

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 477**

51 Int. Cl.:

C10M 169/04 (2006.01)

C10N 20/02 (2006.01)

C10N 20/04 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

C10N 40/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2009 E 09740194 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.12.2015 EP 2346970**

54 Título: **Composiciones lubricantes para transmisiones**

30 Prioridad:

03.10.2008 FR 0805471

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.02.2016

73 Titular/es:

TOTAL MARKETING SERVICES (100.0%)

24, Cours Michelet

92800 Puteaux, FR

72 Inventor/es:

BOUFFET, ALAIN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 561 477 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones lubricantes para transmisiones

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a composiciones lubricantes para transmisiones, en particular para cajas de cambios de velocidades, y su utilización para limitar el consumo de carburante de vehículos de motor. Las composiciones según la invención convienen a cualquier tipo de vehículos, principalmente vehículos ligeros, y están particularmente adaptadas para los vehículos de motores híbridos.
- 10 Las preocupaciones ambientales actuales, principalmente con vistas a reducir las emisiones de dióxido de carbono, inducen una necesidad urgente de reducir el consumo de carburante en los vehículos automóviles ligeros o en camiones, así como en maquinaria de construcción o en maquinaria agrícola. En particular, existe una demanda creciente para que piezas tales como el motor, las transmisiones, los reductores, los compresores y los sistemas hidráulicos contribuyan a reducir el consumo de energía.
- 15 En consecuencia, los lubricantes utilizados en estas piezas deben permitir reducir las pérdidas por frotamiento y por barboteo a un nivel lo más bajo posible. El experto en la técnica sabe que reducir la viscosidad del aceite lubricante es un medio para mejorar los ahorros de carburante realizados a nivel de las transmisiones.
- 20 Ensayos en banco GMP (Grupo Motor-propulsor) que comprende un conjunto de motor y cajas de cambios de velocidades han demostrado así que los ahorros de carburante realizados son directamente proporcionales a la viscosidad del lubricante de transmisión a la temperatura de servicio, que se sitúa generalmente entre 20 y 40°C para una utilización de los vehículos en trayectos cortos. Los mejores rendimientos se obtienen con aceites de viscosidad cinemática, medida según la norma ASTM D445, que se sitúan en alrededor de 20 mm²/s a la temperatura de servicio.
- 25 Además, las especificaciones de los constructores imponen sistemáticamente para aceites de transmisión de los vehículos de particulares, una viscosidad a 100°C (o KV 100) medida según la norma ASTM D445 comprendida entre 5 y 15 mm²/s, lo más a menudo comprendida entre 6 y 9 mm²/s, preferentemente fijada alrededor de 6,5 mm²/s.
- Esta limitación está relacionada con consideraciones mecánicas de concepción de las cajas de cambios de velocidades, rodamientos y engranajes. Efectivamente, por debajo de una viscosidad límite de aproximadamente 5 mm²/s, haría falta modificar el dimensionamiento de las piezas para reducir la carga por unidad de superficie, ya que el lubricante ya no participaría de forma suficiente en el soporte de dicha carga.
- 30 El comportamiento en viscosidad de los aceites depende mucho de las bases empleadas en su formulación en al menos 50% en masa en general.
- 35 Así, la formulación de aceites para transmisión que tengan un efecto grande sobre los ahorros de carburantes, o incluso importantes propiedades de ahorro de carburantes o propiedades denominadas "fuel eco", va a recurrir preferentemente a bases lubricantes que tengan un índice de viscosidad o VI muy elevado. El índice de viscosidad o VI de una base medida según la norma ASTM D2270, cuantifica su aptitud para limitar sus variaciones de viscosidades en función de la temperatura, a partir de la medida de su viscosidad cinemática a 40°C (KV 40) y 100°C (KV 100) medidas según la norma ASTM D445.
- 40 El VI de las bases convencionales minerales conocidas es como máximo del orden de 200. Algunos aceites sintéticos permiten alcanzar unos VI muy elevados, del orden de 400, pero este elevado VI se acompaña bien por una alta viscosidad, o bien de limitaciones de solubilidad de los aditivos, que no permiten aportar al lubricante propiedades de protección de los engranajes, de control del frotamiento, etc. esperadas por el constructor. Por lo tanto es difícil formular un aceite de transmisión con propiedades fuel eco mayoritariamente a partir de estas bases. Su coste y su disponibilidad son igualmente problemáticas para la industrialización a gran escala de lubricantes que los incorporan de forma mayoritaria.
- 45 Algunos ésteres de ácidos grasos de origen natural tienen intrínsecamente un VI muy elevado, del orden de 250, incluso de 300 y más, combinado con una baja viscosidad. Sin embargo, el experto en la técnica no se anima a utilizar estos ésteres para los lubricantes de automóviles, en particular motor y transmisiones, ya que los ésteres de este tipo líquidos a temperatura ambiente presentan al menos un enlace doble en su cadena ácida, lo que les confiere una resistencia muy baja a la oxidación, y por lo tanto un riesgo de degradación en servicio.
- 50 Estos ésteres, utilizados como bases, no satisfacen en particular los ensayos de oxidación a alta temperatura, catalizados o no, que forman parte de las especificaciones de los constructores de automóviles para estas aplicaciones.

El documento EP 1785476 describe una composición lubricante que comprende un éster, un mejorador de índice de viscosidad, tal como una polialfaolefina, y al menos un compuesto sulfurado o fosfosulfurado.

5 De forma sorprendente, la solicitante ha constatado que era posible formular aceites de transmisión de muy alto VI, superior a 250 o incluso a 280, preferentemente superior a 300, incluso del orden de 320 y más, a partir de bases de origen natural de tipo ésteres metílicos de ácidos grasos, y que tengan una duración de vida en servicio comparable a la de los productos comerciales existentes. Los aceites para cajas de cambios de velocidades en particular se deben concebir para condiciones de "lleno de por vida" es decir que nunca se vacían a lo largo de la duración de vida del vehículo.

10 Sin pretender estar relacionado con ninguna teoría, parece que estos ésteres, que forman en la superficie de las piezas con fricción películas que permiten mantener un régimen hidrodinámico con cargas pesadas, limitan el calentamiento en servicio de los aceites. Así, a pesar de los mediocres resultados en los ensayos de oxidación estándar, los resultados en servicio son totalmente satisfactorios.

Breve descripción de la invención.

15 La presente invención se refiere a composiciones lubricantes para cajas de cambios de velocidades, de viscosidad cinemática a 100°C medida según la norma ASTM D445 comprendida entre 5,5 y 7 mm²/s, que comprenden:

- uno o varios aditivos antidesgaste y/o de extrema presión fosforados, sulfurados o fosforosulfurados,
- al menos el 30% en peso de al menos un éster metílico de ácido graso de fórmula RCOOCH₃, en el que R es un grupo parafínico u olefínico que contiene de 11 a 23, preferentemente de 13 a 19 átomos de carbono,

y

20 - bien, al menos un compuesto elegido entre el grupo de las polialfaolefinas pesadas de viscosidad cinemática a 100°C medida según la norma ASTM D445 comprendida entre 90 y 3.000 mm²/s y de masa molecular en peso superior a 2.500 daltons,

25 - o bien al menos un compuesto elegido entre el grupo de las polialfaolefinas ligeras de viscosidad cinemática a 100°C medida según la norma ASTM D445 comprendida entre 1,5 y 6 mm²/s, de viscosidad cinemática a 40°C medida según la norma ASTM D445, comprendida entre 4 y 30 mm²/s, y una masa molecular en peso inferior a 500 daltons, en combinación con uno o varios compuestos de tipo polimetacrilatos, de masa molecular en peso inferior a 30.000 daltons.

30 Según un modo de realización, la composición lubricante comprende al menos 20% en peso de al menos un éster metílico de ácido graso de fórmula R1COOCH₃, donde R1 es un grupo olefínico mono, di o tri insaturado que contiene de 11 a 23, preferentemente de 15 a 19 átomos, preferentemente 17 átomos de carbono.

Según un modo de realización la composición lubricante comprende al menos 20% en peso de al menos un éster metílico de ácido graso de fórmula R2COOCH₃, donde R2 es un grupo olefínico monoinsaturado que contiene de 11 a 23, preferentemente de 15 a 19 átomos, preferentemente 17 átomos de carbono.

Preferentemente, las insaturaciones de los grupos olefínicos R1 y/o R2 tienen configuración cis.

35 Preferentemente, en la composición lubricante el porcentaje másico de polialfaolefina(s) pesadas es de al menos 10% y el porcentaje y el porcentaje másico de éster(es) metílico(s) de ácidos grasos es de al menos 60%.

40 Según un modo de realización la composición lubricante comprende al menos 50% en peso, preferentemente al menos 55% en peso, de al menos un éster metílico de ácido graso de fórmula R1COOCH₃, donde R1 es un grupo olefínico mono, di o tri insaturado de 11 a 23, preferentemente de 15 a 19 átomos, preferentemente 17 átomos de carbono.

Según un modo de realización la composición lubricante comprende al menos 45% en peso, preferentemente al menos 50% en peso, de al menos un éster metílico de ácido graso de fórmula R2COOCH₃, donde R2 es un grupo olefínico monoinsaturado que contiene de 11 a 23, preferentemente de 15 a 19 átomos, preferentemente 17 átomos de carbono.

