



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

**(11) BR 112016006109-8 B1**



**(22) Data do Depósito:** 19/09/2014

**(45) Data de Concessão:** 18/05/2021

---

**(54) Título:** COMPOSIÇÕES LUBRIFICANTES PARA MOTORES DE INJEÇÃO DIRETA

**(51) Int.Cl.:** C10M 163/00; C10N 40/25.

**(30) Prioridade Unionista:** 19/09/2013 US 61/879,725.

**(73) Titular(es):** THE LUBRIZOL CORPORATION.

**(72) Inventor(es):** PATRICK E. MOSIER; JEFFRY G. DIETZ; ALEXANDER SAMMUT.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2014056445 de 19/09/2014

**(87) Publicação PCT:** WO 2015/042340 de 26/03/2015

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 18/03/2016

**(57) Resumo:** COMPOSIÇÕES LUBRIFICANTES PARA MOTORES DE INJEÇÃO DIRETA A invenção é direcionada a um método para reduzir eventos de pré-ignição em baixa velocidade em um motor de combustão interna de injeção direta inflamado por fagulha fornecendo ao cárter uma composição lubrificante que contém um óleo de viscosidade lubrificante e um detergente sobrebasificado de metal. O detergente sobrebasificado de metal pode ser selecionado de detergentes de sulfonato, detergentes de fenato, e detergentes de salicilato, especialmente detergentes sulfonato com uma razão de metal de pelo menos 5.

"COMPOSIÇÕES LUBRIFICANTES PARA MOTORES DE INJEÇÃO DIRETA"

Fundamentos da Invenção

[0001] A tecnologia divulgada refere-se a lubrificantes para motores de combustão interna, particularmente aqueles para os motores de injeção direta de ignição por faísca.

[0002] Os projetos modernos motores estão sendo desenvolvidos para melhorar a economia de combustível sem sacrificar o desempenho ou a durabilidade. Historicamente, a gasolina foi injetada por porta de combustível (PFI), que é, injetada através da entrada de ar e que entra na câmara de combustão através da válvula de entrada de ar. Injeção direta de gasolina (GDI) envolve a injeção direta da gasolina na câmara de combustão.

[0003] Em certas situações, o motor de combustão interna pode apresentar combustão anormal. Combustão anormal em um motor de combustão interna iniciada por faísca pode ser entendida como uma explosão descontrolada que ocorre na câmara de combustão, tal como um resultado de ignição de elementos combustíveis nela por uma fonte diferente do dispositivo de ignição.

[0004] Pré-ignição pode ser entendido como uma forma anormal de combustão resultante da ignição da mistura de ar-combustível antes da ignição pelo dispositivo de ignição. Sempre que a mistura de ar e combustível na câmara de combustão é ignificada antes da ignição pelo dispositivo de ignição, que pode ser entendida como a pré-ignição.

[0005] Sem estar ligado a uma teoria em particular, tradicionalmente, a pré-ignição ocorreu durante um funcionamento a alta velocidade de um motor quando um determinado ponto no interior da câmara de combustão de um cilindro pode tornar-se suficientemente quentes durante um funcionamento a alta velocidade do que o motor funcione

eficazmente como uma vela de incandescência (por exemplo ponta da vela de fagulha sobreaquecida, rebarba do metal sobreaquecida) para fornecer uma fonte de ignição, que faz com que a mistura de ar e combustível ignifique antes da ignição pelo dispositivo de ignição. Tal pré-ignição pode ser mais comumente referida como pré-ignição de ponto quente, e pode ser inibida por simplesmente a localização do ponto quente e eliminá-lo.

[0006] Mais recentemente, os fabricantes de veículos têm observado combustão anormal intermitente em sua produção de motores a gasolina turbo, especialmente a baixas velocidades e cargas médias a altas. Mais particularmente, quando do funcionamento do motor a velocidades inferiores ou iguais a 3000 rpm e com uma carga, com uma pressão efetiva média de frenagem (BMEP) maior do que ou igual a 10 bares, uma condição que pode ser referida como pré-ignição em baixa velocidade (LSPI) pode ocorrer de uma forma muito aleatória e estocástica.

[0007] A tecnologia revelada proporciona um método para reduzir, inibir, ou mesmo eliminar os eventos LSPI em motores de injeção direta, operando os motores com um lubrificante que contém um detergente com excesso de base com metal.

#### SUMARIO DA INVENÇÃO

[0008] A tecnologia revelada proporciona um método para reduzir eventos pré-ignição em baixa velocidade de um motor de injeção direta interna de ignição por faísca de combustão que compreende o fornecimento ao cárter de uma composição lubrificante que contém um óleo de viscosidade lubrificante e um detergente com excesso de base de metal. O detergente com excesso de base de metal pode ser selecionado de detergentes de sulfonato, detergentes de fenato, e detergentes de salicilato, especialmente

detergentes de sulfonato.

[0009] A invenção proporciona um método para reduzir a eventos de pré-ignição em baixa velocidade de um motor de injeção direta interna de ignição por faísca de combustão que compreende o fornecimento ao motor de uma composição lubrificante que compreende um óleo de base lubrificante de viscosidade e um detergente com excesso de base de metal.

[0010] A invenção proporciona ainda o método tal como aqui descrito, no qual o motor é operado sob uma carga com uma pressão efetiva média de frenagem (BMEP) maior do que ou igual a 10 bar.

[0011] A invenção proporciona ainda o método tal como aqui descrito, em que em que o motor é operado a velocidades inferiores ou iguais a 3000 rpm.

[0012] A invenção proporciona ainda o método tal como aqui descrito em que o motor é alimentado com um combustível de hidrocarboneto líquido, combustível de hidrocarboneto não líquido, ou suas misturas.

[0013] A invenção proporciona ainda o método, tal como aqui divulgado, no qual o motor é alimentado por gás natural, gás de petróleo liquefeito (GPL), gás natural comprimido (GNC), ou suas misturas.

[0014] A invenção proporciona ainda o método tal como aqui descrito em que o detergente com excesso de base de metal compreende um ou mais de antioxidante fenólico, um detergente de sulfonato, um detergente de fenato, um detergente de salicilato e combinações dos mesmos.

[0015] A invenção proporciona ainda o método tal como aqui descrito em que a composição lubrificante inclui ainda pelo menos um outro aditivo selecionado a partir de um dispersante isento de cinzas, um antioxidante isento de cinzas, um aditivo antidesgaste contendo fósforo, um

modificador de atrito, e um modificador de viscosidade polimérica.

[0016] A invenção proporciona ainda o método tal como aqui descrito em que o detergente com excesso de base de metal compreende um detergente sulfonado.

[0017] A invenção proporciona ainda o método tal como aqui descrito em que o detergente com excesso de base de metal compreende um detergente de salicilato.

[0018] A invenção ainda fornece o método descrito aqui em que o detergente com excesso de base de metal compreende um detergente de metal alcalino ou um metal alcalino terroso.

[0019] A invenção ainda fornece o método descrito aqui no qual o detergente com excesso de base de metal tem uma razão de metal de 5 a 30.

[0020] A invenção proporciona ainda o método tal como aqui descrito em que o dispersante isento de cinzas está presente em uma quantidade 0,2 - 8 por cento em peso da composição lubrificante.

[0021] A invenção proporciona ainda o método tal como aqui descrito em que a composição lubrificante inclui ainda um dispersante de succinimida de polialquenila em uma quantidade de 0,5 a 4% em peso da composição.

[0022] A invenção ainda fornece o método descrito aqui no qual a composição lubrificante inclui pelo menos, 50% em peso de óleo de base Grupo II, óleo de base Grupo III, ou as suas misturas.

[0023] A invenção proporciona ainda o método tal como aqui descrito em que o detergente com excesso de base de metal compreende um detergente de enxofre-ligado-a-fenato.

[0024] A invenção ainda fornece o método descrito aqui no qual o detergente com excesso de base de

metal está presente em uma quantidade para fornecer 0,1 por cento em peso a 0,9 por cento em peso de cinza sulfatada para a composição de lubrificação.

[0025] A invenção ainda fornece o método descrito aqui em que existe uma redução no número de eventos LSPI de pelo menos 10 por cento.

[0026] A invenção ainda fornece o método descrito aqui em que os eventos de pré-ignição de baixa velocidade são reduzidos para menos de 20 eventos LSPI por 100.000 eventos de combustão.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA

[0027] As várias características e modalidades preferidas serão descritas a seguir a título de ilustração não limitativa.

[0028] Conforme indicado acima, quando o funcionamento do motor a velocidades inferiores ou iguais a 3000 rpm e com uma carga, com uma pressão efetiva média de frenagem (BMEP) maior do que ou igual a 10 bares, um evento de pré-ignição em baixa velocidade (LSPI) pode ocorrer no motor. Um evento LSPI pode consistir em um ou mais ciclos de combustão LSPI, e consiste geralmente de vários ciclos de combustão LSPI que ocorrem de forma alternada ou de forma consecutiva com os ciclos normais de combustão no meio. Sem estar ligado a uma teoria em particular, LSPI pode resultar de uma combustão de gotículas de óleo(s), ou uma gota(s) de mistura de combustível líquido, ou suas combinações, que podem acumular-se, por exemplo, no topo do volume fendas terra de um pistão, ou as fendas pistão anel-terra e anel de segmento. O óleo lubrificante pode ser transferido a partir de baixo do anel de controle de óleo para a área de terra no topo do pistão devido a movimentos de anéis de pistão incomuns. A baixa velocidade, as condições de carga elevada, em cilindros pressões dinâmicas (compressão e disparo

pressões) pode ser consideravelmente diferente das pressões em cilindros em cargas mais baixas, em particular devido fortemente ao retardado de faseamento de combustão e impulso elevado e pressões de pico de compressão que pode influenciar o anel dinâmico de movimento.

