



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

**(21) BR 112019012619-8 A2**



**(22) Data do Depósito:** 15/12/2017

**(43) Data da Publicação Nacional:** 19/11/2019

---

**(54) Título:** POLÍMERO DO TIPO PENTE À BASE DE POLIALQUIL(MET)ACRILATO, COMPOSIÇÃO ADITIVA, COMPOSIÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE E USO DE UM POLÍMERO DO TIPO PENTE À BASE DE POLIALQUIL(MET)ACRILATO

**(51) Int. Cl.:** C10M 149/04; C10M 149/06.

**(30) Prioridade Unionista:** 19/12/2016 EP 16205042.1.

**(71) Depositante(es):** EVONIK OIL ADDITIVES GMBH.

**(72) Inventor(es):** TSUYOSHI YUKI; YASUO ARAI; TOMOHIRO MATSUDA; NOBUHIRO KISHIDA.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2017083038 de 15/12/2017

**(87) Publicação PCT:** WO 2018/114673 de 28/06/2018

**(85) Data da Fase Nacional:** 18/06/2019

**(57) Resumo:** A presente invenção é direcionada a polímeros do tipo pente selecionados que compreende quantidades específicas de macromonômero e (met)acrilatos que contêm nitrogênio, sua preparação, composições lubrificantes que compreendem tais polímeros do tipo pente e seu uso como solubilizantes em composições lubrificantes, especialmente em composições de óleo de motor (EO).

**Relatório Descritivo da Patente de Invenção para “POLÍMERO DO TIPO PENTE À BASE DE POLIALQUIL(MET)ACRILATO, COMPOSIÇÃO ADITIVA, COMPOSIÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE E USO DE UM POLÍMERO DO TIPO PENTE À BASE DE POLIALQUIL(MET)ACRILATO”**

**[001]** A presente invenção é direcionada a polímeros do tipo pente selecionados que compreende quantidades específicas de macromonômero e (met)acrilatos que contêm nitrogênio, sua preparação, composições lubrificantes que compreendem tais polímeros do tipo pente e seu uso como solubilizantes em composições lubrificantes, especialmente em composições de óleo de motor (EO).

**[002]** As indústrias automotivas têm grande interesse na economia de combustível. Para intensificar a economia de combustível, óleos de motor precisam empregar modificadores de (FM) atrito eficazes. Ditiocarbamato de molibdênio (MoDTC) é um FM comumente usado e superior em desempenho de redução de atrito em comparação a outros FM, especialmente em regime de lubrificação de limite.

**[003]** O propósito de um lubrificante é reduzir a quantidade de atrito entre duas superfícies. Em alguns casos, o óleo de base de um lubrificante pode não ter lubrificação suficiente para realizar essa função suficientemente. Nessa situação, modificadores de atrito são adicionados para aumentar a lubrificação do óleo. Modificadores de atrito são usados para modificar o coeficiente de atrito de um lubrificante. Os mesmos são projetados para mudar a quantidade de energia necessária para fazer com que duas superfícies passem uma pela outra.

**[004]** A vasta maioria dos modificadores de atrito em uso atualmente é projetada para reduzir o atrito ou aumentar a lubrificação para melhor economia de combustível. Um modo de alcançar essa meta seria reduzir a viscosidade dos óleos de motor em uso. O desafio é diminuir a viscosidade enquanto mantém um filme lubrificante o suficiente para reduzir desgaste e atrito.

**[005]** Modificadores de atrito são os mais eficientes sob condições de limite ou onde contato de metal com metal ocorre. Modificadores orgânicos de atrito têm cadeias longas e solúveis e uma cabeça polar. A cabeça polar se fixa às superfícies de metal. As cadeias solúveis se alinham lado a lado entre si de modo muito semelhante a fibras em um tapete. As cabeças polares podem ser compreendidas de ácidos fosfóricos ou fosfônicos, aminas, amidas ou ácidos carboxílicos. As cadeias solúveis formam monocamadas densas ou camadas viscosas espessas e reagidas.

Essas camadas cisalham facilmente e criam uma superfície relativamente escorregadia.

**[006]** Tipos mecânicos de modificadores de atrito formam camadas de plaquetas que se alinham entre si, fornecendo uma redução de atrito. O mais comum desses é ditiocarbamato de molibdênio (MoDTC). Esses aditivos reduzem atrito formando-se lâminas únicas nano-dimensionadas dispersas tanto em um carbono como em matriz de pirita. Essas lâminas nano-dimensionadas são orientadas em camadas e deslizam entre si, reduzindo o atrito gerado.

**[007]** À medida que padrões de economia de combustível se tornam mais rigorosos, mais será exigido dos óleos de motor. Embora a tecnologia para modificadores de atrito continue a evoluir, o modo mais eficiente de aprimorar a economia de combustível ou consumo de energia é diminuir a viscosidade do lubrificante. No entanto, pode-se somente prosseguir antes de perder o filme hidrodinâmico e operar tanto em lubrificação de filme misturado como em lubrificação de limite. É nesses dois regimes de lubrificação que o uso de modificadores de atrito torna-se crucial para reduzir atrito.

**[008]** Para projetar a economia de combustível óleos de motor, a redução de atrito em lubrificação hidrodinâmica e misturada e lubrificação de limite é muito importante. MoDTC é conhecido como modificador de atrito que reduz atrito em lubrificação de limite, mas a solubilidade de MoDTC em Grupo III API ou Grupo III+ óleo de base não é tão satisfatória. Por outro lado, aprimoradores de índice de viscosidade de tipo pente podem aumentar o índice de viscosidade (VI) de um óleo lubrificante. O que significa que o mesmo pode reduzir o atrito hidrodinâmico a 40 °C enquanto mantém a viscosidade em alta temperatura. No entanto, a dosagem de MoDTC foi limitada devido à solubilidade. O uso de pente dispersante ajuda a aumentar a solubilidade de MoDTC nos óleos de base de Grupo III+ e a fornecer baixo coeficiente de atrito e baixa KV<sub>40</sub>.

**[009]** Ditiocarbamatos de molibdênio são aditivos conhecidos para formulação de lubrificação. Dialquilditiocarbamatos de molibdênio preparados a partir de dialquilaminas simétricas e misturas de dialquilaminas simétricas são atualmente usadas como aditivos em óleos lubrificantes (assim como misturas dos mesmos) para conferir propriedades antiatrito (consultar o documento nº U.S. 7.763.744 B2). A desvantagem dos dialquilditiocarbamatos de molibdênio é que os mesmos não têm a

solubilidade desejada, especialmente em temperaturas inferiores, de modo que o composto se separa da composição lubrificante, resultando na formação de uma névoa, nuvem ou precipitado na composição lubrificante, reduzindo desse modo sua eficácia.

**[010]** Portanto, é um desejo lubrificar composições que oferecem uma solubilidade aprimorada de modificadores de atrito de dialquilditiocarbamato de molibdênio em composições lubrificantes.

**[011]** Foi constatado agora surpreendentemente que polímeros do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato inovadores têm capacidade de aumentar a solubilidade de molibdênio em composições lubrificantes.

**[012]** A tecnologia de polímero do tipo pente em geral e seu uso como aprimorador de índice de viscosidade já é conhecida (documento nº U.S. 2008/0194443, nº U.S. 2010/0190671 e nº WO 2014/170169), embora um efeito desses compostos na solubilidade de molibdênio em formulações lubrificantes nunca tenha sido descrito.

**[013]** Propriedades de lubrificante são tipicamente aprimoradas pela adição de aditivos aos óleos lubrificantes.

**[014]** As patentes nº U.S. 5.565.130 e U.S. 5.597.871 revelam, por exemplo, o uso de polímeros do tipo pente que compreendem macromônômeros derivados de polibutadieno como aprimoradores de índice de viscosidade. No entanto, um efeito de tais polímeros do tipo pente na solubilidade de molibdênio em formulações lubrificantes não é descrito nas mesmas.

**[015]** O documento nº WO 2007/003238 A1 descreve polímeros do tipo pente solúveis em óleo baseados em macromônômeros à base de poliolefina, especialmente ésteres metacrílicos à base de polibutadieno, e metacrilatos de C1-C10 alquila. Os polímeros do tipo pente podem ser usados como um aditivo para óleos lubrificantes a fim de aprimorar o índice de viscosidade e estabilidade contra cisalhamento. No entanto, um efeito de tais polímeros do tipo pente na solubilidade de molibdênio em formulações lubrificantes não é descrito nas mesmas.

**[016]** O documento nº WO 2009/007147 A1 revela o uso de polímeros do tipo pente à base de macromônômeros à base de poliolefina, especialmente ésteres metacrílicos à base de polibutadieno e metacrilatos de C1-C10 alquila para aprimorar o consumo de combustível de veículos motorizados. No entanto, um efeito de tais

polímeros do tipo pente na solubilidade de molibdênio em formulações lubrificantes não é descrito nas mesmas.

**[017]** O documento nº WO 2010/102903 A1 revela o uso de polímeros do tipo pente dispersantes como aditivos antifadiga para transmissão, motor e óleos hidráulicos. No entanto, um efeito de tais polímeros do tipo pente dispersantes na solubilidade de molibdênio in formulações lubrificantes não é descrito no presente documento.

**[018]** O documento nº DE 10 2009001447 A1 descreve o uso de polímeros do tipo pente adequados para aprimorar a capacidade de carga do óleo hidráulico que tem um índice de viscosidade alta. No entanto, um efeito de tais polímeros do tipo pente na solubilidade de molibdênio em formulações lubrificantes não é descrito nas mesmas.

**[019]** O documento nº WO 2012/025901 (total) A1 revela o uso de polímeros do tipo pente em combinação com modificantes de atrito particular. No entanto, um efeito de tais polímeros do tipo pente na solubilidade de molibdênio em formulações lubrificantes não é descrito nas mesmas.

**[020]** A técnica anterior geralmente focada em polímeros do tipo pente não dispersantes para reduzir o consumo de combustível em termos de lubrificação hidrodinâmica. Esta presente invenção aprimora o atrito para lubrificação misturada e de limite enquanto mantém uma estabilidade de armazenamento a longo prazo, especialmente em baixas temperaturas.

### **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

**[021]** Um primeiro objetivo da presente invenção é direcionada a polímeros do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato, que compreende os seguintes monômeros:

(a) 10 a 20% em peso de ésteres de ácido (met)acrílico e um polibutadieno hidrogenado hidroxilado; e

(b) 0,5% a 5% em peso, preferencialmente, 0,5 a 3% em peso, de um (met)acrilato que contém nitrogênio selecionado a partir do grupo que consiste em (met)acrilatos de aminoalquila, aminoalquil(met)acrilamidas e misturas dos mesmos.