45 Preferentemente en la composición lubricante el porcentaje másico de polialfaolefina(s) ligera(s) es de al menos 10% y el porcentaje másico de la mezcla de polimetacrilato(s) y éster(es) de ácido(s) graso(s) es de al menos 60%.

Preferentemente en la composición lubricante la relación entre el porcentaje másico de polimetacrilato(s) y el porcentaje másico de éster(es) de ácido(s) graso(s) está comprendida entre 0,8 y 1,2.

50 Según un modo de realización la composición lubricante comprende al menos 85% en peso, preferentemente al menos 90% en peso, todavía más preferentemente al menos 95% en peso, de uno o varios ésteres metílicos de ácido graso de fórmula RCOOCH₃, donde R es un grupo parafínico u olefínico que contiene de 11 a 23,

preferentemente de 13 a 19 átomos de carbono, en relación al peso total de ésteres de ácidos grasos presentes en dicha composición lubricante.

5 Según un modo de realización la composición lubricante comprende al menos 75% en peso, preferentemente al menos 80% en peso de al menos un éster metílico de ácido graso de fórmula $R1COOCH_3$, donde R1 es un grupo olefínico mono, di o tri insaturado que contiene de 11 a 23, preferentemente de 15 a 19 átomos, preferentemente 17 átomos de carbono, en relación al peso total de ésteres de ácidos grasos presentes en dicha composición lubricante.

10 Según un modo de realización la composición lubricante comprende al menos 65% en peso, preferentemente al menos 70% en peso de al menos un éster metílico de ácido graso de fórmula $R2COOCH_3$, donde R2 es un grupo olefínico monoinsaturado que contiene de 11 a 23, preferentemente de 15 a 19 átomos, preferentemente 17 átomos de carbono, en relación al peso total de ésteres de ácidos grasos presentes en dicha composición lubricante.

Preferentemente las insaturaciones de los grupos olefínicos R1 y/o R2 tienen configuración cis.

Según un modo de realización la composición lubricante comprende como máximo 15% en peso, preferentemente como máximo 10% en peso, de ésteres de ácidos grasos saturados, en relación al peso total de ésteres de ácidos grasos presentes en dicha composición lubricante.

15 Según un modo de realización en la composición lubricante la relación S/P entre el contenido másico en elemento azufre medido según la norma ASTM D2622 y el contenido en elemento fósforo medido según la norma ASTM D5185 en dichas composiciones lubricantes está comprendida entre 3 y 60, preferentemente inferior a 30, preferentemente inferior a 20, todavía más preferentemente inferior a 10, o incluso comprendida entre 5 y 10.

20 Según un modo de realización la composición lubricante presenta un VI, medido según la norma ASTM D2270, superior a 250, preferentemente superior a 280, todavía más preferentemente superior a 300.

25 Otro aspecto de la invención se refiere a la utilización de composiciones lubricantes para cajas de cambios de velocidades descritas anteriormente, para producir ahorros de carburantes superiores al 1%, preferentemente superiores al 2,5%, medidos en las condiciones estándar del ensayo NEDC según la Directiva EEC 90/C81/01 que fija límites de emisión nacionales para algunos contaminantes atmosféricos ("emission test cycles for the certification of light duty vehicles in Europe", Bruselas, 2001), en vehículos de motor, equipados con cajas de cambios de velocidades manuales o automáticas, o cajas de cambios de velocidades manuales automatizadas.

Preferentemente, los ahorros de carburante se producen en motores de vehículos ligeros, preferentemente de vehículos híbridos.

30 Una utilización preferente se refiere a los vehículos equipados con cajas de cambios de velocidades manuales o cajas de velocidades manuales automatizadas.

35 Finalmente, la presente invención se refiere a la utilización de bases ésteres metílicos de ácido graso que contienen al menos 85% en peso, preferentemente al menos 90%, todavía más preferentemente al menos 90% de ésteres metílicos de ácidos grasos, de fórmula $RCOOCH_3$, donde R es un grupo parafínico u olefínico que contiene de 11 a 23, preferentemente de 13 a 19 átomos de carbono, de VI superior a 250, y de viscosidad cinemática a 100°C inferior a 7 mm²/s, como base lubricante para formular aceites para cajas de cambios de velocidades que producen ahorros de carburantes superiores a 1%, preferentemente superiores a 2,5%, medidas en las condiciones estándar del ensayo NEDC según la Directiva EEC 90/C81/01 01 que fija los límites de emisión nacionales para algunos contaminantes atmosféricos ("emission test cycles for the certification of light duty vehicles in Europe", Bruselas, 2001).

40 Preferentemente se utilizan composiciones que comprenden al menos 75% en peso, preferentemente al menos 80% en peso de al menos un éster metílico de ácido graso de fórmula $R1COOCH_3$, donde R1 es un grupo olefínico mono, di o tri-insaturado que contiene de 11 a 23, preferentemente de 15 a 19 átomos, preferentemente 17 átomos de carbono.

45 Preferentemente se utilizan composiciones que comprenden al menos 65% en peso, preferentemente al menos 70% en peso de al menos un éster metílico de ácido graso de fórmula $R2COOCH_3$, donde R2 es un grupo olefínico monoinsaturado que contiene de 11 a 23, preferentemente de 15 a 19 átomos, preferentemente 17 átomos de carbono.

Preferentemente se utilizan composiciones donde las insaturaciones de los grupos olefínicos R1 y/o R2 tienen configuración cis.

50 Descripción detallada de la invención

Las composiciones lubricantes según la invención son composiciones para transmisiones, más particularmente para cajas de cambios de velocidades, que permitan realizar ahorros significativos de carburante en vehículos, en particular vehículos ligeros, principalmente vehículos híbridos.

Estos ahorros de carburante se miden sometiendo un grupo motopropulsor al banco de ensayos o un vehículo real al ciclo modelo NEDC, (también denominado ECE / EUDC) según la Directiva EEC 90/C81/01 01 que fija los límites de emisión nacionales para algunos contaminantes atmosféricos ("emission test cycles for the certification of light duty vehicles in Europe", Bruselas, 2001).

- 5 Estas prestaciones están muy relacionadas con su baja viscosidad cinemática, principalmente su viscosidad cinemática a 40°C (representativa de la temperatura en servicio para trayectos cortos), que es del orden de 20 a 25 mm²/s, medida según la norma ASTM D445.

10 Para consideraciones de protección de las piezas mecánicas, los aceites según la invención tienen una viscosidad cinemática a 100°C impuesta por los constructores comprendida entre 5,5 y 7 mm²/s, preferentemente entre 6 y 7 mm²/s, incluso más preferentemente entre 6 y 6,7 mm²/s, medida según la norma ASTM D445.

De esta forma, los aceites según la invención deben tener, para asegurar su función de protección de las piezas mecánicas a la vez que ahorran carburante, unos VI (ASTM 2270) elevados, superiores a 250, preferentemente superiores a 280, todavía más preferentemente superiores a 300, o del orden de 320 o más.

15 Para este fin, estos aceites según la invención se formulan a partir de bases lubricantes de tipo ésteres metílicos de ácidos grasos, de VI elevado (superior a 250), y viscosidad cinemática a 100°C inferior a 7 mm²/s, tales como las descritas a continuación, combinadas con PAO pesadas, o bien PAO ligeras en asociación con PMA, y/o eventualmente otros compuestos conocidos por el experto en la técnica como aditivos espesantes.

20 En particular, los aceites según la invención contienen al menos 30% en peso de al menos un éster metílico de ácido graso de fórmula RCOOCH₃, donde R es un grupo parafínico u olefínico que contiene de 11 a 23, preferentemente de 13 a 19 átomos de carbono. Este contenido mínimo permite alcanzar altos VI y la baja viscosidad en servicio generando el efecto ahorrador de carburante.

25 Los aceites según la invención pueden contener al menos 35, al menos 50, o incluso al menos 60, 70 u 80% de dichos ésteres metílicos de ácidos grasos. Hay que resaltar que contenidos muy altos de dichos ésteres, más del 70% en peso, o más de 80% en peso, pueden tener un efecto desfavorable sobre la tasa de insolubles formada en el transcurso del envejecimiento de los aceites.

Es por lo que su contenido estará comprendido generalmente entre 30 y 80% o incluso entre 30 y 70%. En las variantes que contienen PAO ligera en combinación con PMA, su contenido estará comprendido generalmente entre 30 y 50%, o incluso entre 30 y 40%.

30 Preferentemente, los ésteres metílicos de ácidos grasos mayoritarios son de fórmula R1COOCH₃, donde R1 es un grupo olefínico mono, di o tri-insaturado que contiene de 11 a 23, preferentemente de 15 a 19 átomos, preferentemente 17 átomos de carbono. Las composiciones lubricantes para cajas de cambios de velocidades según la invención contienen preferentemente al menos 20% en peso, preferentemente al menos 25% en peso de dichos ésteres.

35 Todavía más preferentemente, los ésteres metílicos de ácidos grasos mayoritarios de fórmula R2COOCH₃, donde R2 es un grupo olefínico monoinsaturado que contiene de 11 a 23, preferentemente de 15 a 19 átomos, preferentemente 17 átomos de carbono. Las composiciones lubricantes para cajas de cambios de velocidades según la invención contienen preferentemente al menos 20% en peso de dichos ésteres.

Todos estos ésteres proceden preferentemente de bases de ésteres metílicos de ácido graso tal como se describen a continuación.

