



**República Federativa do Brasil**  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112012005659-0 B1**

**(22) Data do Depósito:** 07/09/2010

**(45) Data de Concessão:** 07/08/2018



---

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO LUBRIFICANTE DE TRATOR DE FAZENDA COM BOA TOLERÂNCIA Á ÁGUA.

**(51) Int.Cl.:** C10M 167/00

**(30) Prioridade Unionista:** 14/09/2009 US 61242092

**(73) Titular(es):** THE LUBRIZOL CORPORATION

**(72) Inventor(es):** WILLIAM D. ABRAHAM; MARINA BAUM; HAIHU QIN; YING WANG

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 14/03/2012

**COMPOSIÇÃO LUBRIFICANTE DE TRATOR DE FAZENDA  
COM BOA TOLERÂNCIA À ÁGUA**

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

A tecnologia divulgada diz respeito a um fluido útil como um lubrificante ou um fluido funcional, especialmente lubrificando um veículo, em especial um veículo off-road como um trator de fazenda, ou um veículo compreendendo uma transmissão manual. A tecnologia envolve o uso de um polímero de dibloco anfífilico como agente de tolerância à água.

Lubrificantes tradicionais usados para muitas aplicações de veículo off-road, e em particular aplicações de trator de fazenda, baseiam-se em lubrificantes de óleo do motor, apesar do fato de que as aplicações do trator de fazenda têm requisitos técnicos de lubrificação adicionais além daqueles na lubrificação de um motor de combustão interna à gasolina ou diesel. Refletindo sua herança de motor a óleo, a maioria dos lubrificantes de trator de fazenda inclui quantidades relativamente grandes de detergentes de metais com excesso de base. Os detergentes normalmente são benéficos para o fornecimento de um baixo nível de coeficiente de fricção estático, que é desejável para a lubrificação da composição de metal do componente de freio molhado de um trator de fazenda. Detergentes também auxiliam na tolerância à água, isto é, dispersão adequada e estável da contaminação da água dentro do lubrificante. No entanto, altos níveis de detergentes têm sido associados com um desgaste excessivo. Também característico de um óleo de motor, os dialquilditiofosfatos de zinco (ZDDPs) normalmente foram incluídos no fluido de trator de fazenda como agentes antidesgaste para resolver problemas de desgaste. No entanto, ZDDPs podem causar problemas de corrosão, especialmente na presença de água. Além disso, os

ZDDPs podem causar problemas de durabilidade de fricção com material de embreagem de transmissão e material de freio molhado em condições de produção de alta energia.

É desejado fornecer um fluido de trator de fazenda que é livre de dialquilditiofosfatos de zinco (ou tem um nível significativamente reduzido dos mesmos) para reduzir ou eliminar o problema de corrosão e outros problemas. Então, no entanto, para reduzir ou eliminar o problema de desgaste, que seria esperado se tornar mais grave sem o ZDDP, também é desejável reduzir a quantidade de detergente. Mesmo com essas mudanças continua a ser necessário manter um baixo coeficiente estático de fricção (normalmente fornecido pelo detergente) para a lubrificação do freio molhado, tudo enquanto retém as propriedades de antioxição e tolerância à água.

Vários materiais foram utilizados em uma tentativa para fornecer tolerância à água para lubrificantes. Entre estes estão materiais que têm sido comumente usados como dispersantes em lubrificantes de motor e, em particular, certos ésteres de ácido succínico substituídos por hidrocarbila. Por exemplo, o produto de condensação do anidrido poli-isobutilenossuccínico e dietilaminoetanol tem sido usados para melhorar a tolerância à água em certas formulações de lubrificante, mas sozinhos são muitas vezes insuficiente.

Em resumo, é um desafio muito difícil encontrar um equilíbrio adequado, dentre os requisitos de desempenho de competição e propriedades de componente, a fim de projetar um lubrificante de trator de fazenda completamente satisfatório.

O Pedido de Patente US 2006/0189490 divulga uma composição lubrificante contendo óleo de base e pelo menos um aditivo tendo propriedades de modificação de fricção. O

aditivo é um copolímero dibloco linear que inclui segmentos hidrofóbicos P e segmentos polares D, os segmentos hidrofóbicos sendo obtidos pela polimerização das composições de monômero que compreendem de 0 a 40% de (met)acrilatos de alquila  $C_{1-5}$ , de 50 a 100% de (met)acrilatos de alquila  $C_{6-30}$ , e de 0 a 50% de um grupo polar contendo a funcionalidade de éster, tioéster ou amida.

A publicação internacional WO2006/047393 divulga polímeros lineares e RAFT de estrela como melhoradores de índice de viscosidade em uma variedade de lubrificantes. Os polímeros RAFT podem ter uma variedade de arquiteturas incluindo copolímeros de dibloco. Todos os polímeros são derivados de (met)acrilatos de alquila  $C_{12-15}$ .

#### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A tecnologia divulgada fornece uma composição de lubrificante compreendendo (a) um óleo de viscosidade lubrificante; (b) um copolímero em bloco compreendendo: (i) pelo menos um bloco hidrofóbico (ex., um primeiro bloco) tendo unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$ , com a condição de que os grupos alquila das unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$  tem um número médio de número de átomos de carbono de pelo menos 8; e (ii) pelo menos um bloco adicional (ou segundo) tendo unidades (met)acrílicas, pelo menos algumas unidades das quais compreendem um heteroátomo na porção não ácida da unidade (met)acrílica, conferindo caráter polar ao bloco adicional ou segundo em excesso do caráter polar do bloco hidrofóbico (primeiro); (c) pelo menos um detergente de cálcio ou magnésio com excesso de base em uma quantidade para fornecer uma concentração total de cálcio mais magnésio no lubrificante de 0,015 a 0,35 ou a 0,15% em peso; (d) pelo menos um agente antidesgaste contendo fósforo que não contribui para o teor de metal do

lubrificante; e (e) pelo menos um modificador de fricção adequado para reduzir o coeficiente estático de fricção entre as superfícies.

A tecnologia divulgada também divulga um método para lubrificar um veículo (ex., um veículo off-road) compreendendo fornecer para o mesmo a composição acima.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Vários recursos preferidos e modalidades serão descritos abaixo por meio de ilustração não limitante.

Um dos componentes da presente tecnologia é um óleo de viscosidade de lubrificação (a). Tais óleos incluem óleos naturais e sintéticos, óleo derivado do hidrocraqueamento, hidrogenação, e hidrofinação, óleos não refinados, refinados e re-refinados e misturas dos mesmos.

Óleos não refinados são aqueles obtidos diretamente de uma fonte natural ou sintética geralmente sem (ou com pouco) tratamento de purificação adicional. Os óleos refinados são similares aos óleos não refinados exceto pelo fato de que eles foram tratados ainda em uma ou mais etapas de purificação para melhorar uma ou mais propriedades. As técnicas de purificação são conhecidas na técnica e incluem extração de solvente, destilação secundária, extração de ácido ou base, filtragem, percolação e similares. Óleos re-refinados também são conhecidos como óleos reciclados e reprocessados, e são obtidos por processos similares àqueles usados para obter óleos refinados e muitas vezes são adicionalmente processados por técnicas direcionadas para a remoção dos aditivos gastos e produtos da quebra de óleo.

Óleos naturais úteis na fabricação dos lubrificantes inventivos incluem óleos animais, óleos vegetais (ex., óleo de mamona), óleos de lubrificação

mineral como óleos de petróleo líquidos e óleos de lubrificação mineral tratados com solvente ou com ácido dos tipos parafínico, naftalênico ou parafínico-naftalênico misturados e óleos derivados de carvão ou xisto ou misturas dos mesmos.

Óleos lubrificantes sintéticos são úteis e incluem óleos de hidrocarboneto como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (tipicamente hidrogenadas) (ex., copolímeros de polibutilenos, polipropilenos, propilenoisobutileno); poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos), e misturas dos mesmos; alquil-benzenos (ex., dodecilbenzenos, tetradecilbenzenos, dinonilbenzenos, di-(2-etil-hexil)-benzenos); polifenilas (ex., bifenilas, terfenilas, polifenilas alquiladas); alcanos de difenila, alcanos de difenila alquilados, éteres de difenila alquilada e sulfetos de difenila alquilados e os derivados, análogos e homólogos dos mesmos ou misturas dos mesmos.

Outros óleos lubrificantes sintéticos incluem poliol ésteres (como Prio-lube®3970), diésteres, ésteres líquidos de ácidos contendo fósforo (ex., fosfato de tricresila, fosfato de trioctila, e o dietil éster de ácido fosfônico de decano), ou tetra-hidrofuranos poliméricos. Óleos sintéticos podem ser produzidos por reações de Fischer-Tropsch e tipicamente podem ser hidrocarbonetos ou ceras de Fischer-Tropsch hidroisomerizados. Em uma modalidade, os óleos podem ser preparados por um procedimento sintético gás-para-líquido de Fischer-Tropsch assim como outros óleos de gás-para-líquido.

Óleos de viscosidade lubrificante também podem ser definidos como especificado nas Diretrizes de Intercambialidade de Óleos de Base do American Petroleum Institute (API). Os cinco grupos de óleo de base são como se segue: Grupo I (teor de enxofre >0,03% em peso, e/ou

saturados de <90% em peso, índice de viscosidade 80-120); Grupo II (teor de enxofre <0,03% em peso, e saturados de >90% em peso, índice de viscosidade 80-120); Grupo III (teor de enxofre <0,03% em peso, e saturados de >90% em peso, índice de viscosidade >120); Grupo IV (todas as polialfaolefinas (PAOs)); e Grupo V (todos os outros não incluídos nos Grupos I, II, III, ou IV). O óleo de viscosidade lubrificante inclui um óleo de API Grupo I, Grupo II, Grupo III, Grupo IV, Grupo V ou misturas dos mesmos. Também o óleo de viscosidade lubrificante é um óleo do Grupo I, Grupo II, Grupo III, Grupo IV de API ou misturas dos mesmos.

A quantidade do óleo de viscosidade lubrificante presente é tipicamente o balanço restante após a subtração de 100% em peso da soma de uma quantidade do composto da invenção e dos outros aditivos de desempenho.

A composição lubrificante pode estar na forma de um concentrado e/ou um lubrificante completamente formulado. Se a composição lubrificante da invenção (compreendendo os aditivos divulgados aqui acima na forma de um concentrado (que pode ser combinado com um óleo adicional para formar, como um todo ou em parte, um lubrificante finalizado)), a razão destes aditivos para o óleo de viscosidade lubrificante e/ou para o óleo diluente incluem as faixas de 1:99 a 99:1 por peso, ou 10:90 a 80:20 por peso.

