



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

(11) BR 112018000353-0 B1



(22) Data do Depósito: 14/07/2016

(45) Data de Concessão: 18/01/2022

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE, E, MÉTODO PARA REDUZIR EVENTOS DE PRÉ-IGNIÇÃO DE BAIXA VELOCIDADE

(51) Int.Cl.: C10M 159/20; C10M 159/24.

(30) Prioridade Unionista: 05/05/2016 US 15/147317; 16/07/2015 US 62/193297; 19/02/2016 US 15/047934.

(73) Titular(es): AFTON CHEMICAL CORPORATION.

(72) Inventor(es): KRISTIN FLETCHER; WILLIAM Y. LAM; KONGSHENG YANG; JEREMY STYER.

(86) Pedido PCT: PCT US2016042220 de 14/07/2016

(87) Publicação PCT: WO 2017/011633 de 19/01/2017

(85) Data do Início da Fase Nacional: 08/01/2018

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE, E, MÉTODO PARA REDUZIR EVENTOS DE PRÉ-IGNIÇÃO DE BAIXA VELOCIDADE. Uma composição de óleo lubrificante e método de operação de um motor de combustão interna reforçado. A composição de óleo lubrificante inclui mais que 50% em peso de um óleo base, um detergente superbásico tendo um TBN mais que 225 mg de KOH/g e um detergente de base baixa/neutro tendo um TBN até 175 mg de KOH/g. Uma quantidade total de cálcio a partir do detergente superbásico e de base baixa/neutro é mais que 1100 ppm a menos do que 2400 ppm em peso, com base no peso total da composição de óleo lubrificante. A composição de óleo lubrificante e método podem ser eficazes para reduzir eventos pré-ignição de baixa velocidade em um motor de combustão interna reforçado lubrificado com a composição de óleo lubrificante em relação às composições disponíveis comercialmente de óleo lubrificante.

“COMPOSIÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE, E, MÉTODO PARA REDUZIR EVENTOS DE PRÉ-IGNIÇÃO DE BAIXA VELOCIDADE”

CAMPO TÉCNICO

[001] A presente invenção se refere às composições lubrificantes que contêm um ou mais aditivos solúveis em óleo e o uso de tais composições de óleo lubrificante para melhorar a pré-ignição a baixa velocidade.

FUNDAMENTOS

[002] Os motores turbocarregados ou supercarregados (ou seja motores de combustão interna impulsioneados) podem apresentar um fenômeno de combustão anormal conhecido como pré-ignição estocástica ou pré-ignição de baixa velocidade (ou “LSPI”). LSPI é um evento de pré-ignição que pode incluir picos de pressão muito alta, combustão precoce durante um ângulo de manivela inadequado e batimento. Todos estes, individualmente e em conjunto, têm o potencial de causar degradação e/ou graves danos ao motor. No entanto, como os eventos LSPI ocorrem apenas esporadicamente e de forma descontrolada, é difícil identificar as causas para este fenômeno e desenvolver soluções para suprimi-lo.

[003] Pré-ignição é uma forma de combustão que resulta da ignição da mistura de ar e combustível na câmara de combustão antes da ignição desejada da mistura de ar-combustível pelo dispositivo de ignição. Pré-ignição tem sido tipicamente um problema durante a operação do motor em alta velocidade uma vez que o calor de operação do motor pode aquecer uma parte da câmara de combustão a uma temperatura suficiente para inflamar a mistura de ar-combustível ao entrar em contato. Este tipo de pré-ignição é por vezes referida como pré-ignição de ponto quente.

[004] Mais recentemente, a combustão anormal intermitente foi observada em motores de combustão interna impulsioneados em baixas velocidades e cargas média a alta. Por exemplo, durante a operação do motor a 3.000 rpm ou menos, sob carga, com um freio de pressão médio eficaz

(BMEP) de pelo menos 10 bar, pré-ignição de baixa velocidade (LSPI) pode ocorrer de uma forma aleatória e estocástica. Durante a operação de baixa velocidade do motor, o tempo de curso de compressão é mais longo.

[005] Vários estudos publicados têm demonstrado que o uso de turbocompressor, projeto do motor, revestimentos de motor, forma de pistão, escolha de combustível e/ou aditivos de óleo de motor podem contribuir para um aumento de eventos LSPI. Uma teoria sugere que a autoignição de gotículas de óleo de motor que entram na câmara de combustão do motor a partir da fenda de pistão (o espaço entre o pacote de anel de pistão e o revestimento do cilindro) pode ser uma causa de eventos LSPI. Por conseguinte, existe uma necessidade de componentes e/ou combinações de aditivo de óleo de motor que sejam eficazes para reduzir ou eliminar LSPI em motores de combustão interna impulsionados.

SUMÁRIO E TERMOS

[006] A presente divulgação se refere a uma composição de óleo lubrificante e método de operação de um motor de combustão interna impulsionado. A composição de óleo lubrificante inclui mais que 50% em peso de um óleo base de viscosidade lubrificante, pelo menos 0,3% em peso de um detergente alcalino tendo um número de base total (TBN) maior que 225 mg de KOH/g e, pelo menos, 0,2% em peso de um detergente de base baixa/neutro tendo um TBN menor ou igual a 175 mg de KOH/g, em que uma quantidade total de cálcio a partir das faixas de detergente alcalinos e de base baixa/neutro a partir de mais que 1100 ppm em peso a menos do que 2400 ppm em peso, com base no peso total da composição de óleo lubrificante. A composição de óleo lubrificante pode ser eficaz para reduzir eventos pré-ignição de baixa velocidade do motor de combustão interna impulsionado lubrificado com a composição de óleo lubrificante.

[007] Em outra modalidade, a divulgação proporciona um método para reduzir eventos pré-ignição de baixa velocidade de um motor de

combustão interna impulsionado. O método inclui uma etapa de lubrificação do motor de combustão interna impulsionado com uma composição de óleo lubrificante incluindo mais que 50% em peso de um óleo base de viscosidade lubrificante, pelo menos 0,3% em peso de um detergente alcalino tendo um TBN maior que 225 mg de KOH/g, e, pelo menos, 0,2% em peso de um de base baixa/neutro tendo um TBN até 175 mg de KOH/g. A quantidade total de cálcio a partir das faixas de detergente alcalinos e pouco básicos/neutro a partir de mais que 1100 ppm em peso a menos do que 2400 ppm em peso, com base no peso total da composição de óleo lubrificante. O motor de combustão interna impulsionado é operado e lubrificado com a composição de óleo lubrificante por meio da qual os eventos de pré-ignição de baixa velocidade no motor lubrificado com a composição de óleo lubrificante podem ser reduzidos.

[008] Em qualquer uma das modalidades anteriores, o detergente alcalino pode incluir um detergente contendo cálcio alcalino. O detergente contendo cálcio alcalino pode ser selecionado a partir de um detergente sulfonato de cálcio alcalino e um detergente fenato de cálcio alcalino. Em cada uma das modalidades, o detergente alcalino pode ser um detergente contendo cálcio ou uma mistura de dois ou mais detergentes contendo cálcio alcalinos. Em cada uma das modalidades anteriores, os um ou mais detergentes alcalino contendo cálcio podem proporcionar de cerca de 900 a cerca de 2000 ppm em peso de cálcio para a composição de óleo lubrificante com base em um peso total da composição de óleo lubrificante.

[009] Em qualquer uma das modalidades anteriores, o detergente de base baixa/neutro pode ser um detergente contendo cálcio e o detergente de base baixa/neutro pode ser um detergente selecionado a partir de um detergente sulfonato de cálcio e um detergente fenato de cálcio contendo cálcio. Em modalidades anteriores, pelo menos 4% em peso do detergente total na composição de óleo lubrificante pode ser de um detergente de base

baixa/neutro. Em cada uma das modalidades anteriores, a composição de óleo lubrificante pode ter uma proporção total mmol de metal (M) para número de base total (TBN) que varia de mais que 4,5 até cerca de 10,0 ou de mais que 8 a cerca de 10.

[0010] Em cada uma das modalidades anteriores, a redução dos eventos de pré-ignição de baixa velocidade (LSPI) podem ser expressos como uma proporção de eventos LSPI de um óleo de teste em relação aos eventos LSPI de um óleo de referência (daqui em diante “a proporção LSPI”), em que o óleo de referência R-1 inclui um detergente contendo cálcio alcalino como o único detergente na composição de óleo lubrificante em uma quantidade que fornece cerca de 2400 ppm de cálcio para a composição de óleo lubrificante. Em modalidades anteriores, os eventos LSPI podem ser expressos como contagens de LSPI durante 25.000 ciclos de motor, em que o motor está funcionando a 2.000 rotações por minuto (RPM) com uma pressão média eficaz de freio (BMEP) de 18.000 kPa.

[0011] Em cada uma das modalidades anteriores, o óleo base pode ser selecionado a partir dos óleos base de Grupo I, Grupo II, Grupo III, Grupo IV, ou Grupo V, e uma combinação de dois ou mais dos anteriores. Em outras modalidades, mais que 50% em peso de óleo base é selecionado de entre óleos de base do grupo que consiste em Grupo II, Grupo III, grupo IV, ou Grupo V, e uma combinação de dois ou mais dos anteriores, em que mais que 50% em peso de óleo base é além de óleos diluentes que surgem a partir do fornecimento de componentes aditivos ou melhoradores do índice de viscosidade na composição.

[0012] Em cada uma das modalidades anteriores, a composição de óleo lubrificante pode incluir um ou mais componentes selecionados a partir de modificadores de atrito, agentes antidesgaste, antioxidantes, dispersantes, e melhoradores do índice de viscosidade.

[0013] Em modalidades anteriores do método aqui descrito, o motor,

em operação, pode gerar um nível de pressão eficaz média de freio maior que 1500 kPa (BMEP) a uma velocidade de motor de menos do que 3000 rotações por minuto (rpm) ou uma BMEP de 1.800 kPa a uma velocidade do motor de 2000 rpm.

[0014] Em cada uma das modalidades anteriores, a composição de óleo lubrificante pode ser eficaz para passar por um teste de oxidação de bancada TEOST 33.

[0015] Em cada uma das modalidades anteriores, o detergente de base baixa/neutro contendo cálcio e uma proporção de cálcio ppm por peso fornecido para a composição de óleo lubrificante pelo detergente contendo cálcio de base baixa/neutro para ppm de cálcio por peso fornecido para a composição de óleo lubrificante pelo detergente contendo cálcio alcalino pode ser de 0,05 a 1,0.

[0016] Em cada uma das modalidades anteriores, o cálcio total fornecido para a composição de óleo lubrificante pelo detergente alcalino pode ser de 1.100 ppm a 1.800 ppm, em peso, com base no peso total da composição de óleo lubrificante.

[0017] Em cada uma das modalidades anteriores, o cálcio total fornecido à composição de óleo lubrificante pelo detergente contendo cálcio de base baixa/neutro pode ser de 50 ppm a 1.000 ppm, em peso, com base no peso total da composição de óleo lubrificante.

[0018] Em cada uma das modalidades anteriores, a composição de óleo lubrificante pode compreender não mais que 10% em peso de um óleo base do Grupo IV, um óleo base Grupo V, ou uma combinação dos mesmos. Em cada uma das modalidades anteriores, as composições de óleo lubrificante compreendem menos do que 5% em peso de um óleo base do Grupo V.

[0019] Em cada uma das modalidades anteriores, o detergente contendo cálcio alcalino pode ser um detergente sulfonato de cálcio alcalino.

[0020] Em cada uma das modalidades anteriores, o detergente

contendo cálcio alcalino pode opcionalmente excluir detergentes salicilato de cálcio alcalinos.

[0021] Em cada uma das modalidades anteriores, a composição de óleo lubrificante pode opcionalmente excluir quaisquer detergentes contendo magnésio ou a composição de óleo lubrificante pode ser livre de magnésio.

[0022] Em cada uma das modalidades anteriores, a composição de óleo lubrificante pode não conter quaisquer óleos de base do Grupo IV.

[0023] Em cada uma das modalidades anteriores, a composição de óleo lubrificante pode não conter quaisquer óleos base do Grupo V.

[0024] As seguintes definições dos termos são fornecidas a fim de esclarecer o significado de alguns termos como aqui usados.

[0025] Os termos “composição de óleo”, “composição de lubrificação”, “composição de óleo lubrificante”, “óleo lubrificante”, “composição lubrificante”, “composição lubrificando”, “composição de lubrificante totalmente formulada”, “lubrificante”, “óleo do cárter”, “lubrificante do cárter”, “óleo do motor”, “lubrificante”, “óleo de motor” e “lubrificação do motor” são considerados sinônimos, totalmente intercambiáveis referindo-se ao produto de lubrificação acabado compreendendo mais de 50% em peso de um óleo base mais uma quantidade menor de uma composição de aditivo.

[0026] Como aqui usado, os termos “pacote de aditivos”, “concentrado de aditivos”, “composição de aditivo”, “pacote de aditivo de óleo de motor”, “concentrado de aditivo de óleo de motor”, “pacote de aditivos de cárter”, “concentrado de aditivo de cárter”, “pacote de aditivo de óleo de motor”, “concentrado de óleo de motor”, são considerados sinônimos, terminologia totalmente intercambiável se referindo à porção da composição de óleo lubrificante excluindo mais que 50% em peso de mistura de estoque de óleo base. O pacote de aditivo pode ou não incluir o melhorador do índice de viscosidade ou depressor do ponto de fluidez.

[0027] O termo “alcalino” se refere aos sais de metal, como sais de metais de sulfonatos, carboxilatos, salicilatos e/ou fenatos, em que a quantidade do metal presente excede a quantidade estequiométrica. Tais sais podem ter um nível de conversão em excesso de 100% (isto é, eles podem compreender mais que 100% da quantidade teórica de metais necessária para converter o ácido no seu sal “normal” ou “neutro”). A expressão “proporção de metal”, muitas vezes abreviada como MR, é usada para designar a proporção de equivalentes químicos totais de metal no sal alcalino de equivalentes químicos de metal em um sal neutro de acordo com a reatividade química e estequiometria conhecidas. Em um sal normal ou neutro, a proporção de metal é um e em um sal alcalino, MR é maior que um. Eles são comumente referidos como sais alcalinos, extremamente básicos, ou sais superiormente básicos e podem ser sais de ácidos de enxofre orgânicos, ácidos carboxílicos, salicilatos e/ou fenóis. Na presente divulgação, o detergente alcalino tem um TBN maior que 225 mg de KOH/g. O detergente alcalino pode ser uma combinação de dois ou mais detergentes alcalinos tendo cada um TBN maior que 225 mg de KOH/g.

[0028] Na presente divulgação, o detergente pouco básico/neutro tem um TBN de até 175 mg KOH/g. O detergente pouco básico /neutro pode ser uma combinação de dois ou mais detergentes pouco básicos e/ou neutros, cada um tendo um TBN de até 175 mg KOH/g. Em alguns casos, “alcalino” pode ser abreviado como “OB” e em alguns casos, “de base baixa/neutro” pode ser abreviado como “LB/N”.

