostos aromáticos não substituídos entram em ebulição na faixa de lubrificação, algum grau de mudança para o vermelho foi esperado e observado para todos os grupos aromáticos de princípio identificado. A quantificação dos compostos aromáticos em eluição, foi feita integrando-se os cromatogramas feitos de comprimentos de onda otimizados para cada classe geral de compostos durante a janela de tempo de retenção apropriada para aquele aromático. Limites na janela de tempo de retenção para cada classe de aromático foram determinados avaliando-se manualmente os espectros de absorvância individuais de compostos em eluição em diferentes tempos e designando-os à classe de aromático apropriada com base em sua similaridade qualitativa aos espectros de absorção de composto modelo. Com poucas exceções, apenas cinco classes de compostos aromáticos foram observadas em óleos de base lubrificantes do Grupo II e III de API altamente saturados.

Calibração de HPLC-UV:

HPLC-UV é usada para identificar estas classes de compostos aromáticos mesmo em níveis muito baixos. Aromáticos de anel múltiplo tipicamente absorvem 10 a 200 vezes mais fortemente do que aromáticos de anel único. A substituição alquila também afetou a absorção em cerca de 20%. Portanto, é importante usar HPLC para separar e identificar as várias espécies de aromáticos e conhecer como eficientemente elas absorvem.

Cinco classes de compostos aromáticos foram identificadas. Com a exceção de uma pequena sobreposição entre os naftalenos aromáticos

de 1 anel de alquila altamente retido e os naftalenos de alquila menos altamente retidos, todas as classes de composto aromático foram resolvidas de referência. Limites de integração para aromáticos de 1 anel e 2 anéis de co-eluição a 272 nm foram feitos pelo método de queda perpendicular. Fatores de resposta dependentes do comprimento de onda para cada classe de aromático geral foram primeiro determinados construindo-se gráficos da Lei de Beer de misturas de composto modelo puras com base nas absorbâncias de pico espectral mais próximo aos análogos aromáticos substituídos.

Por exemplo, moléculas de alquil-cicloexilbenzeno em óleos de base exibem uma absorbância de pico distinta a 272 nm que corresponde à mesma (impedida) transição que compostos modelo de tetralina não substituídos fazem a 268 nm. A concentração de naftenos aromáticos de 1 anel de alquila em amostras de óleo de base foi calculada na hipótese de que seu fator de resposta de absortividade molar a 272 nm foi aproximadamente igual à absortividade molar de tetralina a 268 nm, calculado a partir de gráficos da lei de Beer. Concentrações de porcentagem em peso de aromáticos foram calculadas na hipótese de que o peso molecular médio para cada classe de aromático foi aproximadamente igual ao peso molecular médio para a amostra de óleo de base total.

Este método de calibração foi melhorado ainda isolando-se os aromáticos de 1 anel diretamente dos óleos de base lubrificantes por intermédio de cromatografia de HPLC exaustiva. A calibração diretamente com estes aromáticos eliminou as suposições e incertezas associadas com os compostos modelo. Como esperado, a amostra de aromático isolada teve um fator de resposta mais baixo do que o composto modelo porque ela foi mais altamente substituída.

Mais especificamente, para calibrar exatamente o método de HPLC-UV, os aromáticos de benzeno substituído foram separados da massa do óleo de base lubrificante usando uma unidade de HPLC semi-preparativa

de Waters. 10 gramas da amostra foram diluídos 1:1 em n-hexano e injetados em uma coluna de sílica ligada a amino, um 5 cm x 22, 4 mm *ID guard*, seguido por duas colunas ID de 25 cm x 22, 4 mm de partículas de sílica ligada a amino de 8 a 12 microns, fabricadas por Rainin instruments, Emeryville, California, com n-hexano como a fase móvel em uma taxa de fluxo de 18 ml/mim. O eluente de coluna foi fracionado com base na resposta do detector a partir de um detector de UV de comprimento de onda duplo ajustado a 265 nm e 295 nm. As frações saturadas foram coletadas até que a absorbância de 265 nm mostrasse uma mudança de 0, 01 unidades de absorbância, que sinalizaram o início da eluição de aromático de anel único. Uma fração de aromático de anel único foi coletada até que a razão de absorbância entre 265 nm e 295 nm diminuísse para 2, 0, indicando o início de eluição de aromático de dois anéis. A purificação e separação da fração de aromático de anel único foi feita submetendo-se novamente à cromatografia a fração de monoaromático longe da fração de saturados de “refugo” que resultou da sobrecarga da coluna de HPLC.

Este “padrão” de aromático purificado mostrou que a substituição de alquila diminuiu o fator de resposta de absorvidade molar em cerca de 20% em relação à tetralina não substituída.

Confirmação de Aromáticos por RMN:

A porcentagem em peso de todas as moléculas com pelo menos uma função aromática no padrão de mono-aromático purificado foi confirmada por intermédio de análise de RMN de carbono 13 de longa duração. RMN foi mais fácil para calibrar do que HPLC UV porque ela simplesmente mediu o carbono aromático de modo que a resposta não dependeu da classe de aromáticos que são analisados. Os resultados de RMN foram traduzidos de porcentagem de carbono aromático para porcentagem de moléculas aromáticas (a ser compatível com HPLC-UV e D 2007) conhecendo-se que 95 a 99% dos aromáticos em óleos de base lubrificantes

altamente saturados foram aromáticos de anel único. A análise de alta energia, longa duração, e boa linha de base foi necessária para medir exatamente os aromáticos abaixo de 0, 2% de moléculas aromáticas.

Mais especificamente, para medir corretamente baixos níveis de todas as moléculas com pelo menos uma função aromática por RMN, o método de D 5292-99 padrão foi modificado para fornecer uma sensibilidade de carbono mínima de 500:1 (por prática padrão de ASTM E 386). A rodada de 15 horas de duração em uma RMN de 400 a 500 MHz com uma sonda Nalorac de 10 a 12 mm foi usada. O software de integração Acorn PC foi usado para definir a forma da linha de base e integram-se compativelmente. A frequência do carregador foi mudada uma vez durante a rodada para evitar que artefatos formem imagem do pico alifático na região aromática. Tomando-se os espectros em qualquer lado dos espectros do carregador, a resolução foi melhorada significativamente.

Composição molecular por FIMS:

Os óleos de base lubrificantes desta invenção foram caracterizados por Espectroscopia de Massa de Ionização de Campo (FIMS) em alcanos e moléculas com diferentes números de insaturações. A distribuição das moléculas nas frações de óleo foi determinada por FIMS. As amostras foram introduzidas por intermédio de sonda de sólido, preferivelmente colocando-se uma pequena quantidade (cerca de 0, 1 mg,) do óleo de base a ser testado em um tubo capilar de vidro. O tubo capilar foi colocado na ponta de uma sonda de sólidos para um espectrômetro de massa, e a sonda foi aquecida de cerca de 40 a 50°C até 500 ou 600°C em uma taxa entre 50°C e 100°C por minuto em um espectrômetro de massa operando em cerca de 10^{-6} torr. O espectrômetro de massa foi triado de m/z 40 a m/z 1000 em uma taxa de 5 segundos por década. O espectrômetro de massa usado foi um Micromass Time-of-flight. Fatores de resposta para todos os tipos de composto foram considerados serem 1, 0, tal que a porcentagem em peso foi

determinada a partir da porcentagem da área. Os espectros de massa adquiridos foram somados para gerar um espectro “médio”.