A quantidade de cada componente químico (que não o óleo) está presente aqui exclusiva de qualquer solvente ou óleo diluente, que pode estar normalmente presente no material comercial, que é, em uma base química ativa, a menos que de outra forma indicado. No entanto, a menos que de outra forma indicado, cada produto químico ou composição referida aqui deve ser interpretada como sendo um material

de grau comercial que pode conter os isômeros, subprodutos, derivados, e outros materiais desse tipo que são normalmente compreendidos por estarem presentes no grau comercial.

Alguns desses materiais referidos aqui podem ser ésteres ou amidas de estruturas gerais  $R-C(O)-OR'$  ou  $R-C(O)-NHR^*$  ou  $R-C(O)-NR'R''$ . Estes podem ser vistos como o produto de condensação de um ácido carboxílico,  $RC(O)OH$ , com um álcool ou uma amina,  $HOR'$ ,  $HNHR'$ , ou  $HNR'R''$ , mesmo se não for de fato preparado por uma reação de condensação. Para fins de definição, a porção  $R-C(O)$  de tais estruturas pode ser referida como a porção ácida da estrutura. Dessa forma, a porção  $OR'$ ,  $NHR'$ , ou  $NR'R''$  das estruturas pode ser referida como uma porção de álcool ou amina da estrutura, respectivamente, ou no geral, como a porção não ácida. A referência a "um heteroátomo na porção não ácida" significa um heteroátomo (ex., O, N, S, ou opcionalmente, ex., P, halogênio) além do O ou N que é ligado à porção ácida da molécula. O heteroátomo pode estar dentro de uma cadeia de carbono ou como substituinte ou parte de um substituinte sobre uma cadeia de carbono.

O copolímero em bloco (b) é um material que pode fornecer propriedades emulsificantes de água para as formulações de lubrificante, e opcionalmente também propriedades de depressoires do ponto de fluidez. Em uma modalidade, o copolímero em bloco é um copolímero de dibloco compreendendo:

(a) um bloco hidrofóbico (ou primeiro) tendo unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$ , em que pelo menos 50% em peso das unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$  são unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{12-15}$ , e até 50% em peso das unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$  são unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{16-20}$ , com a condição de que grupos alquila

das unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$  têm um número total médio de átomos de carbono de pelo menos 8; e

(b) um segundo bloco tendo unidades (met)acrílicas tendo ainda um grupo de heteroátomo fornecendo um grupo polar.

Os percentuais de peso dos monômeros dentro do bloco, acima, são calculados com base no percentual de peso das unidades de monômero alquil-(met)acrílicas inteiras. Referência aqui ao "primeiro" e "segundo" bloco é principalmente para fins de identificação. O bloco hidrofóbico pode de fato ser o primeiro bloco a ser polimerizado, seguido pelo grupo contendo heteroátomo, ou a ordem pode ser invertida.

Como usado neste documento, o termo polar é usado no sentido ordinário da palavra e também é conhecido por significar hidrofílico. Em polímeros da presente invenção, um bloco é um bloco hidrofóbico ou relativamente hidrofóbico compreendendo um ou mais monômeros hidrofóbicos e o outro, um bloco hidrofílico. Os termos hidrofóbico e hidrofílico, quando aplicados aos monômeros ou polímeros desta tecnologia, são usados em seu sentido comum. Ou seja, hidrofílico, quando se refere a um polímero, significa que o polímero tem uma forte tendência para se ligar com ou absorver água, o que pode resultar na solução do polímero ou inchaço e formação de um gel reversível. Essa propriedade é característica de polímeros preparados a partir de monômeros iônicos ou polares. Da mesma forma, hidrofóbico, quando se refere a um polímero, significa que um polímero é antagonístico à água e geralmente não pode ser dissolvido em ou inchado por água. Essa propriedade é característica de polímeros preparados a partir de monômeros relativamente não polares.

Embora os termos hidrofóbicos e hidrofílicos não podem necessariamente ser capazes de definição quantitativa inequívoca, eles geralmente são bem compreendidos por aqueles versados na técnica. Os monômeros hidrofílicos são aqueles que interagem favoravelmente com a água, muitas vezes caracterizado por uma medida de solubilidade em água ou solventes similarmente polares. Os monômeros hidrofóbicos apresentam pouca ou nenhuma interação favorável com água e geralmente não são sensivelmente solúveis em água ou solventes polares da mesma forma. O caráter hidrofílico ou hidrofóbico de um monômero também pode ser entendido por aproximadamente se correlacionar com resultados derivados do teste de partição de octanol/água. A forma original deste teste, envolvendo a medição da concentração de equilíbrio de uma substância dissolvida em um sistema de duas fases de n-octanol e água, assim como um método cromatográfico, são descritos em ASTM E-1 147-92.  $P = C^{\text{octanol}}/C^{\text{água}}$ . A natureza hidrofílica ou hidrofóbica de um monômero pode ser avaliada pela comparação de seu valor P com os valores P daqueles monômeros categorizados como hidrofílicos ou hidrofóbicos. Para muitos produtos químicos hidrofílicos, o log P é cerca de 0,8 ou menos, comumente 0,7 ou menos. Aquele do ácido acrílico, por exemplo, é cerca de 0,4. Para muitos produtos químicos hidrofóbicos, o log P é maior que 0,8, mais comumente 0,9 ou mais. Aquele do etilbenzeno, por exemplo, é cerca de 3,1. Uma listagem de valores de log P de muitos produtos químicos assim como uma discussão teórica dos coeficientes de divisão pode ser encontrada em Leo et al., Chemical Reviews, 71, 6, pp. 528-616 (1971).

Em uma modalidade, o produto do copolímero de dibloco pode ser obtido ou é passível de ser obtido por um processo compreendendo:

(1) colocar em contato: (i) um iniciador de radical livre; (ii) um agente de transferência de cadeia (tipicamente contendo um grupo tio tiocarbonila útil em processos de polimerização RAFT); e (iii) uma ou mais unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$  de monômero, em que pelo menos 50% em peso das unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$  de monômero contém unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{12-15}$ , e até 50% em peso das unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$  são unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{16-20}$ , com a condição de que grupos alquila das unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$  tem um número total médio de átomos de carbono de pelo menos 8, para formar um polímero;

em que o processo da etapa (1) é tipicamente um processo de polimerização com características "vivas" (por exemplo um processo de polimerização de radical controlado); e em que pelo menos cerca de 50% em peso das cadeias de polímero a partir da etapa (1) contém um grupo de extremidade reativo capaz de reagir com um agente de ligação polivalente;

(2) opcionalmente colocar em contato o polímero da etapa (1) com um inibidor de polimerização; e

(3) colocar em contato o polímero da etapa (1) ou etapa (2) com uma ou mais unidades (met)acrílicas, tipicamente pelo menos 50% em peso ou pelo menos 75% em peso das referidas unidades compreendendo ainda um grupo de heteroátomo na porção não ácida. O restante das unidades no bloco hidrofílico (sem importar a rota de preparação) pode ser, ex., unidades alquil-(met)acrílicas, em que o grupo alquila pode ter de 1 a 30 átomos de carbono, ex., metil (met)acrilato. A quantidade de unidades de não heteroátomos no bloco hidrofílico pode ser, ex., de 0 a 50 ou de 1 a 25 ou de 2 a 20 ou de 3 a 10% em peso.

No processo descrito acima, a primeira etapa do processo pode ser realizada na presença de um óleo mineral, óleo sintético, hexano, tolueno, tetra-hidrofurano, ou outros solventes de polimerização conhecidos.

Em um processo alternativo, um produto de copolímero de dibloco é passível de ser obtido por um processo como descrito acima exceto pelo fato de que as unidades (met)acrílicas na etapa 1 e etapa 3 podem ser comutadas; ou seja, as unidades (met)acrílicas na etapa 1 podem conter um grupo de heteroátomo (tipicamente pelo menos 50% em peso ou pelo menos 75% em peso contendo um grupo de heteroátomo) e as unidades (met)acrílicas na etapa 3 podem conter a mistura de unidades alquil-(met)acrílicas de monômero como descrito acima.

As temperaturas de processamento, pressões e reagentes são conhecidos por uma pessoa versada na técnica das técnicas de polimerização de radical controladas. As referências que descrevem tais materiais incluem WO2006047393 e várias referências divulgadas adiante na descrição adicional do copolímero de dibloco.

O copolímero em bloco resultante pode compreender: (a) um primeiro bloco hidrofóbico tendo unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$ , com a condição de que grupos alquila das unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$  tenham um número total médio de átomos de carbono de pelo menos 8; e (b) um segundo bloco tendo unidades (met)acrílicas tendo ainda um grupo de heteroátomo fornecendo um grupo polar. O primeiro bloco hidrofóbico pode compreender unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$ , em que pelo menos 50% em peso das unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$  são unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{12-15}$ , e até 50% em peso das unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$  são unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{16-20}$ , com a condição

de que, novamente, aqueles grupos alquila das unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$  tenham um número total médio de átomos de carbono de pelo menos 8. O segundo bloco pode compreender unidades (met)acrílicas tendo ainda um grupo de heteroátomo fornecendo um grupo polar. Em uma modalidade, o copolímero em bloco pode ser um emulsificante e/ou depressor do ponto de fluidez, e o copolímero em bloco pode ser usado, no contexto da presente tecnologia, como um emulsificante e/ou depressor do ponto de fluidez.

As propriedades emulsificantes podem ocorrer a partir de qualquer composição de copolímero em bloco como descrito aqui. Ambas as propriedades do emulsificante e do depressor do ponto de fluidez tipicamente ocorrem quando o copolímero em bloco dibloco contém unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{16-20}$  e unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{12-15}$ .

Como usado aqui o termo "unidades (met)acrílicas" inclui ambas (ou uma ou outra) unidades acrílicas e metacrílicas, e as unidades são derivadas de um monômero adequado. As unidades (met)acrílicas tipicamente incluem metacrilatos, acrilatos, metacrilamidas, acrilamidas, ou misturas dos mesmos.

O peso molecular do copolímero em bloco pode ser determinado usando métodos conhecidos, como análise de GPC usando padrões de poliestireno. Métodos para determinar pesos moleculares dos polímeros são bem conhecidos. Os métodos são descritos, por exemplo: (i) P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press 91953), Chapter VII, pp 266-315; ou (ii) "Macromolecules, an Introduction to Polymer Science", F. A. Bovey and F. H. Winslow, Editors, Academic Press (1979), pp 296-312.

