



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

(21) **PI0708630-0 A2**

(22) Data de Depósito: 02/05/2007
(43) Data da Publicação: 07/06/2011
(RPI 2109)



(51) *Int.Cl.:*
C10M 163/00 2006.01

(54) Título: **COMPOSIÇÕES ANTIOXIDANTES LUBRIFICANTES QUE EMPREGAM COMPONENTE DE ORGANOTUNGSTATO SINERGÍSTICO**

(30) Prioridade Unionista: 05/05/2006 US 60/746,515

(73) Titular(es): R.T. Vanderbilt Company, INC.

(72) Inventor(es): Gaston A. Aguilar, Robert John Tynik, Steven G. Donnelly

(74) Procurador(es): Montaury Pimenta, Machado & Lioce S/C Ltda

(86) Pedido Internacional: PCT US2007068017 de 02/05/2007

(87) Publicação Internacional: WO WO2007/131027de 15/11/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES ANTIOXIDANTES LUBRIFICANTES QUE EMPREGAM COMPONENTE DE ORGANOTUNGSTATO SINERGÍSTICO. A invenção refere-se a um aditivo para aperfeiçoar as capacidades antioxidantes em uma composição lubrificante, onde a composição lubrificante se baseia em uma quantidade maior de um óleo lubrificante e 0,1 - 5,0 por cento em massa de um aditivo, o aditivo incluindo uma diarilamina secundária e um tungstato de organoamônio.

**COMPOSIÇÕES ANTIOXIDANTES LUBRIFICANTES QUE EMPREGAM
COMPONENTE DE ORGANOTUNGSTATO SINERGÍSTICO**

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a composições
5 lubrificantes para transmitir propriedades antioxidantes
aperfeiçoadas. Em particular, a invenção refere-se a novas
composições antioxidantes que contêm antioxidante(s) de
diarilamina em combinação com composto(s) de tungstato de
organoamônio, que demonstram uma combinação sinérgica
10 fornecendo atividade antioxidante significativamente mais
elevada do que qualquer um dos componentes separadamente
quando utilizados em lubrificantes.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Os óleos de motor funcionam sob condições
15 oxidativas fortes. A ruptura oxidativa do óleo de motor
cria sedimentos e depósitos, deteriora as características
de viscosidade do óleo, e produz corpos ácidos que
corroem partes do motor. Para combater os efeitos de
oxidação, os óleos de motor são formulados com um conjunto
20 de antioxidantes que incluem fenóis impedidos, aminas
aromáticas, ditiofosfatos de zinco (ZDDP), hidrocarbonetos
sulfurizados, ditiocarbamatos sem cinza e metal e compostos
organo-molibdênio. Antioxidantes particularmente eficazes
são difenilaminas alquiladas (ADPAs) e ZDDPs. Em
25 combinação, esses dois compostos fornecem a maior parte da
capacidade antioxidante em óleos de motor na prática atual.
Além disso, ZDDP é a principal fonte de proteção
antidesgaste para óleos de motor. Entretanto, o uso de ZDDP
em óleos de motor está diminuindo devido ao efeito de
30 envenenamento por fósforo sobre o catalisador pós-
tratamento de descarga. Além disso, níveis de enxofre em
óleos de motor também estão em declínio devido ao efeito de

pós-tratamentos de descarga de cinza sulfatada. Desse modo, existe uma necessidade de química antioxidante eficaz que possa reduzir ou eliminar a necessidade de antioxidantes contendo enxofre e fósforo e aditivos antidesgaste.

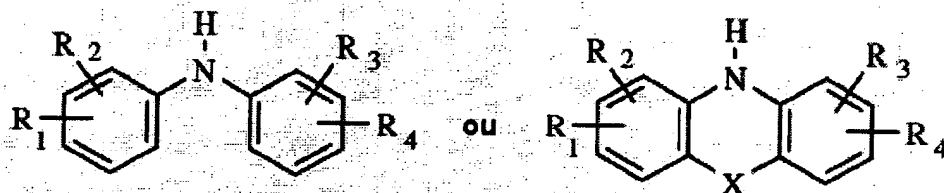
5 No pedido de patente US 2004/0214731 A1, Tynik revela que compostos de tungstato de organoamônio são aditivos antidesgaste eficazes sem contribuir com fósforo ou enxofre para uma composição lubrificante. A invenção aqui revela que ao contrário de ZDDP, esses compostos de
10 tungstato de organoamônio individualmente não inibem eficazmente a oxidação de composições lubrificantes. Entretanto, na presença de diarilaminas secundárias, compostos de tungstato de organoamônio atuam de forma sinérgica para fornecer controle de oxidação muito
15 aperfeiçoado sobre qualquer um dos componentes separadamente. Desse modo, tungstatos de organoamônio representam uma tecnologia que reduzirá ou eliminará a necessidade de aditivos contendo fósforo e enxofre como ZDDP.

20 SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Foi descoberto agora que uma combinação de (A) antioxidante(s) de diarilamina secundária e (B) composto(s) de tungstato de organoamônio provê desempenho antioxição
25 lubrificante. O tungstato atua de forma sinérgica com o(s) antioxidante(s), fornecendo controle de oxidação muito aperfeiçoado em relação àquele fornecido por qualquer um dos componentes separadamente.

DESCRIÇÃO DETALHADA

30 As diarilaminas secundárias utilizadas na presente invenção devem ser solúveis no concentrado de embalagem ou embalagem de óleo formulado:



em que R₁, R₂, R₃ e R₄ individualmente representam independentemente grupos de hidrogênio, alquila, aralquila, arila e alcarila tendo 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono por cada grupo. Grupos preferidos são hidrogênio, 2-metilpropenila, 2,4,4-trimetilpentenila, estirenila e nonila. A estrutura cíclica pode ser representada quando X é (CH₂)_n, S ou O e n é 0 a 2. Os exemplos desses compostos cíclicos são carbazóis, acridinas, azepinas, fenoxazinas e fenotiazinas. São preferidas diarilaminas secundárias não cíclicas.

