



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

(21) **PI0708629-6 A2**

(22) Data de Depósito: 03/05/2007
(43) Data da Publicação: 07/06/2011
(RPI 2109)



* B R P I 0 7 0 8 6 2 9 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
C01G 39/06 2006.01
C10M 173/02 2006.01
C10M 169/06 2006.01

(54) Título: **ADITIVO ANTIOXIDANTE PARA COMPOSIÇÕES LUBRIFICANTES, QUE COMPREENDEM COMPOSTOS DE ORGANOTUNGSTATO, DIARIL AMINA E ORGANOMOLIBDÊNIO**

(57) Resumo: COMPREENDEM COMPOSTOS DE ORGANOTUNGSTATO, DIARIL AMINA E ORGANOMOLIBDÊNIO. Uma composição de óleo lubrificante contém uma porção maior de um óleo base lubrificante e um aditivo antioxidante em aproximadamente 0,1 - 5,0 por cento em massa, o aditivo incluindo: uma diaril amina secundária, um composto de organo molibdênio e um composto de tungstato de organoamônio.

(30) Prioridade Unionista: 05/05/2006 US 60/746,516

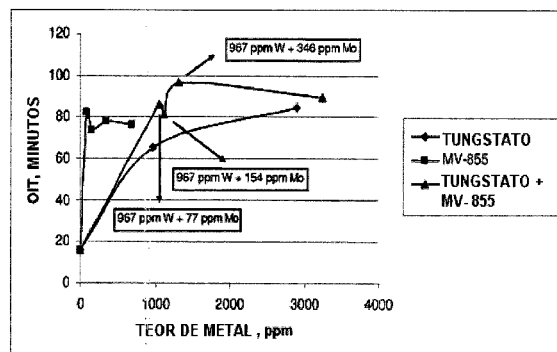
(73) Titular(es): R.T. Vanderbilt Company, INC.

(72) Inventor(es): Gaston A. Aguilar, Robert John Tynik, Steven G. Donnelly

(74) Procurador(es): Montauray Pimenta, Machado & Lioce S/C Ltda

(86) Pedido Internacional: PCT US2007068135 de 03/05/2007

(87) Publicação Internacional: WO WO2007/131104de 15/11/2007



**ADITIVO ANTIOXIDANTE PARA COMPOSIÇÕES LUBRIFICANTES, QUE
COMPREENDEM COMPOSTOS DE ORGANOTUNGSTATO, DIARILAMINA E
ORGANOMOLIBDÊNIO**

HISTÓRICO DA INVENÇÃO

5 **CAMPO DA INVENÇÃO**

A presente invenção refere-se a composições lubrificantes para transmitir propriedades antioxidantes aperfeiçoadas. Em particular, a invenção refere-se a novas composições antioxidantes que contêm antioxidante(s) de diarilamina, composto(s) de tungstato de organoamônio e composto(s) de organomolibdênio, que fornecem atividade antioxidante significativamente mais elevada do que os componentes individuais ou qualquer combinação de dois componentes quando utilizados em lubrificantes.

15 Os óleos de motor funcionam sob condições oxidativas severas. A ruptura oxidativa do óleo de motor cria borra e depósitos, deteriora as características de viscosidade do óleo, e produz corpos ácidos que corroem partes do motor. Para combater os efeitos de oxidação, 20 óleos de motor são formulados com um conjunto de antioxidantes que incluem fenóis impedidos, aminas aromáticas, ditiófosfatos de zinco (ZDDP), hidrocarbonetos sulfurizados, ditiocarbamatos de metal e sem cinzas, e compostos de organomolibdênio. Antioxidantes 25 particularmente eficazes são difenilaminas alquiladas (ADPAs) e ZDDPs. Em combinação, esses dois compostos fornecem a maior parte da capacidade antioxidante em óleos de motor na prática atual. Além disso, o uso de ZDDP em óleos de motor está diminuindo devido ao efeito de 30 envenenamento de fósforo sobre o catalisador de pós-tratamento da exaustão. Além disso, níveis de enxofre e metal em óleos de motor também estão em declínio devido ao

efeito de pós-tratamentos de cinzas sulfatadas da exaustão. Desse modo, existe uma necessidade de uma química de antioxidante eficaz que possa reduzir ou eliminar a necessidade de antioxidantes contendo enxofre e fósforo enquanto mantém o teor mais baixo possível de metal.

Foi revelado que compostos de organomolibdênio são redutores eficazes de atrito, eficazes agentes antidesgaste, e agentes sinérgicos para antioxidantes de diarilamina secundária, e que tungstatos de organoamônio são aditivos antidesgaste eficazes. Além disso, os presentes requerentes descobriram, como exposto no U.S. copendente de número de série 11.743409 depositado em 2 de maio de 2007, que compostos de tungstato de organoamônio são agentes sinérgicos eficazes para antioxidantes de diarilamina secundária.

No pedido de patente US 2004/0214731 A1, Tynik revela que compostos de tungstato de organoamônio são aditivos antidesgaste eficazes sem contribuir com fósforo ou enxofre para a composição lubrificante.

No pedido copendente acima mencionado, os requerentes da presente invenção revelam que ao contrário de ZDDP, esses compostos de tungstato de organoamônio individualmente não inibem eficazmente a oxidação de composições lubrificantes. Entretanto, na presença de diarilaminas secundárias, compostos de tungstato de organoamônio atuam de forma sinérgica a fim de fornecer controle de oxidação mais aperfeiçoado em relação a qualquer um dos componentes separadamente.

A patente US de número RE 38.929 revela uma composição de óleo lubrificante que contém aproximadamente 100 a 450 partes por milhão de molibdênio de um composto de molibdênio que é substancialmente isento de enxofre ativo e aproximadamente 750 a 5.000 partes por milhão de uma

diarilamina secundária. Essa patente alega que essa combinação de ingredientes provê um controle de oxidação e um modificador de atrito para o óleo lubrificante mais aperfeiçoado.