O copolímero em bloco pode ser um copolímero em bloco dibloco, tribloco, ou superior. Este também pode ter a arquitetura em estrela ou pente. O copolímero de dibloco

pode ter uma composição AB, onde A é uma unidade hidrofóbica, e B é uma unidade hidrofílica. Ou seja, a unidade B é mais hidrofílica do que a unidade A. O copolímero de tribloco pode ter uma composição BA ou BAB, ABA', ou BAB', onde A e B são definidos acima, e A' e B' representam unidades hidrofóbicas e hidrofílicas diferentes de A e B, respectivamente. Cada bloco pode ser de uma estrutura de copolímero aleatório, uma estrutura de copolímero sequencial, ou pode ter uma distribuição aleatória ou sequencial de duas ou mais unidades de monômero. Tipicamente, o copolímero em bloco pode ser um copolímero dibloco linear.

O peso moléculas médio de peso do copolímero em bloco pode estar na faixa de 1.000 a 400.000, ou 1.000 a 150.000, ou 10.000 a 150.000, ou 15.000 a 100.000. A razão de peso do segundo bloco para o primeiro bloco pode estar na faixa de 1:2 a 1:100, ou 1:4 a 1:30, ou 1:6 a 1:18. Isto é, a razão de peso do bloco ou blocos hidrofóbicos para o bloco ou blocos adicionais pode ser 2:1 a 100:1, ou 4:1 a 30:1, ou 6:1 a 18:1. A razão do comprimento do primeiro bloco para o do segundo bloco pode ser 10:1 a 1:10, ou 6:1 a 1:2. Os pesos e razões podem ser calculados com referência às quantidades de monômeros carregadas para a reação de polimerização.

As unidades alquil-(met)acrílicas C<sub>1-30</sub> podem ser derivadas de um (met)acrilato de alquila. O (met)acrilato de alquila inclui, por exemplo, compostos derivados de alcóois saturados, como metacrilato de metila, metacrilato de butila, (met)acrilato de 2-metilpentila, (met)acrilato de 2-propil-heptila, (met)acrilato de 2-butiloctila, (met)acrilato de 2-etil-hexila, (met)acrilato de octila, (met)acrilato de nonila, (met)acrilato de isooctila, (met)acrilato de isononila, (met)acrilato de 2-tert-butil-

heptila, (met)acrilato de 3-isopropil-heptila, (met)acrilato de decila, (met)acrilato de undecila, (met)acrilato de 5-metilundecila, (met)acrilato de dodecila, (met)acrilato de 2-metil-dodecila, (met)acrilato de tridecila, (met)acrilato de 5-metiltridecila, (met)acrilato de tetradecila, (met)acrilato de pentadecila, (met)acrilato de hexadecila, (met)acrilato de 2-metil-hexadecila, (met)acrilato de heptadecila, (met)acrilato de octadecila, (met)acrilato de nonadecila, (met)acrilato de eicosila, (met)acrilato de cetileicosila, (met)acrilato de estearileicosila, (met)acrilato de docosila e/ou (met)acrilato de eicosiltetratríacontila; assim como (met)acrilatos derivados de alcóois insaturados, como (met)acrilato de oleíla; e (met)acrilatos de cicloalquila, como (met)acrilato de 3-vinil-2-butílciclo-hexíla ou (met)acrilato de borníla.

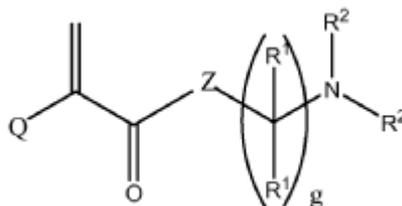
Os (met)acrilatos de alquila com grupos derivados de álcool de cadeia longa podem ser obtidos, por exemplo, pela reação de um ácido (met)acrílico (pela esterificação direta) ou metacrilato de metíla (pela transesterificação) com alcóois graxos de cadeia longa, em tal reação uma mistura de ésteres como (met)acrilato com grupos de álcool de vários comprimentos de cadeia é geralmente obtida. Estes ácidos graxos incluem Oxo Alcohol® 7911, Oxo Alcohol® 7900 e Oxo Alcohol® 1100 de Monsanto; Alphanol® 79 de ICI; Nafol® 1620, Alfol® 610 e Alfol® 810 de Condea (agora Sasol); Epal® 610 e Epal® 810 da Ethyl Corporation; Linevol® 79, Linevol® 911 e Dobanol® 25 L da Shell AG; Lial® 125 da Condea Augusta, Milan; Dehydad® e Lorol® da Henkel KGaA (agora Cognis) assim como Linopol® 7-11 e Acropol® 91 da Ugine Kuhlmann. Em uma modalidade, o copolímero em bloco pode ser um polímero de metacrilato.

O primeiro bloco hidrofóbico pode conter 70% em peso ou mais, ou 80% em peso ou mais das unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$  contendo unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{12-15}$ . O percentual referido é % em peso com base na unidade de monômero inteira. O primeiro bloco hidrofóbico pode conter até 30% em peso, ou até 20% em peso das unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$  contendo unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{16-20}$ . Em uma modalidade, o primeiro bloco hidrofóbico contém unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$ , em que pelo menos 70% em peso das unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$  pode ser de unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{12-15}$ , e até 30% em peso das unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$  são unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{16-20}$ , com a condição de que os grupos alquila das unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$  tenham um número total médio de átomos de carbono de pelo menos 8 (ou pelo menos 10 átomos de carbono). Em uma modalidade, o primeiro bloco hidrofóbico contém unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$ , em que pelo menos 80% em peso das unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$  pode ser de unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{12-15}$ , e até 20% em peso das unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$  é de unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{16-20}$ , com a condição de que grupos alquila das unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$  tem um número total médio de átomos de carbono de pelo menos 8 (ou pelo menos 10 átomos de carbono).

O segundo bloco compreende unidades (met)acrílicas que tem um grupo de heteroátomo que fornece o grupo polar na porção não ácida da estrutura com o heteroátomo incluindo enxofre, nitrogênio, oxigênio (como oxigênio não carbonílico), fósforo, ou misturas dos mesmos. Em uma modalidade, o heteroátomo pode ser nitrogênio. O termo "oxigênio não carbonílico" não se destina a excluir a

presença de um oxigênio carbonílico, mas, ao invés disso, para indicar que se tal está presente, pode haver também um heteroátomo que não é um oxigênio carbonílico (isto é, nem um átomo de oxigênio de um aldeído, cetona ou nem átomos de oxigênio de um ácido carboxílico ou éster).

Em uma modalidade, o copolímero da invenção inclui ainda um grupo de heteroátomo derivado de um grupo contendo nitrogênio- ou oxigênio-. O grupo pode ser derivado de um composto contendo nitrogênio- ou oxigênio-capaz de ser incorporado durante a copolimerização. O grupo contendo nitrogênio ou oxigênio pode ser derivado de uma aminoalquil-(met)acrilamida ou um nitrogênio contendo monômero de (met)acrilato que pode ser apresentado pela fórmula:



em que

Q é hidrogênio ou metila e, em uma modalidade, Q é metila;

Z é um grupo N-H ou O (oxigênio);

cada  $R^1$  é independentemente hidrogênio ou um grupo hidrocarbila contendo de 1 a 2 átomos de carbono e, em uma modalidade, cada  $R^1$  é hidrogênio;

cada  $R^2$  é independentemente hidrogênio ou um grupo hidrocarbila contendo 1 a 8, ou 1 a 4 átomos de carbono; e

g é um número inteiro nas faixas incluindo 1 a 6, ou 1 a 3.

Exemplos de compostos contendo nitrogênio adequados capazes de serem incorporados no copolímero

incluem N,N-dimetilacrilamida, N-vinilcarbonamidas (como N-vinil-formamida, N-vinilacetoamida, N-vinil propionamidas, N-vinil-hidróxiacetoamida, vinil piridina, N-vinilimidazol, N-vinilpirrolidinona, N-vinilcaprolactama, acrilato de dimetilaminoetila, metacrilato de dimetilaminoetila, dimetilaminobutilacrilamida, metacrilato de dimetilaminopropila, acrilato de dimetilaminopropila, dimetilamino-propilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida, dimetilaminoetilacrilamida ou misturas dos mesmos.

Em uma modalidade, o grupo de heteroátomo derivado de um grupo contendo nitrogênio pode incluir acrilato de dimetilaminoetila, metacrilato de dimetilaminoetila, metacrilato de dimetilaminopropila, acrilato de dimetilaminopropila, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida, nitrilas de ácido (met)acrílico e outros (met)acrilatos contendo nitrogênio, como N-(metacriloilóxi-etil)di-isobutil cetimina, N-(metacriloilóxi-etil)di-hexadecila cetimina, metacriloilamidoacetonitrila, 2-metacriloilóxi-etilmetilcianamida, metacrilato de cianometila, ou misturas dos mesmos.

Exemplos de compostos contendo oxigênio não carbonílico adequados capazes de serem incorporados no copolímero incluem (met)acrilatos de hidroxialquila como metacrilato de 3-hidróxi-propila, metacrilato de 3,4-di-hidróxi-butila, metacrilato de 2-hidróxi-etila, acrilato de 2-hidróxi-etila, metacrilato de 2-hidróxi-propila, (met)acrilato de 2,5-di metil-1,6-hexanodiol, (met)acrilato de 1,10-decanodiol, metacrilatos contendo carbonila como metacrilato de 2-carbóxi-etila, metacrilato de carbóxi-metila, metacrilato de oxazolidiniletila, N-

(metacriloilóxi)formamida, metacrilato de acetona, N-metacriloilmorfolina, N-metacriloil-2-pirrolidinona, N-(2-metacriloil-óxi-etil)-2-pirrolidinona, N-(3-metacriloilóxi-propil)-2-pirrolidinona, N-(2-metacriloilóxi-pentadecil)-2-pirrolidinona, N-(3-metacriloilóxi-hepta-decil)-2-pirrolidinona; dimetacrilatos de glicol como metacrilato de 1,4-butanodiol, metacrilato de 2-butóxi-etila, metacrilato de 2-etóxi-etil-metila, metacrilato de 2-etóxi-etila, ou misturas dos mesmos. Outros exemplos de compostos contendo oxigênio não carbonílico adequados capazes de serem incorporados no copolímero incluem metacrilatos de alcoóis de éter, como metacrilato de tetra-hidrofurfurila, metacrilato de viniloxietóxi-etila, metacrilato de metoxietóxi-etila, metacrilato de 1-butóxi-propila, metacrilato de 1-metil-(2-vinilóxi)etila, metacrilato de ciclo-hexilóxi-metila, metacrilato de metoximetóxi-etila, metacrilato de benzilóxi-metila, metacrilato de furfurila, metacrilato de 2-butóxi-etila, metacrilato de 2-etóxi-etil-metila, metacrilato de 2-etóxi-etila, metacrilato de alilóxi-metila, metacrilato de 1-etóxi-butila, metacrilato de metóxi-metila, metacrilato de 1-etóxi-etila, metacrilato de etóxi-metila e (met)acrilatos etoxilados que tipicamente tem 1 a 20, ou 2 a 8, grupos etóxi, ou misturas dos mesmos. Em certas modalidades, um grupo contendo oxigênio pode ser acrilato de 2-hidróxi-etila ou metacrilato de 2-hidróxi-etila ou misturas dos mesmos.