Para essa invenção, tungstatos de organoamônio são preparados a partir da reação de formas ácidas de compostos organo e oxotungstênio contendo aminas ou nitrogênio básico. Fontes possíveis de tungstênio são listadas, porém não limitadas àquelas na Tabela 1. Dessas fontes, ácido túngstico, tungstato de amônio, paratungstato de amônio e metatungstato de amônio reagem diretamente com aminas. Trióxido de tungstênio é anidrido básico que deve ser hidrolisado para produzir ácido túngstico. Um método preferido de hidrolisar trióxido de tungstênio é descrito por Tynik, pedido de patente US 2004/0214731 A1, incorporado aqui a título de referência. Nesse método, trióxido de tungstênio é hidrolisado com 2 equivalentes de cáustica para produzir hidrato de tungstato de metal que é, então, acidificado com 2 equivalentes de ácido para formar ácido túngstico. Alternativamente, ácido túngstico pode ser produzido diretamente a partir da acidificação de

tungstatos de metal comercialmente disponíveis, tais como dihidrato de tungstato de sódio e tungstato de cálcio. Polioxotungstatos, $[W_xY_y(OH)_z]^{n-}$, são formados quando menos de 2 equivalentes de ácido são utilizados para neutralizar tungstatos de metal, e podem ser utilizados também para formar tungstatos de organoamônio.

Tabela 1: fontes de tungstênio

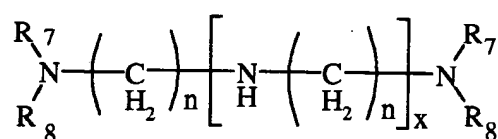
Nome químico	Fórmula química
Trióxido de tungstênio	WO ₃
Ácido túngstico	H ₂ WO ₄ ou WO ₃ .H ₂ O
Tungstato de amônio	(NH ₄) ₂ WO ₄
Dihidrato de tungstato de sódio	(Na) ₂ WO ₄ .2H ₂ O
Tungstato de cálcio	CaWO ₄
Paratungstato de amônio	(NH ₄) ₁₀ (HW ₁₂ O ₄₂).4H ₂ O
Metatungstato de amônio	(NH ₄) ₆ (HW ₁₂ O ₄₀).xH ₂ O, em que x é tipicamente 3 ou 4

Para fins como um reagente com a fonte de tungstênio, aminas reagentes serão definidas como compostos contendo nitrogênio básico que pode ser medido por ASTM D 2896, *Standard Test Method for Base Number of Petroleum Products by Potentiometric Perchloric Acid Titration*. Espera-se que grande parte dos compostos de amina sejam submetidos a uma reação de ácido/base com as fontes de tungstênio descritas acima. A exigência principal da amina é fazer produtos de tungstato solúveis em óleo. São preferidos alquil mono-aminas do pedido de patente US 2004/0214731 A1 e dispersantes de poliamina, que são componentes essenciais utilizados em óleos de motor.

As alquil mono-aminas consistem na fórmula R₅R₆NH, em que R₅ e R₆ são idênticos ou diferentes e selecionados do grupo que consiste em hidrogênio, grupo alquila saturado ou insaturado, linear ou ramificado,

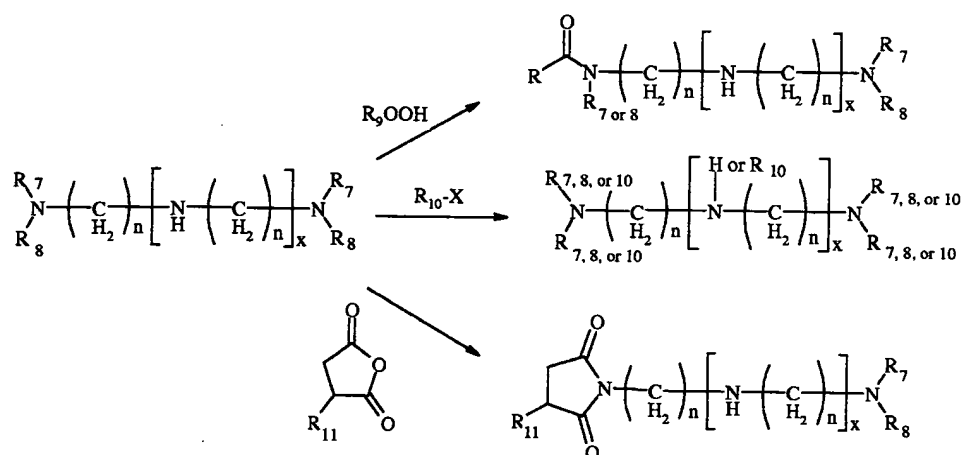
contendo de 8 a 40 átomos de carbono, ou grupos alcóxi contendo de 1 a 12 átomos de carbono. É mais preferida a di-(alquil)amina C₁₁-C₁₄ linear e ramificada, também conhecida como 'di-tridecilamina', disponível na BASF Corporation, e di-n-octilamina.

Dispersantes de poliamina se baseiam em compostos de polialquenilamina:



em que R₇ e R₈ são independentemente hidrogênio, grupos alquila linear ou ramificada contendo de 1 a 25 átomos de carbono, grupos alcóxi contendo de 1 a 12 átomos de carbono, grupos alquilenos contendo de 2 a 6 átomos de carbono e grupos hidroxila ou amino alquilenos contendo de 2 a 12 átomos de carbono, x é 2 a 6, preferivelmente 2 a 4, e n é 0 a 10, preferivelmente 2 a 6. São particularmente mais preferidos trietileno tetramina, tetraetileno pentamina e misturas dos mesmos, nos quais R₇ e R₈ são ambos hidrogênio, x é 2 a 3 e n é 2.