[0029] Nas cargas anteriores, LSPI, que podem ser acompanhados por detonação posterior e/ou detonação do motor grave, pode causar graves danos ao motor muito rapidamente (muitas vezes dentro de 1 a 5 ciclos de mecanismo). Detonação do motor pode ocorrer com LSPI dado que, depois que é fornecida a faísca normal a partir do dispositivo de ignição, múltiplas chamadas podem estar presentes. A presente invenção tem como objetivo proporcionar um método para a inibição ou redução de eventos LSPI, o método envolve o fornecimento ao motor de um lubrificante que compreende um detergente com excesso de base de metal.

[0030] Em uma modalidade da invenção, o motor é operado a velocidades de entre 500 rpm e 3000 rpm, ou 800 rpm a 2800 rpm, 1000 rpm ou mesmo 2.600 rpm para. Além disso, o motor pode ser operado com uma pressão efetiva média de frenagem de 10 bares para 30 barras, ou 12 bares e 24 bares.

[0031] Eventos LSPI, enquanto relativamente incomum, podem ser catastróficos na natureza. Daí drástica redução ou mesmo eliminação de eventos LSPI durante a operação normal ou sustentada de um motor de injeção direta de combustível é desejável. Em uma modalidade, o método da invenção é tal que existem menos de 20 eventos LSPI por 100.000 eventos de combustão ou inferior a 10 por 100.000 eventos LSPI acontecimentos de combustão. Em uma modalidade, pode ser inferior a 5 eventos LSPI por 100.000 eventos de combustão, menos do que 3 por eventos LSPI 100.000 eventos de combustão; ou pode haver 0 eventos LSPI por 100.000

eventos de combustão.

[0032] Em uma modalidade, o método da presente invenção proporciona uma redução do número de eventos LSPI de, pelo menos, 10 por cento, ou, pelo menos, 20 por cento, ou, pelo menos, 30 por cento, ou, pelo menos, 50 por cento.

#### Combustível

[0033] O método da presente invenção envolve a operação de um motor de combustão interna de ignição por faísca. Além das condições de funcionamento do motor e da composição de lubrificante, a composição do combustível pode impactar eventos LSPI. Em uma modalidade, o combustível pode compreender um combustível que é líquido à temperatura ambiente e é útil para alimentar um motor de ignição por centelha, um combustível que é gasoso à temperatura ambiente, ou suas combinações.

[0034] O combustível líquido é normalmente um líquido em condições ambiente, por exemplo, temperatura ambiente (20 a 30 ° C). O combustível pode ser um combustível de hidrocarbonetos, um combustível não hidrocarbonetos, ou uma mistura dos mesmos. O combustível de hidrocarbonetos pode ser um motor a gasolina, tal como definido pela norma padrão ASTM D4814. Em uma modalidade da invenção, o combustível é um motor a gasolina e, em outras modalidades do combustível é uma gasolina com chumbo, ou uma gasolina sem chumbo.

[0035] O combustível não-hidrocarboneto pode ser uma composição contendo oxigênio, muitas vezes referida como um aditivo oxigenado, para incluir um álcool, um éter, uma cetona, um éster de um ácido carboxílico, um nitroalcano, ou uma mistura dos mesmos. O combustível que não são hidrocarbonetos podem incluir, por exemplo, metanol, etanol, éter metil-t-butila, metil etil cetona, óleos e/ou gorduras transesterificados de plantas e animais, tais como éster



metílico de colza e éster metílico de soja, e nitrometano. Misturas de hidrocarbonetos e que não são hidrocarbonetos combustíveis podem incluir, por exemplo, gasolina e metanol e/ou etanol. Em uma modalidade da invenção, o combustível líquido é uma mistura de gasolina e etanol, em que o teor em etanol é de pelo menos 5 por cento em volume da composição do combustível, ou, pelo menos, 10 por cento em volume da composição, ou, pelo menos, 15 por cento em volume, ou 15 a 85 por cento em volume da composição. Em uma modalidade, o combustível líquido que contém menos de 15% em teor de volume de etanol, menos de 10% em teor de volume de etanol, menos de 5% de teor de etanol, em volume, ou é substancialmente isenta de (ou seja, menos do que 0,5% em volume) de etanol.

[0036] Em várias modalidades da presente invenção, o combustível pode ter um teor de enxofre em uma base de peso que é de 5000 ppm ou menos, de 1000 ppm ou menos, de 300 ppm ou menos, de 200 ppm ou menos, de 30 ppm ou menos, ou 10 ppm ou menos. em uma outra modalidade, o combustível pode ter um teor de enxofre em uma base de peso de 1 a 100 ppm. Em uma concretização, o combustível contém cerca de 0 ppm e cerca de 1000 ppm, de cerca de 0 a cerca de 500 ppm, aproximadamente 0 a cerca de 100 ppm, aproximadamente 0 a cerca de 50 ppm, aproximadamente 0 a cerca de 25 ppm, aproximadamente 0 a cerca de 10 ppm, ou cerca de 0 a 5 ppm de metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, metais de transição ou misturas dos mesmos. Em uma outra modalidade o combustível contém de 1 a 10 ppm em peso de metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, metais de transição ou misturas dos mesmos.

[0037] O combustível gasoso é normalmente um gás em condições ambiente, por exemplo, temperatura ambiente (20 a 30 ° C). Combustíveis gasosos adequados incluem gás natural, gás liquefeito de petróleo (GLP), gás natural

comprimido (GNC), ou suas misturas. Em uma modalidade, o motor é alimentado a gás natural.

[0038] As composições combustíveis da presente invenção podem ainda compreender um ou mais aditivos de desempenho. Aditivos de desempenho podem ser adicionados a uma composição de combustível dependendo de vários fatores, incluindo o tipo de motor de combustão interna e do tipo de combustível a ser usado em que o motor, a qualidade do combustível, e as condições de serviço em que o motor está sendo operado. Em algumas modalidades, os aditivos de desempenho adicionados são livres de nitrogênio. Em outras modalidades, os aditivos de desempenho adicionais podem conter nitrogênio.

[0039] Os aditivos de desempenho podem incluir um antioxidante, tal como um fenol impedido ou seu derivado e/ou uma diarilamina ou derivado da mesma; um inibidor de corrosão, tais como um ácido alcenilsuccínico; e/ou um aditivo detergente/dispersante, tal como uma polieteteramina ou detergente contendo nitrogênio, incluindo, mas não limitados a dispersantes de poli-isobutileno (PIB) amina, detergentes, dispersantes de Mannich de succinimida, e os seus respectivos sais de amônio quaternário.

[0040] Os aditivos de desempenho podem também incluir um melhorador de fluxo a frio, tal como um copolímero esterificado de anidrido maleico e estireno e/ou um copolímero de etileno e acetato de vinila; um inibidor de espuma, tal como um fluido de silicone; um desemulsificante, tais como um polioxiálquilenos e/ou um álcool de poliéter alquila; um agente de lubrificação, tais como um ácido graxo carboxílico, éster e/ou derivados de amida de ácidos graxos carboxílicos, ou éster e/ou derivados de amida de anidridos succínicos hidrocarbila substituídos; um desativador de metal, tal como um triazol aromático ou um seu derivado,

incluindo mas não se limitando a um benzotriazol, tais como tolitriazol; e/ou um aditivo de recessão sede de válvula, tal como sal de um metal alcalino sulfossuccinato. Os aditivos podem também incluir um biocida, um agente antiestático, um descongelante, um fluidificante, tal como um óleo mineral e/ou uma poli (alfa-olefina) e/ou de um poliéter, e um melhorador de combustão, tal como um octano ou cetano melhorador.

[0041] O agente de fluidificação pode ser uma polieteramina ou um composto de poliéter. O polieteramina pode ser representado pela fórmula  $R[-OCH_2CH(R^1)]_nA$ , onde R é um grupo hidrocarbila,  $R^1$  é selecionado a partir do grupo que consiste de hidrogênio, grupos hidrocarbila de 1 a 16 átomos de carbono, e suas misturas, n é um número de 2 a cerca de 50, e a é selecionado a partir do grupo que consiste em  $--OCH_2CH_2CH_2NR^2R^2$  e  $--NR^3R^3$ , onde cada  $R^2$  é independentemente hidrogênio ou hidrocarbila, e cada  $R^3$  é independentemente hidrogênio, hidrocarbila ou  $-[R^4N(R^5)]_pR^6$ , onde  $R^4$  é  $C_2-C_{10}$  alquileno,  $R^5$  e  $R^6$  são independentemente hidrogênio ou hidrocarbila, e p é um número de 1-7.

[0042] O agente de fluidificação pode ser um poliéter, que podem ser representados pela fórmula  $R^7O[CH_2CH(R^8)O]_qH$ , em que  $R^7$  é um grupo hidrocarbila,  $R^8$  é selecionado a partir do grupo que consiste de hidrogênio, grupos hidrocarbila de 1 a 16 átomos de carbono, e suas misturas, e q é um número de 2 a cerca de 50. O agente de fluidificação pode ser um poli (oxialquileno) terminados com hidrocarbila, tal como descrito Pat. No. 5.503.644. O fluidificante pode ser um alcoxilato, em que o alcoxilato pode compreender: (i) um poliéter contendo dois ou mais grupos terminais de éster; (ii) um poliéter contendo um ou mais grupos éster e um ou mais grupos éter terminais; ou (iii) um poliéter contendo um ou mais grupos éster e um ou

mais grupos amino terminais, em que um grupo terminal é definido como um grupo de ligação localiza-se dentro de cinco átomos de carbono ou de oxigênio a partir da extremidade do polímero. Ligação é definida como a soma dos átomos de carbono de ligação e de oxigênio do grupo polímero ou final.