**[022]** Uma primeira modalidade preferencial se refere aos polímeros do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato que compreendem os seguintes monômeros:

(a) 10 a 20% em peso de um éster de ácido (met)acrílico e um polibutadieno

hidrogenado hidroxilado;

(b) 0% a 1% em peso de metacrilato de metila;

(c) 60% a 75% em peso de metacrilato de n-butila;

(d) 10% a 20% em peso de (met)acrilatos de  $C_{10-30}$  alquila, preferencialmente metacrilatos de  $C_{10-15}$  alquila, mais preferencialmente, metacrilatos de  $C_{12-14}$  alquila;

(e) 0% a 1% em peso de monômeros de estireno; e

(f) 0,5 a 3% em peso de um (met)acrilato que contém nitrogênio selecionado a partir do grupo que consiste em (met)acrilatos de aminoalquila, aminoalquil(met)acrilamidas e misturas dos mesmos, preferencialmente, metacrilato de N,N-dimetilaminoetila e metacrilamida de N,N-dimetilaminopropila.

**[023]** Uma primeira modalidade adicionalmente preferencial se refere aos polímeros do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato que compreendem os seguintes monômeros:

(a) 14 a 16% em peso de um éster de ácido (met)acrílico e um polibutadieno hidrogenado hidroxilado;

(b) 0% a 1% em peso de metacrilato de metila;

(c) 65% a 70% em peso de metacrilato de n-butila;

(d) 14% a 17% em peso de metacrilatos de  $C_{10-15}$  alquila, preferencialmente metacrilatos de  $C_{12-14}$  alquila;

(e) 0% a 1% em peso de monômeros de estireno; e

(f) 0,5 a 3% em peso de um (met)acrilato que contém nitrogênio selecionado a partir do grupo que consiste em metacrilato de N,N-dimetilaminoetila e metacrilamida de N,N-dimetilaminopropila.

**[024]** O teor de cada componente (a), (b), (c), (d), (e) e (f) é com base na composição total do polímero do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato.

**[025]** Em uma modalidade particular, as proporções de componentes (a) a (f) adicionam até 100% em peso.

**[026]** O peso molecular ponderal médio  $M_w$  dos copolímeros à base de polialquil(met)acrilato de acordo com a presente invenção está preferencialmente na faixa de 200.000 a 500.000 g/mol, e mais preferencialmente na faixa de 300.000 a 400.000 g/mol.

**[027]** Preferencialmente, os polímeros do tipo pente à base de

polialquil(met)acrilato de acordo com a presente invenção têm um índice de polidispersidade (PDI)  $M_w/M_n$  na faixa de 1 a 6, mais preferencialmente na faixa de 3 a 5.

**[028]**  $M_w$  e  $M_n$  são determinados por cromatografia de permeação por gel (GPC) com detector de RI em tetrahidrofurano a 40 °C com o uso de uma calibração de metacrilato de polimetila (PMMA).

**[029]** Um polímero tipo pente no contexto desta invenção compreende um primeiro polímero, que também é denominado cadeia principal, e diversos polímeros adicionais que são denominados cadeias laterais e são ligados por ligação covalente à cadeia principal. No presente exemplo, a cadeia principal do polímero tipo pente é formada pelos grupos insaturados interligados dos (met)acrilatos mencionados. Os grupos éster dos ésteres (met)acrílicos, os radicais fenila dos monômeros de estireno e os substituintes dos comonômeros polimerizáveis de radical livre adicionais formam as cadeias laterais do polímero do tipo pente.

**[030]** O termo "acrilato" se refere aos ésteres de ácido acrílico; o termo "metacrilato" se refere aos ésteres de ácido metacrílico; e o termo "(met)acrilato" se refere tanto aos ésteres de ácido acrílico quanto aos ésteres de ácido metacrílico.

**[031]** O polibutadieno hidrogenado e hidroxilado para uso, em conformidade com a invenção, tem uma massa molar numérica média  $M_n$  de 4,000. Devido a sua alta massa molar, os polibutadienos hidrogenados e hidroxilados também podem ser denominados macroálcoois no contexto desta invenção.

**[032]** O peso molecular numérico médio  $M_n$  é determinado por cromatografia de exclusão de tamanho com o uso de padrões de polibutadieno comercialmente disponíveis. A determinação é efetuada em DIN 55672-1 por cromatografia de permeação em gel com THF como eluente.

**[033]** Preferencialmente, o polibutadieno hidrogenado hidroxilado tem um nível de hidrogenação de pelo menos 99%. Uma medida alternativa do nível de hidrogenação que pode ser determinada no copolímero da invenção é o número de iodo. O número de iodo se refere ao número de gramas de iodo que pode ser adicionado em 100 g de copolímero. Preferencialmente, o copolímero da invenção tem um número de iodina de não mais do que 5 g de iodina por 100 g de copolímero. O número de iodo é determinado pelo método de Wijs de acordo com DIN 53241-1:1995-05.

**[034]** Polibutadienos hidrogenados e hidroxilados preferenciais podem ser obtidos de acordo com o documento nº GB 2270317.

**[035]** Alguns polibutadienos hidrogenados e hidroxilados também estão comercialmente disponíveis. Os polibutadienos hidrogenados e hidroxilados comerciais incluem, por exemplo, um polibutadieno hidrogenado de função OH a um grau de cerca de 98% em peso (também denominado de copolímero de olefina OCP) que tem, cada um, cerca de 50% de 1,2 unidades de repetição e 1,4 unidades de repetição, de  $M_n = 4.200$  g/mol, da Cray Valley (Paris), uma empresa pertencente da Total (Paris). Um fornecedor adicional de álcoois adequados à base de polibutadieno hidrogenado é a Cray Valley (Paris), uma filial pertence à Total (Paris), ou Sartomer Company (exton, PA, EUA).

**[036]** Preferência é dada aos polibutadienos hidrogenados mono-hidroxilados. Com mais preferência, o polibutadieno hidrogenado hidroxilado é um polibutadieno hidrogenado de terminação hidroxietila ou hidroxipropila. É dada preferência particular aos polibutadienos de terminação hidroxipropila.

**[037]** Esses polibutadienos hidrogenados mono-hidroxilados podem ser preparados pelos primeiros monômeros de butadieno de conversão por polimerização aniônica em polibutadieno. Subsequentemente, por reação dos monômeros de polibutadieno com óxido de etileno ou óxido de propileno, um polibutadieno hidroxifuncionalizado pode ser preparado. Esse polibutadieno hidroxilado pode ser hidrogenado na presença de um catalisador de metal de transição adequado.

**[038]** Os ésteres de ácido (met)acrílico para uso em conformidade com a invenção, e um polibutadieno hidrogenado e hidroxilado descritos, também são denominados de macromonômeros no contexto da presente invenção, devido à alta massa molar dos mesmos.

**[039]** Os macromonômeros para uso em conformidade com a invenção podem ser preparados por meio de transesterificação de (met)acrilatos de alquila. A reação do (met)acrilato de alquila com o polibutadieno hidrogenado e hidroxilado forma o éster da invenção. Preferência é dada ao uso de (met)acrilato de metila ou (met)acrilato de etila como reagente.

**[040]** Essa transesterificação é amplamente conhecida. Por exemplo, é possível, com esse propósito, usar um sistema catalisador heterogêneo, tal como mistura de hidróxido de lítio/óxido de cálcio (LiOH/CaO), hidróxido de lítio puro (LiOH), metóxido



de lítio (LiOMe) ou metóxido de sódio (NaOMe) ou um sistema catalisador homogêneo, tal como titanato de isopropila ( $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ) ou óxido de dioctiltina ( $\text{Sn}(\text{OCt})_2\text{O}$ ). A reação é uma reação de equilíbrio. Portanto, o álcool de baixo peso molecular liberado é tipicamente removido, por exemplo, através de destilação.

**[041]** Adicionalmente, os macromônômeros podem ser obtidos através de um procedimento de esterificação direto, por exemplo, a partir de ácido (met)acrílico ou anidrido (met)acrílico, de preferência sob catálise ácida através de ácido p-toluenossulfônico ou ácido metanossulfônico, ou a partir de ácido metacrílico livre através do método DCC (diciclo-hexilcarbodiimida).

**[042]** Ademais, o presente polibutadieno hidrogenado e hidroxilado pode ser convertido em um éster através de reação com um cloreto de ácido, tal como cloreto de (met)acrilato.

**[043]** Preferencialmente, nas preparações detalhadas acima dos ésteres da invenção, inibidores de polimerização são usados, por exemplo, o radical de piperidinoxila de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametila e/ou éter de monometila de hidroquinona.

**[044]** Alguns desses macromônômeros para uso em conformidade com a presente invenção também estão comercialmente disponíveis, por exemplo, Kraton Liquid® L-1253, que é produzido junto à Kraton Liquid® L-1203 e é um polibutadieno hidrogenado com função de metacrilato até um ponto de cerca de 96% em peso, que tem cerca de 50%, cada um, de 1,2 unidade de repetições e 1,4 unidades de repetição da Kraton Polymers GmbH (Eschborn, Alemanha). Kraton® L-1253 é sintetizado igualmente de acordo com 2270317 GB.

**[045]** Os (met)acrilatos de  $\text{C}_{10-30}$  alquila para uso em conformidade com a invenção são ésteres de ácido (met)acrílico e álcoois de cadeia linear ou ramificada que têm de 10 a 30 átomos de carbono. O termo "metacrilatos de  $\text{C}_{10-30}$  alquila" abrange ésteres (met)acrílicos individuais com um álcool de um comprimento particular e, da mesma maneira, misturas de ésteres (met)acrílicos com álcoois de comprimentos diferentes.

**[046]** (Met)acrilatos de  $\text{C}_{10-30}$  alquila adequados incluem, por exemplo, (met)acrilato de 2-butiloctila, (met)acrilato de 2-hexiloctila, (met)acrilato de decila, (met)acrilato de 2-butildecila, (met)acrilato de 2-hexildecila, (met)acrilato de 2-octildecila, (met)acrilato undecila, (met)acrilato de 2-metilundecila, (met)acrilato de

dodecila, (met)acrilato de 2-metildodecila, (met)acrilato de 2-hexildodecila, (met)acrilato de 2-octildodecila, (met)acrilato de tridecila, (met)acrilato de 2-metiltridecila, (met)acrilato de tetradecila, (met)acrilato de 2-deciltetradecila, (met)acrilato de pentadecila, (met)acrilato de hexadecila, (met)acrilato de 2-metilhexadecila, (met)acrilato de 2-dodecil-hexadecila, (met)acrilato de heptadecila, (met)acrilato de 5-isopropil-heptadecila, (met)acrilato de 4-*terc*-butilooctadecila, (met)acrilato de 5-etilooctadecila, (met)acrilato de 3-isopropilooctadecila, (met)acrilato de octadecila, (met)acrilato de 2-deciloctadecila, (met)acrilato de 2-tetradecilooctadecila, (met)acrilato de nonadecila, (met)acrilato de eicosila, (met)acrilato de cetileicosila, (met)acrilato de estearileicosila, (met)acrilato de docosila e/ou (met)acrilato de eicosiltetratriacontlia. (Met)acrilato de 2-decil-tetradecila, (met)acrilato de 2-deciloctadecila, (met)acrilato de 2-dodecil-1-hexadecila, (met)acrilato de 1,2-octil-1-dodecila, (met)acrilato de 2-tetradecilooctadecila, (met)acrilato de 1,2-tetradecil-octadecila e (met)acrilato de 2-hexadecil-eicosila.