40 El sistema de base de los lubricantes según la presente invención también se puede completar con otras bases, en la medida en que el VI de dichas composiciones lubricantes sea superior a 250, preferentemente superior a 280, incluso más preferentemente superior a 300 o del orden de 320 y más, y la viscosidad cinemática a 100°C de dichas composiciones lubricantes está comprendida entre 5,5 y 7 mm²/s, preferentemente entre 6 y 6,5 mm²/s.

45 Estas otras bases pueden ser bases de origen mineral, sintético o natural. No obstante, preferentemente, no se empleará ninguna base que contenga ésteres de ácidos grasos que no sean ésteres metílicos de ácidos grasos descritos a continuación.

Bases ésteres metílicos de ácidos grasos

50 Las bases llamadas de tipo ésteres de ácido graso utilizadas en la formulación de lubricantes según la invención, aquí designadas como "bases ésteres metílicos de ácidos grasos", son en efecto mezclas de ésteres de ácido graso, que comprenden al menos 85% en peso, preferentemente al menos 90% o al menos 92%, preferentemente al menos 95%, incluso más preferentemente al menos 98% o incluso al menos 99% en peso de ésteres metílicos de ácidos grasos, de fórmula RCOOCH₃, donde R es un grupo parafínico u olefínico que contiene de 11 a 23, preferentemente de 13 a 19 átomos de carbono.

Las bases éster metílico de ácido graso utilizadas en los lubricantes según la invención están igualmente preferentemente prácticamente exentas de impurezas de tipo ésteres etílicos o más generalmente ésteres de alcoholes que comprenden 2 átomos de carbono o más.

5 También están prácticamente exentas de mono, di o triglicéridos, o incluso compuestos de tipo esteroles (vitamina E), o tocofenoles.

Dichas impurezas pueden tener, en efecto, un impacto sobre el nivel de viscosidad y el VI de las bases ésteres, que conduce principalmente a valores de VI más bajos que los deseados (VI inferiores a 250).

10 Así, los contenidos totales de dichas impurezas serán de menos de 15% en masa, preferentemente de menos de 10% o de 8% o de 5% en masa en las bases ésteres utilizadas para formular los lubricantes según la invención, incluso más preferentemente de menos de 2% o de menos de 1% en masa.

Estas bases ésteres metílicos de ácidos grasos contienen preferentemente al menos 70% en peso, preferentemente al menos 75%, incluso más preferentemente al menos 80% en peso de al menos un éster metílico de ácido graso de fórmula $R1COOCH_3$, donde R1 es un grupo olefínico mono, di o tri-insaturado que contiene de 11 a 23, preferentemente de 15 a 19 átomos, preferentemente 17 átomos de carbono.

15 Preferentemente, estas bases ésteres metílicos de ácidos grasos contienen al menos 65% en peso, preferentemente al menos 70% en peso de al menos un éster metílico de ácido graso de fórmula $R2COOCH_3$, donde R2 es un grupo olefínico monoinsaturado que contiene de 11 a 23, preferentemente de 15 a 19 átomos, preferentemente 17 átomos de carbono.

20 Preferentemente, la longitud de cadena media de los ácidos grasos que componen los ésteres de dichas bases está comprendida entre 17 y 19.

En estas bases ésteres metílicos de ácidos grasos, la o las insaturaciones de los grupos R1 y/o R2 tienen preferentemente forma cis.

La configuración "cis" designa la forma "barco", donde los dos hidrógenos están del mismo lado del enlace doble C=C, la configuración "trans" designa la forma silla.

25 La configuración cis o trans de dichos ésteres metílicos de ácidos grasos monoinsaturados afecta a sus características técnicas. Un enlace doble cis crea un codo en la cadena carbonada mientras que el enlace doble trans tiene más bien una estructura extendida.

30 Los ácidos grasos insaturados están presentes mayoritariamente en su forma "cis" en el estado natural. La forma "trans" está presente en el estado natural en alrededor de 2 a 8% en peso aproximadamente en las grasas de la leche, en aproximadamente 4,5% en masa en las grasas de la carne de buey y de cordero. Sin embargo se obtiene mayoritariamente durante procesos industriales de hidrogenación de las cadenas grasas poliinsaturadas presentes en algunos aceites.

35 Preferentemente, estas bases ésteres metílicos de ácidos grasos contienen menos de 5% en peso de ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados con al menos una insaturación de su cadena olefínica en forma trans (en adelante "ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados trans").

Los ésteres de ácidos grasos se pueden obtener a partir de ácidos grasos ellos mismos procedentes de fuentes naturales o bien de ácidos grasos sintéticos, obtenidos por ejemplo a partir de cortes del petróleo.

40 Se designa aquí como ácidos grasos a los monoácidos de cadena hidrocarbonada lineal, que comprende de 8 a 24 átomos de carbono. Pueden ser saturados, monoinsaturados, o poliinsaturados. Los ácidos grasos procedentes de fuentes naturales comprenden un número par de átomos de carbono.

Son, por ejemplo, los ésteres metílicos de los ácidos palmitoleico (16-1), oléico (18-1), linoleico (18-2), linolénico (18-3), eicosenoico (20-1), erúcico (22-1) o nervónico (24-1). El éster metílico del ácido oléico es particularmente preferido (18-1).

45 Entre los ésteres metílicos de los ácidos grasos anteriores, se preferirá en particular como compuestos mayoritarios aquellos de los ácidos palmitoleico (16-1), oléico (18-1) o linoleico (18-2). El éster metílico del ácido oléico es particularmente preferido.

Están presentes por ejemplo en los ácidos vegetales en forma de triglicéridos, o triésteres del glicerol. La hidrólisis de los triglicéridos conduce a los ácidos grasos correspondientes y al glicerol. Los ésteres metílicos se obtienen por esterificación de los ácidos grasos o directamente por transesterificación de los aceites con metanol.

50 Como aceite natural, se pueden citar los aceites de copra, de palma, de oliva, de cacahuete, de colza y de girasol, clásicos o genéticamente modificados de forma que se enriquezca su contenido en ácido oléico (colza y girasol oléico), los aceites de soja, de algodón, de sebo de buey, etc.

Preferentemente, las bases ésteres metílicos de ácido graso utilizadas en la invención son de origen natural, particularmente vegetal, obtenidas por ejemplo a partir de aceite de palma, de oliva, de cacahuete, o de aceites de colza o de girasol clásicos u oléicos.

5 Las bases de tipo ésteres metílicos de ácidos grasos utilizadas en la invención tienen típicamente una viscosidad cinemática a 100°C, medida por ASTM D445, comprendida entre 1,5 y 10 mm²/s, preferentemente entre 1,5 y 7 mm²/s, y un VI (ASTM 2270) del orden de 250 a 400.

El VI de estas bases es típicamente superior a 250, preferentemente superior a 280, o incluso superior a 300, o del orden de 320 y más.

10 Se utilizan a modo de base lubricante en las composiciones según la presente invención, y representan al menos 30% en peso del lubricante acabado, preferentemente al menos 35% en peso. Pueden estar presentes hasta contenidos del orden de al menos 50%, o 60%, o 70%, incluso al menos 80% en peso en relación al peso total del lubricante.

15 Los lubricantes según la invención, formulados con las bases ésteres metílicos de ácido graso de alto VI descritos anteriormente, muestran excelentes resultados en ahorros de carburante cuando se utilizan por ejemplo como aceite para cajas de cambios de velocidades.

Presentan también una buena estabilidad térmica, tal como se ha medido durante los ensayos de tipo GFCT-021-A-90, cuando el burbujeo con aire se reemplaza por burbujeo con nitrógeno.

20 Para evitar cualquier ambigüedad, se indica que la cantidad mínima de 30% de ésteres metílicos de ácidos grasos presentes en las composiciones según la invención, y que la cantidad mínima de 85% de ésteres metílicos de ácidos grasos presentes en las bases de tipo ésteres metílicos de ácidos grasos descritas anteriormente no tienen en cuenta eventuales ésteres en forma de compuestos sulfurados, fosforados o fosfosulfurados que se conocen como agentes antidesgaste y de presión extrema.

Estas cantidades no tienen en cuenta tampoco eventuales ésteres boratados conocidos como aditivos modificadores de la fricción.

25 **Polialfaolefinas y PMA:**

Polialfaolefinas pesadas:

30 Las polialfaolefinas empleadas en las composiciones lubricantes según la presente invención se llaman polialfaolefinas pesadas o de viscosidad. Permiten mezclas con los ésteres, y eventualmente PMA, descritos anteriormente, alcanzar en las composiciones lubricantes según la invención el objetivo deseado de viscosidad (entre 5,5 y 7 mm²/s, preferentemente entre 6 y 7 mm²/s, todavía más preferentemente entre 6 y 6,7 mm²/s a 100°C), sin degradar el VI, que sigue siendo superior a 250.

35 Los compuestos de tipo polialfaolefinas (PAO) "pesadas" o polialfaolefinas "de viscosidad" que entran en la composición según la invención se eligen entre las PAO de viscosidad cinemática a 100°C medida según ASTM D445 comprendida entre 40 y 3.000 mm²/s, preferentemente comprendida entre 150 y 1.500, preferentemente entre 300 y 1.200 mm²/s.

Su masa molecular en peso Mw es superior a 2.500 daltons, típicamente del orden de 4.000 a 50.000 aproximadamente.

Su masa molecular media en número, Mn es superior a 2.500 daltons, típicamente comprendida entre 3.000 y 20.000, preferentemente entre 3.000 y 10.000, preferentemente entre 3.000 y 7.000.