[0043] Os aditivos de desempenho que possam estar presentes nas composições de aditivo de combustível e as composições combustíveis da presente invenção incluem di-éster, diamida, éster-amida, e modificadores de atrito éster-imida preparada por reação de um ácido dicarboxílico (tal como ácido tartárico) e/ou um ácido tricarboxílico (tal como ácido cítrico), com uma amina e/ou álcool, opcionalmente na presença de um catalisador de esterificação conhecido. Estes modificadores de atrito frequentemente derivados de ácido tartárico, ácido cítrico, ou os seus derivados podem ser derivados a partir de amins e/ou álcoois que são ramificados de modo a que o próprio modificador de atrito tem quantidades significativas de grupos hidrocarbila ramificados presentes na sua estrutura. Exemplos de álcoois ramificados apropriados utilizados para preparar estes modificadores de atrito incluem 2 etilhexanol, isotridecanol, álcoois de Guerbet, ou suas misturas.

[0044] Em diferentes modalidades da composição de combustível pode ter uma composição tal como descrito na seguinte tabela:

Aditivo	Modalidades (ppm)		
	A	C	D
Detergente/dispersante	0 a 2500	25 a 150	500 a 2500
Fluidificante	0 a 5000	1 a 250	3000 a 5000
Demulsificante	0 a 50	0.5 a 5	1 a 25
Inibidor de Corrosão	0 a 200	.5 a 10	20 a 200
Antioxidante	0 a 1000	5 a 125	500 a 1000
Modificador de atrito	0 a 600	50 a 175	100 a 750
Combustível	Equilíbrio a 100%	Equilíbrio a 100%	Equilíbrio a 100%

#### Óleo de viscosidade lubrificante

[0045] A composição de lubrificante compreende um óleo de viscosidade lubrificante. Esses óleos incluem óleos naturais e sintéticos, óleos derivados de hidrocrackeamento, hidrogenação e hidroacabamento, óleos não refinados, refinados, re-refinados ou suas misturas. Uma descrição mais detalhada de óleos não refinados, refinados e re-refinado é fornecida na Publicação internacional WO2008/147704, parágrafos [0054] a [0056] (a divulgação similar é fornecida na publicação de patente US 2010/0197536, consulte [0072] a [0073]). Uma descrição mais detalhada de óleos lubrificantes naturais e sintéticos é descrito nos parágrafos [0058] a [0059], respectivamente, do documento WO2008/147704 (a divulgação similar é fornecida na publicação da patente US 2010/0197536, ver [0075] a [0076]). Óleos sintéticos também podem ser produzidos por meio de reações de Fischer-Tropsch e, tipicamente, podem ser hidroisomerizadas com hidrocarbonetos de Fischer-Tropsch ou ceras. Em uma modalidade, os óleos podem ser preparados por um processo de síntese de Fischer-Tropsch gás-para-líquido, bem como outros óleos de gás-para-líquido.

[0046] Óleos de viscosidade lubrificante também podem ser definidos como especificado na versão de Abril de

2008, do "Apêndice E - Orientações Intercambiabilidade óleo de base API para Óleos de Motor de Carro de Passageiro e Óleos de Motor a Diesel", seção 1.3 Sub-ponto 1.3. "Categorias de estoque de base". As orientações API também estão resumidas na Patente US 7285516 (ver coluna 11, linha 64 até à coluna 12, linha 10). Em uma modalidade, o óleo de viscosidade lubrificante pode ser um óleo API Grupo II, Grupo III ou Grupo IV, ou suas misturas. Os grupos de óleo de cinco bases são como se segue:

Categoria de óleo de base	Enxofre (%)	Saturados (%)	Índice de viscosidade
Grupo I	>0,03 e/ou	<90	80 a 120
Grupo II	≤0,03 e	≥90	80 a 120
Grupo III	≤0,03 e	≥90	≥120
Grupo IV	Todas polialfaolefinas (PAO)		
Grupo V	Todos outros não incluídos nos Grupos I, II, III ou IV		

[0047] A quantidade de óleo de viscosidade lubrificante presente é tipicamente o saldo remanescente depois subtraindo de 100% em peso (% em peso) a soma de a quantidade do composto da invenção e os outros aditivos de desempenho.

[0048] A composição lubrificante pode ser na forma de um concentrado e/ou um lubrificante totalmente formulado. Se a composição de lubrificante da invenção (compreendendo os aditivos aqui descritos) está na forma de um concentrado que pode ser combinado com o óleo adicional para formar, no seu todo ou em parte, um lubrificante acabado, a relação entre a estes aditivos para o óleo de viscosidade lubrificante e/ou de óleo de diluente incluem as faixas de 1:99 até 99: 1 em peso, ou 80:20 a 10:90 em peso.

[0049] Em uma modalidade, o óleo de base possui uma viscosidade cinemática a 100 ° C a partir de 2 mm<sup>2</sup>/s

(centistokes - cSt) a 16 mm<sup>2</sup>/s, a partir de 3 mm<sup>2</sup>/s a 10 mm<sup>2</sup>/s, ou mesmo a partir de 4 mm<sup>2</sup>/s a 8 mm<sup>2</sup>/s.

[0050] A capacidade de um óleo de base para atuar como um solvente (isto é, solvência) pode ser um fator que contribui para o aumento da frequência de eventos LSPI durante a operação de um motor de injeção de combustível direta. Solvência de óleo de base pode ser medida como a capacidade de um óleo de base não aditivado para agir como um solvente para constituintes polares. Em geral, a Solvência de óleo de base diminui à medida que o grupo de óleos de base se move do Grupo I para o Grupo IV (PAO). Ou seja, solvência dos óleos de base podem ser classificados da seguinte forma para o óleo de uma determinada viscosidade cinemática: Grupo I > Grupo II > Grupo III > Grupo IV. Solvência de óleo de base também diminui à medida que a viscosidade aumenta dentro de um grupo de óleo de base; óleo de base de baixa viscosidade tende a ter uma melhor solvência do óleo de base similar de maior viscosidade. Solvência de óleo de base pode ser medida por ponto de anilina (ASTM D611).

[0051] Em uma modalidade, o óleo de base compreende, pelo menos, 30% em peso do Grupo II ou Grupo III óleo de base. Em uma outra modalidade, o óleo de base compreende, pelo menos, 60% em peso do Grupo II ou Grupo III óleo de base, ou, pelo menos, 80% em peso do Grupo II ou Grupo III óleo de base. Em uma modalidade, a composição de lubrificante compreende menos do que 20% em peso de óleo de base do Grupo IV (isto é polialfaolefina). Em uma outra modalidade, o óleo de base compreende menos de 10% em peso de óleo de base do Grupo IV. Em uma modalidade, a composição lubrificante é substancialmente isenta de (ou seja, contém menos do que 0,5% em peso) de óleo de base Grupo IV.

[0052] Fluidos de base de éster, que são caracterizados como óleos do Grupo V, têm altos níveis de

solvência, como resultado de sua natureza polar. A adição de níveis baixos (tipicamente menos do que 10% em peso) de éster a uma composição de lubrificante pode aumentar significativamente a solvência resultante da mistura de óleos de base. Os ésteres podem ser agrupados em duas categorias: sintéticos e naturais. Um fluido de base constituído por éster teria uma viscosidade cinemática a 100 ° C adequado para utilização em um óleo lubrificante do motor, tal como entre 2 cSt e 30 cSt, ou a partir de 3 cSt a 20 cSt, ou mesmo a partir de 4 cSt a 12 cSt.

[0053] Éster sintético pode compreender ésteres de ácidos dicarboxílicos (por exemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos succínicos alquila e alcenil ácidos succínico, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido linoleico, ácido malônico, ácido alquil malônico, e ácido alcenil malônico), com qualquer de uma variedade de álcoois mono-hídricos (por exemplo, álcool butílico, hexílico, álcool dodecílico, álcool 2-etil-hexilo, etileno glicol, dietileno glicol monoéter, e propileno glicol). Os exemplos específicos destes ésteres incluem sais de adipato de dibutila, di (2-etil-hexilo) sebacato, di-n-hexilo fumarato, sebacato de dioctila, diisooctil azelato, diisodecil dioctil azelato, didecil ftalato, dieicosil sebacato ftalato, diéster de 2-etil-hexilo de ácido linoleico dímero, e o éster complexo formado por reação de um mol de ácido sebácico com dois moles de tetraetilenoglicol e dois moles de ácido 2-etil-hexanóico. Outros ésteres sintéticos incluem aqueles feitos a partir de ácidos monocarboxílicos de C5 a C12 e éteres polióis e polióis tais como neopentil-glicol, trimetilalpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol e. Os ésteres podem também ser mono-ésteres de ácidos mono-carboxílicos e



álcoois mono-hídricos.