**[047]** Os metacrilatos de C<sub>10-15</sub> alquila para uso em conformidade com a invenção são ésteres de ácido metacrílico e álcoois que têm 10 a 15 átomos de carbono. O termo "metacrilatos de C<sub>10-15</sub> alquila" engloba ésteres metacrílicos individuais com um álcool de um comprimento particular e, da mesma maneira, misturas de ésteres metacrílicos com álcoois de comprimentos diferentes.

**[048]** Os metacrilatos de C<sub>10-15</sub> alquila adequados incluem, por exemplo, metacrilato de decila, metacrilato de undecila, metacrilato de 2-metilundecila, metacrilato de dodecila, metacrilato de 2-metildodecila, metacrilato de tridecila, metacrilato de 2-metiltridecila, metacrilato de tetradecila e/ou metacrilato de pentadecila.

**[049]** Metacrilatos de C<sub>10-15</sub> alquila particularmente preferenciais são ésteres metacrílicos de uma mistura de C<sub>12-14</sub> álcool linear (metacrilato de C<sub>12-14</sub> alquila).

**[050]** Os (met)acrilatos de aminoalquila são preferencialmente selecionados a partir do grupo que consiste em (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetila, (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropila, (met)acrilato aminopentila de N,N-dietila e (met)acrilato de N,N-dibutilaminohexadecila.

**[051]** Aminoalquil(met)acrilamidas preferenciais são (met)acrilamida de N,N-dimetilaminopropila.

**[052]** O copolímero para uso de acordo com a invenção pode ser caracterizados

com base em seu grau molar de ramificação (“ramificação f”). O grau molar de ramificação se refere à porcentagem em % em mol de macronômeros (componente (A)) usados, com base na quantidade molar total de todos os monômeros na composição de monômero. A quantidade molar dos macronômeros usados é calculada com base no peso molecular numérico médio  $M_n$  dos macronômeros. O cálculo do grau molar de ramificação é descrito em detalhes no documento nº WO 2007/003238 A1, especialmente nas páginas 13 e 14, cuja referência é feita aqui explicitamente.

**[053]** Os polímeros do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato de acordo com a invenção têm preferencialmente um grau molar de ramificação  $f_{ramificação}$  de 0,1 a 5% em mol, mais preferencialmente, 0,3 a 2% em mol e, com máxima preferência, 0,3 a 1,1% em mol.

**[054]** Os polímeros do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato em conformidade com a invenção podem ser, em geral, preparados através de polimerização de radical livre e através de métodos relacionados de polimerização de radical livre controlada, por exemplo, ATRP (= polimerização de radical de transferência de átomo) ou RAFT (= transferência de cadeia de fragmentação de adição reversível).

**[055]** A polimerização de radical livre padrão é detalhada, entre outros, em Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sexta Edição. De modo geral, um iniciador de polimerização e, opcionalmente, um agente de transferência de cadeia são usados com esse propósito.

**[056]** Os iniciadores utilizáveis incluem iniciadores azo amplamente conhecidos no campo da técnica, tais como AIBN e 1,1-azobisciclo-hexanocarbonitrila e também compostos de peróxi, tais como peróxido de metil etil cetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dilaurila, terc-butila per-2-etil-hexanoato, peróxido de cetona, peroxoato de terc-butila, peróxido de cetona de metil isobutila, peróxido de ciclo-hexanona, peróxido de dibenzoila, peroxibenzoato de terc-butila, peroxi-isopropilcarbonato de terc-butila, 2,5-bis(2-etil-hexanoilperóxi)-2,5-dimetil-hexano, peróxi-2-etil-hexanoato de terc-butila, peróxi-3,5,5-trimetil-hexanoato de terc-butila, peróxido de dicumila, 1,1-bis(terc-butilaperóxi)ciclo-hexano, 1,1-bis(terc-butilaperóxi)-3,3,5-trimetilciclo-hexano, hidroperóxido de cumila, hidroperóxido terc-butila, bis(4-terc-butilaciclo-hexil) peroxidicarbonato, misturas de dois ou mais dentre os

compostos mencionados acima entre si, e misturas dos compostos mencionados acima com compostos não especificados que podem formar, de igual modo, radicais livres. Os agentes de transferência de cadeia adequados são especialmente mercaptanos solúveis em óleo, por exemplo, mercaptano de n-dodecila ou 2-mercaptoetanol ou, além disso, agentes de transferência de cadeia da classe dos terpenos, por exemplo, terpinoleno.

**[057]** O método ATRP é conhecido na técnica. Presume-se que essa é uma polimerização de radical livre "viva", porém não há intenção de limitação pela descrição do mecanismo. Nesses processos, um composto de metal de transição é reagido com um composto que tem um grupo átomo transferível. Isso envolve transferência do grupo átomo transferível para o composto de metal de transição, como resultado disso o metal é oxidado. Essa reação forma um radical livre que se adiciona em grupos etilênicos. No entanto, a transferência do grupo átomo para o composto de metal de transição é reversível e, assim, o grupo átomo é transferido de volta à cadeia de polímero de crescimento, que resulta na formação de um sistema de polimerização controlada. Consequentemente é possível controlar a formação do polímero, o peso molecular e a distribuição de peso molecular.

**[058]** Esse regime de reação é descrito, por exemplo, por J. -S. Wang, *et al.*, J. Am. Chem. Soc, vol. 117, páginas 5.614 a 5.615 (1995), por Matyjaszewski, *Macromolecules*, vol. 28, páginas 7.901 a 7.910 (1995). Adicionalmente, os pedidos de Patente nº WO 96/30421, WO 97/47661, WO 97/18247, WO 98/40415 e WO 99/10387 revelam variantes da ATRP elucidada acima. Adicionalmente, os polímeros da invenção também podem ser obtidos por meio de métodos de RAFT, por exemplo. Esse método é descrito em detalhes, por exemplo, nos documentos nº WO 98/01478 e WO 2004/083169.

**[059]** A polimerização pode ser conduzida sob pressão padrão, pressão reduzida ou pressão elevada. A temperatura de polimerização também é acrítica. Em geral, no entanto, a mesma está na faixa de -20 a 200 °C, preferencialmente, 50 a 150 °C e, mais preferencialmente, 80 a 130 °C.

**[060]** A polimerização pode ser conduzida com ou sem um solvente. O termo "solvente" deve ser interpretado em um sentido amplo no presente documento. O solvente é selecionado de acordo com a polaridade dos monômeros usados, sendo que é possível, com preferência, usar óleo 100N, óleo de gás comparativamente leve

e/ou hidrocarbonetos aromáticos, por exemplo, tolueno ou xileno.

**[061]** Os polímeros de acordo com a presente invenção são caracterizados por sua contribuição para a solubilidade de molibdênio (orgânico) em composições de óleo lubrificantes.

**[062]** Portanto, a presente invenção se refere ao uso dos polímeros do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato descritos acima como solubilizante para molibdênio (orgânico) em composições de óleo lubrificantes.

**[063]** Os mesmos são especialmente usados para aumentar a solubilidade (e, portanto, a concentração) de molibdênio em composições de óleo lubrificantes.

**[064]** A presente invenção se refere adicionalmente a um método de aumento da solubilidade de molibdênio em composições lubrificantes, especialmente em composições de óleo de motor, adicionando-se os polímeros do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato descritos acima.

**[065]** Com o uso dos polímeros do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato de acordo com a presente invenção, a solubilidade de molibdênio em composições de óleo lubrificantes pode ser aumentada em até 0,2% em peso, com base no peso total da composição de óleo lubrificante.

**[066]** Consequentemente, com o uso de polímeros do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato de acordo com a presente invenção, 0,5 a 5% em peso, preferencialmente, 0,5 a 2% em peso, mais preferencialmente, 1 a 2% em peso, com base no peso total da composição de óleo lubrificante, de ditiocarbamato de molibdênio pode ser dissolvido que entrega 0,005 a 0,5% em peso, preferencialmente, 0,05 a 0,2% em peso, e mais preferencialmente, 0,1 a 0,2% em peso de molibdênio à composição de óleo lubrificante.

**[067]** Um segundo objetivo da presente invenção se refere a uma composição aditiva que compreende:

(A) um óleo-base e

(B) um polímero do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato que compreende os seguintes monômeros:

(a) 10 a 20% em peso de ésteres de ácido (met)acrílico e um polibutadieno hidrogenado hidroxilado; e

(b) 0,5% a 5% em peso de um (met)acrilato que contém nitrogênio selecionado a partir do grupo que consiste em (met)acrilatos de aminoalquila,

aminoalquil(met)acrilamidas e misturas dos mesmos.

**[068]** Um segundo objetivo preferencial se refere a uma composição que compreende:

(A) um óleo-base e

(B) um polímero do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato que compreende os seguintes monômeros:

(a) 10 a 20% em peso de um éster de ácido (met)acrílico e um polibutadieno hidrogenado hidroxilado;

(b) 0% a 1% em peso de metacrilato de metila;

(c) 60% a 75% em peso de metacrilato de n-butila;

(d) 10% a 20% em peso de (met)acrilatos de C<sub>10-30</sub> alquila, preferencialmente metacrilatos de C<sub>10-15</sub> alquila, mais preferencialmente, metacrilatos de C<sub>12-14</sub> alquila;

(e) 0% a 1% em peso de monômeros de estireno; e

(f) 0,5 a 3% em peso de um (met)acrilato que contém nitrogênio selecionado a partir do grupo que consiste em (met)acrilatos de aminoalquila, aminoalquil(met)acrilamidas e misturas dos mesmos, preferencialmente, metacrilato de N,N-dimetilaminoetila e metacrilamida de N,N-dimetilaminopropila.