Os óleos de base lubrificantes desta invenção foram caracterizados por FIMS em alcanos e moléculas com diferentes números de insaturações. As moléculas com diferentes números de insaturações podem ser compreendidas de cicloparafinas, olefinas, e aromáticos. Se aromáticos estivessem presentes em quantidades significantes no óleo de base lubrificante eles seriam identificados na análise de FIMS como 4-insaturações. Quando olefinas estavam presentes em quantidades significantes no óleo de base lubrificante elas seriam identificadas na análise de FIMS como 1-insaturações. O total das 1-insaturações, 2-insaturações, 3-insaturações, 4-insaturações, 5-insaturações, e 6-insaturações da análise de FIMS, menos a porcentagem em peso de olefinas por RMN protônica, e menos a porcentagem em peso de aromáticos por HPLC-UV é a porcentagem em peso total de moléculas com funcionalidade cicloparafínica nos óleos de base lubrificantes desta invenção. Note que se o teor de aromáticos não foi medido, ele foi considerado ser menor do que 0, 1% em peso e não incluído no cálculo para a porcentagem em peso total de moléculas com funcionalidade cicloparafínica.

Moléculas com funcionalidade cicloparafínica significam qualquer molécula que é, ou contém como um ou mais substituintes, um grupo hidrocarboneto saturado monocíclico ou um multicíclico fundido. O grupo cicloparafínico pode ser opcionalmente substituído com um ou mais substituintes. Exemplos representativos incluem, mas não são limitados a, ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, cicloexila, cicloeptila, decaidronaftaleno, octaidropentaleno, (pentadocan-6-il)cicloexano, 3, 7, 10-tricicloexilpentadecano, decaidro-1-(pentadecan-6-il)naftaleno, e semelhantes.

Moléculas com funcionalidade monocicloparafínica significam qualquer molécula que é um grupo hidrocarboneto saturado monocíclico de

três a sete carbonos no anel ou qualquer molécula que é substituída com um único grupo hidrocarboneto saturado monocíclico de três a sete carbonos no anel. O grupo cicloparafínico pode ser opcionalmente substituído com um ou mais substituintes. Exemplos representativos incluem mas não são limitados a, 5 ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, cicloexila, cicloeptila, penindecan-6-il) cicloexano, e semelhantes.

Moléculas com funcionalidade multicicloparafínica significam qualquer molécula que é um grupo de anel de hidrocarboneto saturado multicíclico fundido de dois ou mais anéis fundidos, ou qualquer molécula 10 que é substituída com um ou mais grupos de anel de hidrocarboneto saturado multicíclico fundido de dois ou mais anéis fundidos, ou qualquer molécula que é substituída com mais do que um grupo hidrocarboneto saturado monocíclico de três a sete carbonos no anel. O grupo de anel de hidrocarboneto saturado multicíclico fundido preferivelmente é de dois anéis 15 fundidos. O grupo cicloparafínico pode ser opcionalmente substituído com um ou mais substituintes. Exemplos representativos incluem, mas não são limitados a, decaidronaftaleno, octaidropentaleno, 3, 7, 10-tricicloexilpentadecano, decaidro-1-(pentadecan-6-il) naftaleno, e semelhantes.

20 Propriedades de ramificação de RMN:

As propriedades de ramificação dos óleos de base da presente invenção foram determinadas analisando-se uma amostra de óleo usando RMN de carbono-13 (^{13}C) de acordo com o processo de dez etapas seguinte. As referências citadas na descrição do processo fornecem detalhes das etapas 25 do processo. As etapas 1 e 2 são realizadas apenas nos materiais iniciais a partir de um novo processo.

1) Identificar os centros de ramificação e os pontos de terminação de ramificação CH_3 usando a seqüência de Pulso de DEPT (Doddrell, D.T.; D.T. Pegg; M.R. Bendall, Journal of Magnetic Resonance

1982, 48, 323ff.).

2) Verificar a ausência de carbonos iniciando ramificações múltiplas (carbonos quaternários) usando a seqüência de pulso de APT (Patt, S.L.; J.N. Shoolery, *Journal of Magnetic Resonance* 1982, 46, 535ff.).

5 3) Determinas as várias ressonâncias no carbono da ramificação a posições e comprimentos de ramificação específicos usando valores tabulados e calculados (Lindeman, L.P., *Journal of Qualitative Analytical Chemistry* 43, 1971 1245ff; Netzel, D.A., *et al.*, *Fuel*, 60, 1981, 307ff).

10 Exemplos:

	Ramificação	Substituição Química de RMN (ppm)
	2-metila	21, 7
	3-metila	19, 3 ou 11, 4
	4-metila	14, 3
15	4+metila	19, 8
	Etila interno	10, 8
	Propila interno	14, 5 ou 20, 5
	Metilas adjacentes	16, 5

4) Avaliar a densidade de ramificação relativa em posições de carbono diferentes comparando-se a intensidade integrada do carbono específico do grupo metila/alquila à intensidade de um único carbono (que é igual a integral/número totais de carbonos por molécula na mistura). Para o caso único da ramificação de 2-metila, onde tanto o metila terminal quanto o da ramificação ocorrem na mesma posição de ressonância, a intensidade foi dividida por dois antes de avaliar a densidade da ramificação. Se a fração de ramificação de 4-metila é calculada e tabulada, sua contribuição aos 4+metilas deve ser subtraída para evitar contagem dupla.

5) Calcular o número de carbono médio. O número de carbono médio pode ser determinado com exatidão suficiente para materiais

lubrificantes dividindo-se o peso molecular da amostra por 14 (o peso da fórmula de CH_2).

6) O número de ramificações por molécula é a soma das ramificações encontradas na etapa 4.

5 7) O número de ramificações alquila por 100 átomos de carbono é calculado do número of ramificações por molécula (etapa 6) vezes 100/número de carbono médio.

8) Avaliar o Índice de Ramificação (BI). O BI é avaliado por Análise de ^1H RMN e apresentado como porcentagem de hidrogênio de metila (faixa de substituição química de 0, 6 a 1, 05 ppm) entre hidrogênio total como avaliado por RMN na composição de hidrocarboneto líquida.

9) Avaliar a Proximidade de Ramificação (BP). A BP é avaliada por ^{13}C RMN, e apresentada como porcentagem de carbonos de metileno que são quatro ou mais carbonos longe do grupo final ou uma ramificação (representada por um sinal de RMN a 29, 9 ppm) entre carbonos totais como avaliado por RMN nas composições de hidrocarboneto líquidas.

10) Calcular o Índice de Carbono Livre (FCI). O FCI é expressado em unidades de carbonos. A contagem do metila terminal ou carbono da ramificação como “um” dos carbonos no FCI são o quinto ou mais carbonos de um metila terminal de cadeia reta ou de um carbono de metino da ramificação. estes carbonos aparecem entre 29, 9 ppm e 29, 6 ppm no espectro de carbono-13. Eles são medidos como segue:

a. calcular o número de carbono médio das moléculas na amostra como na etapa 5,

25 b. dividir a área integral de carbono-13 total (divisões em diagramas ou contagens de área) pelo número de carbono médio da etapa a. para obter a área integral por carbono na amostra,

c. medir a área entre 29, 9 ppm e 29, 6 ppm na amostra, e

d. dividir pela área integral por carbono da etapa b. para obter

FCI (EP1062306A1).

As medições podem ser realizadas usando qualquer espectrômetro de RMN Fourier Transform. Preferivelmente, as medições são realizadas usando um espectrômetro tendo um magneto de 7, 0 T ou maior.

