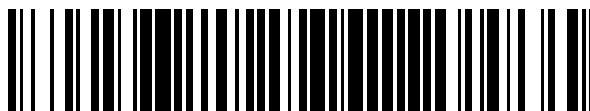


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 907**

51 Int. Cl.:

C10M 161/00 (2006.01)

C10M 169/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.08.2011 PCT/IB2011/053738**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2012 WO12025901**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2011 E 11761140 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 2609180**

54 Título: **Lubricante para motores**

30 Prioridad:

27.08.2010 FR 1056832

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

05.07.2017

73 Titular/es:

TOTAL MARKETING SERVICES (100.0%)

24, Cours Michelet

92800 Puteaux, FR

72 Inventor/es:

TRUONG-DINH, NGUYEN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 621 907 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

Lubricante para motores

Campo técnico

- 5 La presente invención tiene por objeto composiciones lubricantes para motores de vehículos de gasolina o vehículos diesel, que permiten una reducción del consumo de carburante por dichos vehículos.

Antecedentes tecnológicos

- La eficacia energética y la reducción del consumo de carburante de motores de automóviles es una preocupación creciente. Se sabe que los lubricantes para motores usados en dichos vehículos tienen un papel importante en este sentido.
- 10 Las pérdidas de energía por fricción entre los diferentes elementos del motor se producen, dependiendo de las partes del motor, en los regímenes de fricción hidrodinámico, elastohidrodinámico o límite.
- La elección de las bases y de los polímeros que mejoran el índice de viscosidad (mejoradores del IV) tiene una influencia sobre las pérdidas en los regímenes hidrodinámico y elastohidrodinámico, mientras que la elección de los modificadores de la fricción influye en las pérdidas de energía en régimen de fricción límite.
- 15 Sin embargo, la formulación de un lubricante para motores economizador del carburante no se limita sólo a la selección de estos diferentes componentes independientemente unos de otros. Hay que tener en cuenta las interacciones entre los diferentes componentes y no deben ser alterados los otros comportamientos del lubricante, tales como la estabilidad de la viscosidad, la inhibición de la corrosión, el poder dispersante, ...
- 20 Se conocen ejemplos de fórmulas de lubricantes para motores que combinan modificadores de la fricción organometálicos y/o diversos modificadores de la fricción orgánicos y polímeros mejoradores del IV.
- Así, las composiciones lubricantes para motores que permiten realizar economías de carburante (llamadas "fuel eco") se pueden formular por la combinación de bases del tipo GTL, con modificadores de la fricción orgánicos de tipo ésteres de ácidos grasos y polioles, y polímeros mejoradores del IV de tipo polibuteno, copolímeros de etileno y propileno, poliacrilatos o polimetacrilatos, copolímeros de bloques AB obtenidos por copolimerización de dieno, tales como butadieno e isopreno, con compuestos aromáticos vinílicos, tales como estireno.
- 25 Dichas composiciones están descritas, por ejemplo, en la solicitud WO 2008/124191. Dichas bases presentan sin embargo el inconveniente de un coste elevado y es deseable desarrollar un aditivo que permita formular lubricantes economizadores del carburante o fuel económico (FE) con bases mayoritariamente convencionales.
- Igualmente, pueden asociarse modificadores de la fricción organometálicos. La solicitud EP 2078745 describe una composición lubricante, para motores de gasolina y diesel, que asocia ditiocarbamatos de molibdeno y ditiofosfatos de zinc, y que permite obtener una economía de carburante en los vehículos equipados con estos motores.
- 30 Estas fórmulas contienen, sin embargo, altos contenidos de azufre, metales y fósforo que pueden ser perjudiciales para las emisiones de partículas y sistemas de tratamientos posteriores.
- Lubricantes para motores de fuel económico que comprenden una mezcla de modificadores de la fricción de tipo organomolibdeno, tales como ditiocarbamatos de molibdeno, y modificadores de la fricción orgánicos, tales como monoésteres de ácidos grasos y polioles, están descritos en la solicitud WO 2004/053033.
- 35 La solicitud WO 93/21288 describe lubricantes para motores FE que asocian igualmente modificadores de la fricción del tipo aminas etoxiladas con ésteres parciales de ácidos grasos y polioles, y mejoradores del IV del tipo poliéster, polimetacrilatos, poliacrilatos y poliolefinas.
- 40 La solicitud EP 0955353 describe igualmente fórmulas de lubricantes para motores de fuel económico que asocian modificadores de la fricción de organomolibdeno (DTCMo) con modificadores de la fricción orgánicos del tipo aminas grasas etoxiladas, eventualmente en combinación con polímeros mejoradores del IV de tipo polimetacrilatos, poliolefinas y copolímeros de estireno y dieno.
- 45 La solicitud WO 2009/007147 describe la utilización de polímeros en peine en una composición lubricante para reducir el consumo de carburante de un vehículo.
- Las economías de carburantes realizadas gracias al lubricante para motores se deben evaluar globalmente, en el conjunto de un ciclo de motor normalizado representativo de las condiciones medias de uso.
- Sin embargo, una parte importante de las pérdidas de energía se efectúa en la fase fría del ciclo del motor, en el arranque. Esto es particularmente cierto para los vehículos que circulan en el medio urbano y en particular para los

nuevos motores híbridos que funcionan con un sistema de parada y arranque, en los que el motor térmico se detiene y vuelve a arrancar un número importante de veces.

Por tanto, existe la necesidad de lubricantes para motores que permitan realizar economías de carburante superiores o equivalentes a las fórmulas existentes, y en particular en la fase fría del ciclo del motor.

- 5 Las composiciones lubricantes de acuerdo con la invención permiten realizar importantes economías de carburante, particularmente en el ciclo frío urbano, gracias a una combinación de polímeros mejoradores del IV y de modificadores de la fricción específicos.