5 Entretanto, devido aos custos elevados associados a metais como molibdênio e tungstênio e o impacto que esse custo tem sobre os níveis de tratamento e sobre o custo geral das embalagens de aditivos, há interesse em minimizar seus níveis na composição lubrificante embora otimizem seus
10 efeitos antidesgaste e antioxidante. Além do custo, o molibdênio apresenta problemas ou preocupações com relação a cobre/chumbo que causa corrosão, inibição de ferrugem e particularmente com o teste de bola de ferrugem (BRT) que faz parte da especificação GF-4 para óleos de motor. Ainda
15 adicionalmente, há a preocupação com relação ao procedimento TEOST 33 sendo proposto para GF-5. Esse teste considera o controle de depósito sob temperaturas elevadas e exposição em ambientes NOx. Verificou-se que com níveis de Mo mais elevados do que 350 ppm, níveis elevados de
20 depósitos são formados, o que torna difícil formular óleo que passe pela especificação GF-5 proposta. Até agora, entretanto, formulações apropriadas que podem obter os benefícios de molibdênio, embora limitem ou evitem as propriedades prejudiciais descritas aqui, não foram
25 encontradas.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Foi descoberto agora que uma combinação de (A) antioxidante(s) de diarilamina secundária, (B) composto(s) de organomolibdênio e (C) composto(s) de tungstato de
30 organoamônio provê características antioxidantes significativamente aperfeiçoadas. Esses três componentes fornecem propriedades antioxidantes aperfeiçoadas em relação à combinação de (A) antioxidante(s) de diarilamina

secundária, e (B) composto(s) de organomolibdênio ou (A) antioxidante(s) de diarilamina secundária, e (C) composto(s) de tungstato de organoamônio. A presente invenção não contribui com fósforo ou enxofre no óleo de motor embora minimize teores de diarilamina secundária, molibdênio e tungstênio. Especificamente, composições de óleo conterão de 0,01 a 0,5 por cento em massa de diarilamina secundária (preferivelmente 0,1 a 0,5% em massa), 50 a 350 ppm de molibdênio e 100 a 3.000 ppm de tungstênio.

BREVE DESCRIÇÃO DO DESENHO

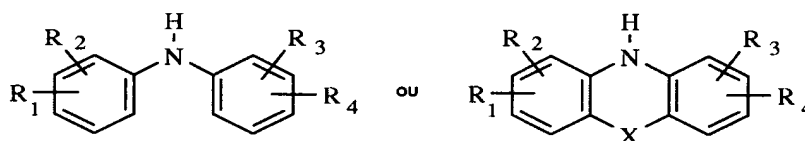
A figura 1 é um gráfico mostrando teor de metal versus OIT's para óleo de base do Grupo I contendo 0,5 por cento em massa de diarilamina secundária (VANLUBE®SL) em combinação com (♦) níveis diferentes de tungstato de amônio (Exemplo 1), com (■) níveis diferentes de éster de molibdato (MOLYVAN® 855), e com (▲) níveis diferentes de combinações de MOLYVAN® 855 e do Exemplo 1.

A figura 2 é um gráfico mostrando teor de metal versus OIT's para óleo de base do Grupo I contendo 0,5 por cento em massa de diarilamina secundária (VANLUBE®SL) em combinação com (♦) níveis diferentes de tungstato de amônio (Exemplo 2), com (■) níveis diferentes de éster de molibdato (MOLYVAN® 855), e com (▲) níveis diferentes de combinações de MOLYVAN® 855 e do Exemplo 2.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Componente (A) - diarilamina(s) secundária(s)

As diarilaminas secundárias utilizadas na presente invenção devem ser solúveis em uma embalagem de concentrado ou embalagem formulada com óleo:

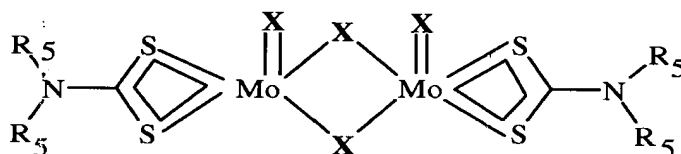


onde R_1 , R_2 , R_3 e R_4 individualmente representam independentemente grupos de hidrogênio, alquila, aralquila, arila, e alcarila tendo 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono por cada grupo. Grupos preferidos são hidrogênio, 2-metil propenila, 2,4,4-trimetil pentenila, estirenila e nonila. A estrutura cíclica pode ser representada quando X é $(CH_2)_n$, S ou O e n é 0 a 2. Os exemplos desses compostos cíclicos são carbazóis, acridinas, azepinas, fenoxazinas e fenotiazinas.

(B) Composto(s) de organomolibdênio

Os compostos de organomolibdênio utilizados na presente invenção podem ser qualquer composto de molibdênio solúvel em óleo incluindo, porém não limitado, a dialquilditiocarbamatos, carboxilatos, molibdatos de amônio e ésteres de molibdato, e misturas dos mesmos. São preferidos os ésteres de molibdato, particularmente ésteres de molibdato preparados por métodos revelados em US 4.889.647 e US 6.806.241 B2, incorporados aqui a título de referência. Um exemplo comercial é aditivo MOLYVAN® 855, que é fabricado pela R.T. Vanderbilt Company, Inc.

Os compostos de organomolibdênio da invenção também podem ser um dialquilditiocarbamato de molibdênio, que por sua vez pode ser um complexo centrado dinuclear da seguinte fórmula:



onde R₅ é independentemente selecionado de grupos organo que podem ser iguais ou diferentes e X é oxigênio ou enxofre. Preferivelmente, os grupos organo são grupos de hidrocarbila como alquila, alquenila, arila e arila substituída e átomos de carbono variarão preferivelmente de 1 a 30, e mais preferivelmente de 4 a 20. Preparações desses compostos são bem conhecidas na literatura e as patentes US 3.356.702 e 4.098.705 são incorporadas aqui a título de referência. Os exemplos comerciais incluem

5

10 MOLYVAN® 807, MOLYVAN® 822 e MOLYVAN® 2000, que são fabricados pela R.T. Vanderbilt Company Inc., SAKURA-LUBE® 165 e SAKURA-LUBE® 515, que são fabricados pela ADEKA CORPORATION e Naugalube® MolyFM que é fabricado pela Chemtura Corporation.