**[069]** Um segundo objetivo preferencial adicional se refere a uma composição que compreende:

(A) um óleo-base e

(B) um polímero do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato que compreende os seguintes monômeros:

(a) 14 a 16% em peso de um éster de ácido (met)acrílico e um polibutadieno hidrogenado hidroxilado;

(b) 0% a 1% em peso de metacrilato de metila;

(c) 65% a 70% em peso de metacrilato de n-butila;

(d) 14% a 17% em peso de metacrilatos de C<sub>10-15</sub> alquila, preferencialmente metacrilatos de C<sub>12-14</sub> alquila;

(e) 0% a 1% em peso de monômeros de estireno; e

(f) 0,5 a 3% em peso de um (met)acrilato que contém nitrogênio selecionado a partir do grupo que consiste em (met)acrilatos de aminoalquila, aminoalquil(met)acrilamidas e misturas dos mesmos, preferencialmente, metacrilato

de N,N-dimetilaminoetila e metacrilamida de N,N-dimetilaminopropila.

**[070]** O teor de cada componente (A) e (B) é com base no peso total da composição aditiva.

**[071]** Em uma modalidade particular, as proporções dos componentes (A) e (B) adicionam até 100% em peso.

**[072]** O teor de cada componente (a), (b), (c), (d), (e) e (f) é com base na composição total do polímero do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato.

**[073]** Em uma modalidade particular, as proporções dos componentes (a), (b), (c), (d), (e) e (f) adicionam até 100% em peso.

**[074]** O óleo de base a ser usado na composição aditiva e na composição de óleo lubrificante compreende um óleo de viscosidade lubrificante. Tais óleos incluem óleos naturais e sintéticos, óleo derivado de hidrocraqueamento, hidrogenação e hidrofinação, óleos não refinados, refinados, novamente refinados ou misturas dos mesmos.

**[075]** O óleo-base também pode ser definido conforme especificado pelo Instituto Americano de Petróleo (API) (consultar a versão de abril de 2008 de “Appendix E-API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils”, seção 1.3, Subtítulo 1.3. “Base Stock Categories”).

**[076]** O API atualmente define cinco grupos de estoques de base lubrificante (API 1509, Anexo E - API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils e Diesel Engine Oils, setembro de 2011). Os grupos I, II e III são óleos minerais que são classificados pela quantidade de saturados e enxofre que contêm e por seus índices de viscosidade; o Grupo IV são polialfaolefinas; e o Grupo V são todos os outros, incluindo, por exemplo, óleos de éster. A Tabela abaixo ilustra essas classificações do API.

Grupo	Saturados	Teor de enxofre	Índice de Viscosidade (VI)
I	< 90%	> 0,03%	80 a 120
II	pelo menos 90%	não mais que 0,03%.	80 a 120
III	pelo menos 90%	não mais que 0,03%.	pelo menos 120
IV	Todas as poli-alfa-olefinas (PAOs)		
V	Todos os outros não incluídos nos Grupos I, II, III ou IV (por		

Grupo	Saturados	Teor de enxofre	Índice de Viscosidade (VI)
	exemplo, óleos de éster)		

**[077]** A viscosidade cinemática a 100 °C ( $KV_{100}$ ) de óleos de base apolar apropriados usada para preparar uma composição aditiva ou composição lubrificante, em conformidade com a presente invenção, está de preferência na faixa de 1 mm<sup>2</sup>/s a 10 mm<sup>2</sup>/s, com mais preferência na faixa de 2 mm<sup>2</sup>/s a 8 mm<sup>2</sup>/s, de acordo com ASTM D445.

**[078]** Óleos de base adicionais que podem ser usados, em conformidade com a presente invenção, são óleos de base derivados de Fischer-Tropsch de Grupo II-III.

**[079]** Óleos de base derivados de Fischer-Tropsch são conhecidos na técnica. O termo "derivado de Fischer-Tropsch" significa que um óleo-base é um produto de síntese de um processo Fischer-Tropsch ou é derivado do mesmo. Um óleo-base derivado de Fischer-Tropsch também pode ser denominado um óleo-base GTL (Gás para Líquidos). Os óleos de base derivados de Fischer-Tropsch adequados que podem ser usados convenientemente como o óleo-base na composição lubrificante da presente invenção são aqueles conforme, por exemplo, revelados nos documentos nº EP 0.776.959, EP 0.668.342, WO 97/21788, WO 00/15736, WO 00/14188, WO 00/14187, WO 00/14183, WO 00/14179, WO 00/08115, WO 99/41332, EP 1.029.029, WO 01/18156, WO 01/57166 e WO 2013/189951.

**[080]** Especialmente para formulações de óleo de motor são usados óleos de base de Grupo III de API e misturas de diferentes óleos de Grupo III.

**[081]** A composição aditiva da presente invenção compreende preferencialmente 60% a 80% em peso, mais preferencialmente, 70% a 75% em peso de óleo de base (componente (A)), com base no peso total da composição aditiva.

**[082]** A concentração de polímero do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato de componente (B) na composição aditiva está, de preferência, na faixa de 20% em peso a 40% em peso, com mais preferência, na faixa de 1 a 30% em peso, 25% em peso, com base no peso total da composição aditiva.

**[083]** Em uma modalidade particular, as proporções dos componentes (A) e (B) adicionam até 100% em peso.

**[084]** Um terceiro objetivo da presente invenção se refere a uma composição de



óleo lubrificante que compreende:

- (A) 85 a 99% em peso de um óleo de base;
- (B) 0,5 a 10% em peso de um polímero do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato, que compreende os seguintes monômeros:
  - (a) 10 a 20% em peso de ésteres de ácido (met)acrílico e um polibutadieno hidrogenado hidroxilado; e
  - (b) 0,5% a 5% em peso de um (met)acrilato que contém nitrogênio selecionado a partir do grupo que consiste em (met)acrilatos de aminoalquila, aminoalquil(met)acrilamidas e misturas dos mesmos, preferencialmente metacrilato de N,N-dimetilaminoetila e metacrilamida de N,N-dimetilaminopropila;
- (C) 0,5 a 5% em peso de modificador de atrito que contém molibdênio que entrega 0,05 a 0,5% em peso de molibdênio; e
- (D) opcionalmente um ou mais aditivos adicionais.

**[085]** Um terceiro objetivo preferencial da presente invenção se refere a uma composição de óleo lubrificante que compreende:

- (A) 85 a 99% em peso de um óleo de base;
- (B) 0,5 a 10% em peso de um polímero do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato, que compreende os seguintes monômeros:
  - (a) 10 a 20% em peso de um éster de ácido (met)acrílico e um polibutadieno hidrogenado hidroxilado;
  - (b) 0% a 1% em peso de metacrilato de metila;
  - (c) 60% a 75% em peso de metacrilato de n-butila;
  - (d) 10% a 20% em peso de (met)acrilatos de C<sub>10-30</sub> alquila, preferencialmente metacrilatos de C<sub>10-15</sub> alquila, mais preferencialmente, metacrilatos de C<sub>12-14</sub> alquila;
  - (e) 0% a 1% em peso de monômeros de estireno; e
  - (f) 0,5 a 3% em peso de um (met)acrilato que contém nitrogênio selecionado a partir do grupo que consiste em (met)acrilatos de aminoalquila, aminoalquil(met)acrilamidas e misturas dos mesmos, preferencialmente, metacrilato de N,N-dimetilaminoetila e metacrilamida de N,N-dimetilaminopropila;
- (C) 0,5 a 5% em peso de modificador de atrito que contém molibdênio que entrega 0,05 a 0,5% em peso de molibdênio; e
- (D) opcionalmente um ou mais aditivos adicionais.

**[086]** Um terceiro objetivo preferencial adicional da presente invenção se refere a uma composição de óleo lubrificante que compreende:

- (A) 85 a 99% em peso de um óleo de base;
- (B) 0,5 a 10% em peso de um polímero do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato, que compreende os seguintes monômeros:
  - (a) 14 a 16% em peso de um éster de ácido (met)acrílico e um polibutadieno hidrogenado hidroxilado;
  - (b) 0% a 1% em peso de metacrilato de metila;
  - (c) 65% a 70% em peso de metacrilato de n-butila;
  - (d) 14% a 17% em peso de metacrilatos de C<sub>10-15</sub> alquila, preferencialmente metacrilatos de C<sub>12-14</sub> alquila;
  - (e) 0% a 1% em peso de monômeros de estireno; e
  - (f) 0,5 a 3% em peso de um (met)acrilato que contém nitrogênio selecionado a partir do grupo que consiste em (met)acrilatos de aminoalquila, aminoalquil(met)acrilamidas e misturas dos mesmos, preferencialmente, metacrilato de N,N-dimetilaminoetila e metacrilamida de N,N-dimetilaminopropila;
- (C) 0,5 a 5% em peso de modificador de atrito que contém molibdênio que entrega 0,05 a 0,5% em peso de molibdênio; e
- (D) opcionalmente um ou mais aditivos adicionais.

**[087]** O teor de cada componente (A), (B), (C) e (D) é baseado no peso total da composição de óleo lubrificante.

**[088]** Em uma modalidade particular, as proporções de componentes (A) a (D) adicionam até 100% em peso.

**[089]** O teor de cada componente (a), (b), (c), (d), (e) e (f) é com base na composição total do polímero do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato.

**[090]** Em uma modalidade particular, as proporções dos componentes (a), (b), (c), (d), (e) e (f) adicionam até 100% em peso.

**[091]** A composição de óleo lubrificante da presente invenção compreende preferencialmente 88 a 94,5% em peso de um óleo de base (componente (A)), com base no peso total da composição de óleo lubrificante.

**[092]** A concentração do polímero do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato (componente (B)) na composição de óleo lubrificante está preferencialmente na faixa de 5 a 10% em peso, com base no peso total da composição de óleo lubrificante.

**[093]** A concentração do modificador de atrito que contém molibdênio é preferencialmente, 0,5 a 2% em peso e mais preferencialmente, 1 a 2% em peso. Consequentemente, a quantidade de molibdênio que é entregue está preferencialmente na faixa de 0,05 a 0,2% em peso e mais preferencialmente na faixa de 0,1 a 0,2% em peso, com base no peso total da composição de óleo lubrificante.

**[094]** O teor preferencial adicional de componentes (A), (B), (C) e (D) nas composições de óleo lubrificantes de acordo com a presente invenção é conforme detalhado na tabela a seguir:

Composição de Óleo Lubrificante	Componente (A). [% em peso]	Componente (B) [% em peso]	Componente (C). [% em peso]
(1a)	88 a 99	0,5 a 10	0,5 a 2
(2a)	88 a 98,5	0,5 a 10	1 a 2
(3a)	85 a 94,5	5 a 10	0,5 a 5
(4a)	88 a 94,5	5 a 10	0,5 a 2
(5a)	88 a 94	5 a 10	1 a 2

Composição de Óleo Lubrificante	Componente (A). [% em peso]	Componente (B) [% em peso]	Componente (C). [% em peso]	Componente (D) [% em peso]
(1b)	70 a 99	0,5 a 10	0,5 a 5	0 a 15
(2b)	73 a 99	0,5 a 10	0,5 a 2	0 a 15
(3b)	73 a 98,5	0,5 a 10	1 a 2	0 a 15
(4b)	70 a 94,5	5 a 10	0,5 a 5	0 a 15
(5b)	73 a 94,5	5 a 10	0,5 a 2	0 a 15
(6b)	73 a 94	5 a 10	1 a 2	0 a 15

**[095]** Em uma modalidade particular, as proporções de componentes (A), (B), (C) e (D) adicionam até 100% em peso.

**[096]** Como aditivos que pode entregar molibdênio, podem ser usados modificadores de atrito que contém molibdênio comercialmente disponíveis, preferencialmente ditiocarbamatos de molibdênio (MoDTCs).