5 Em todos os casos, depois da verificação por Espectrometria de Massa UV ou uma visão geral de RMN de que carbonos aromáticos estavam ausentes, a largura espectral para os estudos de ^{13}C RMN foi limitada à região do carbono saturado, cerca de 0 a 80 ppm vs. TMS (tetrametilsilano). Soluções de 25 a 50 por cento em peso em clorofórmio-dl foram excitadas por pulsos de
10 30° seguido por um tempo de aquisição de 1, 3 s. De modo a minimizar dados de intensidade não uniformes, a desligação ativada inversa de próton de faixa ampla foi usada durante um retardo de 6 segundos antes do pulso de excitação e durante a aquisição. As amostras também foram dopadas com $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (tris(acetilacetato)-cromo(III)) 0, 03 a 0, 05 M como um agente de
15 relaxamento para garantir que intensidades totais sejam observadas. Os tempos de experimento totais variaram de 4 a 8 horas. A análise de ^1H RMN também foi realizada usando um espectrômetro tendo um magneto de 7, 0 T ou maior. Queda de indução livre de 64 transientes co-ponderados foi adquirida, utilizando um pulso de excitação de 90° , uma queda de
20 relaxamento de 4 segundos, e tempo de aquisição de 1, 2 segundos.

As seqüências de DEPT e APT foram realizadas de acordo com descrições da literatura com menores desvios descritos nos manuais de operação Varian ou Bruker. DEPT é Distortionless Enhancement by Polarization Transfer. A seqüência de DEPT 45 fornece um sinal de todos os
25 carbonos ligados a prótons. DEPT 90 mostra carbonos de CH apenas. DEPT 135 mostra CH e CH_3 superior e CH_2 180° fora de fase (abaixo). API é Teste de Próton Ligado. Ela permite que todos os carbonos sejam vistos, mas se CH e CH_3 são superiores, então quaternários e CH_2 são inferiores. As seqüências são úteis em que cada metila da ramificação deve ter um CH correspondente.

E o grupo metila é claramente identificado por substituição química e fase. ambos são descritos nas referências citadas.

As propriedades de ramificação de cada amostra foram determinadas por ^{13}C RMN usando a suposição nos cálculos de que a amostra inteira foi iso-parafínica. Correções não foram feitas para n-parafinas ou naftenos, que podem ter sido presentes nas amostras em quantidades variadas. O teor de naftenos pode ser medido usando Espectroscopia de Massa de Ionização de Campo (FIMS).

“Alquila” significa um radical hidrocarboneto monovalente saturado linear de um a seis átomos de carbono ou um radical hidrocarboneto monovalente saturado ramificado de 3 a 8 átomos de carbono. Preferivelmente, as ramificações alquila são metila. Exemplos de ramificações alquila incluem, mas não são limitados a, grupos tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila, t-butila, n-pentila, e semelhantes.

EXEMPLOS

Os seguintes exemplos são incluídos para esclarecimentos adicionais da invenção mas não devem ser interpretados como limitações no escopo da invenção.

Exemplo 1:

Uma cera de Fischer-Tropsch com base em cobalto hidrotratada teve as seguintes propriedades:

Tabela I

Propriedades	
Nitrogênio, ppm	<0, 2
Enxofre, ppm	<6
n-parafina por GC, % em peso	76, 01

Um óleo de base, FT-7, 3, foi fabricado da cera de Fischer-Tropsch com base em cobalto hidrotratado por retirada de cera por hidroisomerização, Hidroacabamento, fracionamento, e combinando a um alvo de viscosidade. O óleo de base teve as propriedades como mostrado na

tabela II

Tabela II

Propriedades de Amostra	FT- 7, 3
Viscosidade a 100°C, cSt	7, 336
Índice de Viscosidade	165
Ponto de fluidez, °C	-20
ASTM D 6352 SIMDIST (% em peso), °F	742
5	777/858
10 / 30	906
50	950/995
70 /90	1011
9, 5	
1 -Anel	0, 02312
2-Anel	0, 00446
3-Anel	0, 00028
4-Anel	0, 00032
6-Anel	0, 00001
% em Peso Total de Aromáticos	0, 02819
% em peso de olefinas	4, 45
FIMS, % em Peso	
Alcanos	72, 8
1-Insaturações	27, 2
2 a 6-Insaturações	00
Total	100, 0
Alcanos	72, 8
% em Peso Total de Moléculas com Funcionalidade Cicloparafínica	27, 2
Razão de Monocicloparafinas para Multicicloparafinas	>100
Agente oxidante BN, horas	4, 0
Propriedades de Amostra	FT-7, 3
X na equação: $VI = 28 \times$ $\ln(VIS100) + X$	109
Coeficiente de atrito a 15 cSt	<0, 021

Exemplo 2:

Três combinações de lubrificante de engrenagem usando o FT-7, 3 foram misturados com pacotes de aditivos anti-desgaste de EP de lubrificante de engrenagem. Os pacotes de aditivos de lubrificante de engrenagem compreendem enxofre e fósforo (S/P) e uma dispersão estável de aditivos de EP de borato de metal alcalino hidratados, combinados com outros aditivos. Os aditivos usados na GEARA e GEARB foram os mesmos como aqueles usados em produção comercial ou Chevron Delo® Lubrificantes de

engrenagem ESI[®], Os aditivos usados na (GEARC foram os mesmos como aqueles usados na produção comercial da Chevron Delo[®], Trans Fluid ESI[®], Delo[®], e EST são marcas registradas da Chevron Corporation. As formulações destes três misturas de lubrificante de engrenagem são resumidas na Tabela III.

Tabela III

Componente, % em Peso	GEARA	GEARB	GEARC
S/P & Aditivo de EP de Borato	6, 50	6 50	4, 80
FT -7, 3	49, 75	11, 61	40, 35
Citgo Lubrificante desparafinado de alta viscosidade 150	43, 25	81, 29	53, 29
Redutor do Ponto de fluidez PMA	0, 40	0, 30	0, 80
Inibidor de Corrosão	0, 08	0, 04	0, 60
Agente Anti-Espumante	0, 02	0, 02	0, 01
Dispersante/Detergente	0, 00	0, 24	0, 00
Antioxidante	0, 00	0, 00	0, 15
Total	100, 00	100, 00	100, 00
% em peso total de lubrificante de engrenagem tendo: <0, 06% em peso de aromáticos, >20% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica, e uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica >12.	4975	1111	40, 35

Citgo Lubrificante desparafinado de alta viscosidade 150 é um lubrificante desparafinado de alta viscosidade do Grupo I derivado de petróleo produzido por retirada de cera por solvente.

As propriedades destes três misturas de lubrificante de engrenagem diferentes são mostradas na Tabela IV.

