



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

(21) **PI 0620165-2 A2**

(22) Data de Depósito: 19/12/2006  
(43) Data da Publicação: 03/07/2012  
(RPI 2165)



\* B R P I 0 6 2 0 1 6 5 A 2 \*

(51) *Int.Cl.:*  
C10G 71/00  
C10G 35/00

**(54) Título:** ÓLEO LUBRIFICANTE SEM CINZAS, FLUIDO HIDRÁULICO SEM CINZAS OU UM ÓLEO DE MÁQUINA DE PAPEL SEM CINZAS, PROCESSO PARA FABRICAR UM FLUIDO HIDRÁULICO SEM CINZAS OU UM ÓLEO DE MÁQUINA DE PAPEL SEM CINZAS COM ESTABILIDADE DE OXIDAÇÃO ALTA, E, MÉTODO PARA MELHORAR A ESTABILIDADE DE OXIDAÇÃO DE UM FLUIDO HIDRÁULICO SEM CINZAS OU UM ÓLEO DE MÁQUINA DE PAPEL SEM CINZAS

**(30) Prioridade Unionista:** 21/12/2005 US 11/316310

**(73) Titular(es):** CHEVRON U.S.A. INC.

**(72) Inventor(es):** John Rosenbaum, Mark E. Okazaki, Nancy J. Bertrand, Patricia Lemay, Rawls Frazier, William Loh

**(74) Procurador(es):** Momsen, Leonardos & Cia

**(86) Pedido Internacional:** PCT US2006048676 de 19/12/2006

**(87) Publicação Internacional:** WO 2007/075830de 05/07/2007

**(57) Resumo:** ÓLEO LUBRIFICANTE SEM CINZAS, FLUIDO HIDRÁULICO SEM CINZAS OU UM ÓLEO DE MÁQUINA DE PAPEL SEM CINZAS, PROCESSO PARA FABRICAR UM FLUIDO HIDRÁULICO SEM CINZAS OU UM ÓLEO DE MÁQUINA DE PAPEL SEM CINZAS COM ESTABILIDADE DE OXIDAÇÃO ALTA, E, MÉTODO PARA MELHORAR A ESTABILIDADE DE OXIDAÇÃO DE UM FLUIDO HIDRÁULICO SEM CINZAS OU UM ÓLEO DE MÁQUINA DE PAPEL SEM CINZAS. Um fluido hidráulico ou óleo de máquina de papel sem cinzas tendo um VI entre 155 e 300, um RPVOT maior do que 680 minutos, e uma viscosidade cinemática a 40° C de 19,8 cSt a 748 cSt. Um fluido hidráulico ou óleo de máquina de papel sem cinzas tendo um VI alto e RPVOT alto compreendendo: a) um óleo de base do Grupo III com um número sequencial de átomos de carbono, e composição de cicloparafina definida ou coeficiente de tração baixo, b) um concentrado de aditivo antioxidante sem cinzas, e c) quantidade baixa de melhorador de VI. Um processo para fabricar um fluido hidráulico ou óleo de máquina de papel sem cinzas compreendendo a) tratamento de retirada de cera por hidroisomerização, b) fracionamento, c) seleção de uma fração tendo um VI muito alto, e um nível alto de moléculas com funcionalidade cicloparafínica ou um coeficiente de tração baixo, e d) combinação da fração com um antioxidante sem cinzas. Também, um método de melhorar a estabilidade de oxidação de um fluido hidráulico ou óleo de máquina de papel sem cinzas.

“ÓLEO LUBRIFICANTE SEM CINZAS, FLUIDO HIDRÁULICO SEM CINZAS OU UM ÓLEO DE MÁQUINA DE PAPEL SEM CINZAS, PROCESSO PARA FABRICAR UM FLUIDO HIDRÁULICO SEM CINZAS OU UM ÓLEO DE MÁQUINA DE PAPEL SEM CINZAS COM ESTABILIDADE DE OXIDAÇÃO ALTA, E, MÉTODO PARA MELHORAR A ESTABILIDADE DE OXIDAÇÃO DE UM FLUIDO HIDRÁULICO SEM CINZAS OU UM ÓLEO DE MÁQUINA DE PAPEL SEM CINZAS”

#### CAMPO DA INVENÇÃO

10 Esta invenção é dirigida aos óleos lubrificantes tendo um índice de viscosidade alto e estabilidade de oxidação excelente, um processo para fabricar óleo lubrificante com estabilidade de oxidação superior, e um método para melhorar a estabilidade de oxidação de um óleo lubrificante.

#### FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

15 WO 00/14183 e US 6.103.099 da ExxonMobil mostram um processo para produzir um estoque de base lubrificante isoparafínica que compreende hidroisomerizar uma alimentação de hidrocarboneto sintetizada, Fischer-Tropsch, cerosa, parafínica compreendendo hidrocarbonetos de 650 a 750°F+ (343,3°C a 398,8°C), a dita hidroisomerização conduzida em um  
20 nível de conversão dos ditos hidrocarbonetos de alimentação de 650 a 750°F+ (343,3°C a 398,8°C) suficientes para produzir um estoque de base hidroisomerizada de 650 a 750°F+ (343,3°C a 398,8°C) que compreende o dito estoque de base que, quando combinado com pelo menos um aditivo lubrificante, formará um lubrificante atingindo as especificações desejadas.  
25 Óleos hidráulicos são reivindicados; mas nada é explicado com relação aos processos para fabricar ou composições de óleos lubrificantes tendo estabilidade de oxidação excelente.

O Fluido Hidráulico ECOTERRA<sup>®</sup> da Conoco é formulado com óleos de base hidrocraqueados de qualidade alta e fortificado com um

pacote de aditivo anti-desgaste livre de zinco, sem cinzas. Ele tem uma estabilidade de oxidação alta; tal que o grau ISO 32 tem um resultado de 700 minutos no teste de oxidação do vaso de pressão rotativo (RPVOT) por ASTM D 2272 a 150 graus C. O grau ISO 46 tem um resultado de 685 minutos, e o grau ISO 68 tem um resultado de 675 minutos. Fluido Hidráulico ECOTERRA<sup>®</sup> da Conoco, entretanto tem um índice de viscosidade baixo de cerca de 102 ou menos.

Fluidos Hidráulicos FG AW PURITY<sup>®</sup> da PetroCanada têm resultados de RPVOT dentre 884 e 888 minutos, mas eles também somente têm índices de viscosidade de cerca de 102 ou menos.

HYDREX SUPREME<sup>®</sup> da PetroCanada é um fluido hidráulico ISO 32 com um resultado de RPVOT de cerca de 1300 minutos. HYDREX SUPREME<sup>®</sup> é uma marca registrada da PetroCanada. O óleo de base neste produto é um óleo de base incolor altamente refinado. O óleo de base usado no fluido hidráulico HYDREX SUPREME<sup>®</sup> da PetroCanada não têm um índice de viscosidade que seja excepcionalmente alto, e o óleo de base está disponível em quantidades limitadas. Ele é combinado com uma quantidade significativa de melhorador de índice de viscosidade para fornecê-lo com um índice de viscosidade de cerca de 353. Adicionalmente, fluidos hidráulicos tendo índices de viscosidade altos e estabilidades de oxidação boas foram fabricados de óleos de base sintéticos, e também de óleos de base oléicos superiores fabricados de óleos vegetais. Estes tipos de óleos de base, entretanto, são caros e não disponíveis em quantidades grandes.

O que é desejado é um óleo lubrificante tendo estabilidade de oxidação excelente e índice de viscosidade alto fabricado usando um óleo de base tendo mais do que 90% em peso de saturados, menos do que 10% em peso de aromáticos, um índice de viscosidade maior do que 120, menos do que 0,03% em peso de enxofre e um número seqüencial de átomos de carbono, sem a inclusão de níveis altos de melhoradores de índice de

viscosidade; e um processo para fabricá-lo.

### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Verificou-se que um óleo lubrificante sem cinzas, fabricado de um óleo de base tendo: mais do que 90% em peso de saturados, menos do que 10% em peso de aromáticos, um índice de viscosidade de óleo de base maior do que 120, menos do que 0,03% em peso de enxofre e um número seqüencial de átomos de carbono; em que o óleo lubrificante sem cinzas tem um índice de viscosidade de óleo lubrificante entre 155 e 300, um resultado maior do que 680 minutos no teste de oxidação do vaso de pressão rotativo por ASTM D 2272-02, e uma viscosidade cinemática a 40°C de 19,8 cSt a 748 cSt; e em que o óleo lubrificante sem cinzas é um fluido hidráulico ou um óleo de máquina de papel.

Verificou-se também um fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas, compreendendo:

a) um óleo de base tendo: mais do que 90% em peso de saturados, menos do que, 10% em peso de aromáticos, um índice de viscosidade maior do que 120, menos do que 0,03% em peso de enxofre, um número seqüencial de átomos de carbono, e maior do que 35% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica ou um coeficiente de tração menor do que ou igual a 0,021 quando medido em uma viscosidade cinemática de 15 cSt e em uma razão de deslizamento para rotação de 40 por cento;

b) um concentrado de aditivo antioxidante sem cinzas; e

c) menos do que 0,5% em peso com base no óleo lubrificante total de um melhorador de índice de viscosidade;

em que o fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas tem um índice de viscosidade maior do que 155 e um resultado maior do que 600 minutos no teste de oxidação do vaso de pressão rotativo por ASTM D 2272-02 a 150 graus C.

Adicionalmente, nós descobrimos um fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas compreendendo:

5 a) entre 1 e 99,8 por cento em peso com base no óleo lubrificante total de um óleo de base tendo mais do que 90% em peso de saturados, menos do que 10% em peso de aromáticos, um índice de viscosidade de óleo de base maior do que 150, menos do que 0,03% em peso de enxofre, um número seqüencial de átomos de carbono, e maior do que 35% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica ou um coeficiente de tração menor do que ou igual a 0,021 quando medido em uma viscosidade cinemática de 15 cSt e em uma razão de deslizamento para rotação de 40 por cento;

b) entre 0,05 e 5 por cento em peso com base no óleo lubrificante total de um concentrado de aditivo antioxidante sem cinzas, e

15 c) menos do que 0,5 por cento em peso com base no óleo lubrificante total de um melhorador de índice de viscosidade;

em que o fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas tem um índice de viscosidade de óleo lubrificante maior do que 155 e um resultado maior do que 600 minutos no teste de oxidação do vaso de pressão rotativo por ASTM D 2272-02 a 150 graus C.

20 Verificou-se também um processo para fabricar um fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas com estabilidade de oxidação alta. O processo para fabricar um fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas compreende:

25 a) tratamento de retirada de cera por hidroisomerização de uma alimentação cerosa tendo mais do que 60% em peso de n-parafinas e menos do que 25 ppm de nitrogênio e enxofre combinados totais para fabricar um óleo de base tendo mais do que 90% em peso de saturados, menos do que 10% em peso de aromáticos, um índice de viscosidade de óleo de base maior do que 120, menos do que 0,03% em peso de enxofre e um número seqüencial

de átomos de carbono,

b) fracionamento do óleo de base em graus de viscosidade diferentes do óleo de base,

5 c) seleção de um ou mais dos graus de viscosidade diferentes do óleo de base tendo um índice de viscosidade de óleo de base selecionado maior do que 150, e mais do que 35% em peso de moléculas com funcionalidade cicloparafínica ou um coeficiente de tração menor do que ou igual a 0,021, e

10 d) combinação de um ou mais selecionados dos graus de viscosidade diferentes do óleo de base com um concentrado de aditivo antioxidante sem cinzas para fabricar o fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas;

15 em que o fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas tem um índice de viscosidade entre 155 e 300 e um resultado maior do que 680 minutos no teste de oxidação do vaso de pressão rotativo por ASTM d 2272-02 a 150 graus c.