[0029] O termo “metal total” se refere ao metal total, metaloide ou metal de transição total na composição de óleo lubrificante, incluindo o metal contribuído pelos componentes detergentes da composição de óleo lubrificante.

[0030] Como aqui usado, o termo “substituinte hidrocarbíl” ou “grupo hidrocarbíl” é usado no seu sentido comum, que é bem conhecido dos

especialistas na técnica. Especificamente, este se refere a um grupo tendo um átomo de carbono diretamente ligado ao remanescente da molécula e que tem carácter predominantemente de hidrocarboneto. Exemplos de grupos hidrocarbíl incluem:

(a) os substituintes de hidrocarbonetos, ou seja, substituintes alifático (por exemplo, alquil ou alquenil), alicíclico (por exemplo, cicloalquil, cicloalquenil), e substituintes aromáticos, alifáticos e alicíclicos substituídos, bem como os substituintes cíclicos em que o anel é completado através de uma outra porção da molécula (por exemplo, dois substituintes em conjunto formam uma porção alicíclica);

(b) os substituintes de hidrocarbonetos substituídos, isto é, os substituintes que contêm grupos não hidrocarbonetos que, no contexto da presente divulgação, não alteram o substituinte predominantemente hidrocarboneto (por exemplo, halogénio (especialmente cloro e flúor), hidroxi, alcoxi, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso, amino, alquilamino, e sulfoxi); e

(c) substituintes heteroátomos, ou seja, substituintes, que, apesar de terem um carácter predominantemente de hidrocarboneto no contexto da presente divulgação, contêm além de carbono em um anel ou cadeia de outro modo composta por átomos de carbono. Os heteroátomos podem incluir enxofre, oxigénio, e nitrogénio, e englobam substituintes, como piridil, furil, tienil e imidazolil. Em geral, não mais que dois, por exemplo, não maior que um, substituinte hidrocarboneto estará presente por cada dez átomos de carbono no grupo hidrocarbíl; tipicamente, não haverá substituintes não-hidrocarboneto no grupo hidrocarbíl.

[0031] Como aqui usado, o termo “percentual em peso”, a menos que expressamente indicado de outra forma, significa o percentual do componente mencionado representa para o peso de toda a composição.

[0032] Os termos “solúvel”, “solúvel em óleo”, ou “dispersível” aqui

usados podem, mas não necessariamente, indicar que os compostos ou aditivos são solúveis, solúvel, miscível, ou capaz de serem suspensos no óleo em todas as proporções. Os termos precedentes não significam, no entanto, que eles são, por exemplo, solúveis, ficam suspensos, solúvel ou dispersíveis em óleo de forma estável em uma extensão suficiente para exercer o seu efeito pretendido no ambiente no qual o óleo é empregado. Além disso, a incorporação adicional de outros aditivos pode também permitir a incorporação de níveis mais elevados de um aditivo particular, se desejado.

[0033] O termo “TBN” como empregado aqui é usado para denotar o número de base total em mg KOH/g da composição como medido pelo método de ASTM D2896.

[0034] O termo “alquil” como aqui empregado se refere às frações de cadeia linear, ramificada, cíclica, e/ou saturada substituída de desde cerca de 1 a cerca de 100 átomos de carbono.

[0035] O termo “alquênil” como aqui empregado se refere às frações de cadeia linear, ramificada, cíclica, e/ou insaturada, substituídas desde cerca de 3 a cerca de 10 átomos de carbono.

[0036] O termo “aril” como aqui empregado se refere aos compostos individuais e de múltiplos anéis aromáticos que podem incluir alquil, alquênil, alquilaril, amino, hidroxil, alcoxi, substituintes halo, e/ou heteroátomos, incluindo, mas não limitado a, nitrogênio, oxigênio, e enxofre.

[0037] Os lubrificantes, combinações de componentes, ou componentes individuais da presente descrição podem ser adequados para uso em vários tipos de motores de combustão interna. Tipos de motores adequados podem incluir, entre outros, diesel de trabalhos pesados, carro de passageiro, diesel de trabalho leve, diesel de velocidade média, motores marítimos, ou motores de motocicletas. Um motor de combustão interna pode ser um motor abastecido por diesel, um motor abastecido por gasolina, um motor abastecido por gás natural, um motor abastecido por biocombustível,

um motor abastecido com diesel/biocombustível misturado, um motor abastecido com gasolina/biocombustível misturado, um motor abastecido com álcool, um motor abastecido com gasolina/álcool misturado, um motor abastecido com gás natural comprimido (GNC), ou suas misturas. Um motor diesel pode ser um motor de compressão inflamada. Um motor diesel pode ser um motor de compressão inflamado com um auxiliar de ignição. Um motor a gasolina pode ser um motor de ignição por centelha. Um motor de combustão interna, também pode ser usado em combinação com uma fonte elétrica ou bateria de alimentação. Um motor assim configurado é comumente conhecido como um motor híbrido. O motor de combustão interna pode ser um grupo de 2 tempos, 4 tempos, ou motor rotativo. Motores de combustão interna adequados incluem motores diesel marítimos (como marítimo em terra), motores de pistão de aviação, motores diesel de baixa carga, e motores de motocicleta, automóvel, locomotivas e caminhões.

[0038] O motor de combustão interna pode conter componentes de um ou mais de uma liga de alumínio, chumbo, estanho, cobre, ferro fundido, magnésio, cerâmica, aço inoxidável, compósitos e/ou suas misturas. Os componentes podem ser revestidos, por exemplo, com um revestimento de carvão semelhante a diamante, um revestimento lubrificado, um revestimento contendo fósforo, revestimento contendo molibdênio, um revestimento de grafite, um revestimento contendo nanopartícula e/ou suas misturas. A liga de alumínio pode incluir silicatos de alumínio, óxidos de alumínio ou outros materiais cerâmicos. Em uma modalidade a liga de alumínio é uma superfície de alumínio-silicato. Como aqui usado, o termo “liga de alumínio” destina-se a ser sinônimo de “compósito de alumínio” e a descrever um componente ou superfície compreendendo alumínio e outro componente misturado ou reagido com um nível microscópico ou quase microscópico, independentemente da estrutura detalhada do mesmo. Isto incluiria quaisquer ligas convencionais, com exceção de alumínio, bem como as estruturas de compósito ou tipo liga

com elementos ou compostos não metálicos tal com materiais tipo cerâmica.

[0039] A composição de óleo lubrificante para um motor de combustão interna pode ser adequada para qualquer motor independentemente do teor de enxofre, fósforo, ou cinza sulfatada (ASTM D-874). O teor de enxofre do óleo lubrificante de motor pode ser de cerca de 1% em peso ou menos, ou cerca de 0,8% em peso ou menos, ou cerca de 0,5% em peso ou menos, ou cerca de 0,3% em peso ou menos, ou cerca de 0,2% em peso ou menos. Em uma modalidade o teor de enxofre pode estar na faixa de cerca de 0,001% em peso a cerca de 0,5% em peso, ou cerca de 0,01% em peso a cerca de 0,3% em peso. O teor de fósforo pode ser de cerca de 0,2% em peso ou menos, ou cerca de 0,1% em peso ou menos, ou cerca de 0,085% em peso ou menos, ou cerca de 0,08% em peso ou menos, ou mesmo cerca de 0,06% em peso ou menos, cerca de 0,055% em peso ou menos, ou cerca de 0,05% em peso ou menos. Em uma modalidade o teor de fósforo pode ser de cerca de 50 ppm a cerca de 1000 ppm, ou cerca de 325 ppm a cerca de 850 ppm. O teor de cinzas sulfatadas total pode ser de cerca de 2% em peso ou menos, ou cerca de 1,5% em peso ou menos, ou cerca de 1,1% em peso ou menos, ou cerca de 1% em peso ou menos, ou cerca de 0,8% em peso ou menos, ou cerca de 0,5% em peso ou menos. Em uma modalidade o teor de cinza sulfatada pode ser de cerca de 0,05% em peso a cerca de 0,9% em peso, ou cerca de 0,1% em peso ou cerca de 0,2% em peso a cerca de 0,45% em peso. Em outra modalidade, o teor de enxofre pode ser de cerca de 0,4% em peso ou menos, o teor de fósforo pode ser de cerca de 0,08% em peso ou menos, e a cinza sulfatada é de cerca de 1% em peso ou menos. Em ainda outra modalidade o teor de enxofre pode ser de cerca de 0,3% em peso ou menos, o teor de fósforo é de cerca de 0,05% em peso ou menos, e a cinza sulfatada pode ser de cerca de 0,8% em peso ou menos.

[0040] Em uma modalidade a composição de óleo lubrificante é um óleo de motor, em que a composição de óleo lubrificante pode ter (i) um

conteúdo de enxofre de cerca de 0,5% em peso ou menos, (ii) um teor de fósforo de cerca de 0,1% em peso ou menos, e (iii) um teor de cinza sulfatada de cerca de 1,5% em peso ou menos.

[0041] Em algumas modalidades, a composição de óleo lubrificante é adequada para utilização com motores alimentados por combustíveis de baixo teor de enxofre, como combustíveis que contêm cerca de 1 a cerca de 5% de enxofre. Combustíveis para veículos de rodovia contêm cerca de 15 ppm de enxofre (ou cerca de 0,0015% de enxofre). A composição de óleo lubrificante é adequada para utilização com motores de combustão interna impulsioneados incluindo motores de combustão interna turboalimentação ou superalimentação.

[0042] Além disso, os lubrificantes da presente descrição podem ser adequados para satisfazer uma ou mais especificações de requisitos da indústria como ILSAC GF-3, 4-GF, GF-5, GF-6, PC-11, CI-4, CJ-4, ACEA A1/B1, A2/B2, A3/B3, A3/B4, A5/B5, C1, C2, C3, C4, C5, E4/E6/E7/E9, Euro 5/6, Jaso DL-1, SAPS baixo, SAPS médio, ou especificações do fabricante de equipamento original, como Dexos™ 1, Dexos™ 2, MB-Approval 229.51/229.31, VW 502.00, 503.00/503.01, 504.00, 505.00, 506.00/506.01, 507.00, 508.00, 509.00, BMW Longlife-04, Porsche C30, Peugeot Citroën Automobiles B71 2290, B71 2296, B71 2297, B71 2300, B71 2302, B71 2312, B71 2007, B71 2008, Ford WSS-M2C153-H, WSS-M2C930-A, WSS-M2C945-A, WSS-M2C913A, WSS-M2C913-B, WSS-M2C913-C, GM 6094-M, Chrysler MS-6395, ou qualquer especificação PCMO ou HDD passada ou futura não aqui mencionada. Em algumas modalidades para aplicações em óleo de motores de automóveis de passageiros (PCMO), a quantidade de fósforo no fluido acabado é de 1000 ppm ou menos ou 900 ppm ou menos ou 800 ppm ou menos.

[0043] Outros dispositivos podem não ser adequados para utilização com o lubrificante divulgado. Um “fluido funcional” é um termo que engloba

uma variedade de fluidos incluindo entre outros, fluidos hidráulicos de trator, fluidos de transmissão de energia, incluindo fluidos de transmissão automática, fluidos de transmissão continuamente variável e fluidos de transmissão manual, fluidos hidráulicos, incluindo fluidos hidráulicos de tratores, alguns óleos de engrenagem, fluidos de direção assistida, fluidos usados em turbinas de vento, compressores, alguns fluidos industriais e fluidos relacionados com componentes do trem de força. Deve notar-se que dentro de cada um desses fluidos, como, por exemplo, fluidos de transmissão automática, há uma variedade de diferentes tipos de fluidos devido às várias transmissões que têm modelos diferentes, que levaram à necessidade de fluidos de marcadamente diferentes características funcionais.

[0044] No que diz respeito aos fluidos hidráulicos de trator, por exemplo, estes fluidos são produtos para todos os fins usados para todas as aplicações de lubrificantes em um trator exceto para lubrificação do motor. Essas aplicações lubrificantes podem incluir a lubrificação de caixas de marcha, partida e embreagens, eixos traseiros, engrenagens de redução, frenagem úmida, e acessórios hidráulicos.

[0045] Quando um fluido funcional é um fluido de transmissão automática, fluidos de transmissão automática devem ter atrito suficiente para as placas de embreagem para transferir energia. No entanto, o coeficiente de atrito de fluidos tem uma tendência para declinar devido aos efeitos da temperatura, conforme o fluido se aquece durante a operação. É importante que o fluido hidráulico do trator ou o fluido de transmissão automática mantenha seu elevado coeficiente de atrito, em temperaturas elevadas, caso contrário, os sistemas de frenagem ou transmissões automáticas podem falhar. Esta não é uma função de um óleo do motor.

[0046] Os fluidos de tração e, por exemplo, óleos universais supertrator (STUOs) ou óleos de transmissão Universal Trator (UTTOs) podem combinar o desempenho dos óleos de motor com transmissão,

diferenciais, engrenagens planetárias de acionamento final, frenagem molhada, e desempenho hidráulico. Enquanto muitos dos aditivos usados para formular um fluido UTTO ou STUO são semelhantes em termos de funcionalidade, eles podem ter um efeito prejudicial se não incorporados adequadamente. Por exemplo, alguns aditivos antidesgaste e de pressão extrema usados em óleos de motor podem ser extremamente corrosivos para os componentes de cobre em bombas hidráulicas. Os detergentes e dispersantes usados para o desempenho de motor de gasolina ou diesel pode ser prejudicial para o desempenho da frenagem molhada. Modificadores de atrito específicos para ruído de freio molhado quieto podem não ter a estabilidade térmica necessária para a execução de óleo do motor. Cada um destes fluidos, funcional, trator, ou de lubrificação, é concebido para cumprir os requisitos específicos e rigorosos do fabricante.

[0047] A presente divulgação proporciona novas misturas de óleos lubrificante formuladas para uso como lubrificantes do cárter automóvel. Modalidades da presente divulgação podem proporcionar óleos lubrificantes adequados para aplicações do cárter, com melhorias nas seguintes características: a introdução de ar, a compatibilidade de combustível de álcool, capacidade antioxidante, desempenho antidesgaste, compatibilidade de biocombustível, propriedades de redução da espuma, redução de atrito, economia de combustível, prevenção pré-ignição, inibição da ferrugem, capacidade de dispersão de lamas e/ou de fuligem, limpeza dos pistões, formação de depósitos e tolerância de água.

[0048] Os óleos de motor da presente divulgação podem ser formulados pela adição de um ou mais aditivos, como descrito em detalhes abaixo, para uma formulação de óleo base apropriada. Os aditivos podem ser combinados com um óleo base sob a forma de um pacote de aditivos (ou concentrado) ou, alternativamente, podem ser combinados individualmente com um óleo base (ou uma mistura de ambos). O óleo de motor totalmente

formulado pode apresentar melhores propriedades de desempenho, com base nos aditivos adicionados e as suas respectivas proporções.