Tabela IV

Propriedades	GEARA	GEARB	GEARC
Grau de Viscosidade SAE	80W-90	85W-140	80W-90
Viscosidade a 100°C cSt	14, 44	25, 32	14, 51
Viscosidade de Brookfield, cP @-26°C	31750		36250
Viscosidade de Brookfield, cP @-12°C		35650	
Espuma			
Seq I	0/0	010	0/0
Seq II	0/0	0/0	10/0
Seq III	0/0	0/0	0/0
Corrosão da Tira de Cu @100°C durante 3 Horas	2A	2C	1B

Taxa de Estabilidade no Armazenamento depois de 20 Semanas na Temperatura Ambiente, Liq/Sedimento	2/0	2/0	2/0
Taxa de Estabilidade no Armazenamento depois de 20 Semanas a 66°C, Liq/Sedimento	2/2	2/0	2/1
β , °C	-26	-12	-26
Razão de Brookfield	2199	1408	2498
$613 \times e^{(-0,07 \times \beta)}$	3783,3	1419,9	3783,3

GEARA e GEARB são lubrificantes de engrenagem excelentes para todos os tipos de rolamentos e engrenagens automotivas e industriais. Eles são adequados para conclusão de diferenciais de deslizamento limitados, Eles reúnem as necessidades para o programa de garantia estendida de 750.000 milhas nos eixos Dana/Spicer. GEARA também reúne as necessidades para estendida serviço em eixos Mentor para drenagens de óleo a 500.000 milhas. GEARC é idealmente adequado para transmissões manuais de serviço pesado. GEARC reúne as necessidades para o programa de garantia estendida da Eaton de 750, 000 milhas para fluidos de transmissão

GEARA, GEARB, e GEARC são exemplos dos lubrificantes de engrenagem desta invenção com viscosidades de Brookfield muito baixas em relação a suas viscosidades cinemáticas, Todos os três destes têm uma Razão de Brookfield (razão de Viscosidade de Brookfield a 0, em °C, dividida pela viscosidade cinética a 100°C) menos do que ou igual a uma quantidade definida pela equação: Razão de Brookfield = $613 \times e^{(-0,07 \times \beta)}$. Suas razões baixas foram surpreendentes considerando que elas continham quantidades significantes de Citgo Lubrificante desparafinado de alta viscosidade 150 e nenhum melhorador do índice de viscosidade. Adicionalmente todos os três destes óleos mostraram boa estabilidade de armazenamento, baixa formação de espuma, bons resultados da corrosão da tira de cobre, Surpreendentemente, nenhum melhorador do índice de viscosidade foi usado em qualquer um destes exemplos.

GEARA e GEARC ambos tiveram mais do que 12% em peso

de óleo de base, com base no peso do lubrificante de engrenagem total, tendo, as propriedades mais desejadas de: a) menos do que 0, 06% em peso de aromáticos, b) mais do que 20% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica, e e) uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica maior do que 12.

Estes exemplos teriam tido propriedades melhores ainda se eles tivessem sido misturados com um óleo de base tendo menos do que 0, 5% em peso de olefinas; e com um lubrificante desparafinado de alta viscosidade que também é um componente de mistura redutor do ponto de fluidez.

Exemplo 3:

Três misturas comparativas foram fabricadas usando óleos de base do Grupo H convencionais, usando os mesmos pacotes de aditivos de lubrificante de engrenagem conforme as misturas descritas no Exemplo 2. As formulações destas misturas comparativas são resumidas na Tabela V.

Tabela V

Componente, % em peso	GEARD Comp.	GEARE Comp.	GEARF Comp.
Grau SAE	80W-90	85W-140	80W-90
S/P & Aditivo de EP de Borato	6, 50	6, 50	4, 80
Chevron 600R	78, 18	16, 74	75, 71
Citgo Lubrificante desparafinado de alta viscosidade 150	14, 82	76, 16	17, 93
PMA PPD	0, 40	0, 30	0, 80
Inibidor de Corrosão	0, 08	0, 04	0, 60
Agente Anti-Espumante	0, 02	0, 02	0, 01
Dispersante/Detergente	0, 00	0, 24	0, 00
Antioxidante	0, 00	0, 00	0, 15
Total	100, 00	100, 00	100, 00
% em peso total de lubrificante de engrenagem tendo: <0, 06% em peso de aromáticos, >20% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica, e uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica >12.	0	0	0

Note que Citgo Lubrificante desparafinado de alta viscosidade 150 é um óleo de base do Grupo I tendo mais do que 25% em peso de aromáticos e um VI menor do que 100.

- 5 As propriedades destas três misturas comparativas diferentes de lubrificante de engrenagem são mostradas na Tabela VI.

Tabela VI

Propriedades	GEARD Comp.	GEARE Comp.	GEARF Comp.
Grau SAE	80W-90	85W-140	80W-90
Viscosidade a 100°C cSt	14, 23	24, 92	14, 53
Viscosidade de Brookfield, cP, @-26°C	65100		77500
Viscosidade de Brookfield, cP, @-12°C		35500	
Espuma			
Seq I	0/0	010	0/0
Seq II	0/0	0/0	25/0
Seq III	0/0	0/0	0/0
Corrosão da Tira de Cu @100°C durante 3 Horas	1B	2C	1B
Taxa de Estabilidade no Armazenamento depois de 20 Semanas na Temperatura Ambiente, Liq/Sedimento	2/0	2/0	2/0
Taxa de Estabilidade no Armazenamento depois de 20 Semanas a 66°C, Liq/Sedimento	2/1	2/2	4/1
β , °C	-26	-12	-26
Razão de Brookfield	4575	1425	5334
$613 \times e^{(0,07 \times \beta)}$	3783, 3	1419, 9	3783, 3

- Estas misturas comparativas fabricadas usando óleos de base diferentes não têm a Viscosidade de Brookfield baixa desejada em relação à viscosidade cinemática dos lubrificantes de engrenagem desta invenção.
- 10 Todos eles tiveram uma Razão de Brookfield (razão de Viscosidade de Brookfield a β , em graus C, divida pela viscosidade cinemática a 100°C) maior do que uma quantidade definida pela equação: Razão de Brookfield $613 \times e^{(0,07 \times \beta)}$. Nenhum deles contiveram qualquer um do óleo de base preferido com: a) menos do que 0,06% em peso de aromáticos, b) mais do
- 15 que 20% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica, e c) uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica maior do que 12.

Exemplo 4:

Cinco óleos de base, FT-4, 1 FT-4, 3, FT-7, 9, FT-8, 0 e F T - 16, foram fabricados da mesma cera de FT descrito no Exemplo 1. Os processos usados para fabricar os óleos de base foram retirada de cera por hidroisomerização, Hidroacabamento, fracionamento, e mistura a um alvo de viscosidade. FT-16 foi um produto residual de destilação a vácuo. Hidroacabamento foi feito para uma maior extensão com estes óleos de base, tal que as olefinas foram efetivamente eliminadas. UM sexto óleo de base, FT-24, foi fabricado de uma cera de FT co-baseificada hidrotratada tendo menos do que 0, 2 ppm de nitrogênio, menos do que 6 ppm de enxofre e um% em peso de n-parafina por CG de 76, 01. O óleo de base FT-24 foi fabricado por retirada de cera por hidroisomerização, hidroacabamento, fracionamento, e seleção de produtos residuais pesados tendo um viscosidade cinemática a 100°C maior do que 20 cSt e um ponto de ebulição T10 maior do que 1000°F (537, 77°C). Os seis óleos de base diferentes tiveram as propriedades como mostrado na Tabela VII.