Verificou-se também um novo método para melhorar a estabilidade de oxidação de um fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas, compreendendo:

20 a. seleção de um óleo de base tendo mais do que 90% em peso de saturados, menos do que 10% em peso de aromáticos, um índice de viscosidade de óleo de base maior do que 120, menos do que 0,03% em peso de enxofre, um número seqüencial de átomos de carbono, maior do que 35% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica ou um  
25 coeficiente de tração menor do que ou igual a 0,021 quando medido em uma viscosidade cinemática de 15 cSt e em uma razão de deslizamento para rotação de 40 por cento, e uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica maior do que 2,1; e

b. substituição de uma porção do óleo de base no fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas com o óleo de base selecionado para produzir um óleo lubrificante sem cinzas melhorado;

em que o óleo lubrificante sem cinzas melhorado tem um resultado no teste de oxidação do vaso de pressão rotativo por ASTM d 2272-02 a 150 graus c que é pelo menos 50 minutos maior do que o resultado no teste de oxidação do vaso de pressão rotativo do fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Fluidos hidráulicos e óleo circulantes com estabilidade de oxidação excelente e índices de viscosidade altos são altamente desejados. Estabilidade de oxidação excelente traduz em vida do óleo mais longa, prolongando o tempo entre as trocas de óleo e desse modo reduzindo os custos do tempo de paralisação. Estabilidade de oxidação excelente também minimiza formação de sedimento e reduz depósitos de verniz nocivos, garantindo operação confiável regular.

Vários tipos de equipamento de óleo hidráulico e circulante são necessários para operar sob condições de temperatura alta e baixa extremas. Para acomodar condições ambientais abrangentes, óleos lubrificantes com índices de viscosidade altos são necessários. No passado, índices de viscosidade altos foram obtidos incluindo-se melhoradores do índice de viscosidade (VI). Crescentemente, bombas hidráulicas menores estão sendo designadas para funcionar em pressões mais altas. Pressões mais altas dão origem a temperaturas mais altas, aumentando a degradação oxidativa do óleo lubrificante, e potencialmente mais cisalhamento de quaisquer melhoradores de VI no óleo lubrificante.

O óleo lubrificante desta invenção compreende um índice de viscosidade entre 155 e 300. Índice de viscosidade é medido por ASTM D 2270-04. Em uma forma de realização o índice de viscosidade está entre 160 e

250. O índice de viscosidade alto é atribuível ao índice de viscosidade alto do óleo de base do Grupo III usado no óleo lubrificante.

O óleo lubrificante desta invenção compreende uma viscosidade cinemática a 40°C de 19,8 cSt a 748 cSt. Viscosidade Cinemática é medida por ASTM D 445-04.

A estabilidade de oxidação do óleo lubrificante completamente formulado, como comparado ao óleo de base do Grupo III, é medida usando o teste de oxidação do vaso de pressão rotativo por ASTM D 2272-02 (RPVOT). Este teste método utiliza um vaso pressurizado com oxigênio para avaliar a estabilidade de oxidação dos óleos lubrificantes completamente formulados novos e em serviço, e outros lubrificantes acabados, na presença de água e uma bobina catalisadora de cobre a 150° C. O óleo lubrificante desta invenção tem um resultado de RPVOT maior do que 600 minutos, preferivelmente maior do que 680 ou 700 minutos, mais preferivelmente maior do que 800 minutos, e mais preferivelmente maior do que 900 minutos.

A estabilidade de oxidação do óleo lubrificante desta invenção também pode ser medida pelo Teste de Estabilidade do Óleo de Turbina (TOST), por ASTM D 943-04a. As medidas do TOST em uma resistência do óleo à oxidação e formação de ácido na presença de água, oxigênio, e catalisadores de metal em um banho a 95°C. O ponto final do teste é determinado quando o número de ácido do óleo atinge 2,0 mg de KOH/grama de óleo ou as horas no teste atingem 10.000 horas, qualquer que venha primeiro. Os resultados de TOST são relatados em horas. Os resultados de TOST dos óleos lubrificantes desta invenção são preferivelmente maiores do que 10.000 horas.

Em formas de realização preferidas o óleo lubrificante desta invenção adicionalmente compreende uma liberação de ar por ASTM D 3427-03 de menos do que 0,8 minutos a 50 graus C, ou adicionalmente compreende um resultado Pass no teste de ferrugem do Procedimento B por ASTM D 665-03.

Fluido Hidráulico:

Os fluidos hidráulicos desta invenção contendo um pacote de aditivo de fluido hidráulico anti-desgaste (AW) de zinco são óleos hidráulicos especiais designados para atingir todas as principais necessidades dos fabricantes de bombas para a proteção de bombas hidráulicas. Os óleos demonstraram estabilidade de oxidação alta, produzindo vida útil dramaticamente mais longa do que fluidos hidráulicos convencionais. O contato metal com metal é mantido a um mínimo conforme necessário por todos fluidos hidráulicos anti-desgaste, ajudando a estender a vida do equipamento. Estes óleos são designados para o uso em bombas do tipo de palheta, pistão, e engrenagem e realizar especialmente bem em casos onde pressões hidráulicas excederam 1000 psi (68,9 kPa).

Os fluidos hidráulicos desta invenção contendo um pacote de aditivo anti-desgaste sem cinzas são óleos livres de zinco formulados para atingir ou exceder as necessidades de desempenho de fluidos anti-desgaste convencionais enquanto fornecendo um nível adicional de segurança ambiental. Todos os graus atingem as necessidades de Denison HF-O, enquanto ISO 32 e 46 atingem as necessidades de Cincinnati Milacron P-68 e P-70, respectivamente. ISO 68 atinge as necessidades de Cincinnati Milacron P-69. ISO 46 atinge tanto as necessidades anti-desgaste de Vickers de M-2950-S para sistemas hidráulicos móveis quanto I-286-S para sistemas hidráulicos industriais. Óleos hidráulicos Clarity AW da Chevron são inerentemente biodegradáveis e passam no teste de toxicidade (LC-50) aquático agudo da EPA. Estes óleos têm substancialmente melhor estabilidade de oxidação do que os fluidos hidráulicos convencionais.

Os fluidos hidráulicos desta invenção contendo um pacote de aditivo anti-desgaste sem cinzas são designados para o uso nas bombas do tipo de palheta, pistão, e engrenagem de móvel e equipamento hidráulico estacionário em áreas ambientalmente sensíveis. Eles são especialmente bem

apropriados para aplicações que excedem 5000 psi (34,5 MPa) como descoberto em bombas de pistão axial.

Óleo Circulante:

5 Óleos de turbina e óleos de máquina de papel, por exemplo, pertencem à classe geral de óleo circulantes. Óleos de inibição de ferrugem e oxidação (R&O), anti-desgaste (AW) e pressão extrema (EP) são todos óleos circulantes.

10 Os óleos circulantes desta invenção são em uma forma de realização óleos de máquina de papel que são altamente úteis em sistemas circulantes de máquina de papel, mancais do secador, e pilhas da calandra. Eles preferivelmente satisfazem ou excedem as especificações dos fabricantes de equipamento de máquina de papel, incluindo Valmet, Beloit, e Voith Sulzer.

15 Os óleos circulantes contendo um pacote de aditivo anti-desgaste de zinco com um grau de viscosidade de ISO 150, ISO 220, e ISO 320 podem ser usados como Óleos AGMA R&O 4, 5, e 6, respectivamente, para acionamentos de engrenagem incluídos. Os graus de viscosidade ISO 220 e 320 dos óleos circulantes contendo um pacote de aditivo anti-desgaste de zinco também podem ser usados em mancais planos e anti-atrito em 20 temperaturas ambientes elevadas até 80°C (175°F).

25 Os óleos circulantes desta invenção contendo um pacote de aditivo anti-desgaste sem cinzas; com um grau de viscosidade de ISO 100, ISO 150, ISO 220, ISO 320 e 460 podem ser usados como óleos AGMA 3EP, 4EP, 5EP, 6EP e 7EP respectivamente. Eles são adequados para engrenagens traseiras e acionamentos de engrenagem incluídos. Os óleos circulantes desta invenção contendo um pacote de aditivo anti-desgaste sem cinzas exibem estabilidade de oxidação excelente e produzem características de EP semelhantes a óleo de engrenagem. Eles também têm filtrabilidade úmida superior, como demonstrado pelo Pall Filterability Test. Os óleos circulantes

desta invenção contendo um pacote de aditivo anti-desgaste sem cinzas são recomendados para o uso em todos os sistemas circulantes de máquinas de papel, incluindo sistemas de extremidade úmida, mancais do secador, e pilhas de calandra. ISO 220 e 320 também podem ser usados em mancais planos e anti-atrito.

#### Óleo de Turbina:

Óleos de turbina pertencem ao subconjuntos de óleos circulantes do tipo R&O ou EP. Por causa desta estabilidade de oxidação excelente, mais óleos de turbina são considerados óleos R&O de alta qualidade. Óleos de turbina tipicamente têm uma viscosidade cinemática de 28,8 a 1, 10 cSt a 40°C. Eles são usualmente graus de viscosidade ISO 22, ISO 32, ISO 46, ISO 68, ou ISO 100. Óleos de turbina usam pacotes de aditivo diferentes do que fluidos hidráulicos e outros óleos circulantes tais como óleos de máquina de papel. Todos os pacotes de aditivos de óleo de turbina incluem um concentrado antioxidante. Os pacotes de aditivos de óleo de turbina preferidos para o uso são aqueles que são otimizados para os óleos de base do Grupo II e Grupo III. Pacotes de aditivos de óleo de turbina estão comercialmente disponíveis a partir dos fabricantes de aditivo, incluindo Chevron Oronite, Ciba Specialty Chemicals, Lubrizol, e Infineum. De acordo com OEMs de turbina, a estabilidade de oxidação é a propriedade mais importante dos óleos de turbina. O teste de oxidação do vaso de pressão rotativo (RV POT por ASTM D 2272-02), e o Teste de Estabilidade do óleo de Turbina (TOST por ASTM D 943-04a) são os testes de oxidação mais comuns citados pelos fabricantes de turbina. Os óleos de turbina desta invenção têm estabilidades de oxidação excedendo aqueles de óleos de turbina anteriores fabricados com óleos do Grupo II. Em formas de realização preferidas os óleos de turbina desta invenção terão resultados no teste de oxidação do vaso de pressão rotativo por ASTM D 2272-02 a 150°C maiores do que 1300 minutos.