Dispersantes de poliamina são preparados pela reação de compostos de polialquenilamina com ácidos carboxílicos (ROOH) ou derivados reativos dos mesmos; haletos de alquila ou alquênica (R-X) e ácido succínico substituído por alquila ou alquênica para formar, respectivamente, amidas de ácido carboxílico, polialquenilaminas substituídas por hidrocarbila e succinimidas:

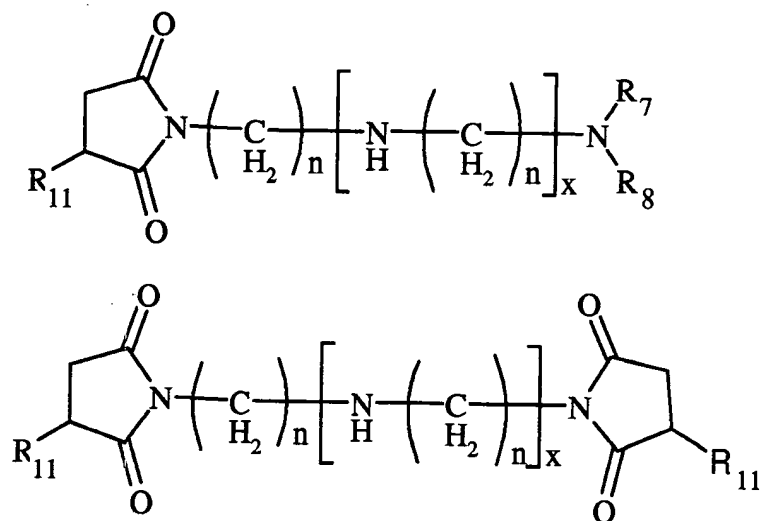


Amidas de ácido carboxílico típicas são aquelas reveladas na patente US 3.405.064, cuja revelação é incorporada a título de referência. Os produtos são amidas de ácido monocarboxílico como mostrado acima ou amidas de ácido policarboxílico, nas quais mais de uma das aminas primária e secundária ($-NH$ e NH_2) são transformadas em amidas de ácido carboxílico. Os grupos R_9 em ácido carboxílico são 12 a 250 átomos de carbono alifáticos. Grupos R_9 preferidos contêm de 12 a 20 átomos de carbono e cadeias de poliisobutenil (PIB) contendo de 72 a 128 átomos de carbono.

Compostos de polialquenilamina substituída por hidrocarbila típicos são revelados na patente US 3.574.576, cuja revelação é incorporada a título de referência. Os produtos são mono ou poli substituídos. Grupos hidrocarbila, R_{10} , são preferivelmente 20 a 200 átomos de carbono. Haletos particularmente preferidos utilizados na formação de compostos de polialquenilamina de hidrocarbila são cloretos de poliisobutenil que contêm de 70 a 200 átomos de carbono.

Os dispersantes de poliamina preferidos da presente invenção são as succinimidas que são mono ou bis substituídas e mais preferidas são as succinimidas mono-

substituídas:



em que R₁₁ é de 8 a 400 átomos de carbono e preferivelmente de 50 a 200 átomos de carbono. São particularmente preferidos os dispersantes de succinimida que são derivados de poliisobutenil tendo peso molecular que varia de 800 - 2.500 gramas por mol e polietilenoaminas, tais como trietileno tetramina, tetraetileno pentamina e misturas dos mesmos. O exemplo comercial específico de dispersante de succinimida mono-substituída é Chevron ORONITE® OLOA 371 e OLOA 11.000, versão concentrada de OLOA 371. O exemplo específico de dispersante de succinimida bis-substituída é HiTEC® 644 fornecido por Afton Chemical.

Outro tipo de dispersante é a poliamina enxertada com aperfeiçoadores de índice de viscosidade (VI). Várias patentes que revelam a preparação desses compostos encontram-se disponíveis. Uma amostragem dessas patentes que são pela presente incorporadas a título de referência são as patentes US: 4.089.794; 4.171.273; 4.670.173; 4.517.104; 4.632.769 e 5.512.192. A preparação típica envolve pré-enxertar copolímeros de olefina com materiais de ácido carboxílico etilenicamente insaturados para

produzir um aperfeiçoador de VI acilado. Os grupos de acilação, então, reagidos com poliaminas para formar amidas de ácido carboxílico e succinimidas.

Outra classe de dispersantes de poliamina é a
5 composição base Mannich. Bases Mannich típicas que podem ser utilizadas na presente invenção são reveladas nas patentes US 3.368.972, 3.539.663, 3.649.229 e 4.157.309. Bases Mannich são tipicamente preparadas a partir de alquilfenol tendo grupos de alquila de 9 a 200 átomos de
10 carbono, e aldeídos, tais como compostos de formaldeído e polialquenilamina, como trietileno tetramina, tetraetileno pentamina e misturas dos mesmos.

O método preferido de preparar tungstatos de organoamônio a partir de mono-aminas de alquila envolve uma
15 reação de duas fases de solução de ácido túngstico aquoso com a alquil mono-amina preferivelmente diluída em solvente orgânico ou óleo diluente como descrito em Tynik, pedido de patente US 2004/0214731 A1. Após uma quantidade apropriada de mistura e aquecimento, as fases são deixadas se separar
20 e o produto de oxotungstato de organoamônio bruto é isolado. O produto é destilado à vácuo para remover traços de água e solvente orgânico se utilizado. A relação estequiométrica preferida de ácido túngstico para alqui mono-amina é 0,5 para 1,0. A estequiometria mais preferível
25 é 1 mol de mono-amina por 1 mol de ácido túngstico.