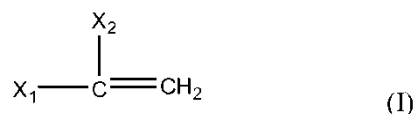
Breve descripción de la invención:

La presente invención tiene por objeto una composición lubricante que comprende:

- 10 (a) uno o varios aceites de base,
 (b) de 2 a 20% en peso de al menos un polímero en peine formado por una cadena principal de polialquil(met)acrilato, y por cadenas laterales hidrocarbonadas que comprenden al menos 50 átomos de carbono,
 (c) de 0,01 a 2% en peso de al menos un modificador de la fricción orgánico nitrogenado elegido entre aminas grasas, eventualmente alcoxiladas, amidas o imidas grasas obtenidas por condensación de aminas grasas y ácidos
 15 carboxílicos, solos o mezclados,
 (d) opcionalmente, uno o varios modificadores de la fricción organometálicos del tipo organomolibdeno.

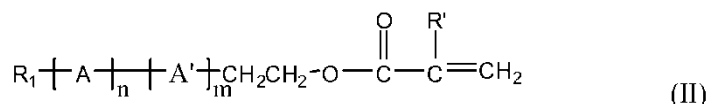
Preferiblemente, las cadenas laterales hidrocarbonadas de los polímeros en peine (b) se obtienen por polimerización o copolimerización de olefinas, elegidas preferiblemente entre estirenos eventualmente sustituidos y que comprenden de 8 a 17 átomos de carbono, butadieno, adicionado en 1-4 o en 1-2, o los monómeros de fórmula (I)

20



en donde X₁ y X₂ son independientemente hidrógeno o grupos alquilo que comprenden de 1 a 18 átomos de carbono.

- 25 Según un modo de realización, los polímeros en peine (b) se obtienen por copolimerización de macromonómeros de fórmula (II)



con monómeros acrílicos o metacrílicos de fórmula (III) :



donde:

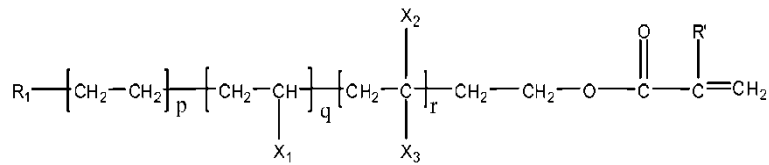
- 30 cada R' es independientemente hidrógeno o un metilo,
 R₁ es un residuo alquilo o arilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono,
 R₂ es un residuo alquilo que comprende de 1 a 26 átomos de carbono,

- 35 A está formado por la adición de 1,4-butadieno, eventualmente sustituido con grupos alquilo que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono, o por adición vinílica de estireno, eventualmente sustituido con grupos alquilo que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono,

A' está formado por adición de 1,2-butadieno eventualmente sustituido con grupos alquilo que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono, o por adición vinílica de estireno, eventualmente sustituido con grupos alquilo que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono, y

- 40 n y m son números enteros superiores o iguales a cero y n + m es un número entero entre 7 y 3000, preferiblemente entre 10 y 3000.

Según otro modo de realización, los polímeros en peine (b) se obtienen por copolimerización de macromonómeros de fórmula (IV):



(IV)

con monómeros acrílicos o metacrílicos de fórmula (II) :



(III)

donde:

cada R' es independientemente hidrógeno o metilo,

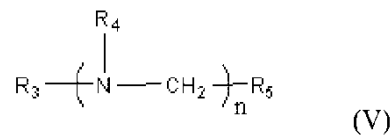
R₁ es un radical alquilo o arilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono,

R₂ es un residuo alquilo que comprende de 1 a 26 átomos de carbono,

X₁, X₂ y X₃ son independientemente hidrógeno o grupos alquilo que comprenden de 1 a 18 átomos de carbono,

p, q y r son números enteros superiores o iguales a cero y p + q + r es un número entero entre 7 y 3000, preferiblemente entre 10 y 3000.

Según un modo de realización de las composiciones de acuerdo con la invención, al menos un modificador de la fricción orgánico nitrogenado (c) se elige entre las aminas grasas de fórmula (V):

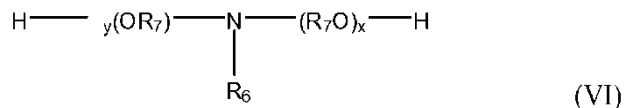


(V)

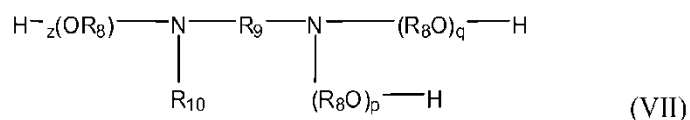
donde R₃, R₄ y R₅ son independientemente hidrógeno o cadenas alifáticas que comprenden de 1 a 150 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 32 átomos de carbono, y al menos una de las cadenas R₃, R₄ o R₅ es una cadena alifática grasa que comprende al menos 7 átomos de carbono, y

n es un número entero superior o igual a 1, preferiblemente comprendido entre 1 y 2.

Según otro modo de realización de las composiciones de acuerdo con la invención, al menos un modificador de la fricción orgánico nitrogenado (c) se elige entre aminas alcoxiladas que responden a las fórmulas (VI) o (VII) siguientes:



(VI)



(VII)

donde R₆ y R₁₀ son, independientemente, cadenas alifáticas grasas, que comprenden entre 7 y 150, preferiblemente entre 7 y 32 átomos de carbono, preferiblemente entre 12 y 18 átomos de carbono,

R₇ y R₈ son independientemente radicales hidrocarbonados que comprenden de 2 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 4, preferiblemente 2 átomos de carbono, R₉ es un radical hidrocarbonado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, y

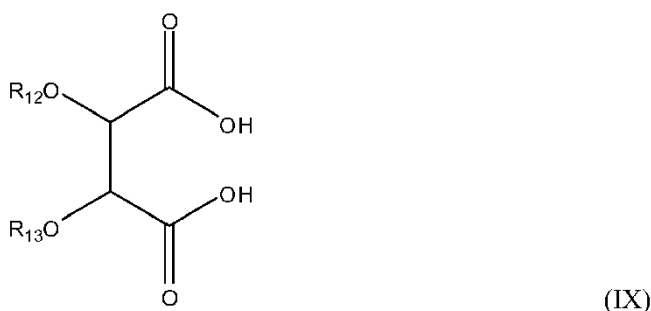
5 x, y, p, q y z son números enteros entre 0 y 50, que satisfacen: 0 < x + y < (o igual a) 50 y 0 < p + q + z < (o igual a) 50.