[0049] Outros detalhes e vantagens da divulgação serão apresentados em parte na descrição que se segue e/ou podem ser aprendidos pela prática da divulgação. Os detalhes e vantagens da presente divulgação podem ser realizados e atingidos por meio dos elementos e combinações particularmente apontadas nas reivindicações anexas. Deve ser entendido que tanto a descrição geral anterior como a descrição detalhada seguinte são apenas exemplificativas e explicativas e não são restritivas da divulgação, como reivindicado.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[0050] As diversas modalidades da divulgação proporcionam uma composição de óleo lubrificante e métodos que podem ser usados para reduzir eventos pré-ignição de baixa velocidade (LSPI) em um motor de combustão interna impulsionado. Em particular, motores de combustão interna impulsionados da presente invenção incluem os motores de combustão interna turboalimentados e superalimentados. Os motores de combustão interna impulsionados incluem motores de ignição por centelha, injeção direta e/ou injeção de combustível em orifício. Os motores de combustão interna de ignição por centelha podem ser motores a gasolina.

[0051] A composição da invenção inclui uma composição de óleo lubrificante que contém um óleo base de viscosidade lubrificante e uma composição de aditivo particular. Os métodos da presente divulgação empregam a composição de óleo lubrificante contendo a composição de aditivo. Como descrito em mais detalhes a seguir, a composição de óleo lubrificante pode ser surpreendentemente eficaz para utilização na redução de eventos pré-ignição de baixa velocidade em um motor de combustão interna impulsionado lubrificado com a composição de óleo lubrificante.

[0052] Em outra modalidade, a invenção proporciona um método para

reduzir eventos pré-ignição de baixa velocidade em um motor de combustão interna aumentada. O método inclui uma etapa de lubrificação do motor de combustão interna impulsionado com uma composição de óleo lubrificante incluindo mais que 50% em peso de um óleo base de viscosidade lubrificante, pelo menos 0,3% em peso de um detergente alcalino tendo um TBN maior que 225 mg de KOH/g, e, pelo menos, 0,2% em peso de um detergente de base baixa/neutro tendo um TBN até 175 mg de KOH/g. A quantidade total de cálcio a partir do detergente alcalinos e pouco básicos/neutro varia de mais que 1100 ppm em peso a menos do que 2400 ppm em peso, com base no peso total da composição de óleo lubrificante. O motor de combustão interna impulsionado é operado e lubrificado com a composição de óleo lubrificante por meio da qual os eventos pré-ignição de baixa velocidade no motor lubrificado com a composição de óleo lubrificante podem ser reduzidos.

[0053] Em algumas modalidades, as paredes da câmara ou cilindros de combustão de um motor de injeção direta de ignição por centelha ou motor de combustão interna de injeção de combustível em porta fornecido com um turbocompressor ou supercompressor é operado e lubrificado com a composição de óleo lubrificante por meio da qual que os eventos pré-ignição de baixa velocidade motor lubrificado com a composição de óleo lubrificante podem ser reduzidos.

[0054] Opcionalmente, os métodos da presente invenção podem incluir uma etapa de medição de eventos pré-ignição de baixa velocidade do motor de combustão interna lubrificado com o óleo lubrificante. Em tais métodos, o motor de combustão interna a redução de eventos LSPI é uma redução de 50% ou superior ou, mais preferencialmente, uma redução de 75% ou superior e os eventos LSPI são contagens LSPI durante 25.000 ciclos de motor, em que o motor está funcionando a 2.000 rotações por minuto com a pressão eficaz média de freio de 18.000 kPa.

[0055] Como descrito em mais detalhes abaixo, as modalidades da

divulgação podem proporcionar uma melhoria significativa e inesperada na redução de eventos LSPI enquanto mantendo uma concentração de detergente relativamente elevada em cálcio na composição de óleo lubrificante. Modalidades da divulgação podem também proporcionar uma melhoria inesperada no teste TEOST 33 enquanto também reduz eventos LSPI.

[0056] Nas modalidades da divulgação, a composição de óleo lubrificante pode ainda passar em um teste TEOST 33.

Detergentes

[0057] A composição de óleo lubrificante compreende um ou mais detergentes alcalinos e um ou mais detergentes pouco básicos/neutros. Substratos detergentes apropriados incluem fenatos, fenatos contendo enxofre, sulfonatos, calixaratos, salixaratos, salicilatos, ácidos carboxílicos, ácidos fosforosos, ácidos mono- e/ou de di-tiofosfórico, alquil fenóis, compostos de alquil fenol acoplados com enxofre, ou em fenóis em ponte de metileno. Detergentes adequados e os seus métodos de preparação são descritos em maiores detalhes em numerosas publicações de patentes, incluindo US 7.732.390 e referências citadas nesta. O substrato de detergente pode ser salificado com um metal alcalino ou alcalino terroso, como, entre outros, cálcio, magnésio, potássio, sódio, lítio, bário, ou misturas dos mesmos. Em algumas modalidades, o detergente é livre de bário. Um detergente adequado pode incluir sais de metais alcalinos ou alcalinos terrosos de ácidos sulfônicos de petróleo e ácidos de cadeia mono- ou di-alquilarilsulfônico de cadeia longa com o grupo aril ser benzil, tolil, e xilil. Exemplos de detergentes adicionais adequados incluem, entre outros, fenatos de cálcio, fenatos contendo enxofre e cálcio, sulfonato de cálcio, calixaratos de cálcio, salixaratos de cálcio, salicilatos de cálcio, ácidos carboxílicos de cálcio, ácidos de fósforo e cálcio, ácidos mono- e/ou di-tiofosfórico de cálcio, alquil fenóis de cálcio, compostos de alquil fenol acoplados com enxofre e cálcio, fenóis de metileno em ponte de cálcio, fenatos de magnésio, fenatos

contendo enxofre e magnésio, sulfonatos de magnésio, calixaratos de magnésio, salixaratos de magnésio, salicilatos de magnésio, ácidos carboxílicos de magnésio, ácidos de fósforo de magnésio, ácidos mono e/ou di-tiofosfórico de magnésio, alquil fenóis de magnésio, compostos de alquil fenol acoplados com enxofre e magnésio, fenóis em ponte de metileno magnésio, fenatos de sódio, fenatos contendo enxofre de sódio, sulfonatos de sódio, calixaratos de sódio, salixaratos de sódio, salicilatos de sódio, ácidos carboxílicos de sódio, ácidos de fósforo de sódio, ácidos mono- e /ou di-tiofosfórico de sódio, alquil fenóis de sódio, compostos de alquil-fenol acoplados com enxofre de sódio, ou fenóis em ponte de metileno de sódio.

[0058] Detergentes alcalinos são bem conhecidos na técnica e podem ser detergentes alcalinos de metal alcalino ou alcalino terroso. Estes detergentes podem ser preparados reagindo um óxido de metal ou hidróxido de metal com um substrato e gás de dióxido de carbono. O substrato é tipicamente um ácido, por exemplo, um ácido como um ácido sulfônico alifático substituído, um ácido carboxílico alifático substituído, ou um fenol alifático substituído.

[0059] A terminologia “alcalino” se refere aos sais de metal, como sais de metais de sulfonatos, carboxilatos, e fenatos, em que a quantidade do metal presente excede a quantidade estequiométrica. Tais sais podem ter um nível de conversão em excesso de 100% (isto é, eles podem compreender mais que 100% da quantidade teórica de metal necessária para converter o ácido no seu sal “neutro” ou “normal”). A expressão “proporção de metal”, muitas vezes abreviada como MR, é usada para designar a proporção de equivalentes químicos totais de metal no sal alcalino para equivalentes químicos de metal em um sal neutro de acordo com a reatividade química e estequiometria conhecidas. Em um sal normal ou neutro, a proporção de metal é um e em um sal alcalino, MR, é maior que um. Eles são comumente referidos como sais alcalinos, extremamente básicos ou excessivamente

básicos e podem ser sais de ácidos de enxofre orgânicos, ácidos carboxílicos ou fenóis.

[0060] Um detergente alcalino tem um TBN de mais que 225 mg KOH/grama, ou como outros exemplos, um TBN de cerca de 250 mg KOH/grama ou mais, ou um TBN de cerca de 300 mg KOH/grama ou mais, ou um TBN de cerca de 350 mg KOH/grama ou mais, ou um TBN de cerca de 375 mg KOH/grama ou mais, ou um TBN de cerca de 400 mg KOH/grama ou mais.

[0061] Exemplos de detergentes alcalinos adequados incluem, entre outros, fenatos de cálcio alcalino, fenatos contendo enxofre cálcio alcalinos, sulfonato de cálcio alcalino, calixaratos de cálcio alcalino, salixaratos de cálcio alcalinos, salicilatos de cálcio alcalinos, ácidos carboxílicos de cálcio alcalinos, ácidos de fósforo de cálcio alcalinos, ácidos mono- e/ou di-tiofosfórico de cálcio alcalinos, fenol alquil de cálcio alcalino, compostos de alquil fenol acoplados de enxofre e cálcio alcalinos, fenóis em ponte de metileno de cálcio alcalinos, fenatos de magnésio alcalinos, fenatos contendo enxofre e magnésio alcalinos, sulfonatos de magnésio alcalinos, calixaratos de magnésio alcalinos, salixaratos de magnésio alcalinos, salicilatos de magnésio alcalinos, ácidos carboxílicos de magnésio alcalinos, ácidos fosforosos de magnésio alcalinos, ácidos mono e/ou di-tiofosfóricos de magnésio alcalinos, alquil fenóis de magnésio alcalinos, compostos de alquil fenol acoplados de enxofre e magnésio alcalinos, ou fenóis em ponte de metileno de magnésio alcalinos.

[0062] O detergente alcalino pode ter uma proporção de metal ao substrato de desde 1,1:1, ou de 2:1, ou de 4:1, ou de 5:1, ou de 7:1, ou a partir de 10:1.

[0063] Em algumas modalidades, um detergente é eficaz na redução ou prevenção de ferrugem em um motor.

[0064] O detergente pode estar presente em até 10% em peso, ou

cerca de até 8% em peso, ou até cerca de 4% em peso, ou mais que cerca de 4% em peso a cerca de 8% em peso com base no peso total da composição de óleo lubrificante.

[0065] O detergente pode estar presente em uma quantidade para proporcionar de cerca de 1.100 até cerca de 3.500 ppm de metal para o fluido acabado. Em outras modalidades, o detergente pode proporcionar de cerca de 1.100 a cerca de 3.000 ppm de metal, ou cerca de 1.150 a cerca de 2.500 ppm de metal, ou cerca de 1.200 a cerca de 2.400 ppm de metal para o fluido acabado.

[0066] As composições de óleo lubrificante da presente divulgação incluem pelo menos um detergente alcalino tendo um TBN de mais que 225 mg KOH/grama e pelo menos um detergente neutro/pouco básico tendo um TBN de até 175 mg KOH/grama. A presente divulgação ainda inclui métodos de usar tais composições de óleo lubrificante em um método ou lubrificante de um motor ao lubrificar o motor com a composição de óleo lubrificante e operando o motor.

[0067] A composição de óleo lubrificante da divulgação tem uma quantidade total de cálcio a partir do detergente alcalino e de base baixa/neutro que varia de mais que 1100 ppm em peso a menos do que 2.400 ppm em peso, com base no peso total da composição de óleo lubrificante.

[0068] O detergente alcalino pode ser um detergente contendo cálcio alcalino. O detergente contendo cálcio alcalino pode ser selecionado a partir de um detergente alcalino de sulfonato de cálcio, um detergente fenato de cálcio alcalino, e um detergente salicilato de cálcio alcalino. Em certas modalidades, o detergente contendo cálcio alcalino compreende um detergente sulfonato de cálcio alcalino. Em certas modalidades, o detergente alcalino é um ou mais detergentes contendo cálcio, preferencialmente o detergente alcalino é um detergente sulfonato de cálcio.

[0069] Em certas modalidades, os um ou mais detergentes contendo

cálcio alcalinos proporcionam de cerca de 900 a cerca de 2400 ppm de cálcio para o fluido acabado. Como um exemplo adicional, os um ou mais detergentes alcalinos contendo cálcio podem estar presentes em uma quantidade para proporcionar de cerca de 900 a cerca de 2000 ppm de cálcio, ou de cerca de 900 a cerca de 1800 ppm de cálcio, ou a partir de cerca de 1100 a 1600 ppm de cálcio, ou a partir de cerca de 1200 a 1500 ppm de cálcio para o fluido acabado.

[0070] O detergente de base baixa/neutro tem um TBN de até 175 mg de KOH/g, ou até 150 mg de KOH/g. O detergente de base baixa/neutro pode incluir um detergente contendo cálcio. O detergente contendo cálcio neutro-pouco básico pode ser selecionado a partir de um detergente sulfonato de cálcio, um detergente fenato de cálcio e um detergente salicilato de cálcio. Em algumas modalidades, o detergente de base baixa/neutro é um detergente contendo cálcio ou uma mistura de detergentes contendo cálcio. Em algumas modalidades, o detergente de base baixa/neutro é um detergente sulfonato de cálcio ou um detergente fenato de cálcio.

[0071] O detergente de base baixa/neutro compreende pelo menos 2,5% em peso do detergente total da composição de óleo lubrificante. Em algumas modalidades, pelo menos, 4% em peso, ou pelo menos 6% em peso, ou, pelo menos, 8% em peso, ou pelo menos 10% em peso, ou pelo menos 12% em peso, ou pelo menos 20% em peso do detergente total da composição de óleo lubrificante é um detergente de base baixa/neutro que pode, opcionalmente, ser um detergente de base baixa/neutro contendo cálcio.

[0072] Em certas modalidades, os um ou mais detergentes de base baixa/neutro contendo cálcio proporcionam de cerca de 50 a cerca de 1000 ppm de cálcio por peso para a composição de óleo lubrificante com base em um peso total da composição de óleo lubrificante. Em algumas modalidades, os um ou mais detergentes de base baixa/neutro contendo cálcio fornecem de 75 a menos do que 800 ppm, ou de 100 a 600 ppm, ou 125 a 500 ppm por

peso de cálcio para a composição de óleo lubrificante com base em um peso total da composição de óleo lubrificante.

[0073] Em algumas modalidades, a composição de óleo lubrificante tem uma proporção de milimols totais de metal (M) para TBN da composição de óleo lubrificante variando de mais que 4,5 a cerca de 10,0. Em algumas modalidades a proporção de milimols totais de metal (M) para TBN da composição de óleo lubrificante varia de mais que 8 a menos do que 10,0 ou de 8 a 9,5 ou de 8,1 a 9,0.

[0074] Em algumas modalidades a proporção do ppm de cálcio, em peso, fornecido para a composição de óleo lubrificante pelo detergente de base baixa/neutro para o ppm de cálcio, em peso, fornecido para a composição de óleo lubrificante pelo cálcio alcalino detergente, é de cerca de 0,01 a cerca de 1, ou de cerca de 0,03 a cerca de 0,7, ou de cerca de 0,05 a cerca de 0,5, ou de cerca de 0,08 a cerca de 0,4.