O copolímero em bloco pode ser obtido/passível de ser obtido a partir de técnicas de polimerização de radical controlada ou outra técnica viva como RAFT (Transferência de Fragmentação de Adição Reversível), ATRP (Polimerização de Radical de Transferência de Átomo), polimerizações mediadas por nitróxido ou aniônicas. Estas técnicas de polimerização são conhecidas por uma pessoa versada na

técnica. Processos de polimerização aniônicos podem ser úteis quando o heteroátomo do segundo bloco contém um heteroátomo de nitrogênio (de uma amina) quando as etapas são tomadas para resfriar rapidamente a amina durante a polimerização. Tais técnicas são conhecidas por uma pessoa versada na técnica. Descrições mais detalhadas dos mecanismos de polimerização e química relacionada são discutidas para a polimerização mediada por nitróxido (Capítulo 10, páginas 463 a 522) no Handbook of Radical Polymerization, editado por Krzysztof Matyjaszewski e Thomas P. Davis, 2002, publicado por John Wiley and Sons Inc (doravante referido como "Matyjaszewski et al.").

Em uma modalidade, o processo de polimerização de radical controlado empregado para preparar o copolímero em bloco pode ser um processo RAFT. Uma descrição detalhada dos processos RAFT é descrita em WO2006/047393 (ver o documento inteiro para reagentes, e referência aos polímeros lineares) ou Pedido de Patente US 2006/0189490 (ver parágrafos [0128] a [0131]). Em uma modalidade, o processo de polimerização de radical controlado empregado para preparar o copolímero em bloco pode ser um processo ATRP. Na polimerização de ATRP, os grupos que podem ser transferidos por um mecanismo de radical incluem halogênios (de um composto contendo halogênio) ou vários ligantes. Uma revisão mais detalhada dos grupos que podem ser transferidos é descrita na Patente US 6.391.996, ou parágrafos 61 a 65 do Pedido de Patente US 2005/038146. Outra descrição detalhada dos processos de ATRP é descrita no Pedido de Patente US 2006/0189490 (ver parágrafos [0102] a [0126]). As descrições mais detalhadas de mecanismos de polimerização e química relacionada são discutidos para ATRP (Capítulo 11, páginas 523 a 628) e RAFT (Capítulo 12, páginas 629 a 690) em Matyjaszewski et al.

Em uma modalidade, o processo de polimerização de radical controlado pode ser um processo RAFT. Na polimerização de RAFT, os agentes de transferência de cadeia são importantes. Uma revisão mais detalhada dos agentes de transferência de cadeia adequados é encontrada nos parágrafos 66 a 71 do Pedido de Patente US 2005/038146. Em uma modalidade, um agente de transferência de cadeia de RAFT adequado inclui butil éster de ácido 2-dodecilsulfaniltiocarbonilsulfanil-2-metilpropiônico, ditiobenzoato de cumila, ou misturas dos mesmos.

A quantidade do copolímero em bloco em um lubrificante pode ser de 0,01 a 0,3% em peso do lubrificante, ou de 0,02 a 0,27% em peso ou de 0,05 a 0,25% em peso, ou de 0,01 a 0,4, ou de 0,02 a 0,3, ou de 0,05 a 0,3% em peso.

O detergente de cálcio ou magnésio com excesso de base (c) ou detergentes são materiais conhecidos. Materiais com excesso de base, de outro modo referidos como sais com excesso de base ou superbasificados, são geralmente sistemas newtonianos homogêneos caracterizados por um teor de metal em excesso daquele que estaria presente para a neutralização de acordo com a estequiometria do metal e o composto orgânico ácido particular reagido com o metal. Eles são preparados para reagir com um material ácido (tipicamente um ácido inorgânico ou ácido carboxílico inferior como dióxido de carbono) com uma mistura compreendendo um composto orgânico ácido, um meio de reação compreendendo pelo menos um solvente inerte, orgânico (ex., óleo mineral, nafta, tolueno, xileno) para o referido material orgânico ácido, um excesso estequiométrico de uma base de metal, e um promotor como um fenol ou álcool e opcionalmente amônia. O material orgânico ácido terá normalmente um número de átomos de carbono suficiente, por

exemplo, como um substituinte hidrocarbila, para fornecer um grau razoável de solubilidade em óleo. A quantidade do metal é comumente expressa em termos de razão de metal. O termo "razão de metal" é a razão dos equivalentes totais do metal para os equivalentes do composto orgânico ácido. Um sal de metal neutro tem uma razão de metal de um. Um sal tendo 4,5 vezes mais metal do que o presente em um sal normal terá excesso de metal de 3,5 equivalentes, ou a razão de 4,5.

Os compostos de metal úteis na fabricação de sais de metal básicos são geralmente quaisquer compostos de metal do Grupo 1 ou Grupo 2 (versão CAS da Tabela Periódica de Elementos), mas para a presente tecnologia, o composto de metal será um composto de cálcio ou magnésio básico como óxido de cálcio, hidróxido de cálcio, óxido de magnésio, ou hidróxido de magnésio. Tais materiais de cálcio ou magnésio com excesso de base são bem conhecidos por aqueles versados na técnica.

As patentes descrevendo técnicas para fazer sais básicos de qualquer uma de uma variedade de ácidos são conhecidas, incluindo ácidos sulfônicos, ácidos carboxílicos, fenóis (hidrocarbila-substituídos), ácidos fosfônicos, e misturas de quaisquer dois ou mais destes: ver por exemplo Patentes US 2.501.731; 2.616.905; 2.616.911; 2.616.925; 2.777.874; 3.256.186; 3.384.585; 3.365.396; 3.320.162; 3.318.809; 3.488.284; e 3.629.109. Outros tipos úteis de detergentes incluem detergentes de saligenina, divulgados em maior detalhe na Patente U.S. 6.310.009, com especial referência aos seus métodos de síntese (coluna 8 e exemplo 1) e quantidades preferenciais das diferentes espécies de X e Y (coluna 6). Detergentes de salixarato e métodos de sua preparação são descritos em maiores detalhes na Patente US 6.200.936 e publicação PCT

WO 0156968. Detergentes glioxílicos com excesso de base e seus métodos de preparação são divulgados em mais detalhes na Patente US 6.310.011. Detergentes de salicilato com excesso de base e seus métodos de preparação são divulgados nas Patentes US 4.719.023 e 3,372,116. Outros detergentes com excesso de base podem incluir detergentes com excesso de base tendo uma estrutura de base de Mannich, como divulgado na Patente US 6.569.818. Qualquer um dos materiais ácidos acima pode ser usado para formar o presente detergente com excesso de base.

Em uma modalidade, os lubrificantes da presente invenção podem conter um detergente de sulfonato de cálcio com excesso de base. Ácidos sulfônicos adequados incluem ácidos sulfônicos e tiosulfônicos, e, em uma modalidade, o ácido sulfônico não é um ácido tiosulfônico. Os ácidos sulfônicos incluem os compostos aromáticos ou cicloalifáticos mono- ou polinucleares. Sulfonatos solúveis em água podem ser representados para a maior parte por uma das fórmulas a seguir:  $R^2-T-(SO_3^-)_a$  e  $R^3-(SO_3^-)_b$ , onde T é um núcleo cíclico como tipicamente um anel de benzeno;  $R^2$  é um grupo alifático como alquila, alquenila, alcóxi, ou alcóxi-alquila;  $(R^2)-T$  tipicamente contém um total de pelo menos 15 átomos de carbono; e  $R^3$  é um grupo alifático hidrocarbila tipicamente contendo pelo menos 15 átomos de carbono. Exemplos de  $R^3$  são grupos alquila, alquenila, alcóxi-alquila, e carboalcóxi-alquila. Os grupos T,  $R^2$ , e  $R^3$  nas fórmulas acima também podem conter outros substituintes inorgânicos ou orgânicos. Nas fórmulas acima, a e b são pelo menos 1 (pelo menos 1 grupo  $SO_3^-$  na molécula). Em uma modalidade, o detergente de sulfonato pode ser um detergente de alquilbenzenossulfonato tendo a razão de metal de pelo menos 8 como descritos nos

parágrafos [0026] a [0037] do Pedido de Patente US 2005-065045.

A quantidade de detergente de cálcio com excesso de base nas formulações da presente invenção é tipicamente uma quantidade para fornecer uma concentração total de cálcio mais magnésio no lubrificante de 0,015 a 0,35, ou de 0,015 a 0,2, ou de 0,015 a 0,15% em peso, ou alternativamente de 0,03 a 0,1% em peso ou de 0,05 a 0,15 ou a 0,08% em peso. A quantidade de cálcio, se presente, pode ser 0,015, ou 0,03, ou de 0,1 a 0,35, ou a 0,2, ou a 0,15, ou a 0,1, ou a 0,8% em peso. Em uma modalidade, o detergente de cálcio ou magnésio com excesso de base compreende um detergente de sulfonato de cálcio com excesso de base presente em uma quantidade para fornecer pelo menos 0,03% em peso de cálcio para o lubrificante. A quantidade de magnésio, se presente, pode ser 0,015, ou 0,03, ou de 0,1, a 0,35, ou a 0,2, ou a 0,15, ou a 0,1, ou a 0,8% em peso. Em certas modalidades, a quantidade de magnésio pode ser menos que 0,01% em peso. Em certas modalidades, o detergente de cálcio com excesso de base compreende um detergente de sulfonato de cálcio, e está presente em uma quantidade para fornecer pelo menos 0,03% em peso de cálcio para o lubrificante, alternativamente, 0,03 a 0,35% ou 0,05 a 0,15%. A quantidade de TBN fornecida para o lubrificante pelo detergente de cálcio com excesso de base (ou detergente de sulfonato de cálcio com excesso de base) pode ser de 0,7 a 9,0 ou de 1,3 a 4,0. A quantidade atual do detergente de cálcio com excesso de base necessária para fornecer a quantidade indicada de cálcio dependerá, é claro, de uma quantidade de cálcio na composição de detergente e assim na extensão do excesso de base. Para um detergente típico, que pode ter, por exemplo, um TBN (número de base total) de cerca de 520 (corrigido para a

quantidade do óleo diluente) e um teor de Ca de cerca de 21% (corrigido), as quantidades gerais adequadas podem ser 0,05 a 0,1% em peso ou alternativamente 0,07 a 0,7 ou a 0,1 a 0,5 ou 0,2 a 0,4% em peso. Ou um único detergente ou vários detergentes podem estar presentes, e outros detergentes além do detergente de cálcio com excesso de base também podem estar presentes.