**[097]** Ditiocarbamatos de molibdênio comercialmente disponíveis são, por exemplo, a série MOLIVAN® da R.T. Vanderbilt Company, Inc., Nova York. Como exemplo especialmente preferencial, Molivan®3000 pode ser usado que contém 10%

de molibdênio.

**[0098]** O modificador de atrito que contém molibdênio pode estar presente em uma faixa de 0,5 a 5% em peso, preferencialmente, 0,5 a 2% em peso, mais preferencialmente, 1 a 2% em peso, com base no peso total da composição de óleo lubrificante, e entrega 0,005 a 0,5% em peso, preferencialmente, 0,05 a 0,2% em peso, e mais preferencialmente, 0,1 a 0,2% em peso de molibdênio.

**[0099]** As composições de óleo lubrificantes de acordo com a presente invenção são caracterizadas por seu baixo coeficiente de atrito. As mesmas são especialmente caracterizadas por um coeficiente de atrito abaixo de 0,1, preferencialmente, entre 0,05 e 0,1 (medido após 30 minutos).

**[0100]** As composições de óleo lubrificantes de acordo com a presente invenção são adicionalmente caracterizadas por seus baixos valores  $KV_{40}$ . O  $KV_{40}$  é preferencialmente abaixo de  $25 \text{ mm}^2/\text{s}$ , mais preferencialmente, entre 18 e  $22 \text{ mm}^2/\text{s}$ , ainda mais preferencialmente, cerca de  $20 \text{ mm}^2/\text{s}$ , isto é,  $20 \pm 1 \text{ mm}^2/\text{s}$  (quando formulado a um dado  $KV_{80}$  de  $7 \text{ mm}^2/\text{s}$ ).

**[0101]** Composições de óleo lubrificantes preferenciais são caracterizadas por um coeficiente de atrito entre 0,05 e 0,1 (medido após 30 minutos) e uma  $KV_{40}$  abaixo de  $25 \text{ mm}^2/\text{s}$ , preferencialmente, entre 18 e  $22 \text{ mm}^2/\text{s}$  e mais preferencialmente de  $20 \pm 1 \text{ mm}^2/\text{s}$ .

**[0102]** A composição de óleo lubrificante de acordo com a invenção também pode conter, como componente (D), aditivos adicionais selecionados a partir do grupo que consiste em aprimoradores VI convencionais, dispersantes, antiespumantes, detergentes, antioxidantes, depressores de ponto de fluidez, aditivos antidesgaste, aditivos de extrema pressão, aditivos anticorrosão, corantes e misturas dos mesmos.

**[0103]** Aprimoradores VI convencionais incluem copolímeros de estireno-dieno hidrogenados (HSDs, US4116 917, US3772196 e US4788316), especialmente com base em butadieno e isopreno, e também copolímeros de olefina (OCPs, K. Marsden: "Literature Review of OCP Viscosity Modifiers", Lubrication Science 1 (1988), 265), especialmente do tipo poli(etileno-co-propileno), que também pode, frequentemente, estar presente em forma N/O-funcional com ação dispersante, ou PAMAs, que estão normalmente presente em forma N-funcional com propriedades aditivas vantajosas (*intensificadores*) como dispersantes, aditivos de proteção ao desgaste e/ou modificadores de atrito (documento nº DE 1.520.696 de Röhm e Haas, documento nº

WO 2006/007934 de RohMax Additives).

**[0104]** Compilações de aprimoradores VI e aprimoradores de ponto de fluidez para óleos lubrificantes, especialmente óleos de motor, são detalhadas, por exemplo, em T. Mang, W. Dresel (eds.): “Lubricants and Lubrication”, Wiley-VCH, Weinheim 2001; R. M. Mortier, S. T. Orszulik (eds.): “Chemistry and Technology of Lubricants”, Blackie Academic & Professional, Londres 1992; ou J. Bartz: “Additive für Schmierstoffe”, Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim 1994.

**[0105]** Dispersantes apropriados incluem derivados de poli-(isobutileno), por exemplo, succinimidas de poli(isobutileno) (PIBSIs), incluindo PIBSIs de boro; e oligômeros de etileno e propileno que têm funções de N/O.

**[0106]** Dispersantes (incluindo dispersantes de boro) são preferencialmente usados em uma quantidade de 0 a 5% em peso, com base na quantidade total da composição de óleo lubrificante.

**[0107]** Antiespumantes adequados são óleos de silicone, óleos de fluorossilicone, éteres de fluoroalquila, etc.

**[0108]** O agente antiespumante é usado, de preferência, em uma quantidade de 0,005 a 0,1% em peso, com base na quantidade total da composição de óleo lubrificante.

**[0109]** Os detergentes preferenciais incluem compostos que contêm metal, por exemplo, fenóxidos; salicilatos; tiofosfonatos, especialmente tiopirofosfonatos, tiofosfonatos e fosfonatos; sulfonatos e carbonatos. Como metal, esses compostos podem conter especialmente cálcio, magnésio e bário. Esses compostos podem ser preferencialmente usados em forma neutra ou de sobrebase.

**[0110]** Os detergentes são usados, de preferência, em uma quantidade de 0,2 a 1% em peso, com base na quantidade total da composição de óleo lubrificante.

**[0111]** Os antioxidantes adequados incluem, por exemplo, antioxidantes à base de fenol e antioxidantes à base de amina.

**[0112]** Antioxidantes à base de fenol incluem, por exemplo, octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato; 4,4' -metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol); 4,4' -bis(2,6-di-t-butilfenol); 4,4' -b é(2-metil-6-t-butilfenol); 2,2'-metilenobis(4-etila -6-t-butilfenol); 2,2'-metilenobis( 4-metil-6-t-butilfenol); 4,4' -butilidenobis(3-metil-6-t-butilfenol); 4,4'-isopropilidonebis(2,6-di-t-butilfenol); 2,2'-metilenobis(4-metil-6-nonilfenol); 2,2'-isobutilidenobis(4,6-dimetilfenol); 2,2'-metilenobis(4-metil-6-

ciclohexilfenol); 2,6-di-t-butil-4-metila fenol; 2,6-di-t-butil-4-etila -fenol; 2,4-dimetil-6-t-butilfenol; 2,6-di-t-amil-p-cresol; 2,6-di-t-butil-4-(N,N'-dimetilaminometila fenol); 4,4'-tiobis(2-metil-6-t-butilfenol); 4,4'-tiobis(3-metil-6-t-butilfenol); 2,2'-tiobis(4-metil-6-t-butilfenol); sulfeto de bis(3-metil-4-hidroxi-5-t-butilbenzila); sulfeto de bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzila); n-octil-3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)propionato; n-octadecil-3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)propionato; 2,2'-tio[dietila -bis-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato], etc. Desses, são especialmente preferenciais antioxidantes à base de bis-fenol e grupo éster que contém antioxidantes à base de fenol.

**[0113]** Os antioxidantes à base de amina incluem, por exemplo, monoalquildifenilaminas tais como monooctildifenilamina, monononildifenilamina, etc.; dialquildifenilaminas, tais como 4,4'-dibutildifenilamina, 4,4'-dipentildifenilamina, 4,4'-dihexildifenilamina, 4,4'-diheptildifenilamina, 4,4'-dioctildifenilamina, 4,4'-dinonildifenilamina, etc.; polialquildifenilaminas, tais como tetrabutildifenilamina, tetrahexildifenilamina, tetraoctildifenilamina, tetranonildifenilamina, etc.; naftilaminas, concretamente alfa-naftilamina, fenil-alfa-naftilamina e adicionalmente fenil-alfa-naftilaminas substituídas por alquila, tais como butilfenil-alfa-naftilamina, pentilfenil-alfa-naftilamina, hexilfenil-alfa-naftilamina, heptilfenil-alfa-naftilamina, octilfenil-alfa-naftilamina, nonilfenil-alfa-naftilamina, etc. Desses, difenilaminas são preferenciais a naftilaminas, a partir do ponto de vista do efeito de antioxidação dos mesmos.

**[0114]** Antioxidantes adequados podem ser adicionalmente selecionados a partir do grupo que consiste em compostos que contêm enxofre e fósforo, por exemplo, ditiofosfatos de metal, por exemplo, ditiofosfatos de zinco (ZnDTPs), "tri-ésteres OOS" = produtos de reação de ácido ditiofosfórico com ligações duplas ativadas a partir de olefinas, ciclopentadieno, norbornadieno,  $\alpha$ -pineno, polibuteno, ésteres acrílicos, ésteres maleicos (sem cinza em combustão); compostos organo-enxofre, por exemplo, sulfetos de dialquila, sulfetos de diarila, polisulfetos, tióis modificados, derivados de tiofeno, xantatos, tioglicóis, tioaldeídos, ácidos carboxílicos que contêm enxofre; compostos de enxofre/nitrogênio heterocíclicos, especialmente dialquildimercaptotiadiazóis, 2-mercaptobenzimidazóis; bis(dialquilditiocarbamato) de zinco e bis(dialquilditiocarbamato) de metileno; compostos de organo-fósforo, por exemplo fosfitos de triarila e trialquila; compostos de organo-cobre e fenóxidos e salicilatos à base de cálcio e magnésio com excesso de base.

**[0115]** Os antioxidantes são usados em uma quantidade de 0 a 15% em peso, de

preferência, de 0,1 a 10% em peso, com mais preferência, de 0,5 a 5% em peso, com base na quantidade total da composição de óleo lubrificante.

**[0116]** Os redutores de ponto de fluidez incluem copolímeros de acetato de etileno-vinila, condensados de parafina e naftaleno clorados, condensados de parafina e fenol clorados, polimetacrilatos, polialquil-estirenos, etc. São preferenciais polimetacrilatos que têm um peso molecular mássico médio de 5,000 a 200,000 g/mol.

**[0117]** A quantidade de redutores de ponto de fluidez é, de preferência, de 0,1 a 5% em peso, com base na quantidade total da composição de óleo lubrificante.