Para tungstatos dispersantes, um método de preparação envolve uma reação de duas fases de solução aquosa de ácido túngstico com dispersante de poliamina, o dispersante de poliamina preferivelmente diluído em óleo.
30 Após um tempo de reação apropriado, água é removida por destilação à vácuo. A relação estequiométrica preferida de ácido túngstico para nitrogênio amínico é 0,1 para 1,0, preferivelmente 0,5 para 1,0 e, mais preferivelmente, 0,8

para 1,0. O segundo método de preparação envolve reação de três fases consistindo em dispersante de poliamina, ácido de tungstênio sólido, $WO_3 \cdot H_2O$ e água. Após tempo de reação apropriado, água é removida por destilação à vácuo. A
5 relação estequiométrica preferida de ácido túngstico para nitrogênio amínico é 0,1 para 1,5, preferivelmente 0,5 para 1,0 e, mais preferivelmente, 0,8 para 1,0.

A combinação de aditivo da invenção é utilizada juntamente com um óleo lubrificante para formar uma
10 composição de óleo lubrificante, em que o óleo lubrificante compreende pelo menos 50 por cento em massa do mesmo. A combinação de componente de diarilamina secundária e tungstato de organoamônio é particularmente útil para aumentar as propriedades antioxidantes quando a quantidade
15 total desses dois componentes como parte de uma composição lubrificante varia de 0,10 - 5,0 por cento em massa. São particularmente úteis composições lubrificantes contendo 0,1 - 4,0 por cento em massa (1.000 - 40.000 ppm) de componente de diarilamina secundária e 0,005 - 0,5 por
20 cento em massa (50-5.000 ppm) de tungstênio a partir do tungstato de organoamônio. Preferivelmente, as composições lubrificantes contêm 0,5 - 2,0 por cento em massa (5.000 - 20.000 ppm) de componente de diarilamina secundária e 0,05 - 0,3 por cento em massa (500 - 3.000 ppm) de tungstênio a
25 partir de tungstato de organoamônio. A invenção também compreende composições lubrificantes em que as relações de diarilamina secundária:tungstato de organoamônio são 20:1 a 1:30 em massa. Preferivelmente, as razões são 9:1 a 1:9 em massa, e mais preferivelmente 3:1 a 1:3. Em termos de
30 diarilamina secundária versus teor de tungstênio, as razões são 70:1 a 1:3 em massa. Preferivelmente, as razões são 30:1 a 1:1 em massa, e mais preferivelmente 16:1 a 2:1.

O componente de óleo da presente invenção pode

ser um ou uma combinação de quaisquer óleos minerais ou sintéticos de viscosidade de lubrificação utilizados como materiais de base lubrificante. Óleos minerais podem ser parafínicos ou naftênicos. Óleos parafínicos podem ser
5 óleos de base refinada por solvente do Grupo I, óleos de base hidrocraqueada do Grupo II e óleos de base hidrocraqueada de índice de viscosidade elevado do Grupo III. Óleos sintéticos podem consistir no tipo de polialfaolefina (PAO) do grupo IV e óleos sintéticos do
10 grupo V, que incluem diésteres, ésteres de poliol, polialquilenoglicóis, alquilbenzenos, ésteres orgânicos de ácidos fosfóricos e polissiloxanos.

Além de diarilamina secundária e tungstato de organoamônio, a composição lubrificante pode incluir também
15 antioxidantes adicionais, dispersantes adicionais e detergentes, aditivos antidesgaste adicionais incluindo ZDDP, modificadores de fricção, modificadores de viscosidade, meios de depressão de ponto de derramamento, aditivos antiespuma e desemulsificantes.

20 Para ilustrar várias composições de tungstato de organoamônio que podem ser utilizadas na invenção, os seguintes métodos de preparação são fornecidos como exemplos ilustrativos. Os seguintes exemplos são fornecidos para fins ilustrativos somente e não pretendem colocar
25 nenhuma limitação sobre o escopo da invenção onde tal escopo é exposto somente nas reivindicações.

Exemplo 1

Preparação de tungstato de di-(alquil)amônio C₁₁-C₁₄ ramificado e linear

30 Dihidrato de tungstato de sódio (132,0 g) é dissolvido em 250,0 g de água e, então, lentamente acidificado com 138,7 g de uma solução de ácido sulfúrico a 26,8%. Uma solução de di-(alquil)amina C₁₁-C₁₄ ramificada e

linear (97,7%; 157,9 g) em 150g de heptanos é, então, carregada como um todo na solução de tungstênio amarelo claro, turva, sob agitação vigorosa. A mistura de reação é, então, aquecida até refluxo por 30 minutos, após o que a
5 fase aquosa é separada e a fase orgânica é transferida para um evaporador giratório onde o solvente é removido. Sólidos residuais são removidos através de filtração. O produto é, então, obtido como óleo viscoso amarelo claro. O teor de tungstênio foi determinado como sendo 29,5 por cento em
10 massa.

Exemplo 2

Preparação de tungstato de amônio a partir de dispersante de poliamina mono-succinimida PIB

Dihidrato de tungstato de sódio (33,0 g) é
15 dissolvido em 75,0 g de água e, então, lentamente acidificado com 35,3 g de uma solução de ácido sulfúrico a 28%. Uma solução de 105,8 g de um dispersante mono-succinimida (OLOA® 371; 46,7% ativo em óleo de processo; TBN = 53,0) e 65,0 g de óleo de processo é aquecida até
20 50 °C e carregada como um todo na solução de tungstênio amarelo claro, turva, sob agitação vigorosa, juntamente com 4 gotas de Antifoam B®. A mistura de reação é, então, aquecida em refluxo até que aproximadamente 75% da água sejam destilados. Vácuo é, então, aplicado lentamente e a
25 temperatura é elevada até 125 - 130 °C e mantido por 30 minutos. A mistura de reação é, então, filtrada a quente através de terra diatomácea fornecendo óleo âmbar escuro, viscoso claro. O teor de tungstênio foi determinado como sendo 9,67 por cento em massa.