Tabela VII

Propriedades de Amostra	FT-4, 1	FT-4, 3	FT-7, 9	FT-8	FT-16	FT-24
Viscosidade a 100°C. cSt	4, 102	4, 271	7, 932	7, 969	16, 24	24, 25
Índice de viscosidade	146	147	162	162	161	158
Ponto de fluidez, °C	-24	-22	-20	-22	-10	0
ASTM D 6352 SIMDIST (% em peso), °F						
5	733	749	868	863	963	1080
10 / 30	754/791	763/795	883/916	882/921	991/1044	1090/1121
50	820	822	940	945	1081	1153
70 / 90	852/888	852/886	971/1005	978/1010	1122/1193	1193/1266
95	899	896	1021	1034	1230	1299
% em peso Total de Aromáticos	0, 01903	0, 002830, 01548	0, 01548	0, 00598	0, 0325	<0, 06
% em peso de olefinas	0, 00	0, 00	0, 00	0, 00	0, 00	4, 96
% em peso de Carbono Naftênico por ASTM D3238	4, 72	5, 34	5, 80	6, 92	6, 81	5, 3
FIMS.% em Peso						Não testado
Alcanos	78, 7	79, 5	68, 3	68, 2	63, 1	
1-Insaturações	19, 8	19, 2	28, 2	29, 3	35, 6	
2 a 6-Insaturações	1, 5	1, 3	3, 5	2, 5	1, 3	
Total	100, 0	100, 0	100, 0	1000	100, 0	
Moléculas Totais com Funcionalidade Ciclopafínica	21, 3	20, 5	31, 7	31, 8	36, 9	Não testado
Razão de Monociclopafinas para Multiciclopafinas	13, 2	14, 8	8, 1	11, 7	2, 4	Não testado
Agente oxidante BN, Horas	37, 2	37, 1	43, 1	46, 8	46, 1	16, 72
X na equação; VI =28 x Ln(VIS 100) + X	106	106	104	104	83	69
Ramificações alquila por 100 átomos de carbono, por RMN.	9, 141	9, 31	8, 31	8, 52	7, 62	6, 83
Coefficiente de Atrito a 15 cSt	<0, 023	<0, 023	0, 0167	<0, 023	0, 0113	0, 0098
Análise de Ramificação de RMN						
Índice de Ramificação	26, 46	26, 46	23, 64	23, 42	20, 28	18, 97
Proximidade de ramificação	17, 87	18, 83	22, 79	22, 79	27, 15	29, 39
Índice de Carbono Livre	5, 32	5, 84	9, 08	8, 88	15, 09	20, 34

FT-4, 1, FT-4, 3, FT-16, e FT-24 são óleos de base tendo: a) menos do que 0, 06% em peso aromáticos, b) mais do que 20% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica, e c) uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica maior do que 12. FT-7, 9 e FT-8, embora tendo VI alto e porcentagem em peso total de moléculas com funcionalidade cicloparafínica, não têm uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica maior do que 12. FT-16 e FT-24 também são componentes de mistura de óleo de base de redução de ponto de fluidez preparados a partir de um produto residual derivado de Fischer-Tropsch isomerizado. FT-4, 1, FT-4, 3 e FT-7, 9 tiveram pontos de fluidez tal que a razão do ponto de fluidez, em graus C, à viscosidade cinemática a 100°C, em cSt, foi maior do que um Fator de Fluidez de Óleo de Base, onde o Fator de Fluidez de Óleo de Base é definido pela equação: Fator de Fluidez de Óleo de Base = $7,35 \times \ln(\text{Viscosidade Cinemática a } 100^\circ\text{C}) - 18$. Todos estas frações de óleo de base também tiveram coeficientes de atrito menores do que 0, 023 quando medidos a 15 cSt e em uma razão de deslizamento para rotação de 40 por cento. Surpreendentemente, os óleos de base FT-7, 9, FT-16 e FT-24 tiveram coeficientes de atrito menores do que 0, 017. FT-24 teve um coeficiente de atrito especialmente baixa de menos do que 0, 011. Os óleos de base lubrificantes tendo coeficiente de atrito menores do que 0, 021 são exemplos de óleos de base que seriam especialmente úteis em lubrificantes de engrenagem para economizar energia. Exemplos de lubrificantes de engrenagem onde economia de energia significativa seria obtida são lubrificantes de engrenagem de serviço pesado, lubrificantes de engrenagem de EP, e lubrificantes de engrenagem helicoidal.

Exemplo 5:

Seis combinações de lubrificante de engrenagem SAE 75W-90

foram combinadas com combinações diferentes dos óleos de base descritos no Exemplo 4. As formulações destes seis lubrificantes de engrenagem são resumidas na Tabela VII

Tabela VII

Componente, % em peso	GEARG	GEARH	GEARJ	GEARK	GEARL	GEARM
Grau SAE	75W-90	75W-90	75W-90	75W-90	75W-90	75W-90
Pacote de Aditivo de Lubrificante de engrenagem com Aditivo de Engrenagem S/P EP I	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
FT-4, 1	0,0	0,0	0,0	35,0	31,5	30,0
FT-4, 3	34,8	36,3	37,8	0,0	0,0	0,0
FT-7, 9	0,0	0,0	0,0	15,0	18,5	20,0
FT-8	15,3	12,3	9,3	0,0	0,0	0,0
FF-16	0,0	1,5	3,0	0,0	0,0	0,0
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
% em peso total de lubrificante de engrenagem tendo: <0,06% em peso de aromáticos, >20% em peso de moléculas totais com funcionalidade ciclopárafinica, e uma razão de moléculas com funcionalidade monociclopárafinica para moléculas com funcionalidade multiciclopárafinica >12.	34,8	37,8	40,8	35,0	31,5	30,0

5

As propriedades destas seis misturas de lubrificantes de engrenagem diferentes são mostradas na Tabela VIII.

Tabela VIII

Propriedade	GEAR G	GEAR I	GEAR J	GEAR K	GEAR L	GEAR M
Grau SAE	75W-90	75W-90	75W-90	75W-90	75W-90	75W-90
Viscosidade a 100°C, cSt	14,87	14,88	14,84	14,28	14,68	14,82
Índice de viscosidade	156	156	156	158	157	157
Viscosidade de Brookfield a 40°C, cP	114200	112220	113000	103000	117800	128000
Ponto de fluidez, °C	-47	-44	-45	-47	-45	-44
B, °C	-40	-40	-40	-40	-40	-40
Razão de Brookfield	7680	7542	7615	7213	8025	8637
$613 \times e^{(40,07 \times B) / 11}$	10081	10081	10081	10081	10081	10081

Note que o óleo que teve a Razão de Brookfield máxima (que é menos desejada) foi GEARM. Destas amostras, GEARM também teve o percentagem em peso total mais baixa de óleo de base tendo: a) menos do que 0, 06% em peso de aromáticos, b) mais do que 20% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica, e c) uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica maior do que 12. As misturas adicionalmente compreendendo, um componente de mistura de óleo de base de redução de ponto de fluidez preparado a partir de um produto residual derivado de Fischer-Tropsch isomerizado (GEARH e GEARJ) tiveram Razões de Brookfield mais baixas do que GEARG que não contém nenhum.

Exemplo 6:

Duas combinações comparativas de lubrificantes de engrenagem SAE 75W-90 foram experimentadas para serem feitas usando os mesmos óleos de base como usados no Exemplo 5. As formulações destas misturas de lubrificante de engrenagem comparativas são resumidas na Tabela IX

Tabela IX

Componente, % em Peso	GEARN Comp.	GEARP Comp.
Grau SAE	75W-90	75W-90
Pacote de Aditivo de lubrificante de Engrenagem com Aditivo de Lubrificante de Engrenagem S/P EP	50, 0	50, 0
FT-4, 3	26, 7	18, 7
FT-8	23, 3	34, 6
Total	100, 0	100, 0
% em peso total de lubrificante de engrenagem tendo: <0, 06% em peso de aromáticos, >20% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica, e uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica >12.	26, 7	18, 7

As propriedades destas duas misturas comparativas de lubrificante de engrenagem são mostradas na Tabela X.