40 Su índice de polidispersidad Mw/Mn es del orden de 1,1 a 5 y más.

Estas polialfaolefinas se obtienen por ejemplo a partir de monómeros tales como el octeno, deceno, dodeceno, tetradeceno, hexadeceno, etc., solos o mezclados con otras olefinas.

45 Se pueden emplear solas o mezcladas en las composiciones según la invención, y representan al menos 10% en peso de dichas composiciones. Su porcentaje másico es preferentemente inferior al 30% en peso en dichas composiciones, de forma que se eviten limitaciones de solubilidad de aditivos o de viscosidad demasiado elevada. En otras palabras, el porcentaje másico de polialfaolefinas pesadas será suficientemente elevado para dar a las composiciones la viscosidad requerida, pero tendrá que seguir dentro de ciertos límites para evitar que lleve a composiciones demasiado viscosas o generar problemas de solubilidad de aditivos.

50 Está comprendido típicamente entre 10 y 25%, o 10 y 20% en peso, o entre 15 y 25% en peso, o entre 10 y 18% en peso, preferentemente entre 15 y 18% en peso de lubricantes para caja de cambios de velocidades según la invención.

Preferentemente, cuando las composiciones lubricantes para cajas de cambios de velocidades según la invención contienen PAO pesadas tal como se han descrito anteriormente, el porcentaje de ésteres metílicos de ácido graso de fórmula RCOOCH_3 , donde R es un grupo parafínico u olefínico que contiene de 11 a 23, preferentemente de 13 a 19 átomos de carbono, en dichas composiciones, es superior al 60%.

- 5 Preferentemente contienen entonces al menos 50% en peso, preferentemente al menos 55% en peso de al menos un éster metílico de ácido graso de fórmula R_1COOCH_3 , donde R_1 es un grupo olefínico mono, di o tri-insaturado que contiene de 11 a 23, preferentemente de 15 a 19 átomos, preferentemente 17 átomos de carbono.

- 10 Todavía más preferentemente, contienen entonces al menos 45% en peso, preferentemente al menos 50% en peso de al menos un éster metílico de ácido graso de fórmula R_2COOCH_3 , donde R_2 es un grupo olefínico monoinsaturado que contiene de 11 a 23, preferentemente de 15 a 19 átomos, preferentemente 17 átomos de carbono.

PMA y polialfaolefinas ligeras:

- 15 Las composiciones según la invención se pueden formular con tasas importantes de base ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados (50% en peso de base, incluso 60, 70% y más, lo que corresponde respectivamente a porcentajes de éster metílico de ácidos grasos insaturados de C12-C24, preferentemente C16-C24, preferentemente C18, del orden de 35%, 45%, o 50% y más en relación al peso total de lubricante).

No obstante, estas composiciones tienen el inconveniente de no ser compatibles con todas las calidades de juntas elastoméricas, principalmente los de tipo acrilatos y fluoroelastómeros.

- 20 A tal efecto, en una variante de la invención, se sustituye una parte de la cantidad de base éster utilizada, para reemplazarla por uno o varios compuestos de tipo polimetacrilatos (PMA), que son compuestos bien conocidos por el experto en la técnica, que intervienen principalmente como polímeros espesantes en las formulaciones lubricantes.

Los PMA de la presente invención tienen una viscosidad cinemática a 100°C, medida según la norma ASTM D445, preferentemente inferior a 500 mm^2/s , o incluso inferior a 250 mm^2/s , o incluso del orden de 200 mm^2/s .

- 25 Preferentemente, el porcentaje másico de PMA se elegirá de forma que la mezcla éster metílico de ácido graso y PMA represente al menos 60% en peso en los lubricantes según la invención.

Preferentemente, el porcentaje másico de PMA será significativamente equivalente al de los ésteres metílicos de ácido graso, es decir que la relación entre el porcentaje másico de polimetacrilato(s) y el porcentaje másico de éster(es) de ácido(s) graso(s) está comprendida entre 0,8 y 1,2.

- 30 La adición de estos PMA no degrada notablemente el VI de las composiciones según la invención.

Para facilitar su mezcla en una composición lubricante, los polimetacrilatos comerciales se presentan en forma de compuestos constituidos por polímero en un aceite de base de predilución. Dichos compuestos polimetacrilatos están formados de esta manera por 30 a 60% en peso, típicamente 50% en peso, de polímero (materia activa), en el aceite de predilución.

- 35 Los porcentajes másicos de PMA citados en la presente descripción se refieren al porcentaje de compuesto formado por la mezcla polimérica (materia activa) más aceite de predilución.

- 40 Los PMA empleados en las composiciones según la invención tienen una masa molecular en peso bastante baja, inferior a 30.000 daltons. Su incorporación obliga sin embargo a la incorporación de un codisolvente, que permitirá también respetar el objetivo de viscosidad cinemática a 100°C comprendida entre 5,5 y 7 mm^2/s y mejorar la compatibilidad con los elastómeros para los lubricantes según la invención.

Este codisolvente no debe tampoco degradar el VI de las composiciones.

Así, en las variantes de la invención que comprenden PMA, se incorporan polialfaolefinas PAO ligeras como codisolvente de dichos PMA.

- 45 Los PMA tal como se han descrito anteriormente son aditivos espesantes bien conocidos por el experto en la técnica, cuyo papel es el de aumentar la viscosidad tanto en caliente como en frío.

En una variante de la invención, se utiliza como alternativa a estos PMA, uno o varios otros aditivos espesantes igualmente conocidos por el experto en la técnica, en combinación con las polialfaolefinas ligeras descritas a continuación como codisolvente. Estos otros aditivos espesantes se pueden utilizar solos o en mezcla, y eventualmente en mezcla con los PMA, exactamente en las mismas condiciones que los PMA.

Estos otros espesantes se seleccionarán por su elevado VI (superior a 200, preferentemente a 250, o incluso a 280, o incluso a 300, preferentemente del orden de 320 o más), y por su resistencia al cizallamiento adaptada a una utilización en los lubricantes para caja de cambios de velocidades.

5 También para sustituir una parte de la cantidad de base éster utilizada en las composiciones según la invención, se pueden utilizar copolímeros de polialfaolefinas (PAO)/etileno, tales como por ejemplo el LUCANT® comercializado por Mitsui, o dímeros de etileno-propileno (EPDM), tales como por ejemplo el TRILENE CP 80 comercializado por LYON Coplymers, o copolímeros de estireno-acrilatos o derivados o copolímeros de PMA. Los poliisobutenos (PIB) no aportan suficiente VI, y los OCP o Starpolymers no son estables frente al cizallamiento.

10 Algunos de estos compuestos, tales como los EPDM, se presentan en forma de compuestos líquidos casi exclusivamente constituidos por materia activa polimérica (es decir por ejemplo que el Trilene está constituido casi exclusivamente por EPDM).

Otros se presentan en forma de compuestos constituidos por polímero (materia activa) en un aceite de base de predilución. Es el caso por ejemplo de los copolímeros PAO/Etileno, que están constituidos por 30 a 60% en peso, típicamente 50% en peso de polímero (materia activa), en aceite de predilución.

15 Cuando ese es el caso, los porcentajes máxicos de espesantes citados en la presente descripción hacen referencia al porcentaje de compuesto constituido por la mezcla polimérica (materia activa) más aceite de predilución.

Preferentemente, el porcentaje máxico de estos espesantes, solos o en mezcla, o en mezcla eventual con los PMA descritos anteriormente, se elegirá de forma que la mezcla éster metílico de ácido graso, espesante(s), y eventualmente PMA, represente al menos 60% en peso en los lubricantes según la invención.

20 Preferentemente, el porcentaje máxico del o de los espesantes, o de la mezcla de espesantes y PMA, será sensiblemente equivalente al de los ésteres metílicos de ácido graso.

Es decir que la relación entre el porcentaje máxico del o de los espesantes, o de la mezcla espesantes y PMA, y el porcentaje máxico de éster(es) de ácido(s) graso(s) está comprendida entre 0,8 y 1,2.

PAO ligeros:

25 Al igual que las polialfaolefinas pesadas, las polialfaolefinas ligeras se obtienen por ejemplo a partir de monómeros tales como el octeno, deceno, dodeceno, tetradeceno, hexadeceno, etc., solos o en mezcla con otras olefinas. Se pueden emplear también solas o en mezcla en las composiciones según la invención.

30 Las PAO llamadas ligeras tienen una viscosidad cinemática a 100°C medida según la norma ASTM D445 comprendida entre 1,5 y 6 mm²/s, preferentemente inferior a 3 mm²/s, del orden de 2 mm²/s, una viscosidad cinemática a 40°C medida según la norma ASTM D445 comprendida entre 4 y 32 mm²/s, preferentemente inferior a 6 mm²/s, del orden de 5 mm²/s, y una masa molecular en peso (obtenida por cromatografía gaseosa) inferior a 500, preferentemente inferior a 300, típicamente del orden de 290 o 285 daltons.

35 Representan preferentemente al menos 10% en peso de los lubricantes para caja de cambios de velocidades según la invención. Su porcentaje máxico es preferentemente inferior al 30% en peso en dichos lubricantes, de forma que se eviten las limitaciones de solubilidad de los aditivos. En otras palabras, el porcentaje máxico de polialfaolefinas ligeras será suficientemente elevado para solubilizar la cantidad de PMA (y/o otros espesantes tales como se han descrito anteriormente) necesaria para dar a las composiciones la viscosidad requerida, pero tendrá que seguir en ciertos límites para evitar los problemas de solubilidad de los aditivos. Típicamente, su porcentaje máxico está comprendido entre 10 y 25%, preferentemente entre 15 y 25% en peso, o entre composiciones según la invención.