Exemplo 3**Preparação de tungstato de amônio a partir de dispersante de poliamina mono-succinimida PIB (poliisobutileno)**

A uma solução de 46,9 g de dispersante (OLOA® 11000; 71,2% ativo em óleo de processo; TBN = 76,3) e 64,5 g de óleo de processo são carregados 16,0 g de ácido túngstico e 16,0 de água. A solução agitada é, então, aquecida a 100 °C durante 10 minutos e, então, lentamente aquecida a 160°C durante 1 hora enquanto se coleta o destilado. Quando a destilação cessa, vácuo é aplicado ao sistema e a reação continua a 160 °C com agitação até que a mistura de reação fique marrom. É, então, filtrada a quente através de terra diatomácea. O teor de tungstênio foi determinado como sendo 5,31%.

Exemplo 4**Preparação de tungstato de amônio a partir de dispersante de poliamina mono-succinimida PIB**

A uma solução de 50,2g de dispersante (60% ativo em óleo de processo; PIB_{MW} = 2100; TBN = 87,8) e 50,1 g de óleo de processo são carregados 7,6g de ácido túngstico e 7,6 g de água. A pasta agitada é então aquecida a 120 °C e a destilação de água tem início. A temperatura é, então, lentamente aumentada para 160 °C e a reação começa a se tornar verde à medida que a destilação continua. Quando a destilação cessa, vácuo é aplicado ao sistema e a reação continua a 160 °C com agitação até que a mistura de reação se torne marrom. É, então, filtrada a quente através de terra diatomácea. O teor de tungstênio foi determinado como sendo 2,6 por cento em massa.

Exemplo 5**Preparação de tungstato de amônio a partir de dispersante de poliamina mono-succinimida PIB**

A uma solução de 46,5 g de dispersante mono-

succinimida (60% ativo em óleo de processo; $PIB_{MW} = 2100$; $TBN = 44,30$) e 46,5 g de óleo de processo são carregados 9,0 g de ácido túngstico e 10,6 g de água. A pasta agitada é, então, aquecida lentamente a 160 °C com refluxo. A
5 160 °C destilado é coletado causando uma mudança de cor para verde oliva. Quando a destilação cessa, vácuo é aplicado ao sistema e a reação continua a 160 °C com agitação até que a mistura de reação se torne marrom. É, então, filtrada a quente através de uma terra diatomácea. O
10 teor de tungstênio foi determinado como sendo 4,4 por cento em massa.

Exemplo 6

Preparação de tungstato de amônio a partir de dispersante de poliamina mono-succinimida PIB

15 A uma solução de 49,8 g de dispersante mono-succinimida (60% ativo em óleo de processo; $PIB_{MW} = 1000$; $TBN = 33,52$) e 49,9 g de óleo de processo são carregados 19,6 g de ácido túngstico e 15,1 g de água. A pasta agitada é, então, aquecida lentamente a 160 °C e o destilado
20 coletado à medida que a mistura se torna verde escuro. Quando a destilação cessa, vácuo é aplicado ao sistema e a reação continua a 160 °C com agitação até que a mistura de reação se torne marrom. É, então, filtrada a quente através de uma terra diatomácea. O teor de tungstênio foi
25 determinado como sendo 8,72 por cento em massa.

Exemplo 7

Preparação de tungstato de amônio a partir de dispersante de poliamina bis-succinimida PIB

30 A uma solução de 67,42 g de um dispersante bis-succinimida (HiTEC® 644) (aproximadamente 75% ativo em óleo de processo; $TBN = 47,20$) e 16,8 g de óleo de processo são carregados 14,24 g de ácido túngstico e 9,35 g de água. A pasta agitada é, então, aquecida a 99 - 101 °C por 1,5

horas. É, então, lentamente aquecida a 160 °C durante 2,5 horas e mantida a 160 °C por 1,5 horas enquanto o destilado é coletado e a mistura se torna verde. Quando a destilação cessa, vácuo é aplicado ao sistema e a reação continua a 160 °C com agitação até que a mistura de reação se torne marrom. É, então, filtrada quente através de uma terra diatomácea. O teor de tungstênio foi determinado como sendo 4,52 por cento em massa.

Exemplo 8

10 Preparação de tungstato de amônio a partir de dispersante de poliamina mono-succinimida PIB

A uma solução de 50,5 g de um dispersante mono-succinimida (60% ativo em óleo de processo; PIB_{MW} = 2100; TBN = 44,30) e 50,5 g de óleo de processo são carregados 5,01 g de ácido túngstico e 4,22 g de água. A pasta agitada é, então, lentamente aquecida a 160 °C, em cujo ponto o destilado é coletado à medida que a mistura se torna verde escuro. Quando a destilação cessa, vácuo é aplicado ao sistema e a reação continua a 160 °C com agitação até que a mistura de reação se torne marrom. É, então, filtrada a quente através de uma terra diatomácea. O teor de tungstênio foi determinado como sendo 1,9 por cento em massa.

Para ilustrar várias composições de fluido funcional, especificamente composições lubrificantes, compreendendo as composições da presente invenção, os seguintes exemplos ilustrativos são fornecidos. Os seguintes exemplos são fornecidos para fins ilustrativos somente e não para colocar nenhuma limitação sobre o escopo da invenção onde esse escopo é exposto somente nas reivindicações.