Preferiblemente, cuando al menos un modificador de la fricción orgánico nitrogenado (c) se elige entre aminas etoxiladas, dicho modificador de la fricción se elige entre dietanolaminas de fórmula (VIII):



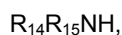
10 donde R₁₁ es un cadena alifática grasa que comprende de 7 a 150 átomos de carbono, preferiblemente de 7 a 32 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono.

Al menos un modificador de la fricción orgánico nitrogenado (c) se elige entre amidas o imidas grasas obtenidas por condensación de un ácido dicarboxílico de fórmula (IX):



15 donde R₁₂ y R₁₃ son independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbonado, o los grupos hidrocarbonados R₁₂ y R₁₃ forman un ciclo,

con una amina de fórmula (X)

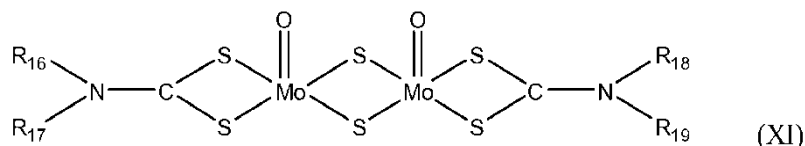


20 donde R₁₄ y R₁₅ representan independientemente hidrógeno o una cadena alifática que comprende entre 1 y 150 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 32 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 26 átomos de carbono, y al menos una de las cadenas R₁₄ o R₁₅ es una cadena alifática grasa que comprende al menos 7 átomos de carbono.

Según un modo preferido, las composiciones lubricantes de acuerdo con la invención comprenden al menos un modificador de la fricción orgánico nitrogenado (c), tales como los descritos anteriormente, y al menos un modificador de la fricción organometálico (d).

25 Preferiblemente, en las composiciones lubricantes de acuerdo con la invención que contienen modificadores de la fricción organometálicos (d), éstos se eligen entre los ditiocarbamatos, ditioposfatos, ditioposfinatos, xantatos y tioxantatos de molibdeno.

Preferiblemente, el modificador de la fricción organometálico (d) es un ditiocarbamato de molibdeno de fórmula (XI):



30 donde R₁₆, R₁₇, R₁₈ y R₁₉ son cadenas de alquilo que comprenden de 8 a 13 átomos de carbono.

Preferiblemente, las composiciones lubricantes de acuerdo con la invención comprenden:

- de 65 a 90% en peso de uno o varios aceites de base (a),
- de 2 a 15% en peso de polímero (b),

- de 0,01 a 2% en peso de modificadores de la fricción (c).

De manera especialmente preferida, las composiciones lubricantes de acuerdo con la invención comprenden al menos un aceite de base (a) mineral isoparafínico obtenido por hidroisomerización de una carga n-parafínica obtenida por desparafinado con disolvente o desparafinado catalítico, o al menos un aceite de base (a) sintético isoparafínico obtenido por hidroisomerización de una carga n-parafínica constituida por una cera de Fisher-Tropsch.

Según un modo de realización, las composiciones lubricantes de acuerdo con la invención son de grado 0W20 o 0W30, según la clasificación SAEJ300.

Según un modo particularmente preferido, las composiciones lubricantes de acuerdo con la invención son aceites para motores de 4 tiempos de gasolina o diesel para vehículos automóviles, preferiblemente vehículos ligeros, preferiblemente diesel.

La presente invención se refiere igualmente al uso de composiciones lubricantes como se ha descrito anteriormente para la lubricación de motores de 4 tiempos de gasolina o diesel de vehículos ligeros, preferiblemente de vehículos híbridos.

Según un modo preferido, esta utilización se realiza en un motor diesel.

15 Descripción detallada:

Las composiciones lubricantes de acuerdo con la invención permiten realizar economías de carburante, en particular en ciclo frío urbano, gracias a una combinación específica de polímeros mejoradores del IV y modificadores de la fricción.

Polímero mejorador del IV (b):

Los polímeros mejoradores del IV son compuestos que permiten minimizar las variaciones de la desviación de la viscosidad con la temperatura, es decir, permiten mantener una película de aceite suficiente para proteger las piezas en fricción a alta temperatura e impedir un fuerte aumento de la viscosidad en frío.

Los mejoradores del índice de viscosidad conocidos son típicamente polialquilmecrilatos (PMA), poliacrilatos, poliolefinas, copolímeros de olefinas (dienos) con compuestos aromáticos vinílicos (estireno).

Las patentes de EE.UU. 5.565.130 y de EE.UU. 5.597.871 y la solicitud US2008/0194443 describen, como polímero mejorador del IV, polímeros que tienen una estructura en peine (denominados en inglés *comb polymer*), formado por copolimerización de macromonómeros acrilatos o metacrilatos que comprenden una cadena hidrocarbonada, por ejemplo copolímero de tipo olefina, con monómeros acrilatos o metacrilatos. Dependiendo de que los monómeros sean de tipo acrilatos o metacrilatos, se denominaran estos polímeros poliacrilatos en peine (en inglés *comb PA*) o polimetacrilatos en peine (en inglés *comb PMA*), respectivamente.

Según el libro *IUPAC Compendium of Chemical Technology, 2nd edition, 1997*, un polímero en peine es un polímero compuesto de macromoléculas en peine, que son macromoléculas constituidas por una cadena principal que presenta múltiples puntos de ramificación de grado 3, cada uno de los cuales es el punto de partida de una cadena lateral lineal.