[0054] Ésteres Natural (ou bio derivados) referem-se a materiais derivados de um recurso renovável biológico, organismo ou entidade, distinto a partir de materiais derivados do petróleo ou de matérias-primas equivalentes. Ésteres naturais incluem triglicerídeos de ácidos graxos, triglicerídeos hidrolisados ou parcialmente hidrolisados, ou os ésteres de triglicerídeos transesterificados, tais como éster metílico de ácidos graxos (ou FAME). Triglicerídeos adequados incluem, mas não estão limitados a óleo de palma, óleo de soja, óleo de girassol, óleo de colza, óleo de oliva, óleo de linhaça, e materiais relacionados. Outras fontes de triglicerídeos incluem, mas não estão limitados a algas, sebo animal, e zooplâncton. Métodos para a produção de bio-lubrificantes de triglicerídeos naturais são descritos em, por exemplo, Publicação Patente dos Estados Unidos 2011/0009300A1.

[0055] Em uma modalidade, a composição lubrificante compreende, pelo menos, 2% em peso de um fluido de base de éster. Em uma modalidade da composição de lubrificante do invento compreende pelo menos 4% em peso de um fluido de base constituído por éster, ou pelo menos 7% em peso de um fluido de base constituído por éster, ou mesmo pelo menos 10% em peso de um fluido de base de éster.

[0056] Detergentes com excesso de base de metal, de outro modo referidos como detergentes com excesso de base, detergentes com excesso de base contendo metais ou sais com excesso de base, são caracterizados por um teor de metais superior ao que seria necessário para a neutralização de acordo com a estequiometria do metal e o composto orgânico acídico particular, ou seja, o substrato, feito reagir com o metal. O detergente com excesso de base pode compreender um ou mais dos fenatos contendo não-enxofre, fenatos contendo

enxofre, sulfonatos, salicilatos, e suas misturas.

[0057] A quantidade de metal em excesso é normalmente expressa em termos de proporção de substrato para metal. A terminologia "proporção de metal" é utilizada no estado da técnica e aqui para definir a razão entre os equivalentes químicos total do metal no sal com excesso de base para os equivalentes químicos de metal no sal que seria de esperar que resultam da reação entre o ácido orgânico hidrocarbila substituído; o fenol ou suas misturas substituídas com hidrocarbila para ser com excesso de base, e o composto básico de metal de acordo com a reatividade química conhecida e a estequiometria dos dois reagentes. Assim, em um sal normal ou neutro (isto é, sabões) a razão de metal é um, em um sal de com excesso de base, a razão de metal é maior do que um, especialmente superior a 1,3. O detergente com excesso de base da invenção pode ter uma proporção de metais de 5 a 30, ou uma proporção de metal, de 7 a 22, ou uma proporção do metal de pelo menos 11.

[0058] O detergente contendo metal pode também incluir detergentes "híbridos" formados com sistemas tensoativos mistos, incluindo fenato e/ou componentes de sulfonato, p.ex. fenato-salicilatos, sulfonato, sulfonato-fenatos-salicilatos, sulfonatos-fenatos-salicilatos, tal como descrito, por exemplo, nas Patentes US 6,429,178; 6.429.179; 6.153.565; e 6.281.179. Onde, por exemplo, um detergente sulfonato/fenato híbrido é empregado, o detergente híbrido seria considerado equivalente a quantidades de fenato e detergentes de sulfonato distintos introduzindo como quantidades de sabonetes de fenato e sulfonato, respectivamente. Fenatos com excesso de base e salicilatos têm tipicamente um número de base total de 180-450 TBN. Sulfonatos com excesso de base normalmente têm um número de base total de 250 a 600, ou 300 a 500. Detergentes

com excesso de base são conhecidos na técnica.

[0059] Fenóis Alquilados são muitas vezes utilizados como componentes em e/ou blocos de construção para detergentes com excesso de base. Alquilfenóis podem ser utilizados para preparar fenato, salicilato, salixarate, ou detergentes saligenina ou suas misturas. Alquilfenóis incluem fenóis de hidrocarbila para-substituídos. O grupo hidrocarbila pode ser grupo alifático linear ou ramificado de 1 a 60 átomos de carbono, de 8 a 40 átomos de carbono, 10 a 24 átomos de carbono, 12 a 20 átomos de carbono, ou 16 a 24 átomos de carbono. Em uma modalidade, o detergente com excesso de base alquilfenol é preparado a partir de um alquilfenol ou uma mistura do mesmo que é isenta de ou substancialmente isenta de (ou seja, contém menos do que 0,1 por cento em peso) de p-dodecilfenol. Em uma modalidade, a composição de lubrificante do invento contém menos do que 0,3 por cento em peso de alquilfenol, menos do que 0,1 por cento em peso de alquilfenol, ou menos do que 0,05 por cento em peso de alquilfenol.

[0060] O detergente contendo metal com excesso de base pode ser sais de metais alcalinos ou metais alcalinos terrosos. Em uma modalidade, o detergente pode ser com excesso de base sais de sódio, sais de cálcio, sais de magnésio, ou suas misturas dos fenatos, fenatos contendo enxofre, sulfonatos, salicilatos e salixaratos. Em uma modalidade, o detergente é um detergente com excesso de base de cálcio, um detergente de magnésio ou suas misturas. Em uma modalidade, o detergente de cálcio com excesso de base pode estar presente em uma quantidade suficiente para proporcionar, pelo menos, 500 ppm de cálcio, em peso, e nenhum cálcio mais do que 3000 ppm em peso, ou pelo menos 1000 ppm de cálcio, em peso, ou pelo menos 2000 ppm de cálcio, em peso, ou nenhum cálcio mais do que 2500 ppm em

peso da composição lubrificante. Em uma modalidade, o detergente com excesso de base pode estar presente em uma quantidade para proporcionar não mais do que 500 ppm em peso, de magnésio para a composição de lubrificante, ou não mais do que 330 ppm em peso, ou não mais do que 125 ppm em peso, ou não mais do que 45 ppm em peso. Em uma modalidade, a composição lubrificante é essencialmente isenta de (ou seja, contém menos do que 10 ppm) de magnésio resultante do detergente com excesso de base. Em uma modalidade, o detergente com excesso de base pode estar presente em uma quantidade suficiente para proporcionar, pelo menos, 200 ppm, em peso, de magnésio, ou, pelo menos, 450 ppm de peso, de magnésio, ou, pelo menos, 700 ppm de magnésio por peso da composição lubrificante. Em uma modalidade, ambos os de cálcio e magnésio contendo detergentes podem estar presentes na composição de lubrificante. Cálcio e magnésio detergentes podem estar presentes tal que a relação de peso de cálcio para magnésio é de 10: 1 a 1:10, ou 8: 3-4: 5, ou 1: 1 a 1: 3. Em uma modalidade, o detergente com excesso de base é livre ou substancialmente livre de sódio.

[0061] Em uma modalidade, o detergente de sulfonato pode ser predominantemente um detergente de alquilbenzeno sulfonato linear tendo uma razão de metal de pelo menos 8, como é descrito nos parágrafos [0026] a [0037] da patente US 2005/065045 Publicação (e concedida como US 7.407.919). O detergente de alquilbenzeno sulfonato linear pode ser particularmente útil para auxiliar na melhoria da economia de combustível. O grupo alquila linear pode ser ligado ao anel benzeno em qualquer lugar ao longo da cadeia linear do grupo alquila, mas muitas vezes, na posição 2, 3 ou 4 posições da cadeia linear, e, em alguns casos, predominantemente na posição 2, resultando na detergente alquilbenzeno sulfonato linear.

[0062] Detergentes de salicilato e detergentes de salicilato com excesso de base podem ser preparados em, pelo menos, duas maneiras diferentes. Carbonilação (também referido como carboxilação) de um p-alquilfenol é descrita em muitas referências, incluindo a Patente US 8.399.388. A carbonilação pode ser seguida por basificação em excesso para formar detergente de salicilato com excesso de base. P-alquilfenóis adequados incluem os grupos hidrocarbila lineares e/ou ramificadas de 1 a 60 átomos de carbono. Detergente de salicilatos podem também ser preparados por alquilação de ácido salicílico, seguido por basificação em excesso, tal como descrito na Patente US 7.009.072. Detergentes de salicilatos preparadas deste modo, podem ser preparados a partir de agentes de alquilação lineares e/ou ramificados (geralmente, 1-olefinas) contendo 6 a 50 átomos de carbono, 10 a 30 átomos de carbono, ou 14 a 24 átomos de carbono. Em uma modalidade, o detergente com excesso de base da invenção é um detergente de salicilato. Em uma modalidade, o detergente de salicilato da presente invenção é livre de p-alquilfenol que não reagiu (isto é, contém menos do que 0,1 por cento em peso). Em uma modalidade, o detergente de salicilato da presente invenção é preparado por alquilação de ácido salicílico.

[0063] O detergente com excesso de base pode estar presente em 0,2% em peso a 15% em peso, ou 0,3% em peso a 10% em peso, ou 0,3% em peso a 8% em peso, ou 0,4% em peso a 3% em peso. Por exemplo, em um motor diesel pesado dever, o detergente pode estar presente a 2% em peso a 3% em peso da composição lubrificante. Para um motor de automóvel de passageiros, o detergente pode estar presente em 0,2% em peso a 1% em peso da composição lubrificante.