Óleos de Base do Grupo I, II e III:

Óleos de base do Grupo I, II, e III são definidos na Publicação API 1509. No contexto desta divulgação óleos de base do Grupo III são óleos de base que têm mais do que 90% em peso de saturados, menos do que 10% em peso de aromáticos, um índice de viscosidade maior do que 120 e menos do que 0,03% em peso de enxofre. Os óleos de base do Grupo III preferidos desta invenção também têm um número seqüencial de átomos de carbono. Óleos de base do Grupo III são diferentes dos óleos de base do Grupo IV e Grupo V, que são definidos separadamente na Publicação API 1509. Os óleos de base do grupo III usados no óleo lubrificante desta invenção são fabricados de uma alimentação cerosa. A alimentação cerosa útil na prática desta invenção geralmente compreenderá pelo menos 40 por cento em peso de n-parafinas, preferivelmente mais do que 50 por cento em peso n-parafinas, e mais preferivelmente mais do que 60 por cento em peso de n-parafinas. O por cento em peso de n-parafinas é tipicamente determinado por cromatografia gasosa, tal como descrito em detalhe no Pedido de Patente U.S 10/897906, depositado em 22 de Julho de 2004, incorporado por referência. A alimentação cerosa pode ser uma alimentação derivada de petróleo convencional, tal como, por exemplo, “graxa”, ou ela pode ser derivada de uma alimentação sintética, tal como, por exemplo, uma alimentação preparada de uma síntese de Fischer-Tropsch. Uma porção principal da alimentação deveria entrar em ebulição acima de 650 graus F (343,3 graus C). Preferivelmente, pelo menos 80 por cento em peso da alimentação entrará em ebulição acima de 650 graus F (343,3 graus C), e mais preferivelmente pelo menos 90 por cento em peso entrará em ebulição acima de 650 graus F (343,3 graus C). Alimentações altamente parafínicas usadas na realização da invenção tipicamente terão um ponto de fluidez inicial acima de 0 graus C, mais usualmente acima de 10 graus C.

Os termos “derivado de Fischer-Tropsch” ou “derivado de FT”

significam que o produto, fração, ou alimentação originam de ou são produzidos em alguns estágios por um processo de Fischer-Tropsch. A carga de alimentação para o processo de Fischer-Tropsch pode vir de um variedade ampla de recursos hidrocarbonáceos, incluindo gás natural, carvão, óleo de xisto, petróleo, lixo municipal, derivados destes, e combinações destes.

“Graxa” pode ser obtida de cargas de alimentação derivadas de petróleo convencionais por hidrocraqueamento ou por refino de solvente da fração de óleo lubrificante. Tipicamente, “graxa” é recuperada de cargas de alimentação do tratamento de retirada de cera do solvente preparada por um destes processos. Hidrocraqueamento é usualmente preferido porque o hidrocraqueamento também reduzirá o teor de nitrogênio a um valor baixo. Com “graxa” derivado de óleos refinados de solvente, remoção de óleo pode ser usada para reduzir o teor de nitrogênio. Hidrotratamento da “graxa” pode ser usado para diminuir o teor de nitrogênio e enxofre. “Graxas” possuem um índice de viscosidade muito alto, normalmente na faixa de cerca de 140 a 200, dependendo do teor de óleo e o material de partida a partir do qual “graxa” foi preparada. Portanto, “graxas” são adequadas para a preparação de óleos de base do Grupo III tendo um índice de viscosidade muito alto.

A alimentação cerosa útil nesta invenção preferivelmente tem menos do que 25 ppm de nitrogênio e enxofre combinados totais. Nitrogênio é medido fundindo-se a alimentação cerosa antes da combustão oxidante e detecção de quimiluminescência por ASTM D 4629-96. O método de teste é ainda descrito na US 6.503.956, incorporado aqui. Enxofre é medido fundindo-se a alimentação cerosa antes da fluorescência ultravioleta por ASTM D 5453-00. O método de teste é ainda descrito na US 6.503.956, incorporado aqui.

Alimentações cerosas úteis nesta invenção são esperadas ser abundantes e de custo relativamente competitivo no futuro próximo como processos de síntese de Fischer-Tropsch em larga escala entram em produção.

*Syncrude* preparado pelo processo de Fischer-Tropsch compreende uma mistura de vários hidrocarbonetos sólidos, líquidos, e gasosos. Aqueles produtos de Fischer-Tropsch que fervem dentro da faixa de óleo de base lubrificante contêm uma proporção alta de cera que os torna candidatos ideais para o processamento em óleo de base do Grupo III. Conseqüentemente, cera de Fischer-Tropsch representa uma alimentação excelente para preparar óleos de base do Grupo III de qualidade alta de acordo com o processo da invenção. Cera de Fischer-Tropsch é normalmente sólida na temperatura ambiente e, conseqüentemente, exibe propriedades em temperatura baixa pobres, tais como ponto de fluidez e ponto de turvação. Entretanto, a seguir da hidroisomerização da cera, óleos de base do Grupo III derivados de Fischer-Tropsch tendo propriedades em temperatura baixa excelentes podem ser preparados. Uma descrição geral do processos de tratamento de retirada de cera por hidroisomerização adequados podem ser descobertos na Patente US N<sup>os</sup> 5.135.638 e 5.282.958; e Pedido de Patente U.S 20050133409, incorporados aqui.

A hidroisomerização é obtida contatando-se a alimentação cerosa com um catalisador de hidroisomerização em um zona de isomerização sob condições de hidroisomerização. O catalisador de hidroisomerização preferivelmente compreende um peneira molecular de tamanho de poro intermediário de forma seletiva, um componente de hidrogenação de metal nobre, e um suporte de óxido de refratário. A peneira molecular de tamanho de poro intermediário de forma seletiva é preferivelmente selecionada do grupo que consiste de SAPO-11, SAPO-31, SAPO-41, SM-3, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-57, SSZ-32, ofretita, ferrierita, e combinações destes. SAPO-11, SM-3, SSZ-32, ZSM-23, e combinações destes são mais preferidos. Preferivelmente o componente de hidrogenação de metal nobre é platina, paládio, ou combinações destes.

As condições de hidroisomerização dependem da alimentação

cerosa usada, do catalisador de hidroisomerização usado, se ou não o catalisador é sulfetado, do rendimento desejado, e das propriedades desejadas do óleo de base do Grupo III. Condições de hidroisomerização preferidas úteis na invenção corrente inclui temperaturas de 260 graus C a cerca de 413  
5 graus C (500 a cerca de 775 graus F), uma pressão total de 15 a 3000 psig (103,4 kPa a 20,7 MPa), e um hidrogênio à razão de alimentação de cerca de 0,5 a 30 MSCF/bbl (0,14 a 0,85 Mm<sup>3</sup>/bbl), preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 10 MSCF/bbl (0,28 Mm<sup>3</sup>/bbl), mais preferivelmente de cerca de 4 a cerca de 8 MSCF/bbl (0,23 Mm<sup>3</sup>/bbl). Geralmente, hidrogênio será separado  
10 do produto e reciclado à zona de isomerização.

Opcionalmente, o óleo de base do Grupo III produzido por tratamento de retirada de cera por hidroisomerização pode ser hidroacabado. O hidroacabamento pode ocorrer em uma ou mais etapas, antes ou depois do fracionamento do óleo de base do Grupo III em uma ou mais frações. O  
15 hidroacabamento é intencionado a melhorar a estabilidade de oxidação, estabilidade UV, e a aparência do produto removendo-se aromáticos, olefinas, corpos coloridos, e solventes. Uma descrição geral do hidroacabamento pode ser descoberto nas Patentes US N<sup>os</sup> 3.852.207 e 4.673.487, incorporadas aqui. A etapa de hidroacabamento pode ser necessária para reduzir a porcentagem  
20 em peso de olefinas no óleo de base do Grupo III a menos do que 10, preferivelmente menos do que 5, mais preferivelmente menos do que 1, e mais preferivelmente menos do que 0,5. A etapa de hidroacabamento também pode ser necessária para reduzir a porcentagem em peso de aromáticos a  
25 menos do que 0,1, preferivelmente menos do que 0,05, mais preferivelmente menos do que 0,02, e mais preferivelmente menos do que 0,01.

O óleo de base do Grupo III é fracionado em graus de viscosidade diferentes do óleo de base. No contexto desta divulgação “graus de viscosidade diferentes do óleo de base” é definido como dois ou mais óleos de base diferindo na viscosidade cinemática a 100 graus C um do outro por

pelo menos 1,0 cSt. Viscosidade Cinemática é medida usando ASTM D 445-04. Fracionamento é feito usando uma unidade de destilação a vácuo para produzir cortes com faixas de ebulição pré selecionadas.

5 As frações do óleo de base do Grupo III tipicamente terão um ponto de fluidez menor do que zero graus C. Preferivelmente o ponto de fluidez será menor do que - 10 graus C.

10 Adicionalmente, em algumas formas de realização o ponto de fluidez da fração do óleo de base do Grupo III terão uma razão de ponto de fluidez, em graus C, à viscosidade cinemática a 100 graus C, em cSt, maior do que um Fator de Fluidez do Óleo de Base, onde o Fator de Fluidez do Óleo de Base é definido pela equação: Fator de Fluidez do Óleo de Base =  $7,35 \times \ln$  (Viscosidade Cinemática a 100°C) -18. Ponto de fluidez é medido por ASTM D 5950-02.

15 As frações do óleo de base do Grupo III têm quantidades mensuráveis de moléculas insaturadas medidas por FIMS. Em uma forma de realização preferida o tratamento de retirada de cera por hidroisomerização e condições de fracionamento no processo desta invenção são adaptados para produzir uma ou mais frações selecionadas do óleo de base tendo mais do que 20 por cento em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica, 20 preferivelmente mais do que 35 ou mais do que 40; e um índice de viscosidade maior do que 150. Uma ou mais frações selecionadas dos óleos de base do Grupo III usualmente terão menos do que 70 por cento em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica. Preferivelmente uma ou mais das frações selecionadas do óleo de base do Grupo III adicionalmente 25 terão uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica maior do que 2,1. Em formas de realização preferidas não pode haver nenhuma molécula com funcionalidade multicicloparafínica, tal que a razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade

multicicloparafínica é maior do que 100.

A presença de moléculas predominantemente cicloparafínicas com funcionalidade monocicloparafínica nas frações do óleo de base do Grupo III desta invenção fornece estabilidade de oxidação excelente, volatilidade de Noack baixa, assim como solubilidade do aditivo desejada e compatibilidade elastomérica. As frações do óleo de base do Grupo III têm uma porcentagem em peso de olefinas menor do que 10, preferivelmente menor do que 5, mais preferivelmente menor do que 1, e mais preferivelmente menor do que 0,5. As frações do óleo de base do Grupo III preferivelmente têm uma porcentagem em peso de aromáticos menor do que 0,1, mais preferivelmente menor do que 0,05, e mais preferivelmente menor do que 0,02.

Em formas de realização preferidas, as frações do óleo de base do Grupo III têm um coeficiente de tração menor do que 0,023, preferivelmente menor do que ou igual a 0,021, mais preferivelmente menor do que ou igual a 0,019, quando medido em uma viscosidade cinemática de 15 cSt e em uma razão de deslizamento para rotação de 40 por cento. Preferivelmente elas têm um coeficiente de tração menor do que uma quantidade definida pela equação: coeficiente de tração =  $0,009 \times \ln(\text{Viscosidade Cinemática}) - 0,001$ , em que a Viscosidade Cinemática durante a medição do coeficiente de tração está entre 2 e 50 cSt; e em que o coeficiente de tração é medido em uma velocidade de rotação média de 3 metros por segundo, uma razão de deslizamento para rotação de 40 por cento, e um carga de 20 Newtons. Exemplos destas frações do óleo de base preferidas são explicados em Publicação de Patente U.S Número US20050241990A1, depositado em 29 de Abril de 2004.