40 Preferentemente, el porcentaje máxico de PAO ligeras es de al menos 10% y el porcentaje máxico de PMA(s) (y/o de otros espesantes descritos anteriormente) se elegirá de forma que la mezcla del éster metílico de ácido graso con los PMA(s) y/o con los otros espesantes tales como se han descrito anteriormente, representa al menos 60% en peso en las composiciones lubricantes para cajas de cambios de velocidades según la invención.

45 Todavía más preferentemente, el porcentaje máxico en PMA(s) y/o en otro(s) espesante(s) tales como se han descrito anteriormente será significativamente equivalente al de los ésteres metílicos de ácido graso, es decir que la relación entre el porcentaje máxico de polimetacrilato(s) y el porcentaje máxico de éster(es) de ácido(s) graso(s) está comprendida entre 0,8 y 1,2.

50 Las composiciones según la invención así formulada con bases ésteres metílicos de ácido graso, PMA y PAO ligera, presentan una menor agresividad que las variantes que contienen únicamente éster metílico y PAO pesada, en ensayos dinámicos realizados en juntas de diferentes cualidades. En particular, se observa menos variación de volumen y de deterioro de las propiedades mecánicas en las juntas fluoroelastómeras.

Por otra parte, se ha constatado una casi ausencia de insolubles para los aceites según la invención que contienen PMA y PAO ligera, después de los ensayos de oxidación GFCT-021-A-90 a 160°C, lo que constituye una mejora importante en relación a la otra variante.

Cuando se efectúan ensayos de envejecimiento térmico, en las condiciones de GFCT-021-A-90, a 160°C, y reemplazando el burbujeo con aire por burbujeo con nitrógeno, se constata un espesamiento inicial, probablemente debido a un fenómeno de transesterificación entre el PMA y el éster metílico, y luego una estabilidad posterior del producto.

5 *Otros aceites de base:*

Las composiciones lubricantes según la invención pueden contener como bases lubricantes, además de los ésteres metílicos de ácidos grasos descritos anteriormente, en combinación con las PAO pesadas, o de las PAO ligeras y de las PMA, cualquier tipo de bases lubricantes conocidas por el experto en la técnica, en la medida en que el VI de dichas composiciones lubricantes sea superior a 250, preferentemente superior a 280, incluso más preferentemente superior a 300 o del orden de 320 y más, y la viscosidad cinemática a 100°C de dichas composiciones lubricantes esté comprendida entre 5,5 y 7 mm²/s. Estos aceites de base pueden ser de origen mineral, sintético o natural.

Los aceites de base mineral pueden incluir cualquier tipo de bases obtenidas por destilación atmosférica y al vacío del petróleo bruto, seguidas de operaciones de refinado tales como extracción con disolventes, desasfaltado, desparafinado del disolvente, hidrot ratamiento, hidro craqueo e hidro isomerización, hidro acabado, etc.

15 Los aceites de base sintéticas pueden incluir aceites que pertenecen a los grupos IV, V y VI de la clasificación API, incluyendo las polialfaolefinas, las olefinas poliinternas, las alquilaromáticas, alquilbenceno, alquilnaftalenos, los ésteres, los diésteres, los ésteres de polioles tales como ésteres de pentaeritritol, los oligómeros de alfaolefinas y de ésteres y los polialquilenglicoles.

20 Preferentemente, no se empleará ninguna base que contenga ésteres de ácidos grasos diferentes a las bases de tipo ésteres metílicos de ácidos grasos descritos anteriormente.

Viscosidad y VI de los aceites según la invención.

Los aceites según la invención se caracterizan por un VI muy alto. Su VI, medido según la norma ASTM 2270, es superior a 250, preferentemente superior a 280 o incluso superior a 300, o incluso del orden de 320 o más.

25 También están caracterizadas por una baja viscosidad a las temperaturas de servicio (valores de visco a la temperatura de utilización, valor de las temperaturas de utilización), y una viscosidad cinemática a 100°C, KV 100, medida según la norma ASTM D445, comprendida entre 5,5 y 7 mm²/s, preferentemente comprendida entre 6 y 6,5 mm²/s.

El comportamiento en viscosidad de los lubricantes está determinado por las bases y los aditivos espesantes y modificadores de VI empleados en su formulación.

30 En particular, es importante, para alcanzar los valores de VI muy elevados de los aceites según la invención, que el o los ésteres metílicos de ácidos grasos monoinsaturados empleados tengan ellos mismos un VI muy elevado.

Ahora bien, el VI de estos ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados está muy influido por la presencia de impurezas, principalmente por la presencia de ésteres de ácidos grasos insaturados y alcoholes diferentes al metanol, por ejemplo etanol. Los ésteres metílicos de ácidos grasos comerciales tienen así unos VI que pueden variar en una amplia gama, como lo muestran los valores de VI de los siguientes oleatos comerciales, extraídos del catálogo Unichema.

Oleato de metilo	KV 100	=	1,8	VI	=	320
Oleato de isopropilo	KV 100	=	2,0	VI	=	221
Oleato de isobutilo	KV 100	=	2.3	VI	=	229
Oleatos de 2-etilhexilo	KV 100	=	2,7-2,8	VI	=	159

Aditivos antidesgaste y/o de extrema presión

40 Las composiciones lubricantes según la presente invención contienen al menos un agente antidesgaste y/o de extrema presión fosfosulfurada, sulfurada o fosforada, preferentemente presente en contenidos comprendidos entre 0,01 y 12%, preferentemente entre 0,01 y 5% en peso en relación al peso total de lubricante.

Las composiciones según la invención contienen preferentemente a la vez el elemento azufre y el elemento fósforo. Preferentemente, contienen bien al menos un aditivo fosforado y al menos un aditivo sulfurado, o bien al menos un aditivo fosfosulfurado.

45 Los contenidos máxicos del elemento azufre son típicamente del orden de 1 a 3% en peso (según las formulaciones y los objetivos) y los contenidos de fósforo del orden de 500 a 3.000 ppm (según las formulaciones y los objetivos).

Aditivos antidesgaste y de extrema presión fosfosulfurados

Los aditivos antidesgaste y extrema presión fosfosulfurados utilizados en la presente invención son por ejemplo y de forma no limitativa el ácido tiofosfórico, el ácido tiofosforoso, los ésteres de estos ácidos, sus sales y los ditiofosfatos, particularmente los ditiofosfatos de zinc.

5 Se pueden citar a modo de ejemplo de aditivos antidesgaste y de extrema presión fosfosulfurados, aquellos que comprenden de 1 a 3 átomos de azufre, tales como el monobutiltiofosfato, monoociltiofosfato, monolauriltiofosfato, dibutiltiofosfato, dilauriltiofosfato, tributiltiofosfato, triociltiofosfato, trifeniltiofosfato, trilauriltiofosfato, monobutiltiofosfito, monoociltiofosfito, monolauriltiofosfito, dibutiltiofosfito, dilauriltiofosfito, tributiltiofosfito, triociltiofosfito, trifeniltiofosfito, trilauriltiofosfito y sus sales.

10 Ejemplos de sales de los ésteres del ácido tiofosfórico y del ácido tiofosforoso son los obtenidos por reacción con un compuesto nitrogenado tales como el amoniaco o una amina o el óxido de zinc o el cloruro de zinc.

Aditivos antidesgaste y de extrema presión fosforados

Las composiciones lubricantes según la presente invención también pueden contener aditivos antidesgaste y de extrema presión fosforados, tales como por ejemplo los fosfatos de alquilo o fosfonatos de alquilo, el ácido fosfórico, el ácido fosforoso, los mono, di y triésteres del ácido fosforoso y del ácido fosfórico y sus sales.

15 *Aditivos antidesgaste y de extrema presión sulfurados*

Se pueden citar a modo de ejemplo de aditivos antidesgaste y de extrema presión sulfurados, los ditiocarbamatos, tiadiazoles y benzotiazoles y las olefinas sulfuradas.

20 Las olefinas sulfuradas más comunes son a menudo se llaman también SIBs, por sus iniciales en inglés: "sulfurized IsoButylenes". Estas olefinas sulfuradas generalmente se obtienen mediante una reacción de sulfuración de olefinas con azufre, hidrógeno sulfurado o sulfuros de metales alcalinos hidratados, por ejemplo sulfuro de sodio.

Algunas olefinas sulfuradas particulares se pueden obtener mediante procedimientos catalíticos, por ejemplo por reacción del sulfuro de hidrógeno con el isobutileno en presencia de catalizador. Estos procedimientos conducen a productos puros, de estructura mejor definida, que tienen una tasa de azufre (ASTM D2622) más elevada y una tasa de azufre activo (ASTM D-1662) generalmente más pequeña que las SIBs comúnmente utilizadas.

25 *Relación S/P*

30 En las composiciones lubricantes para transmisiones, el contenido de azufre del aceite de base o de la mezcla de aceite de base, así como las cantidades respectivas de aditivos extrema presión fosfosulfurados, fosforados y sulfurados, principalmente olefinas sulfuradas, se eligen generalmente de forma que dichas composiciones presenten una relación entre su contenido de elemento azufre, medido según la norma ASTM D2622 y su contenido de elemento fósforo, medido según la norma ASTM D5185, es decir S/P, comprendido entre 3 y 60.