[0064] Detergentes contendo metal contribuem para cinza sulfatada a uma composição lubrificante. Cinzas

sulfatadas podem ser determinadas por ASTM D874. Em uma modalidade, a composição de lubrificação da presente invenção compreende um detergente contendo um metal em uma quantidade para fornecer pelo menos 0,4 por cento em peso de cinza sulfatada à composição total. Em outra modalidade, o detergente contendo metal está presente em uma quantidade para fornecer pelo menos 0,6 por cento em peso de cinza sulfatada, ou, pelo menos, 0,75 por cento em peso de cinza sulfatada, ou mesmo pelo menos 0,9 por cento em peso de cinza sulfatada à composição lubrificante. Em uma modalidade, o detergente com excesso de base contendo metal está presente em uma quantidade suficiente para fornecer 0,1 por cento em peso a 0,8 por cento em peso de cinza sulfatada à composição lubrificante.

[0065] Além de cinzas e TBN, detergentes com excesso de base contribuem para sabão detergente, também referido como sal detergente neutro, para a composição lubrificante. Sabão, sendo um sal de metal do substrato, pode atuar como um agente tensoativo na composição lubrificante. Em uma modalidade, a composição lubrificante compreende de 0,05 por cento em peso a 1,5 por cento em peso de sabão detergente, ou 0,1 por cento em peso a 0,9 por cento em peso de sabão detergente. Em uma modalidade, a composição lubrificante não contém mais de 0,5 por cento em peso de sabão detergente. O detergente com excesso de base pode ter uma proporção em peso de cinzas: sabão de 5: 1 a 1: 2,3, ou de 3,5: 1 a 1: 2, ou de 2,9: 1 a 1: 1: 7.

#### Outros aditivos de desempenho

[0066] As composições da invenção podem compreender, opcionalmente, um ou mais aditivos de desempenho. Estes aditivos de desempenho adicionais podem incluir um ou mais desativadores de metais, agentes modificadores da viscosidade, antioxidantes, modificadores

de atrito, agentes antidesgaste, inibidores de corrosão, dispersantes, modificadores de viscosidade dispersante, agentes de pressão extrema, antioxidantes (exceto os da presente invenção), inibidores de espuma, desemulsificantes, depressores do ponto de verter, agentes de inchamento de vedação, e qualquer combinação ou mistura dos mesmos. Tipicamente, óleo de lubrificação totalmente formulado conterá um ou mais destes aditivos de desempenho, e com frequência um pacote de vários aditivos de desempenho.

[0067] Em uma modalidade, a invenção proporciona uma composição lubrificante que compreende ainda um agente dispersante, um agente antidesgaste, um modificador de viscosidade dispersante, um modificador de atrito, um modificador de viscosidade, um antioxidante, um detergente (diferente da invenção) ou uma combinação dos mesmos, onde cada um dos referidos aditivos pode ser uma mistura de dois ou mais desse tipo de aditivo. Em uma modalidade, a invenção proporciona uma composição lubrificante que compreende ainda um dispersante de poliisobutileno succinimida, um agente antidesgaste, um modificador de viscosidade dispersante, um modificador da atrito, um modificador de viscosidade (tipicamente um copolímero de olefina, tal como um copolímero de etileno-propileno), um antioxidante (incluindo antioxidantes fenólicos e amínicos), um detergente com excesso de base (incluindo sulfonatos e fenatos com excesso de base), ou uma combinação dos mesmos, onde cada um dos referidos aditivos pode ser uma mistura de dois ou mais desse tipo de aditivo.

[0068] Em uma modalidade, a invenção proporciona uma composição lubrificante que compreende ainda antioxidantes isentos de cinzas. Antioxidantes isentos de cinzas uma ou mais das arilaminas, diarilaminas, arilaminas alquilados, aminas, fenóis alquilados de diarila, fenóis

impedidos, olefinas sulfurados, ou suas misturas. Em uma modalidade da composição lubrificante inclui um antioxidante, ou suas misturas. O antioxidante pode estar presente a 0% em peso a 15% em peso, ou 0,1% em peso a 10% em peso, ou 0,5% em peso a 5% em peso, ou 0,5% em peso a 3% em peso, ou 0,3% em peso a 1,5% em peso de da composição lubrificante.

[0069] A diarilamina ou diarilamina alquilada pode ser uma fenil- $\alpha$ -naftilamina (PANA), uma difenilamina alquilada, ou um fenilnaptilamina alquilado, ou suas misturas. A difenilamina alquilada podem incluir difenilamina di-nonilada, difenilamina nonila, octila difenilamina, difenilamina di-octilada, difenilamina di-decilada, difenilamina decila e misturas destes. Em uma modalidade, a difenilamina pode incluir difenilamina nonila, difenilamina dinonila, difenilamina octila, difenilamina dioctila, ou suas misturas. Em uma modalidade difenilamina alquilada pode incluir difenilamina nonila, ou difenilamina dinonila. A diarilamina alquilada pode incluir octila, di-octila, nonila, di-nonila, decila ou fenilnaptilaminas di-decila.

[0070] O antioxidante diarilamina da invenção pode estar presente em uma base de peso da composição de lubrificação a 0,1% a 10%, 0,35% a 5%, ou mesmo de 0,5% a 2%.

[0071] O antioxidante fenólico pode ser um fenol simples alquila, um fenol impedido, ou compostos fenólicos acoplados.

[0072] O antioxidante fenólico impedido frequentemente contém um grupo butila secundário e/ou um grupo butila terciário como um grupo impedindo estereoquimicamente. O grupo fenol pode ser adicionalmente substituído com um grupo hidrocarbila (alquila tipicamente



linear ou ramificada) e/ou um grupo de ponte que liga a um segundo grupo aromático. Exemplos de antioxidantes fenólicos impedidos adequados incluem 2,6-di-terc-butilfenol, 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol, 4-etil-2,6-di-terc-butilfenol, 4-propil-2,6-di-terc-butilphenol ou 4-butil-2,6-di-terc-butilfenol, 4-dodecil-2,6-di-terc-butilphenol, ou butilo 3-(3,5-diterc -butil-4-hidroxifenil) propanoato de etila. Em uma modalidade, o anti-oxidante fenol posterior pode ser um éster e pode incluir, por exemplo, o Irganox <sup>™</sup> G-135 de Ciba.

[0073] Fenóis acoplados muitas vezes contêm dois alquilfenóis, juntamente com grupos alquilenos para formar compostos de bisfenol. Exemplos de compostos fenólicos acoplados adequados incluem 4,4'-metileno-bis(fenol 2,6-di-terc-butilo), 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol, 2,2'-bis-(6-t-butil-4-heptilfenol); 4,4'-bis(2,6-di-t-butil fenol), 2,2'-metilenobis(4-metil-6-t-butilfenol) e 2,2'-metileno bis(4-etil-6-t-butilfenol).

[0074] Os fenóis da invenção também incluem compostos aromáticos poli-hídricos e os seus derivados. Exemplos de compostos aromáticos poli-hídricos adequados incluem ésteres e amidas de ácido gálico, 2,5-di-hidroxibenzóico, ácido 2,6-di-hidroxibenzóico, ácido 1,4-di-hidroxi-2-naftóico, ácido 3,5-dihydroxynaphthoic, 3,7-naftóico di-hidroxi, e misturas dos mesmos.

[0075] Em uma modalidade, o antioxidante fenólico compreende um fenol impedido. Em outra modalidade, o fenol impedido é derivado de fenol 2,6-ditertbutyl.

[0076] Em uma modalidade, a composição de lubrificação da presente invenção compreende um antioxidante fenólico em uma faixa de 0,01% em peso a 5% em peso, ou 0,1% em peso a 4% em peso, ou 0,2% em peso a 3% em peso, ou 0,5% em peso a 2% em peso da composição lubrificante.

[0077] Olefinas Sulfuradas são materiais

comerciais bem conhecidos, e aqueles que são substancialmente isentos de nitrogênio, isto é, não contendo funcionalidade de nitrogênio, estão prontamente disponíveis. Os compostos olefínicos que podem ser sulfurados são de natureza diversa. Eles contêm pelo menos uma ligação dupla olefínica, que é definido como uma ligação dupla não aromática; isto é, uma ligação entre dois átomos de carbono alifáticos. Estes materiais geralmente têm ligações de sulfureto, tendo 1 a 10 átomos de enxofre, por exemplo, 1 até 4, ou 1 ou 2.

[0078] Antioxidantes isentos de cinzas podem ser utilizados separadamente ou em combinação. Em uma modalidade da invenção, dois ou mais antioxidantes diferentes são usados em combinação, de tal modo que haja pelo menos 0,1 por cento em peso de cada um dos pelo menos dois antioxidantes, e em que a quantidade combinada dos antioxidantes isentos de cinzas é de 0,5 a 5 por cento em peso. Em uma modalidade, pode haver, pelo menos, 0,25 a 3 por cento em peso de cada antioxidante isentos de cinzas.

[0079] Em uma modalidade, a invenção fornece uma composição lubrificante ainda compreendendo um composto de molibdênio. O composto de molibdênio pode ser selecionado do grupo consistindo de dialquilditiofosfatos de molibdênio, ditiocarbamatos de molibdênio, sais de amina de compostos de molibdênio, e misturas dos mesmos. O composto de molibdênio pode fornecer a composição lubrificante com 0 a 1000 ppm, ou 5 a 1000 ppm, ou 10 a 750 ppm, ou 5 ppm a 300 ppm, ou 20 ppm a 250 ppm de molibdênio.

[0080] Os dispersantes adequados para uso nas composições da presente invenção incluem agentes de dispersão succinimida. Em uma modalidade, o agente dispersante pode estar presente como um único dispersante. Em uma modalidade, o agente dispersante pode estar presente

como uma mistura de dois ou três dispersantes diferentes, em que pelo menos um pode ser um dispersante de succinimida.