Em formas de realização preferidas, onde os teores de olefina e aromáticos são significativamente baixos na fração do óleo de base lubrificante do óleo lubrificante, o Oxidador BN da fração do óleo de base do

Grupo III selecionada será maior do que 25 horas, preferivelmente maior do que 35 horas, mais preferivelmente maior do que 40 ou ainda 41 horas. O Oxidador BN da fração do óleo de base do Grupo III selecionada tipicamente será menor do que 60 horas. Oxidador BN é um modo conveniente para medir a estabilidade de oxidação de óleos de base do Grupo III. O teste Oxidador BN é descrito por Stangeland *et al* na Patente U.S. 3.852.207. O teste Oxidador BN mede a resistência à oxidação por meio de um aparelho de absorção de oxigênio do tipo Dornte. Ver R. W. Dornte "Oxidation of White Oils," Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 28, página 26, 1936. Normalmente, as condições são uma atmosfera de oxigênio puro a 340°F (171,11°C). Os resultados são relatados em horas para absorver 1000 ml de O<sub>2</sub> por 100 g de óleo. No teste Oxidador BN, 0,8 ml de catalisador é usado por 100 gramas de óleo e um pacote de aditivo é incluído no óleo. O catalisador é uma mistura de naftenatos de metal solúveis em querosene. A mistura de naftenatos de metal solúveis simula a análise de metal média de óleo de cárter usado. O nível de metais no catalisador é como segue: Cobre = 6,927 ppm; Ferro = 4,083 ppm; Chumbo = 80,208 ppm, Manganês = 350 ppm; Estanho = 3565 ppm. O pacote de aditivo é 80 milimoles de bispolipropilenofenilditio-fosfato de zinco por 100 gramas de óleo, ou aproximadamente 1,1 gramas de OLOA 260. O teste Oxidador BN mede a resposta de um óleo de base lubrificante em uma aplicação simulada. Valores altos, ou tempos longos para absorver um litro de oxigênio, indicam estabilidade de oxidação boa.

OLOA é um acrônimo para Oronite Lubricating Oil Additive<sup>®</sup>, que é uma marca registrada da Chevron Oronite.

O óleo lubrificante desta invenção compreende entre 1 e 99,8 por cento em peso com base no óleo lubrificante total da fração do óleo de base do Grupo III selecionada. Preferivelmente a quantidade de óleo de base selecionado do Grupo III no óleo lubrificante será maior do que 15% em peso.

O óleo lubrificante desta invenção compreende um grau de viscosidade de ISO 22 até ISO 680. Os graus de viscosidade ISO são definidos por ASTM D 2422-97(Reaprovado em 2002).

Concentrado de Aditivo Antioxidante:

5 O óleo lubrificante desta invenção compreende um concentrado de aditivo antioxidante. Concentrado de aditivo antioxidante está presente para minimizar e retardar o início de degradação oxidativa do lubrificante. Em uma forma de realização preferida o concentrado de aditivo antioxidante desta invenção pode compreender um ou mais inibidores de  
10 oxidação de fenol impedidos. Exemplos de inibidores de oxidação de fenol impedido (fenólico) incluem:

2,6-di-terc-butilfenol,

4,4'-metileno-bis(2,6-di-terc-butilfenol),

4,4'-bis(2,6-di-terc-butilfenol),

15 4,4'-bis(2-metil-6-terc-butilfenol),

2,2'-metileno-bis(4-metil-6-terc-butilfenol),

4,4'-butilideno-bis(3-metil-6-terc-butilfenol),

4,4'-isopropilideno-bis(2,6-di-terc-butilfenol),

2,2'-metileno-bis(4-metil-6-nonilfenol),

20 2,2'-isobutilideno-bis(4,6-dimetilfenol),

2,2'-metileno-bis(4-metil-6-ciclo-hexilfenol),

2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol,

2,4-dimetil-6-terc-butil-fenol, 2,6-di-terc-1-dimetilamino-p-cresol,

2,6-di-terc-4-(N,N'-dimetilaminometilfenol),

25 4,4'-tiobis(2-metil-6-terc-butilfenol),

2,2'-tiobis(4-metil-6-terc-butilfenol),

bis(3-metil-4-hidróxi-5-terc-butilbenzil)-sulfeto, e

bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil).

Uma outra forma de realização do concentrado de aditivo

antioxidante compreende a inibidor de oxidação acetato de 2-(4-hidróxi-3, 5-di-t-butil benzil tiol), que está disponível comercialmente da Ciba Specialty Chemicals em 540 White Plains Road, Terrytown, NY 10591 como IRGANOX L118<sup>®</sup>, e nenhum outro inibidor de oxidação.

5                   Tipos adicionais ou diferentes de inibidores de oxidação podem ser usados no concentrado de aditivo antioxidante. Inibidores de oxidação adicionais podem reduzir ainda a tendência de óleos lubrificantes a deteriorarem em serviço. O concentrado de aditivo antioxidante pode incluir mas é não limitado a conter tais inibidores de oxidação como ditiocarbamato  
10 de metal (por exemplo, ditiocarbamato de zinco), metilenobis (dibutilditiocarbamato), dialquilditiofosfato de zinco, e difenilamina. Inibidores de oxidação de difenilamina incluem, mas não são limitados a, difenilamina alquilada, fenil-alfa-naftilamina, e alfa-naftilamina alquilada. Em algumas formulações um efeito sinérgico pode ser observado entre  
15 inibidores de oxidação diferentes, tais como entre difenilamina e inibidores de oxidação de fenol impedidos.

Concentrados de aditivo antioxidantes preferidos são sem cinzas, significando que eles não contêm metais. O uso de aditivos sem cinzas reduz formação de depósito e tem vantagens no desempenho ambiental. A  
20 remoção de aditivos contendo zinco no óleo lubrificante é especialmente desejada.

O concentrado de aditivo antioxidante pode ser incorporado no óleo lubrificante desta invenção em uma quantidade de cerca de 0,01% em peso a cerca de 5% em peso, preferivelmente de cerca de 0,05% em peso a  
25 cerca de 5% em peso, mais preferivelmente de cerca de 0,05% em peso a cerca de 2,0% em peso, ainda mais preferivelmente de cerca de 0,05% em peso a cerca de 1,0% em peso.

#### Melhoradores de índice de viscosidade (Melhoradores de VI):

Melhoradores de VI modificam as características

viscométricas de lubrificantes reduzindo-se a taxa de afinamento com o aumento da temperatura e a taxa de espessamento com temperaturas baixas. Desse modo Melhoradores de VI fornecem desempenho aumentado em temperaturas baixas e altas. Melhoradores de VI são tipicamente sujeitos à

5 degradação mecânica devido ao cisalhamento das moléculas em áreas de estresse altas. Pressões altas geradas em sistemas hidráulicos submetem fluidos à taxas de cisalhamento de até  $10^7 \text{s}^{-1}$ . Cisalhamento hidráulico causa a elevação da temperatura do fluido em um sistema hidráulico e o cisalhamento pode ocasionar perda de viscosidade permanente em óleos lubrificantes.

10 Geralmente melhoradores de VI são polímeros orgânicos solúveis em óleo, tipicamente homo- ou co-polímeros de olefina ou derivados destes, de peso molecular médio numérico de cerca de 15000 a 1 milhão de unidades de massa atômica (amu). Melhoradores de VI são geralmente

15 adicionados a óleos lubrificantes em concentrações de cerca de 0,1 a 10% em peso. Eles funcionam espessando-se o óleo lubrificante ao qual eles são adicionados mais em temperaturas altas do que baixas, assim mantendo a mudança da viscosidade do lubrificante com temperatura mais constante do que de outro modo seria o caso. A mudança na viscosidade com temperatura é

20 comumente representada pelo índice de viscosidade (VI), com a viscosidade de óleos com VI grande (por exemplo 140) mudando menos com temperatura do que a viscosidade dos óleos com VI baixo (por exemplo 90).

Classes principais de Melhoradores de VI incluem: polímeros e copolímeros de ésteres de metacrilato e acrilato; copolímeros de etileno-propileno; copolímeros de estireno-dieno; e poliisobutileno. Melhoradores de

25 VI são freqüentemente hidrogenados para remover olefina residual. derivados do melhorador de VI incluem melhorador de VI dispersante, que contém funcionalidades polares tais como grupos de succinimida enxertados.

O óleo lubrificante da invenção tem menos do que 0,5% em peso, preferivelmente menos do que 0,4% em peso, mais preferivelmente

menos do que 0,2% em peso de melhorador de VI. Mais preferivelmente o óleo lubrificante não tem nenhum melhorador de VI em todos.

Métodos de Teste Analítico Específicos:

% em peso de olefinas:

5                           0% em peso de olefinas nos óleos de base do grupo III desta invenção é determinado por RMN protônica pelas seguintes etapas, A-D:

A. Preparar uma solução de 5 a 10% do hidrocarboneto de teste em deuteroclorofórmio.

10                           B. Adquirir um espectro de próton normal de pelo menos 12 ppm de largura espectral e corretamente referir-se ao eixo de substituição química ( ppm). O instrumento deve ter faixa de ganho suficiente para adquirir um sinal sem sobrecarregar o receptor/ADC. Quando um pulso de 30 graus é aplicado, o instrumento deve ter um faixa dinâmica de digitalização de sinal mínima de 65.000. Preferivelmente a faixa dinâmica será 260.000 ou  
15                           mais.

C. Medir as intensidades integrais entre:

6,0 a 4,5 ppm (olefina)

2,2 a 1,9 ppm (alílico)

1,9 a 0,5 ppm (saturado)

20                           D. Usando o peso molecular da substância de teste determinada por ASTM D 2503, calcular:

1. A fórmula molecular média dos hidrocarbonetos saturados

2. A fórmula molecular média das olefinas

25                           3. A intensidade integral total (= soma de todas as intensidades integrais)

4. A intensidade integral por hidrogênio de amostra (= integral total/número de hidrogênios na fórmula)

5. O número de hidrogênios de olefina (= integral de olefina/integral por hidrogênio)

6. O número de ligações duplas (= hidrogênio de olefina multiplicado por hidrogênios em olefina fórmula/2)

7. A % em peso de olefinas por RMN protônica = 100 multiplicado pelo número de ligações duplas multiplicadas pelo número de hidrogênios em uma molécula de olefina típica dividida pelo número de hidrogênios em uma molécula de substância de teste típica.

A % em peso de olefinas por procedimento de cálculo de RMN protônica, D, funciona melhor quando o resultado de % de olefinas é baixo, menor do que cerca de 15 por cento em peso. As olefinas devem ser olefinas “convencionais”; isto é, uma mistura distribuída destes tipos de olefina tendo hidrogênios ligados aos carbonos de ligação dupla tais como: alfa, vinilideno, cis, trans, e trissubstituído. Estes tipos de olefina terão um razão de alílico para integral de olefina detectável entre 1 e cerca de 2,5. Quando esta razão excede cerca de 3, ela indica que uma porcentagem mais alta de olefinas tri ou tetra substituídas está presente e que suposições diferentes devem ser feitas para calcular o número de ligações duplas na amostra.