Los lubricantes de transmisión que tengan una relación S/P superior a 30 generalmente son productos de tipo "económico" con una tasa muy baja de tratamiento de aditivos y con contenidos de fósforo reducidos.

35 Los productos mixtos para cajas de cambios de velocidades y puentes generalmente tienen un valor S/P comprendido entre 20 y 30, preferentemente próximo a 20, lo que corresponde a la minimización de la cantidad de azufre para mejorar la compatibilidad con los sincronizadores.

Los productos que presentan una relación inferior a 20 se destinan a las cajas de cambios de velocidades más que a los puentes.

40 Las composiciones lubricantes según la presente invención tienen una relación S/P tal como se ha definido anteriormente comprendida entre 3 y 60, o incluso entre 5 y 60, más particularmente inferior a 30, preferentemente inferior a 20, incluso más preferentemente inferior a 15 o a 10.

Otros aditivos

45 Las composiciones lubricantes según la invención también pueden contener cualquier tipo de aditivos adaptados a su utilización conocidos por el experto en la técnica para su utilización en las formulaciones de aceites para transmisiones, por ejemplo uno o varios aditivos elegidos entre los aditivos modificadores de la fricción, los aditivos antioxidantes (por ejemplo antioxidantes aminados), los inhibidores de corrosión, presentes en los contenidos habituales requeridos para la aplicación.

Modificadores de la fricción

50 Los aditivos modificadores de la fricción permiten limitar los frotamientos en régimen de lubricación límite o mixta formando monocapas adsorbidas en las superficies de los metales. Los ésteres metílicos de ácidos grasos empleados como base en los lubricantes según la invención poseen esta propiedad. Sin embargo, cuando se emplean como aditivos modificadores de la fricción en las composiciones lubricantes, su porcentaje másico es

inferior al 10%, generalmente comprendido entre 0,01 y 5% en peso en relación con el peso total de composición lubricante.

5 Dichos lubricantes según la invención pueden contener además, a modo de modificadores de la fricción, moléculas tales como alcoholes grasos, aminas grasas etoxiladas o no, ácidos grasos, amidas obtenidas a partir de ácidos de aminas grasas, o incluso succinimidas formadas por reacción de ácidos succínicos alifáticos y de aminas primarias, imidazoles, aminas terciarias, fosfonatos alifáticos, fosfatos, tiofosfonatos, tiofosfatos alifáticos, y derivados orgánicos del molibdeno.

Las cadenas alifáticas de estos compuestos tienen en general un mínimo de 8 átomos de carbono.

10 Otros aditivos modificadores de la fricción pueden contener combinaciones de dihidroalquilaminas N sustituidas con un grupo alifático que tengan aproximadamente 14 a 20 átomos de carbono, en combinación eventual con trimetilendiaminas que tengan al menos un N sustituyente alifático, o con imidazoles N sustituidos con grupos hidroxialquilalifáticos.

Estos compuestos se pueden presentar, preferentemente, con contenidos comprendidos entre 0,01% y 10% en peso en los lubricantes según la presente invención.

15 *Depresores del punto de fluidez*

Las composiciones según la invención pueden contener uno o varios aditivos de un aditivo depresor del punto de fluidez. Puede tratarse, por ejemplo, de poliacrilatos, acetatos de etil-vinilo, copolímeros etilénicos y derivados de condensación del naftaleno.

Estos aditivos podrían típicamente estar presentes en 0,1 a 2% en peso.

20 *Agentes anticorrosión y agentes pasivantes del cobre*

Estos son por ejemplo compuestos tales como los poliisobuteno succínico anhídrido, sulfonatos tiadiazoles y mercaptobenzotiazol. Están típicamente presentes en las composiciones lubricantes según la invención en contenidos comprendidos entre 0,01 y 1% en peso.

25 Los aceites según la invención también pueden contener cualquier tipo de aditivos apropiados para su utilización, y principalmente:

- detergentes tales como por ejemplo los sulfonatos, fenatos, salicilatos de calcio, sodio, magnesio o bario, presentes en contenidos comprendidos entre 0 y 5% en peso
- dispersantes como los derivados de Poliisobutileno succínico anhídrido, entre 0 y 5%
- antioxidantes, que pueden ser por ejemplo antioxidantes aminados (ocatadifenilaminas, fenil-alfa-naftil aminas, ...), fenólicos (BHT y derivados), sulfurados (fenatos sulfurados).

35 La presente invención se refiere igualmente a la utilización de las composiciones lubricantes para cajas de cambios de velocidades descritas anteriormente para producir ahorros de carburantes superiores a 1%, preferentemente superiores a 2,5%, medidos en las condiciones estándar del ensayo NEDC según la Directiva EEC 90/C81/01 que fija límites de emisión nacionales para algunos contaminantes atmosféricos ("emission test cycles for the certification of light duty vehicles in Europe", Bruselas, 2001), en vehículos de motor.

Las composiciones según la invención están particularmente adaptadas para producir ahorros de carburante en vehículos ligeros de gasolina o diesel, o equipados con un motor eléctrico híbrido.

40 Efectivamente, en un funcionamiento de motor híbrido, la energía cinética se recupera y acumula durante el frenado para una restitución posterior. El aceite de la caja de cambios de velocidades tiene por lo tanto un impacto tanto más importante en los ahorros de carburante generados en dicho vehículo ya que la caja de cambios de velocidades también está requerida en estas fases de desaceleración.

45 Otro aspecto de la invención se refiere también a la utilización de bases de tipo ésteres metílicos de ácidos grasos tales como se han descrito anteriormente como base lubricante para formular aceites para caja de cambios de velocidades que genera ahorros de carburantes superiores al 1% preferentemente superiores al 2,5% medidos en las condiciones estándar del ensayo NEDC según la Directiva EEC 90/C81/01 que fija los límites de emisión nacionales para algunos contaminantes atmosféricos ("emission test cycles for the certification of light duty vehicles in Europe", Bruselas, 2001). Estas bases se utilizan preferentemente en contenidos de al menos 30% en peso de lubricante acabado, preferentemente al menos 35% en peso. También pueden estar presentes hasta contenidos del orden de al menos 50% o 60%, o 70%, incluso al menos 80% en peso en relación al peso total de lubricante.

50 **Ejemplo 1: preparación de las composiciones lubricantes**

Se preparan composiciones lubricantes según la invención (aceites A y B) que comprenden al menos 35% en peso de una base lubricante constituida mayoritariamente por ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados, y cuyas características se reagrupan en la tabla 1. Los porcentajes son porcentajes máxicos en relación al peso total de lubricante.

Tabla 1: base ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados	Base ésteres metílicos de ácidos grasos
Ésteres metílicos de ácido graso (EN 14103)	
Contenido de ésteres metílicos de ácido graso, ácidos de C12-C24, (g/100 g de base, según la norma EN 14103)	93,2
Contenido de ésteres metílicos saturados, (g/100 g de base, según la norma EN 14103)	9,2
Contenido de ésteres metílicos mono, di, tri-insaturados cis, ácidos de C16-C20, (g/ 100 g de base, EN 14103)	80,6
Contenido de ésteres metílicos mono insaturados cis, ácidos de C16-C20, (g/100 g de base, según la norma EN 14103)	73,1
Contenido de oleato de metilo (g/100 g de base, según la norma EN 14103)	64,9
Glicerol libre y total (EN 14105)	
Glicerol libre (g/100 g de base)	< 0,005
Monoglicéridos (g/100 g de base)	< 0,005
Diglicéridos (g/100 g de base)	0,01
Triglicéridos (g/100 g de base)	0,09
Glicerol total (g/100 g de base)	0,011
Longitud media de cadena de los ácidos grasos	17,7
KV 100 (ASTM D445), mm ² /s	2,3
VI (ASTM D2270)	320

5 La PAO pesada empleada en los aceites A está disponible con la referencia comercial ExxonMobil Chemicals, Spectracyn 1000, que tiene una viscosidad cinemática a 100°C de 1.000 mm²/s.

La PAO ligera empleada en el aceite B se comercializa por Exxon Mobil Chemicals con la referencia SHF-23, que tiene una viscosidad cinemática a 100°C de 1,8 mm²/s.

El polimetacrilato empleado en el aceite B es el PAS 501 proporcionado por Sanyo Chemical.

10 La aditivación de las composiciones según la invención así preparadas es una aditivación clásica de lubricantes para caja de cambios de velocidades. Estas composiciones comprenden 9,5% en masa del paquete para engranajes comercializado por Lubrizol con la referencia OS 215497, y que contiene:

- un agente antidesgaste fosforado,
- un agente de extrema presión sulfurado,
- 15 - un inhibidor de corrosión de tipo dimercaptanbenzotiadiazol,
- un antioxidante aminado.

La Tabla 2 reagrupa las características de los aceites A y B según la invención. Los % indicados son % máxicos en relación al peso total de lubricante.

