



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

(21) PI 0907967-0 A2



(22) Data do Depósito: 25/02/2009

(43) Data da Publicação Nacional: 11/09/2009

(54) Título: COMPOSIÇÃO LUBRIFICANTE, COMPOSIÇÃO DE ADITIVO, PROCESSOS PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE GRAXA E USO DA MESMA.

(51) Int. Cl.: C10M 159/12; C10M 169/06; C10M 135/36; C10N 30/06; C10N 50/10; (...).

(30) Prioridade Unionista: 29/02/2008 US 61/032,482.

(71) Depositante(es): THE LUBRIZOL CORPORATION.

(72) Inventor(es): RICHARD A. DENIS; MATTHEW R. SILVIK; WILLIAM C. WARD JR..

(86) Pedido PCT: PCT US2009035094 de 25/02/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/111235 de 11/09/2009

(85) Data da Fase Nacional: 30/08/2010

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO LUBRIFICANTE, COMPOSIÇÃO DE ADITIVO, PROCES-SOS PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE GRAXA E USO DA MESMA Expõe-se um agente de pressão extrema de líqui- do para o uso em composições lubrificantes onde as com-posições lubrificantes compreendem um óleo de viscosi-dade lubrificante e o produto de reação de: (a) um tia-zol; (b) uma composição que um ácido carboxílico, um ácido ou sal que contém fósforo, ou suas combinações; e (c) uma amina que contém um ou mais grupos hidrocarbi-la ramificados. A invenção também proporciona uma com-posição aditiva que compreende o produto de reação des-crito retro e um processo para preparar composições lu-brificantes, incluindo graxas a partir do produto de reação.

COMPOSIÇÃO LUBRIFICANTE, COMPOSIÇÃO DE ADITIVO, PROCES-
SOS PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE GRAXA E USO DA

MESMA

Antecedentes da Invenção

5 Refere-se a presente invenção a um aditivo de pressão extrema líquido para o uso em composições lubrificantes.

 Nos lubrificantes utiliza-se uma variedade de aditivos para aperfeiçoar substancialmente o desempenho. Por exemplo, aditivos de pressão extrema são rotineiramente incorporados em uma composição lubrificante não tratada (por exemplo, graxas) para aperfeiçoar de forma significativa o desempenho. Acredita-se que os aditivos de pressão extrema produzem
10 uma película na superfície de um metal que pode tanto aumentar a capacidade de carga do lubrificante, quanto proteger a superfície do metal sob condições de carga alta contra deterioração decorrente de desgaste, soldagem, e abrasão.

20 Frequentemente utilizaram-se naftenatos de chumbo e dialquilditioicarbamatos de chumbo como aditivos para aperfeiçoar o desempenho EP de graxas. Entretanto, o chumbo é um metal pesado que é considerado venenoso em todas as formas. Como uma alternativa,
25 utilizaram-se aditivos de metal (tais como antimônio, zinco e bismuto) como uma substituição para o chumbo. Entretanto, estes metais pesados ainda proporcionam preocupações ambientais relacionadas

com o seu uso. Conseqüentemente, há muito constitui um objetivo na técnica desenvolver materiais de lubrificação não metálicos para substituir os aditivos de metais pesados, ao mesmo tempo em que se proporciona desempenho de pressão extrema aceitável.

A eficiência de aditivos de pressão extrema potenciais é convencionalmente averiguada pelo Teste de Solda de 4 Esferas (ASTM D-2596) e pelo Teste de Carga Timken (ASTM D-2509). Um composto candidato ideal deverá exibir bons resultados nos dois testes uma vez que cada teste é dirigido a propriedades de pressão extremas diferentes.

Alguns derivados de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (DMTD) podem ser efetivos como aditivos antidesgaste em lubrificantes. Exemplos de derivados de DMTD de utilidade como aditivos antidesgaste incluem: os dímeros de monossulfureto e dissulfureto de DMTD tais como expostos nas patentes U.S. N°. 4.517.103 e 5.194.621; os adutores de maleato de DMTD tais como expostos nas patentes U.S. N°. 5.102.568, 5.055.584 e 5.138.065; e derivados monoalquilados e de tioactéal tais como se encontram expostos na patente U.S. N°. 5.849.925.

O pedido de patente internacional PCT/US2005/045559, publicado como WO 2006/066068A2 em 22 de junho de 2006, expõe uma composição que compreende um óleo de viscosidade lubrificante e uma mistura de pelo menos um polímero de dimercaptotia-

diazol ou derivado do mesmo e pelo menos um ácido carboxílico não saturado.

A patente U.S. 6.489.484, Karol, et al., 3 de dezembro de 2002, descreve produtos de reação de tiadiazol-poli(éter)glicol e adutores de utilidade como aditivos de pressão extrema.

A patente U.S. 6.365.557, Karol, et al., 2 de abril de 2002, descreve produtos de reação de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol dimer-poli(éter)glicol e adutores que são de utilidade como aditivos de pressão extrema.

Existem alguns derivados baseados em DMTD que podem proporcionar propriedades de 4-Ball Weld aceitáveis. Infelizmente, estes mesmos derivados de um modo geral exibem desempenho de Carga Timken deficiente, uma vez que os derivados de DMTD não proporcionam de um modo geral níveis de Cargas Timken maiores do que 15,88 kg (35 libras). Como um resultado, a comercialização de derivados de DMTD como aditivos de pressão extrema ficou limitada. O uso de alguns derivados de DMTD também está limitado à sua insolubilidade no óleo, dificultando desta forma a sua utilização em composições lubrificantes baseadas em óleo.

Em vista do exposto, existe uma necessidade na técnica quanto a derivados de DMTD que proporcionem propriedades tanto de 4-Ball Weld quanto de Carga Timken adequadas e que possam ser usados facil-

mente em composições lubrificantes à base de óleo. Conseqüentemente, constitui um objetivo da presente invenção proporcionar derivados de DMTD que proporcionam propriedades de 4-Ball Weld e Carga Timken, que permitirão a utilização efetiva de derivados de DMTD como aditivos de pressão extrema.

Sumário da Invenção

A invenção proporciona uma composição lubrificante que compreende um óleo de viscosidade lubrificante e o produto de reação de: (a) um tiazol não substituído; (b) uma composição que compreende (i) um ácido ou anidrido carboxílico com pelo menos um grupo de hidrocarboneto de 2 até 75 átomos de carbono, (ii) a ácido fosforoso ou um sal do mesmo, ou as suas combinações; e (c) uma amina que contém um ou mais grupos hidrocarbila ramificados.

A invenção também proporciona uma composição aditiva que compreende o produto de reação descrito anteriormente neste contexto.

A invenção também proporciona um processo para preparar uma composição de graxa que compreende combinar sob condições de aquecimento de formação de graxa e mistura um óleo de viscosidade lubrificante e o produto de reação descrito anteriormente.

A invenção também proporciona um processo para preparar uma composição de graxa que compreende misturar uma composição de graxa e o produto de reação descrito anteriormente neste contexto.

A invenção também proporciona uma utilização das composições descritas anteriormente neste contexto para transmitirem a uma graxa pelo menos uma propriedade aperfeiçoada selecionada a partir do grupo que consiste de propriedades de pressão extrema e propriedades antidesgaste.

Descrição Detalhada da Invenção

Vários aspectos e concretizações preferidas serão descritos adiante a título de ilustração não limitativa.

Os componentes (a), (b), e (c) podem ser combinados em qualquer ordem simultaneamente. De acordo com uma concretização a reação é realizada em uma quantidade típica de óleo diluente. De acordo com outra concretização a reação é realizada misturando-se os componentes (a) e (b) em quantidades molares aproximadamente iguais e então adicionando-se uma quantidade molar do componente (c). A reação pode ser realizada sob várias temperaturas, mas de acordo com uma concretização os componentes podem ser combinados sob temperaturas de 30 até 60 graus Celsius e a mistura de reação pode ser aquecida a temperaturas de até 120 graus Celsius e mantida sob a mesma até a reação ser concluída. De acordo com uma concretização a mistura de reação é aquecida de 110 até 150 graus Celsius até que mais nenhum sólido seja visível na mistura. O produto de reação é de uma maneira geral um líquido límpido, sólido, semi-sólido,

ou mistura dos mesmos.