[0075] O detergente contendo cálcio alcalino pode ser um detergente sulfonato de cálcio alcalino. O detergente contendo cálcio alcalino pode opcionalmente excluir detergentes salicilato de cálcio alcalino. O óleo lubrificante pode opcionalmente excluir quaisquer detergentes contendo magnésio ou sendo livre de magnésio. Em qualquer uma das modalidades da divulgação, a quantidade de sódio na composição lubrificante pode ser limitada a não maior que 150 ppm de sódio, com base no peso total da composição de óleo lubrificante.

Óleo Base

[0076] O óleo base usado nas composições de óleo lubrificante aqui pode ser selecionado a partir de qualquer óleo base nos Grupos I-V como especificado em American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelines. Os cinco grupos de óleo base são os seguintes:

Tabela 1

Categoria de óleo Base	Enxofre (%)		Saturados (%)	Índice de viscosidade
Grupo I	>0,03	e/ou	<90	80 a 120

Grupo II	$\leq 0,03$	e	≥ 90	80 a 120
Grupo III	$\leq 0,03$	e	≥ 90	≥ 120
Grupo IV	Todos polialfaolefinas (PAOs)			
Grupo V	Todos os outros não incluídos nos Grupos I, II, III, or IV			

[0077] Grupos I, II, e III são os estoques de processo de óleo mineral. Óleos base de Grupo IV contêm verdadeiras espécies moleculares sintéticas, que são produzidas por polimerização de hidrocarbonetos olefinicamente insaturados. Muitos óleos base do Grupo V são também verdadeiros produtos sintéticos e podem incluir diésteres, ésteres de polióis, polialquilenos glicóis, aromáticos alquilados, ésteres de polifosfato, éteres de polivinil, e/ou éteres de polifenil, e semelhantes, mas também podem ser óleos de ocorrência natural, como óleos vegetais. Deve notar-se que embora os óleos de base do Grupo III são derivados de óleo mineral, o processamento rigoroso que estes fluidos passam por causa das suas propriedades físicas sendo muito similar a alguns sintéticos verdadeiros, como os PAOs. Por conseguinte, os óleos derivados de óleos base do Grupo III podem ser referidos como fluidos sintéticos na indústria.

[0078] O óleo base utilizada na composição de óleo lubrificante divulgado pode ser um óleo mineral, óleo animal, óleo vegetal, óleo sintético, ou as suas misturas. Os óleos adequados podem ser derivados a partir de hidrocrackeamento, de hidrogenação, hidroacabamento, óleos não refinados, refinados, e óleos re-refinados, e suas misturas.

[0079] Os óleos não refinados são aqueles derivados a partir de uma fonte natural, mineral, ou sintética, sem ou com pouco tratamento adicional de purificação. Óleos refinados são semelhantes aos óleos não refinados, exceto óleos foram tratados em uma ou mais etapas de purificação, o que pode resultar na melhoria de uma ou mais propriedades. Exemplos de técnicas de purificação adequadas são extração com solvente, destilação secundária, extração com ácido ou base, filtração, percolação e semelhantes. Óleos refinados para a qualidade de um comestível podem ou não ser úteis. Óleos

comestíveis também podem ser chamados óleos brancos. Em algumas modalidades, as composições de óleo lubrificante são livres de óleos comestíveis ou branco.

[0080] Os óleos re-refinados são também conhecidos como óleos recuperados ou reprocessados. Estes óleos são obtidos de modo semelhante aos óleos refinados usando os mesmos processos ou semelhantes. Muitas vezes, estes óleos são adicionalmente processados por técnicas dirigidas para remoção de aditivos gastos e produtos de degradação do óleo.

[0081] Os óleos minerais podem incluir óleos obtidos por perfuração ou a partir de plantas e animais ou quaisquer misturas dos mesmos. Por exemplo, tais óleos podem incluir, entre outros, óleo de rícino, óleo de banha de porco, azeite, óleo de amendoim, óleo de milho, óleo de soja, e óleo de linhaça, bem como óleos minerais lubrificantes, como óleos de petróleo líquidos e tratados com solventes ou óleos lubrificantes minerais tratados com ácido dos tipos parafínicos, naftênicos ou parafínicos-naftênicos mistos. Tais óleos podem ser parcialmente ou totalmente hidrogenados, se desejado. Os óleos obtidos a partir de carvão ou de folhelho podem também ser úteis.

[0082] Óleos lubrificantes sintéticos úteis podem incluir óleos de hidrocarbonetos, como olefinas polimerizadas, oligomerizadas, ou interpolimerizadas (por exemplo, polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno/isobutileno); poli (1-hexenos), poli (1-octenos), trímeros ou oligômeros de 1-deceno, por exemplo, poli(1-decenos), tais materiais, sendo muitas vezes referidos como α -olefinas, e misturas dos mesmos; alquil-benzenos (por exemplo dodecilbenzenos, tetradecilbenzenos, dinonilbenzenos, di-(2-etilhexil)benzenos); polifenil (por exemplo, bifenil, terfenil, polifenil alquilados); alcanos, difenil alcanos, difenil alcanos alquilados, éteres difenil alquilados e sulfetos difenílicos alquilados e os seus derivados, análogos e homólogos destes ou misturas destes. Polialfaolefinas são tipicamente materiais hidrogenados.

[0083] Outros óleos lubrificantes sintéticos incluem ésteres de poliol, diésteres, ésteres líquidos de ácidos contendo fósforo (por exemplo, fosfato de tricresil, fosfato de trioctil, e o éster dietil do ácido fosfônico decano), ou tetra-hidrofuranos poliméricos. Óleos sintéticos podem ser produzidos através de reações de Fischer-Tropsch e, tipicamente, podem ser hidrocarbonetos de Fischer-Tropsch hidroisomerizadas ou ceras. Em uma modalidade óleos podem ser preparados por um processo sintético de Fischer-Tropsch gás-para-líquido, bem como outros óleos de gás-para-líquido.

[0084] Mais do que 50% em peso de óleo base incluído em uma composição de lubrificante pode ser selecionado a partir do grupo que consiste em Grupo I, Grupo II, um grupo III, um Grupo IV, um Grupo V, e uma combinação de dois ou mais dos anteriores, e em que mais que 50% em peso de óleo base é outro além dos óleos de base que surgem a partir de fornecimento de componentes aditivos ou melhoradores do índice de viscosidade na composição. Em outra modalidade, mais que 50% em peso de óleo base incluído em uma composição de lubrificante podem ser selecionada a partir do grupo consistindo em grupo II, um grupo III, um Grupo IV, um Grupo V, e uma combinação de dois ou mais dos anteriores, e em que mais que 50% em peso de óleo base é outro além dos óleos diluentes que surgem a partir de fornecimento de componentes aditivos ou melhoradores do índice de viscosidade na composição.

[0085] A quantidade de óleo da viscosidade lubrificante presente pode ser o saldo remanescente depois subtraindo de 100% em peso da soma da quantidade dos aditivos de desempenho, inclusive de melhoradores do índice de viscosidade e/ou depressor do ponto de fluidez e/ou outros aditivos de tratamento do topo. Por exemplo, o óleo de viscosidade lubrificante que pode estar presente em um fluido acabado pode ser uma quantidade maior, como mais que cerca de 50% em peso, mais que cerca de 60% em peso, mais que cerca de 70% em peso, mais que cerca de 80% em peso, mais que cerca de

85% em peso, ou mais que cerca de 90% em peso.

[0086] A composição de óleo lubrificante pode compreender não mais que 10% em peso de um óleo base de Grupo IV, um óleo base do Grupo V, ou uma combinação dos mesmos. Em cada uma das modalidades anteriores, as composições de óleo lubrificante compreendem menos do que 5% em peso de um óleo base do Grupo V. A composição de óleo lubrificante não contém quaisquer óleos bases do Grupo IV. A composição de óleo lubrificante não contém quaisquer óleos base do Grupo V.

[0087] A composição de óleo lubrificante pode também incluir um ou mais componentes opcionais selecionados a partir dos vários aditivos estabelecidos abaixo.

Antioxidantes

[0088] As composições de óleo lubrificante desta invenção também podem opcionalmente conter um ou mais antioxidantes. Os compostos antioxidantes são conhecidos e incluem, por exemplo, fenatos, sulfetos fenato, olefinas sulfuradas, fosfosulfurados, ésteres sulfurados, aminas aromáticas, difenilaminas alquiladas (por exemplo, nonil difenilamina, di-nonil difenilamina, octil difenilamina, di-octil difenilamina), fenil-alfa-naftilaminas, fenil-alfa-naftilaminas alquiladas, aminas impedidas não-aromáticas, fenóis, fenóis impedidos, compostos de molibdênio solúveis em óleo, antioxidantes macromoleculares, ou suas misturas. Os compostos antioxidantes podem ser usados sozinhos ou em combinação.

[0089] O antioxidante fenol impedido pode conter um butil secundário e/ou um grupo butil terciário como um grupo impedindo estereoquimicamente. O grupo fenol pode ser adicionalmente substituído com um grupo hidrocarbíl e/ou um grupo de ponte que liga a um segundo grupo aromático. Exemplos de antioxidantes fenólicos impedidos adequados incluem 2,6-di-terc-butilfenol, 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol, 4-etil-2,6-di-terc-butilfenol, 4-propil-2,6-di-terc-butilfenol ou 4-butil-2,6-di-terc-butilfenol,

ou 4-dodecil-2,6-di-terc-butilfenol. Em uma modalidade, o antioxidante fenol impedido pode ser um éster e podem incluir, por exemplo, IRGANOX™ L-135 disponível a partir de BASF, ou um produto de adição derivado de 2,6-di-terc-butilfenol e um alquil acrilato, em que o alquil pode conter cerca de 1 a cerca de 18, ou cerca de 2 a cerca de 12, ou cerca de 2 a cerca de 8, ou cerca de 2 a cerca de 6, ou cerca de 4 átomos de carbono. Outro antioxidante fenol impedido disponível comercialmente pode ser um éster e podem incluir ETHANOX™ 4716 disponível a partir da Albemarle Corporation.

[0090] Antioxidantes úteis podem incluir diarilaminas e fenóis de elevado peso molecular. Em uma modalidade, a composição de óleo lubrificante pode conter uma mistura de uma diarilamina e um fenol de alto peso molecular, de tal modo que cada antioxidante pode estar presente em uma quantidade suficiente para proporcionar até cerca de 5%, em peso, com base no peso final da composição de óleo lubrificante. Em uma modalidade, o antioxidante pode ser uma mistura de cerca de 0,3 a cerca de 1,5% diarilamina e cerca de 0,4 a cerca de 2,5% de fenol de elevado peso molecular, em peso, com base no peso final da composição de óleo lubrificante.

[0091] Exemplos de olefinas adequadas que podem ser sulfuradas para formar uma olefina sulfurada incluem propileno, butileno, isobutileno, poli-isobutileno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, trideceno, tetradeceno, pentadeceno, hexadeceno, heptadeceno, octadeceno, nonadeceno, eicoseno ou suas misturas. Em uma modalidade, hexadeceno, heptadeceno, octadeceno, nonadeceno, eicoseno ou as suas misturas e os seus dímeros, trímeros e tetrâmeros são olefinas especialmente úteis. Alternativamente, a olefina pode ser um aduto de Diels-Alder de um dieno, como 1,3-butadieno e um éster insaturado, como, butilacrilato.

[0092] Outra classe de olefina sulfurada inclui ácidos graxos

sulfurados e seus ésteres. Os ácidos graxos são geralmente obtidos a partir de óleo vegetal ou óleo animal e, tipicamente, contêm de cerca de 4 a cerca de 22 átomos de carbono. Exemplos de ácidos graxos apropriados e incluem os ésteres de triglicerídeos, ácido oleico, ácido linoleico, ácido palmitoleico ou suas misturas. Muitas vezes, os ácidos graxos são obtidos a partir de óleo de banha de porco, óleo de resina líquida, óleo de amendoim, óleo de soja, óleo de semente de algodão, óleo de semente de girassol ou misturas dos mesmos. Ácidos graxos e/ou éster podem ser misturados com olefinas, como α -olefinas.

[0093] Os um ou mais antioxidantes podem estar presentes em faixas de cerca de 0% em peso a cerca de 20% em peso, ou cerca de 0,1% em peso a cerca de 10% em peso, ou cerca de 1% em peso a cerca de 5% em peso, da composição lubrificante de óleo.

Agentes antidesgaste

[0094] As composições de óleo lubrificante aqui também podem opcionalmente conter um ou mais agentes antidesgaste. Exemplos de agentes antidesgaste adequados incluem, entre outros, um tiofosfato de metal; um dialquilditiofosfato de metal; um éster de ácido fosfórico ou um seu sal; um éster fosfato; um fosfito; um éster carboxílico contendo fósforo, éter ou amida; uma olefina sulfurada; compostos contendo tiocarbamato incluindo, ésteres de tiocarbamato, tiocarbamatos alquilenos acoplados, e bis(S-alquilditiocarbamil)dissulfetos; e suas misturas. Um agente antidesgaste apropriado pode ser um ditiocarbamato de molibdênio. Os agentes antidesgaste contendo fósforo são mais completamente descritos na Patente Europeia 612 839. O metal nos sais de fosfato de dialquil ditio pode ser um metal alcalino, metal alcalino terroso, alumínio, chumbo, estanho, molibdênio, manganês, níquel, cobre, titânio, ou zinco. Um agente antidesgaste útil pode ser dialquiltiofosfato de zinco.

[0095] Outros exemplos de agentes antidesgaste apropriados incluem

compostos de titânio, tartratos, tartrimidas, sais de amina solúveis em óleo de compostos de fosforo, olefinas sulfuradas, fosfitos (como dibutil fosfito), fosfonatos, compostos contendo tiocarbamato, como ésteres tiocarbamato, amidas de tiocarbamato, éteres tiocarbâmicos, tiocarbamatos alquilen-acoplados, e bis(S-alquilditiocarbamil) disulfetos. O tartrato ou tartrimida pode conter grupos alquil-éster, em que a soma de átomos de carbono nos grupos alquil pode ser pelo menos 8. O agente antidesgaste pode em uma modalidade incluir um citrato.

[0096] O agente antidesgaste pode estar presente em faixas incluindo cerca de 0% em peso a cerca de 15% em peso, ou cerca de 0,01% em peso a cerca de 10% em peso, ou cerca de 0,05% em peso a cerca de 5% em peso, ou cerca de 0,1% em peso a cerca de 3% em peso da composição de óleo lubrificante.

[0097] Um composto antidesgaste pode ser um ditiofosfato di-hidrocarbíl de zinco (ZDDP) tendo uma proporção P:Zn de cerca de 1: 0,8 a cerca de 1: 1,7.

Compostos Contendo Boro

[0098] As composições de óleo lubrificante aqui podem, opcionalmente, conter um ou mais compostos contendo boro.

[0099] Exemplos de compostos contendo boro incluem ésteres borato, aminas graxas boradas, epóxidos borados, detergentes borados, e dispersantes borados, como dispersantes succinimida borados, como divulgado em Patente US 5.883.057.