20

Tabla 2: características de los aceites según la invención			A	B
Nombre comercial	Naturaleza química	Función		
OS 215497		Paquete engranajes	9,5%	9,5%

Sturaco 7098S	Fosfato de amina	Modificador de la fricción	0,5%	0,5%
Base ésteres metílicos de ácido graso	Ésteres metílicos de ácidos grasos	Base	73,8%	35,45%
PAS 501	PMA	Base	-	34,5%
Spectracyn 100	PAO pesada KV 100 1.000 mm ² /s	Espesante y mejorante de VI	16	-
PAO 2 SHF -23	PAO ligera, KV 100 1,8 mm ² /s	Espesante y mejorante de VI	-	20
SM31		Antiespuma	-	0,05%
Viscoplex 1-256		PPD (para punto depresor o reductor del punto de fluidez)	0,2%	-
TOTAL:			100%	100%
KV40, mm ² /s (ASTM D445)			19,98	21,49
KV 100, mm ² /s (ASTM D445)			6,53	6,51
VI (ASTM D2270)			323	291
KV-10 mm ² /s (ASTM D445)			119	
S/P (respectivamente ASTM D2622 y ASTM D5185)			6,56	6,56

Ejemplo 2: Ensayo NEDC

5 Las medidas de calentamiento de los aceites en servicio y de consumo de carburantes se hacen sometiendo un motor de banco de ensayo o de vehículo real al ciclo modelo NEDC (también llamado ECE EUDC) según la Directiva EEC 90/C81/01 01) que fija los límites de emisión nacionales para algunos contaminantes atmosféricos ("emission test cycles for the certification of light duty vehicles in Europe", Bruselas, 2001). Las características de este ciclo motor se recogen en la figura 1, que describe la velocidad (en km/hora) impuesta en función del tiempo (en segundos), respectivamente en los ciclos ECE 15 y EUDC.

El ciclo NEDC corresponde a 4 ciclos ECE y un ciclo EUDC: NEDC = 4 x ECE 15 + EUDC.

10 La siguiente tabla 3 resume las características globales de este ciclo, representativas de la media de los trayectos cotidianos en Europa.

Tabla 3: ciclos ECE15 Y EUDC

Características	Unidades	ECE15	EUDC
Distancia	Km	4 x 1.013 = 4.052	6.955
Duración	s	4 x 195 = 780	400
Velocidad media	Km/h	18,7, parada incluida	62,6
Velocidad máxima	Km/h	50	120

15 Este ciclo NEDC se realiza en un banco motor, que utiliza un motor de gasolina de potencia 88 kW, una caja de cambios de velocidades manual y un robot de cambios de velocidades Clemessy.

El aceite de referencia (REF) es un aceite comercial para caja de cambios de velocidades manual utilizado en los vehículos ligeros de turismo, de grado 75W80, de viscosidad cinemática 8 mm²/s a 100°C y de VI del orden de 150, formuladas con bases convencionales parafínicas de Grupo I (esencialmente de tipo Solvent Neutral 150).

Ejemplo 3: medida del calentamiento de los aceites en servicio

5 La temperatura inicial de los aceites es de 22°C. La temperatura final de los aceites cajas de cambios de velocidades ensayadas al final del ensayo se recogen en la tabla 4 siguiente.

Se observa que los aceites según la invención A y B, formulados con al menos 35% en masa de base de tipo éster metílico de ácidos grasos, conducen a calentamientos muy inferiores a la referencia comercial. Se constata también que durante ensayos que simulan una conducta en trayectos bastante cortos, representativos de la media de los trayectos cotidianos, la temperatura en servicio de los aceites de la caja de cambios de velocidades está comprendida entre 40 y 50°C.

Tabla 4: elevación de temperatura de los aceites en servicio

	A	B	REF
T inicial (°C)	22	22	22
T final (°C)	44,3	44,7	50
ΔT (°C)	22,3	22,7	28

Ejemplo 4: medida del ahorro de carburante

15 El consumo de carburante está calculado según la Directiva EEC 90/C81/01 que fija los límites de emisión nacionales para algunos contaminantes atmosféricos ("emission test cycles for the certification of light duty vehicles in Europe", Bruselas, 2001). Se mide la cantidad de gas emitido en el escape, y se calcula así el consumo másico de carburante.

Los resultados obtenidos se reagrupan en la tabla 5 siguiente.

Tabla 5: medida del ahorro de carburante con los aceites según la invención	A	B	REF
Temperatura inicial °C	22,0	22,0	22,0
Temperatura final después NEDC, °C	22,3	22,6	28,0
Ahorros de carburante/REF, después NEDC (% de consumo másico)	3%	2,5%	0%

20 Se constatan ahorros significativos de carburantes con los aceites A y B según la invención. El calentamiento está también limitado (5 a 6 grados menos que la referencia).

25 Por otra parte, durante ensayos NEDC tal como se han descrito anteriormente, pero realizados en vehículos híbridos de potencia superior, equipados de cajas de cambios de velocidades automáticas, estos aceites han demostrado ahorros de carburante del orden del 3%.

El vehículo híbrido utilizado comprendía una caja de cambios de velocidades mecánica automatizada con el objetivo de aplicar una estrategia de cambio de velocidades específica para la optimización de una explotación híbrida.

30 Es preciso señalar que para cajas de cambios de velocidades automatizadas, la directiva EEC 90/C81/01 no impone, como en el caso de las cajas manuales, los puntos de cambio de velocidades. Estos se administran de forma optimizada con un procesador. Por lo tanto es difícil comparar estos últimos resultados de ensayos con los anteriores.

Sin embargo, en un funcionamiento de motor híbrido, se ralentiza (con recuperación de energía) para frenar. Por lo tanto se puede pensar de forma razonable que el aceite de la caja de cambios de velocidades tiene por lo tanto un impacto aún más importante sobre los ahorros de carburante generados en dicho vehículo.

35

Ejemplo 5: correlación entre ahorros de carburante y viscosidad cinemática a 40°C

Teniendo en cuenta las condiciones de temperatura en servicio, se han medido, para diferentes aceites de caja de cambios de velocidades, los ahorros de carburantes en las condiciones descritas anteriormente en el ejemplo 4, y se han correlacionado estos ahorros con su viscosidad cinemática a 40°C.

5 Los resultados se recogen en la siguiente tabla 6:

Tabla 6	A	B	H	C	G	REF
KV 40, mm ² /s	19,98	21,49	26,60	29,80	31,10	48,10
Ahorros de carburante/ REF, después ciclo NEDC (% de consumo másico)	3%	2,5%	2%	0,8%	1,5%	0%

Tabla 6: correlación entre ahorros de carburante y viscosidad cinemática a 40°C.

Los aceites A y B son aceites según la invención cuyas características se encuentran en la tabla 2, y REF la referencia para el consumo de carburante descrito anteriormente.

10 El aceite C es un aceite de caja de cambios de velocidades que tiene la misma aditivación que los aceites A y B, pero formulada a partir de bases minerales de grupo I y III con VI de 160.

El aceite G es un aceite de caja de cambios de velocidades formulado a partir de bases de grupo I, KV 100 = 8 mm²/s, VI del orden de 150.

El aceite H es similar al aceite C, con un VI de 200.

15 Se constata que los ahorros de carburante realizados son tanto más elevados cuanto menor es la viscosidad cinemática a 40°C, con una correlación casi lineal.

Ejemplo 6: tasa de insolubles de los aceites según la invención.

Se ha realizado un ensayo de oxidación según la norma GFCT-021-A-90, a 140°C, en aceites según la invención. Los aceites A y B son aquellos cuyas características se encuentran en la tabla 2. Los resultados se recogen en la tabla 7 siguiente.

Tabla 7	A	B
Aceite nuevo		
KV40, mm ² /s	19,98	21,49
KV100, mm ² /s	6,53	6,51
Fin del ensayo		
KV40, mm ² /s	64,95	
KV100, mm ² /s	14,02	165,4
Insolubles % másico	19,3	0,6

Tabla 7: ensayo de oxidación a 140°C, GFCT-021-A-90.

20 Se constata sin sorpresa que los aceites según la invención resisten mal las condiciones oxidantes a alta temperatura, con un aumento grande de su viscosidad cinemática. Sin embargo, su tasa de insolubles es baja. En particular los aceites B, formulados con ésteres metílicos de ácido graso combinados con PMA y PAO ligeras, presentan una tasa de insolubles excepcionalmente baja.

25 **Ejemplo 7: estabilidad térmica de los aceites según la invención.**

30 Se ha realizado un ensayo de envejecimiento térmico, en los aceites A y B según la invención. Este ensayo se hace en las condiciones del ensayo normalizado GFCT-021-A-90, a 160°C, pero se sustituye el burbujeo con aire por burbujeo con nitrógeno de forma que se lleve a condiciones no oxidantes. Esta ausencia de oxígeno en el aire es representativa del confinamiento en el que se coloca un aceite de caja de cambios de velocidades en servicio. La evolución de la viscosidad cinemática a 100°C de los aceites A y B según la invención en el transcurso del ensayo se recoge en la tabla 8 siguiente:

Tabla 8	Tiempo (hora)	Aceite A	Aceite B
Viscosidad cinemática a 100°C (mm ² /s)	0 (aceite nuevo)	6,53	6,51
	24	7,44	13,83
	96	7,67	12,77
	120	7,69	12,83
	144	7,74	13,43
	168	7,76	13,28
	192	7,81	13,41

Tabla 8: evolución de la viscosidad cinemática a 100°C en función del tiempo, ensayo de envejecimiento térmico a 160°C

5 Se constata que el aceite A es muy estable con la temperatura. Para el aceite B, se constata un aumento inicial significativo de la viscosidad, luego el producto permanece muy estable con el transcurso del tiempo. La tasa de insolubles medida para los dos aceites es muy baja, respectivamente de 0,01 y 0,065 al cabo de 200 horas de ensayo.

permanece muy estable con el transcurso del tiempo. La tasa de insolubles medida para los dos aceites es muy baja, respectivamente de 0,01 y 0,065 al cabo de 200 horas de ensayo.