A composição inclui também (d) um agente antidesgaste contendo fósforo que não contribui para o teor de metal lubrificante. Por exemplo, o agente antidesgaste não é um sal de metal e, em particular, é diferente do agente antidesgaste muito comumente usado, dialquilditiofosfato de zinco (ZDDP). Isso não significa que a composição de lubrificante é necessariamente livre ou substancialmente livre de ZDDP ou outros agentes antidesgaste contendo metais, mas se eles estiverem presentes, eles não contarão como o agente antidesgaste contendo fósforo de (d). Em certas modalidades, a quantidade de ZDDP pode ser menos que 1% em peso ou menos do que 0,5% em peso, ex., de 0,001 a 0,5% ou de 0,01 a 0,2% ou de 0,03 a 0,1%. No entanto, em certas modalidades a composição de lubrificante é livre ou substancialmente livre de agentes antidesgaste contendo metal e pode ser livre ou substancialmente livre de ZDDP. 'Livre' de pode significar que nenhuma quantidade da substância é adicionada intencionalmente ou que a quantidade atual não é detectável por métodos comuns ou não é detectável em quantidades maiores de contaminantes. 'Substancialmente livre' significa que o material está presente em uma quantidade inferior à quantidade que terá um benefício comercialmente útil para a propriedade em questão, neste caso, desempenho de antidesgaste. Em certas modalidades, substancialmente livre pode significar uma quantidade de

ZDDP que fornece menos de 0,01% em peso de fósforo, ou menos do que 0,005% em peso de fósforo para a composição.

É conhecido que alguns dos materiais descritos neste documento, incluindo, mas não limitado, aos compostos de fósforo, podem interagir na formulação final, para que os componentes da formulação final possam ser diferentes daqueles que são inicialmente adicionados. Por exemplo, íons metálicos (de, ex., um detergente) podem migrar para outros sítios ácidos ou aniônicos de outras moléculas como um agente antidesgaste. Os produtos formados assim, incluindo os produtos formados após emprego da composição da invenção presente em seu uso pretendido, podem não ser suscetíveis de fácil descrição. No entanto, todos os produtos de reação e modificações estão incluídos no escopo da presente tecnologia; a presente tecnologia engloba a composição preparada pela mistura de componentes descritos neste documento.

Em algumas modalidades a quantidade do agente antidesgaste contendo fósforo presente na composição lubrificante é de 0,01% em peso a 15% em peso, ou de 0,05% em peso a 10% em peso, ou de 0,075% em peso a 5% em peso ou de 0,1% em peso a 3% em peso da composição lubrificante. Alternativamente expressos, eles podem estar presentes em uma quantidade adequada para fornecer de 0,01 a 0,25 ou de 0,03 a 0,2 ou de 0,038 a 0,15 ou de 0,041 a 0,13 ou de 0,042 a 0,10 ou de 0,05 a 0,15% em peso de fósforo para o lubrificante, o que pode, ou não, ser fornecido a partir de uma dialquil-hidrogenofosfita. Tais quantidades podem ser prontamente determinadas sabendo o teor de fósforo do agente antidesgaste em particular. A quantidade total do fósforo na composição lubrificante, pela análise, por exemplo, incluirá uma quantidade de fósforo derivada do

agente antidesgaste contendo fósforo acima, mais fósforo a partir de quaisquer outras fontes como ZDDP (se presente).

O agente antidesgaste contendo fósforo, então, pode compreender um ou mais de um éster de ácido fosforoso; um éster ou amida de ácido carboxílico contendo fósforo; um éter contendo fósforo; ou uma fosfita, incluindo ésteres de ácido fosfórico ou sal do mesmo, fosfitas hidrocarbila-substituídas, ésteres carboxílicos contendo fósforo, éteres carboxílicos contendo fósforo, e amidas carboxílicas contendo fósforo, ou misturas dos mesmos. Em uma modalidade, o agente antidesgaste inclui uma fosfita hidrocarbila-substituída, um éster carboxílico contendo fósforo, um éter carboxílico contendo fósforo, uma amida carboxílica contendo fósforo, ou misturas dos mesmos.

Em uma modalidade, o agente antidesgaste é uma fosfita hidrocarbila-substituída. A fosfita hidrocarbila-substituída pode incluir aquelas representadas pela fórmula  $(R^1O)PH(=O)(OR^2)$  em que  $R^1$  e  $R^2$  são independentemente hidrogênio ou grupo hidrocarbila, com a condição de que pelo menos um dentre  $R^1$  e  $R^2$  é um grupo hidrocarbila. Quando  $R^1$  e/ou  $R^2$  são grupos hidrocarbilas, cada um pode conter pelo menos 2 ou 4 átomos de carbono. Tipicamente, a soma total combinada dos átomos de carbono presentes em  $R^1$  e  $R^2$  é menor que 45, menor que 35 ou menor que 25. Exemplos de faixas adequadas para o número de átomos de carbono presente em  $R^1$  e/ou  $R^2$  inclui de 2 a 40, de 3 a 20, ou de 4 a 10. Exemplos de grupos hidrocarbilas adequados incluem grupos propila, butila, t-butila, pentila ou hexila. Uma fosfita adequada é dibutilfosfita, que é um material comercialmente disponível. Em uma modalidade, este material pode estar presente em uma quantidade para fornecer pelo menos 410 ppm por peso de fósforo para o lubrificante.

Geralmente a fosfita hidrocarbíl-substituída é solúvel ou pelo menos dispersível em óleo.

Outros agentes antidesgaste contendo fósforo incluem fosfatos de hidrocarbila, como um fosfato mono-, di- ou tri-hidrocarbila. Os grupos hidrocarbila podem cada um independentemente conter de 1 a 30 ou a 24 ou a 12 átomos de carbono. Exemplos de grupos hidrocarbila incluem butila, amila, hexila, octila, oleíla ou cresila, assim como grupos de hidrocarbilenos derivados de qualquer um de um número de dióis. Os fosfatos de hidrocarbila podem ser preparados pela reação do ácido ou anidrido de fósforo, como pentóxido de fósforo com um álcool, geralmente em uma razão de peso de 1:3,5 ou 1:3, a uma temperatura de 30°C a 200°C.

Em outra modalidade, o fosfato de hidrocarbila pode ser um tiofosfato de hidrocarbila, contendo de um a três átomos de enxofre, que podem ser preparados pela reação de uma ou mais das fosfitas acima descritas com um agente de sulfurização como enxofre.

Em outra modalidade, o agente antidesgaste pode ser uma amida contendo fósforo. As amidas contendo fósforo são geralmente preparadas pela reação de um ácido de fósforo como um ácido fosfórico, fosfônico, fosfínico, tiofosfórico, incluindo ditiofosfórico assim como monotiofosfórico, tiofosfínico ou tiofosfônico com uma amida insaturada, como uma acrilamida. Em uma modalidade, o ácido de fósforo é um ácido de ditiofósforo preparado pela reação de um sulfeto de fósforo com um álcool ou fenol para formar ácido di-hidrocarbíladi-tiofosfórico. Os grupos hidrocarbila podem ser aqueles descritos acima para fosfatos de hidrocarbila.

Em uma modalidade, exemplos deste tipo de componente incluem sais de amina de ésteres parciais de

ácidos fosfóricos ou tiofosfóricos. Em outra modalidade, o agente antidesgaste contendo fósforo pode compreender uma mistura de ésteres de hidrocarbila de um sal de alquilamina de ácido fosfórico ou de um sal de alquilamina de ácido fosfórico contendo enxofre.

Em uma modalidade, o ácido contendo fósforo pode ser um éster de ácido fosforoso preparado pela reação de um ou mais ácidos de fósforo ou anidridos com um álcool contendo de 1 a 3 átomos de carbono. O álcool geralmente contém até 30, ou até 24, ou até 12 átomos de carbono. O ácido de fósforo ou anidrido é geralmente um reagente de fósforo inorgânico, como pentóxido de fósforo, trióxido de fósforo, tetróxido de fósforo, ácido fosforoso, ácido fosfórico, um haleto de fósforo, um éster de fósforo inferior, ou um sulfeto de fósforo, incluindo pentassulfeto de fósforo. Ésteres de ácido de fósforo inferiores podem conter de 1 a 7 átomos de carbono na porção derivada de álcool de cada grupo de éster. O éster de ácido de fósforo pode ser um éster de ácido mono- ou difosfórico. Alcoóis usados para preparar os ésteres de ácido de fósforo podem incluir alcoóis de butila, amila, 2-etil-hexila, hexila, octila, decila e oleíla assim como alcoóis e misturas comercialmente disponíveis dos mesmos como Alfol™ 810 (uma mistura de alcoóis primários de cadeia principalmente reta, tendo de 8 a 10 átomos de carbono); Alfol™ 1218 (uma mistura de alcoóis sintéticos, primários de cadeia reta contendo de 12 a 18 átomos de carbono); Alfol™ 20+ alcoóis (misturas de alcoóis primários C<sub>18</sub>-C<sub>28</sub> tendo predominantemente alcoóis C<sub>20</sub> como determinado por GLC (cromatografia de gás-líquido)); e Alfol™ 22+ alcoóis (alcoóis primários C<sub>18</sub>-C<sub>28</sub> contendo principalmente alcoóis C<sub>22</sub>), disponíveis a partir da Conoco Phillips. Também adequadas são outras misturas comerciais de alcoóis graxos

contendo principalmente 12, 14, 16, ou 18 átomos de carbono. Dióis vicinais graxos também são úteis.

Em outra modalidade, o ácido contendo fósforo é um tioéster de ácido de fósforo. Os ésteres de ácido de tiofósforo podem ser ésteres de ácido de mono- ou ditiofósforo. Os ésteres de ácido de tiofósforo também são referidos geralmente como ácidos tiofosfóricos. O éster de ácido de tiofósforo pode ser preparado pela reação de um sulfeto de fósforo, como aqueles descritos acima, com um álcool, como aqueles descritos acima.