Os componentes (a), (b) e (c) podem ser combinados para formarem o produto de reação desejado em proporções que não são significativamente limitadas. De acordo com uma concretização as relações molares de (a):(b) podem ser de 5:1 até 1:5, de acordo com outra concretização de 2:1 até 1:2 e ainda em concretizações adicionais de 1,5:1 até 1:1,5 e de 1,1:1 até 1:1,1. De acordo com uma concretização as relações molares de (a):(c) podem ser de 10:1 até 1:10, de acordo com outra concretização de 5:1 até 1:5 e ainda em outras concretizações adicionais de 2:1 até 1:2 e de 1,5:1 até 1:1,5. De acordo com uma concretização da presente invenção (a) é 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol e (b) é compreendido por um ou mais ácidos monocarboxílicos usados exclusivamente ou em combinação com um ácido que contém fósforo. De acordo com outra concretização (c) é compreendido por uma mistura de aminas primárias de terc-alquila C12-C14. Ainda de acordo com outra concretização, as relações molares dos componentes (a):(b) são de 2:1 a 1:3, ou de 1:1 a 1:2,5, e as relações molares dos componentes (a):(c) variam de 2:1 até 1:3, ou de 1:1 até 1:2.

A reação dos componentes descritos anteriormente neste contexto resulta em uma mistura de sais de amina. Quando se utiliza uma amina adequada, tal como descrita anteriormente, o produto resultante é um líquido o qual é solúvel em óleos lubrificantes e que po-

dem ser usado em graxa e outras composições lubrificantes. A invenção proporciona um aditivo de pressão extrema líquido que pode ser facilmente adicionado a várias composições e usado nas mesmas, proporcionando um
5 benefício sobre os agentes de pressão extrema sólidos. Os agentes de pressão extrema líquidos da presente invenção também proporcionam bom desempenho conforme ilustrado nos exemplos apresentados adiante. Conquanto as estruturas químicas detalhadas do produto resultante
10 não sejam claramente conhecidas, acredita-se que as mesmas compreendem sais ou outros complexos dos materiais (a), (b) e (c). A inteireza de uma reação é determinada praticamente pela observação da solubilidade do produto em óleo, uma vez que pelo menos alguns dos ma-
15 teriais de partida são tipicamente insolúveis ou somente levemente solúveis em óleo.

Óleo de Viscosidade Lubrificante

Um elemento da presente invenção é um óleo de viscosidade lubrificante, também chamado como um óleo
20 de base. O óleo de base usado na composição de óleo lubrificante da invenção pode ser selecionado a partir de qualquer um dos óleos de base nos Grupos I-V tais como especificados nas American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelines. Os cinco
25 grupos de óleos de base são aqueles que se encontram expostos em seguida:

Categoria de Óleo de Base	Enxofre(%)		Saturados(%)	Índice de Viscosidade
---------------------------	------------	--	--------------	-----------------------

Grupo I	>0,03	e/ou	<90	80 a 120
---------	-------	------	-----	----------

Grupo II	<0,03	e	>90	80 a 120
----------	-------	---	-----	----------

Grupo III	<0,03	e	>90	>120
-----------	-------	---	-----	------

Grupo IV	Todas as polialfaolefinas (PAOs)			
----------	----------------------------------	--	--	--

Grupo V	Todos os outros não incluídos nos Grupos I, II, III ou IV.			
---------	--	--	--	--

- 5 Os Grupos I, II e III são matérias-primas de base de óleo mineral. Então, o óleo de viscosidade lubrificante pode incluir óleos lubrificantes naturais ou sintéticos e as suas misturas. Misturas de óleo mineral e óleos sintéticos, particularmente óleos de polialfaolefinas e óleos de poliéster, são freqüentemente usadas.

10 Os óleos naturais incluem os óleos de origem animal, os óleos vegetais e os seus ésteres (por exemplo, óleo de mamona, óleo de banha e outros ésteres de ácidos vegetais) da mesma forma que lubrificantes de óleos minerais, tais como óleos de petróleo líquidos e

15 óleos lubrificantes minerais tratados com solventes ou tratados com ácidos dos tipos parafínico, naftênico ou parafínico-naftênico misturados. Os óleos hidrotratados ou hidrocraqueados estão incluídos dentro do escopo

20 de óleos de viscosidade lubrificante de utilidade.

Os óleos de viscosidade lubrificante derivados de carvão ou de xisto betuminoso também são de utilida-

de. Os óleos lubrificantes sintéticos incluem os óleos de hidrocarbonetos e os óleos de hidrocarbonetos halo-substituídos, tais como as olefinas polimerizadas e interpolimerizadas e as suas misturas, alquilbenzenos, polifenil, (por exemplo, bifenilas, terfenilas e polifenilas alquiladas), éteres difenilicos alquilados e sulfuretos difenilicos alquilados e os seus derivados, análogos e homólogos.

Os polímeros e interpolímeros de óxido de alquilenos e os seus derivados, e aqueles onde os grupos hidroxila terminais foram modificados, por exemplo, por esterificação ou eterificação, constituem outras classes de óleos lubrificantes sintéticos conhecidos que podem ser usadas.

Outra classe de óleos lubrificantes sintéticos adequados que pode ser usada compreende os ésteres tais como, os ésteres de ácidos dicarboxílicos, e aqueles preparados partir de ácidos mono-carboxílicos C5 a C12 e polióis ou éteres de polióis. Outros óleos lubrificantes sintéticos incluem os ésteres líquidos de ácidos que contêm fósforo, tetraidrofuranos poliméricos, óleos baseados em silício, tais como os óleos de polialquila-, poliaril-, polialcoxil-, ou poliariloxil-siloxano, e os óleos de silicato.

Também são conhecidos e podem ser usados os óleos naftênicos hidrotratados, da mesma forma que os óleos preparados por um procedimento sintético de gás-para-líquido de Fischer-Tropsch seguido por hidroisome-

rização.

Nas composições da presente invenção podem ser usados óleos não refinados, refinados e re-refinados, sejam eles naturais ou sintéticos (da mesma forma que as misturas de dois ou mais de quaisquer destes) do tipo exposto anteriormente. Os óleos não refinados são aqueles obtidos diretamente partir de uma fonte natural ou sintética sem qualquer outro tratamento de purificação. Os óleos refinados são assemelhados aos óleos não refinados, com a exceção de terem sido tratados adicionalmente em uma ou mais etapas de purificação para aperfeiçoar uma ou mais propriedades. Os óleos re-refinados são obtidos por meio de processos similares àqueles usados para a obtenção de óleos refinados aplicados aos óleos refinados que já foram usados em serviço. Esses óleos re-refinados frequentemente são processados adicionalmente por meio de técnicas dirigidas à remoção de aditivos servidos e produtos de decomposição de óleo.

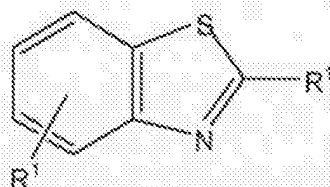
20 O Tiazol

Outro elemento da presente invenção é o tiazol. Os tiazóis são compostos que contêm um átomo de enxofre e um átomo de nitrogênio em um anel de cinco elementos. O termo "tiazol" é, deste modo, usado neste contexto genericamente no sentido de abranger os dois tiazóis apropriados, isto é, materiais que contêm um átomo de nitrogênio e um átomo de enxofre no anel, da mesma forma que os tiadiazóis, ou seja, materiais que contêm en-

xofre e dois átomos de nitrogênio no anel. Da forma que é usado neste contexto, o termo "tiazol não substituído" destina-se a incluir tiazóis, tiadiazóis, dimer-capto tiadiazóis, e benzotiazóis, onde os grupos de substituição vinculados à(s) estrutura(s) de anel são independentemente $-S_nH$ onde n é 0 até 3, e em algumas concretizações 0 até 2.

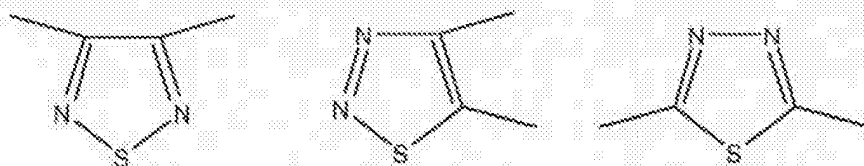
Os tiadiazóis são discutidos por W. R. Sherman, "The Tiadiazols," em Heterocyclic Compounds, Volume 7, R. C. Elderfield, Editor, John Wiley & Sons, Inc., New York, pages 541-626, 1961; a síntese e propriedades de muitos tiadiazóis encontram-se descritas nesta referência.

Um tipo de tiazol compreende os benzotiazóis, ou seja, os compostos que são dotados da estrutura Geral:



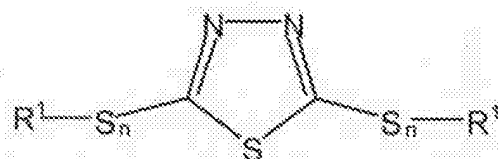
onde R^1 é um substituinte opcional, descrito adiante de forma mais detalhada.