15 Dialquilditiocarbamatos de molibdênio trinuclear são também conhecidos na técnica, como revelado pela patente US 5.888.945 e 6.010.987, aqui incorporada a título de referência. Compostos de molibdênio trinuclear, preferivelmente aqueles tendo as fórmulas Mo₃S₄(dte)₄ e

20 Mo₃S₇(dte)₄ e misturas dos mesmos em que dtc representa ligantes de diorganoditiocarbamato independentemente selecionados contendo grupos organo independentemente selecionados e em que os ligantes têm um número suficiente de átomos de carbono entre todos os grupos organo dos

25 ligantes de composto estão presentes para tornar o composto solúvel ou dispersável no óleo lubrificante.

Carboxilatos de molibdênio são descritos na patente US RE 38.929 e na patente US 6.174.842 e desse modo são incorporados aqui a título de referência. Carboxilatos

30 de molibdênio podem ser derivados de qualquer ácido carboxílico solúvel em óleo. Ácidos carboxílicos típicos incluem ácido naftênico, ácido 2-etilhexanóico e ácido

linolênico. Fontes comerciais de carboxilatos produzidos a partir desses ácidos específicos são MOLYBDENUM NAP-ALL, MOLYBDENUM HEX-CEM e MOLYBDENUM LIN-ALL, respectivamente. O fabricante desses produtos é o OMG OM Group.

5 Molibdatos de amônio são preparados pela reação ácido/base de fonte de molibdênio ácido como trióxido de molibdênio, ácido molíbdico, e molibdato de amônio e tiomolibdatos de amônio com aminas solúveis em óleo e opcionalmente na presença de fontes de enxofre como
10 enxofre, sulfetos inorgânicos e polissulfetos inorgânicos e dissulfetos de carbonos citando alguns. Os compostos amínicos preferidos são dispersantes de poliamina que são composições de óleo de motor comumente utilizadas. Os exemplos de tais dispersantes são succinimidas e do tipo
15 Mannich. Referências a essas preparações são patentes US 4.259.194, 4.259.195, 4.265.773, 4.265.843, 4.727.387, 4.283.295 e 4.285.822.

(C) Composto(s) de tungstato de organoamônio

Para essa invenção, tungstatos de organoamônio
20 são preparados a partir da reação de formas ácidas de compostos organo e oxotungstênio contendo aminas ou nitrogênio básico. Fontes possíveis de tungstênio são listadas, porém não limitadas àquelas na Tabela 1. Dessas fontes, ácido de tungstênio, tungstato de amônio,
25 paratungstato de amônio e metatungstato de amônio reagem diretamente com aminas. Trióxido de tungstênio é anidrido básico que deve ser hidrolisado para produzir ácido de tungstênio. Um método preferido de hidrolisar trióxido de tungstênio é descrito por Tynik, no pedido de patente US
30 2004/0214731 A1. Nesse método, trióxido de tungstênio é hidrolisado com 2 equivalentes de cáustica para produzir hidrato de tungstato metálico que é então acidificado com 2 equivalentes de ácido para formar ácido de tungstênio.

Alternativamente, ácido de tungstênio pode ser produzido diretamente a partir da acidificação de tungstatos metálicos comercialmente disponíveis como dihidrato de tungstato de sódio e tungstato de cálcio.

- 5 Polioxotungstatos, $[W_xY_y(OH)_z]^{n-}$, são formados quando menos de 2 equivalentes de ácido são utilizados para neutralizar tungstatos metálicos, e podem ser utilizados também para tungstatos de organoamônio.

Tabela 1: fontes de tungstênio

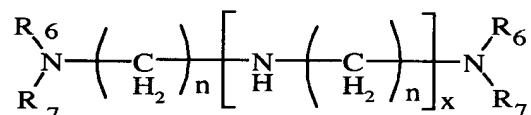
Nome químico	Fórmula química
Trióxido de tungstênio	WO ₃
Ácido de tungstênio	H ₂ WO ₄ ou WO ₃ .H ₂ O
Tungstato de amônio	(NH ₄) ₂ WO ₄
Dihidrato de tungstato de sódio	(Na) ₂ WO ₄ .2 H ₂ O
Tungstato de cálcio	CaWO ₄
Paratungstato de amônio	(NH ₄) ₁₀ (HW ₁₂ O ₄₂).4H ₂ O
Metatungstato de amônio	(NH ₄) ₆ (HW ₁₂ O ₄₀).xH ₂ O em que x é tipicamente 3 ou 4

- 10 Para a presente invenção, aminas reagentes utilizadas na formação de tungstatos de organoamônio, serão definidas como compostos contendo nitrogênio básico que pode ser medido por ASTM D 2896, Método de Teste Padrão para obtenção de Número de base de Produtos petrolíferos por Titulação Potenciométrica de Ácido Perclórico (Standard Test Method for base Number of petroleum Products by Potentiometric Perchloric Acid Titration). Espera-se que a maior parte dos compostos de amina seja submetida a uma reação de ácido/base com fontes de tungstênio descritas
- 15
- 20 acima. A exigência principal da amina é fazer produtos de tungstato solúveis em óleo. São preferidas mono-aminas de alquila, por exemplo, como revelado pelo pedido de patente US 2004/0214731 A1 e dispersantes de poliamina, que são

componentes essenciais utilizados em óleos de motor.

Mono-aminas de alquila consistem na fórmula R_5R_6NH onde R_5 e R_6 são idênticos ou diferentes e selecionados do grupo que consiste em hidrogênio, grupo de alquila saturado ou insaturado, linear ou ramificado contendo 8 a 40 átomos de carbono, ou grupos alcóxi contendo 1 a 12 átomos de carbono. É mais preferida a amina de di-(alquila linear e C_{11} - C_{14} -ramificada), também conhecida como 'di-tridecilamina', disponível pela BASF Corporation, e di-n-octilamina.