[00100] O composto contendo boro, se presente, pode ser usado em uma quantidade suficiente para fornecer até cerca de 8% em peso, cerca de 0,01% em peso a cerca de 7% em peso, cerca de 0,05% em peso a cerca de 5% em peso, ou cerca de 0,1% em peso a cerca de 3% em peso da composição de óleo lubrificante.

Dispersantes

[00101] A composição de óleo lubrificante pode, opcionalmente, compreender adicionalmente um ou mais dispersantes ou suas misturas. Os dispersantes são frequentemente conhecidos como dispersantes do tipo sem cinzas, porque, antes de se misturar em uma composição de óleo lubrificante, estes não contêm metais formadores de cinzas e que normalmente não contribuem com qualquer cinza quando adicionado a um lubrificante. Dispersantes tipo sem cinzas são caracterizados por um grupo polar ligado a uma cadeia de hidrocarboneto de peso molecular relativamente elevado. Dispersantes tipo sem cinzas incluem alquênil succinimidas cadeia longa de N-substituídos. Exemplos destes incluem poli-isobutileno succinimida com peso molecular numérico médio do substituinte de poli-isobutileno na faixa de cerca de 350 a cerca de 50.000, ou até cerca de 5.000, ou a cerca de 3.000. Dispersantes de succinimida e a sua preparação são divulgados, por exemplo, em Patente US 7.897.696 ou Patente US 4.234.435. A poliolefina pode ser preparada a partir de monômeros polimerizáveis contendo de cerca de 2 a cerca de 16, ou cerca de 2 a cerca de 8, ou cerca de 2 a cerca de 6 átomos de carbono. Dispersantes succinimida são tipicamente a imida formada a partir de uma poliamina, tipicamente um poli (etilenoamina).

[00102] Em uma modalidade a presente divulgação compreende ainda pelo menos um dispersante poli-isobutileno succinimida derivado de poli-isobutileno com um peso molecular numérico médio na faixa de cerca de 350 a cerca de 50.000, ou até cerca de 5000, ou de cerca de 3000. A poli-isobutileno succinimida pode ser utilizada sozinha ou em combinação com outros dispersantes.

[00103] Em algumas modalidades, poli-isobutileno, quando incluído, pode ter mais que 50% mol, mais que 60% mol, mais que 70% mol, mais que 80% mol, ou mais que 90% mol de teor de ligações duplas terminais. Tais PIB são ainda referidos como um PIB altamente reativo (“HR-PIB”). HR-PIB tendo um a peso molecular numérico médio variando de cerca de 800 a cerca

de 5000 é adequado para utilização em modalidades da presente divulgação. PIB convencional tem tipicamente menos do que 50% mol, menos do que 40% mol, menos do que 30% mol, menos do que 20% em mol, ou menos do que 10% mol de conteúdo de ligações duplas terminais.

[00104] Um HR-PIB tendo um número de peso molecular médio variando de cerca de 900 a cerca de 3000 pode ser adequado. Tal HR-PIB é comercialmente disponível, ou pode ser sintetizado por meio da polimerização de isobuteno na presença de um catalisador não clorado, como trifluoreto de boro, como descrito na Patente US 4.152.499 para Boerzel, et al. e Patente US 5.739.355 para Gateau, et al. Quando usado na reação eno térmica acima mencionada, HR-PIB pode conduzir a taxas de conversão mais elevadas na reação, bem como os valores mais baixos de formação de sedimentos, devido ao aumento da reatividade. Um método adequado é descrito na Patente US 7.897.696.

[00105] Em uma modalidade a presente divulgação compreende ainda pelo menos um dispersante derivado de anidrido succínico de poli-isobutileno (“PIBSA”). O PIBSA pode ter uma média de entre cerca de 1,0 e cerca de 2,0 frações de ácido succínico por polímero.

[00106] O % de ativos do alquenil ou anidrido alquil succínico pode ser determinado usando uma técnica cromatográfica. Este método é descrito na coluna 5 e 6 na Patente US 5.334.321.

[00107] O percentual de conversão da poliolefina é calculado a partir do % de substâncias ativas, utilizando a equação na coluna 5 e 6 na Patente US 5.334.321.

[00108] A menos que indicado de outra forma, todas as percentagens são em percentual em peso e todos os pesos moleculares são pesos moleculares numéricos médios.

[00109] Em uma modalidade, o dispersante pode ser derivado de um anidrido succínico polialfaolefina (PAO).

[00110] Em uma modalidade, o agente dispersante pode ser derivado de copolímero de anidrido maleico de olefinas. Como um exemplo, o dispersante pode ser descrito como um poli-PIBSA.

[00111] Em uma modalidade, o dispersante pode ser derivado de um anidrido, que é enxertado com um copolímero de etileno-propileno.

[00112] Uma classe de dispersantes adequados pode ser bases de Mannich. As bases de Mannich são materiais que são formados pela condensação de um peso molecular mais elevado, alquil substituído com fenol, uma poliamina de polialquilenos, e um aldeído, como formaldeído. As bases de Mannich são descritas em mais detalhes na Patente US 3.634.515.

[00113] Uma classe adequada de dispersantes pode ser ésteres de elevado peso molecular ou meio éster-amidas.

[00114] Um dispersante adequado pode também ser pós-tratada por métodos convencionais através de uma reação com qualquer um de uma variedade de agentes. Entre estes estão boro, ureia, tiourea, dimercaptotiadiazóis, dissulfeto de carbono, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, anidridos succínicos substituídos por hidrocarbonetos, anidrido maleico, nitrilas, epóxidos, carbonatos, carbonatos cíclicos, ésteres fenólicos impedidos e compostos de fósforo. US 7.645.726; US 7.214.649; e US 8.048.831 são aqui incorporados por referência nas suas totalidades.

[00115] Além do carbonato e ácidos bóricos pós-tratamentos ambos os compostos podem ser pós-tratamentos, ou ainda pós-tratamento, com uma variedade de pós-tratamentos destinados a melhorar ou conferir propriedades diferentes. Tais pós-tratamentos incluem aqueles resumidos nas colunas 27-29 da Patente US 5.241.003, aqui incorporada por referência. Tais tratamentos incluem tratamento com:

Ácidos fosforosos inorgânicos ou anidridos (por exemplo, Patentes US 3.403.102 e 4.648.980);

Compostos fosforosos orgânicos (por exemplo, Patente US

3.502.677);

Pentassulfetos de fósforo;

Compostos de boro, como já mencionados acima (por exemplo, Patentes US 3.178.663 e 4.652.387);

Ácidos carboxílicos, ácidos policarboxílicos, anidridos e/ou haletos ácidos (por exemplo, Patentes US 3.708.522 e 4.948.386);

Epóxidos, poliepóxidos ou tioexpóxidos (por exemplo, Patentes US 3.859.318 e 5.026.495);

Aldeído ou cetona (por exemplo, Patente US 3.458.530);

Dissulfeto de Carbono (por exemplo, Patente US 3.256.185);

Glicidol (por exemplo, Patente US 4.617.137);

Ureia, tioureia ou guanidina (por exemplo, Patentes US 3.312.619; 3.865.813; e Patente britânica GB 1.065.595);

Ácido sulfônico orgânico (por exemplo, Patente US 3.189.544 e Patente britânica GB 2.140.811); Alquenil cianeto (por exemplo, Patentes US 3.278.550 e 3.366.569);

Diceteno (por exemplo, Patente US 3.546.243);

Um di-isocianato (por exemplo, Patente US 3.573.205);

Alcano sultona (por exemplo, Patente US 3.749.695);

Composto 1,3-Dicarbonil (por exemplo, Patente US 4.579.675);

Sulfato de álcool alcoxilado ou fenol (por exemplo, Patente US 3.954.639);

Lactona cíclica (por exemplo, Patentes US 4.617.138; 4.645.515; 4.668.246; 4.963.275; e 4.971.711);

Carbonato cíclico ou tiocarbonato linear monocarbonato ou policarbonato, ou cloroformato (por exemplo, Patentes US 4.612.132; 4.647.390; 4.648.886; 4.670.170); ácido carboxílico contendo nitrogênio (por exemplo, Patente US 4.971.598 e Patente britânica GB 2.140.811);

Composto clorodicarboniloxi hidroxi-protégido (por exemplo, Patente US 4.614.522); Lactam, tiolactam, tiolactona ou ditiolactona (por exemplo, Patentes US 4.614.603 e e 4.666.460);

Carbonato ou tiocarbonato cíclico, monocarbonato ou policarbonato linear, ou cloroformato (por exemplo, Patentes US 4.612.132; 4.647.390; 4.646.886; e 4.670.170); ácido carboxílico contendo nitrogênio (por exemplo, Patente US 4.971.598 e Patente britânica GB 2.440.811);

Composto clorodicarboniloxi Hidroxi-protégido (por exemplo, Patente US 4.614.522);

Lactama, tiolactama, tiolactona ou ditiolactona (por exemplo, Patentes US 4.614.603. e 4.666.460);

Carbamato cíclico, tiocarbamato cíclico ou ditiocarbamato cíclico (por exemplo, Patentes US 4.663.062 e 4.666.459);

Ácido carboxílico hidroxialifático (por exemplo, Patentes US 4.482.464; 4.521.318; 4.713.189);

Agente oxidante (por exemplo, Patente US 4.379.064);

Combinação de pentassulfeto de fósforo e um polialquilenopoliamina (por exemplo, Patente US 3.185.647);

Combinação de ácido carboxílico ou um aldeído ou cetona e enxofre ou cloreto de enxofre (por exemplo, Patentes US 3.390.086; 3.470.098);

Combinação de uma hidrazina um dissulfeto de carbono (por exemplo, Patente US 3.519.564);

Combinação de um aldeído em um fenol (por exemplo, Patentes US 3.649.229; 5.030.249; 5.039.307);

Combinação de um aldeído e um O-diéster de ácido ditioposfórico (por exemplo, Patente US 3.865.740);

Combinação de um ácido carboxílico hidroxialifático e um ácido borônico (por exemplo, Patente US 4.554.086);

Combinação de um ácido carboxílico hidroxialifático, formaldeído e, então um formaldeído e um fenol (por exemplo, Patente US 4.636.322);

Combinação de um ácido carboxílico hidroxialifático e então um ácido dicarboxílico alifático (por exemplo, Patente US 4.663.064);

Combinação de formaldeído e um fenol e então ácido glicólico (por exemplo, Patente US 4.699.724);

Combinação de um ácido carboxílico hidroxialifático ou um ácido oxálico e então um diisocianato (por exemplo, Patente US 4.713.191);

Combinação de ácido inorgânico de fósforo ou um análogo total ou parcial de enxofre e um composto de boro (por exemplo, Patente US 4.857.214);

Combinação de um diácido orgânico então um ácido graxo insaturado e então uma amina nitrosoaromática opcionalmente seguido por um composto de boro e então um agente de glicosilação (por exemplo, Patente US 4.973.412);

Combinação de um aldeído e um triazol (por exemplo, Patente US 4.963.278);

Combinação de um aldeído e um triazol então um composto de boro (por exemplo, Patente US 4.981.492);

Combinação de lactona cíclica e um composto de boro (por exemplo, Patente US 4.963.275 e 4.971.711). As patentes mencionadas aqui acima são incorporadas em suas totalidades.

[00116] O TBN de um dispersante apropriado pode ser de cerca de 10 a cerca de 65 uma base livre de óleo, que é comparável a cerca de 5 a cerca de 30 TBN se medido em uma amostra de dispersante contendo cerca de 50% óleo diluente.

[00117] O dispersante, se presente, pode ser usado em uma quantidade suficiente para fornecer até cerca de 20% em peso, com base no peso final da

composição de óleo lubrificante. Outra quantidade do dispersante que pode ser usado pode ser de cerca de 0,1% em peso a cerca de 15% em peso, ou cerca de 0,1% em peso a cerca de 10% em peso, ou cerca de 3% em peso a cerca de 10% em peso, ou cerca de 1% em peso a cerca de 6% em peso, ou cerca de 7% em peso a cerca de 12% em peso, com base no peso final da composição de óleo lubrificante. Em algumas modalidades, a composição de óleo lubrificante utiliza um sistema dispersante misto. Pode ser usado um único tipo ou uma mistura de dois ou mais tipos de dispersantes em qualquer proporção desejada.

Modificadores de atrito

[00118] As composições de óleo lubrificante desta invenção também podem opcionalmente conter um ou mais modificadores de atrito. Modificadores de atrito adequados podem compreender modificadores contendo metal e modificadores de atrito isentos de metais e podem incluir, entre outros, imidazolinas, amidas, aminas, succinimidas, aminas alcoxiladas, aminas de éteres alcoxilados, óxidos de aminas, amidoaminas, nitrilas, betaínas, aminas quaternárias, iminas, sais de amina, amino guanidina, alcanolamidas, fosfonatos, compostos não contendo metais, ésteres de glicerol, compostos graxos sulfurados e olefinas, óleo de girassol, outros óleos que ocorrem naturalmente, óleos vegetais ou animais, ésteres de ácidos dicarboxílicos, ésteres ou ésteres parciais de um poliol e um ou mais ácidos carboxílicos alifáticos ou aromáticos, e semelhantes.

[00119] Os modificadores de atrito adequados podem conter grupos hidrocarbíl que são selecionados a partir de cadeia linear, cadeia ramificada, ou grupos hidrocarbíl aromáticos ou suas misturas, e pode ser saturado ou insaturado. Os grupos hidrocarbíl podem ser compostos por átomos de carbono e hidrogênio ou heteroátomos, como oxigênio ou enxofre. Os grupos hidrocarbíl podem variar de cerca de 12 a cerca de 25 átomos de carbono. Em algumas modalidades o modificador de atrito pode ser um éster de ácido

graxo de cadeia longa. Em outra modalidade o éster de ácido graxo de cadeia longa pode ser um monoéster, ou um diéster, ou um (tri) glicerídeo. O modificador de atrito pode ser uma amida graxo de cadeia longa, um éster graxo de cadeia longa, um derivado de epóxido graxo de cadeia longa, ou uma imidazolina de cadeia longa.

[00120] Outros modificadores de atrito adequados podem incluir modificadores de atrito orgânicos, sem cinzas (isento de metal) isentos de nitrogênio. Tais modificadores de atrito podem incluir ésteres formados por reação de ácidos carboxílicos e anidridos com alcoóis e incluem geralmente um grupo terminal polar (por exemplo, carboxil ou hidroxil) ligados de forma covalente a uma cadeia de hidrocarboneto oleofílica. Um exemplo de um modificador de atrito sem cinza orgânico isento de nitrogênio é conhecido geralmente como mono-oleato de glicerol (GMO), que pode conter mono-, di- e tri-ésteres de ácido oleico. Outros modificadores de atrito adequados são descritos em Patente US 6.723.685, aqui incorporados por referência na sua totalidade.