Outro tipo de composto de tiazol é o tiadiazol. Os tiadiazóis podem ter de uma maneira geral qualquer uma das seguintes estruturas nucleares:



das quais a terceira é a mais importante. Os tiadi-

azóis de uma maneira geral são dotados da estrutura:



Onde cada n é independentemente 0-2 e R^I é um substituinte opcional, descrito adiante em maiores detalhes. De acordo com uma concretização cada um n é 1 ou 2.

Os grupos R^I nas estruturas expostas anteriormente são, cada um deles, independentemente hidrogênio ou um grupo de enxofre e hidrogênio (-SH). Muito embora, falando-se em termos gerais, os tiazóis também possam conter grupos substituintes de hidrocarbila, que podem proporcionar o composto com uma medida de solubilidade de óleo, a presente invenção tem a ver com tiazóis não substituídos, ou seja, tiazóis e tiadiazóis onde todos os grupos R^I são seja -H ou -SH. De acordo com uma concretização, estes tiazóis não substituídos são dimercaptotiadiazóis, benzotiazóis, ou as suas misturas. Estes tiadiazóis não substituídos são mais difíceis de usar em lubrificantes de composição à base de óleo devido à sua falta de solubilidade em óleo. Um objetivo da presente invenção é o de permitir o uso destes tiazóis não substituídos como agentes de pressão extrema líquidos.

Os dimercaptotiadiazóis que são adequados para o uso na invenção incluem: 2,5-dimercapto-1,3,4-

tiadiazol; 3,5-dimercapto-1,2,4-tiadiazol; 3,4-dimercapto-1,2,4-tiadiazol; 4,5-dimercapto-1,2,3-tiadiazol; 3-metilmercapto-5-mercapto-1,2,4-tiadiazol; bem como as suas combinações. Também podem ser usadas as misturas de benzotiazóis e dimercaptotiadiazóis.

O composto que se encontra mais facilmente disponível para os propósitos da presente invenção, é 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, por vezes referido neste contexto de "DMTD". Deverá ser compreendido, não obstante, que o termo DMTD, tal como usado neste contexto, pode abranger qualquer um dos dimercaptotiadiazóis, as misturas de dois ou mais dimercaptotiadiazóis, ou os seus derivados. De acordo com uma concretização, o DMTD é um não polímero, ou isento de polímeros de DMTD. De acordo com uma concretização, a invenção é isenta de oligômeros, dímeros, ou trímeros de DMTD. Uma preparação conveniente de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol é a reação de 1 mol de hidrazina ou um sal de hidrazina com 2 mols de dissulfureto de carbono em um meio alcalino. O produto pode ser recuperado por meio de acidulação de uma mistura de reação.

Os Ácidos

Os ácidos adequados para o uso na invenção incluem um ácido ou anidrido carboxílico com pelo menos um grupo hidrocarboneto de 2 até 75 átomos de carbono, um ou mais ácidos que contêm fósforo ou os

seus sais, ou as suas misturas. De acordo com uma concretização o ácido ou anidrido carboxílico é um ácido mono-carboxílico, um ácido ou anidrido succínico hidrocarboneto substituído ou anidrido, ou suas
5 combinações.

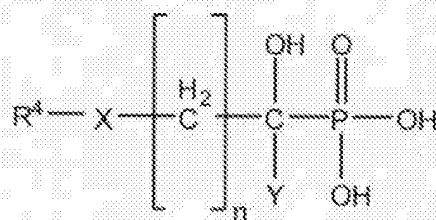
Ácidos carboxílicos adequados são representados pela fórmula $R^3(COOH)_n$, onde R^3 é o grupo hidrocarboneto de 2 até 74 átomos de carbono, e n é um inteiro de 1 até 4. De acordo com uma concretização, n é 1 ou 2, e de acordo com outra concretização n é 1. De acordo com uma concretização, R^3 contém 8 até 30 átomos de carbono. De acordo com outra concretização, R^3 contém de 12 até 20 átomos de carbono. R^3 pode ser um grupo alquila ou alquenila, seja de
10 Cadeia normal ou ramificada. Exemplos de tais ácidos carboxílicos incluem ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido isosteárico, ácido araquidônico, ácido beênico, ácido citronélico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido montênico, ácido melissico, ácido caproléico, ácido oléico, ácido eláidico, ácido linoléico, ácido graxo de óleo de coco, ácido graxo de soja, ácido graxo de óleo de resina, ácido graxo de óleo de peixe, ácido graxo de óleo de
20 colza, ácido graxo de óleo de sebo, e ácido graxo de dendê.

De acordo com uma concretização os ácidos carboxílicos usados com a invenção são plenamente satura-

dos, isto é, não existem ligações duplas de carbono-carbono presentes no grupo alquila do ácido. Esses ácidos incluem ácido mirístico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido palmitico, ácido beênico, ácido lignocérico, ácido montênico, e ácido melissico. De acordo com uma concretização, os ácidos usados na presente invenção que contêm de 50 até 75 átomos de carbono e de acordo com outra concretização de 55 até 75 átomos de carbono.

Ácidos adicionais que são adequados para o uso na invenção incluem ácidos fosforosos, tais como ácido fosfórico e ácido fosfônico, e os ésteres, sais amínicos e outros seus derivados, tais como ácidos fosfônicos de hidroxialcano. Os sais destes materiais incluem aquelas que são formados pela reação do ácido que contém fósforo com uma amina.

Os ácidos fosfônicos de hidroxialcano da presente invenção podem incluir compostos definidos pela seguinte fórmula geral:



em que X é oxigênio, enxofre ou um grupo amino secundário; n é um inteiro de 1 a 8; e R⁴ é um grupo alquila dotado de 1 a 100 átomos de carbono; Y é um grupo de ácido fosfônico grupo; n é um inteiro de 2 a 4, e de acordo com uma concretização pode ser 3; e X pode ser

oxigênio ou enxofre. R^4 também é de utilidade quando ele é um grupo alquila que contém de 1 a 30 átomos de carbono. De acordo com uma concretização R^4 é um grupo alquila que é dotado de 6 a 4 átomos de carbono, e de 5 acordo com outra concretização é dotado de 8 a 18 átomos de carbono.

A preparação dos ácidos fosfônicos de hidroxialcano ocorre por uma reação de um ácido carboxílico com ácido fosforoso e tricloreto de fósforo. O ácido 10 carboxílico é dotado de um átomo de oxigênio, átomo de enxofre ou grupo amina secundário na espinha dorsal principal do ácido carboxílico. O ácido carboxílico é adicionado a um balão de vidro e aquecido a 70 graus Celsius até 150 graus Celsius. Adiciona-se ácido fosforoso à reação. Adiciona-se então tricloreto de fósforo 15 gota a gota à reação, e prossegue-se com a reação até que não mais ocorra liberação de cloreto de hidrogênio. Usualmente a reação demora de 1 até 4 horas.

20 Também podem utilizar-se sais de éster de fosfato derivados de ácidos que contêm fósforo. Esses ácidos compreendem sais de alquil amina de mono- e di-ésteres de ácido fosfórico e/ou ácido fosfônico, onde os grupos alquila das aminas podem conter de 1 25 até 60 átomos de carbono, de 1 até 30 átomos de carbono, ou de 12 até 18 átomos de carbono.

O sal de éster de fosfato pode ser um monodrocarbila, diidrocarbila ou um fosfato de triidro-

carbila, em que cada grupo hidrocarbila é saturado. De acordo com uma concretização, cada grupo hidrocarbila contém independentemente de 8 até 30, ou de 12 até 28, ou de 14 até 24, ou de 14 até 18 átomos de carbono. De acordo com uma concretização, os grupos hidrocarbila são grupos alquila. Exemplos de grupos hidrocarbila incluem grupos tridecil, tetradecil, pentadecil, hexadecil, heptadecil, octadecil e as suas misturas.

De acordo com uma concretização, o salde éster de fosfato é um éster de ácido fosforoso que reagiu com uma amina onde o éster de ácido fosforoso é preparado por reação de um ou mais ácidos ou anidridos fosforosos com um álcool saturado. O ácido ou anidrido fosforoso é de uma maneira geral um reagente de fósforo inorgânico, tal como pentóxido de fósforo, trióxido de fósforo, tetra óxido de fósforo, ácido fosforoso, ácido fosfórico, halogeneto de fósforo, ou ésteres de fósforo de alquila inferior, e assemelhados.