[0081] O dispersante de succinimida pode ser um derivado de uma poliamina alifática, ou suas misturas. A poliamina alifática pode ser poliamina alifática tal como um etilenepoliamina, um propilenepoliamina, um butilenepoliamina, ou suas misturas. Em uma modalidade, a poliamina alifática pode ser etilenepoliamina. Em uma modalidade da poliamina alifática pode ser selecionado a partir do grupo que consiste de etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, pentaetileno-hexamina, poliamina de destilação, e suas misturas.

[0082] O dispersante pode ser uma alcenila de cadeia longa succinimida N-substituída. Exemplos de alcenila de cadeia longa succinimida N-substituída incluem poliisobutileno succinimida. Tipicamente, o poli-isobutileno de anidrido poli-isobutileno, que é derivado succínico tem um número médio de peso molecular de 350-5000, ou 550 a 3000 ou 750 a 2500. Dispersantes de succinimida e a sua preparação são revelados, por exemplo nas Patentes US 3.172.892, 3.219.666, 3.316.177, 3,340,281, 3351552, 3381022, 3433744, 3444170, 3467668, 3501405, 3542680, 3576743, 3632511, 4234435, Re 26433 e 6165235, 7238650 e na Patente EP 0 355 895B1.

[0083] O dispersante pode também ser pós-tratada por métodos convencionais através de uma reação com qualquer um de uma variedade de agentes. Dentre estes são compostos de boro, ureia, tioureia, dimercaptotiadiazoles, dissulfureto de carbono, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, anidridos succínicos substituídos por hidrocarbonetos, anidrido maleico, nitrilos, epóxidos, e compostos de fósforo.

[0084] O agente dispersante pode estar presente a 0,01% em peso a 20% em peso, ou 0,1% em peso a 15% em peso, ou 0,1% em peso a 10% em peso, ou 1% em peso a 6% em peso da composição lubrificante.

[0085] Em uma modalidade, a composição de lubrificante do invento compreende adicionalmente um modificador de viscosidade dispersante. O modificador de viscosidade dispersante pode estar presente a 0% em peso a 5% em peso, ou 0% em peso a 4% em peso, ou 0,05% em peso a 2% em peso da composição lubrificante.

[0086] Dispersante adequado modificadores de viscosidade incluem poliolefinas funcionalizadas, por exemplo, copolímeros de etileno-propileno que tenham sido funcionalizados com um agente de acilação tal como o anidrido maleico e uma amina; polimetacrilatos funcionalizados com um grupo amina, ou copolímeros de anidrido de estireno-maleico esterificada feito reagir com uma amina. Descrição mais detalhada de dispersantes modificadores de viscosidade estão descritos na Publicação Internacional WO2006/015130 ou as Patentes U.S. 4863623; 6.107.257; 6.107.258; e 6.117.825. Em uma modalidade, o modificador de viscosidade dispersante podem incluir os descritos na Patente US 4863623 (ver coluna 2, linha 15 a coluna 3, linha 52) ou no documento WO2006 Publicação Internacional/015130 (ver página 2, parágrafo [0008] e os exemplos preparativos são descrito nos n [0065] a [0073]).

[0087] Em uma modalidade, a invenção fornece uma composição lubrificante que ainda inclui um agente anti-desgaste contendo fósforo. Tipicamente, o agente anti-desgaste contendo fósforo pode ser um dialquiditiofosfato de zinco. Dialquiditiofosfatos de zinco são conhecidos na técnica. O agente anti-desgaste pode estar presente em 0% em peso a 3% em peso, ou 0,1% em peso a 1,5% em peso, ou 0,5%

em peso a 0,9% em peso da composição lubrificante.

[0088] Em uma modalidade, a invenção proporciona uma composição lubrificante que compreende ainda um modificador de atrito. Exemplos de modificadores de atrito incluem derivados de ácidos graxos de cadeia longa de amins, ésteres de ácidos graxos, ou epóxidos; imidazolinas graxas tais como produtos de condensação de ácidos carboxílicos e de polialquilenos-poliaminas; sais de amina de ácidos alquilfosfóricos; alquil tartaratos graxos; alquil tartrimidas graxas; ou alquil tartramidas graxas. O termo ácido graxo, tal como aqui utilizado, pode significar tendo um grupo alquila linear, C8-22.

[0089] Modificadores de atrito pode também incluir materiais tais como compostos sulfurados graxos e olefinas, dialquilditiofosfatos de molibdênio, ditiocarbamatos de molibdênio, óleo de girassol ou monoéster de um poliol e um ácido carboxílico alifático.

[0090] Em uma modalidade o modificador de atrito pode ser selecionado a partir do grupo que consiste em derivados de ácidos graxos de cadeia longa de amins, ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, ou epóxidos graxos de cadeia longa; imidazolinas graxas; sais de amina de ácidos alquilfosfóricos; alquil tartaratos graxos; alquil tartrimidas graxas; e alquil tartramidas graxas. O modificador de atrito pode estar presente a 0% em peso a 6% em peso, ou 0,05% em peso a 4% em peso, ou 0,1% em peso a 2% em peso da composição lubrificante.

[0091] Em uma modalidade, o modificador de atrito pode ser um éster de ácido graxo de cadeia longa. Em outra modalidade, o éster de ácido graxo de cadeia longa pode ser um mono-éster ou um diéster ou uma mistura destes, e em outra modalidade o éster de ácido graxo de cadeia longa pode ser um triglicerídeo.

[0092] Outros aditivos de desempenho, tais como inibidores de corrosão incluem aqueles descritos nos parágrafos 5 a 8 de US Aplicação US05/038,319, publicado como WO2006/047486, octil octanamida, produtos de condensação de ácido succínico dodecenilo ou anidrido e um ácido graxo tal como ácido oleico com uma poliamina. Em uma modalidade, os inibidores de corrosão incluem o Synalox® (uma marca registada da The Dow Chemical Company) inibidor da corrosão. O inibidor de corrosão Synalox® pode ser um homopolímero ou copolímero de óxido de propileno. O inibidor de corrosão Synalox® é descrito em mais detalhe em um folheto do produto com Forma No. 118-01453-0702 AMS, publicado por The Dow Chemical Company. O folheto do produto é intitulado "SYNALOX Lubrificantes Poliglicóis de alto desempenho para aplicações exigentes."

[0093] A composição lubrificante pode ainda incluir desativadores de metais, incluindo os derivados de benzotriazóis (tipicamente toliltriazol), derivados dimercaptotiadiazol, 1,2,4-triazóis, benzimidaóis, 2-alquilditiobenzimidazóis ou 2-alquilditiobenzotiazóis; inibidores de espuma, incluindo copolímeros de acrilato de etila e 2 etilhexilacrilato e copolímeros de acrilato de etila e 2-etil-hexilo e acetato de vinilo; desemulsionantes, incluindo fosfatos de trialquila, polietileno-glicóis, óxidos de polietileno, óxidos de polipropileno e os polímeros de óxido (óxido de etileno-propileno); e despeje depressores do ponto, incluindo ésteres de anidrido maleico-estireno, polimetacrilatos, poliacrilamidas ou poliacrilatos.

[0094] Depressores de ponto de derramamento que podem ser úteis nas composições da invenção incluem ainda polialfaolefinas, ésteres de anidrido maleico-estireno, poli (met) acrilatos, poliacrilatos ou poliacrilamidas.

[0095] Em diferentes modalidades da composição

lubrificante podem ter uma composição tal como descrito na seguinte tabela:

Aditivo	Modalidades (% em peso)		
	A	B	C
Dispersante antioxidante da invenção	0,05 a 1	0,2 a 3	0,5 a 2
Dispersante	0,05 a 12	0,75 a 8	0,5 a 6
Modificador de Viscosidade Dispersante	0 ou 0,05 a 5	0 ou 0,05 a 4	0,05 a 2
Detergente com excesso de base	0 ou 0,05 a 15	0,1 a 10	0,2 a 8
Antioxidante adicional	0 ou 0,05 a 15	0,1 a 10	0,5 a 5
Agente Anti-desgaste	0 ou 0,05 a 15	0,1 a 10	0,3 a 5
Modificador de atrito	0 ou 0,05 a 6	0,05 a 4	0,1 a 2
Modificador de Viscosidade	0 ou 0,05 a 10	0,5 a 8	1 a 6
Qualquer outro aditivo de desempenho	0 ou 0,05 a 10	0 ou 0,05 a 8	0 ou 0,05 a 6
Óleo de viscosidade lubrificante	Equilíbrio a 100 %	Equilíbrio a 100 %	Equilíbrio a 100 %

[0096] A presente invenção proporciona uma capacidade surpreendente de prevenir danos a um motor em funcionamento devido a eventos de pré-ignição resultantes de injeção direta de gasolina para dentro da câmara de combustão. Isto é conseguido, mantendo desempenho da economia de combustível, os níveis de cinza sulfatados baixos, controle de depósito melhorado e outras limitações, exigido pelos regulamentos governamentais cada vez mais rigorosas.

#### Aplicação industrial

[0097] Como descrito acima, a invenção proporciona um método de lubrificante de um motor de combustão interna que compreende o fornecimento ao motor de combustão interna de uma composição lubrificante tal como aqui divulgado. Geralmente, o lubrificante é adicionado ao sistema de lubrificação do motor de combustão interna, o qual, em seguida, fornece a composição de lubrificante para as partes críticas do motor, durante o seu funcionamento, que requerem lubrificação.