Em uma modalidade, um ácido ditiofosfórico como ácido di(metil-2-pentil)ditiofosfórico pode ser reagido com um epóxido ou um glicol ou clorglicerina. Este produto da reação é ainda reagido com um ácido de fósforo, anidrido, ou éster inferior, opcionalmente na presença de uma pequena quantidade de álcool como 4-metil-2-pentanol. O epóxido é geralmente um epóxido alifático ou um óxido de estireno. Exemplos de epóxidos úteis incluem óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de buteno, óxido de octeno, óxido de dodeceno, e óxido de estireno. Ésteres de ácido fosfórico ácido podem ser reagidos com amônia ou um composto de amina para formar um sal de amônio. Os sais podem ser formados separadamente e depois o sal do éster de ácido de fósforo pode ser adicionado à composição lubrificante. Alternativamente, os sais também podem ser formados *in situ* quando o éster ácido de ácido de fósforo é misturado com outros componentes para formar uma composição lubrificante completamente formulada. Adicionalmente, os sais de metal como sais de zinco podem estar presentes devido a, ex., troca de cátion com outros sais em uma formulação de lubrificante.

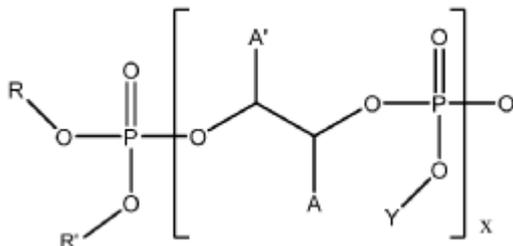
Os sais de amina dos ésteres de ácido de fósforo podem ser formados a partir de amônia ou uma amina,

incluindo monoaminas e poliaminas. As amins podem ser amins primárias, amins secundárias ou amins terciárias. As amins úteis incluem aquelas amins divulgadas na Pat. N°. US 4.234.435 na col. 21, linha 9 à col. 22, linha 5.

As monoaminas geralmente contém de 1 a 24 átomos de carbono, ou a 14, ou a 8 átomos de carbono. Exemplos de monoaminas incluem, mas não estão limitados a, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, e dodecilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, metil butilamina, etil hexilamina, trimetilamina, tributilamina, metil dietilamina, etil dibutilamina, n-hexilamina, n-octilamina, n-decilamina, n-dodecilamina, n-tetradecilamina, n-hexadecilamina, n-octadecilamina, e oleilamina. Uma amina útil é uma amina primária C1214 de alquila terciária ramificada disponível sob o nome comercial Primene™ 81R. As poliaminas incluem diaminas alcoxiladas, diaminas graxas, alquilenopoliaminas, poliaminas contendo hidróxi-, poliaminas condensadas e poliaminas heterocíclicas. Em uma modalidade, a amina pode ser uma hidróxi-amina como N-(2-hidróxi-etil)hexil-amina; N-(2-hidróxi-etil) octilamina; N-(2-hidróxi-etil) pentadecilamina; N-(2-hidróxi-etil)oleilamina; N-(2-hidróxi-etil)amina de soja; N,N-bis(2-hidróxi-etil)hexilamina; N,N-bis(2-hidróxi-etil)oleilamina; N-(2-hidróxi-etóxi-etil)hexilamina; ou N,N-bis(2-hidroxietóxi-etil)oleilamina.

Em certas modalidades, o agente antidesgaste pode ser um sal de amina livre de enxofre ou sal de metal/amina misturado de (i) um diéster hidróxi-substituído de ácido fosfórico, ou de (ii) um di- ou triéster hidróxi-substituído fosforilado de ácido fosfórico. Tal material pode estar presente ou pode estar ausente. Pode ser obtido pela reação de uma amina como divulgado acima ou com (i) um

diéster hidróxi-substituído de ácido fosfórico, ou com (ii) um di- ou triéster hidróxi-substituído fosforilado de ácido fosfórico. Tais materiais são descritos, por exemplo, na Publicação de Patente US 2008-0182770, ver, por exemplo, fórmula (1a) neste, e podem ser vistos, em certas modalidades, como análogos livres de enxofre dos ésteres de ácido de tiofósforo e sais acima descritos. Em particular, a porção aniônica de tal sal pode ter uma estrutura representada por



e a porção catiônica pode ser um íon de amina ou amônio representado por  $\text{H}_m\text{N}^+\text{R}''_n$  ou um íon de nitrogênio/metálico misturado representado por  $[\text{H}_m\text{N}^+\text{R}''_n]_q[\text{M}]_e$ . Nas fórmulas acima, cada A e A' é independentemente H ou um grupo hidrocarbônico contendo 1 a 30 átomos de carbono; R e R'' são independentemente grupos hidrocarbônicos; R' é H ou um grupo de hidróxi-álquila; cada Y é independentemente R' ou um grupo representado por  $\text{RO(R}'\text{O)P(O)-CH(A')CH(A)-}$  (como, em uma modalidade,  $\text{RO(R}'\text{O)P(O)-CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)-}$ ); x é 0 ou 1, visto que quando  $x = 0$ , R\* é um grupo de hidróxi-álquila; e m e n são ambos números inteiros positivos como aqueles da soma de (m+n) é 4. Além disso, M é um íon de metal; e q e e são números cujo total fornece a valência completa para satisfazer a valência do número de ânions associados com eles: em uma modalidade, particular, q é 0,1 a 1,5 (ou 0,1 a 1) e e é 0 a 0,9. Em certas modalidades, o agente antidesgaste compreende um sal de amina livre de enxofre de um composto de fósforo obtido ou passível de ser obtido por um processo compreendendo a reação de uma amina com (i) um

diéster hidróxi-substituído de ácido fosfórico, (ii) um di- ou triéster hidróxi-substituído fosforilado de ácido fosfórico, ou misturas dos mesmos.

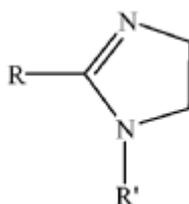
Modificadores de fricção (e) são bem conhecidos para aqueles versados na técnica. Em particular, um modificador de fricção desejado é um que irá reduzir o coeficiente estático de fricção entre as superfícies, e especialmente em uma interface de metal-composição (i.e., não metal, como celulósica), como é característico de uma engrenagem molhada ou freio molhado encontrados em um trator de fazenda. É desejável que o modificador de fricção imponha para o lubrificante um baixo coeficiente estático de fricção enquanto retém alta fricção dinâmica, para minimizar guinadas ou estremecimento mediante aplicação do freio ou operação de transmissão.

Uma lista útil dos modificadores de fricção é incluída na Pat. N°. US 4.792.410. A Patente U.S. 5.110.488 divulga sais de metal dos ácidos graxos e especialmente sais de zinco, úteis como modificadores de fricção. Uma lista de modificadores de fricção inclui fosfitas graxas, amidas de ácido graxo, epóxidos graxos, epóxidos graxos borados, aminas graxas, glicerol ésteres, glicerol ésteres borados, aminas graxas alcoxiladas, aminas graxas alcoxiladas boradas, sais de metal de ácidos graxos, olefinas sulfurizadas, imidazolinas graxas, produtos de condensação de ácidos carboxílicos e polialquilenopoliaminas, sais de metal de salicilatos de alquila, e misturas dos mesmos.

Representantes de cada um dos três tipos de modificadores de fricção são conhecidos e são comercialmente disponíveis. Ácidos graxos, por exemplo, podem ser usados na preparação de ésteres de glicerol de ácidos graxos; eles também podem ser usados na preparação

de seus sais de metal, amidas, ou imidazolinas, qualquer um dos quais podem ser usados como modificadores de fricção. Ácidos graxos como usados neste pedido incluem aqueles contendo de 6 a 24 átomos de carbono, como de 8 a 18. Os ácidos podem ser ramificados ou de cadeia reta, saturados ou insaturados. Ácidos adequados incluem ácidos 2-etilhexanóico, decanóico, oléico, esteárico, isoesteárico, palmítico, mirístico, palmitoléico, linoléico, láurico, e linolênico, e os ácidos a partir do sebo de produtos naturais, óleo de palma, óleo de oliva, óleo de amendoim, óleo de milho, e óleo de pata de vaca. Os sais de metal adequados incluem sais de zinco e cálcio, e eles podem ser sais de ácido oléico, ex., oleato de zinco.

Amidas adequadas são aquelas preparadas pela condensação de ácidos graxos com amônia ou com aminas primárias ou secundárias como dietilamina e dietanolamina. Imidazolinas graxas são o produto de condensação cíclica de um ácido graxo com uma diamina ou poliamina como uma polietilenopoliamina. As imidazolinas são geralmente representadas pela estrutura



onde R é um grupo alquila e R' é hidrogênio ou um grupo hidrocarbila ou um grupo hidrocarbila substituído, incluindo grupos  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  e isômeros dos mesmos, onde n podem ser de 0 a 8 ou de 1 a 6 ou de 2 a 4. Em certas modalidades o modificador de fricção é o produto de condensação de um ácido graxo  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{24}$  com uma polialquilenopoliamina, e em particular, o produto do ácido isoesteárico com tetraetilenopentamina. Os produtos de condensação de ácidos carboxílicos e polialquilenosaminas

podem geralmente ser imidazolinas ou amidas e são frequentemente misturas de tais espécies. É claro, como com qualquer modificador de fricção ou outro aditivo, os materiais são menos desejáveis e podem ser evitados se eles conferem propriedades deletérias por razões não relacionadas. Por exemplo, 1-hidróxi-etil-2-heptadecenilimidazolina pode ser evitada se a corrosão de cobre é considerada um problema.

Dentre as aminas que podem ser usadas como modificadores de fricção, ou sozinhas ou como aminas boradas, são aminas graxas alcoxiladas comerciais e as próprias aminas graxas, que estão comercialmente disponíveis (onde aminas graxas, como usado nesta especificação, podem conter de 6 a 24 ou de 8 a 20 átomos de carbono). Algumas delas são conhecidas pela marca registrada "ETHOMEEN" e disponíveis a partir da Akzo Nobel. Exemplos representativos destes materiais Ethomeen™ incluem Ethomeen™ C/12 (bis[2-hidróxi-etil]-cocoamina); Ethomeen™ C/20 (polióxi-etileno[10]cocoamina); Ethomeen™ S/12 (bis[2-hidróxi-etil]amina de soja); Ethomeen™ TV 12 (bis[2-hidróxi-etil]-seboamina); Ethomeen™ TV 15 (polióxi-etileno[5]seboamina); Ethomeen™ O/12 (bis[2-hidróxi-etil]oleilamina); Ethomeen™ 18/12 (bis[2-hidróxi-etil]octadecilamina); e Ethomeen™ 18/25 (polióxi-etileno[15]octadecilamina). Aminas graxas e aminas graxas etoxiladas também são descritas na Patente U.S. 4.741.848. Outros modificadores de fricção amínicos incluem aminas secundárias ou terciárias de cadeia longa como divulgado no documento US 2006-0172899. Exemplos incluem aminas terciárias sendo representadas pela fórmula  $R^1R^2NR^3$  em que  $R^1$  e  $R^2$  são cada um independentemente um grupo alquila de pelo menos 6 átomos de carbono e  $R^3$  é um grupo alquila contendo polioliol, ex.,  $R^1R^2N-CH_2-CHOH-CH_2OH$ , em que  $R^1$  e  $R^2$

são cada um independentemente grupos alquila de 8 a 20 átomos de carbono.