Dispersantes de poliamina se baseiam em compostos de polialquenilamina:



em que R_6 e R_7 são independentemente hidrogênio, grupos de alquila normal ou ramificada contendo 1 a 25 átomos de carbono, grupos alcóxi contendo 1 a 12 átomos de carbono, grupos alquilenos contendo 2 a 6 átomos de carbono, e grupos de hidroxila ou amino alquilenos contendo 2 a 12 átomos de carbono, x é 2 a 6, preferivelmente 2 a 4, e n é 0 a 10, preferivelmente 2 a 6. São particularmente mais preferidos trietileno tetramina, tetraetileno pentamina e misturas dos mesmos nos quais R_7 e R_8 são ambos hidrogênio, x é 2 a 3, e n é 2.

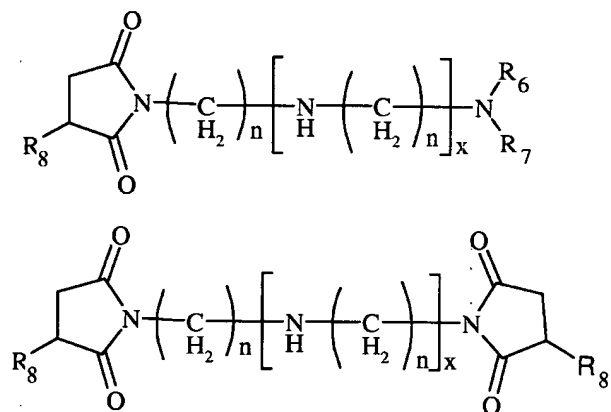
Dispersantes de poliamina são preparados pela reação de compostos de polialquenilamina com ácidos carboxílicos ($ROOH$) ou derivados reativos dos mesmos; haletos de alquila ou alquenila ($R-X$) e ácido succínico substituído por alquila ou alquenila para formar, respectivamente, amidas de ácido carboxílico, polialquenilaminas substituídas por hidrocarbila e

succinimidas:

Amidas de ácido carboxílico típicas são aquelas reveladas na patente US 3.405.064, cuja revelação é incorporada a título de referência. Os produtos são amidas de ácido mono carboxílico como mostrado acima ou amidas de ácido poli carboxílico, nas quais mais de uma das aminas primária e secundária (-NH e NH₂) é transformada em amidas de ácido carboxílico. Os grupos R₉ em ácido carboxílico são 12 a 250 átomos de carbono alifáticos. Grupos R₉ preferidos contêm 12 a 20 átomos de carbono e cadeias de poliisobutenil contendo 72 a 128 átomos de carbono.

Compostos de polialquenilamina substituída por hidrocarbila típicos são revelados na patente US 3.574.576, cuja revelação é incorporada a título de referência. Os produtos são mono ou poli substituídos. Grupos de hidrocarbila, R₁₀, são preferivelmente 20 a 200 átomos de carbono. Haletos particularmente preferidos utilizados na formação de compostos de polialquenilamina de hidrocarbila são cloretos de poliisobutenil que contêm 70 a 200 átomos de carbono.

Os dispersantes de poliamina preferidos da presente invenção são as succinimidas que são mono ou bis substituídas e, mais preferidas são as succinimidas mono-substituídas:



onde R_8 é 8 a 400 átomos de carbono e preferivelmente 50 a 200 átomos de carbono. São particularmente preferidos os dispersantes de succinimida que são derivados a partir de poliisobutenil tendo peso molecular que varia de 800 - 2.500 gramas por mol e polietileno-aminas como trietileno tetramina, tetraetileno pentamina e misturas dos mesmos. O exemplo comercial específico de dispersante de succinimida mono-substituída é o Chevron ORONITE® OLOA 371, e OLOA 11.000, versão concentrada de OLOA 371. O exemplo específico de dispersante de succinimida bis-substituída é o HiTEC® 644 fornecido pela Afton Chemical Company.

Outro tipo de dispersante é a poliamina enxertada com aperfeiçoadores de índice de viscosidade (VI). Uma plethora de patentes que revelam a preparação desses compostos encontra-se disponível. Uma amostragem dessas patentes que são pela presente incorporadas a título de referênciã são as patentes US: 4.089.794; 4.171.273; 4.670.173; 4.517.104; 4.632.769; e 5.512.192. A preparação típica envolve o pré-enxerto de copolímeros de olefina com materiais de ácido carboxílico etilenicamente insaturados para produzir um aperfeiçoador de VI acilado. Os grupos de acila são então reagidos com poliaminas para formar amidas de ácido carboxílico e succinimidas.

Outra classe de dispersantes de poliamina é a composição de base Mannich. Bases de Mannich típicas que podem ser utilizadas na presente invenção são reveladas nas patentes US 3.368.972, 3.539.663, 3.649.229 e 4.157.309. Bases de Mannich são tipicamente preparadas a partir de alquilfenol tendo grupos de alquila de 9 a 200 átomos de carbono, e aldeídos, como compostos de formaldeído e polialquenilamina, como trietileno tetramina, tetraetileno pentamina e misturas dos mesmos.

Para tungstatos dispersantes, um método de preparação envolve uma reação de duas fases de solução aquosa de ácido de tungstênio com dispersante, o dispersante de poliamina preferivelmente diluído em óleo.

5 Após um tempo apropriado de reação, a água é removida por destilação a vácuo. A relação estequiométrica preferida de ácido de tungstênio para nitrogênio amínico é 0,1 para 1,0, preferivelmente 0,5 para 1,0 e mais preferivelmente 0,8 para 1,0. O segundo método de preparação é novo e envolve

10 três fases, que são o dispersante de poliamina, a água e o ácido de tungstênio sólido, $WO_3 \cdot H_2O$. Após tempo apropriado de reação, a água é removida por destilação a vácuo. A relação estequiométrica preferida de ácido de tungstênio para nitrogênio amínico é 0,1 para 1,5, preferivelmente 0,5 para 1,0 e mais preferivelmente 0,8 para 1,0.