[0098] As composições de lubrificação descritos acima pode ser utilizado em um motor de combustão interna. Os componentes do motor podem ter uma superfície de aço ou de alumínio (normalmente uma superfície de aço), e pode também ser revestido, por exemplo, com um revestimento de carbono do tipo diamante (DLC).

[0099] Uma superfície de alumínio pode ser compreendida de uma liga de alumínio que pode ser uma liga de alumínio hipereutético ou eutético (tal como aqueles derivados de silicatos de alumínio, óxidos de alumínio, ou outros materiais de cerâmica). A superfície de alumínio pode estar presente em um furo de cilindro, bloco de cilindro, ou anel de pistão tendo uma liga de alumínio, ou composto de alumínio.

[0100] Uma superfície de alumínio pode ser constituída por uma liga de alumínio que pode ser um eutético ou hiper-eutética liga de alumínio (tal como os derivados de silicatos de alumínio, óxidos de alumínio, ou de outros materiais cerâmicos). A superfície do alumínio pode estar presente em um furo, bloco de cilindros, ou anel de pistão tendo uma liga de alumínio, ou de composto de alumínio.

[0101] O motor de combustão interna pode ser equipado com um sistema de controle de emissões e um turbocompressor. Exemplos do sistema de controle de emissões incluir filtros de partículas para motores diesel (DPF), ou sistemas que empregam a redução catalítica seletiva (SCR).

[0102] O motor de combustão interna da presente invenção é distinto de uma turbina a gás. Em um motor de combustão interna, eventos de combustão individuais traduzir de uma força linear alternativo a um torque rotacional através da haste e da cambota. Em contraste, em uma turbina de gás (que pode também ser referido como um motor a jacto) um processo de combustão contínuo gera um torque rotacional



continuamente sem tradução, e também pode desenvolver a pressão na saída de escape. Estas diferenças nas condições de funcionamento de uma turbina a gás e resultado motor de combustão interna em ambientes operacionais diferentes e tensões.

[0103] A composição de lubrificante para um motor de combustão interna pode ser adequada para qualquer lubrificante do motor independentemente do enxofre, fósforo ou cinza sulfatada (ASTM D 874) de conteúdo. O teor de enxofre do óleo lubrificante de motores pode ser 1% em peso ou menos, ou 0,8% em peso ou menos, ou 0,5% em peso ou menos, ou 0,3% em peso ou menos. Em uma modalidade, o teor de enxofre pode estar na faixa de 0,001% em peso a 0,5% em peso, ou 0,01% em peso a 0,3% em peso. O teor de fósforo pode ser de 0,2% em peso ou menos, ou 0,12% em peso ou menos, ou 0,1% em peso ou menos, ou 0,085% em peso ou menos, ou 0,08% em peso ou menos, ou mesmo 0,06% em peso ou menos, 0,055% em peso ou menos, ou 0,05% em peso ou menos. Em uma concretização, o teor de fósforo pode ser de 100 ppm a 1000 ppm, ou 200 ppm a 600 ppm. O teor total em cinzas sulfatado pode ser de 2% em peso ou menos, ou 1,5% em peso ou menos, ou 1,1% em peso ou menos, ou 1% em peso ou menos, ou 0,8% em peso ou menos, ou 0,5% em peso ou menos, ou 0,4 % em peso ou menos. Em uma modalidade, o teor de cinza sulfatada pode ser de 0,05% em peso a 0,9% em peso, ou 0,1% em peso a 0,2% em peso ou 0,45% em peso.

[0104] Em uma modalidade, a composição de lubrificante pode ser um óleo de motor, em que a composição lubrificante pode ser caracterizada como tendo, pelo menos, um de (i) um teor de enxofre de 0,5% em peso ou menos, (ii) um conteúdo de fósforo de 0,1 % em peso ou menos, (iii) um teor de cinza sulfatada de 1,5% em peso ou menos, ou combinações dos mesmos.

## EXEMPLOS

[0105] A invenção será ainda ilustrada pelos exemplos seguintes, os quais estabelecidas modalidades particularmente vantajosas. Enquanto que os exemplos são fornecidos para ilustrar a invenção, que não se destinam a limitá-lo.

## Composições lubrificantes

[0106] Uma série de lubrificantes de motor 5W-20 no Grupo II de óleo de base de viscosidade lubrificante são preparadas contendo os aditivos descritos acima, bem como os aditivos convencionais, incluindo modificador polimérico de viscosidade, dispersante de succinimida isento de cinzas, detergentes com excesso de base, antioxidantes (combinação de éster fenólico e diarilamina), dialquilditiofosfato de zinco (ZDDP), bem como outros aditivos de desempenho, tal como apresentados (Tabela 1). O conteúdo de fósforo, enxofre e cinzas de cada um dos Exemplos são também apresentados na Tabela em parte para mostrar que cada exemplo tem uma quantidade semelhante de estes materiais e assim fornecer uma comparação adequada entre os exemplos comparativos e invenção.

Tabela 1 - Formulações de composição de óleo Lubrificante<sup>1</sup>

	COMP EX1	INV EX2	INV EX3	INV EX4	INV EX5	INV EX6
Óleo Base Grupo III	Equilíbrio a = 100%					
Sulfonato Ca 1 <sup>2</sup>	0	0,26	1,13	0	0,76	0,51
Sulfonato Ca <sup>3</sup>	0	0,12	0	0,06	0,35	
Sulfonato Ca <sup>4</sup>	1,0	0	0	0	0	0
Fenato Ca <sup>5</sup>	0	0	0	1,4	0	0
Sulfonato Na <sup>6</sup>	0,18	0,09	0	0	0,26	0,18
Sulfonato Mg <sup>7</sup>	0	0	0	0	0	0
Antioxidante isento de cinzas <sup>8</sup>	1,4	0,725	1,4	2,0	2,18	4,0
Dispersante <sup>9</sup>	2,5	1,2	2,0	4,6	3,6	2,4
ZDDP	0,76	0,4	0,7	0,45	1,1	0,76
Melhorador VI	1,0	1,0	2,1	1,1	1,0	0,55
Aditivos adicionais <sup>10</sup>	1,0	0,85	1,4	0,58	2,1	2,0
%Fósforo	0,076	0,038	0,060	0,046	0,11	0,076
%Cálcio	0,168	0,084	0,234	0,123	0,251	0,168
%Sódio	0,049	0,024	0	0	0,073	0,049
%Molibdênio (ppm)	0	46	0	0	140	90
TB N	10,8	3,84	7,75	6,1	11,5	10,8
%Cinzas	0,9	0,44	0,9	0,50	1,31	0,88

1 - Todos os valores apresentados acima são em porcentagem em peso e estão em uma base livre de óleo salvo indicação em contrário

2 - Sulfonato Ca 1: sulfonato de cálcio com excesso de base com óleo livre de TBN de 520; razão de metal de 10

3- Sulfonato Ca 2: sulfonato de cálcio com excesso de base com óleo livre de TBN de 690; razão de metal de 18

4 - Sulfonato Ca 3: sulfonato de cálcio com excesso de base com óleo livre de TBN de 160; razão de metal de 2,8

5 - Fenato Ca: fenato de cálcio "neutro" com óleo livre de TBN de 200; razão de metal de 1,2

6 - Sulfonato Na: Sulfonato Na com excesso de base com óleo livre de TBN de 650

7 - Sulfonato de Mg: Sulfonato Mg com excesso de base com óleo livre de 600

8 - Combinação de diarilamina alquilada e oxidantes de fenol impedido

9 - Dispersante: PIBsuccinimida preparado de 2000 Mn PIB

10 - Os aditivos adicionais usados nos exemplos incluem modificadores de atrito, depressores de ponto de verter, agentes anti-espuma, inibidores de corrosão, e inclui alguma quantidade de óleo diluente.

Tabela 2 - Formulações de Composição de Óleo Lubrificante (5W-30)

	EX7	EX8	EX9	EX10	EX11	EX12	EX13
Óleo Base Grupo III		Equilíbrio a = 100%					
Sulfonato $\text{Ca}^2$	2,78	1,12	1,12	0,95	2,62	0,29	2,78
Sulfonato $\text{Mg}^3$	0	0	0	0	0	2,92	0
Sulfonato Na	0	0	0	0,15	0	0	0
Fenato $\text{Ca}^4$	0	0	0	0	0,58	0	0
Dispersante	2,72	2,72	2,72	2,72	2,0	2,0	2,0
Antioxidante isento de cinzas <sup>5</sup>	1,6	1,6	1,6	1,6	0,85	0,85	0,85
ZDDP	0,32	0,32	0,77	0,77	0,32	0,32	0,32
Melhorador VI	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,4	0,6
Aditivos adicionais <sup>6</sup>	0,9	0,9	0,9	0,9	0,36	0,36	0,36
% cálcio	0,75	0,25	0,25	0,21	0,72	0,064	0,71
% magnésio	0	0	0	0	0	0,42	0
% sódio	0	0	0	0,045	0	0	0
Cinzas sulfatadas	2,52	0,92	0,99	0,99	2,52	2,26	2,52
% Fósforo	0,03	0,03	0,076	0,076	0,03	0,03	0,03

1 - Todas as quantidades mostradas acima são em porcentagem em peso e estão em uma base livre de óleo a menos que de outra forma informado.