A quantidade do modificador de fricção no lubrificante é uma quantidade adequada para reduzir o coeficiente estático de fricção em uma interface de metal-composição, comparada à fricção na ausência do modificador de fricção. As quantidades adequadas incluem 0,2 a 2% em peso, ou 0,4 a 1,5% em peso, ou 0,6 a 1,0% em peso.

Um ou mais dos outros materiais que são comumente usados nos lubrificantes de trator de fazenda podem opcionalmente também serem incluídos nas presentes formulações, em quantidades convencionais; alternativamente, qualquer um ou mais deles podem ser excluídos, como desejado. Exemplos incluem antioxidantes, inibidores de corrosão, agentes de pressão extrema e agentes antidesgaste além daqueles anteriormente descritos. Estes incluem hidrocarbonetos alifáticos clorados, compostos contendo boro incluindo ésteres de borato e compostos de molibdênio. Outros aditivos são melhoradores de viscosidade além daqueles anteriormente descritos, que incluem poli-isobutenos, ésteres de polimetacrilato, ésteres de poliacrilato, polímeros de dieno, polialquilestirenos, copolímeros de dieno conjugados com alquenilarila, poliolefinas e melhoradores de viscosidade multifuncionais. Também podem ser incluídos depressores do ponto de fluidez, que frequentemente são incluídos nos óleos lubrificantes aqui descritos. Ver por exemplo, página 8 de "Lubricant Additives" por C. V. Smalheer and R. Kennedy Smith (Lesius-Hiles Company Publishers, Cleveland, Ohio, 1967). Agentes antiespuma podem ser usados para reduzir ou evitar a formação de espuma estável e incluem silicones ou polímeros orgânicos. Os materiais orgânicos sulfurizados também podem estar presentes. Os materiais que

podem ser sulfurizados para formar as composições orgânicas sulfurizadas incluem óleos, ácidos graxos ou ésteres, olefinas ou poliolefinas feitas dos mesmos, terpenos, ou aductos de Diels-Alder. As olefinas sulfurizadas podem ser produzidas pela reação de monocloreto de enxofre com uma olefina com baixo teor de átomos de carbono, tratando o produto resultante com um sulfeto de metais alcalinos na presença de enxofre livre e reagindo esse produto com uma base inorgânica, como descrito pela referência à Pat. N°. US 3,471,404.

Outro aditivo que pode estar presente é um dimercaptotiadiazol ou um derivado do mesmo, que pode ser usado como um inibidor de corrosão de cobre. Estes materiais são preparados pela reação de CS<sub>2</sub> com hidrazina. Dimercaptotiadiazóis consistem em um anel de cinco membros. Os átomos de carbono são substituídos por grupos contendo enxofre, em particular, grupos -S-H, -S-R, ou -S-S-R, onde R é um grupo hidrocarbila. Estes e outros aditivos são descritos em maior detalhe na Pat. N°. US 4,582,618 (coluna 14, linha 52 à coluna 17, linha 16, inclusive).

Como usado aqui, o termo "substituinte hidrocarbila" ou "grupo hidrocarbila" é usado em seu sentido comum, que é bem conhecido por aqueles versados na técnica. Especificamente, refere-se a um grupo tendo um átomo de carbono diretamente ligado ao resto da molécula e tendo predominantemente caráter de hidrocarboneto. Exemplos de grupos hidrocarbilas incluem: substituintes de hidrocarboneto, incluindo substituintes alifáticos, alicíclicos, e aromáticos; substituintes de hidrocarboneto substituídos, isto é, substituintes contendo grupos de não hidrocarboneto que, no contexto desta invenção, não alteram a natureza predominante de hidrocarboneto do substituinte; e hetero substituintes, isto é, substituintes que

similarmente têm um caráter predominante de hidrocarboneto, mas contêm outros além de carbono em um anel ou cadeia. Uma definição mais detalhada do termo "substituinte hidrocarbila" ou "grupo hidrocarbila" é encontrada nos parágrafos [0118] a [0119] da Publicação internacional WO2008147704.

#### EXEMPLOS

As seguintes formulações são preparadas. As quantidades estão em porcentagem em peso (incluindo óleo diluente quando observado):

Ex:	1* (ref)	2* (ref)	3	4
Copolímero em bloco <sup>a</sup> incl. 50% óleo			0,20	0,20
Copolímero aleatório <sup>b</sup> incl. 50% óleo	0,20	0,20		
Detergente de Ca com excesso de base, incl. 42% óleo, 300 TBN, 12% Ca (como é, com 42% óleo)	0,61	0,61	0,61	0,61
Agentes antidesgaste contendo P:				
Di-butil fosfita	0,39	0,39	0,42	0,42
Mistura de ésteres de hidrocarbila de sal de alquilamina de ácido fosfórico contendo enxofre	0,60	0,60	0,63	0,63
Mistura de éster similar, não contendo enxofre	0,09	0,09		
Modificadores de fricção:				
Condensado de pentamina de tetraetileno-ácido isoesteárico	0,35	0,63	0,38	0,35
Ethomeen <sup>TM</sup> T-12	0,14	0,14	0,14	0,14
Oleato de zinco	0,32	0,32	0,32	0,32
Modificador de viscosidade de polimetacrilato, 28% óleo	4,80	4,80	4,80	4,60
Dispersante de succinimida 1 (41% óleo)	1,70	1,60	1,53	1,76
Dispersante de succinimida 2 (40% óleo)		0,20	0,20	
Dispersante de succinimida 3 (42% óleo)			0,20	0,20

Inibidor de corrosão de amida/éster succínico <sup>c</sup> (49% óleo)	0,50	0,50	0,50	0,50
Condensado de ácido succínico <sup>c</sup> com dietanolamina (33% óleo)	0,25	0,20	0,20	0,20
Anidrido succínico de poliisobutileno	0,07	0,05	0,07	0,07
Antioxidantes amínicos e contendo enxofre	0,59	0,59	0,59	0,59
Modificador de fricção contendo boro	0,23	0,23	0,23	0,23
Inibidores de corrosão	0,26	0,26	0,26	0,26
Agentes antiespuma, solução comercial	0,014	0,016	0,017	0,017
Óleos de viscosidade de lubrificação	Restante para adicionar até 100%			
% de fósforo na composição	0,116	0,115	0,118	0,117
% de cálcio na composição	0,072	0,072	0,073	0,071

\*Um exemplo de referência.

a. Um copolímero de dibloco de (metacrilato de laurila e metacrilato de alquila C<sub>16-18</sub>)-b-metacrilato de dimetilaminoetila, peso molecular de cerca de 57.000. 1500 g de metacrilato de laurila, 260 g de metacrilato de alquila C<sub>16-18</sub>, e 3 g de iniciador de Trigonox®21 são misturados em óleo. Um terço da mistura é carregado em um frasco, ao qual 17,5 g de agente de transferência de cadeia de éster de dodecil-tritiocarbonato de butila são adicionados. O frasco é agitado e purgado com nitrogênio (0,056 m<sup>3</sup>/h, 2SCFH) por 30 minutos, depois aquecido para 80°C, o fluxo de nitrogênio reduzido para 0,014 m<sup>3</sup>/h (0,5 SCFH), e os dois terços restantes da mistura adicionados durante 90 minutos. O frasco é mantido a 80°C e mantido por 15 horas, depois carregado com 240 g de metacrilato de dimetilaminoetila e mantido a 90°C por 2 horas. Três cargas separadas (cada 1 g) de iniciador de Trigonox®21 são adicionadas durante um período de 5 horas. O produto é um líquido viscoso antes da diluição adicional com óleo diluente para formar uma mistura de 50% de polímero em óleo.

b. Copolímero aleatório de 85% por peso de metacrilato de laurila e 15% por peso de metacrilato de estearila, peso molecular ponderal médio de cerca de 10.000 a 100.000.

c. Substituído por hidrocarbila, como também são os dispersantes de succinimida.

As formulações de lubrificante acima são submetidas ao teste de tolerância à água. No Teste 1, uma amostra de 100 mL do lubrificante é misturada com 2 mL de água destilada por 5 minutos em um agitador de pintura. A amostra é armazenada por 7 dias e é avaliada, relatando o percentual por volume de fase de emulsão, fase livre de água, e sedimento.

No Teste 2, 200 mL do fluido de teste são misturados em alta velocidade (12.000 a 14.000 rpm) com 0,8 mL de água destilada por 1 minuto. Uma amostra de 100 mL é colocada em um tubo de centrífuga, vedada, e armazenada em um gabinete escuro à temperatura ambiente por 7 dias. Depois, a amostra é avaliada e o percentual por volume da fase de emulsão, fase livre de água, e sedimento são relatados. A amostra é subsequentemente submetida à centrifugação por 1 hora e as observações são repetidas.

Os resultados são mostrados na tabela abaixo:

Ex:	1* (ref)	2* (ref)	3	4
Teste 1: Quantidade de emulsão	2,1	1,3	0,05	0,02
Quantidade livre de água	0,7	0,7	0	0
Quantidade de sedimento	0	0	0	0
Teste 2, antes da centrifugação:				
Quantidade de emulsão	0	0	0	0
Quantidade livre de água	0,02	0,03	0	0
Quantidade de sedimento	0	0	0	0
depois da centrifugação:				
Quantidade de emulsão	0	0	0,001	0,001
Quantidade livre de água	0,15	0,15	0	0
Quantidade de sedimento	0	0	0	0

\* um exemplo de referência ou comparativo

Os resultados mostram que as composições da presente invenção exibem excelente tolerância à água.