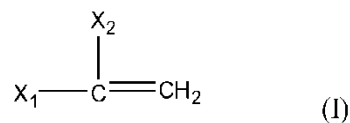
Esta estructura en peine distingue los polímeros de las patentes de EE.UU. 5.565.130 y de EE.UU. 5.597.871 y de la solicitud US2008/0194443 de los poliacrilatos y polimetacrilatos (PMA) empleados generalmente como mejoradores del IV en las composiciones lubricantes de la técnica anterior, en particular los descritos en las solicitudes EP 0955353 y WO 93/21288.

Las composiciones lubricantes de acuerdo con la invención comprenden como polímero mejorador del IV un "polímero en peine" o polímero con estructura en peine, tal como por ejemplo describen las patentes de EE.UU. 5.565.130 y de EE.UU. 5.597.871 y la presente solicitud US2008/0194443.

Las composiciones lubricantes de acuerdo con la invención contienen por tanto, como polímero mejorador del IV, poliacrilatos en peine (*comb PA*) o polimetacrilatos en peine (*comb PMA*), que son polímeros en peine formados por una cadena principal de polialquil(met)acrilatos y cadenas laterales largas hidrocarbonadas que comprenden al menos 50 átomos de carbono.

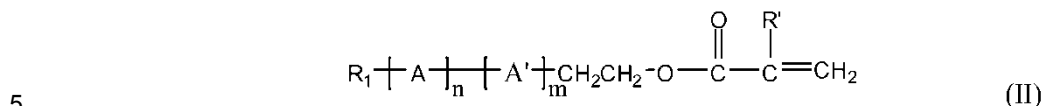
Preferiblemente, estas cadenas laterales hidrocarbonadas comprenden entre 50 y 25.000 átomos de carbono, preferiblemente entre 80 y 20.000 átomos de carbono, típicamente del orden de 10.000 átomos de carbono.

Según un modo preferido, las cadenas laterales hidrocarbonadas se obtienen por polimerización o copolimerización de olefinas, por ejemplo los monómeros de tipo estireno eventualmente sustituidos y que comprenden de 8 a 17 átomos de carbono, butadieno, adicionado en 1-4 o 1-2, etileno, propileno, isobuteno y más generalmente monómeros de fórmula (I):



donde X_1 y X_2 son independientemente hidrógeno o grupos alquilo que comprenden de 1 a 18 átomos de carbono.

Según un modo de realización, las composiciones de acuerdo con la invención contienen un polímero en peine obtenido por copolimerización de macromonómeros de fórmula (II):



con monómeros acrílicos o metacrílicos de fórmula (III):



donde:

cada R' es independientemente hidrógeno o metilo,

10 R_1 es un residuo alquilo o arilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono,

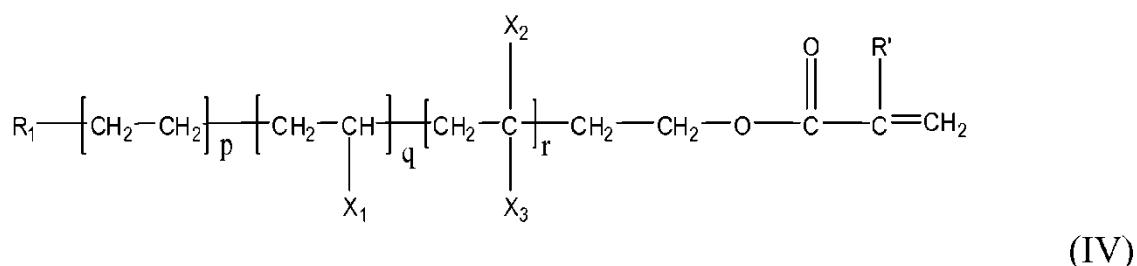
R_2 es un residuo que comprende de 1 a 26 átomos de carbono,

A está formado por adición de 1,4-butadieno, eventualmente sustituido con grupos alquilo que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono, o por adición vinílica de estireno, eventualmente sustituido con grupos alquilo que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono,

15 A' está formado por adición de 1,2-butadieno, eventualmente sustituido con grupos alquilo que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono, o por adición vinílica de estireno, eventualmente sustituidos con grupos alquilo que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono, y

n y m son números enteros superiores o iguales a cero, y $n + m$ es un número entero entre 7 y 3000, preferiblemente entre 10 y 3000.

20 Según otro modo de realización, las composiciones de acuerdo con la invención contienen un polímero en peine obtenido por copolimerización de macromonómeros de fórmula (IV) :



con monómeros acrílicos o metacrílicos de fórmula (III):



25 donde:

cada R' es independientemente hidrógeno o metilo,

R_1 es un residuo alquilo o arilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono,

R_2 es un residuo alquilo que comprende de 1 a 26 átomos de carbono,

30 X_1 , X_2 y X_3 son independientemente hidrógeno o grupos alquilo que comprenden de 1 a 18 átomos de carbono, y

p, q y r son números enteros superiores o iguales a cero, y p + q + r es un número entero entre 7 y 3000, preferiblemente entre 10 y 3.000.

5 En las composiciones de acuerdo con la invención, estos polímeros en peine se utilizan ventajosamente en combinación con otros polímeros mejoradores del IV bien conocidos por los expertos en la técnica. Estos polímeros bien conocidos se eligen, por ejemplo, en la categoría de copolímeros de estireno-dieno hidrogenados, por ejemplo copolímeros de estireno-butadieno hidrogenados (SBH) o estireno-isopreno, que son bien conocidos por los expertos en la técnica, preferiblemente estireno-butadieno hidrogenados. Estos últimos polímeros mejoradores del IV, sin influencia sobre el comportamiento del fuel económico, permiten sin embargo aportar la viscosidad que permite formular aceites de grado 30.