15

A combinação de diarilamina secundária, composto de organomolibdênio e tungstato é particularmente útil para aumentar as propriedades antioxidantes quando adicionada a composições lubrificantes em quantidades de 0,1 a 5,0 por

20 cento em massa e mais preferivelmente de 1,0 a 2,0 por cento em massa. Especificamente, composições de óleo conterão aproximadamente 0,01 a 0,5 por cento em massa (preferivelmente aproximadamente 0,1 a 0,5 em massa) de diarilamina secundária, 50 a 350 ppm de molibdênio, e 500 a

25 3000 ppm de tungstênio (preferivelmente aproximadamente 500 a 1500 ppm de tungstênio).

O componente de óleo da presente invenção está presente em uma quantidade maior, isto é, pelo menos 50 % em massa da composição lubrificante geral, e pode ser um ou

30 uma combinação de quaisquer óleos minerais ou sintéticos de viscosidade de lubrificação utilizados como materiais de base lubrificante. Óleos minerais podem ser parafínicos ou naftênicos. Óleos parafínicos podem ser óleos de base

refinados por solvente do Grupo I, óleos de base hidrocraqueados do Grupo II, e óleos de base hidrocraqueados de índice de viscosidade elevado do Grupo III. Óleos sintéticos podem consistir no tipo de polialfaolefina (PAO) do grupo IV, e óleos sintéticos do grupo V, que incluem diésteres, ésteres de poliol, polialquileno glicóis, alquil benzenos, ésteres orgânicos de ácidos fosfóricos e polisiloxanos.

Além de diarilamina secundária e tungstato de organoamônio, a composição lubrificante pode incluir também antioxidantes adicionais de fenóis impedidos, aminas aromáticas, ditiofosfatos de zinco (ZDDP), hidrocarbonetos sulfurizados, ditiocarbamatos metálico e sem cinza, dispersantes adicionais, detergentes, aditivos antidesgaste adicionais incluindo ZDDP, modificadores de atrito, modificadores de viscosidade, meios de depressão do ponto de derramamento, aditivos antiespuma e desemulsificantes.

Para ilustrar várias composições de tungstato de organoamônio da invenção, os seguintes métodos de preparação são fornecidos como exemplos ilustrativos. Os seguintes exemplos são fornecidos somente para fins ilustrativos e não pretendem colocar nenhuma limitação sobre o escopo da invenção onde tal escopo é exposto somente nas reivindicações.

Exemplo 1

Preparação de tungstato de amônio a partir de dispersante de poliamina mono-succinimida PIB (poliisobutileno)

Dihidrato de tungstato de sódio (33,0 g) é dissolvido em 75,0 g de água e então lentamente acidificado com 35,3 g de uma solução de ácido sulfúrico a 28%. Uma solução de 105,8 g de um dispersante mono-succinimida (OLOA® 371; 46,7% ativo em óleo de processo; TBN = 53,0) e de 65,0 g de óleo de processo é aquecida a 50°C e carregada

como um todo na solução de tungstênio amarelo claro, turva sob agitação vigorosa, juntamente com 4 gotas de Antifoam B®. A mistura da reação é então aquecida em refluxo até que aproximadamente 75% da água são destilados. Um vácuo é
5 então lentamente aplicado e a temperatura é elevada para 125-130°C e mantida por 30 minutos. A mistura da reação é então filtrada quente através de terra diatomácea fornecendo óleo de âmbar escuro viscoso, claro. O teor de tungstênio foi determinado como sendo 9,67 por cento em
10 massa.

Exemplo 2

Preparação de tungstato de amônio di-(alquila linear e C₁₁-C₁₄-ramificada)

Dihidrato de tungstato de sódio (132,0 g) é
15 dissolvido em 250,0 g de água e então lentamente acidificado com 138,7 g de uma solução de ácido sulfúrico a 26,8%. Uma solução de di-(alquil)amina C₁₁-C₁₄ linear e ramificada (97,7%; 157,9 g) em 150g de heptanos é então carregada como um todo na solução de tungstênio amarelo
20 claro, turva, sob agitação vigorosa. A mistura da reação é então aquecida até refluxo por 30 minutos, após o qual a fase aquosa é separada e a fase orgânica é transferida para um evaporador giratório onde solvente é removido. Sólidos residuais são removidos através de filtração. O produto é
25 então obtido como óleo viscoso amarelo claro. O teor de tungstênio foi determinado como sendo 29,5 por cento em massa.

Exemplo 3

Preparação de tungstato de amônio a partir de dispersante de poliamina mono-succinimida PIB

30 A uma solução de 46,9 g de dispersante (OLOA® 11000; 71,2% ativo em óleo de processo; TBN = 76,3) e 64,5 g de óleo de processo são carregados 16,0g de ácido de

tungstênio e 16,0 de água. A solução agitada é então aquecida a 100°C durante 10 minutos e então lentamente aquecida a 160°C durante 1 hora enquanto se coleta destilado. Quando a destilação cessa, um vácuo é aplicado
5 ao sistema e a reação continua a 160°C com agitação até que a mistura da reação fique marrom. Esta é então filtrada quente através de terra diatomácea. O teor de tungstênio foi determinado como sendo de 5,31%.

Exemplo 4

10 Preparação de tungstato de amônio a partir de dispersante de poliamina mono-succinimida PIB

A uma solução de 50,2g de dispersante (60% ativo em óleo de processo; $PIB_{MW} = 2100$; $TBN = 87,8$) e 50,1 g de óleo de processo são carregados 7,6g de ácido de tungstênio
15 e 7,6 g de água. A pasta agitada é então aquecida a 120°C e a destilação da água se inicia. A temperatura é então lentamente aumentada para 160°C e a reação começa a se tornar verde à medida que a destilação continua. Quando a destilação cessa, um vácuo é aplicado ao sistema e a reação
20 continua a 160°C com agitação até que a mistura da reação se torne marrom. Esta é então filtrada quente através de terra diatomácea. O teor de tungstênio foi determinado como sendo de 2,6 por cento em massa.