Testes em amostras similares ilustram que em certas formulações, quantidades de P de pelo menos 0,1% em peso fornecem tolerância à água ainda melhor do que as formulações contendo menos de 0,09% de P. Ocasionalmente, portanto, pode ser desejável fornecer pelo menos 0,1% em peso de fósforo na formulação, por exemplo, se a quantidade de Ca for menor que 0,2% ou menor que 0,1%.

Ex:	5	6
Copolímero em bloco como no Ex. 3, incl. 50% óleo	0,20	0,20
Detergente de Ca com excesso de base, 300 TBN, 12% Ca, incl. 42% óleo	0,51	0,51
Agentes antidesgaste contendo P:		
Di-butil fosfita	0,42	0,23
Mistura de ésteres de hidrocarbila de sal de alquilamina de ácido fosfórico contendo enxofre	0,63	0,62
Modificadores de fricção:		
Condensado de pentamina de tetraetileno-ácido isosteárico	0,23	0,23
Ethomeen™ T-12	0,14	0,14
Oleato de zinco	0,32	0,32
Éster de hidroxó ácido	-	0,15
Modificador de viscosidade de polimetacrilato, 53% óleo	6,06	5,40
Dispersantes de succinimida, aproximadamente 41% de óleo	1,92	1,92
Anidrido succínico de poli-isobutileno	0,08	0,08
Antioxidantes amínicos e contendo enxofre	0,36	0,36
Modificador de fricção contendo boro	0,23	0,23
Inibidores de corrosão	0,49	0,49
Agentes antiespuma, solução comercial.	0,018	0,018
Óleos de viscosidade de lubrificação restante para adicionar até 100%		
% fósforo na composição	0,114	0,088
% cálcio na composição	0,071	0,073

Quando as formulações são submetidas ao teste de tolerância à água #1 (descrito acima), os resultados são como segue:

Ex:	5	6
Teste 1: Quantidade de emulsão	0,04	0,6
Quantidade livre de água	0	0
Quantidade de sedimento	0	0

Uma formulação é preparada que é característica de um lubrificante para uma transmissão manual, como mostrado abaixo (quantidades de componentes se mostraram ausentes em seu óleo diluente convencional)

Ex:	7* (ref)	8
Copolímero em bloco como no Ex. 3		0,1
Copolímero aleatório como no Ex 1 (ref)	0,1	
Detergentes de cálcio com excesso de base	0,47	0,47
Dibutil-hidrogenofosfita (dibutilfosfita)	0,3	0,3
Alquilfosfita de cadeia longa	0,16	0,16
Modificador de fricção de éster de borato	0,2	0,2
Materiais dispersantes de succinimida	1,74	1,74
85% Ácido fosfórico	0,1	0,1
Antioxidante(s)	0,6	0,6
Inibidor(es) de Corrosão	0,2	0,2
Agente de inchaço de vedação	0,5	0,5
Agente antiespuma Comercial	0,02	0,02
copolímero aleatório de metacrilato	30,5	30,5
Óleos de viscosidade lubrificante restante para adicionar até 100%		

Amostras do Ex. 7 e 8 são submetidas a um teste de compatibilidade de água que envolve combinar 99,5 mL de lubrificante com 0,5 mL de água destilada. As misturas são agitadas vigorosamente com a mão por 5 minutos. As amostras são avaliadas após o armazenamento por 5 dias a temperatura ambiente e a 66°C (150°F). Amostras são avaliadas para a presença de nebulosidade, precipitação, ou gel e para mudança na concentração de fósforo, boro, e cálcio por ICP-

AES, ASTM D5185 (mudanças não devem exceder 15% para um resultando aprovado). Os resultados são mostrados na tabela a seguir:

<u>Amostra de lubrificante fresco</u>		
%P	0,0772	0,0767
%B	0,0147	0,0136
%Ca	0,0656	0,0675
<u>Após 5 dias, temp.ambiente</u>		
precipitação	Presente	presente
Nebulosidade	Presente	presente
Formação de Gel	Nenhuma (passou)	Nenhuma (passou)
%P (% de mudança)	0,0773 (0,1%)	0,743 (3,1%)
%B	0,0151 (2,7%)	0,0136 (0%)
%Ca	0,0677 (3,7%)	0,0693 (2,7%)
<u>Após 5 dias, 66°C</u>		
Precipitação	Presente	presente
nebulosidade	Nenhuma	presente
Formação de Gel	Presente (falhou)	Nenhuma (passou)
%P	0,0406 (47%) (falhou)	0,0752 (2,0%)
%B	0,0058 (60%) (falhou)	0,0124 (8,8%)
%Ca	0,0023 (96%) (falhou)	0,0667 (1,3%)

Cada um dos documentos referidos acima é incorporado aqui a título de referência. A menção de qualquer documento não é uma admissão de que tal documento se qualifica como técnica anterior ou constitui o conhecimento geral da pessoa versada em qualquer jurisdição. Exceto nos Exemplos, ou onde de outra forma explicitamente indicado, todas as quantidades numéricas nesta descrição especificando as quantidades de materiais, condições de reação, pesos moleculares, número de átomos de carbono, e similares, devem ser compreendidos como modificado pela palavra "cerca de". Deve ser compreendido que os limites superiores e inferiores da quantidade, faixa, e razão indicados aqui podem ser independentemente

combinados. De modo similar, as faixas e quantidades para cada elemento da invenção podem ser usadas junto com as faixas ou quantidades para qualquer um dos outros elementos. Como usada aqui, a expressão "consistindo essencialmente em" permite a inclusão de substâncias que não afetam materialmente as características básicas e novas da composição sob consideração.

**REIVINDICAÇÕES**

1. Lubrificante **caracterizado** por compreender:

(a) um óleo de viscosidade lubrificante;

(b) 0,01 a 0,4% em peso de um copolímero dibloco  
5 com um peso molecular ponderal médio de 1.000 a 400.000  
compreendendo:

(i) pelo menos um bloco hidrofóbico tendo  
unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$ , em que pelo menos 50%  
em peso das unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$  são unidades  
10 alquil-(met)acrílicas  $C_{12-15}$  e até 50% das unidades alquil-  
(met)acrílicas  $C_{1-30}$  são unidades alquil-(met)acrílicas  $C_{16-20}$ ,  
com a condição de que os grupos alquila das unidades  
alquil-(met)acrílicas  $C_{1-30}$  possuem um número total médio de  
átomos de carbono de pelo menos 8; e

(ii) pelo menos um bloco adicional tendo  
15 unidades (met)acrílicas, pelo menos 50% das unidades do  
mesmo compreendendo um heteroátomo na porção não ácida da  
unidade (met)acrílica, e tendo uma quantidade de unidades  
de não-heteroátomo de 0 a 50% em peso, as referidas  
20 unidades contendo heteroátomo conferindo caráter polar ao  
referido bloco em excesso do caráter polar do bloco  
hidrofóbico, em que a razão em peso do(s) bloco(s)  
hidrofóbico(s) para o(s) bloco(s) adicional(is) é de 2:1 a  
100:1;

(c) pelo menos um detergente de cálcio ou  
25 magnésio com excesso de base em uma quantidade para  
fornecer uma concentração total de cálcio mais magnésio no  
lubrificante de 0,015 a 0,35% em peso;

(d) pelo menos um agente antidesgaste contendo  
30 fósforo que não contribui para o teor de metal do  
lubrificante; e

(e) pelo menos um modificador de fricção adequado para reduzir o coeficiente estático de fricção entre as superfícies.

2. Lubrificante, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que as unidades contendo heteroátomo no copolímero dibloco compreendem um átomo de oxigênio, um átomo de nitrogênio ou um átomo de enxofre na porção não ácida das unidades de monômero.

3. Lubrificante, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que as unidades contendo heteroátomo no copolímero dibloco são derivadas de um monômero contendo nitrogênio selecionado a partir do grupo consistindo em acrilato de dimetilaminoetila, metacrilato de dimetilaminoetila, metacrilato de dimetilaminopropila, acrilato de dimetilaminopropila, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida e misturas destes, ou de um monômero contendo oxigênio selecionado a partir do grupo consistindo em acrilato de 2-hidróxi-etila, metacrilato de 2-hidróxi-etila e misturas destes.

4. Lubrificante, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que o um ou mais detergentes de cálcio ou magnésio com excesso de base compreendem um detergente de sulfonato de cálcio com excesso de base.

5. Lubrificante, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que a quantidade do um ou mais detergentes de cálcio ou magnésio com excesso de base é de 0,05 a 1,5% em peso.

6. Lubrificante, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que o detergente de cálcio ou magnésio com excesso de base compreende um detergente de sulfonato de cálcio com excesso

de base e está presente em uma quantidade para fornecer pelo menos 0,03% em peso de cálcio ao lubrificante.

5 7. Lubrificante, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** por ser substancialmente livre de um ditiofosfato de dialquilzinco.

8. Lubrificante, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** pelo fato de que o agente antidesgaste contendo fósforo compreende: um éster de ácido fosforoso; um éster, amida ou ácido carboxílico contendo fósforo; um éter contendo fósforo; ou uma fosfita.

9. Lubrificante, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado** pelo fato de que o agente antidesgaste contendo fósforo compreende uma dialquifosfita ou uma mistura de ésteres de hidrocarbila de sal de alquilamina do ácido fosfórico.

10. Lubrificante, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato de que o ácido fosfórico é um ácido fosfórico contendo enxofre.

11. Lubrificante, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, **caracterizado** pelo fato de que o agente antidesgaste contendo fósforo está presente em uma quantidade para fornecer de 0,01 a 0,25% em peso de fósforo ao lubrificante.

12. Lubrificante, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, **caracterizado** pelo fato de que o agente antidesgaste contendo fósforo compreende dibutilfosfita que está presente em uma quantidade para fornecer pelo menos 410 ppm por peso de fósforo ao lubrificante.

13. Lubrificante, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, **caracterizado** pelo fato de que o modificador de fricção compreende um sal de metal de um ácido graxo de 6 a 24 átomos de carbono, ou um produto de

condensação de um ácido graxo de 6 a 24 átomos de carbono com uma polialquilenopoliamina, uma amina graxa alcoxilada, uma fosfita graxa ou misturas destas.

14. Lubrificante, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, **caracterizado** pelo fato de que a quantidade do modificador de fricção é de 0,2 a 2% em peso.

15. Método para lubrificar um veículo **caracterizado** por compreender fornecer ao mesmo o lubrificante conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 14.

16. Método, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado** pelo fato de que o veículo é um veículo off-road.

17. Método, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado** pelo fato de que o veículo off-road é um trator de fazenda.

18. Método, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado** pelo fato de que o veículo compreende uma transmissão manual que é lubrificada pelo lubrificante.