10 En las composiciones de acuerdo con la invención, los polímeros mejoradores del IV (b) están presentes típicamente en contenidos comprendidos entre 2 y 20% en masa con relación al peso total de la composición, o incluso entre 2 y 15%, o incluso entre 5 y 15% en masa con relación al peso total de la composición. Cuando se utilizan los polímeros (b) en combinación con otros polímeros mejoradores del IV, el contenido total de polímero mejorador del IV está situado en los mismos intervalos (entre 2 y 20% o entre 2 y 15% o entre 5 y 15% en masa de los polímeros mejoradores del IV con relación al peso total de la composición).

Modificadores de la fricción:

Modificadores de la fricción orgánicos nitrogenados (c)

20 Los modificadores de la fricción orgánicos nitrogenados de las composiciones de acuerdo con la invención son aminas grasas, eventualmente alcoxiladas, o derivados de aminas grasas del tipo amida o imida obtenidos por condensación de aminas grasas con ácidos (di)carboxílicos.

Aminas grasas

25 Las aminas grasas utilizadas en los lubricantes de acuerdo con la presente invención son monoaminas primarias, secundarias o terciarias, o poliaminas que comprenden una o varias cadenas grasas. El término cadena grasa se refiere en la presente memoria a cadenas hidrocarbonadas alifáticas no cíclicas que comprenden al menos 7 átomos de carbono, saturadas o insaturadas, eventualmente ramificadas.

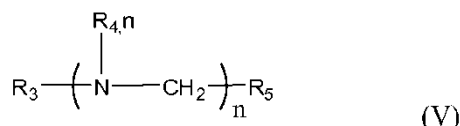
Las aminas grasas se obtienen principalmente a partir de ácidos grasos (ácidos carboxílicos con cadena grasa), que generalmente proceden de la hidrólisis de los triglicéridos presentes en los aceites vegetales y animales, tales como aceite de copra, de palma, de oliva, de cacahuete, de colza, de girasol, de soja, de algodón, de lino y sebo de bovino.

30 Los ácidos grasos que permiten obtener las aminas grasas de las composiciones de acuerdo con la invención comprenden generalmente de 7 a 32 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 20, preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono.

35 Ejemplos de dichos ácidos son los ácidos caprílicos, pelargónico, cáprico, undecilénico, láurico, tridecilénicos, mirfítico, pentadecílico, palmítico, margárico, esteárico, isoesteárico, nonadecílico, araquídico, hencosanoico, behénico, tricosanoico, lignocérico, pentacosanoico, cerótico, heptacosanoico, montánico, nonacosanoico, melísico, hentriacontanoico, lacerico, o ácidos grasos insaturados, tales como ácido palmitoleico, oleico, erúxico, nervónico, linoléico, α-linolénico, c-linolénico, di-homo-c-linolénico, araquidónico, eicosapentaenoico y docosahexanoico.

Estos ácidos se deshidratan en presencia de amoníaco para obtener nitrilos, que a continuación se someten a hidrogenación catalítica para producir aminas primarias, secundarias o terciarias.

40 Las aminas grasas utilizadas como compuesto (c) en las composiciones lubricantes de acuerdo con la invención responden a la fórmula general (V):



45 donde R₃, R₄ y R₅ son independientemente hidrógeno o cadenas alifáticas que comprenden de 1 a 150 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 32 átomos de carbono, y al menos una de las cadenas R₃, R₄ o R₅ es una cadena alifática grasa que comprende al menos 7 átomos de carbono, y

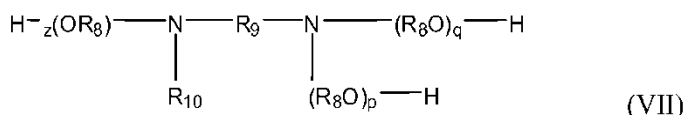
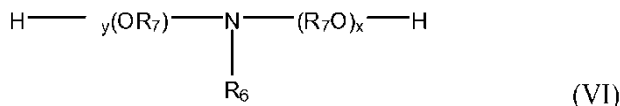
n es un número entero superior o igual a 1, preferiblemente comprendido entre 1 y 2.

Las aminas grasas utilizadas en los lubricantes de acuerdo con la invención se obtienen preferiblemente a partir de fuentes naturales, vegetales o animales. Los tratamientos que permiten obtener las aminas grasas a partir de aceites naturales pueden dar lugar a mezclas de monoaminas primarias, secundarias y terciarias y de poliaminas.

Aminas etoxiladas:

Se pueden utilizar como compuesto (c), en las composiciones lubricantes de acuerdo con la invención, aminas grasas mono- o poli-alcoxiladas, por ejemplo mono- o poli-etoxiladas, obtenidas a partir de las aminas grasas descritas anteriormente.

- 5 Las aminas alcoxiladas utilizadas en las composiciones lubricantes de acuerdo con la invención responden por ejemplo a las fórmulas (VI) y (VII) siguientes:



- 10 donde R_6 y R_{10} son, independientemente, cadenas alifáticas grasas, que comprende entre 7 y 150, preferiblemente entre 7 y 32 átomos de carbono, preferiblemente entre 12 y 18 átomos de carbono,

R_7 y R_8 son, independientemente, radicales hidrocarbonados que comprenden de 2 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 4, preferiblemente 2 átomos de carbono, R_9 es un radical hidrocarbonado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, y

x , y , p , q y z son números enteros entre 0 y 50, que satisfacen: $0 < x + y < (\text{o igual a}) 50$ y $0 < p + q + z < (\text{o igual a}) 50$.

- 15 Preferiblemente, R_5 y R_9 son cadenas grasas alifáticas, eventualmente sustituidas con grupos arilo. De forma particularmente preferida, comprenden entre 7 y 30 átomos de carbono, preferiblemente entre 10 y 20, preferiblemente entre 12 y 18 átomos de carbono.

- 20 Preferiblemente, R_6 y R_7 son cadenas alifáticas, preferiblemente alquilo, que comprende de 2 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 4, preferiblemente 2 átomos de carbono.