Exemplos de álcoois e misturas de álcoois disponíveis comercialmente usados para preparar os ésteres ou sais de ácido fosforoso incluem Alfol 1218TM (uma mistura de álcoois de cadeia normal, primária, sintética, que contém de 12 até 18 átomos de carbono); álcoois Alfol 20+TM (misturas de álcoois primários C₁₈-C₂₈ que contém principalmente álcoois C₂₀); e álcoois Alfol 22+TM (álcoois primários C₁₈-C₂₈

que contêm principalmente álcoois C_{22}). Os álcoois Alfol encontram-se disponíveis a partir da Vista Chemical Company. Outro exemplo de uma mistura de álcoois disponíveis comercialmente é Adol 60™ (75%, em peso, de um álcool primário C_{22} de cadeia normal, 15% de um álcool primário C_{20} e 8% de álcoois C_{18} e C_{24}). Os álcoois Adol são comercializados pela Ashland Chemical.

Podem utilizar-se álcoois adicionais, tais como misturas de álcoois graxos monoidrídicos derivados de triglicérides que se apresentam naturalmente disponíveis a partir da Procter & Gamble Company e os produtos Neodol™ disponíveis a partir da Shell Chemical Co.

Os sais de fosfato podem ser preparados por reação de um éster de fosfato ácido com um composto de amina ou uma base metálica para formar uma amina ou um sal de metal. As aminas podem ser monoaminas ou poliaminas e/ou qualquer uma das aminas descritas mais adiante. Aminas de utilidade incluem aquelas aminas expostas na patente U.S. N°. 4.234.435 na coluna 21, linha 4 até à coluna 27, linha 50, ficando estas passagens incorporadas neste contexto por referência.

As monoaminas de uma maneira geral contêm um grupo hidrocarbila que contém de 1 até 30 átomos de carbono, ou de 1 até 12, ou de 1 até 6. De acordo com uma concretização, a amina é uma amina graxa (C_{18} -

36). Outras amins de utilidade incluem amins de éter primárias, amins primárias terciárias-alifáticas, amins secundárias, hidroxiaminas, hidroxi-hidrocarbíl amins que contêm pelo menos um grupo NH, diaminas graxas, poliaminas de alquilen, etilenopoliamina, poliaminas heterocíclicas.

Os sais metálicos dos ésteres de ácido fosforoso são preparados pela reação de uma base de metal com o éster de fósforo ácido. A base de metal pode ser qualquer composto de metal capaz de formar um sal de metal. Os exemplos de bases de metais incluem óxidos, hidróxidos, carbonatos, boratos, ou assemelhados de metais. Os metais da base de metal incluem os metais do Grupo IA, IIA, IB até VIIB, e VII (versão CAS da Tabela Periódica dos Elementos). Estes metais incluem os metais alcalinos, os metais alcalino-terrosos e os metais de transição. De acordo com uma concretização, o metal é um metal do Grupo IIA, tal como cálcio ou magnésio, metal do Grupo IIB, tal como zinco, ou um metal do Grupo VIIB, tal como manganês. Preferentemente, o metal é magnésio, cálcio, manganês ou zinco. Exemplos de compostos de metais que podem ser levados a reagir com o ácido fosforoso incluem hidróxido de zinco, óxido de zinco, hidróxido de cobre, óxido de cobre, e assemelhados.

Os ácidos que são adequados para o uso na invenção também incluem ácidos succínicos hidrocarbo-

neto-substituídos ou os seus anidridos, em que o grupo hidrocarboneto contém de 2 até 30 átomos de carbono, e de acordo com uma concretização de 8 até 24 átomos de carbono, e de acordo com uma concretização de 12 até 20 átomos de carbono. De acordo com uma concretização o ácido pode ser ácido succínico de poliisobutileno, ácido succínico de polipropenileno, ácido succínico de tetrapropileno, ou as suas misturas.

10 As misturas dos vários ácidos carboxílicos (b)(i), ácidos que contêm fósforo (b)(ii) e os seus sais e ésteres também podem ser usados na invenção. Tais misturas podem ter uma relação em peso dos componentes (b)(i):(b)(ii) que, de acordo com uma concretização, varia de 1:99 até 99:1, de acordo com
15 outra concretização variam de 10:90 até 90:10 e ainda de acordo com outra concretização variam de 30:70 até 70:30.

A Amina

20 As aminas da presente invenção compreendem uma amina que contém um ou mais grupos hidrocarbila ramificados. A amina pode ser seja uma poliamina ou uma monoamina. A amina também pode conter grupos de hidrocarbonetos não-saturados na mesma, mas de acordo com outra concretização podem conter grupos de
25 hidrocarbonetos saturados. As aminas que são adequadas incluem aminas de hidrocarbila dotadas de 2 até cerca de 100 átomos de carbono e de acordo com

uma concretização de 2 até 60 átomos de carbono, aminas aromáticas, ou as suas combinações, por exemplo, aminas aromáticas substituídas alifáticas. De acordo com uma concretização o grupo hidrocarbila é um grupo alquila. De acordo com outra concretização a amina é uma amina estericamente impedida.

As aminas de hidrocarbila que são adequadas para a presente invenção podem ter a fórmula $(R^5)_3C-N(R^6)_2$ em que cada R^5 é independentemente hidrogênio ou um hidrocarbila, tal como aromático, alifático, ou as suas combinações. Independentemente da constituição ou conteúdo de qualquer conjunto particular de substituintes de R^5 , coletivamente os substituintes de R^5 têm um total de 2 até 60 átomos de carbono, e de acordo com outra concretização 2-30 átomos de carbono. Isto é, pelo menos um dos substituintes R^5 deve conter pelo menos dois átomos de carbono no mesmo ou pelo menos dois dos substituintes de R^5 devem conter pelo menos um átomo de carbono no mesmo. De acordo com uma concretização cada substituinte de R^5 é independentemente hidrogênio ou um grupo alquila. De acordo com outra concretização o número total de átomos de carbono dos grupos R^5 varia de 12 a 14. Considerando-se R^6 , cada R^6 é independentemente hidrogênio ou um grupo hidrocarbila. Entretanto, coletivamente os dois grupos R^6 têm de 0 até 30 átomos de carbono. De acordo com uma concretização, os dois grupos R^6 são alquila dotados de um total de 0 a

4 átomos de carbono, e de acordo com outra concretização os dois são hidrogênio.

De acordo com uma concretização, as aminas usadas na invenção são aminas primárias que contêm
5 um ou mais grupos hidrocarbila ramificados, incluindo aminas primárias graxas, aminas de éter primárias, e aminas alifáticas terciárias. As aminas usadas na invenção também podem ser uma mistura de uma ou mais aminas que incluem pelo menos uma amina que
10 contêm um ou mais grupos hidrocarbila ramificados, mas que também podem incluir outras aminas, tais como aminas lineares. Exemplos de aminas primárias incluem etilamina, propilamina, butilamina, 2-etilexilamina, octilamina, e dodecilamina. De acordo com uma concretização, a amina primária é uma amina (C₈₋₃₀) graxa, que inclui n-octilamina, n-decilamina, n-dodecilamina, n-tetradecilamina, n-hexadecilamina, n-octadecilamina, oleilamina, e assemelhadas. Outras aminas graxas de utilidade in-
15 cluem as aminas graxas disponíveis comercialmente, tais como as aminas ArmeenTM (produtos disponíveis a partir da Akzo Chemicals, Chicago, Ill). Estas aminas incluem Armeen CTM, Armeen OTM, Armeen OLTM, Armeen TTM, Armeen HTTM, Armeen STM e Armeen SDTM, em que a
20 última designação refere-se ao grupo graxo, tais como os grupos de cacau, oleila, sebo ou estearil.

De acordo com uma concretização, a amina é uma amina primária terciário-alifática. De uma ma-

neira geral, o grupo alifático, preferentemente um grupo alquila, contém de 4 até 30, ou de 6 até 24, ou de 8 até 22 átomos de carbono. Tais aminas são ilustradas por terc-butilamina, terc-hexilamina, 1-
5 metil-1-amino-cicloexano, terc-octilamina, terc-decilamina, terc-dodecilamina, terc-tetradecilamina, terc-hexadecilamina, terc-octadecilamina, terc-tetracosanilamina, e terc-octacosanilamina.