#### Medição de Aromáticos por HPLC-UV:

O método usado para medir níveis baixos de moléculas com pelo menos uma função aromática nos óleos de base lubrificantes desta invenção usa um sistema de Cromatografia Líquida de Alto Desempenho de Gradiente Quaternário (HPLC) Hewlett Packard 1050 Series ligado com um detector HP 1050 Diode-Array UV-Vis conectado por meio de interface a uma HP Chem-station. A identificação das classes aromáticas individuais nos óleos de base do Grupo III altamente saturados foi feita na base de seu padrão espectral UV e seu tempo de eluição. A coluna de amino usada para esta análise diferencia moléculas aromáticas basicamente na base de seu número de anel (ou mais corretamente, número de ligação dupla). Assim, as moléculas contendo aromático de anel único eluem primeiro, seguido pelos

aromáticos policíclicos na ordem de número de ligação dupla crescente por molécula. Para aromáticos com caráter de ligação dupla similar, aqueles apenas com substituição alquila no anel eluem mais cedo do que aqueles com substituição naftênica.

5                   A identificação inequívoca dos vários hidrocarbonetos aromáticos de óleo de base de seus espectros de absorvência de UV foi realizada reconhecendo que suas transições eletrônicas de pico foram todas mudadas para vermelho em relação aos análogos de composto de modelo puro a um grau dependente da quantidade de substituição alquila e naftênica  
10 no sistema de anel. Estas mudanças batocrômicas são bem conhecidas serem causadas por deslocalização de grupo alquila dos elétrons no anel aromático. Visto que poucos compostos aromáticos não substituídos entram em ebulição na faixa de lubrificante, algum grau de mudança para vermelho foi esperado e observado para todos os grupos aromáticos de princípio identificados.

15                   A quantificação dos compostos aromáticos de eluição foi feita integrando-se cromatogramas feitos de comprimentos de onda otimizados para cada classe geral de compostos sobre a janela de tempo de retenção apropriada para este aromático. Limites de janela de tempo de retenção para cada classe de aromático foram determinados avaliando-se manualmente os  
20 espectros de absorvência individuais de compostos de eluição em tempos diferentes e designando-os à classe de aromático apropriada com base em sua similaridade qualitativa ao espectro de absorção de composto modelo. Com poucas exceções, somente cinco classes de compostos aromáticos foram observadas em óleos de base lubrificantes do Grupo II e III de API altamente saturados.  
25

#### Calibração por HPLC-UV:

HPLC-UV é usado para identificar estas classes de compostos aromáticos mesmo em níveis muito baixos. Aromáticos de anel múltiplo tipicamente absorvem 10 a 200 vezes mais fortemente do que aromáticos de

anel único. A substituição alquila também afetou a absorção em cerca de 20%. Portanto, é importante usar HPLC para separar e identificar as várias espécies de aromáticos e saber como eficientemente eles absorvem.

Cinco classes de compostos aromáticos foram identificadas.

- 5 Com a exceção de uma pequena superposição entre os mais altamente naftenos aromáticos de alquil-1-anel retido e os naftalenos de alquila menos altamente retido, todas as classes de composto aromático foram resolvidas em linha de base. Limites de integração para a co-eluição de aromáticos de 1 anel e 2 anéis em 272 nm foram feitos pelo método de queda perpendicular.
- 10 Fatores de resposta dependentes do comprimento de onda para cada classe de aromático geral foram primeiro determinados construindo-se plotagens de Lei de Beer de misturas de composto de modelo puro com base nas absorbâncias de pico espectral mais próximas aos análogos aromáticos substituídos.

- 15 Por exemplo, moléculas de alquil-ciclo-hexilbenzeno em óleos de base exibem uma absorbância de pico distinto em 272 nm que corresponde à mesma transição (impedida) que compostos de modelo de tetralina não substituídos fazem em 268 nm. A concentração de naftenos aromáticos de alquil-1-anel em amostras de óleo de base foi calculada supondo-se que seu fator de resposta de absorvidade molar a 272 nm foi aproximadamente igual
- 20 à absorvidade molar de tetralina a 268 nm, calculada a partir de plotagens de lei de Beer. As concentrações em porcentagem em peso de aromáticos foram calculadas supondo-se que o peso molecular médio para cada classe de aromático foi aproximadamente igual ao peso molecular médio para a amostra de óleo de base inteira.

- 25 Este método de calibração foi melhorado ainda isolando-se os aromáticos de 1 anel diretamente dos óleos de base lubrificantes por intermédio de cromatografia HPLC exaustiva. A calibração diretamente com estes aromáticos eliminou as suposições e incertezas associadas com os compostos de modelo. Como esperado, a amostra de aromático isolada teve

um fator de resposta mais baixo do que o composto de modelo porque ele foi mais altamente substituído.

Mais especificamente, para calibrar corretamente o método de HPLC-UV, os aromáticos de benzeno substituídos foram separados do volume do óleo de base lubrificante usando uma unidade de HPLC semi-preparativa de Waters. 10 gramas de amostra foram diluídos 1:1 em n-hexano e injetados em uma coluna de sílica ligada em amino, uma proteção de ID de 5 cm x 22,4 mm, seguido por duas colunas de ID de 25 cm x 22,4 mm de partículas de sílica ligada em amino de 8 a 12 microns, fabricada por Rainin Instruments, Emeryville, Califórnia, com n-hexano como a fase móvel em uma taxa de fluxo de 18 ml/min. O eluente de coluna foi fracionado com base na resposta de detector a partir de um detector de UV de comprimento de onda duplo ajustado a 265 nm e 295 nm. Frações saturadas foram coletadas até que a absorbância de 265 nm mostrasse uma mudança de unidades de absorbância de 0,01, que sinalizou o início da eluição de aromático de anel único. Uma fração de aromático de anel único foi coletada até que a razão de absorbância entre 265 nm e 295 nm diminuísse para 2,0, indicando o início da eluição de aromático de anel duplo. A purificação e separação da fração de aromático de anel único foram feitas submetendo-se novamente à cromatografia a fração de monoaromático longe da fração de saturados de “refugo” que resultou da sobrecarga da coluna de HPLC.

Este “padrão” de aromático purificado mostrou que a substituição alquila diminuiu o fator de resposta de absorvidade molar em cerca de 20% em relação à tetralina não substituída.

#### 25 Confirmação de Aromáticos por RMN:

A porcentagem em peso de todas as moléculas com pelo menos uma função aromática no padrão de monoaromático purificado foi confirmada por intermédio de análise de RMN de carbono 13 de longa duração. RMN foi mais fácil para calibrar do que HPLC UV porque ela

5 simplesmente mediu o carbono aromático de modo que a resposta não dependeu da classe de aromáticos sendo analisados. Os resultados de RMN foram traduzidos de % de carbono aromático para % de moléculas aromáticas (a ser compatível com HPLC-UV e D 2007) conhecendo-se que 95 a 99% dos aromáticos em óleos de base lubrificantes altamente saturados foram aromáticos de anel único.

Alta potência, longa duração, e boa análise de linha de base foram necessárias para medir corretamente os aromáticos até 0,2% de moléculas aromáticas.

10 Mais especificamente, para medir corretamente níveis baixos de todas as moléculas com pelo menos uma função aromática por RMN, o método D 5292-99 padrão foi modificado para fornecer uma sensibilidade de carbono mínima de 500:1 (por prática padrão de ASTM E 386). Uma rodada de 15 horas de duração em uma RMN de 400 a 500 MHz com uma sonda Nalprac 10 a 12 mm foi usada. O software de integração Acorn PC foi usado para definir a forma da linha de base e integrar consistentemente. A frequência do carregador foi mudada uma vez durante a rodada para evitar que artefatos representem o pico alifático na região aromática. Tomando-se os espectros em qualquer lado dos espectros do carregador, a resolução foi  
15  
20 melhorada significativamente.

#### Composição Molecular por FIMS:

Os óleos de base lubrificantes desta invenção foram caracterizados por Espectroscopia de Massa de Ionização de Campo (FIMS) em alcanos e moléculas com números diferentes de insaturações. A  
25 distribuição das moléculas nas frações de óleo foi determinada por FIMS. As amostras foram introduzidas por intermédio de sonda sólida, preferivelmente colocando-se uma pequena quantidade (cerca de 0,1 mg) do óleo de base a ser testado em um tubo capilar de vidro. O tubo capilar foi colocado na ponta de uma sonda sólida para um espectrômetro de massa, e a sonda foi aquecida de

cerca de 40 a 50°C até 500 ou 600°C em uma taxa entre 50°C e 100°C por minuto em um espectrômetro de massa operando em cerca de  $10^{-6}$  torr. O espectrômetro de massa foi escaneado de m/z 40 a m/z 1000 em uma taxa de 5 segundos por década.

5 Os espectrômetros de massa usados foram um Tempo de Vôo de Micromassa. Fatores de resposta para todos os tipos de composto foram considerados ser 1,0, tal que a porcentagem em peso foi determinada a partir da porcentagem de área. Os espectros de massa adquiridos foram somados para gerar um espectro “ponderado”.

10 Os óleos de base lubrificantes desta invenção foram caracterizados por FIMS em alcanos e moléculas com números diferentes de insaturações. As moléculas com números diferentes de insaturações podem ser compreendidas de cicloparafinas, olefinas, e aromáticos. Se aromáticos estavam presentes em quantidade significantes no óleo de base lubrificante eles seriam identificados na análise de FIMS como 4-insaturações. Quando  
15 olefinas estavam presentes em quantidades significantes no óleo de base lubrificante elas seriam identificadas na análise de FIMS como 1-insaturações. O total das 1-insaturações, 2-insaturações, 3-insaturações, 4-insaturações, 5-insaturações, e 6-insaturações da análise de FIMS, menos A %  
20 em peso de olefinas por RMN protônica, e menos A % em peso de aromáticos por HPLC-UV é a porcentagem em peso total de moléculas com funcionalidade cicloparafínica nos óleos de base lubrificantes desta invenção. Note que se o teor de aromáticos não foi medido, ele foi considerado ser menos do que 0,1% em peso e não incluído no cálculo para a porcentagem em  
25 peso total de moléculas com funcionalidade cicloparafínica.

Moléculas com funcionalidade cicloparafínica significam qualquer molécula que é, ou contém como um ou mais substituintes, um grupo hidrocarboneto saturado monocíclico ou um multicíclico fundido. O grupo cicloparafínico pode ser opcionalmente substituído com um ou mais

substituintes. Exemplos representativos incluem, mas são não limitados a, ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, ciclo-hexila, ciclo-heptila, decaidronaftaleno, octaidropentaleno, (pentadecan-6-il)ciclo-hexano, 3,7,10-triciclo-hexilpentadecano, decaidro-1-(pentadecan-6-il)naftaleno, e  
5 semelhantes.

Moléculas com funcionalidade monocicloparafínica significam qualquer molécula que é um grupo hidrocarboneto saturado monocíclico de três a sete carbonos no anel ou qualquer molécula que é substituída com um único grupo hidrocarboneto saturado monocíclico de três a sete carbonos no  
10 anel. O grupo cicloparafínico pode ser opcionalmente substituído com um ou mais substituintes. Exemplos representativos incluem, mas são não limitados a, ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, ciclo-hexila, ciclo-heptila, (pentadecan-6-il)ciclo-hexano, e semelhantes.