Exemplo 5

25 Preparação de tungstato de amônio a partir de dispersante de poliamina mono-succinimida PIB

A uma solução de 46,5 g de dispersante mono-succinimida (60% ativo em óleo de processo; $PIB_{MW} = 2100$; $TBN = 44,30$) e 46,5 g de óleo de processo são carregados
30 9,0 g de ácido de tungstênio e 10,6 g de água. A pasta agitada é então aquecida lentamente a 160°C com refluxo. A 160°C o destilado é coletado causando uma mudança de cor para verde olíva. Quando a destilação cessa, um vácuo é

aplicado ao sistema e a reação continua a 160°C com agitação até que a mistura da reação se torne marrom. Esta é então filtrada quente através de uma terra diatomácea. O teor de tungstênio foi determinado como sendo de 4,4 por cento em massa.

Exemplo 6

Preparação de tungstato de amônio a partir de dispersante de poliamina mono-succinimida PIB

A uma solução de 49,8 g de dispersante mono-succinimida (60% ativo em óleo de processo; $PIB_{MW} = 1000$; TBN = 33,52) e 49,9 g de óleo de processo são carregados 19,6 g de ácido de tungstênio e 15,1 g de água. A pasta agitada é então aquecida lentamente a 160°C e o destilado coletado à medida que a mistura se torna verde escuro. Quando a destilação cessa, um vácuo é aplicado ao sistema e a reação continua a 160°C com agitação até que a mistura da reação se torne marrom. Esta é então filtrada quente através de uma terra diatomácea. O teor de tungstênio foi determinado como sendo de 8,72 por cento em massa.

Exemplo 7

Preparação de tungstato de amônio a partir de dispersante de poliamina mono-succinimida PIB

A uma solução de 67,42 g de um dispersante bis-succinimida (aproximadamente 75% ativo em óleo de processo; TBN = 47,20) e 16,8 g de óleo de processo são carregados 14,24 g de ácido de tungstênio e 9,35 g de água. A pasta agitada é então aquecida a 99 - 101°C por 1,5 horas. Esta é então lentamente aquecida a 160°C durante 2,5 horas e mantida a 160°C por 1,5 horas enquanto o destilado é coletado e a mistura se torna verde. Quando a destilação cessa, um vácuo é aplicado ao sistema e a reação continua a 160°C com agitação até que a mistura da reação se torne marrom. Esta é então filtrada quente através de uma terra

diatomácea. O teor de tungstênio foi determinado como sendo de 4,52 por cento em massa.

Exemplo 8

Preparação de tungstato de amônio a partir de dispersante 5 de poliamina bis-succinimida PIB

A uma solução de 50,5 g de um dispersante mono-succinimida (60% ativo em óleo de processo; PIB_{MW} = 2100; TBN = 44,30) e 50,5 g de óleo de processo são carregados 5,01 g de ácido de tungstênio e 4,22 g de água. A pasta
10 agitada é então lentamente aquecida a 160°C, no ponto em que o destilado é coletado à medida que a mistura se torna verde escuro. Quando a destilação cessa, um vácuo é aplicado ao sistema e a reação continua a 160°C com agitação até que a mistura da reação se torne marrom. Esta
15 é então filtrada quente através de uma terra diatomácea. O teor de tungstênio foi determinado como sendo de 1,9 por cento em massa.

Para ilustrar várias composições de fluido funcionais, especificamente composições lubrificantes,
20 compreendendo as composições da presente invenção, os seguintes exemplos ilustrativos são fornecidos. Os seguintes exemplos são fornecidos somente para fins ilustrativos e não para colocar nenhuma limitação sobre o escopo da invenção onde esse escopo é exposto somente nas
25 reivindicações.

Teste de estabilidade de oxidação

A estabilidade de oxidação foi medida por calorimetria diferencial de varredura pressurizada (PDSC) como descrito pelo ASTM D6186. A PDSC mede estabilidade de
30 oxidação pela detecção da liberação exotérmica de calor quando a capacidade antioxidante de uma composição lubrificante é esgotada e o óleo de base entra em reação de cadeia oxidativa conhecida como auto-oxidação. O tempo a

partir do início do experimento até auto-oxidação é conhecido como tempo de indução de oxidação (OIT). Desse modo, OIT's mais longos indicam maior estabilidade oxidativa e capacidade antioxidante.

5 **Exemplo 9**

VANLUBE SL, uma diarilamina secundária octilada / estirenada fornecida pela R.T. Vanderbilt Company, Inc., MOLYVAN 855, um éster de molibdato fabricado pela R.T. Vanderbilt Company, Inc., e o tungstato de amônio do Exemplo 1 foram misturados com óleo de base do Grupo I Unocal 90 como mostrado na tabela 2. Os OIT's dos óleos foram medidos por PDSC a 180°C. Os exemplos 1 até 5 demonstram a sinergia de dois componentes esperada que é conhecida para diarilaminas secundárias e compostos de organo molibdênio e Exemplos 9 até 12 demonstram a sinergia de dois componentes esperada de diarilaminas secundárias e tungstatos de amônio. Entretanto, a figura 1 também mostra um ponto de nivelamento em teores mais elevados de molibdênio e tungstênio no qual não mais se observa o aumento significativo da estabilidade de oxidação. Inesperadamente, uma sinergia mais potente é vista quando a diarilamina secundária é combinada com ambos éster de molibdato e tungstato de amônio em teores intermediários de metal, desse modo produzindo composições lubrificantes com estabilidade de oxidação significativamente mais elevada enquanto mantém teores de molibdênio e tungstênio em níveis relativamente baixos.