Tabela X

Propriedades	GEARN Comp.	GEARP Comp.
Grau SAE Vigente	80W-90	80W-90
Viscosidade a 100°C, cSt	15, 69	15, 36
Índice de Viscosidade	155	156
Viscosidade de Brookfield a -40°C, cP	157000	164400
Viscosidade de Brookfield a -40°C, cP	12840	11620
Ponto de fluidez °C	-43	-42
B, °C	-26	-26
Razão de Brookfield	818, 4	756, 5
$613 \times e^{(-0,07 \times \beta)}$	3783, 3	3783, 3

Porque nenhuma destas misturas obteve um máximo de 150.000 cP a -40°C, elas não reuniram as especificações para lubrificantes de engrenagem 75W-90. Ao contrário, eles foram lubrificantes de engrenagem 80W-90, Embora ambos os lubrificantes de engrenagem comparativos na Tabela X foram fabricados usando os mesmos óleos de base como as misturas no exemplo 5, e tiveram índices de viscosidade altos similares, eles não têm a Razão de Brookfield baixa excelente dos lubrificantes de engrenagem preferidos desta invenção. Note que ambas destas misturas comparativas contiveram uma quantidade mais alta de óleo de base (mais do que 22% em peso de FT-8) tendo: um número seqüencial de átomos de carbono, menores do que 40% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica, e uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica menores do que 12. FT-8 teve um VI mais baixo do que alguns dos outros óleos de base úteis nesta invenção.

Exemplo 7:

Um óleo de base foi preparado por retirada de cera por hidroisomerização de uma mistura a 50/50 de cera com base em petróleo da Luxco 160 e cera de FT com base em Fe C80 da Moore & Munger. O produto hidroisomerizado foi hidroacabado e fracionado por destilação a vácuo. Uma fração destilada foi selecionada tendo as propriedades descritas na Tabela XI,

Tabela XI

Propriedades de Amostra	FT- 7, 6
Viscosidade a 100°C, cSt	7, 597
Índice de Viscosidade	162
Ponto de fluidez, °C	-13
% em Peso total de aromáticos	0, 0168
% em peso de olefinas	0, 0
FIMS, % em Peso	
Alcanos	58, 3
1-Insaturações	34, 4
2 a 6-Insaturações	7, 3
Total	100, 0
% em Peso Total de Moléculas com Funcionalidade Cicloparafínica	41, 7
Razão de Monocicloparafinas para Multicicloparafinas	4, 7
Agente oxidante BN, horas	45, 42
X na equação: $VI = 28 \times \ln(VIS100) + X$	105, 2
Coeficiente de atrito a 15 cSt	<0, 021

FT-7, 6 é um exemplo de um óleo de base fabricado de uma alimentação cerosa tendo um VI maior do que uma quantidade definida pela equação: $VI = 28 \times \ln(\text{Viscosidade Cinemática a } 100^{\circ}\text{C}) + 105$. Ele também tem um coeficiente de atrito muito baixo.

Três combinações diferentes de lubrificante de engrenagem automotivo de grau múltiplo foram misturadas com o FT-7, 6 detalhado no exemplo.7, ou com PAO. As formulações destes três lubrificantes de engrenagem são resumidas na Tabela XII.

Tabela XII

Componente, % em Peso	GEARQ Comp.	GEARR	GEART
Grau SAE	75W-90	75, W-90	75W-90
Pacote de Aditivo de Lubrificante de Engrenagem com Aditivo de Engrenagem de EP de Na-Borato	7, 96	7, 96	7, 96
PAO - 6 cSt	61, 74	0	0
PAO-100 cSt	39, 30	24, 06	0
Citgo Lubrificante desparafinizado de alta viscosidade 150	0	0	52, 05
FT-7, 6	0	61, 98	19, 99
Total	100, 0	100, 0	100, 0

Dados da espessura da película EHD foram obtidos com um Ultra Thin Film Measurement System da PCS Instruments, LTD. Medições foram feitas a 120°C utilizando uma esfera de 19 mm de diâmetro polida (aço SAE AISI 52100) girando livremente em um disco de vidro plano revestido com camada espaçadora de sílica transparente [500 nm de espessura] e camada de cromo semi-refletiva. A carga no esfera/disco foi de 20N resultando em um estresse de contato médio estimado de 0,333 GPa e um estresse de contato máximo de 0,500 GPa. O disco de vidro foi girado a 3 metros/s em uma razão de deslizamento para rotação de zero por cento com respeito à esfera de aço. As medições da espessura de película foram fundamentadas em interferometria de película ultrafina usando luz branca. Os valores de espessura da película óptica foram convertidos a valores de espessura da película reais dos índices refrativos dos óleos como medido por um refratômetro Abbe convencional a 120°C.

Tabela XIII

Propriedades de Lubrificação de Engrenagem	GEARQ Comp.	GEARR	GEART
Viscosidade a 100°C, cSt	14, 26	14, 27	14, 24
Índice de Viscosidade	157	160	122
Espessura da película EHD, nm @ 120°C e 3 m/s	123, 6	127, 9	148, 2

Note que a adição do óleo de base FT-7, 6 melhorado a espessura de película dos lubrificantes de engrenagem automotivos comparado à mistura tendo apenas PAO.

Exemplo 8:

Três óleos de base que tiveram coeficientes de atrito baixos fabricados de acordo com os ensinamentos em pedidos de patente previamente de requerentes são mostrados na tabela XIV. FT-7, 95 foi divulgado na Publicação de Patente U.S. 20050133408 e Publicação de Patente U.S. 20050241990. FT-14 e FT-16 foram divulgados, no Pedido de Patente U.S. 11/296. 636, depositado em 7 de Dezembro de 2005.

Tabela XIV

Propriedades de Amostra	FT-7, 95	FT-14	FT-16
Viscosidade a 100°C, cSt	7, 953	13, 99	16, 48
Índice de Viscosidade	165	157	143
Ponto de fluidez, °C	-12	-8	-16
ASTM D 6352 SIMDIST (% em Peso), °F 50	919	1045	10721
% em Peso total de aromáticos	0, 0058	0, 0414	
% em peso de Olefinas	<0, 5	3, 17	0, 12
FIMS, % em Peso			
1-Insaturações	>10	40, 2	38, 1
2 a 6-Insaturações	<2	0, 8	0, 4
% em Peso Total de Moléculas com Funcionalidade Cicloparafínica	>10	37, 83	38, 4
Razão de Monocicloparafinas para Multicicloparafinas	>5	46, 3	95
Agente oxidante BN, horas	Não testado	18, 89	42, 9
X na equação: $VI = 28 \times \ln(VIS100) + X$	106, 9	83	70, 5
Ramificações alquila por 100 átomos de carbono, por RMN.	7, 91	8, 38	9, 41
Coeficiente de atrito a 15 cSt	0, 017	0, 0135	<0, 021
Ramificação de RMN C13			
Índice de Ramificação	22, 68	21, 08	21, 72
Proximidade de Ramificação	23, 49	24, 01	19, 07

Note que nenhum FT-7, 95, FT-14, nem FT-16 tiveram as combinação preferidas de um coeficiente de atrito menor do que 0, 011 e um ponto de ebulição a 50% em peso por ASTM D 6353 maior do que 582°C (1080°F) de uma das formas de realização desta invenção.

Todas as publicações, patentes e pedidos de patente mencionados neste pedido são aqui incorporados por referência em suas totalidades para a mesma extensão como se a divulgação em cada publicação individual, pedido de patente ou patente fosse especificada e adicionalmente indicada para ser incorporada por referência em suas totalidades.