Moléculas com funcionalidade multicicloparafínica significam  
15 qualquer molécula que é um grupo de anel hidrocarboneto saturado multicíclico fundido de dois ou mais anéis fundidos, qualquer molécula que é substituída com um ou mais grupos de anel hidrocarboneto saturado multicíclico fundido de dois ou mais anéis fundidos, ou qualquer molécula que é substituída com mais do que um grupo hidrocarboneto saturado  
20 monocíclico de três a sete carbonos no anel. O grupo de anel hidrocarboneto saturado multicíclico fundido preferivelmente é de dois anéis fundidos. O grupo cicloparafínico pode ser opcionalmente substituído com um ou mais substituintes. Exemplos representativos incluem, mas são não limitados a, decaidronaftaleno, octaidropentaleno, 3,7,10-triciclo-hexilpentadecano,  
25 decaidro-1-(pentadecan-6-il)naftaleno, e semelhantes.

#### Método para Melhorar Estabilidade de Oxidação do Óleo Lubrificante:

Nós descobrimos um método para melhorar a estabilidade de oxidação de um óleo lubrificante substituindo-se uma porção do óleo de base original em uma formulação de óleo lubrificante com o óleo de base desejado

desta invenção. O óleo de base desejado desta invenção tem mais do que 90% em peso de saturados, menos do que 10% em peso de aromáticos, um índice de viscosidade maior do que 120, menos do que 0,03% em peso de enxofre, um número seqüencial de átomos de carbono, maior do que 35% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica, e uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica maior do que 2,1. O óleo de base original que está sendo substituído pode ser selecionado do grupo de Grupo I, Grupo II, outro Grupo III, polialfaolefina, poliolefina interna, e mistura dos mesmos. Exemplos de outros óleos de base do Grupo III são Chevron 4R, Chevron 7R, ExxonMobil VISOM, Shell XHVI 4.0, Shell XHVI 5.2, Nexbase 3043, Nexbase 3050, Yubase 4, Yubase 6, e PetroCanada 4, 6, e 8.

Quando uma porção do óleo de base original é substituída com o óleo de base desejado desta invenção o resultado de teste de RPVOT é aumentado em pelo menos 25 minutos, preferivelmente em pelo menos 50 minutos, mais preferivelmente em pelo menos 100 minutos, e mais preferivelmente em pelo menos 150 minutos. Adicionalmente, o índice de viscosidade pode ser aumentado. Preferivelmente o índice de viscosidade será aumentado em pelo menos 10, mas ele pode ser aumentado em pelo menos 25, ou ainda pelo menos 50. Em formas de realização preferidas o óleo lubrificante também melhorará na liberação de ar, e pode ter uma liberação de ar por ASTM D 4327-03 de menos do que 0,8 minutos a 50 graus C.

Uma porção do óleo de base original no contexto desta invenção está entre 1 e 100% em peso, preferivelmente entre 20 e 100%, e mais preferivelmente maior do que 50% em peso.

## EXEMPLOS

### Exemplo 1:

Uma cera de Fischer-Tropsch com base em cobalto hidrotratada teve as seguintes propriedades:

**Tabela I**

<b>Propriedades</b>	
Nitrogênio, ppm	< 0,2
Enxofre, ppm	< 6
n-parafina por GC,% em peso	76,01

Dois óleos de base, FT-7,3 e FT- 14, foram fabricados da cera de Fischer-Tropsch com base em cobalto hidrotratada por tratamento de retirada de cera por hidroisomerização, hidroacabamento, fracionamento, e combinação a um alvo da viscosidade. Os óleos de base teriam as propriedades como mostrado na Tabela II.

**Tabela II**

<b>Propriedades da Amostra</b>	<b>FT-7,3</b>	<b>FT-14</b>
Viscosidade a 100°C, cSt	7,336	13,99
Índice de Viscosidade	165	157
Ponto de fluidez, °C	-20	-8
SIMDIST (% em peso), °F		
5	742	963
10 / 30	777/858	972/1006
50	906	1045
70 / 90	950/995	1090/1168
95	1011	1203
% em Peso Total de Aromáticos	0,02819	0,04141
% em Peso de Olefinas	4,45	3,17
FIMS,% em peso		
Alcanos	72,8	59,0
1-Insaturações	27,2	40,2
2- a 6-Insaturações	0,0	0,8
Total	100,0	100,0
Moléculas Totais com Funcionalidade Cicloparafínica	22,7	37,8
Razão de Monocicloparafinas para Multicicloparafinas	> 100	46,3
Oxidador BN, horas	24,08	18:89

O FT-14 é um exemplo do óleo de base útil no óleos lubrificantes desta invenção. Ele tem mais do que 35% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica e um índice de viscosidade alto.

#### Exemplo 2:

Duas combinações de fluido hidráulico ISO 46 usando o FT-7,3 e o FT-14 foram combinados com um pacote de aditivo de fluido hidráulico anti-desgaste (AW) de zinco líquido comercial. O pacote de aditivo de fluido hidráulico compreendeu concentrado de aditivo antioxidante líquido

em combinação com outros aditivos. Nenhum melhorador de índice de viscosidade foi adicionado a qualquer uma das duas combinações. As formulações destas duas combinações de fluido hidráulico são resumidas na Tabela III.

5

**Tabela III**

<b>Componente,% em peso</b>	<b>HYDA</b>	<b>HYDB</b>
Pacote de Aditivo AW de Fluido Hidráulico	0,73	0,73
FT-7,3	81,55	83,53
FT-14	17,52	15,54
PMA PPD	0,20	0,20
Melhorador de Índice de Viscosidade	0,00	0,00
Total	100,00	100,00

As propriedades destas duas combinações de fluido hidráulico diferentes são mostradas na Tabela IV.

**Tabela IV**

<b>Propriedades</b>	<b>HYDA</b>	<b>HYDB</b>
Viscosidade a 40°C. cSt	43,7	43,7
Índice de Viscosidade	163	163
RPVOT@150°C, Minutos para Queda de 25 PSI (172,4 kPa)	608	610
Ferrugem TORT B	Pass	
Corrosão da Tira de Cu@ 100°C durante 3 Horas	1b	
Liberação de Ar (D 3427) a 50°C	1,8	

10 Tanto HYDA quanto HYDB são exemplos do óleo lubrificante desta invenção com estabilidade de oxidação muito alta e VI alto. O VI alto foi obtido sem qualquer melhorador de índice de viscosidade por causa da qualidade única dos óleos de base usados. É surpreendente que as estabilidades de oxidação pelo teste de RPVOT foram tão altas quanto elas foram considerando que os óleos de base que foram usados tiveram  
15 relativamente teores de olefina altos, e Oxidador BNs de menos do que 25 horas.

#### Exemplo 3:

Três combinações comparativas foram fabricadas usando óleos de base do Grupo I ou Grupo II convencionais, com ou sem a adição do  
20 melhorador de índice de viscosidade ou agente de intumescência de selo e

usando o mesmo pacote de aditivo de fluido hidráulico AW de zinco líquido comercial como as combinações descritas no Exemplo 2. As formulações destas combinações da comparação são resumidas na Tabela V.

**Tabela V**

Componente,% em peso	HYDC Comp.	HYDD Comp.	HYDE Comp.
Pacote de Aditivo AW de Fluido Hidráulico	0,73	0,73	0,73
Óleo de Base do Grupo I	99,17	0,00	0,00
Óleo de Base do Grupo II	0,00	99,07	93,16
PIMA PPD	0,10	0,20	0,20
Melhorador de Índice de Viscosidade	0,00	0,00	5,11
Agente de Intumescência de Selo	0,00	0,00	0,80
Total	100,00	100,00	100,00

5 As propriedades destas três combinações de fluido hidráulico comparativas diferentes são mostradas na Tabela VI.

**Tabela VI**

Propriedades	HYDC Comp.	HYDD Comp.	HYDE Comp.
Viscosidade a 40°C. cSt	43,7	43,4	43,7
Índice de Viscosidade	99	100	158
RPVOT@150°C, Minutos para Queda de 25 PSI (172,4 kPa)	317	483	346

10 Estes óleos de base comparativos fabricados usando óleos de base diferentes não tiveram o VI alto desejado e estabilidades de oxidação excelentes dos óleos lubrificantes desta invenção. Embora a adição do melhorador de índice de viscosidade em HYDE Comp. melhorou o índice de viscosidade, o RPVOT estava ainda bem abaixo de 600 minutos.

15 Note que substituindo-se o óleo de base do grupo II usado no HYDD Comparativo com os óleos de base do Grupo III preferidos desta invenção (ver HYDB) nos fomos capazes de aumentar o resultado no teste de RPVOT por mais do que 100 minutos. Adicionalmente, o índice de viscosidade do fluido hidráulico foi aumentado por mais do que 50, sem a adição de qualquer melhorador de índice de viscosidade.

Exemplo 4:

20 Dois óleos de base, FT-7,6 e FT-13,1, foram fabricados de uma mistura a 50/50 de cera com base em petróleo 160 da Luxco e cera FT

com base em Fe C80 da Moore & Munger. A mistura a 50/50 de ceras teve cerca de 65,5% em peso de n-parafina, cerca de 2 ppm de nitrogênio, e menos do que 4 ppm de enxofre. Os processos usados para fabricar os óleos de base foram tratamento de retirada de cera por hidroisomerização, hidroacabamento, fracionamento, e combinação a um alvo da viscosidade. Os óleos de base teriam as propriedades como mostrado na Tabela VII.

**Tabela VII**

<b>Propriedades da Amostra</b>	<b>FT-7,6</b>	<b>FT-13,1</b>
Viscosidade a 100°C, cSt	7,597	13,14
Índice de Viscosidade	162	152
Ponto de Fluidez, °C	-13	-4
SIMDIST (% em peso), °F		
5	778	953
10 / 30	862/902	974/1007
50	934	1036
70 / 90	972/1026	1061/1106
95	1056	1140
% em Peso Total de Aromáticos	0,01683	0,04927
% em Peso de Olefinas	0,0	0,0
FIMS,% em peso		
Alcanos	58,3	42,7
1-Insaturações	34,4	39,4
2- a 6-Insaturações	7,3	17,9
Total	100,0	100,0
Moléculas Totais com Funcionalidade Cicloparafínica	41,7	57,3
Razão de Monocicloparafinas para Multicicloparafinas	4,7	2,2
Oxidador BN, horas	45,42	33,52

Tanto FT-7,6 quanto FT-13,1 são exemplos dos óleos de base preferidos usados nesta invenção. Ambos têm mais do que 35% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica e índices de viscosidade maiores do que 150. Ambos foram derivados de uma alimentação cerosa tendo mais do que 60% em peso n-parafina e menos do que 25 ppm de nitrogênio e enxofre combinados totais. Adicionalmente, ambos destes óleos de base teriam aromáticos e olefinas muito baixos, que também contribuíram para estabilidade de oxidação mais alta. Ambos tiveram Oxidador BNs entre 25 e 60 horas. O FT-7,6 é um óleo de base do Grupo III especialmente preferido como ele tem um índice de viscosidade maior do que 150 e um Oxidador BN maior do que 45 horas Se um destes óleos for usado para

substituir um óleo de base do Grupo I, Grupo II, ou Grupo III tendo um índice de viscosidade menos do que 130 em uma formulação de óleo lubrificante o resultado de RPVOT pode aumentar por mais do que 150 minutos e o índice de viscosidade pode aumentar por mais do que 50, sem a adição de qualquer outro aditivo ou melhorador de índice de viscosidade.