Preferiblemente, R_8 es una cadena alifática, preferiblemente alquilo, que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 4, preferiblemente 3 átomos de carbono.

Los compuestos particularmente preferidos son las dietanolaminas de fórmula (VIII):



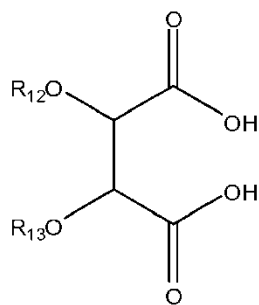
- 25 donde R_{11} es una cadena alifática que comprende de 7 a 150 átomos de carbono, preferiblemente de 7 a 32 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono.

Amidas e imidas grasas:

- 30 Los modificadores de la fricción orgánicos nitrogenados (c) de las composiciones lubricantes de acuerdo con la invención pueden ser amidas o imidas obtenidas por condensación de las aminas grasas descritas anteriormente y de ácidos carboxílicos, tales como por ejemplo, oleilamidas, en particular oleilamidas primarias.

Según un modo de realización, los modificadores de la fricción orgánicos (c) son amidas o imidas obtenidas por condensación de aminas grasas y ácidos dicarboxílicos, alifáticos o aromáticos, eventualmente hidroxilados, tales como por ejemplo, ácidos malónico, succínico, málico, tartárico, ftálicos, isoftálicos, preferiblemente el ácido tartárico.

- 35 Según un modo de realización, los modificadores de la fricción orgánicos (c) son amidas o imidas grasas obtenidas por condensación de un ácido dicarboxílico de fórmula (IX):



(IX)

donde R_{12} y R_{13} son independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbonado, o los grupos hidrocarbonados R_{12} y R_{13} forman un ciclo,

con una amina de fórmula (X)

5 $R_{14}R_{15}NH$.

donde R_{14} y R_{15} representan independientemente hidrógeno o una cadena alifática que comprende entre 1 y 150 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 32 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 26 átomos de carbono, y al menos una de las cadenas R_{14} o R_{15} es una cadena alifática grasa que comprende al menos 7 átomos de carbono.

10 Dichos modificadores de la fricción están descritos en la solicitud US 2006/0079413, párrafos [0025] a [028].

Modificadores de la fricción organometálicos (d):

Opcionalmente, las composiciones lubricantes de acuerdo con la invención pueden contener como modificador de la fricción uno o varios compuestos de organomolibdeno. Estos compuestos son bien conocidos por los expertos en la técnica. Son por ejemplo compuestos que contienen igualmente azufre o fósforo, tales como ditioposfatos, ditiocarbamatos, ditioposfinatos, xantatos y tioxantatos de molibdeno. Los compuestos de organomolibdeno adecuados para las composiciones lubricantes de acuerdo con la presente invención están descritos, por ejemplo, en la solicitud EP 2078745, párrafos [0036] a [062].

En las composiciones de acuerdo con la invención, los modificadores de la fricción orgánicos nitrogenados (c) están presentes típicamente en proporciones comprendidas entre 0,01 y 2% en masa con relación al peso total de la composición, o incluso entre 0,1 y 1 %, o incluso entre 0,3 y 0,8% en masa con relación al peso total de la composición. Cuando los modificadores de la fricción orgánicos nitrogenados (c) se utilizan en combinación con otros modificadores de la fricción organometálicos (d), el contenido total de modificadores de la fricción se encuentra en los mismos intervalos (entre 0,01 y 2%, o entre 0,1 y 1%, o entre 0,5 y 0,8% en masa de los modificadores de la fricción con relación al peso total de la composición).

25 **Aceites de base (a):**

Las composiciones lubricantes de acuerdo con la presente invención comprenden uno o varios aceites de base, que representan en general al menos 60% en peso de las composiciones lubricantes, generalmente al menos 65% en peso y que pueden llegar hasta 90% y más.

El o los aceites de base utilizados en las composiciones de acuerdo con la presente invención pueden ser aceites de origen mineral o sintético de los grupos I a V según las clases definidas en la clasificación API (o sus equivalentes según la clasificación ATIEL) como se resume a continuación, solos o mezclados.

	Contenido de saturados	Contenido de azufre	Índice de viscosidad
Grupo I: Aceites minerales	< 90 %	> 0,03 %	80 ≤ IV < 120
Grupo II: Aceites hidrocraqueados	≥ 90%	≤ 0,03 %	80 ≤ IV < 120
Grupo III: Aceites hidrocraqueados o hidroisomerizados	≥ 90 %	≤ 0,03 %	≥ 120
Grupo IV	Polialfaolefinas PAO		
Grupo V	Ésteres y otras bases no incluidas en las bases de los grupos I a IV		

5 Estos aceites pueden ser aceites de origen vegetal, animal o mineral. Los aceites de base mineral de acuerdo con la invención incluyen todos los tipos de bases obtenidas por destilación atmosférica y a vacío del petróleo crudo, seguido de operaciones de refinado, tales como extracción con disolvente, desasfaltado, desparafinado con disolvente, hidrotatamiento, hidrocraqueo e hidroisomerización e hidroacabado.

10 Los aceites de bases de las composiciones de acuerdo con la presente invención pueden ser igualmente aceites sintéticos, tales como ciertos ésteres de ácidos carboxílicos y alcoholes, o polialfaolefinas. Las polialfaolefinas utilizadas como aceites de base se obtienen, por ejemplo, a partir de monómeros que tienen de 4 a 32 átomos de carbono (por ejemplo, octeno, deceno) y tienen una viscosidad a 100°C comprendida entre 1,5 y 15 cSt. Su masa molecular media en peso está comprendida típicamente entre 250 y 3000.

Igualmente se pueden emplear mezclas de aceites sintéticos y minerales.

Preferiblemente, las composiciones lubricantes de acuerdo con la invención se formulan con bases del grupo III y/o IV.