Muitas modificações de formas de realização exemplares da invenção divulgada acima ocorrerá facilmente para aqueles habilitados na técnica. Conseqüentemente, a invenção é para ser interpretada como incluindo todas estruturas e métodos que caiam dentro do escopo das reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Lubrificante de engrenagem, caracterizado pelo fato de que compreende:

a. mais do que 10% em peso com base no lubrificante de engrenagem total de um primeiro óleo de base tendo:

(i) um número seqüencial de átomos de carbono,

(ii) menos do que 0,06% em peso de aromáticos,

(iii) mais do que 20% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica, e

(iv) uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica maior do que 12;

b. menos do que 22% em peso com base no lubrificante de engrenagem total de um segundo óleo de base tendo:

(i) um número seqüencial de átomos de carbono,

(ii) menos do que 10% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica,

(iii) uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica menor do que 12;

c. um redutor do ponto de fluidez;

d. um aditivo de lubrificante de engrenagem EP; e

e. menos do que 10% em peso com base no lubrificante de engrenagem total de um melhorador do índice de viscosidade; em que o

lubrificante de engrenagem tem:

(i) uma viscosidade cinemática a 100°C maior do que 10 cSt, e

(ii) uma Razão de Brookfield menor do que uma quantidade definida pela equação: Razão de Brookfield = $613 \times e^{(-0,07 \times \beta)}$; e em que β equivale a -40 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 75W-XX, β

equivale a -26 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 80W-XX, e β equivale a -12 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 85W-X.

2. Lubrificante de engrenagem de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o lubrificante de engrenagem compreende mais do que 30 por cento em peso, com base no lubrificante de engrenagem total, do primeiro óleo de base.

3. Lubrificante de engrenagem de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o primeiro óleo de base é fabricado de uma alimentação cerosa.

4. Lubrificante de engrenagem de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a alimentação cerosa é derivada de Fischer-Tropsch.

5. Lubrificante de engrenagem de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que compreende mais do que 25% em peso do primeiro óleo de base.

6. Lubrificante de engrenagem de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende menos do que 18% em peso do segundo óleo de base.

7. Lubrificante de engrenagem de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o primeiro óleo de base adicionalmente tem um VI maior do que uma quantidade definida pela equação: $VI = 28 \times \ln(\text{Viscosidade Cinemática a } 100^{\circ}\text{C}) + 95$.

8. Lubrificante de engrenagem de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o primeiro óleo de base adicionalmente tem um coeficiente de atrito menor do que 0,021 quando medido em uma viscosidade cinemática de 15 cSt e em uma razão de deslizamento para rotação de 40 por cento.

9. Lubrificante de engrenagem de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o lubrificante de engrenagem tem uma

viscosidade cinemática a 100°C maior do que 13 cSt.

10. Lubrificante de engrenagem de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o lubrificante de engrenagem tem uma espessura de película EHD maior do que 125 nanômetros quando medida a 5 120°C e 3 metros/s.

11. Lubrificante de engrenagem de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente 0, 05 a 15% em peso com base no lubrificante de engrenagem total de um componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez que é um derivado de 10 Fischer-Tropsch isomerizado, ou derivado de petróleo, produto de fundo.

12. Lubrificante de engrenagem, caracterizado pelo fato de que compreende:

a. mais do que 10% em peso com base no lubrificante de engrenagem total de um primeiro óleo de base, fabricado de uma primeira 15 alimentação cerosa, tendo menos do que 0, 06% em peso de aromáticos e um índice de viscosidade maior do que uma quantidade definida pela equação: $VI = 28 \times \ln(\text{Viscosidade Cinemática a } 100^\circ\text{C}) + 105$;

b. menos do que 22% em peso com base no lubrificante de engrenagem total de um segundo óleo de base, fabricado de uma segunda 20 alimentação cerosa, tendo menos do que 0, 06% em peso de aromáticos e um índice de viscosidade menor do que uma quantidade definida pela equação: $VI = 28 \times \ln(\text{Viscosidade Cinemática a } 100^\circ\text{C}) + 105$;

c. um redutor do ponto de fluidez; e

d. um aditivo de lubrificante de engrenagem EP; em que o 25 lubrificante de engrenagem tem:

(i) uma viscosidade cinemática de lubrificante de engrenagem a 100°C maior do que 10 cSt, e

(ii) uma Razão de Brookfield menor do que uma quantidade definida pela equação: Razão de Brookfield = $611 \times e^{(-0,07 \times \beta)}$ e em que β

equivale a -40 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 75W-XX, β equivale a -26 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 80W-XX, e β equivale a -12 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 85W-XX.

13. Lubrificante de engrenagem de acordo com a reivindicação

5 12, caracterizado pelo fato de que as primeira e segunda alimentações cerosas são derivadas de Fischer-Tropsch.

14. Lubrificante de engrenagem de acordo com a reivindicação

12, caracterizado pelo fato de que a primeira alimentação cerosa é derivada de Fischer-Tropsch.

10 15. Lubrificante de engrenagem de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a viscosidade cinemática do lubrificante de engrenagem a 100°C é maior do que 13 cSt.

16. Lubrificante de engrenagem de acordo com a reivindicação

14, caracterizado pelo fato de que a viscosidade cinemática do lubrificante de engrenagem a 100°C é maior do que 20 cSt.

17. Lubrificante de engrenagem de acordo com a reivindicação

12, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente 0, 05 a 15% em peso de componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez que é um derivado de Fischer-Tropsch isomerizado, ou derivado de petróleo, produto de fundo.

18. Lubrificante de engrenagem de acordo com a reivindicação

12, caracterizado pelo fato de que o lubrificante de engrenagem tem uma espessura de película EHD maior do que 125 nanômetros quando medida a 120°C e 3 metros/s.

25 19. Lubrificante de engrenagem, caracterizado pelo fato de que tem uma Razão de Brookfield menor do que uma quantidade definida pela equação: Razão de Brookfield = $613 \times e^{(-0,07 \times \beta)}$; e em que β equivale a -40 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 75W-XX, β equivale a -26 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 80W-XX, e β equivale a -12

quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 85W-XX, compreendendo:

- a. entre 10 e 95% em peso de um óleo de base derivado de Fischer-Tropsch destilado hidroisomerizado caracterizado por (i) uma viscosidade cinemática entre 2, 5 e 8 cSt a 100°C, (ii) pelo menos cerca de 10% em peso das moléculas tendo funcionalidade cicloparafínica, e (iii) uma razão de porcentagem em peso de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para porcentagem em peso de moléculas com funcionalidade multicicloparafínica maior do que 5;
 - b. 0, 05 a 15% em peso de um componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez preparado a partir de um produto de fundo isomerizado tendo um grau médio de ramificação nas moléculas entre cerca de 5 e cerca de 9 ramificações alquila por 100 átomos de carbono; e
 - c. entre 2, 5 a 30% em peso de um aditivo de lubrificante de engrenagem EP.
20. Lubrificante de engrenagem de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que o componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez não tem mais do que 10% em peso de ebulição abaixo de cerca de 900°F (492°C).
21. Lubrificante de engrenagem de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que o lubrificante de engrenagem tem uma viscosidade cinemática a 100°C maior do que 10 cSt.
22. Lubrificante de engrenagem de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o lubrificante de engrenagem tem uma viscosidade cinemática a 100°C maior do que 13 cSt.
23. Lubrificante de engrenagem de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que o óleo de base tem pelo menos cerca de 20% em peso das moléculas tendo funcionalidade cicloparafínica.
24. Lubrificante de engrenagem de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que onde o óleo de base tem uma razão de

porcentagem em peso de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para porcentagem em peso de moléculas com funcionalidade multicicloparafínica maior do que 12.

5 25. Lubrificante de engrenagem de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que o lubrificante de engrenagem tem uma espessura de película EHL maior do que 125 nanômetros quando medida a 120°C e 3 metros/s.