Teste de estabilidade de oxidação

A estabilidade de oxidação foi medida por

calorimetria de varredura diferencial pressurizada (PDSC) como descrito por ASTM D6186. PDSC mede estabilidade de oxidação por detectar liberação exotérmica de calor quando a capacidade antioxidante de uma composição lubrificante é esgotada e o óleo base entra na reação de cadeia oxidativa conhecida como auto-oxidação. O tempo a partir do início do experimento até auto-oxidação é conhecido como tempo de indução de oxidação (OIT). Desse modo, OIT's mais longos indicam maior estabilidade oxidativa e capacidade antioxidante.

Exemplo 9

Tungstato de di(alquil)amônio C₁₁-C₁₄ ramificado e linear do Exemplo 1 e VANLUBE® 961, uma diarilamina secundária octilada/butilada fornecida por R.T. Vanderbilt Company, Inc., foram misturados com óleo base do Grupo I Unocal 90, como mostrado na Tabela 2. A estabilidade de oxidação desses óleos foi determinada por PDSC, como descrito em ASTM D 6186. Os dados, como resumidos na tabela 2, mostram que o tungstato de amônio sozinho não provê quase nenhuma proteção contra oxidação enquanto VANLUBE® 961, como esperado, é um antioxidante eficiente. Mais importante e inesperado, os dados mostram que a capacidade antioxidante de VANLUBE® 961 é significativamente aumentada na presença de tungstato de amônio em uma ampla faixa de relação de teor de diarilamina secundária:tungstênio. São particularmente eficazes as relações entre 16:1 e 5:1.

Exemplo 10

Tungstato de di(alquil)amônio C₁₁-C₁₄ ramificado e linear do Exemplo 1 e VANLUBE® 81, uma diarilamina secundária p.p'-dioctilada fornecida por R.T. Vanderbilt Company, Inc., foram misturados com óleo base do Grupo I

Unocal 90, como mostrado na Tabela 3. A estabilidade de oxidação desses óleos foi determinada por PDSC, como descrito em ASTM D 6186. Os dados, como resumidos na tabela 3, mostram que o tungstato de amônio do exemplo 1 sozinho
5 não provê quase nenhuma proteção contra oxidação enquanto VANLUBE® 81, como esperado, é um antioxidante eficiente. Mais importante e inesperado, os dados mostram que a capacidade antioxidante de VANLUBE® 81 é
10 significativamente aumentada na presença de tungstato de amônio.

Tabela 2

Componentes	Porcentagem em massa												
	0,5	1,0	0,554	0,50	0,352	0,27	0,187	0,10	0,05	0	0	0	0
Exemplo 1													
VANLUBE® 961	0	0	0,446	0,50	0,648	0,73	0,813	0,90	0,95	1,0		0,5	
Óleo Unocal 90	99,8	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0		99,5	
OIT, minutos	7,7	4,08	49,75	48,61	65,08	76,62	62,16	56,70	41,85	27,32		16,7	
Teor de tungstênio, ppm	1.320	2.640	1.463	1.320	1.038	713	495	264	132	0		0	
Teor de diarilamina secundária (ppm) / w teor (ppm)	0	0	3,04	3,79	6,24	10,23	16,42	34,09	71,97	--		--	

O exemplo 1 é tungstato de di-(alquil)amônio C₁₁-C₁₄ ramificado e linear com teor de tungstênio de 26,4 por cento em massa.

VANLUBE® 961 é uma diarilamina secundária octilada/butilada fornecida por R.T. Vanderbilt Company Inc.

Tabela 3

Componentes	Percentagem em massa			
Exemplo 1	1,0	0,50	0,25	0
VANLUBE® 81	0	0,50	0,75	1,0
Óleo Unocal 90	99,0	99,0	99,0	99,0
OIT, minutos	4,08	68,61	89,19	16,4
Teor de tungstênio, ppm	2.640	1.320	660	0
Teor de diarilamina secundária (ppm)/ W teor (ppm)	0	3,79	11,36	--

O exemplo 1 é tungstato de di-(alquil)amônio C₁₁-C₁₄ ramificado e linear com teor de tungstênio de 26,4 por cento em massa.

- 5 VANLUBE® 81 é uma diarilamina secundária p,p'-dioctilada fornecida por R.T. Vanderbilt Company Inc.

Exemplo 11

Tungstato de di-(alquil)amônio C₁₁-C₁₄ ramificado e linear do Exemplo 1 e VANLUBE® SL, uma diarilamina secundária octilada/estirenada fornecida por R.T. Vanderbilt Company, foram misturados com óleo base do Grupo I Unocal 90, como mostrado na Tabela 4. A estabilidade de oxidação desses óleos foi determinada por PDSC, como descrito em ASTM D 6186. Os dados, como resumidos na tabela 4, mostram que o tungstato de amônio não provê quase nenhuma proteção contra oxidação enquanto VANLUBE® SL, como esperado, é um antioxidante eficiente. Mais importante e inesperado, os dados mostram que a capacidade antioxidante de VANLUBE® SL é significativamente aumentada na presença de tungstato de amônio.

Tabela 4

Componentes	Percentagem em peso			
Exemplo 1	1,0	0,50	0,25	0
VANLUBE® SL	0	0,50	0,75	1,0
Óleo Unocal 90	99,0	99,0	99,0	99,0
OIT, minutos	4,08	35,9	69,0	21,4
Teor de tungstênio, ppm	2.640	1.320	660	0
Teor de diarilamina secundária (ppm) / W teor (ppm)	0	3,79	11,36	--

O exemplo 1 é tungstato de di-(alquil)amônio C₁₁-C₁₄ ramificado e linear com teor de tungstênio de 26,4 por cento em massa.

- 5 VANLUBE® SL é uma diarilamina secundária octilada/estirenada fornecida por R.T. Vanderbilt Company Inc.