[00121] Os modificadores de atrito amínicos podem incluir aminas ou poliaminas. Tais compostos podem ter grupos de hidrocarbíl que são lineares, saturados ou insaturados, ou uma mistura destes e podem conter de cerca de 12 a cerca de 25 átomos de carbono. Outros exemplos de modificadores de atrito adequados incluem aminas alcóxiladas e aminas alcóxiladas de éter. Tais compostos podem ter grupos de hidrocarbíl que são lineares, saturados, insaturados, ou uma mistura dos mesmos. Eles podem conter de cerca de 12 a cerca de 25 átomos de carbono. Exemplos incluem aminas etóxiladas e aminas de éteres etóxilados.

[00122] As aminas e amidas podem ser usadas como tal ou na forma de um aduto ou produto de reação com um composto de boro como um óxido bórico, haleto de boro, metaborato, ácido bórico ou um mono-, di- ou tri-alquil borato. Outros modificadores de atrito apropriados são descritos na

Patente US 6.300.291, aqui incorporados por referência na sua totalidade.

[00123] Um modificador de atrito pode, opcionalmente, estar presente em faixas como cerca de 0% em peso a cerca de 10% em peso, ou cerca de 0,01% em peso a cerca de 8% em peso, ou cerca de 0,1% em peso a cerca de 4% em peso.

Componente contendo molibdênio

[00124] As composições de óleo lubrificante desta invenção também podem opcionalmente conter um ou mais compostos contendo molibdênio. Um composto de molibdênio solúvel em óleo pode ter o desempenho funcional de um agente antidesgaste, um antioxidante, um modificador de atrito, ou suas misturas. Um composto de molibdênio solúvel em óleo pode incluir ditiocarbamatos de molibdênio, dialquilditiofosfatos de molibdênio, ditiofosfinatos de molibdênio, sais de amina de compostos de molibdênio, xantatos de molibdênio, tioxantatos de molibdênio, sulfetos de molibdênio, carboxilatos de molibdênio, alcóxidos de molibdênio, um composto de organo-molibdênio trinuclear, e/ou suas misturas. Os sulfetos de molibdênio incluem dissulfeto de molibdênio. O dissulfeto de molibdênio pode estar na forma de uma dispersão estável. Em uma modalidade o composto de molibdênio solúvel em óleo pode ser selecionado a partir do grupo que consiste em ditiocarbamatos de molibdênio, dialquilditiofosfatos de molibdênio, sais de amina de compostos de molibdênio, e misturas dos mesmos. Em uma modalidade o composto de molibdênio solúvel em óleo pode ser um ditiocarbamato de molibdênio.

[00125] Os exemplos adequados de compostos de molibdênio que podem ser usados incluem materiais comerciais vendidos sob os nomes comerciais, como Molyvan 822TM, MOLYVANTM A, Molyvan 2000TM e Molyvan 855TM de R.T. Vanderbilt Co., Ltd., e Sakura-LubeTM S-165, S-200, S-300, S-310G, S-525, S-600, S-700 e S-710 disponíveis a partir de Adeka Corporation, e suas misturas. Componentes de molibdênio apropriados

encontram-se descritos em US 5.650.381; US RE 37.363 E1; US RE 38.929 E1; e US RE 40.595 E1, aqui incorporadas por referência nas suas totalidades.

[00126] Além disso, o composto de molibdênio pode ser um composto de molibdênio ácido. Estão incluídos ácido molibdico, molibdato de amônio, molibdato de sódio, molibdato de potássio, e outros molibdatos de metal alcalino e outros sais de molibdênio, por exemplo, molibdato de sódio hidrogênio, MoOCl_4 , MoO_2Br_2 , $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$, trióxido de molibdênio ou compostos de molibdênio ácidos semelhantes. Alternativamente, as composições podem ser fornecidas com molibdênio por complexo de molibdênio/enxofre de compostos de nitrogênio básicos como descrito, por exemplo, nas Patentes US 4.263.152; 4.285.822; 4.283.295; 4.272.387; 4.265.773; 4.261.843; 4.259.195 e 4.259.194; e publicação de pedido de patente US 2002/0038525, incorporado aqui por referência nas suas totalidades.

[00127] Uma outra classe de compostos de organo-molibdênio apropriados são compostos de molibdênio trinucleares, como aqueles de fórmula $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ e suas misturas, em que S representa enxofre, L representa ligantes independentemente selecionados, com grupos organo com um suficiente número de átomos de carbono para tornar o composto solúvel ou dispersível em óleo, n é de 1 a 4, k varia de 4 a 7, Q é selecionado a partir do grupo de compostos doadores de elétrons neutro, como água, aminas, álcoois, fosfinas, e éteres, e z varia de 0 a 5 e inclui valores não estequiométricos. Pelo menos 21 átomos de carbono totais podem estar presentes entre todos os grupos organo ligantes, como pelo menos 25, pelo menos 30, ou pelo menos 35 átomos de carbono. Compostos adicionais de molibdênio adequados são descritos em Patente US 6.723.685, aqui incorporada por referência na sua totalidade.

[00128] O composto de molibdênio solúvel em óleo pode estar presente em uma quantidade suficiente para fornecer cerca de 0,5 ppm a cerca

de 2000 ppm, de cerca de 1 ppm a cerca de 700 ppm, de cerca de 1 ppm a cerca de 550 ppm, de cerca de 5 ppm a cerca de 300 ppm, ou cerca de 20 ppm a cerca de 250 ppm de molibdênio.

Compostos contendo titânio

[00129] Uma outra classe de aditivos inclui compostos de titânio solúveis em óleo. Os compostos de titânio solúveis em óleo podem funcionar como agentes antidesgaste, modificadores de atrito, antioxidantes, aditivos de controle de depósito, ou mais que uma destas funções. Em uma modalidade o composto de titânio solúvel em óleo pode ser um alcóxido de titânio (IV). O alcóxido de titânio pode ser formado a partir de um álcool mono-hídrico, um poliol, ou suas misturas. Os alcóxidos de mono-hídricos podem ter 2 a 16, ou 3 a 10 átomos de carbono. Em uma modalidade, o alcóxido de titânio pode ser isopropóxido de titânio (IV). Em uma modalidade, o alcóxido de titânio pode ser de 2-etilhexóxido titânio (IV). Em uma modalidade, o composto de titânio pode ser o alcóxido de um 1,2-diol ou poliol. Em uma modalidade, o 1,2-diol compreende um ácido graxo monoéster de glicerol, como o ácido oleico. Em uma modalidade, o composto de titânio solúvel em óleo pode ser um carboxilato de titânio. Em uma modalidade o carboxilato de titânio (IV) pode ser neodecanoato de titânio.

[00130] Em uma modalidade o composto de titânio solúvel em óleo pode estar presente na composição de óleo lubrificante em uma quantidade suficiente para fornecer a partir de zero a cerca de 1500 ppm de titânio em peso ou cerca de 10 ppm a 500 ppm de titânio em peso ou cerca de 25 ppm a cerca de 150 ppm.

Compostos contendo metais de transição

[00131] Em outra modalidade, o composto solúvel em óleo pode ser um composto contendo metal de transição ou um metaloide. Os metais de transição podem incluir, entre outros, titânio, vanádio, cobre, zinco, zircônio, molibdênio, tântalo, tungstênio e semelhantes. Metaloides apropriados

incluem, entre outros, boro, silício, antimônio, telúrio e semelhantes.

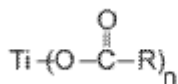
[00132] Em uma modalidade, o composto solúvel em óleo que pode ser usado em uma proporção em peso de Ca/M que varia entre cerca de 0,8: 1 a cerca de 70: 1 é um composto contendo titânio, em que M é o metal total na composição lubrificante, como descrito acima. Os compostos contendo titânio podem funcionar como agentes antidesgaste, modificadores de atrito, antioxidantes, aditivos de controle de depósito, ou mais que uma destas funções. Entre compostos contendo titânio que podem ser usados em, ou que podem ser usados para a preparação dos materiais solúveis em óleos, a tecnologia divulgada são vários compostos de Ti(IV), como óxido de titânio (IV); sulfureto de titânio (IV); nitrato de titânio (IV); alcóxidos de titânio (IV) como metóxido de titânio, etóxido de titânio, propóxido de titânio, isopropóxido de titânio, butóxido de titânio, 2-etilhexóxido; e outros compostos de titânio ou complexos, incluindo mas não limitado a fenatos de titânio; carboxilatos de titânio, como 2-etil-1-3-hexanodioato de titânio (IV) ou citrato de titânio ou oleato de titânio; e (trietanolaminato) isopropóxido de titânio (IV). Outras formas de titânio englobadas dentro da tecnologia divulgada incluem fosfatos de titânio, como ditiofosfatos de titânio (por exemplo, dialquilditiofosfatos) e sulfonatos de titânio (por exemplo, alquilbenzenossulfonatos), ou, em geral, o produto da reação de compostos de titânio com vários materiais ácidos para formar sais, como os sais solúveis em óleo. Os compostos de titânio podem assim ser derivados a partir, entre outros, ácidos orgânicos, álcoois e glicóis. Compostos de Ti podem também existir na forma dimérica ou oligomérica, estruturas contendo Ti-O-Ti. Tais materiais de titânio encontram-se comercialmente disponíveis ou podem ser facilmente preparados por técnicas de síntese adequadas que serão evidentes para o especialista na técnica. Eles podem existir à temperatura ambiente como um sólido ou um líquido, dependendo do composto particular. Eles também podem ser fornecidos na forma de uma solução em um solvente

inerte apropriado.

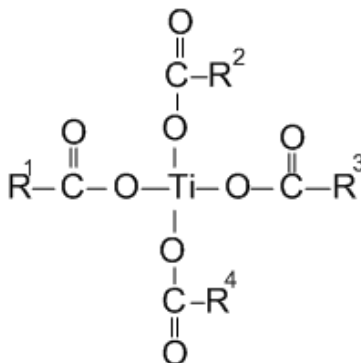
[00133] Em uma modalidade, o titânio pode ser fornecido como um dispersante modificado de Ti, como um dispersante succinimida. Tais materiais podem ser preparados por formação de um anidrido de titânio misto entre um alcóxido de titânio e um anidrido succínico substituído com hidrocarbíl, como um anidrido succínico alquenil (ou alquil). O resultante titanato-succinato intermediário pode ser usado diretamente ou pode ser feito reagir com qualquer um de uma série de materiais, como (a) um dispersante succinimida/amida base de poliamina tendo funcionalidade livre condensável -NH; (b) os componentes de um dispersante de succinimida/amida à base de poliamina, ou seja, um anidrido succínico alquenil (ou alquil) e uma poliamina, (c) um dispersante poliéster contendo hidroxil preparado por meio da reação de um anidrido succínico substituído com um poliol, amino-álcool, poliamina, ou suas misturas. Alternativamente, o titanato succinato intermediário pode ser reagido com outros agentes, como álcoois, amino-álcoois, álcoois de éteres, álcoois de poliéter ou polióis, ou ácidos graxos e o seu produto é usado diretamente para conferir Ti para um lubrificante, ou então ainda reagido com os dispersantes succínicos como descrito acima. Como um exemplo, 1 parte (por mol) de titanato de tetraisopropil pode ser feito reagir com cerca de 2 partes (em mols) de um anidrido succínico substituído com poli-isobuteno a 140-150°C durante 5 a 6 horas, para proporcionar um dispersante modificado com titânio ou intermediário. O material resultante (30 g) pode ser ainda feito reagir com um dispersante succinimida a partir do anidrido succínico substituído com poli-isobuteno e uma mistura de polietilenopoliamina (127 gramas + óleo diluente) a 150°C durante 1,5 horas, para produzir um dispersante de succinimida modificado com titânio.

[00134] Um outro composto contendo titânio pode ser um produto da reação de alcóxido de titânio e C₆ a C₂₅ do ácido carboxílico. O produto da

reação pode ser representado pela seguinte fórmula:



em que n é um número inteiro selecionado de 2, 3 e 4 e R é um grupo hidrocarbíl contendo de cerca de 5 a cerca de 24 átomos de carbono, ou pela fórmula:



em que cada um de R1, R2, R3, e R4 são os mesmos ou diferentes e são selecionados de um grupo hidrocarbíl contendo de cerca de 5 a cerca de 25 átomos de carbono. Ácidos carboxílicos apropriados podem incluir, entre outros ácido caproico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido oleico, ácido erúico, ácido linoleico, ácido linolênico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido fenilacético, ácido benzoico, ácido neodecanoico e semelhantes.

[00135] Em uma modalidade o composto de titânio solúvel em óleo pode estar presente na composição de óleo lubrificante em uma quantidade suficiente para fornecer 0 a 3000 ppm de titânio, em peso, ou 25 a cerca de 1500 ppm de titânio em peso ou cerca de 35 ppm a 500 ppm de titânio em peso ou cerca de 50 ppm a cerca de 300 ppm.

Melhoradores do Índice de Viscosidade

[00136] As composições de óleo lubrificante desta invenção também podem conter, opcionalmente, um ou mais melhoradores do índice de viscosidade. Melhoradores do índice de viscosidade adequados podem incluir

poliolefinas, copolímeros de olefina, copolímeros de etileno/propileno, poliisobutenos, polímeros de estireno-isopreno hidrogenados, copolímeros de éster estireno/maleico, copolímeros de estireno/butadieno hidrogenados, polímeros de isopreno hidrogenados, copolímeros de anidrido maleico e alfa-olefina, polimetacrilatos, poliacrilatos, estirenos de polialquil, copolímeros de alquenil aril dieno conjugados hidrogenados, ou suas misturas. Melhoradores do índice de viscosidade podem incluir polímeros em estrela e exemplos adequados são descritos na Patente US 8.999.905 B2.

[00137] As composições de óleo lubrificante desta invenção também podem conter, opcionalmente, um ou mais melhoradores do índice de viscosidade dispersante em adição a um melhorador do índice de viscosidade ou, em vez de um melhorador do índice de viscosidade. Melhoradores do índice de viscosidade adequados podem incluir poliolefinas funcionalizadas, por exemplo, copolímeros de etileno-propileno que foram funcionalizados com o produto da reação de um agente acilante (como o anidrido maleico) e uma amina; polimetacrilatos funcionalizados com um grupo amina, ou copolímeros de anidrido maleico-estireno esterificados reagidos com uma amina.

[00138] A quantidade total de melhorador do índice de viscosidade e/ou melhorador de índice de viscosidade dispersante pode ser de cerca de 0% em peso a cerca de 20% em peso, cerca de 0,1% em peso a cerca de 15% em peso, cerca de 0,1% em peso a cerca de 12% em peso, ou cerca de 0,5% em peso a cerca de 10% em peso, da composição de óleo lubrificante.

Outros aditivos opcionais

[00139] Os outros aditivos podem ser selecionados para desempenhar uma ou mais funções exigidas de um fluido lubrificante. Além disso, um ou mais dos aditivos mencionados podem ser multifuncionais e fornecer funções além de ou com exceção da função aqui prescrita.