26. Processo para fabricar um lubrificante de engrenagem, caracterizado pelo fato de que compreende:

10 a. selecionar um óleo de base, fabricado de uma alimentação cerosa, tendo:

(i) menos do que 0,06% em peso de aromáticos,

(ii) mais do que 20% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica, e

15 (iii) uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica maior do que 12; e

b. misturar o óleo de base com:

(i) um aditivo de lubrificante de engrenagem EP,

20 (ii) um redutor do ponto de fluidez, e

(iii) menos do que 10% em peso, com base no lubrificante de engrenagem total, de um melhorador do índice de viscosidade para produzir um lubrificante de engrenagem; em que o lubrificante de engrenagem tem uma viscosidade cinemática a 100°C maior do que 10 cSt, e uma razão de viscosidade de Brookfield em cP, medida na temperatura β em °C, para a viscosidade cinemática a 100°C menor do que uma quantidade definida pela equação: Razão de Brookfield = $613 \times e^{(-0,07 \times \beta)}$ e em que β equivale a -40 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 75W-XX, β equivale a -26 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 80W-XX, e β equivale a -12

25

quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 85WXX.

27. Processo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que inclui adicionalmente misturar o óleo de base com um componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez
5 fabricado de um produto de fundo isomerizado.

28. Processo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que compreende misturar o óleo de base com menos do que 5% em peso, com base no lubrificante de engrenagem total, ou um melhorador do índice de viscosidade.

10 29. Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que compreende misturar o óleo de base com menos do que 0, 5% em peso, com base no lubrificante de engrenagem total, de um melhorador do índice de viscosidade.

15 30. Processo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que a razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica é maior do que 20.

20 31. Processo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o óleo de base tem um índice de viscosidade maior do que uma quantidade definida pela equação: $VI = 28 \times \ln(\text{Viscosidade Cinemática a } 100^{\circ}\text{C}) + 95$.

25 32. Processo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que a mistura incorpora mais do que 10% em peso, com base no lubrificante de engrenagem total, do óleo de base no lubrificante de engrenagem.

33. Processo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente incorporar menos do que 22% em peso, com base no lubrificante de engrenagem total, de um segundo óleo de base no lubrificante de engrenagem, em que o segundo óleo de base tem:

a. um número seqüencial de átomos de carbono,
 b. menos do que 40% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica,

c. uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica menor do que 12.

34. Processo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que inclui hidroacabar o óleo de base em uma zona de hidroacabamento sob condições pré selecionadas para produzir um óleo de base tendo menos do que 0, 5% em peso de olefinas.

35. Processo para fabricar um lubrificante de engrenagem, caracterizado pelo fato de que compreende:

a. selecionar um óleo de base, fabricado de uma alimentação cerosa, tendo um índice de viscosidade maior do que uma quantidade definida pela equação: $VI = 28 \times \ln(\text{Viscosidade Cinemática a } 100^{\circ}\text{C}) + 105$;

b. misturar o óleo de base com:

(i) um aditivo de lubrificante de engrenagem EP,

(ii) um redutor do ponto de fluidez, e

(iii) menos do que 10 por cento em peso, com base no lubrificante de engrenagem total, de um melhorador do índice de viscosidade para produzir um lubrificante de engrenagem; em que o lubrificante de engrenagem tem uma viscosidade cinemática a 100°C maior do que 10 cSt, e uma razão de viscosidade de Brookfield em cP, medida na temperatura β em $^{\circ}\text{C}$, para a viscosidade cinemática a 100°C menor do que uma quantidade definida pela equação: Razão de Brookfield = $613 \times e(-0,07 \times \beta)$ e em que β equivale a -40 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 75W-XX, β equivale a -26 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 80W-XX, e β equivale a -12 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 85W-XX.

36. Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado

pelo fato de que a alimentação cerosa é derivada de Fischer-Tropsch.

37. Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de que o lubrificante de engrenagem compreende mais do que 12 por cento em peso, com base no lubrificante de engrenagem total do óleo de base.

38. Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de que compreende misturar o óleo de base com menos do que 5% em peso, com base no lubrificante de engrenagem total, de um melhorador do índice de viscosidade.

39. Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado pelo fato de que compreendendo misturar o óleo de base com um componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez preparado a partir de um produto de fundo isomerizado tendo um grau médio de ramificação nas moléculas entre cerca de 5 e cerca de 9 ramificações alquila por 100 átomos de carbono.

40. Método para reduzir uma Razão de Brookfield de um lubrificante de engrenagem tendo uma viscosidade cinemática a 100°C maior do que 10 cSt, caracterizado pelo fato de que compreende: adicionar 0, 05 a 15% em peso de um lubrificante de engrenagem total de um componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez tendo um ponto de fluidez pelo menos três graus mais alto do que um ponto de fluidez de uma fração de destilado isomerizado também presente no lubrificante de engrenagem; em que a Razão de Brookfield é uma razão da viscosidade de Brookfield do lubrificante de engrenagem em cP, medida em uma temperatura β em °C, para uma viscosidade cinemática a 100°C do lubrificante de engrenagem menor do que uma quantidade definida pela equação: Razão de Brookfield = $613 \times e^{(-0,07 \times \beta)}$ e em que β equivale a -40 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 75W-XX, β equivale a -26 quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 80W-XX, e β equivale a -12

quando o lubrificante de engrenagem é um SAE 85W-XX.

41. Método de acordo com a reivindicação 40, caracterizado pelo fato de que compreende adicionar entre 0, 5 a 10% em peso do lubrificante de engrenagem total do componente de mistura de óleo de base de
5 redução do ponto de fluidez.

42. Método de acordo com a reivindicação 40, caracterizado pelo fato de que o lubrificante de engrenagem tem uma viscosidade cinemática a 100°C maior do que 13 cSt.

43. Método de acordo com a reivindicação 40, caracterizado
10 pelo fato de que o componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez tem um VI maior do que 140.

44. Método de acordo com a reivindicação 40, caracterizado pelo fato de que o componente de mistura de óleo de base de redução do ponto de fluidez tem mais do que 10 por cento em peso de moléculas totais
15 com funcionalidade cicloparafínica.

45. Método de acordo com a reivindicação 40, caracterizado pelo fato de que a fração de destilado isomerizado é derivada de Fischer-Tropsch.

RESUMO

“LUBRIFICANTE DE ENGRENAGEM, PROCESSO PARA FABRICAR
UM LUBRIFICANTE DE ENGRENAGEM, E, MÉTODO PARA REDUZIR
UMA RAZÃO DE BROOKFIELD DE UM LUBRIFICANTE DE
5 ENGRENAGEM”

Lubrificante de engrenagem com uma Razão de Brookfield
baixa, compreendendo: um óleo de base tendo átomos de carbono
seqüenciais, aromáticos inferiores, maior do que 20% em peso de moléculas
com cicloparafinas e uma razão alta de monocicloparafinas para
10 multicicloparafinas; menos do que 22% em peso de um segundo óleo de base
tendo menos do que 40% em peso de moléculas com cicloparafinas e uma
razão mais baixa de monocicloparafinas para multicicloparafinas; um redutor
do ponto de fluidez, um aditivo EP; e menos do que 10% em peso de
melhorador de VI. Lubrificante de engrenagem com uma Razão de Brookfield
15 baixa, compreendendo um primeiro óleo de base tendo aromáticos inferiores e
VI alto; menos do que 22% em peso de um segundo óleo de base com um VI
mais baixo; um redutor do ponto de fluidez; e um aditivo EP. Lubrificante de
engrenagem tendo uma Razão de Brookfield baixa compreendendo: um óleo
de base derivado de FT; um componente de mistura de óleo de base de
20 redução do ponto de fluidez; e um aditivo EP. Processos para fabricar
lubrificantes de engrenagem com Razões de Brookfield baixas. Método para
reduzir a Razão de Brookfield.