**[0118]** Os aditivos de pressão extrema e antidesgaste preferenciais incluem compostos que contêm enxofre, tais como ditiofosfato de zinco, di-C<sub>3-12</sub>-alquilditiofosfatos de zinco (ZnDTPs), fosfato de zinco, ditiocarbamato de zinco, ditiocarbamato de molibdênio, ditiofosfato de molibdênio, dissulfetos, olefinas sulfonadas, óleos e gorduras sulfonadas, ésteres sulfonados, tiocarbonatos, tiocarbamatos, polissulfetos, etc; compostos que contêm fósforo, tais como fosfitos, fosfatos, por exemplo, fosfatos de trialquila, fosfatos de triarila, por exemplo, fosfato de tricresila, fosfatos de monoalquila e dialquila de amina neutralizada, fosfatos de monoalquila e dialquila etoxilados, fosfonatos, fosfinas, sais de amina ou sais de metal desses compostos, etc; agentes antidesgaste que contêm enxofre e fósforo, tais como tiofosfitos, tiofosfatos, tiofosfonatos, sais de amina ou sais de metal desses compostos, etc.

**[0119]** O agente antidesgaste pode estar presente em uma quantidade de 0 a 3% em peso, de preferência, de 0,1 a 1,5% em peso, com mais preferência, de 0,5 a 0,9% em peso, com base na quantidade total da composição de óleo lubrificante.

**[0120]** Alguns dos compostos listados acima pode cumprir várias funções. ZnDTP, por exemplo, é principalmente um aditivo antidesgaste e aditivo de pressão extrema, porém, também tem o caráter de um antioxidante e inibidor de corrosão (aqui: passivador/desativador de metal).

**[0121]** Os aditivos detalhados acima são descritos em detalhes, *inter alia*, em T. Mang, W. Dresel (edições): "Lubricants and Lubrication", Wiley-VCH, Weinheim 2001; R. M. Mortier, S. T. Orszulik (edições): "Chemistry and Technology of Lubricants".

**[0122]** Preferencialmente, a concentração total do um ou mais aditivos (D) é 0 a 15% em peso, mais preferencialmente, 0,05% a 15% em peso, mais preferencialmente, 3% a 10% em peso, com base no peso total da composição de

óleo lubrificante.

**[0123]** A invenção foi ilustrada pelos seguintes exemplos sem limitação.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **ABREVIACÕES**

**[0124]** AMA metacrilato de C<sub>12-14</sub> alquila

**[0125]** BMA metacrilato de n-butila

**[0126]** DMAEMA metacrilato de N,N-dimetilaminoetila

**[0127]** DMAPMAm metacrilamida de N,N-dimetilaminopropila

**[0128]** Hidroseal

**[0129]** G232H óleo de base de Total com uma KV<sub>100</sub> de 1 cSt

**[0130]** LMA metacrilato de laurila, 73% de C<sub>12</sub>, 27% de C<sub>14</sub>, completamente linear

**[0131]** KV<sub>40</sub> viscosidade cinemática @40 °C, medida de acordo com ASTM D7042

**[0132]** KV<sub>80</sub> viscosidade cinemática @80 °C, medida de acordo com ASTM D7042

**[0133]** KV<sub>100</sub> viscosidade cinemática @100 °C, medida de acordo com ASTM D7042

**[0134]** M<sub>n</sub> Peso molecular numérico médio

**[0135]** M<sub>w</sub> Peso molecular ponderal médio

**[0136]** MMA metacrilato de metila

**[0137]** Molyvan®3000 Teor de molibdênio é 10,1% em peso

**[0138]** NB3020 Nexbase® 3020, óleo de base de Grupo III de Neste com uma KV<sub>100</sub> de 2,2 cSt

**[0139]** NB3043 Nexbase® 3043, óleo de base de Grupo III de Neste com uma KV<sub>100</sub> de 4,3 cSt

**[0140]** PDI Índice de polidispersão

**[0141]** Shell Risella

**[0142]** X420 Grupo III óleo de base de Shell, KV<sub>100</sub> = 4,1 cSt, KV<sub>40</sub> = 18,2 cSt, VI = 131,

**[0143]** Densidade = 0,808 g/cm<sup>3</sup>

**[0144]** tBPO terc-butil peroxetoato

**[0145]** Índice de viscosidade VI, medido de acordo com ASTM D2270

### **MÉTODOS DE TESTE**

**[0146]** Os polímeros do tipo pente de acordo com a presente invenção e os



exemplos comparativos foram caracterizados em relação ao seu peso molecular e PDI.

**[0147]** O peso molecular ponderal médio e o peso molecular numérico médio foram determinados por GPC com detector de RI em tetrahidrofurano a 40 °C com o uso de um metacrilato de calibração de polimetila. Uma combinação de colunas PSS-SDV Linear XL 10  $\mu$ \* 2 e PSS-SDV 100A foi usada. A taxa de fluxo é de 1 ml/min. O volume de injeção é 100  $\mu$ L.

**[0148]** As composições de óleo lubrificantes que incluem os polímeros do tipo pente de acordo com a presente invenção e exemplos comparativos foram caracterizadas em relação à viscosidade cinemática a 40 °C (KV<sub>40</sub>), 80 °C (KV<sub>80</sub>) e 100 °C (KV<sub>100</sub>) para ASTM D445, o índice de viscosidade (VI) a ASTM D 2270, teste de armazenamento em baixa temperatura foi realizado a -20 °C por 1 semana e a aparência foi observada visualmente. O coeficiente de atrito foi medido de acordo com ASTM D6425 (carga: 400 N, Oscilação = 3 mm\*50Hz, Temperatura é 80 °C, Cilindro em disco, Cilindro de aço =  $\phi$ 15 \* 22 mm, Disco de aço =  $\phi$ 24\*7,9 mm, Volume de Amostra = 100  $\mu$ L) e valores são relatados após 30 e 60 minutos.

#### **SÍNTESE DE UM POLIBUTADIENO HIDROGENADO E HIDROXILADO**

**[0149]** O macroálcool preparado foi um polibutadieno hidrogenado de terminação hidroxipropila que tem uma massa molar média  $M_n = 4.750$  g/mol.

**[0150]** O macroálcool foi sintetizado por uma polimerização aniônica de 1,3-butadieno com butilítio a 20 a 45 °C. Depois da obtenção do grau desejado de polimerização, a reação foi paralisada adicionando-se óxido de propileno e lítio foi removido por precipitação com metanol. Subsequentemente, o polímero foi hidrogenado sob uma atmosfera de hidrogênio na presença de um catalisador de metal nobre em até 140 °C e 20 MPa (200 bar) de pressão. Após a hidrogenação terminar, o catalisador de metal nobre foi removido e solvente orgânico foi retirado sob pressão reduzida. Finalmente, o óleo de base NB3020 foi usado para diluição a um teor de polímero de 70% em peso.

**[0151]** O teor de vinila do macroálcool foi 61%, o nível de hidrogenação > 99% e a funcionalidade -OH > 98%. Esses valores foram determinados por <sup>1</sup>H-NMR (espectroscopia de ressonância nuclear).

#### **SÍNTESE DE MACROMONÔMERO (MM)**

**[0152]** Em um aparelho agitado de 2 l equipado com agitador saber, tubo de entrada de ar, termopar com controlador, manta de aquecimento, coluna que tem uma embalagem aleatória de espirais metálicas de 3 mm, divisor de vapor, termômetro de topo, condensador de refluxo e resfriador de substrato, 1.000 g do macroálcool descrito acima são dissolvidos em 450 g de metacrilato de metila (MMA) agitando-se a 60 °C. São adicionados à solução 20 ppm de radical de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxila e 200 ppm de éter de hidroquinona-monometilico. Após aquecer até refluxo de MMA (temperatura de fundo de cerca de 110 °C) enquanto se passa ar através do mesmo para estabilização, cerca de 20 g de MMA são destilados para secagem azeotrópica. Após o resfriamento a 95 °C, 0,30 g de  $\text{LiOCH}_3$  é adicionado, e a mistura é aquecida de volta para refluxo. Após o tempo de reação de cerca de 1 hora, a temperatura de topo caiu até ~64 °C devido à formação de metanol. O azeótropo de metanol/MMA formado é destilado constantemente até que uma temperatura de topo constante de cerca de 100 °C seja novamente estabelecida. Nessa temperatura, a mistura é deixada para reagir durante mais uma hora. Para constituição adicional, o volume de MMA é drenado sob pressão reduzida. Resíduos de catalisador insolúveis são removidos através de filtração por pressão (filtro de profundidade Seitz T1000). O teor de NB3020 “arrastado” nas sínteses de copolímero descrita mais abaixo foi levada em consideração apropriadamente.

#### **PREPARAÇÃO DE POLÍMERO A-C**

**[0153]** Em um béquer, a mistura de reação foi composta de acordo com a Tabela 1. Um frasco de fundo arredondado de 4 gargalos de 2 litros com agitador saber, recobrimento com nitrogênio, termômetro, aquecedor, e condensador de refluxo foi inicialmente carregado com 199,7 g da mistura de reação e aquecido a 95 °C durante agitação. Durante a fase de aquecimento, nitrogênio foi passado pelo frasco de reação para inertização. Ao chegar a 95 °C, 0,20 g de tBPO foi introduzido no frasco de reação; ao mesmo tempo, a alimentação que consiste no resto da mistura de reação e 0,20 g de tBPO foi iniciada. O tempo de alimentação foi de 3 horas; a temperatura de reação foi mantida constante a 95 °C. Ao fim da alimentação, a mesma foi mantida por 45 minutos. Então 101,1 g de NB3043 foi alimentado por 180 minutos. 0,4 g de tBPO foi carregado em óleo de alimentação de diluição de NB3043 em 75 minutos. Ao fim da alimentação, o lote foi mantido a 95 °C por 2 hours, e então 0,40 g de tBPO e 165,3 g de NB3043 foram carregados no frasco de reação. No dia seguinte, 133,1 g

de NB3043 foi carregado no frasco de reação e mantido o lote por 1 hora. 800 g de uma solução de alta viscosidade foi obtida.

### PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS D E E

**[0154]** Os polímeros D e E foram preparados de acordo com os Exemplos 1 e 2 do documento nº WO 2010/102903, respectivamente (consultar as páginas 61 e 62, no presente documento incorporadas a título de referência).

**TABELA 1**

	Polímero A	Polímero B	Polímero C	Polímero D	Polímero E
70% de solução de macrômero em óleo [g]	42,8	42,8	42,8	90,0	94,3
LMA [g]	30,7	32,6	30,0	--	--
AMA [g]				0,3	0,3
BMA [g]	136,8	132,4	139,0	12,6	12,6
Estireno [g]	0,4	0,4	0,4	68,7	65,7
MMA [g]	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3
DMAEMA [g]	1,5	-	-	5,1	--
DMA PMAm [g]	-	4,0	-	--	5,1
<u>NB3043</u> [g]	100,6	100,6	100,6	--	--
Hydroséal G232H [g]	86,2	86,2	86,2	--	--

**[0155]** As composições líquidas dos polímeros do tipo pente resultantes, assim como os pesos moleculares ponderais médios  $M_w$  característicos e os índices de polidispersidade das mesmas (PDI) são fornecidos na Tabela 2.