[00140] Uma composição de óleo lubrificante, de acordo com a

presente invenção, pode compreender, opcionalmente, outros aditivos de desempenho. Os outros aditivos de desempenho podem ser, além de aditivos especificados da presente divulgação e/ou podem compreender um ou mais desativadores de metais, melhoradores do índice de viscosidade, impulsioneadores TBN sem cinzas, modificadores de atrito, agentes antidesgaste, inibidores de corrosão, inibidores de ferrugem, agentes dispersantes, melhoradores do índice de viscosidade dispersante, agentes de pressão extrema, antioxidantes, inibidores de espuma, desemulsionantes, emulsionantes, depressores do ponto de fluidez, agentes expansíveis de vedação e as suas misturas. Tipicamente, óleo de lubrificação totalmente formulado conterá um ou mais destes aditivos de desempenho.

[00141] Os desativadores de metal adequados podem incluir derivados de benzotriazóis (tipicamente toliltriazol), derivados dimercaptotriazol, 1,2,4-triazóis, benzimidazóis, 2-alquilditiobenzimidazóis, ou 2-alquilditiobenzotiazóis; inibidores de espuma incluindo copolímeros de etil acrilato e 2-etil-hexil acrilato e opcionalmente vinil acetato; desemulsionantes, incluindo trialquil fosfatos, polietileno glicóis, óxidos de polietileno, óxidos de polipropileno e os polímeros de óxido (óxido de etileno-óxido de propileno); depressores da fluidez, incluindo ésteres de anidrido maleico-estireno, polimetacrilatos, poliacrilatos ou poliacrilamidas.

[00142] Os inibidores de espuma adequados incluem compostos à base de silício, como o siloxano.

[00143] Depressores da fluidez adequados podem incluir um polimetilmetacrilato ou suas misturas. Depressores da fluidez podem estar presentes em uma quantidade suficiente para proporcionar de cerca de 0% em peso a cerca de 1% em peso, cerca de 0,01% em peso a cerca de 0,5% em peso, ou cerca de 0,02% em peso a cerca de 0,04% em peso com base no peso final do composição lubrificante de óleo.

[00144] Os inibidores de ferrugem adequados podem ser um único

composto ou uma mistura de compostos tendo a propriedade de inibir a corrosão de superfícies metálicas ferrosas. Exemplos não limitantes de inibidores de ferrugem úteis nesta invenção incluem ácidos orgânicos de elevado peso molecular solúveis em óleo, como o ácido 2-etil-hexanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolênico, ácido beênico e ácido cerótico, bem como os ácidos policarboxílicos solúveis em óleo, incluindo ácidos dímeros e trímeros, como os produzidos a partir de ácidos graxos de óleo de tall, ácido oleico e ácido linoleico. Outros inibidores de corrosão adequados incluem ácidos alfa de cadeia longa, ácidos ômega dicarboxílicos na faixa de peso molecular de cerca de 600 a cerca de 3000 e ácidos alquenilsuccínicos em que o grupo alquenil contém cerca de 10 ou mais átomos de carbono, como, ácido tetrapropenilsuccínico, ácido tetradecenilsuccínico e ácido hexadecenilsuccínico. Outro tipo de inibidores de corrosão ácidos úteis são os meios ésteres de ácidos succínicos de alquenil tendo cerca de 8 a cerca de 24 átomos de carbono no grupo alquenil com álcoois, como os poliglicóis. As meio amidas correspondentes de tais ácidos succínicos de alquenil são também úteis. Um inibidor de ferrugem útil é um ácido orgânico com elevado peso molecular. Em algumas modalidades, um óleo do motor é desprovido de um inibidor de ferrugem.

[00145] O inibidor de ferrugem, se presente, pode ser usado em uma quantidade suficiente para fornecer cerca de 0% em peso a cerca de 5% em peso, cerca de 0,01% em peso a cerca de 3% em peso, cerca de 0,1% em peso a cerca de 2% em peso, baseado base no peso final da composição de óleo lubrificante.

[00146] Em termos gerais, um lubrificante do cárter adequado pode incluir componentes aditivos nas faixas listadas na tabela a seguir.

Tabela 2

Componente	% em peso (amplo)	% em peso (típico)
Dispersantes	0,0 – 10%	1,0 – 8,5%
Antioxidantes	0,0 – 5,0	0,01 – 3,0

Detergentes de Metal	0,1 – 15,0	0,2 – 8,0
Impulsionadores TBN sem cinzas	0,0 – 1,0	0,01 – 0,5
Inibidores de corrosão	0,0 – 5,0	0,0 – 2,0
Ditiofosfatos dihidrocarbíl Metal	0,1 – 6,0	0,1 – 4,0
Sais de fosfato de amina sem cinzas	0,0 – 3,0	0,0 – 1,5
Agentes antiespuma	0,0 – 5,0	0,001 – 0,15
Agentes anti-desgaste	0,0 – 10,0	0,0 – 5,0
Depressores da fluidez	0,0 – 5,0	0,01 – 1,5
Melhoradores do índice de viscosidade	0,0 – 20,00	0,25 – 10,0
Melhoradores do índice de viscosidade dispersante	0,0 – 10,0	0,0 – 5,0
Modificadores de atrito	0,01 – 5,0	0,05 – 2,0
Óleos Base	Balanço	Balanço
Total	100	100

[00147] As percentagens de cada um dos componentes acima representam o percentual em peso de cada componente, com base no peso da composição de óleo lubrificante final. O restante da composição de óleo lubrificante é composto de um ou mais óleos de base.

[00148] Os aditivos usados na formulação das composições aqui descritas podem ser misturados com o óleo base individualmente ou em várias subcombinações. No entanto, pode ser adequado misturar todos os componentes em simultâneo, utilizando um concentrado de aditivos (isto é, aditivos além de um diluente, como um solvente hidrocarboneto). Os aditivos usados na formulação das composições aqui descritas podem ser misturados com o óleo base individualmente ou em várias subcombinações. No entanto, pode ser adequado misturar todos os componentes em simultâneo, utilizando um concentrado de aditivos (isto é, aditivos mais um diluente, como um solvente hidrocarboneto).

[00149] A presente invenção proporciona novos derivados de óleo de lubrificação em misturas especificamente formulados para ser usados como lubrificantes para motores de automóveis. Modalidades da presente divulgação podem proporcionar óleos lubrificantes adequados para aplicações de motores que proporcionam melhorias em uma ou mais das seguintes características: a eventos pré-ignição de baixa velocidade, capacidade antioxidante, desempenho antidesgaste, inibição da ferrugem, a economia de combustível, a tolerância de água, entrada de ar, proteção de vedação, redução

de depósito, isto é, passando no teste TEOST 33 e propriedades de redução de espuma.

[00150] Os lubrificantes completamente formulados convencionalmente contêm um pacote de aditivos, referidos aqui como um pacote de dispersante/inibidor ou pacote DI, que irá fornecer as características que são necessárias nas formulações. Os pacotes ID adequados são descritos, por exemplo, nas Patentes US 5.204.012 e 6.034.040, por exemplo. Entre os tipos de aditivos incluídos no pacote de aditivos podem ser dispersantes, agentes expansíveis de vedação, antioxidantes, inibidores de espuma, agentes de lubrificação, inibidores de ferrugem, inibidores da corrosão, desemulsionantes, melhoradores do índice de viscosidade e outros semelhantes. Vários destes componentes são bem conhecidos dos especialistas na técnica e são geralmente usados em quantidades convencionais com os aditivos e as composições aqui descritas.

[00151] Os exemplos seguintes são ilustrativos, mas não limitantes, dos métodos e composições da presente divulgação. Outras modificações e adaptações adequadas da diversidade de condições e parâmetros normalmente encontrados na área e que são óbvias para aqueles especialistas na técnica, estão dentro do espírito e escopo da divulgação. Todas as patentes e publicações aqui citadas são totalmente incorporadas por referência na sua totalidade.

EXEMPLOS

[00152] As composições de óleo lubrificante totalmente formuladas com aditivos convencionais, foram feitas e os eventos de pré-ignição de baixa velocidade das composições de óleo lubrificante foram medidos. Cada uma das composições de óleo lubrificante contidas em uma quantidade principal de um óleo base, um pacote inibidor dispersante base convencional (DI) mais melhoradores do índice de viscosidade, em que o pacote de DI de base (menos o melhorador do índice de viscosidade) de cerca de 8 a 12 por cento

em peso da composição de óleo lubrificante. O pacote DI base continha quantidades convencionais de dispersantes, aditivos antidesgaste, agentes antiespuma e antioxidantes, como estabelecido na Tabela 3 abaixo. Especificamente, o pacote DI base continha um dispersante de succinimida, um dispersante succinimida boratado, um composto contendo molibdênio em uma quantidade para fornecer cerca de 80 ppm de molibdênio para a composição de óleo lubrificante, um modificador de atrito orgânico, um ou mais antioxidantes e um ou mais agentes antidesgaste (a menos que especificado de outro modo). O pacote base DI também foi misturado com cerca de 5 a cerca de 10% em peso de um ou mais melhoradores do índice de viscosidade. Óleo base de Grupo I foi usado como um diluente. A grande quantidade de óleo base (cerca de 78 a cerca de 87% em peso) foi um óleo base de Grupo III. Os componentes que foram variados são especificados nas Tabelas e discussão dos Exemplos abaixo. Todos os valores indicados são indicados em percentual de peso do componente na composição de óleo lubrificante (isto é, ingrediente ativo mais diluente, se for o caso), a menos que especificado de outra forma.

Tabela 3– Composição de Pacote DI Base

<u>Componente</u>	<u>% em peso</u>
Antioxidantes	0,5 a 2,5
Agentes antidesgaste, incluindo qualquer ditiofosfato dihidrocarbíl	0,7 a 5,0
Agentes antiespumantes	0,001 a 0,01
Detergentes*	0,0
Dispersantes	2,0 a 6,0
Modificadores de atrito contendo Metal	0,05 a 1,25
Modificadores de atrito livre de Metal	0,01 a 0,5
Depressores da fluidez	0,05 a 0,5
óleo de processo	0,25 a 1,0

*Detergente é variado nos seguintes experimentos, assim para finalidades da formulação de base, a quantidade de detergente é definida em zero.

[00153] Eventos de pré-ignição de baixa velocidade (LSPI) foram medidos em um motor de injeção direta de gasolina turbocarregado Ecotec da GM de 4 cilindros 2.0 (GDI). Um teste de modo queimado por LSPI completo consistiu de 4 ciclos de teste. Dentro de um único ciclo de teste, duas fases

operacionais ou segmentos são repetidas a fim de gerar eventos LSPI. Na fase A, quando LSPI é mais provável de ocorrer, o motor é operado a cerca de 2.000 rpm e cerca de 18000 kPa de pressão eficaz média de freio (BMEP). Na estágio B, quando LSPI não é susceptível de ocorrer, o motor é operado a cerca de 1500 rpm e cerca de 17.000 kPa BMEP. Para cada estágio, os dados são coletados ao longo de 25.000 ciclos de motor. A Estrutura de um ciclo de teste é como se segue: estágio A- estágio A- estágio B- estágio B- estágio A- estágio A. Cada estágio é separado por um período de marcha lenta. Porque LSPI é estatisticamente significativa durante o estágio A, os dados de eventos LSPI que foram considerados nos presentes exemplos incluiu apenas LSPI gerado durante a operação de estágio A. Assim, para um teste de motor de queima LSPI completo, os dados foram tipicamente gerados ao longo de um total de 16 estágios e foi usado para avaliar o desempenho dos óleos comparativos e inventivos.

[00154] Os eventos LSPI foram determinados por monitoramento da pressão de pico do cilindro (PP) e quando 2% do material combustível na câmara de combustão queimam (MFB02). O limiar para a pressão do cilindro de pico é calculado para cada um dos cilindros e para cada estágio e é tipicamente de 65.000 a 85.000 kPa. O limiar para MFB02 é calculado para cada um dos cilindros e para cada estágio e, tipicamente, varia de cerca de 3,0 a cerca de 7,5 graus de ângulo de manivela (CAD) depois de ponto morto superior (ATDC). Um LSPI foi registrado quando ambos o PP e MFB02 limiares foram ultrapassados em um ciclo do motor único. Eventos LSPI podem ser relatados em muitas formas. Para remover a ambiguidade envolvida com contagens de relatórios por ciclos de motor, onde testes de motores de queima diferentes podem ser realizados com um número diferente de ciclos de motor, os eventos LSPI relativos de óleos comparativos e inventivos foi relatado como uma “Proporção de LSPI”. Desta forma, melhora relativa a alguma resposta padrão é claramente demonstrada.

[00155] Todos os óleos de referência são óleos para motores comercialmente disponíveis que cumprem todos os requisitos de desempenho ILSAC GF-5, incluindo a passagem do teste TEOST 33 discutido abaixo.

[00156] Nos exemplos seguintes, as combinações de um detergente alcalino de cálcio e um detergente de cálcio neutro/pouco básico foram testados com a formulação de base. A proporção de LSPI foi relatada como uma proporção dos eventos LSPI de um óleo de teste em relação aos eventos LSPI de óleo de referência “R-1”. R-1 era uma composição de óleo lubrificante formulada com o pacote de DI base e um detergente alcalino de cálcio em uma quantidade para proporcionar cerca de 2400 ppm de Ca para a composição de óleo lubrificante. Informações mais detalhadas da formulação para óleo de referência R-1 são apresentadas abaixo. Melhoria considerável em LSPI é reconhecida quando há uma redução maior que 50% nos eventos LSPI relativos a R-1 (uma proporção LSPI de menos do que 0,5). Uma melhoria adicional em LSPI é reconhecida quando há uma redução maior que 70% nos eventos LSPI (uma proporção LSPI de menos do que 0,3), um ainda outra melhoria em LSPI é reconhecida quando há uma redução maior que 75% nos eventos LSPI (um proporção LSPI de menos do que 0,25) e um ainda outra melhoria em LSPI é reconhecida quando há uma redução maior que 80% nos eventos LSPI relativos R-1 (uma proporção LSPI de menos do que 0,20) e um ainda outra melhoria em LSPI é reconhecida quando há uma redução maior que 90% nos eventos LSPI relativos a R-1 (uma proporção LSPI de menos do que 0,10). A proporção de LSPI para o óleo de referência R-1 é, assim, considerada para sendo 1,00.

[00157] O teste TEOST-33 é um ensaio em bancada que pode ser usado para avaliar a degradação por oxidação e/ou coque térmico de óleo do motor. De acordo com o teste, cerca de 100 ml de óleo de teste é usado em um teste de 12 horas/2 ciclos. Os resultados do teste de oxidação a granel de óleo (cerca de 100 gramas) em uma haste oca aquecida (haste depositor

TEOST) que vai acumular os depósitos ao longo do período de teste. O óleo de teste flui através da haste em cerca de 0,5 grama por minuto, enquanto a peça de teste é repetida 12 vezes ao longo de uma temperatura na faixa 200-480°C. O depósito total é o parâmetro de desempenho medido. O depósito total é a soma do depósito sobre a haste e o depósito do óleo que é removido por filtração. Quanto mais depósito medido indica um pior desempenho da composição de aditivo. Especificamente, um óleo de teste tendo um ganho de peso de 30 mg ou menos passa no teste TEOST 33.