15 Según un modo preferido, las composiciones lubricantes de acuerdo con la invención comprenden al menos un aceite de base mineral isoparafínico, obtenido por hidroisomerización de una carga n-parafínica, obtenida de operaciones de desparafinado con disolvente o desparafinado catalítico. Dichas bases son bases minerales del grupo III designadas con el nombre de bases del grupo III+.

20 Según otro modo preferido, las composiciones lubricantes de acuerdo con la invención comprenden al menos un aceite de base sintético isoparafínico, obtenido por hidroisomerización de una carga n-parafínica, tal como una cera de Fischer-Tropsch. Según un modo particularmente preferido, las composiciones lubricantes de acuerdo con la invención contienen de 65 a 90% en peso de dichas bases isoparafínicas.

25 Según un modo de realización, las composiciones lubricantes de acuerdo con la invención contienen como aceite de base exclusivamente bases minerales llamadas del grupo III+ o bases obtenidas por hidroisomerización de una cera de Fischer-Tropsch, en una proporción comprendida entre 65 y 90% en masa.

Preferiblemente, las composiciones de acuerdo con la presente invención tienen una viscosidad cinemática a 100°C comprendida entre 5,6 y 16,3 cSt medida por la norma ASTM D445 (grado SAE 20, 30 y 40), preferiblemente comprendida entre 9,3 y 12,5 cSt (grado 30). Según un modo particularmente preferido, las composiciones de acuerdo con la presente invención son los aceites multigrados de grado 0W30 o 0W20, según la clasificación SAEJ300.

30 Las composiciones de acuerdo con la presente invención tienen también preferiblemente un índice de viscosidad IV superior a 130, preferiblemente superior a 150, preferiblemente superior a 160.

Preferiblemente, las composiciones lubricantes de acuerdo con la invención son aceites de motor para vehículos de gasolina o diesel, preferiblemente para vehículos diesel, preferiblemente conformes a las especificaciones ACEA C2 o JASO DL1, bien conocidas por los expertos en la técnica.

35 **Otros aditivos:**

Las composiciones lubricantes de acuerdo con la invención pueden contener igualmente todo tipo de aditivos adaptados a su utilización. Estos aditivos se pueden añadir individualmente o en forma de paquetes de aditivos, lo que garantiza un cierto nivel de comportamiento de las composiciones lubricantes, tal como se requiere, por ejemplo

para un lubricante diesel ACEA (asociación de constructores europeos de automóviles) o JASO (*Japan Automobile Standards Organisation*). Estos son por ejemplo y sin limitación:

5 Dispersantes, que representan generalmente entre 5 y 8% en peso de las composiciones lubricantes. Los dispersantes, tales como por ejemplo succinimidas, succinimidas de PIB (poliisobuteno) o bases de Mannich, aseguran el mantenimiento en suspensión y la evacuación de contaminantes sólidos insolubles constituidos por los productos secundarios de oxidación que se forman cuando está en servicio el aceite para motor.

Antioxidantes que representan en general entre 0,5 y 2% en peso de las composiciones lubricantes.

10 Los antioxidantes retardan la degradación de los aceites en servicio, degradación que se puede traducir en la formación de depósitos, la presencia de lodos o un aumento de la viscosidad del aceite. Actúan como inhibidores de radicales o destructores de hidroperóxidos. Entre los antioxidantes comúnmente utilizados se encuentran los antioxidantes de tipo fenólico, amínicos con impedimento estérico. Otra clase de antioxidantes es la de los compuestos de cobre solubles en aceite, por ejemplo los tio- o ditio-fosfatos de cobre, sales de cobre y de ácidos carboxílicos, ditiocarbamatos, sulfonatos, fenatos y acetilacetatos de cobre. Se utilizan las sales de cobre I y II de ácido o anhídrido succínico.

15 Aditivos antidesgaste, que representan generalmente entre 1 y 2% en peso de las composiciones lubricantes. Los aditivos antidesgaste protegen las superficies en fricción por formación de una película protectora adsorbida sobre estas superficies. El aditivo más corrientemente utilizado es el ditiofosfato de zinc o DTPZn. Igualmente se encuentran en esta categoría diversos compuestos de fósforo, azufre, nitrógeno, cloro y boro.

Detergentes que generalmente representan entre 2 y 4% en peso de las composiciones lubricantes.

20 Los detergentes son típicamente sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de ácidos carboxílicos, sulfonatos, salicilatos, naftenatos, así como las sales fenatos.

25 Típicamente tienen un índice de basicidad (abreviadamente BN por la expresión inglesa *Base Number*) según ASTM D2896 superior a 40 u 80 mg de KOH/gramo de detergente y más frecuentemente están sobrebasificados, con valores de BN típicamente del orden de 150 o más, incluso 250 o 400 o más (expresado en mg de KOH por gramo de detergente).

E igualmente antiespumantes, depresores del punto de vertido, inhibidores de la corrosión ...

Ejemplos:

Preparación de aceites:

30 Se prepararon varios aceites de grado 0W30 para vehículos de motor diesel, a partir de un paquete de aditivos de comportamiento adecuado para aceites para motores diesel que permitan conseguir las especificaciones ACEA C2/JASO DL1, y que comprenden antioxidantes, inhibidores de la corrosión, dispersantes, detergentes, antidesgaste y reductores del punto de vertido.

Las composiciones (% en masa) de estos aceites se dan la Tabla 1 siguiente:

Tabla 1: composiciones en masa de aceites para motor de grado 0W30

	A	B	C	D	E	F
Base grupo III+	79,2	73,0	72,7	-	-	79,9
Base sintética	-	-	-	72,8	72,3	-
Paquete de aditivos	11,9	12,2	12,2	12,2	12,2	12,4
Depresor del punto de vertido	-	-	-	0,2	0,2	-
SBH	2,6	14,3	14,3	13,5	14,8	-
PMA en peine	5,8	-	-	-	-	-
PMA						6,7

	A	B	C	D	E	F
Amida e imida grasas del ácido tartárico	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1
DTCMo (ppm de Mo)	-		0,3 (300 ppm)	0,3 (300 ppm)	-	-
Total	100,0	100,0	100,0	100,00	100,00	100,00

Medición del consumo de carburante

Los ensayos de los motores permitieron evaluar las economías de carburante realizadas en un vehículo con motor diesel cuyo motor estaba lubricado con estos aceites diferentes.