**[0156]** Se não especificado de outro modo, [%] significa % em peso.

**TABELA 2: COMPOSIÇÕES LÍQUIDAS DOS POLÍMEROS DO TIPO PENTE PREPARADOS DE ACORDO COM A PRESENTE INVENÇÃO**

	EXEMPLO	Exemplo 2	Exemplo 3	EXEMPLO	<u>Exemplo 5</u>
--	---------	-----------	-----------	---------	------------------

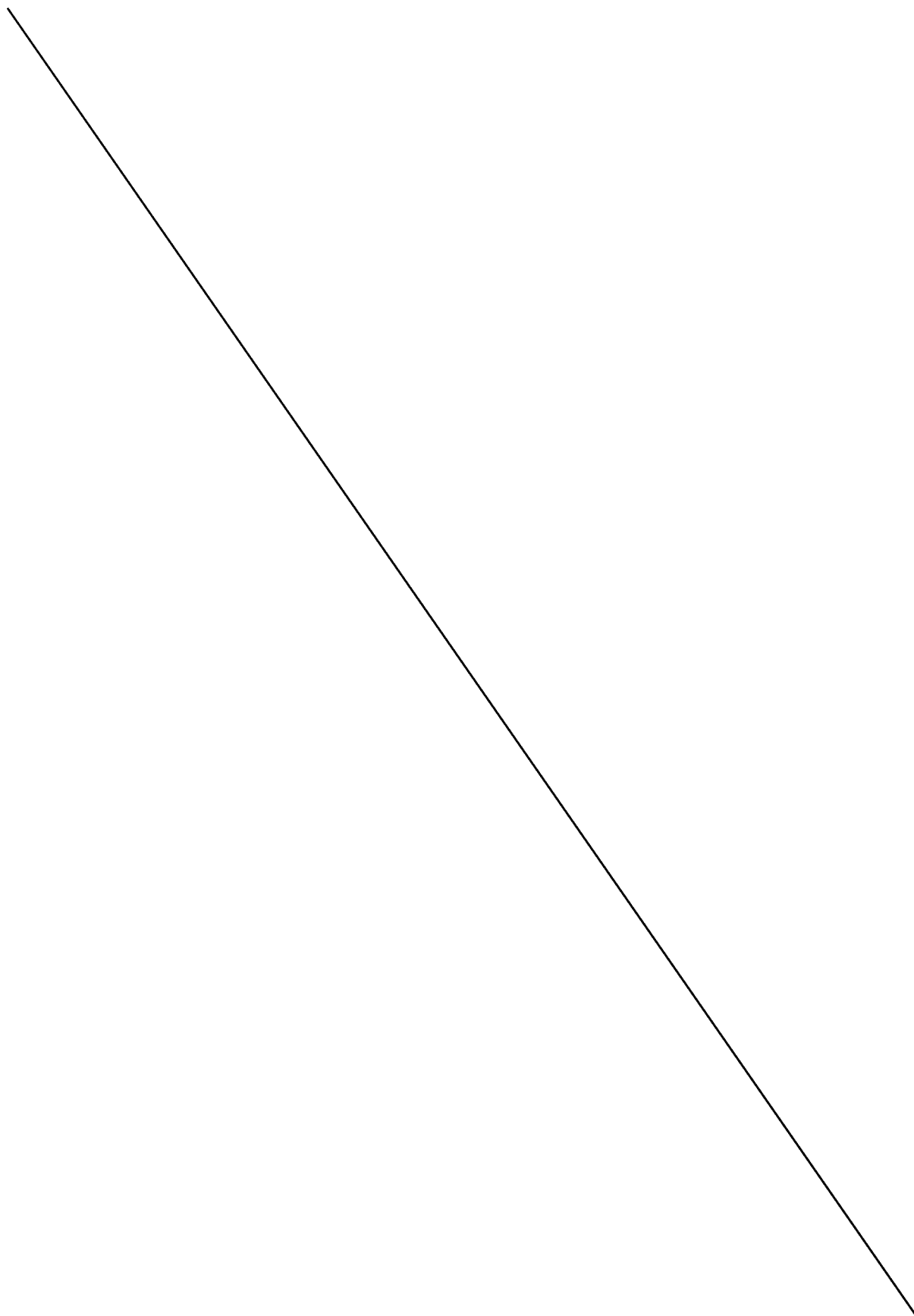
	<b>1</b>		<b>(CE)*)</b>	<b>4 (CE)*)</b>	<b>(CE)*)</b>
Polímero	Polímero A	Polímero B	Polímero C	Polímero D	Polímero E
Macrômonomero [%]	15,0	15,0	15,0	42,0	44,0
LMA [%]	15,3	16,3	15,0	0,2	0,2
MMA [%]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
BMA [%]	68,5	66,3	69,6	8,4	8,4
Estireno [%]	0,2	0,2	0,2	45,8	43,8
DMAEMA [%]	--	2,0	--	--	3,4
DMAEMA [%]	0,8	--	--	3,4	--
Total [%]	100	100	100	100	100
M <sub>w</sub> [g/mol]	331,444	323,478	347,668	225,255	239,988
M <sub>n</sub> [g/mol]	84,735	73,791	86,096	55,663	48,418
PDI	3,91	4,38	4,04	4,05	4,96

\*) CE = exemplo comparativo

**[0157]** Os Exemplos 1 e 2 são de acordo com a presente invenção e compreendem monômeros N-dispersantes dentro das faixas definidas. O exemplo 3 é um exemplo comparativo visto que o mesmo não compreende nenhum monômero N-dispersante. Os exemplos 4 e 5 compreendem monômeros N-dispersantes (DMAEMA e DMAEMA), mas quantidades maiores de macromonômero e quantidades menores de metacrilato de butila do que as definidas na presente invenção.

**[0158]** Para demonstrar o efeito dos polímeros à base de polialquil(metacrilato) do tipo pente de acordo com a presente invenção na solubilidade de molibdênio em composições de óleo lubrificantes, diferentes exemplos de formulação **A** foram preparados e os dados de viscosidade correspondentes (KV<sub>40</sub>, KV<sub>80</sub>, KV<sub>100</sub>, VI),

estabilidade (teste de armazenamento) e coeficientes de atrito foram determinados. Os resultados são resumidos na Tabela 3.



**TABELA 3: COMPOSIÇÕES DE ÓLEO LUBRIFICANTE A**

	<u>A1</u>	<u>A2</u>	<u>A3</u>	<u>A4</u>	<u>A5</u>	<u>A6</u> (CE) <sup>*)</sup>	<u>A7</u> (CE) <sup>*)</sup>	<u>A8</u> (CE) <sup>*)</sup>	<u>A9</u> (CE) <sup>*)</sup>
Polímero A [%]	7,9	--	--	--	--	--	--	--	--
Polímero B [%]	--	8,4	7,9	7,9	7,8	--	--	--	--
Polímero C [%]	--	--	--	--	--	--	8,0	8,0	7,9
Polímero D [%]	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Polímero E [%]	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Óleo de base (Shell Risella X420) [%]	91,1	91,1	91,1	90,6	90,2	99,0	91,8	91,5	91,1
Molyvan®3000 (MoDTC) [%]	1,0	0,50	1,0	1,50	2,0	1,0	0,25	0,50	1,0
Teor de Mo [%]	0,10	0,050	0,10	0,15	0,20	0,10	0,025	0,05	0,10
Total [%]	100	100	100	100	100	100	100	100	100
KV <sub>100</sub> [mm <sup>2</sup> /s]	4,89	4,88	4,86	4,88	4,92	**)	5,05	5,08	**)

	<b><u>A1</u></b>	<b><u>A2</u></b>	<b><u>A3</u></b>	<b><u>A4</u></b>	<b><u>A5</u></b>	<b><u>A6</u> (CE)*)</b>	<b><u>A7</u> (CE)*)</b>	<b><u>A8</u> (CE)*)</b>	<b><u>A9</u> (CE)*)</b>
KV <sub>80</sub> [mm <sup>2</sup> /s]	6,91	6,93	6,91	6,95	7,01		6,92	6,96	
KV <sub>40</sub> [mm <sup>2</sup> /s]	20,04	20,10	20,14	20,23	20,42		19,68	19,77	
VI	181	179	177	177	178		202	203	
Teste de armazenamento em baixa temperatura (-20 °C, 1 semana)	Sem precipitação	Sem precipitação	Sem precipitação	Sem precipitação	Sem precipitação	Precipitação foi observada	Sem precipitação	Sem precipitação	Precipitação foi observada
Teste SRV @80 °C Coeficiente de atrito @30 min	0,067	0,157	0,072	0,073	0,067	--	--	0,155	--
Teste SRV @80 °C Coeficiente de atrito @60 min	0,149	0,139	0,141	0,066	0,060	--	--	0,159	--

\*) CE = exemplo comparativo

\*\*) Não aplicável devido à precipitação de MoDTC

### **TABELA 3 CONTINUADA**

	<b><u>A10</u></b> <b>(CE)*</b>	<b><u>A11</u></b> <b>(CE)*</b>	<b><u>A12</u></b> <b>(CE)*</b>	<b><u>A13</u></b> <b>(CE)*</b>
Polímero A [%]	--	--	--	--
Polímero B [%]	--	--	--	--
Polímero C [%]	--	--	--	--
Polímero D [%]	4,2	4,2	--	--
Polímero E [%]	--	--	4,0	3,9
Óleo de base (Shell Risella X420) [%]	94,8	93,8	95,0	94,1
Molyvan®3000 (MoDTC) [%]	1,0	2,0	1,0	2,0
Teor de Mo [%]	0,10	0,20	0,10	0,20
Total [%]	100	100	100	100
KV <sub>100</sub> [mm <sup>2</sup> /s]	4,72	4,78	4,71	4,76
KV <sub>80</sub>	6,98	7,03	6,93	7,0



	<b>A10 (CE)*)</b>	<b>A11 (CE)*)</b>	<b>A12 (CE)*)</b>	<b>A13 (CE)*)</b>
[mm <sup>2</sup> /s]				
KV <sub>40</sub> [mm <sup>2</sup> /s]	20,78	21,15	20,81	21,15
VI	154	155	153	153
Teste de armazenamento em baixa temperatura (-20 °C, 1 semana)	Sem precipitação, mas a aparência foi turva	Precipitação foi observada	Sem precipitação, mas a aparência foi turva	Precipitação foi observada
Teste SRV @80 °C Coeficiente de atrito @30 min	0,051	--	0,053	--
Teste SRV @80 °C Coeficiente de atrito @60 min	0,139	--	0,149	--

\*) CE = exemplo comparativo

\*\*) Não aplicável devido à precipitação de MoDTC

**[0159]** As formulações A1 a A5 são de acordo com a presente invenção visto que as mesmas contêm um polímero do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato que compreende um macromonômero e (met)acrilatos que contêm nitrogênio. A formulação A6 não contém nenhum polímero do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato; formulações A7 a A9 contêm um polímero do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato, mas nenhum monômero que contém-nitrogênio. As formulações A10 a A13 contêm um polímero do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato, mas quantidades de macromonômero e metacrilato de butila diferentes das faixas reivindicadas.