Misturas de aminas primárias terciário-
10 alifáticas são igualmente úteis para os propósitos desta invenção. Ilustrativos de misturas de aminas deste tipo são Primene 81RTM que é uma mistura de aminas primárias de alquila terciário C₁₂-C₁₄ e Prime-
ne JMTTM que é uma mistura similar de aminas primá-
15 rias de alquila terciário C₁₃-C₂₂ (os dois encontram-se disponíveis a partir da Rohm e Haas Company). As aminas primárias de alquila terciário e os métodos para a sua preparação são conhecidos daqueles nor-
malmente versados na técnica. As aminas primárias
20 de alquila terciário e os métodos para a sua preparação estão descritos na patente U.S. N°. 2.945.749 a qual fica incorporada neste contexto por referência quanto ao seu ensinamento sob este aspecto.

De acordo com outra concretização, a amina é
25 uma amina secundária. Específicas de aminas secundárias incluem dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, diamilamina, diexilamina, diep-
tilamina, metiletilamina, etilbutilamina, etilamila-

mina e assemelhadas. De acordo com uma concretização, as aminas secundárias podem ser aminas cíclicas, tais como piperidina, piperazina, morfolina, e assemelhadas.

5 De acordo com uma concretização a amina compreende 2-etilexilamina, 3-aminoeptano, tercioctilamina, 1,5-dimetilexilamina, N-metilexilamina, 1,3-dimetilbutilamina, bis-2-etilexilamina, uma mistura de alquil aminas terciárias onde os grupos al-
10 quila das aminas cada um contém independentemente de 12 até 14 átomos de carbono, e as suas misturas. De acordo com uma concretização, a mistura de alquil aminas terciárias consiste em uma mistura de aminas primárias terciárias.

15 Concentrados e Outras Composições e Usos

De acordo com um aspecto da invenção, o produto de reação de tiazol pode ser incorporado como um aditivo nas composições lubrificantes em uma quantidade efetiva para transmitir propriedades de
20 pressão extrema adequadas. Neste contexto, as propriedades de pressão extrema adequadas podem ser descritas como a passagem de uma Carga Timken de pelo menos 22,7 kg (50 libras), ou pelo menos 27,2 kg (60 libras). É igualmente desejável ter um resulta-
25 do D2509 kg Weld tão alto quanto possível, em que é desejável um resultado de 300 kg e considerando-se superior um resultado de mais que 500 kg. Tal como será evidente para aquele versado na técnica, a

quantidade do produto de reação necessária para proporcionar propriedades de pressão extrema adequadas é variável. O aditivo pode ser adicionado em uma faixa de 0,1 até 10 por cento, em peso, da composição lubrificante, e de acordo com outra concretização de 0,5% até 5%, em peso, e ainda de acordo com outra concretização, de 1% até 4%, em peso.

As composições lubrificantes adequadas para incorporação dos aditivos de pressão extrema incluem, sendo que não se fica limitado aos mesmos, óleos lubrificantes, óleos de motor e graxas de lubrificação que contêm uma quantidade principal de óleo de base. Uma "quantidade principal" neste contexto significa que mais de 50%, em peso, da composição é óleo de base.

De acordo com outro aspecto da invenção, o produto de reação de tiazol pode ser adicionado a composições que compreendem aditivos de lubrificação adicionais para formarem concentrados aditivos.

Os vários aditivos descritos neste contexto podem ser adicionados diretamente às composições lubrificantes. De acordo com uma concretização, entretanto, eles podem ser diluídos com uma quantidade de formação de concentrado de um diluente orgânico normalmente líquido, substancialmente inerte, tal como mineral óleo ou um óleo sintético tal como uma poli-alfaolefina para formar um concentrado aditivo. Estes concentrados usualmente compreendem 0,1 até 80%,

em peso, das composições desta invenção e podem conter, adicionalmente, um ou mais outros aditivos conhecidos na técnica ou descritos adiante. Podem ser empregadas concentrações tais como 15%, 20%, 30% ou 50% dos aditivos, ou mais altas. Por uma "quantidade de formação de concentrado" entende-se de uma maneira geral como sendo uma quantidade de óleo ou de outro solvente menor do que a quantidade presente em um lubrificante plenamente formulado, por exemplo, 10 menos do que 85% ou 80% ou 70% ou 60%. Os concentrados aditivos podem ser preparados misturando-se entre si os componentes desejados, freqüentemente sob temperaturas elevadas, usualmente até 150°C ou 130°C ou 115°C.

15 De acordo com uma concretização, a composição lubrificante está na forma de uma graxa. Vários outros aditivos podem ser igualmente incorporados dentro das composições de graxa. A invenção também compreende uma utilização destas composições em que 20 a composição transmite a uma graxa um aperfeiçoamento nas propriedades de pressão extrema, propriedades antidesgaste, ou ambas.

Na preparação da composição de graxa, o produto de reação de tiazol pode ser misturado com um 25 óleo de viscosidade lubrificante sob condições de aquecimento e mistura de formação de graxa conhecidas na técnica. De acordo com outra concretização, o produto de reação de tiazol pode ser misturado com

uma composição de graxa previamente formada. Estes processos também podem incluir a adição de um agente de espessamento de graxa com o produto de reação de tiazol.

5 Os agentes de espessamento de graxa são amplamente conhecidos na técnica. Os agentes de espessamento adequados para o uso nesta invenção incluem, sendo que não se fica limitado aos mesmos agentes de espessamento de sabão de metal simples,
10 complexos de sabão, agentes de espessamento não-sabão, sais de metais desses óleos ácido funcionalizados, agentes de espessamento de poliuréia e diuréia, agentes de espessamento de sulfonato de cálcio ou as suas combinações.

15 Aditivos Adicionais

Componentes adicionais podem ser usados na preparação de um lubrificante de acordo com a presente invenção, por exemplo, aqueles aditivos tipicamente empregados em um lubrificante de cârter,
20 composição de graxa, um óleo de engrenagem, um fluido hidráulico, um fluido de transmissão automática, bem como outros lubrificantes. Estes lubrificantes podem conter tipicamente qualquer um ou todos os componentes descritos em seguida.

25 Estes aditivos adicionais incluem, sendo que não se fica limitado aos mesmos, aditivos de pressão extrema (EP) adicionais e/ou aditivos antidesgaste, desativadores de metal, dispersantes, agentes anti-

espuma, inibidores de corrosão, antioxidantes, detergentes, polímeros e polímeros funcionalizados, bem como outros aditivos de utilidade para proporcionarem características de desempenho aumentadas da composição e são conhecidos na técnica. O número, tipo e quantidade de aditivo adicional depende das características de desempenho específicas projetadas para a composição e situam-se de uma maneira geral na faixa de 0,1% até 75%, de acordo com uma concretização de 0,5% até 60%, e de acordo com outra concretização de 1% até 20% da composição, sendo todas as percentagens por cento, em peso.

Aditivos antidesgaste de pressão extrema adicionais que podem ser usados na invenção incluem, sendo que não se fica limitado aos mesmos, um agente EP de enxofre ou cloro-enxofre, um agente EP de hidrocarboneto clorado, ou um agente EP de fósforo, ou as suas misturas. Exemplos de tais agentes EP são cera clorada, sulfuretos e polissulfuretos orgânicos, tais como benzildissulfureto, bis-(clorobenzil) dissulfureto, tetrassulfureto de dibutila, óleo de espermacete sulfurizado, óleos vegetais e/ou de animais sulfurizados, metil éster de ácido oléico sulfurizado, alquilfenol sulfurizado, dipenteno sulfurizado, terpeno sulfurizado, e adutores Diels-Alder sulfurizados; hidrocarbonetos fosfo-sulfurizados, tais como o produto de reação de sulfureto de fósforo com terebintina ou oleato de metila, ésteres de

fósforo tais como os fosfitos de diidrocarboneto e triidrocarboneto, isto é, dibutil fosfito, dieptil fosfito, dícicloexil fosfito, pentilfenil fosfito; dipentilfenil fosfito, tridecil fosfito, distearil fosfito e fenol fosfito polipropileno substituído, tiocarbamatos de metal, tais como dioctilditiocarbamato de zinco, fosforoditioato di-2-etilexil de zinco e os sais de zinco de um ácido fosforoditióico. Adicionalmente, também podem ser usados ésteres e dissulfuretos de ditiofosfato e ditiocarbamato, e misturas de mono- e dialquilfosfatos salgados com alquil aminas. Poderão ser usadas combinações dos expostos anteriormente. Estes agentes EP adicionais estão presentes, de acordo com uma concretização, na faixa de 0% até 12%; de acordo com outra concretização de 0,5% até 10%; e ainda de acordo com outra concretização, de 1% até 6%, em peso, da composição. De acordo com uma concretização, a presente invenção pode ser usada com uma olefina sulfurizada, tal como isobutileno sulfurizado.