2 - Sulfonato de Ca é um ou mais ácido alquilbenzeno sulfônico de cálcio com excesso de base com TBN pelo menos 300 e razão de metal pelo menos 10

3 - Sulfonato de magnésio com excesso de base com TBN de ~600

4 - Sal de fenato ligado a enxofre de cálcio com TBN de ~200

5 - Antioxidante isentos de cinza - mistura de difenilamina dinonilado e nonilado, éster de fenol impedido e olefina sulfurizada

6 - Os aditivos adicionais utilizados nos exemplos incluem modificadores de atrito, depressores de ponto de derramamento, agentes anti-espuma, inibidores da corrosão, e inclui uma certa quantidade de óleo diluente.

#### Ensaio

[0107] Eventos de pré-ignição em baixa velocidade são medidos em dois motores, um motor Ford 2.0L Ecoboost e uma GM 2.0L Ecotec. Ambos os motores são motores turbocarregados de injeção direta de gasolina (GDI). O motor Ford Ecoboost é operado em duas etapas. Na primeira fase, o motor é operado a 1500 rpm e 14,4 bar de pressão efetiva média de frenagem (BMEP). Durante a segunda fase, o motor é operado a 1750 rpm e 17,0 bar PEMF. O motor é executado para 25.000 ciclos de combustão em cada estágio, e os eventos LSPI são contados.

[0108] O motor GM Ecotec é operado a 2000 rpm e 22,0 bar BMEP com uma temperatura do reservatório de óleo de 100oC. O teste consiste em nove fases de 15.000 ciclos de combustão com cada uma das fases separadas por um período de repouso. Assim eventos de combustão são contados mais de 135.000 ciclos de combustão.

[0109] Eventos LSPI são determinados através da monitorização pico de pressão do cilindro (PP) e fração de massa de queima (MFB) da carga de combustível no cilindro. Quando ambos os critérios sejam cumpridos, é determinado que um evento LSPI ocorreu. O limite para a pressão do cilindro de pico é tipicamente 9.000 a 10.000 kPa. O limite para a MFB é tipicamente tal que pelo menos 2% da carga de

combustível é queimado tarde, ou seja, 5,5 graus Após Top Dead Center (CTDM). Eventos LSPI pode ser relatado como eventos por 100.000 ciclos de combustão, eventos por ciclo, e/ou ciclos de combustão por evento.

Tabela 4 - Teste LSPI Ecotec GM

	EX7	EX8	EX9	EX10	EX11	EX 12	EX 13
Eventos PP	26	17	11	6	33	4	44
MFB Eventos	29	18	12	7	36	3	46
Total Eventos	26	17	11	6	32	3	43
Total Ciclos	135000	135000	135000	135000	135000	135000	135000
Ave. PP	18440	20670	20520	13300	18980	17370	18860
Eventos por 100,000 ciclos	19,2	12,6	8,1	4,4	23,7	2,2	31,8
Ciclos por evento	5192	7941	12273	22500	4219	45000	3140

Os dados indicam que a redução em uma cinza detergente total abaixo 1 por cento em peso resulta em uma redução em eventos LSPI. Substituição parcial de detergente de cálcio com detergente de magnésio e/ou sódio também forneceram uma redução observada em eventos LSPI. Em adição, substituição parcial de detergente de sulfonato com detergente a base de fenato resultou em uma redução em eventos LSPI observável.

[0110] Sabe-se que alguns dos materiais descritos acima podem interagir na formulação final, de modo que os componentes da formulação final podem ser diferentes daqueles que são inicialmente adicionados. Os produtos assim formados, incluindo os produtos formados em cima empregando composição de lubrificante da presente invenção no seu uso pretendido, pode não ser susceptível de fácil descrição. No entanto, todas essas modificações e os produtos de reação estão incluídos dentro do âmbito da presente invenção; a presente invenção engloba a composição lubrificante preparada por mistura dos componentes acima descritos.

[0111] Cada um dos documentos acima referidos é

aqui incorporado por referência, como é o documento de prioridade e todas as aplicações relacionadas, se houver, qual este pedido reivindica o benefício do. Exceto nos exemplos, ou onde de outro modo explicitamente indicado, todas as quantidades numéricas nesta descrição especificando quantidades de materiais, as condições de reação, peso molecular, número de átomos de carbono, e semelhantes, devem ser entendidos como modificados pela palavra "cerca de". A menos que indicado de outra forma, cada produto químico ou composição aqui referida deve ser interpretado como sendo um material de grau comercial que pode conter os isômeros, subprodutos, derivados, e outros tais materiais que são normalmente entendidos como estar presente no tipo comercial. No entanto, a quantidade de cada componente químico é apresentada exclusivo de qualquer óleo de solvente ou diluente, que pode ser habitualmente presente no material comercial, a menos que indicado de outra forma. É para ser compreendido que a quantidade, a faixa e os limites superiores e inferiores relação estabelecidos neste documento podem ser combinados de forma independente. Do mesmo modo, as faixas e quantidades para cada elemento da presente invenção pode ser utilizado em conjunto com faixas de quantidades ou de qualquer dos outros elementos.

[0112] Tal como aqui utilizado, o termo "substituente hidrocarbila" ou "grupo hidrocarbila" é usado no seu sentido comum, que é bem conhecido dos peritos na arte. Especificamente, refere-se a um grupo possuindo um átomo de carbono diretamente ligado ao remanescente da molécula e que tem carácter predominantemente de hidrocarboneto. Exemplos de grupos hidrocarbila incluem:

(i) os substituintes de hidrocarbonetos, ou seja, alifático (por exemplo, alquila ou alcenila), substituintes alicíclicos (por exemplo, cicloalquila, cicloalcenila), e

aromáticos-, alifáticos e os substituintes aromáticos alicíclicos-substituídos, bem como substituintes cíclicos em que o anel é completado através de uma outra porção da molécula (por exemplo, dois substituintes em conjunto formam um anel);

(ii) os substituintes de hidrocarbonetos substituídos, isto é, os substituintes que contêm grupos não hidrocarbonetos que, no contexto deste invento, não alteram o carácter predominantemente de hidrocarboneto do substituinte (por exemplo, átomos de halogênio (especialmente cloro e flúor), hidroxí, alcoxi, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso, e sulfóxido);

(iii) substituintes heteroátomos, isto é, substituintes, os quais, apesar de terem um carácter predominantemente de hidrocarboneto no contexto deste invento, contêm diferente de carbono em um anel ou de uma cadeia de outro modo composto por átomos de carbono.

[0113] Os heteroátomos incluem enxofre, oxigênio, nitrogênio, e englobam substituintes como piridila, furila, tienila e imidazolila. Em geral, não mais do que dois, de um modo preferido não mais do que um, não-hidrocarboneto substituinte estará presente por cada dez átomos de carbono no grupo hidrocarbila; normalmente, não haverá substituintes não hidrocarbonados no grupo hidrocarbila.

[0114] Embora a invenção tenha sido explicada com relação às suas modalidades preferidas, é para ser entendido que várias modificações da mesma serão evidentes para os peritos na arte após a leitura da especificação. Por conseguinte, é para ser entendido que a invenção aqui revelada se destina a cobrir tais modificações que se enquadrem no escopo das reivindicações anexas.



### REIVINDICAÇÕES

1. Método para reduzir eventos de pré-ignição em baixa velocidade em um motor de combustão interna de injeção direta com ignição por faísca, em que o motor é equipado com um turbocompressor e é operado sob uma carga com uma pressão efetiva média de frenagem (BMEP) maior que ou igual a 12 bar (1,2 MPa) em velocidades menores que ou iguais a 3.000 rpm, o método **caracterizado** pelo fato de que compreende fornecer ao motor uma composição lubrificante que compreende:

- (a) um óleo base de viscosidade lubrificante;
- (b) um detergente de sulfonato de magnésio com excesso de base em uma quantidade para fornecer pelo menos 450 ppm de magnésio a partir do detergente de sulfonato de magnésio com excesso de base à composição lubrificante;
- (c) um detergente de sulfonato de cálcio com excesso de base em uma quantidade para fornecer pelo menos 1.000 ppm de cálcio a partir do detergente de sulfonato de cálcio com excesso de base à composição lubrificante;
- (d) 0,5% a 0,9% em peso de um aditivo antidesgaste de dialquilditiofosfato de zinco; e
- (e) 0,5% a 15% em peso de um ou mais aditivos adicionais,

em que o detergente de sulfonato de magnésio com excesso de base e o detergente de sulfonato de cálcio com excesso de base contribuem coletivamente em até 0,8% em peso de cinzas sulfatadas para a composição lubrificante e em que a composição lubrificante possui um teor de fósforo de 0,12% em peso ou menos e cinzas sulfatadas totais de 1,1% em peso ou menos.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o motor é abastecido com um combustível de hidrocarboneto líquido, um combustível de não-hidrocarboneto líquido ou suas misturas.

3. Método, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que o motor é abastecido por gás natural, gás liquefeito de petróleo (GLP), gás natural comprimido (GNC) ou suas misturas.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o um ou mais aditivos adicionais é selecionado dentre um dispersante isento de cinzas, um antioxidante isento de cinzas, um modificador de atrito e um modificador de viscosidade polimérico.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o detergente de magnésio com excesso de base possui uma razão de metal de 5 a 30.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o detergente de magnésio com excesso de base está presente em uma quantidade de 0,2% a 8% em peso da composição lubrificante.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o um ou mais aditivos adicionais é um dispersante de polialquênol succinimida em uma quantidade de 0,5% a 4% em peso da composição lubrificante.

8. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o óleo base compreende pelo menos 50% em peso de um óleo base do Grupo II, um óleo base do Grupo III ou suas misturas.