Tabela 2 (dados em percentagem mássica, a menos que indicado de outro modo)

Componentes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Óleo de base	99,9	99,5	99,55	99,1	99,4	99,3	99,05	98,6	99,0	98,0	98,5	96,5	98,4	98,3	98,05	96,05
Vanlube® SL	0,1	0,5			0,5	0,5	0,5	0,5			0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Tungstato, exemplo 1									1,0	3,0	1,0	3,0	1,0	1,0	1,0	3,0
Molyvan® 855			0,45	0,9	0,1	0,2	0,45	0,9					0,1	0,2	0,45	0,45
Teor de Mo, ppm	0	0	350	700	77	254	350	700	0	0	0	0	77	154	350	350
Teor de W, ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	967	2901	967	2901	967	967	967	2901
OIT, minutos	8,2	15,8	38,5	43,1	82,6	73,7	78,2	76,6	3,8	3,8	65,7	84,2	86,2	81,3	96,9	89,4

Exemplo 10

VANLUBE SL, uma diaril amina secundária octilada/estirenada fornecida pela R.T. Vanderbilt Company Inc., o tungstato de amônio do Exemplo 1, e tipos diferentes de compostos de organomolibdênio foram misturados com óleo de base do Grupo I Unocal 90, como mostrado na Tabela 3. Os OIT's dos óleos foram medidos por PDSC a 180°C. Os experimentos 17-18 são análogos ao experimento 15 em que diarilamina secundária, tungstato de amônio e éster de molibdato, e mostram que esses outros compostos de organo molibdênio são igualmente eficazes como éster de molibdato no aumento dos OIT's de composição lubrificante contendo diarilamina secundária e tungstato de amônio.

Tabela 2 (dados em percentagem mássica, a menos que indicado de outro modo)

Componentes	17	18	19
Óleo de base	97,86	98,15	97,64
Vanlube®SL	0,5	0,5	0,5
Tungstato, exemplo 1	1,0	1,0	1,0
Ditiocarbamato de molibdênio trinuclear (MoDTC) ¹	0,64		
MoDTC ² dinuclear		0,35	
MoDTC ³			0,86
Teor de Mo, ppm	350	350	350
Teor de W, ppm	967	967	967
OIT, minutos	95,4	100,1	92,6

¹ O MoDTC trinuclear é Infineum C9455B, que é fabricado por INFINEUM.

² O MoDTC é SAKURA-LUBE® 515, que é fabricado pela ADEKA CORPORATION

³ O MoDTC é Naugalube® MolyFM que é fabricado pela Chemtura Corporation

Exemplo 11

VANLUBE SL, uma diarilamina secundária octilada/estirenada fornecida pela R.T. Vanderbilt Company Inc., o tungstato de alquila de amônio do Exemplo 2, e

5 MOLYVAN 855, um éster de molibdato fabricado pela R.T. Vanderbilt Company Inc. misturado com óleo de base do grupo I Unocal 90, como mostrado na Tabela 3. Os OIT's dos óleos foram medidos por PDSC a 180°C. Como representado pela

10 figura 2, os dados mostram que OIT's mais elevados são obtidos com composições de três componentes em relação a combinações de dois componentes. Entretanto, diferente do dispersante de tungstato do Exemplo 1, a resposta ótima é obtida em teores mais baixos de molibdênio.

Tabela 3 (dados em percentagem mássica, a menos que indicado de outro modo)

15

Componentes	20	21	22
Óleo de base	99,0	99,0	98,65
Vanlube® SL	0,5	0,5	0,5
Tungstato, exemplo 2	0,5	0,4	0,4
Molyvan® 855		0,1	0,45
Teor de Mo, ppm	0	77	154
Teor de W, ppm	1.320	967	967
OIT, minutos	35,9	99,8	84,4

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de óleo lubrificante compreendendo uma porção maior de um óleo de base lubrificante e um aditivo antioxidante em aproximadamente 0,1 - 5,0 por cento em massa, o aditivo compreendendo:

- uma diarilamina secundária;
- um composto de organomolibdênio; e
- um composto de tungstato de organoamônio.

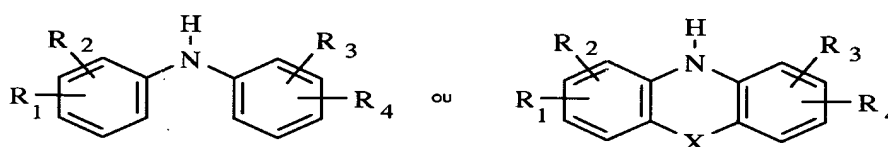
2. Composição da reivindicação 1, em que a diarilamina secundária está presente em aproximadamente 0,1 - 0,5 por cento em massa.

3. Composição da reivindicação 1, em que o composto de organomolibdênio está presente em uma quantidade suficiente para fornecer aproximadamente 50 a 350 ppm de molibdênio.

4. Composição da reivindicação 1, em que o composto de tungstato de organoamônio está presente em uma quantidade suficiente para fornecer aproximadamente 100 a 3000 ppm de tungstênio.

5. Composição da reivindicação 1, em que o aditivo está presente em aproximadamente 0,1 - 0,5 por cento em massa de diarilamina secundária, o composto de organomolibdênio é suficiente para fornecer aproximadamente 50 a 350 ppm de molibdênio, e o tungstato de organoamônio é suficiente para fornecer aproximadamente 100 a 3000 ppm de tungstênio.

6. Composição lubrificante da reivindicação 1, em que a diarilamina secundária compreende



onde R_1 , R_2 , R_3 e R_4 individualmente representam independentemente grupos de hidrogênio, alquila, aralquila, arila e alcarila, tendo 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono por cada grupo, onde X é $(CH_2)_n$, S ou O e n é 0 a 2, ou X são dois hidrogênios ligados aos seus respectivos carbonos em uma estrutura de difenilamina secundária.

7. Composição lubrificante da reivindicação 6, em que pelo menos um entre R_1 , R_2 , R_3 e R_4 é individualmente independentemente escolhido entre hidrogênio, 2-metilpropenila, 2,4,4-trimetilpentenila, estirenila e nonila.

5 8. Composição lubrificante da reivindicação 6, em que a diarilamina secundária é escolhida entre diarilamina secundária octilada/butilada, diarilamina secundária p,p'-dioctilada e diarilamina secundária octilada/estirenada.