[00158] As medições de TBN geradas nas tabelas abaixo foram baseadas em ASTM D2896. As medições de TBN foram usadas para reportar mmol total metal:TBN do fluido exemplar totalmente formulado na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4

Componente	R-1	R-2	C-1	C-2	C-3	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5
Sulfonato de cálcio OB, ppmw Ca (TBN = 300 mg KOH/g)	2400		1600	1100	0	1625	1375	1200	1500	1450
Sulfonato de cálcio LB/N, ppmw Ca (TBN = 45 mg KOH/g)	0		0	0	0	125	125	500		
Fenato de cálcio LB/N, ppmw Ca (TBN = 150 mg KOH/g)									125	
Sulfonato de sódio LB/N Na ppmw Na (TBN < 5 mg KOH/g)										91
Ca Total, ppmw	2400	2300 *	1600	1100	0	1750	1500	1700	1625	1450
Proporção LSPI	1,00	1,38	0,22	0,05	0	0,19	0,15	0,06	0,25	0,35
TEOST 33, depósito total em mg	Passa	Passa	Não passa	Não passa	Não passa	Passa	Passa	Passa	Passa	Passa
Proporção de mmol total Metal : TBN do óleo lubrificante	8,0	8,6	7,9	8,2	2,3	8,2	8,2	9,0	8,1	7,9
Proporção ppm LB/N Ca para ppm OB Ca	0		0	0	0	0,08	0,09	0,4	0,08	

*Valor medido usando análise de ICP

[00159] Óleos comerciais, R-1 e R-2, estão incluídos como óleos de referência para demonstrar o estado atual da técnica. Óleo de referência R-1 foi formulado a partir de cerca de 80,7% em peso de um óleo base Grupo III, 12,1% em peso de Pacote Aditivo HiTEC® 11150 PCMO disponível a partir de Afton Chemical Corporation e 7,2% em peso de um melhorador do índice de viscosidade copolímero 35 SSI etileno/propileno. Pacote de aditivo de óleo de motor de carro de passageiros HiTEC® 11150 é um pacote DI API SN, ILSAC-GF-5 e ACEA A5/B5 qualificado. R-1 também mostrou as seguintes propriedades e a análise elementar parcial:

Óleo de referência R-1

10,9	Viscosidade cinemática a 100°C, (mm ² /s)
3,3	TBS, APPARENT_VISCOSITY, cPa
2438	Cálcio (ppmw)
< 10	Magnésio (ppmw)
80	Molibdênio (ppmw)
772	Fósforo (ppmw)
855	Zinco (ppmw)
9,0	Número de Base Total ASTM D-2896 (mg KOH/g)
165	Índice de viscosidade

[00160] R-2 contém apenas detergentes contendo cálcio em uma carga de cálcio superior do que os óleos inventivos testados. R-1 e R-2 atingem todos os requisitos de desempenho para ILSAC GF-5 e, como tal, demonstrariam performance de aprovação no teste de oxidação de bancada TEOST-33. Exemplos comparativos C-1, C-2, C-3, e C-4 são fluidos comercialmente disponíveis, mas são projetados para demonstrar problemas técnicos experimentados pelos especialistas na técnica quando o sistema detergente é modificado para alcançar as necessidades de desempenho de LSPI.

[00161] Conforme mostrado na Tabela 4, existe uma melhoria significativa no desempenho LSPI quando a quantidade de cálcio a partir de um detergente alcalino (“OB”) é diminuída de cerca de 2400 a cerca de 1600 ppm de cálcio. Comparando R-1 a C-1, a proporção de LSPI foi reduzida em cerca de 78%, mas o desempenho em TEOST-33 do teste foi passa para não

passa conforme o cálcio foi reduzido. Se a quantidade de cálcio a partir de um detergente de OB é ainda mais reduzida para 1100 ppm (C-2), a proporção de LSPI é ainda mais significativamente melhorada; no entanto, o desempenho no teste de TEOST-33 ainda é fraco neste nível de cálcio. Em C-3, o sistema de detergente é completamente removido demonstrando que sem detergente, LSPI é melhorado 100%. No entanto, mais uma vez, o desempenho do teste TEOST 33 é sacrificado. Exemplo I-5 utiliza um sulfonato de sódio pouco básico em vez do sulfonato de cálcio com pouco básico usado nos exemplos inventivos I-1, I-2, I-3 e I-4 e mostra que uma redução significativa da proporção de LSPI pode ser obtida usando um detergente de base baixa/neutro contendo sódio, em vez de um detergente de base baixa/neutro contendo cálcio.

[00162] Uma melhoria inesperada em LSPI pode ser obtida através da combinação de um detergente de cálcio pouco básico (“LB/N”) ou neutro (I-1 a I-4) com um detergente de cálcio OB sem sacrificar o desempenho no teste de bancada de oxidação TEOST-33. Exemplo Inventivo I-1 passa no teste TEOST-33 ao mesmo tempo oferece uma melhoria mais significativa em eventos LSPI com uma redução de quase 81% na proporção LSPI em relação a R-1. Exemplos Inventivos I-2 e I-3 proporcionam uma ainda maior redução da proporção LSPI sem perda de desempenho no teste TEOST-33. Exemplo I-4 demonstra a utilização de um fenato de cálcio LB/N em lugar do sulfonato de cálcio LB/N. I-4 também divulga uma melhoria significativa na proporção LSPI bem como passa no teste TEOST 33. Os exemplos apresentados na Tabela 4 demonstram claramente que a quantidade de cálcio a partir de um detergente de cálcio OB pode ser mantida a um nível mais alto através da adição de cálcio adicional de um detergente de cálcio LB/N enquanto ainda passa no teste TEOST 33 e garantindo uma redução significativa na proporção LSPI. Além disso, inesperadamente, os resultados obtidos no teste TEOST 33 podem ser melhorados, mesmo na ausência de quantidades

elevadas de detergente cálcio OB. De fato, deslocando o detergente de cálcio OB com detergente de cálcio LB/N, inesperadamente e surpreendentemente melhorou o teste TEOST 33 ao mesmo tempo, reduzindo a proporção LSPI.

[00163] Os dados presentes mostram que substituindo o sulfonato de Ca OB com sulfonato de Ca LB/N em uma quantidade de mais que 8 % de sulfonato de Ca LB/N no detergente total fornece uma melhora em LSPI enquanto mantendo o desempenho no teste TEOST 33.

[00164] Em vários lugares ao longo desta especificação, a referência foi feita a um número de patentes US e outros documentos. Todos os documentos citados são expressamente incorporados nesta divulgação como se totalmente fossem aqui estabelecidos.

[00165] Outras modalidades da presente descrição serão evidentes para os especialistas na técnica a partir da consideração do relatório descritivo e prática das modalidades aqui divulgadas. Como usado ao longo do relatório descritivo e das reivindicações, “um” e/ou “uma” podem se referir a um ou mais que um. A menos que indicado de outra forma, todos os números que expressam quantidades de ingredientes, propriedades, como peso molecular, percentual, proporção, condições de reação e assim por diante utilizados no relatório descritivo e nas reivindicações devem ser compreendidos como sendo modificados em todos os casos pelo termo “cerca de”, se ou não o termo “cerca de” está presente. Assim, a menos que indicado em contrário, os parâmetros numéricos apresentados no relatório descritivo e nas reivindicações são aproximações que podem variar dependendo das propriedades desejadas procuradas sendo obtidas pela presente divulgação. No mínimo e não como uma tentativa de limitar a aplicação da doutrina de equivalentes ao escopo das reivindicações, cada parâmetro numérico deve pelo menos ser interpretado à luz do número de algarismos significativos descritos e por aplicação de técnicas de arredondamento comuns. Não obstante que as faixas numéricas e os parâmetros que estabelecem o amplo

escopo da divulgação sejam aproximações, os valores numéricos apresentados nos exemplos específicos são apresentados como a maior precisão possível. Qualquer valor numérico, no entanto, contém inerentemente certos erros resultantes necessariamente do desvio padrão encontrado nas suas respectivas medições de teste. Pretende-se que o relatório descritivo e os exemplos sejam considerados como apenas exemplificativos, com o verdadeiro escopo e espírito da divulgação sendo indicado pelas seguintes reivindicações.

[00166] As modalidades anteriores são suscetíveis a uma variação considerável na prática. Por conseguinte, as modalidades não se destinam a ser limitadas às exemplificações específicas estabelecidas acima. Em vez disso, as modalidades anteriores estão dentro do espírito e escopo das reivindicações anexas, incluindo os seus equivalentes disponíveis como uma matéria de direito.

[00167] Os inventores não pretendem dedicar quaisquer modalidades divulgadas ao público e na medida em quaisquer modificações ou alterações divulgadas podem não literalmente cair dentro do escopo das reivindicações, elas são consideradas como sendo parte da mesma, sob a doutrina de equivalentes.

[00168] Deve ser entendido que cada componente, composto, substituinte ou parâmetro aqui descrito deve ser interpretado como sendo descrito para utilização isoladamente ou em combinação com um ou mais de cada um e de todos os outros componentes, compostos, substituintes ou parâmetros aqui divulgados.

[00169] Deve ser ainda compreendido que cada valor/quantidade ou faixa de valores/quantidades para cada componente, composto, substituinte ou parâmetro aqui divulgado deve ser interpretado como sendo também divulgado em combinação com cada valor/quantidade ou faixa de valores/quantidades divulgadas para quaisquer outros componentes, compostos, substituintes ou parâmetros aqui divulgados e que qualquer

combinação de quantidades/valores ou faixas de quantidades/valores para dois ou mais componentes, compostos, substituintes ou parâmetros aqui divulgados são, portanto, também divulgados em combinação uns com os outros para os efeitos da presente descrição.

[00170] É ainda entendido que cada faixa aqui divulgada deve ser interpretada como uma divulgação de cada valor específico dentro da faixa divulgada que tem o mesmo número de dígitos significativos. Assim, uma faixa de 1 a 4 deve ser interpretada como uma divulgação expressa dos valores 1, 2, 3 e 4.

[00171] Entende-se, ainda, que cada limite inferior de cada faixa aqui divulgada deve ser interpretado como divulgado em combinação com cada um limite superior de cada faixa e cada valor específico dentro de cada faixa aqui divulgada para o mesmo componente, composto, substituinte ou parâmetro. Assim, esta divulgação deve ser interpretada como uma divulgação de todas as faixas derivadas combinando cada um limite inferior de cada faixa com cada limite superior de cada faixa ou com cada valor específico dentro de cada faixa, ou combinando cada limite superior de cada faixa com cada valor específico dentro de cada faixa.

[00172] Além disso, as quantidades específicas/valores de um componente, composto, substituinte ou parâmetro divulgados na descrição ou num exemplo devem ser interpretados como uma divulgação de qualquer limite inferior ou superior de uma faixa e, portanto, podem ser combinados com qualquer outro limite inferior ou superior de uma faixa ou quantidade/valor específico para o mesmo componente, composto, ou parâmetro substituinte divulgado em outro local no pedido, para formar uma faixa para esse componente, composto, ou parâmetro substituinte.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de óleo lubrificante, caracterizada pelo fato de que compreende:

mais que 50% em peso de um óleo base de viscosidade de lubrificante;

pelo menos 0,3% em peso de um detergente de sulfonato de cálcio alcalino tendo um número de base total de mais que 225 mg KOH/g, medido pelo método de ASTM D-2896, e

pelo menos 0,2% em peso de um detergente de base baixa/neutro tendo um número de base total de até 175 mg KOH/g, medido pelo método de ASTM D-2896,

em que uma quantidade total de cálcio do detergente de sulfonato de cálcio alcalino e do detergente de base baixa/neutro varia de mais que 1100 ppm em peso a menos do que 2400 ppm em peso com base em um peso total da composição de óleo lubrificante,

uma quantidade total de cálcio do detergente de sulfonato de cálcio alcalino é de 900 ppm em peso a não mais do que 1625 ppm em peso com base no peso total da composição de óleo lubrificante, e

uma proporção de ppm de cálcio, em peso, fornecida à composição de óleo lubrificante pelo detergente de base baixa/neutro para a ppm de cálcio, em peso, fornecida à composição de óleo lubrificante pelo detergente de sulfonato de cálcio alcalino, é de 0,08 a 0,4.

2. Composição de óleo lubrificante de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o detergente de base baixa/neutro compreende um detergente selecionado a partir do grupo que consiste em: um detergente sulfonato de cálcio, sulfonato de sódio e um detergente fenato de cálcio.

3. Composição de óleo lubrificante de acordo com reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que a composição de óleo

lubrificante tem uma proporção de um total de mmol de metal na composição de óleo lubrificante para um número de base total da composição de óleo lubrificante que varia de mais que 4,5 até 10,0.

4. Composição de óleo lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que a composição de óleo lubrificante é eficaz para passar em um teste de oxidação de bancada TEOST 33.

5. Composição de óleo lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que compreende ainda um ou mais componentes selecionados a partir do grupo consistindo em modificadores de atrito, agentes antidesgaste, antioxidantes, dispersantes e melhoradores do índice de viscosidade.

6. Composição de óleo lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que mais que 50% de óleo base são selecionados do grupo que consiste em óleos bases de Grupo II, Grupo III, Grupo IV, Grupo V e uma combinação de dois ou mais dos anteriores e em que mais que 50% em peso de óleo base são outros diferentes de óleos diluentes que surgem de fornecimento de componentes aditivos ou melhoradores do índice de viscosidade na composição.

7. Composição de óleo lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que uma proporção de mmol total de metal na composição de óleo lubrificante para o número de base total de lubrificante é mais que 8 a menos do que 10 e a composição de óleo lubrificante compreende pelo menos 0,25% em peso do detergente de base baixa/neutro.

8. Composição de óleo lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que o cálcio total fornecido para a composição de óleo lubrificante por um ou mais detergentes alcalinos é de 1100 ppm a 1800 ppm, em peso, com base no peso total da

composição de óleo lubrificante.

9. Composição de óleo lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que o cálcio total fornecido para a composição de óleo lubrificante por um ou mais detergentes de base baixa/neutro contendo cálcio é desde 50 ppm a 1000 ppm, em peso, com base no peso total da composição de óleo lubrificante.

10. Método para reduzir eventos de pré-ignição de baixa velocidade em um motor de combustão interna impulsionado, caracterizado pelo fato de que compreende:

lubrificar um motor de combustão interna impulsionado com uma composição de óleo lubrificante como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 9, e

operar o motor lubrificado com a composição de óleo lubrificante.

11. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a composição lubrificante passa no teste de oxidação de bancada TEOST 33.

12. Método de acordo com a reivindicação 10 ou 11, caracterizado pelo fato de que a etapa de lubrificação lubrifica uma câmara de combustão ou paredes do cilindro de um motor de injeção direta acionado por centelha ou motor de combustão interna injetado por orifício de combustível fornecidos com turbocompressor ou um supercompressor.

13. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 12, caracterizado pelo fato de que compreende ainda uma etapa de medição de eventos pré-ignição de baixa velocidade do motor de combustão interna lubrificado com o óleo lubrificante.