Aditivos sólidos, em uma forma de partícula ou finamente divididos, também podem ser usados em níveis de 0% até 20%, em peso. Estes incluem, sendo que não se fica limitado aos mesmos, grafita, bis-sulfureto de molibdênio, óxido de zinco, nitrito de boro, politetrafluoroetileno, e outros assemelhados. Poderão ser igualmente usadas as misturas de aditivos sólidos.

Polímeros solúveis em óleo e polímeros funcionalizados também podem ser usados nas composições da invenção e incluem, sendo que não se fica limitado aos mesmos, poliisobutenos, ésteres de ácido de polimetilacrilato, 5 ésteres de ácido de poliácrlato, polímeros de dieno hidrogenados, estirenos de poliálquila, copolímeros de dieno alquênica arila conjugados hidrogenados, poliolefinas e agentes de melhoramento de viscosidade multifuncionais, incluindo 10 modificadores de viscosidade dispersantes (que transmitem aperfeiçoamento tanto na condição de dispersão quanto na viscosidade). Os polímeros também podem ser usados para proporcionarem gomosidade à composição lubrificante. Também podem ser usadas 15 combinações.

Os polímeros solúveis em óleo, incluindo polímeros funcionalizados, podem estar presentes, de acordo com uma concretização, na faixa de 0% até 50%, de acordo com outra concretização de 0,01% até 20 25%, e ainda em outra concretização de 0,02% até 18%, em peso, da composição.

Antioxidantes adequados para o uso na invenção são conhecidos na técnica e incluem, sendo que não se fica limitado aos mesmos, sulfuretos de fenato, 25 terpenos fosfossulfurizados, olefinas sulfurizadas, aminas aromáticas, e fenóis retardados. Outro exemplo de um antioxidante é um fenol éster-substituído, retardado, que pode ser preparado por

aquecimento de um 2,6-dialquilfenol com um éster de acrilato sob condições de catálise de base, tais como KOH aquoso. Podem ser usadas combinações. Os antioxidantes podem estar presentes na faixa de 0% até 10%, de acordo com outra concretização de 0,25% até 6%, e ainda em outra concretização, de 0,5% até 3%, em peso, da composição.

Desativadores de metal de utilidade em composições de óleo lubrificante são conhecidas na técnica e incluem, sendo que não se fica limitado aos mesmos, benzotriazol, benzimidazol, 2-alquilditio benzimidazóis, 2-alquilditio benzotiazóis, 2-(N,N-dialquilditio carbamoil) benzotiazóis, 2,5-bis(alquil-ditio)-1,3,4-tiadiazóis, e 2,5-bis(N,N-dialquilditio carbamoil)-1,3,4-tiadiazóis. Podem ser usadas combinações. Os desativadores de metal estão presentes na faixa de 0% até cerca de 5%, preferentemente cerca de 0,1% até cerca de 4%, e com maior preferência cerca de 0,2% até cerca de 3%, em peso, da composição emulsionada.

Os detergentes são conhecidos na técnica e incluem, sendo que não se fica limitado aos mesmos, materiais sobrebaseados preparados por reação de um material ácido (tipicamente um ácido inorgânico ou ácido carboxílico inferior, preferentemente bióxido de carbono) com uma mistura que compreende um composto orgânico ácido, um meio de reação que compreende pelo menos um solvente orgânico, inerte (óleo

mineral, nafta, tolueno, xileno, e assemelhados) para o dito material orgânico ácido, um excesso estequiométrico de uma base de metal, e um promotor. Os compostos orgânicos ácidos de utilidade no preparo de composições sobrebaseadas de uma maneira geral podem incluir ácidos carboxílicos, ácidos sulfônicos, ácidos que contêm fósforo, fenóis ou misturas de dois ou mais dos mesmos.

Os compostos de metais que são de utilidade no preparo de sais de metais básicos são de uma maneira geral quaisquer compostos de metais do Grupo I ou do Grupo II (versão CAS da Tabela Periódica dos Elementos). Os metais do Grupo I do composto de metal incluem metais alcalinos (grupo IA: sódio, potássio, lítio, e outros) da mesma forma que metais do Grupo IB, tais como cobre. Os metais do Grupo I são preferentemente sódio, potássio, lítio e cobre, com maior preferência sódio ou potássio, e ainda com maior preferência sódio. Os metais do Grupo II da base de metal incluem os metais alcalino-terrosos (grupo IIA: magnésio, cálcio, bário, e outros) da mesma forma que os metais do Grupo IIB, tais como zinco ou cádmio. Preferentemente os metais do Grupo II são magnésio, cálcio, ou zinco, preferentemente magnésio ou cálcio, com maior preferência cálcio. De uma maneira geral os compostos de metal são distribuídos como bases de metais ou sais de metais. A parte aniônica do composto pode ser hidróxido, óxi-

do, carbonato, borato, nitrato, e assemelhados.

Embora os sais de metais sobrebaseados possam ser preparados por combinação de uma quantidade apropriada de base de metal e substrato de ácido orgânico, a formação das composições sobrebaseadas de utilidade é facilitada pela presença de um material ácido adicional. O material ácido pode ser um líquido tal como ácido fórmico, ácido acético, ácido nítrico, e outros, freqüentemente na presença de bi-
10 óxido de carbono.

Um promotor é um produto químico empregado para facilitar a incorporação de metal nas composições de metais básicos. Os promotores são totalmente diversos e são amplamente conhecidos na técnica, tal como evidenciado pelas patentes citadas. Estes incluem, sendo que não se fica limitado aos mesmos, os promotores alcoólicos e fenólicos. Os promotores alcoólicos incluem os alcanóis de um até doze átomos de carbono, tais como metanol, etanol, álcool isobutílico, álcool amílico, octanol, álcool isopropílico, e as misturas destes e assemelhados. Os promotores fenólicos incluem uma variedade de benzenos e naftalenos hidroxila-substituídos. Por vezes utilizam-se misturas de vários promotores. Os promotores
20 são encontrados nas patentes U.S. N°s. 2.777.874 e 2.616.904.

Combinações de detergentes podem ser usadas. Os detergentes podem estar presentes na faixa de 0%

até 8%, de acordo com outra concretização de 0,1% até 6%, e ainda em outra concretização de 0,3% até 5%, em peso, da composição.

Os agentes antiespuma são conhecidos na técnica e incluem, sendo que não se fica limitado aos mesmos, silícones orgânicos tais como dimetil silicone e assemelhados. Podem utilizar-se combinações dos mesmos. Os agentes antiespuma podem estar presentes na faixa de 0% até 2%, de acordo com outra concretização de 0,01% até 1%, e ainda em outra concretização de 0,02% até cerca de 0,7%, em peso, da composição.

Os compostos anti-ferrugem são conhecidos na técnica e incluem, sendo que não se fica limitado aos mesmos, ácidos dicarboxílicos alifáticos alquila substituídos, tais como ácidos de alquenila e succínicos, sulfonatos relativos ao detergente de metal, nítrito de sódio, sais de cálcio de cera parafínica oxidada, sais de magnésio de cera parafínica oxidada, sais de metais alcalinos, sais de metais alcalino-terrosos ou sais de amina de ácidos graxos de sebo de carne, succinatos de alquenila ou semi ésteres de ácido succínico de alquenila (cuja metade de alquenila tem um peso molecular de cerca de 100 até 300), mono ésteres de glicerol, etoxilato de nonilfenil, ésteres de ácido graxo de lanolina, e sais de cálcio de ácidos graxos de lanolina. Podem utilizar-se combinações dos mesmos. Os compostos anti-

ferrugem estão presentes na faixa de cerca de 0% até cerca de 10%, preferentemente cerca de 0,1% até cerca de 8%, e com maior preferência 0,2% até cerca de 6%, em peso, da composição.

5 As composições lubrificantes da presente invenção podem, deste modo, transmitir proteção contra deterioração em uma ou mais das propriedades do desempenho de motor, desgaste de motor, limpeza do motor, controle de depósitos, condição de filtragem, e
10 oxidação dos óleos de motor, quando eles são usados para lubrificar uma superfície de um dispositivo mecânico, tal como um encadeamento de acionamento de motor, por exemplo, as partes móveis de um encadeamento de acionamento em um veículo incluindo uma superfície interna de um componente de um motor de
15 combustão interna. Pode-se dizer em tal situação que a superfície contém um revestimento da composição lubrificante.