9. Composição lubrificante da reivindicação 1, em que o tungstato de organoamônio é um produto de reação de (a) uma fonte de tungstênio e (b) um composto orgânico contendo nitrogênio básico ou um composto de amina.

10. Composição lubrificante da reivindicação 9, em que a fonte de tungstênio é escolhida a partir de ácido de tungstênio, trióxido de tungstênio, tungstato de amônio, paratungstato de amônio, dihidrato de tungstato de sódio, tungstato de cálcio e metatungstato de amônio.

11. Composição lubrificante da reivindicação 9, em que o composto (b) é uma mono-amina alquila.

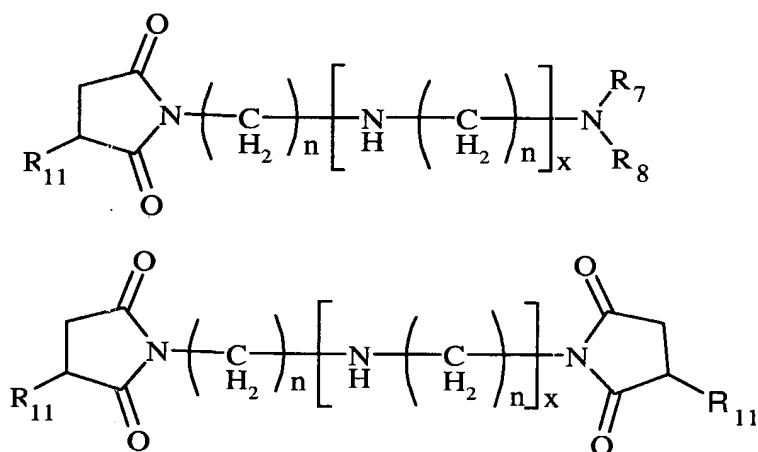
20 12. Composição lubrificante da reivindicação 11, em que a mono-amina alquila é di-(alquil)amina C11-C14 linear e ramificada ou um di-n-octilamina.

13. Composição lubrificante da reivindicação 9, em que a mono-amina alquila é di-(alquil)amina C11-C14 linear e ramificada.

25 14. Composição lubrificante da reivindicação 9, em que o composto (b) é um dispersante de poliamina.

15. Composição lubrificante da reivindicação 14, em que o dispersante de poliamina é uma succinimida mono- ou bis-substituída.

16. Composição lubrificante da reivindicação 15, em que o dispersante de poliamina é uma succinimida mono- ou bis-substituída da fórmula:



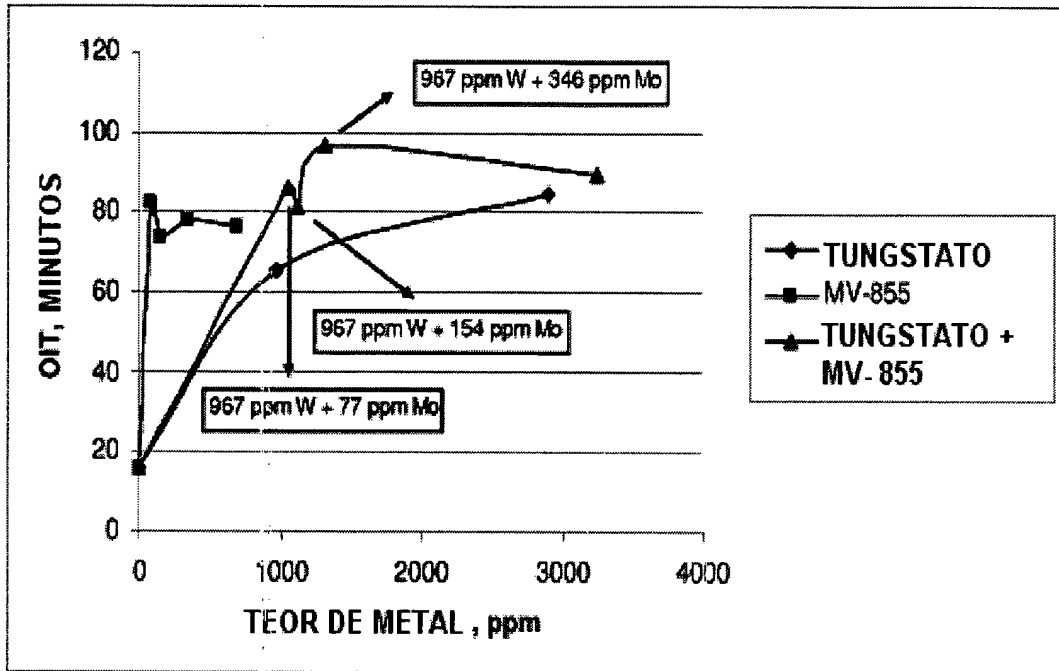
onde R₁₁ é 8 a 400 átomos de carbono.

17. Composição lubrificante da reivindicação 16, em que R₁₁ é 50 a 200 átomos de carbono.

18. Composição lubrificante da reivindicação 17, em que o dispersante de poliamina é derivado de poliisobutenil tendo peso molecular que varia de 800 - 2.500 gramas por mol e um polietileno amina.

19. Composição lubrificante da reivindicação 1, em que o composto de organomolibdênio é um ou mais em combinação de dialquilditiocarbamato de molibdênio, carboxilato de molibdênio, molibdato de amônio e éster de molibdato.

FIGURA 1



RESUMO

**ADITIVO ANTIOXIDANTE PARA COMPOSIÇÕES LUBRIFICANTES, QUE
COMPREENDEM COMPOSTOS DE ORGANOTUNGSTATO, DIARIL AMINA E
ORGANOMOLIBDÊNIO**

5 Uma composição de óleo lubrificante contém uma
porção maior de um óleo base lubrificante e um aditivo
antioxidante em aproximadamente 0,1 - 5,0 por cento em
massa, o aditivo incluindo: uma diaril amina secundária, um
composto de organo molibdênio e um composto de tungstato de
10 organoamônio.