10 El aceite B presenta por lo tanto la ventaja de una tasa de insoluble excepcionalmente baja después de ensayo de oxidación con un espesamiento inicial constatado durante ensayos de envejecimiento térmico.

En cuanto al aceite A, es muy estable térmicamente, con tasas de insolubles muy elevadas durante ensayos de oxidación.

El índice de ácido pasa de 3,5 a 6,5 para el aceite A, lo que muestra una muy débil degradación de la base éster metílico de ácidos grasos.

15 El índice de ácido pasa de 3,7 a 2,1 para el aceite B, lo que no es sorprendente si se considera que el fenómeno de espesamiento inicial se debe a una reacción de transesterificación de los ésteres metílicos de ácidos grasos con los alcoholes pesados del PMA.

Ejemplo 8: medida de la duración de vida en servicio de los aceites según la invención.

20 Se ha realizado un ensayo real en un vehículo Peugeot 307 circulando, en el que la caja de cambios de velocidades manual está lubricada con el aceite B.

Se ha medido la viscosidad del aceite, representativa de su envejecimiento, los contenidos de algunos elementos metálicos, representativos del desgaste de las piezas mecánicas, así como el contenido de algunos elementos (principalmente Ca, Zn, P, Mg, Mo, Bo, Na), cuya presencia permite verificar si los aditivos no se degradan.

Los resultados se recogen en la tabla 9 siguiente.

25 Se constata en particular que la viscosidad a 100 y a 40°C, dentro del error de la medida, permanece constante.

Se observa de hecho una ligera disminución del KV 100: se trata del efecto del cizallamiento en servicio.

No se observa en particular ningún aumento de viscosidad debido a un problema de oxidación del aceite. El VI permanece igualmente en valores que permiten alcanzar un efecto FE (Fuel Eco o de ahorro de carburante).

30 Estos excelentes resultados están relacionados *a priori* con el calentamiento moderado sufrido por los aceites en servicio, y con el confinamiento de los aceites en las cajas de cambios de velocidades, que limita el contacto con el oxígeno del aire.

El contenido en elemento presente en los principales aditivos para las cajas de cambios de velocidades (P, Ca, Zn) medido por ICP permanece igualmente constante dentro del error de la medida.

35 Se observa un ligero "aumento" de su contenido: podría tratarse de evaporación, pero más probablemente de la incertidumbre "natural" de la medida sobre

Los niveles de desgaste observados son pequeños y no permiten detectar ninguna anomalía en la protección de las piezas de la caja de cambios de velocidades por el lubricante.

ES 2 561 477 T3

El bajo índice de ácido medido en el aceite después de 30.000 km de ensayo en vehículo permite también concluir que no hay degradación de los ésteres utilizados como base lubricante.

Tabla 9	B (inicial)	B (después de 30.000 km ensayo vehículo)
Aceite		
M D445)	21,49	22,5
KV 100°C (mm ² /s, ASTM D445)	6,51	6,3
VI (ASTM D2270)	291	258
Aditivos		
Calcio ppm	3.480	3.579
Zinc ppm	1.640	1.686
Fósforo ppm	2.180	2.296
Desgaste		
Fe ppm	-	47
Pb ppm	< 0,6	4
Cu ppm	-	18
Sn ppm	-	< 1
Cr ppm	-	1
Al ppm	-	6
Ni ppm	-	< 1
Índice de ácido	-	2,6

Tabla 9: evolución de los parámetros químicos y contenidos de elemento de aceite en servicio

REIVINDICACIONES

- 1.** Composición lubricante para cajas de cambios de velocidades, de viscosidad cinemática a 100°C, medida según la norma ASTM D445, comprendida entre 5,5 y 7 mm²/s, que comprende:
- 5 - uno o varios aditivos antidesgaste y/o de extrema presión fosforados, sulfurados o fosfosulfurados,
 - al menos 30% en peso de al menos un éster metílico de ácido graso de fórmula RCOOCH₃, donde R es un grupo parafínico u olefínico que contiene de 11 a 23 átomos de carbono,
 y
- 10 - bien al menos un compuesto elegido entre el grupo de las polialfaolefinas pesadas de viscosidad cinemática a 100°C, medida según la norma ASTM D445, comprendida entre 90 y 3.000 mm²/s y de masa molecular en peso superior a 2.500 daltons,
 - o bien al menos un compuesto elegido entre el grupo de las polialfaolefinas ligeras de viscosidad cinemática a 100°C, medida según la norma ASTM D445, comprendida entre 1,5 y 6 mm²/s, de viscosidad cinemática a 40°C, medida según la norma ASTM D445, comprendida entre 4 y 30 mm²/s, y una masa molecular en peso inferior a 500 daltons, en combinación con uno o varios compuestos de tipo polimetacrilatos, de masa molecular en peso inferior a 30.000 daltons.
- 15 **2.** Composición lubricante según la reivindicación 1 que comprende al menos 20% en peso de al menos un éster metílico de ácido graso de fórmula R1COOCH₃, donde R1 es un grupo olefínico mono, di o tri-insaturado que contiene de 11 a 23 átomos de carbono.
- 20 **3.** Composición lubricante según la reivindicación 1 ó 2, que comprende al menos 20% en peso de al menos un éster metílico de ácido graso de fórmula R2COOCH₃, donde R2 es un grupo olefínico monoinsaturado que contiene de 11 a 23 átomos de carbono.
- 4.** Composición lubricante según la reivindicación 2 ó 3 en la que las insaturaciones de los grupos olefínicos R1 y/o R2 tienen configuración cis.
- 25 **5.** Composición lubricante según una de las reivindicaciones 1 a 4 en la que el porcentaje másico de polialfaolefina(s) pesada(s) es de al menos 10% y en la que el porcentaje másico de éster(es) metílico(s) de ácidos grasos de fórmula RCOOCH₃ es de al menos 60%.
- 6.** Composición lubricante según la reivindicación 5 que comprende al menos 50% en peso de al menos un éster metílico de ácido graso de fórmula R1COOCH₃, donde R1 es un grupo olefínico mono, di o tri-insaturado de 11 a 23 átomos de carbono.
- 30 **7.** Composición lubricante según la reivindicación 5 ó 6, que comprende al menos 45% en peso de al menos un éster metílico de ácido graso de fórmula R2COOCH₃, donde R2 es un grupo olefínico monoinsaturado que contiene de 11 a 23 átomos de carbono.
- 8.** Composición lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende al menos 85% en peso de uno o varios ésteres metílicos de ácido graso de fórmula RCOOCH₃, donde R es un grupo parafínico u olefínico que contiene de 11 a 23 átomos de carbono, en relación al peso total de ésteres de ácidos grasos presente en dicha composición lubricante.
- 35 **9.** Composición lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizada porque la relación S/P entre el contenido másico de elemento azufre medido según la norma ASTM D2622 y el contenido de elemento fósforo medido según la norma ASTM D5185 en dichas composiciones lubricantes está comprendida entre 3 y 60.
- 40 **10.** Utilización de composiciones lubricantes para cajas de cambios de velocidades según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, para producir ahorros de carburantes superiores a 1% medidos en las condiciones estándar del ensayo NEDC según la Directiva EEC 90/C81/01 en los vehículos de motor, en relación a un aceite para caja de cambios de velocidades manual utilizado en los vehículos ligeros de turismo, de grado 75W80, de viscosidad cinemática 8 mm²/s a 100°C y de índice de viscosidad del orden de 150, formulada con bases convencionales parafínicas de Grupo I.
- 45 **11.** Utilización de bases ésteres metílicos de ácidos grasos que contienen al menos 85% en peso de ésteres metílicos de ácidos grasos, de fórmula RCOOCH₃, donde R es un grupo parafínico u olefínico que contiene de 11 a 23 átomos de carbono, de VI superior a 250, medido según la norma ASTM D2270, y de viscosidad cinemática a 100°C, medida según la norma ASTM D445, inferior a 7 mm²/s, como base lubricante para formular aceites para cajas de cambios de velocidades que producen ahorros de carburante superiores a 1% medidos en las condiciones estándar del ensayo NEDC según la Directiva EEC 90/C81/01, en relación a un aceite para caja de cambios de velocidades manual utilizada en los vehículos ligeros de turismo, de grado 75W80, de viscosidad cinemática 8 mm²/s a 100°C y de índice de viscosidad del orden de 150, formulada con bases convencionales parafínicas de Grupo I.
- 50

12. Utilización según la reivindicación 11 en la que dichas bases ésteres metílicos de ácidos grasos comprenden al menos 75% en peso de al menos un éster metílico de ácido graso de fórmula $R1COOCH_3$, donde R1 es un grupo olefínico mono, di o tri-insaturado de 11 a 23 átomos de carbono.

5 **13.** Utilización según la reivindicación 11 en la que dichas bases ésteres metílicos de ácidos grasos comprenden al menos 65% en peso de al menos un éster metílico de ácido graso de fórmula $R2COOCH_3$, donde R2 es un grupo olefínico monoinsaturado que contiene de 11 a 23 átomos de carbono.

14. Utilización según la reivindicación 11 ó 12 en la que las insaturaciones de los grupos olefínicos R1 y/o R2 tienen configuración cis.

Figura 1

Descripción del ciclo NEDC