Exemplo 12

- 10 Tungstato de amônio de dispersante de poliamina mono-succinimida PIB do Exemplo 2 e várias diarilaminas secundárias foram misturadas com óleo base do Grupo I Unocal 90, como mostrado na Tabela 5. A estabilidade de oxidação desses óleos foi determinada por PDSC, como descrito em ASTM D 6186. Os dados, como resumidos na tabela
- 15 5, mostram que o tungstato de amônio não provê quase nenhuma proteção contra oxidação enquanto diarilaminas secundárias, como esperado, são um antioxidante eficiente. Mais importante e inesperado, os dados mostram que a capacidade antioxidante de todas as diarilaminas
- 20 secundárias é significativamente aumentada na presença de tungstato de amônio.

Tabela 5

Componentes	Percentagem em peso			
	Exemplo 2			
	1,0	0,50	0,50	0,50
VANLUBE® SL		0,50		
VANLUBE® 81			0,50	
VANLUBE® 961				0,50
Óleo Unocal 90	99,0	99,0	99,0	99,0
OIT, minutos	3,79	45,3	48,7	48,2
Teor de tungstênio, ppm	967	483,5	483,5	483,5
Teor de diarilamina secundária (ppm)/ W teor (ppm)	0	10,34	10,34	10,34

O exemplo 2 é tungstato de amônio de dispersante de poliamina mono-succinimida PIB com teor de tungstênio de 9,67 por cento em massa.

5

Exemplo 13

Tungstato de amônio de dispersante de poliamina mono-succinimida PIB do Exemplo 2 e VANLUBE® SL, uma diarilamina secundária octilada/estirenada fornecida por R.T. Vanderbilt Company foram misturados com óleo base do Grupo I Unocal 90, como mostrado na Tabela 6. A estabilidade de oxidação desses óleos foi determinada por PDSC, como descrito em ASTM D 6186. Os dados mostram que o tungstato dispersante do Exemplo 2 aperfeiçoa a capacidade antioxidante sobre faixa ampla de concentrações de diarilamina secundária e em concentração elevada de tungstato de amônio que fornecerá composições lubrificantes com níveis de dispersante e proteção antidesgaste eficazes que são próximos aos típicos.

10

15

Tabela 6

Componentes	Porcentagem em peso									
	0	0	0	0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Exemplo 2	0	0	0	0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
VANLUBE® SL	0,10	0,50	2,0	0	0	0,10	0,5	0,5	2,0	2,0
Óleo Unocal 90	99,9	99,5	98,0	97,0	96,9	96,9	96,5	96,5	95,0	95,0
OIT, minutos	8,2	15,8	47,0	4,0	19,3	84,2	234,2	234,2	234,2	234,2
Teor de tungstênio, ppm	0	0	0	2.901	2.901	2.901	2.901	2.901	2.901	2.901
Teor de diarilamina secundária (ppm) / W teor (ppm)	---	---	---	0	0,34	1,72	6,89	6,89	6,89	6,89

Exemplo 13

Tungstatos de amônio de dispersantes de poliamina succinimida PIB dos Exemplos 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 e VANLUBE® SL, uma diarilamina secundária octilada/estirenada fornecida por R.T. Vanderbilt Company foram misturados com óleo base do Grupo I Unocal 90, como mostrado na tabela 7. A estabilidade de oxidação desses óleos foi determinada por PDSC, como descrito em ASTM D 6186. Os dados mostram que todos os tungstatos de amônio são sinérgicos eficazes, independente de peso molecular PIB, TBN, método de preparação e carga de tungstênio, como resumido na Tabela 8.

Tabela 7

Componentes	Porcentagem em peso									
	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
VANLUBE® SL	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Exemplo 2		3,0								
Exemplo 3			3,0							
Exemplo 4				3,0						
Exemplo 5					3,0					
Exemplo 6						3,0				
Exemplo 7							3,0			
Exemplo 8								3,0		
Óleo Unocal 90	99,5	96,5	96,5	96,5	96,5	96,5	96,5	96,5	96,5	96,5
OIT, minutos	15,8	84,2	41,0	30,3	26,9	52,3	55,3	55,4		
Teor de tungstênio, ppm	0	2901	1683	786	1308	2616	1356	570		
Teor de diarilamina	0	1,72	2,97	6,36	3,82	1,91	3,69	8,77		

8	Mono-succinimida	2.100	44,3	Método de 3 fases: dispersante, WO ₃ .H ₂ O sólido e água	1,9
---	------------------	-------	------	--	-----

¹mono-succinimida é Chevron ORONITE® OLOA 371

²mono-succinimida é Chevron ORONITE® OLOA 11000.

³bis-succinimida é HiTEC® 644 fornecido por Afton Chemical Company.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição lubrificante compreendendo uma quantidade maior de um óleo lubrificante e 0,1 - 5,0 por cento em massa de um aditivo, o aditivo compreendendo uma
5 diarilamina secundária e um tungstato de organoamônio.

2. Composição lubrificante da reivindicação 1, em que a diarilamina secundária está presente em aproximadamente 0,1 - 4,0 por cento em massa.

3. Composição lubrificante da reivindicação 2, em
10 que a diarilamina secundária está presente em aproximadamente 0,5 - 2,0 por cento em massa.

4. Composição lubrificante da reivindicação 1, em que o tungstato de organoamônio está presente em uma quantidade que provê aproximadamente 50 - 50.000 ppm de
15 tungstênio.