Exemplo 5:

Duas combinações de fluido hidráulico ISO 46 (HYDF e HYDG) e uma combinação de fluido hidráulico ISO 68 (HYDH) usando o FT-7,6 e o FT-13,1 foram combinados com o mesmo pacote de aditivo de fluido hidráulico AW de zinco líquido comercial usado nos Exemplos 2 e 3. Nenhum melhorador de índice de viscosidade foi adicionado a cada uma das três combinações. As formulações destas três combinações de fluido hidráulico são resumidas na Tabela VII.

**Tabela VII**

<b>Componente,% em peso</b>	<b>HYDF</b>	<b>HYDG</b>	<b>HYDH</b>
Pacote de Aditivo AW de Fluido Hidráulico	0,73	0,73	0,73
FT-7,6	88,94	90,00	36,05
FT-13,1	10,13	8,87	63,02
PMA PPD	0,20	0,40	0,20
Melhorador de Índice de Viscosidade	0,00	0,00	0,00
Total	100,00	100,00	100,00

As propriedades destas três combinações de fluido hidráulico diferentes são mostradas na Tabela VIII.

**Tabela VIII**

<b>Propriedades</b>	<b>HYDF</b>	<b>HYDG</b>	<b>HYDH</b>
Viscosidade a 40°C. cSt	43,7	43,7	65,1
Índice de Viscosidade	162	163	158
RPVOT@ 150°C, Minutos para Queda de 25 PSI (172,4 kPa)	690	746	697
Liberção de Ar (D 3427) a 50°C	1,06	0,67	1,75

Exemplo 6:

Uma combinação de Fluido Hidráulico Sintético AW ISO 46 Clarity<sup>®</sup> da Chevron usando FT-7,6 e FT-13,1 foi preparada (HYDJ). Um pacote de aditivo anti-desgaste sem cinzas foi usado nesta combinação. O pacote de aditivo anti-desgaste sem cinzas compreendeu cerca de 46% de

concentrado de aditivo antioxidante líquido. O concentrado de aditivo antioxidante líquido compreendeu uma mistura de difenilamina e antioxidantes de fenol impedidos de peso molecular alto. Nenhum melhorador de índice de viscosidade foi adicionado à combinação. Uma combinação comparativa de Fluido Hidráulico Sintético AW ISO 32 Clarity<sup>®</sup> da Chevron usando óleos de base do Grupo III Chevron 4R e Chevron 7R e 4,6% em peso de melhorador de índice de viscosidade também foi preparado (HYDK Comp.). Óleos de base do Grupo III Chevron 4R e Chevron 7R tipicamente têm mais do que cerca de 75% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica. Diferente dos óleos de base usados nos fluidos hidráulicos da invenção corrente, ambos têm razões de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica de cerca de 2,1 ou menos. As formulações destas duas combinações de fluido hidráulico são resumidas na Tabela IX.

Clarity<sup>®</sup> é uma marca registrada da Chevron Products Company.

**Tabela IX**

<b>Componente,% em peso</b>	<b>HYDJ</b>	<b>HYDK Comp.</b>
Pacote de Aditivo AW de Fluido Hidráulico Sem Cinzas	0,55	0,49
FT-7,6	82,61	0,00
FT-13,1	16,74	0,00
Óleo de Base do Grupo III Chevron 4R/7R	0,00	94,72
PMA PPD	0,20	0,19
Melhorador de Índice de Viscosidade	0,00	4,60
Total	100,00	100,00

As propriedades destas duas combinações de fluido hidráulico diferentes são mostradas na Tabela X.

20

**Tabela X**

<b>Propriedades</b>	<b>HYDJ</b>	<b>HYDK Comp.</b>
Viscosidade a 40°C. cSt	45,4	36,4
Índice de Viscosidade	162	180
RPVOT@150°C, Minutos para Queda de 25 PSI (172,4 kPa)	931	678

Embora o fluido hidráulico HYDK comparativo teve um resultado de RPVOT muito bom, ele foi menor do que o resultado obtido com

o fluido hidráulico da nossa invenção, e notavelmente mais baixo do que o RPVOT de HYDJ. Note que o Comparativo HYDK compreendeu óleos de base (Chevron 4R/7R do Grupo III) que não tiveram índices de viscosidade maiores do que 150, nem os fizeram ter uma razão preferida de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica maior do que 2,1 dos óleos de base preferidos usados em nossa invenção. Comparativo HYDK também compreendeu uma quantidade significativa de melhorador de índice de viscosidade para alcançar um índice de viscosidade maior do que 155.

10 Exemplo 7:

Uma combinação de Óleo de Máquina de Papel Sintético ISO 220 Clarity<sup>®</sup> da Chevron é fabricada substituindo-se mais do que cinquenta por cento do óleo de base de polialfaolefina com um óleo de base derivado de FT tendo as propriedades como mostrado na Tabela XI.

15

**Tabela XI**

Propriedades	Óleo de Base Derivado de FT A
Índice de Viscosidade	> 160
Coefficiente de Tração*	< 0,021
% em peso de saturados	> 99
% em peso de aromáticos	< 0,05
% em peso de Olefinas	0,0
Moléculas totais com Funcionalidade Cicloparafínica	Entre 35 e 70% em peso
Enxofre, pp	< 2
Nitrogênio, ppm	< 1

\* coeficiente de tração é medido em uma viscosidade cinemática de 15 cSt e em uma razão de deslizamento para rotação de 40 por cento. A carga aplicada é 20N, correspondendo a uma pressão de Hertzian de 0,83 GPa.

20 Tanto o óleo de máquina de papel original quanto o óleo de máquina de papel melhorado contêm o mesmo pacote de aditivo anti-desgaste sem cinzas. Um componente do pacote de aditivo anti-desgaste sem cinzas é um concentrado de aditivo antioxidante. Substituindo-se uma porção do óleo de base significativo no óleo de máquina de papel com o Óleo de Base

Derivado de FT. O óleo de máquina de papel melhorado resultante tem um resultado no teste de oxidação do vaso de pressão rotativo por ASTM D 2272-02 maior do que 680 minutos, que é pelo menos 200 minutos maior do que o resultado do óleo de máquina de papel original (475 minutos).

5                    Todas as publicações, patentes e pedidos de patente citados neste pedido são aqui incorporados por referência em sua totalidade à mesma extensão como se a divulgação de cada publicação, pedido de patente ou patente individuais fossem específica e individualmente indicados a serem incorporados por referência em sua totalidade.

10                    Muitas modificações das formas de realização exemplares da invenção divulgadas acima ocorrerão prontamente àqueles habilitados na técnica. Conseqüentemente, a invenção deve ser interpretada como incluindo toda a estrutura e métodos que caem dentro do escopo das reivindicações anexas.

## REIVINDICAÇÕES

- 5 1. Óleo lubrificante sem cinzas, caracterizado pelo fato de que compreendendo: um óleo de base tendo mais do que 90% em peso de saturados, menos do que 10% em peso de aromáticos, um índice de viscosidade de óleo de base maior do que 120, enxofre menos do que 0,03% em peso, e um número seqüencial de átomos de carbono; em que o óleo lubrificante sem cinzas tem:
- a. um índice de viscosidade de óleo lubrificante entre 155 e 300;
  - 10 b. um resultado maior do que 680 minutos no teste de oxidação do vaso de pressão rotativo por ASTM D 2272-02 a 150 graus C; e
  - c. uma viscosidade cinemática a 40°C de 19,8 cSt a 748 cSt; e em que o óleo lubrificante sem cinzas é um fluido hidráulico ou um óleo de máquina de papel.
- 15 2. Óleo lubrificante sem cinzas de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a viscosidade do óleo lubrificante está entre 160 e 250.
- 20 3. Óleo lubrificante sem cinzas de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o resultado no teste de oxidação do vaso de pressão rotativo é maior do que 700 minutos.
4. Óleo lubrificante sem cinzas de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o resultado no teste de oxidação do vaso de pressão rotativo é maior do que 800 minutos.
- 25 5. Óleo lubrificante sem cinzas de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grau de viscosidade é selecionado do grupo que consiste de ISO 32, ISO 46, e ISO 68.
6. Óleo lubrificante sem cinzas de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grau de viscosidade é selecionado do grupo que consiste de ISO 100, ISO 150, ISO 220, ISO 320, e ISO 460.

7. Óleo lubrificante sem cinzas de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que adicionalmente tem uma liberação de ar por ASTM D 3427-03 de menos do que 0,8 minutos a 50 graus C.

5 8. Óleo lubrificante sem cinzas de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que adicionalmente tem um resultado Pass no teste de ferrugem do Procedimento B por ASTM D 665-03.

9. Óleo lubrificante sem cinzas de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o óleo de base é derivado de Fischer-Tropsch.

10 10. Óleo lubrificante sem cinzas de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o óleo lubrificante sem cinzas tem um resultado TOST maior do que 10.000 horas.

11. Fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas, caracterizado pelo fato de que compreende:

15 a. um óleo de base tendo:

i. mais do que 90% em peso de saturados,

ii. menos do que 10% em peso de aromáticos,

iii. um índice de viscosidade maior do que 120,

iv. menos do que 0,03% em peso de enxofre,

20 v. um número seqüencial de átomos de carbono, e

vi. mais do que 35% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica ou um coeficiente de tração menor do que ou igual a 0,021 quando medido em uma viscosidade cinemática de 15 cSt e em uma razão de deslizamento para rotação de 40 por cento;

25 b. um concentrado de aditivo antioxidante sem cinzas; e

c. menos do que 0,5 por cento em peso com base no óleo lubrificante total de um melhorador de índice de viscosidade;

em que o fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas tem um índice de viscosidade de óleo lubrificante maior

do que 155 e um resultado maior do que 600 minutos no teste de oxidação do vaso de pressão rotativo por ASTM D 2272-02 a 150 graus C.

5 12. Fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o óleo de base é derivado de uma alimentação cerosa tendo mais do que 60% em peso de n-parafinas e menos do que 25 ppm de nitrogênio e enxofre combinados.

10 13. Fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o óleo de base tem mais do que 40% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica.

14. Fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o óleo de base é derivado de Fischer-Tropsch.

15 15. Fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o óleo de base tem um coeficiente de tração menor do que ou igual a 0,021 quando medido em uma viscosidade cinemática de 15 cSt e em uma razão de deslizamento para rotação de 40 por cento.

20 16. Fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o óleo lubrificante tem um índice de viscosidade de óleo lubrificante maior do que 160.

25 17. Fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o resultado no teste de oxidação do vaso de pressão rotativo é maior do que 700 minutos.

18. Fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de

que o resultado no teste de oxidação do vaso de pressão rotativo é maior do que 800 minutos.

19. Fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas tem um resultado TOST maior do que 10.000 horas.

20. Fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que é selecionado do grupo que consiste de ISO 22, ISO 32, ISO 46, ISO 68, e ISO 100.

21. Fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que é selecionado do grupo que consiste de ISO 32, ISO 46 e ISO 68.

22. Fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que é selecionado do grupo que consiste de ISO 100, ISO 150, ISO 220, ISO 320, e ISO 460.

23. Fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o óleo lubrificante adicionalmente tem uma liberação de ar por ASTM D 3427-03 de menos do que 0,8 minutos a 50 graus C.

24. Fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o concentrado de aditivo antioxidante sem cinzas compreende um fenol impedido, uma difenilamina, ou mistura dos mesmos.

25. Fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o concentrado de aditivo antioxidante sem cinzas é um componente de um pacote de aditivo anti-desgaste sem cinzas.

26. Fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas, caracterizado pelo fato de que compreende:

a. entre 1 e 99,8 por cento em peso com base no óleo lubrificante total de um óleo de base tendo:

5

i. mais do que 90% em peso de saturados,

ii. menos do que 10% em peso de aromáticos,

iii. menos do que 0,03% em peso de enxofre,

iv. um número seqüencial de átomos de carbono,

v. mais do que 35% em peso de moléculas totais com

10

funcionalidade cicloparafínica ou um coeficiente de tração menor do que ou igual a 0,021 quando medido em uma viscosidade cinemática de 15 cSt e em uma razão de deslizamento para rotação de 40 por cento, e

vi. um índice de viscosidade de óleo de base maior do que 150;

b. entre 0,05 e 5 por cento em peso com base no óleo

15

lubrificante total de um concentrado de aditivo antioxidante sem cinzas; e

c. menos do que 0,5 por cento em peso com base no óleo

lubrificante total de um melhorador de índice de viscosidade;

em que o fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas tem:

20

i. um índice de viscosidade de óleo lubrificante maior do que

155; e

ii. um resultado maior do que 600 minutos no teste de

oxidação do vaso de pressão rotativo por ASTM D 2272-02 a 150 graus C.

25

27. Fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o óleo de base tem menos do que 0,05% em peso de aromáticos e menos do que 5% em peso de olefinas.

28. Fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de

que o óleo de base tem menos do que 0,05% em peso de aromáticos e menos do que 1% em peso de olefinas.

5 29. Fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o óleo de base adicionalmente tem uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica maior do que 2,1.

10 30. Fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o coeficiente de tração é menor do que ou igual a 0,019 quando medido em uma viscosidade cinemática de 15 cSt e em uma razão de deslizamento para rotação de 40 por cento.

15 31. Fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o concentrado de aditivo antioxidante sem cinzas compreende um fenol impedido, uma difenilamina, ou mistura dos mesmos.

20 32. Fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o concentrado de aditivo anti-desgaste sem cinzas é um componente de um pacote de aditivo anti-desgaste sem cinzas.

33. Processo para fabricar um fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas com estabilidade de oxidação alta, caracterizado pelo fato de que compreende:

25 a. tratamento de retirada de cera por hidroisomerização de uma alimentação cerosa tendo mais do que 60% em peso de n-parafinas e menos do que 25 ppm de nitrogênio e enxofre combinados totais para fabricar um óleo de base tendo mais do que 90% em peso de saturados, menos do que 10% em peso de aromáticos, um índice de viscosidade de óleo de base maior do que 120, menos do que 0,03% em peso de enxofre, e um número

seqüencial de átomos de carbono;

b. fracionamento do óleo de base em graus de viscosidade diferentes do óleo de base;

5 c. seleção de um ou mais dos graus de viscosidade diferentes do óleo de base tendo:

i. um índice de viscosidade de óleo de base selecionado maior do que 150, e

10 ii. mais do que 35% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica ou um coeficiente de tração menor do que ou igual a 0,021;

d. combinação de um ou mais selecionados dos graus de viscosidade diferentes do óleo de base com um concentrado de aditivo antioxidante sem cinzas para fabricar o fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas;

15 em que o fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas tem um índice de viscosidade entre 155 e 300 e um resultado maior do que 680 minutos no teste de oxidação do vaso de pressão rotativo por ASTM D 2272-02 a 150 graus C.

20 34. Processo de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de que o um ou mais dos graus de viscosidade diferentes do óleo de base têm mais do que 40% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica.

25 35. Processo de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de que o um ou mais dos graus de viscosidade diferentes do óleo de base têm um coeficiente de tração menor do que ou igual a 0,019 quando medido em uma viscosidade cinemática de 15 cSt e em uma razão de deslizamento para rotação de 40 por cento.

36. Processo de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de que o fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de

papel sem cinzas tem um resultado maior do que 700 minutos no teste de oxidação do vaso de pressão rotativo por ASTM D 2272-02 a 150 graus C.

5 37. Processo de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de que o um ou mais dos graus de viscosidade diferentes de óleo de base têm um Oxidador BN maior do que 41 horas.

10 38. Processo de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de que o um ou mais dos graus de viscosidade diferentes do óleo de base adicionalmente têm uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica maior do que 2,1.

15 39. Processo de acordo com a reivindicação 33, caracterizado pelo fato de que o um ou mais dos graus de viscosidade diferentes do óleo de base adicionalmente têm uma razão de ponto de fluidez, em graus C, para viscosidade cinemática a 100°C em cSt, maior do que um Fator de Fluidez do Óleo de Base, em que o Fator de Fluidez do Óleo de Base é calculado pela equação seguinte:

Fator de Fluidez do Óleo de Base =  $7,35 \times \ln(\text{Viscosidade Cinemática a } 100^\circ\text{C}) - 18$ .

20 40. Método para melhorar a estabilidade de oxidação de um fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas, caracterizado pelo fato de que compreende:

- 25 a. seleção de um óleo de base tendo:
- i. mais do que 90% em peso de saturados,
  - ii. menos do que 10% em peso de aromáticos,
  - iii. um índice de viscosidade de óleo de base maior do que 120,
  - iv. menos do que 0,03% em peso de enxofre,
  - v. um número seqüencial de átomos de carbono,
  - vi. mais do que 35% em peso de moléculas totais com

funcionalidade cicloparafínica ou um coeficiente de tração menor do que ou igual a 0,021 quando medido em uma viscosidade cinemática de 15 cSt e em uma razão de deslizamento para rotação de 40 por cento, e

5           vii. uma razão de moléculas com funcionalidade monocicloparafínica para moléculas com funcionalidade multicicloparafínica maior do que 2,1; e

          b. substituição de uma porção do óleo de base no fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas com o óleo de base selecionado para produzir um óleo lubrificante sem cinzas melhorado; 10 em que o óleo lubrificante sem cinzas melhorado tem um resultado no teste de oxidação do vaso de pressão rotativo por ASTM D 2272-02 a 150 graus C que é pelo menos 50 minutos maior do que o resultado no teste de oxidação de pressão rotativo do fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas.

15           41. Método de acordo com a reivindicação 40, caracterizado pelo fato de que o óleo de base é derivado de uma alimentação cerosa tendo mais do que 60% em peso de n-parafina.

          42. Método de acordo com a reivindicação 40, caracterizado pelo fato de que a alimentação cerosa é derivada de Fischer-Tropsch.

20           43. Método de acordo com a reivindicação 40, caracterizado pelo fato de que o óleo de base tem um índice de viscosidade de óleo de base maior do que 150.

          44. Método de acordo com a reivindicação 43, caracterizado pelo fato de que o óleo de base tem um índice de viscosidade de óleo de base 25 maior do que 160.

          45. Método de acordo com a reivindicação 40, caracterizado pelo fato de que o óleo de base tem menos do que 70% em peso de moléculas totais com funcionalidade cicloparafínica.

          46. Método de acordo com a reivindicação 40, caracterizado

pelo fato de que o óleo de base tem um Oxidador BN menor do que 25 horas.

47. Método de acordo com a reivindicação 40, caracterizado pelo fato de que o óleo de base tem um Oxidador BN entre 25 e 60 horas.

5 48. Método de acordo com a reivindicação 40, caracterizado pelo fato de que o óleo de base tem menos do que 0,05% em peso de aromáticos.

10 49. Método de acordo com a reivindicação 40, caracterizado pelo fato de que o óleo de base tem um coeficiente de tração menor do que ou igual a 0,019 quando medido em uma viscosidade cinemática de 15 cSt e em uma razão de deslizamento para rotação de 40 por cento.

50. Método de acordo com a reivindicação 40, caracterizado pelo fato de que o óleo lubrificante sem cinzas melhorado adicionalmente tem uma liberação de ar por ASTM D 3427-03 de menos do que 0,8 minutos a 50 graus C.

15 51. Método de acordo com a reivindicação 40, caracterizado pelo fato de que a porção de óleo de base no fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas é selecionada do grupo de Grupo I, Grupo II, Grupo III, polialfaolefina, poliolefina interna, e mistura dos mesmos.

20 52. Método de acordo com a reivindicação 40, caracterizado pelo fato de que o óleo lubrificante sem cinzas melhorado tem um resultado no teste de oxidação do vaso de pressão rotativo que é pelo menos 100 minutos maior do que o resultado no teste de oxidação do vaso de pressão rotativo do fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem  
25 cinzas.

53. Método de acordo com a reivindicação 40, caracterizado pelo fato de que o óleo lubrificante sem cinzas melhorado tem um índice de viscosidade melhorado pelo menos 25 mais alto do que um índice de viscosidade inicial do fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de

papel sem cinzas.

54. Método de acordo com a reivindicação 53, caracterizado pelo fato de que o índice de viscosidade melhorado é pelo menos 50 mais alto do que o índice de viscosidade inicial do fluido hidráulico sem cinzas ou um  
5 óleo de máquina de papel sem cinzas.

55. Método de acordo com a reivindicação 40, caracterizado pelo fato de que o fluido hidráulico sem cinzas ou um óleo de máquina de papel sem cinzas e o óleo lubrificante sem cinzas melhorado compreendem a mesma porcentagem em peso de um concentrado de aditivo antioxidante sem  
10 cinzas.

RESUMO

“ÓLEO LUBRIFICANTE SEM CINZAS, FLUIDO HIDRÁULICO SEM CINZAS OU UM ÓLEO DE MÁQUINA DE PAPEL SEM CINZAS, PROCESSO PARA FABRICAR UM FLUIDO HIDRÁULICO SEM CINZAS OU UM ÓLEO DE MÁQUINA DE PAPEL SEM CINZAS COM ESTABILIDADE DE OXIDAÇÃO ALTA, E, MÉTODO PARA MELHORAR A ESTABILIDADE DE OXIDAÇÃO DE UM FLUIDO HIDRÁULICO SEM CINZAS OU UM ÓLEO DE MÁQUINA DE PAPEL SEM CINZAS”

10 Um fluido hidráulico ou óleo de máquina de papel sem cinzas tendo um VI entre 155 e 300, um RPVOT maior do que 680 minutos, e uma viscosidade cinemática a 40°C de 19,8 cSt a 748 cSt. Um fluido hidráulico ou óleo de máquina de papel sem cinzas tendo um VI alto e RPVOT alto compreendendo: a) um óleo de base do Grupo III com um número seqüencial de átomos de carbono, e composição de cicloparafina definida ou coeficiente de tração baixo, b) um concentrado de aditivo antioxidante sem cinzas, e c) quantidade baixa de melhorador de VI. Um processo para fabricar um fluido hidráulico ou óleo de máquina de papel sem cinzas compreendendo a) tratamento de retirada de cera por hidroisomerização, b) fracionamento, c) 15 seleção de uma fração tendo um VI muito alto, e um nível alto de moléculas com funcionalidade cicloparafínica ou um coeficiente de tração baixo, e d) combinação da fração com um antioxidante sem cinzas. Também, um método de melhorar a estabilidade de oxidação de um fluido hidráulico ou óleo de máquina de papel sem cinzas.

25