**[0160]** Visto que a temperatura de teste de SRV é 80 °C, a  $KV_{80}$  de todas as formulações foi ajustada para cerca de 7 mm<sup>2</sup>/s de modo a minimizar a influência de viscosidade nos coeficientes de atrito correspondentes.

**[0161]** A Tabela 3 mostra claramente quem em formulações que compreendem um polímero do tipo pente de acordo com a presente invenção (Formulações A1 a A5) até 2% de ditiocarbamato de molibdênio (Molyvan®3000) pode ser dissolvido (entregando até 0,2% em peso de molibdênio); os testes de armazenamento não revelaram nenhuma turvação ou precipitação. Molyvan®3000 compreende 10% em peso de molibdênio.

**[0162]** A Formulação A6 que não contém um polímero do tipo pente não pôde se dissolver mesmo 1% de ditiocarbamato de molibdênio (Molyvan®3000); precipitação foi observada.

**[0163]** Ao usar um polímero do tipo pente sem monômero N-dispersante, em formulações correspondentes, poderiam ser dissolvidos até 0,5% de ditiocarbamato de molibdênio (Molyvan®3000). Ao adicionar 1% de ditiocarbamato de molibdênio (Molyvan®3000), precipitação foi observada (Formulações A7 a A9).

**[0164]** Ao usar polímeros do tipo pente que compreendem monômeros N-dispersantes, mas diferentes quantidades de macromonômero e metacrilato de butila do que as faixas reivindicadas, em formulações correspondentes pode ser dissolvido 1% de ditiocarbamato de molibdênio (Molyvan®3000), mas já aparece turvação (Formulações A10 e A12). Adicionando-se 2% de ditiocarbamato de molibdênio (Molyvan®3000), precipitação foi observada (Formulações A11 e A13).

**[0165]** Adicionalmente, somente as composições que compreendem um polímero do tipo pente de acordo com a presente invenção mostram redução de atrito a longo

prazo significativa (teste SRV após 60 minutos): o coeficiente de atrito pode ser reduzido especialmente quando 0,15 e 0,2% de molibdênio são adicionados de 0,139 (Formulação A2 que compreende 0,05% de molibdênio) a 0,066 (Formulação A4 que compreende 0,15% de molibdênio) e 0,060 (Formulação A5 que compreende 0,2% de molibdênio).

## REIVINDICAÇÕES

1. Polímero do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato, **caracterizado por** consistir nos seguintes monômeros:

(a) 10 a 20% em peso de um éster de ácido (met)acrílico e um polibutadieno hidrogenado hidroxilado;

(b) 0% a 1% em peso de metacrilato de metila;

(c) 60% a 75% em peso de metacrilato de n-butila;

(d) 10% a 20% em peso de metacrilatos de C<sub>10-15</sub> alquila, preferencialmente metacrilatos de C<sub>12-14</sub> alquila;

(e) 0% a 1% em peso de monômeros de estireno; e

(f) 0,5 a 3% em peso de um (met)acrilato que contém nitrogênio selecionado a partir do grupo que consiste em (met)acrilatos de aminoalquila, aminoalquil(met)acrilamidas e misturas dos mesmos.

2. Polímero do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** consistir nos seguintes monômeros:

(a) 14 a 16% em peso de um éster de ácido (met)acrílico e um polibutadieno hidrogenado hidroxilado;

(b) 0% a 1% em peso de metacrilato de metila;

(c) 65% a 70% em peso de metacrilato de n-butila;

(d) 14% a 17% em peso de metacrilatos de C<sub>10-15</sub> alquila, preferencialmente metacrilatos de C<sub>12-14</sub> alquila;

(e) 0% a 1% em peso de monômeros de estireno; e

(f) 0,5 a 3% em peso de um (met)acrilato que contém nitrogênio selecionado a partir do grupo que consiste em metacrilato de N,N-dimetilaminoetila e metacrilamida de N,N-dimetilaminopropila.

3. Copolímero de polialquil(met)acrilato, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado por** os mesmos terem um peso molecular ponderal médio  $M_w$  na faixa de 200.000 a 500.000 g/mol, preferencialmente na faixa de 300.000 a 400.000 g/mol.

4. Copolímero de polialquil(met)acrilato, de acordo com a reivindicação 1 a 3, **caracterizado por** o polibutadieno hidrogenado hidroxilado do componente (a) ter um peso molecular ponderal médio  $M_n$  na faixa de 4.000 a 6.000 g/mol, preferencialmente de 4.000 a 5.000 g/mol.

5. Copolímero de polialquil(met)acrilato, de acordo com a reivindicação 1 a 4, **caracterizado por** os (met)acrilatos que contêm nitrogênio serem selecionados a partir do grupo que consiste em metacrilato de N,N-dimetilaminoetila, N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida e misturas dos mesmos.

6. Composição aditiva **caracterizada por** compreender:

(A) 60 a 80% em peso de um óleo-base e

(B) 20 a 40% em peso de um copolímero de polialquil(met)acrilato, que consiste nos seguintes monômeros:

(a) 10 a 20% em peso de um éster de ácido (met)acrílico e um polibutadieno hidrogenado hidroxilado;

(b) 0% a 1% em peso de metacrilato de metila;

(c) 60% a 75% em peso de metacrilato de n-butila;

(d) 10% a 20% em peso de metacrilatos de C<sub>10-15</sub> alquila, preferencialmente metacrilatos de C<sub>12-14</sub> alquila;

(e) 0% a 1% em peso de monômeros de estireno; e

(f) 0,5 a 3% em peso de um (met)acrilato que contém nitrogênio selecionado a partir do grupo que consiste em (met)acrilatos de aminoalquila, aminoalquil(met)acrilamidas e misturas dos mesmos.

7. Composição aditiva, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizada por** o copolímero de polialquil(met)acrilato consistir nos seguintes monômeros:

(a) 14 a 16% em peso de um éster de ácido (met)acrílico e um polibutadieno hidrogenado hidroxilado;

(b) 0% a 1% em peso de metacrilato de metila;

(c) 65% a 70% em peso de metacrilato de n-butila;

(d) 14% a 17% em peso de metacrilatos de C<sub>10-15</sub> alquila, preferencialmente

metacrilatos de C<sub>12-14</sub> alquila;

(e) 0% a 1% em peso de monômeros de estireno; e

(f) 0,5 a 3% em peso de um (met)acrilato que contém nitrogênio selecionado a partir do grupo que consiste em metacrilato de N,N-dimetilaminoetila e metacrilamida de N,N-dimetilaminopropila.

8. Composição aditiva, de acordo com a reivindicação 6 ou 7, **caracterizada por** o óleo de base ser selecionado a partir do grupo que consiste em API óleos de Grupo I, II, III, IV, V e misturas dos mesmos.

9. Composição aditiva, de acordo com a reivindicação 6, 7 ou 8, **caracterizada por** o componente (A) estar presente em uma quantidade de 70 a 75% em peso e o componente (B) estar presente em uma quantidade de 25 a 30% em peso.

10. Composição de óleo lubrificante **caracterizada por** compreender:

(A) 85 a 99% em peso de um óleo de base;

(B) 0,5 a 10% em peso de um polímero do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato, que consiste nos seguintes monômeros:

(a) 10 a 20% em peso de um éster de ácido (met)acrílico e um polibutadieno hidrogenado hidroxilado;

(b) 0% a 1% em peso de metacrilato de metila;

(c) 60% a 75% em peso de metacrilato de n-butila;

(d) 10% a 20% em peso de metacrilatos de C<sub>10-15</sub> alquila, preferencialmente metacrilatos de C<sub>12-14</sub> alquila;

(e) 0% a 1% em peso de monômeros de estireno; e

(f) 0,5 a 3% em peso de um (met)acrilato que contém nitrogênio selecionado a partir do grupo que consiste em (met)acrilatos de aminoalquila, aminoalquil(met)acrilamidas e misturas dos mesmos;

(C) 0,5 a 5% em peso de modificador de atrito que contém molibdênio que entrega 0,005 a 0,5% em peso de molibdênio; e

(D) opcionalmente, um ou mais aditivos adicionais.

11. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizada por** componente (A) estar presente em uma quantidade de 88 a 98,5% em peso, o componente (B) estar presente em uma quantidade de 0,5 a 10% em peso e o componente (C) estar presente em uma quantidade de 1 a 2% em peso, que entrega 0,1 a 0,2% em peso de molibdênio, com base no peso total da composição de óleo lubrificante.

12. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 10 ou 11, **caracterizada por** o óleo de base ser selecionado a partir do grupo que consiste em óleos de Grupo III API e misturas dos mesmos.

13. Composição de óleo lubrificante, de acordo com a reivindicação 10, 11 ou 12, **caracterizada por** um coeficiente de atrito abaixo de 0,1; preferencialmente, entre 0,05 e 0,1.

14. Uso de um polímero do tipo pente à base de polialquil(met)acrilato, de acordo com as reivindicações 1 a 5, **caracterizado por** ser como um solubilizante for molibdênio, especialmente derivado de ditiocarbamato de molibdênio (MoDTC) em composições de óleo lubrificantes.

15. Uso, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado por** 0,005 a 0,5% em peso, preferencialmente 0,05 a 0,2% em peso, e mais preferencialmente 0,1 a 0,2% em peso de molibdênio poderem ser dissolvidos.

**Resumo da Patente de Invenção para “POLÍMERO DO TIPO PENTE À BASE DE POLIALQUIL(MET)ACRILATO, COMPOSIÇÃO ADITIVA, COMPOSIÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE E USO DE UM POLÍMERO DO TIPO PENTE À BASE DE POLIALQUIL(MET)ACRILATO”**

A presente invenção é direcionada a polímeros do tipo pente selecionados que compreende quantidades específicas de macromonômero e (met)acrilatos que contêm nitrogênio, sua preparação, composições lubrificantes que compreendem tais polímeros do tipo pente e seu uso como solubilizantes em composições lubrificantes, especialmente em composições de óleo de motor (EO).