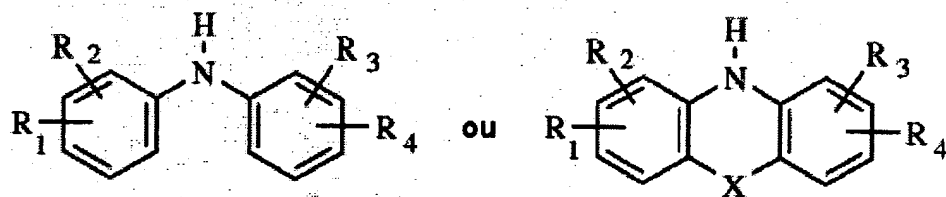
5. Composição lubrificante da reivindicação 4, em que o tungstato de organoamônio está presente em uma quantidade que provê aproximadamente 500 - 3.000 ppm de tungstênio.

20 6. Composição lubrificante da reivindicação 1, em que a relação de massa de diarilamina secundária para tungstênio é aproximadamente 75:1 a aproximadamente 1:3.

7. Composição lubrificante da reivindicação 6, em que a relação de massa de diarilamina secundária para
25 tungstênio é aproximadamente 35:1 a aproximadamente 1:3.

8. Composição lubrificante da reivindicação 7, em que a relação de massa de diarilamina secundária para tungstênio é aproximadamente 16:1 a aproximadamente 2:1.

9. Composição lubrificante da reivindicação 1, em
30 que a diarilamina secundária compreende



em que R_1 , R_2 , R_3 e R_4 individualmente representam independentemente grupos de hidrogênio, alquila, aralquila, arila e alcarila tendo 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono por cada grupo, onde X é $(\text{CH}_2)_n$, S ou O e n é 0 a 2, ou X são dois hidrogênios ligados aos seus respectivos carbonos em uma estrutura de difenilamina secundária.

10. Composição lubrificante da reivindicação 9, em que pelo menos um entre R_1 , R_2 , R_3 e R_4 é individualmente independentemente escolhido entre hidrogênio, 2-metilpropenila, 2,4,4-trimetilpentenila, estirenila e nonila.

11. Composição lubrificante da reivindicação 9, em que a diarilamina secundária é escolhida entre diarilamina secundária octilada/butilada, diarilamina secundária p,p'-dioctilada e diarilamina secundária octilada/estirenada.

12. Composição lubrificante da reivindicação 1, em que o tungstato de organoamônio é um produto de reação de (a) uma fonte de tungstênio e (b) um composto organo contendo nitrogênio básico ou um composto de amina.

13. Composição lubrificante da reivindicação 12, em que a fonte de tungstênio é escolhida a partir de ácido túngstico, trióxido de tungstênio, tungstato de amônio, paratungstato de amônio, dihidrato de tungstato de sódio, tungstato de cálcio e metatungstato de amônio.

14. Composição lubrificante da reivindicação 12, em que o composto (b) é uma alquil mono-amina.

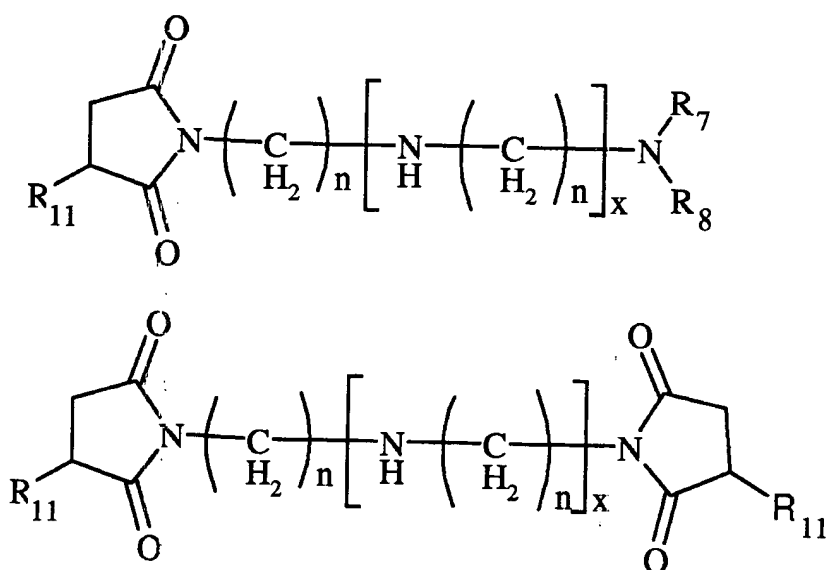
15. Composição lubrificante da reivindicação 14, em que a alquil mono-amina é di-(alquil)amina $C_{11}-C_{14}$ ramificada e linear ou um di-n-octilamina.

16. Composição lubrificante da reivindicação 15, em que a alquil mono-amina é di-(alquil)amina $C_{11}-C_{14}$ ramificada e linear.

17. Composição lubrificante da reivindicação 12, em que o composto (b) é um dispersante de poliamina.

18. Composição lubrificante da reivindicação 17, em que o dispersante de poliamina é uma succinimida mono- ou bis-substituída.

19. Composição lubrificante da reivindicação 18, em que o dispersante de poliamina é uma succinimida mono- ou bis-substituída da fórmula:



15

em que R_{11} é de 8 a 400 átomos de carbono.

20. Composição lubrificante da reivindicação 19, em que R_{11} é de 50 a 200 átomos de carbono.

21. Composição lubrificante da reivindicação 20, em que o dispersante de poliamina é derivado de poliisobutenil tendo peso molecular que varia de 800 - 2.500 gramas por mol e uma polietilenoamina.

RESUMO

COMPOSIÇÕES ANTIOXIDANTES LUBRIFICANTES QUE EMPREGAM

COMPONENTE DE ORGANOTUNGSTATO SINERGÍSTICO

5 A invenção refere-se a um aditivo para aperfeiçoar as capacidades antioxidantes em uma composição lubrificante, onde a composição lubrificante se baseia em uma quantidade maior de um óleo lubrificante e 0,1 - 5,0 por cento em massa de um aditivo, o aditivo incluindo uma diarilamina secundária e um tungstato de organoamônio.