 Os motores de combustão interna a serem lubrificados podem incluir motores alimentados por gasolina, motores com ignição por centelha, motores diesel, motores com ignição por compressão, motores com ciclo de dois tempos, motores com ciclo de quatro tempos, motores lubrificados pelo cárter, motores
20 lubrificados pelo combustível, motores alimentados por gás natural, motores diesel marítimos, e motores estacionários. Os veículos em que tais motores podem ser empregados incluem automóveis, cami-

nhões, veículos fora de estrada, veículos marítimos, motocicletas, veículos para todo terreno e carros para neve. De acordo com uma concretização, o motor lubrificado é um motor diesel de trabalho pesado, que pode incluir motores de ciclo de dois ou quatro tempos lubrificados por cárter, os quais são amplamente conhecidos daqueles versados na técnica. Esses motores podem ter um deslocamento de motor maior do que 3, maior do que 5, ou maior do que 7 l.

Da maneira que é utilizado neste contexto, o termo "substituente de hidrocarbila" ou "grupo hidrocarbila" é usado no seu sentido comum, que é amplamente conhecido daqueles versados na técnica. Especificamente, refere-se a um grupo que tem um átomo de carbono vinculado diretamente ao restante da molécula e que tem caráter predominantemente de hidrocarboneto. Os exemplos de grupos de hidrocarbila incluem:

- substituintes de hidrocarbonetos, isto é, alifáticos (por exemplo, alquila ou alquenila), substituintes alicíclicos (por exemplo, cicloalquila, cicloalquenila), e substituintes aromático-, alifático-, e alicíclico-substituídos, da mesma forma que substituintes cíclicos em que o anel é completado através de outra parte da molécula (por exemplo, dois substituintes em conjunto formam um anel), incluindo grupos saturados e não saturados;

- substituintes de hidrocarbonetos substituí-

dos, isto é, substituintes que contêm grupos de não hidrocarbonetos os quais, no contexto desta invenção, não alteram predominantemente a natureza de hidrocarboneto do substituinte (por exemplo, halo (especialmente cloro e fluoro), hidroxila, alcoxila, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso, e sulfoxíla);

- substituintes hetero, isto é, substituintes que, enquanto têm um caráter predominantemente de hidrocarboneto, no contexto desta invenção, contêm outro que não carbono em um anel ou cadeia de outro modo composto de átomos de carbono. Os heteroátomos incluem enxofre, oxigênio, nitrogênio. Os hetero substituintes abrangem substituintes de piridil, furil, tienil e imidazolil. De uma maneira geral, não mais de dois, preferentemente não mais de um, substituinte não-hidrocarboneto estará presente para cada dez átomos de carbono no grupo hidrocarbila; tipicamente, não haverá qualquer substituinte não-hidrocarboneto no grupo hidrocarbila.

É sabido que alguns dos materiais descritos anteriormente podem interagir na formulação final, de maneira que os componentes da formulação final podem ser diferentes daqueles que são inicialmente adicionados. Por exemplo, os íons de metal (de, por exemplo, um detergente) podem migrar para outros sítios ácidos ou aniônicos de outras moléculas. Os produtos formados desse modo, incluindo os produtos

formados no emprego da composição da presente invenção no seu uso pretendido, podem não ser suscetíveis de fácil descrição. Não obstante, todas essas modificações e produtos de reação estão incluídos dentro do escopo da presente invenção; a presente invenção
5 abrange a composição que é preparada pela mistura dos componentes descritos anteriormente neste contexto.

EXEMPLOS

10 Os exemplos não limitativos seguintes ilustram a síntese do o produto de reação de tiazóis, e o seu uso como aditivos de pressão extrema em composições lubrificantes.

Exemplo Comparativo 1. Prepara-se um produto
15 de reação pela adição de 1,9 mols de 1,3,4-tiadiazol-2,5-bis(terc-noniliditio) a 1,0 mol de ácido oléico, misturando-se os materiais sob temperatura ambiente. A mistura é então aquecida para 60 graus Celsius e adicionam-se 6,5 mols de Primene
20 81R™, (uma mistura de aminas primárias de alquila terciária C₁₁-C₁₄) durante 10 minutos. A mistura é então aquecida até 115 graus Celsius e mantida sob mistura até que nenhum sólido seja visível. O produto líquido transparente é então coletado.

25 Exemplo Comparativo 2. Segue-se o mesmo procedimento que o do Exemplo Comparativo 1, exceto que se misturam 1,2 mols de tolitriazol com 1,0 mol de ácido oléico e 2,0 mols de Primene 81 RTM.

Exemplo 1. Segue-se o mesmo procedimento que o do Exemplo Comparativo 1, com a exceção de que se mistura 1,0 mol de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol com 1,1 mols de ácido oléico e 2,0 mols de Primene 81 RTM proporcionando um líquido escuro.

Exemplo 2. Segue-se o mesmo procedimento que o do Exemplo Comparativo 1, com a exceção de que se mistura 1,0 mol de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol com 1,0 mols de ácido oléico e 1,0 mol de Primene 81 RTM proporcionando um líquido escuro.

Exemplo 3. Segue-se o mesmo procedimento que o do Exemplo 1, com a exceção de que se mistura 1,0 mol de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol com 1,1 mols de ácido oléico e 2,0 mols de Bis-2-etilexil amina proporcionando um óleo escuro.

Exemplo 4. Segue-se o mesmo procedimento que o do Exemplo 1, com a exceção de que se mistura 1,0 mol de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol com 1,1 mols de ácido oléico e 1,9 mols de Oleilamina proporcionando um líquido viscoso.

Exemplo 5. Segue-se o mesmo procedimento que o do Exemplo 1, com a exceção de que se misturam 1,1 mols de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol com 1,0 mol de ácido isoesteárico e 1,1 mols de Primene 81 RTM.

Exemplo 6. Segue-se o mesmo procedimento que o do Exemplo 1, com a exceção de que se mistura 1,0 mol de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol com 1,0 mol de ácido isoesteárico e 2,0 mols de Primene 81R™.

Exemplo 7. Segue-se o mesmo procedimento que o do Exemplo 1, com a exceção de que se mistura 1,0 mol de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol com 1,0 mol de ácido 12-hidroxiestearico e 2,0 mols de Primene 81R™.

Exemplo 8. Segue-se o mesmo procedimento que o do Exemplo 1, com a exceção de que se misturam 1,7 mols de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol com 1,0 mol de ácido polipropenilsuccinico e 3,5 mols de Primene 81R™.

Exemplo 9. Segue-se o mesmo procedimento que o do Exemplo 1, com a exceção de que se mistura 1,0 mol de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol com 1,0 mol de ácido levulinico e 1,0 mol de Primene 81R™.

Exemplo 10. Segue-se o mesmo procedimento que o do Exemplo 1, com a exceção de que se mistura 1,0 mol de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol com 1,3 mols do sal Primene 81R™ de ácido fosfórico de éster ditiofosfórico hidroxiálquilado fosforilado e 1,1 mols de Primene 81R™.

Exemplo 11. Segue-se o mesmo procedimento que o do Exemplo 1, com a exceção de que se misturam 1,3 mols de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol com 1,0 mol do sal Primene 81R™ de éster C₁₄₋₁₆ de ácido fosfórico e 1,4 mols de Primene 81R™.

Exemplo 12. Segue-se o mesmo procedimento que o do Exemplo Comparativo 1 com a exceção de que se mistura 0,7 mol de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol

com 0,7 mol de ácido oleico, 0,9 mol de ácido fosfórico 85%, e 0,7 mol de Primene 81RTM proporcionando um líquido viscoso escuro.

Exemplo 13. Segue-se o mesmo procedimento que o do Exemplo Comparativo 1 com a exceção de que se mistura 0,7 mol de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol com 0,7 mol de ácido isosteárico, 0,9 mol de ácido fosfórico 85%, e 0,7 mol de Primene 81RTM proporcionando um líquido viscoso claro.

Os vários exemplos são testados em graxas à base de lítio para se avaliar o desempenho de EP. Os exemplos são usados como aditivos em uma graxa de lítio e uma graxa de complexo de lítio, onde a graxa de complexo de lítio é preparada utilizando-se um ácido adicional, conhecido como um ácido de complexação. Os aditivos são adicionados às graxas sob os níveis indicados adiante e, então, testados quanto à carga OK, por procedimento ASTM D2509, e carga Weld, por meio de procedimento ASTM D2596. Uma amostra de graxa é preparada mediante a adição de material proveniente do Exemplo 1 e uma olefina sulfurizada a uma graxa de lítio. Os resultados encontram-se expostos na tabela seguinte:

Tabela 1: Resultados de Teste de Pressão Extrema

Amostra de	Tipo de Graxa	Aditivos Usados	Por cento, em peso	Carga D2509 OK, kg	Carga Weld D2596, kg
A	Graxa Li	Comparativo 1	4	20,41	-
B	Graxa Li	Comparativo 2	4	<13,60	250
C	Graxa Li	Exemplo 1	4	40,82	250
D	Graxa Li	Exemplo 3	4	<4,53	200
E	Graxa Li	Exemplo 4	4	<22,68	315
F	Graxa Li	Exemplo 5	4	31,75	315
G	Graxa Li	Exemplo 6	4	29,48	315
H	Graxa Li	Exemplo 8	4	29,48	315
I	Graxa Li	Exemplo 10	4	80	315
J	Graxa Li	Exemplo 1 Olefina Sulfurizada	2 2	29,48	400
K	Complexo Li	Exemplo 2	4	36,28	500
L	Complexo Li	Exemplo 5	4	34,02	315
M	Complexo Li	Exemplo 7	4	27,21	200
N	Complexo Li	Exemplo 9	4	29,48	315
O	Complexo Li	Exemplo 10	4	36,28	400
P	Complexo Li	Exemplo 11	4	27,21	-
Q	Complexo Li	Exemplo 12	4	36,28	620
R	Complexo Li	Exemplo 13	4	31,75	400

Cada um dos documentos referidos anteriormente neste contexto fica aqui incorporado por referência. Com exceção dos Exemplos, ou onde de outro modo explicitamente indicado, todas as quantidades numéricas nesta descrição que especificam quantidades de materiais, condições de reação, pesos moleculares, números de átomos de carbono, e assemelhados deverão ser entendidos como modificados pela expressão "cerca de". A não ser que de outro modo indicado, cada produto químico ou composição referido neste contexto deverá ser interpretado como sendo um material de grau comercial que pode conter os isômeros, subprodutos, derivados e outros de tais materiais que são normalmente compreendidos como estando presentes no grau comercial. Entretanto, a quantidade de cada componente químico é apresentada exclusiva de qualquer solvente ou óleo diluente, que pode estar usualmente presente no material comercial, a não ser que de outro modo indicado. Deverá ficar entendido que a quantidade superior e inferior, a faixa, e os limites de relações estabelecidos neste contexto podem ser combinados independentemente. De uma forma assemelhada, as faixas e as quantidades para cada elemento da invenção podem ser usados em conjunto com faixas ou quantidades para qualquer dos outros elementos. Da maneira que é utilizada neste contexto, a expressão "que consiste essencialmente de" permite a inclusão de substâncias que não afetam

materialmente as características básicas e novas da
composição em consideração.

REIVINDICAÇÕES

1 - Composição lubrificante, **caracterizada** porque compreende um óleo de viscosidade lubrificante e o produto de reação de:

5 (a) um tiazol não substituído;

(b) uma composição que compreende pelo menos um dos seguintes:

(i) um ácido carboxílico ou anidrido com pelo menos um grupo hidrocarboneto de 2 a 75 átomos
10 de carbono

(ii) um ácido ou sal de fósforo; e

(c) uma amina que contém um ou mais grupos hidrocarbila ramificados, grupos arila, ou grupos alcarila.

15 2 - Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** por o componente (a) compreender um dimercaptotiadiazol não substituído, um mercaptobenzotiazol não substituído, ou combinações dos mesmos.

3 - Composição, de acordo com a reivindicação
20 1, **caracterizada** por o componente (a) compreender 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, 5-amino-1,3,4-tidiazol-2-tiol, 5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-tiol, 5-metil-tio-1,3,4-tiadiazol-2-tiol, ou as suas combinações.

4 - Composição, de acordo com a reivindicação
25 1, **caracterizada** por o componente (b)(i) compreender um ácido ou anidrido succínico hidrocarboneto-substituído.

5 - Composição, de acordo com a reivindicação

1, **caracterizada** por o componente (b)(i) compreender um ácido mono-carboxílico.

6 - Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** por o componente (b) compreender ácido isoesteárico, ácido oléico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido succínico de polipropileno, ácido succínico de poliisobutileno, ácido citronélico, ácido linoléico, ácido levulínico, ou as suas misturas.

10 7 - Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** por o componente (b)(ii) compreender ácido fosfórico, ácido fosfônico, sais de alquil amina de mono e di ésteres de ácido fosfórico ou ácido fosfônico, em que os grupos alquila das aminas
15 contêm até 60 átomos de carbono, ou suas misturas.

8 - Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** por o componente (c) compreender: 2-etilexilamina, 3-aminoeptano, terc-octilamina, 1,5-dimetilexilamina, N-metilexilamina, 1,3-dimetil-
20 butilamina, uma mistura de alquil aminas terciárias onde os grupos alquila contêm de 12 a 14 átomos de carbono, ou as suas misturas.

9 - Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** por compreender ainda pelo menos um
25 composto seleccionado a partir do grupo que consiste de um agente antidesgaste, um antioxidante, um agente de desativação de metal, um inibidor de ferrugem, um agente de modificação de viscosidade e um aditivo

de pressão extrema.

10 - Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** por a composição lubrificante ser uma graxa que compreende ainda um agente de espessamento selecionado a partir do grupo que consiste de agentes de espessamento de sabão de metal simples, complexos de sabão, agentes de espessamento não de sabão, sais de metais de tais óleos ácido-funcionalizados, agentes de espessamento de poliuréia e diuréia, agentes de espessamento de sulfonato de cálcio sobrebaseados ou as suas combinações.

11 - Composição aditiva, **caracterizada** por compreender o produto de reação de:

(a) um dimercaptotiadiazol não substituído, um mercaptobenzotiazol não substituído, ou as suas combinações;

(b) uma composição que compreende um ácido carboxílico, um ácido fosfórico, sais de aminas de ésteres de ácido fosfórico, ou as suas misturas;

(c) uma ou mais aminas terciárias que contêm um ou mais grupos hidrocarbila ramificados.

12 - Processo para preparar uma composição de graxa, **caracterizado** por compreender combinar sob condições de aquecimento e mistura de formação de graxa:

I. um óleo de viscosidade lubrificante; e

II. um produto de reação de:

(a) um tiazol não substituído

(b) uma composição que compreende pelo menos um dos seguintes:

(i) um ácido carboxílico com pelo menos um grupo hidrocarboneto de 2 até 75 átomos de carbono;

(ii) um ácido ou sal fosforoso; e

(c) uma amina que contém um ou mais grupos hidrocarbila, grupos arila, ou grupos alcarila ramificados; e opcionalmente

10 III. um agente de espessamento selecionado a partir do grupo que consiste de agentes de espessamento de sabão de metal simples, complexos de sabão, agentes de espessamento não de sabão, sais de metais de tais óleos ácido-funcionalizados, agentes de espessamento de poliuréia e diuréia, agentes de espessamento de sulfonato de cálcio sobrebaseados ou as
15 suas combinações.

13 - Processo, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** por os componentes (a) e (b) serem
20 misturados em uma relação molar substancialmente igual sob temperatura ambiente; e em que o componente (c) é subsequentelemente adicionado à mistura.

14 - Processo para preparar uma composição de graxa, **caracterizado** por compreender misturar:

25 I. uma composição de graxa; e

II. um produto de reação de:

(a) um tiazol não substituído;

(b) uma composição que compreende pelo

menos um dos seguintes:

(i) um ácido carboxílico com pelo menos um grupo de hidrocarboneto de 2 a 75 átomos de carbono;

5 (ii) um ácido ou sal fosforoso; e

(c) uma amina que contém um ou mais grupos hidrocarbila ramificados.

15 - Uso da composição conforme definido na reivindicação 1, **caracterizado** por ser para transmitir a uma graxa pelo menos uma propriedade aperfeiçoada selecionada, a partir do grupo que consiste de propriedades de pressão extrema e propriedades anti-desgaste.

RESUMOCOMPOSIÇÃO LUBRIFICANTE, COMPOSIÇÃO DE ADITIVO, PROCES-
SOS PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE GRAXA E USO DA
MESMA

5 Expõe-se um agente de pressão extrema de líquido para o uso em composições lubrificantes onde as composições lubrificantes compreendem um óleo de viscosidade lubrificante e o produto de reação de: (a) um tiazol; (b) uma composição que um ácido carboxílico, um
10 ácido ou sal que contém fósforo, ou suas combinações; e
 (c) uma amina que contém um ou mais grupos hidrocarbila ramificados. A invenção também proporciona uma composição aditiva que compreende o produto de reação descrito retro e um processo para preparar composições lu-
15 brificantes, incluindo graxas a partir do produto de reação.