- 5 Como referencia para el ensayo sirve un aceite 5W30, que comprende un paquete de aditivos de nivel de comportamiento ACEA C1/JASO DL1, un polímero mejorador del IV de tipo poliisopreno hidrogenado y formulado a partir de aceites de base del grupo III.

Principio del ensayo:

- 10 Un vehículo Toyota Corolla Verso D4D Clean Power, equipado con un motor de inyección 2AD Common Rail, un sistema de postratamiento DPNR (*Diesel Particulate-Nox Reduction*) con un 5º inyector de regeneración *à leurrer*, colocado en un entorno B7, se somete a un ciclo de conducción normalizado NEDC (*New European Driving Cycle*), denominado igualmente ciclo MVEG (*Motor Vehicle Emissions Group*). Este ciclo está diseñado para imitar de forma reproducible las condiciones encontradas en las carreteras europeas y es ampliamente utilizado para medir el consumo de carburante y las emisiones contaminantes de los vehículos.

- 15 Las características de este ciclo (velocidad en función del tiempo) se dan en la figura 1. Comprende una fase fría o fase urbana fría (de 0 a 200 segundos), una fase intermedia o fase urbana caliente (de 200 a 725 segundos) y una fase caliente o fase extra urbana (de 725 a 1200 segundos).

Modo de realización:

- 20 El vehículo se coloca sobre un banco de dos rodillos según las normas E4 que permiten simular de manera reproducible la resistencia encontrada en la carretera debido a la resistencia aerodinámica y a la masa del vehículo.

Los ensayos se realizan con una temperatura del aire ambiente de 20°C, una higrometría del 50% y una presión de 1000 mbar. El cálculo del consumo se realiza mediante un balance de carbono después del análisis de los gases de escape. El carburante utilizado para todos los ensayos es un gasóleo EN590-B7.

Resultados:

- 25 Se midieron los consumo de carburante absolutos (en litros/100 km), en el ciclo general y por fases. Igualmente se calcularon las desviaciones de consumo (en %) con la referencia pasada inmediatamente antes de la muestra de aceite de ensayo. Los resultados se dan en la Tabla 2.

- 30 El aceite A es según la invención. Contiene como modificador de la fricción una mezcla de amidas e imidas grasas del ácido tartárico. Contiene como polímero mejorador de IV PMA en peine, y una cantidad menor de SBH, destinado a aportar la viscosidad necesaria para obtener un aceite de grado 30.

Los aceites B a F contienen modificadores de la *fricción* idénticos a los aceites de acuerdo con la invención, a contenidos comparables, pero están formulados sin polímero en peine. Las cantidades de polímero mejorador del IV están ajustadas para obtener el grado de viscosidad deseado.

- 35 El aceite A de acuerdo con la invención permite realizar economías de carburante con relación a los aceites B, C, D, E, F, en la totalidad del ciclo del motor y en particular en la fase fría y en la fase intermedia.

Tabla 2 : consumo del carburante

	Fase fría			Fase intermedia			Fase caliente			Ciclo total		
	Consumo de referencia precedente	Consumo	Desviación/ referencia precedente	Consumo de referencia precedente	Consumo	Desviación/ referencia precedente	Consumo de referencia precedente	Consumo	Desviación/ referencia precedente	Consumo de referencia precedente	Consumo	Desviación/ referencia precedente
A	9,08	9,74	6,77%	7,97	8,25	3,39%	5,74	5,81	1,20%	6,67	6,86	2,77%
B	9,62	9,74	1,23%	8,21	8,25	0,48%	5,94	5,81	-2,23%	6,92	6,86	-0,87%
C	9,39	9,71	3,29%	8,01	8,14	1,59%	5,73	5,84	1,88%	6,71	6,85	2,04%
D	9,49	9,73	2,46%	8,18	8,38	2,38%	5,75	5,81	1,03 %	6,78	6,90	1,74%
E	9,43	9,71	2,88%	8,17	8,32	1,80 %	5,76	5,78	0,34%	6,78	6,86	1,16%
F	9,36	9,71	3,60%	8,25	8,32	0,84%	5,78	5,78	0,00 %	6,81	6,86	0,73%

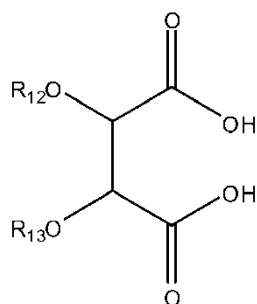
REIVINDICACIONES

1. Composición lubricante que comprende:

(a) uno o más aceites de base,

5 (b) de 2 a 20% en peso de al menos un polímero en peine formado por una cadena principal de polialquil(met)acrilato y cadenas laterales hidrocarbonadas que comprenden al menos 50 átomos de carbono,

(c) de 0,01 a 2% en peso de al menos un modificador de la fricción orgánico nitrogenado elegido entre las amidas o imidas grasas obtenidas por condensación de un ácido dicarboxílico de fórmula (IX) con una amina de fórmula (X) R₁₄R₁₅NH



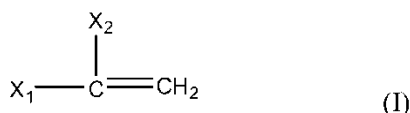
(IX)

10 donde R₁₂ y R₁₃ son independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbonado, o los grupos hidrocarbonados R₁₂ y R₁₃ forman un ciclo,

15 donde R₁₄ y R₁₅ representan independientemente hidrógeno o una cadena alifática que comprende entre 1 y 150 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 32 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 26 átomos de carbono, y al menos una de las cadenas R₁₄ o R₁₅ es una cadena alifática grasa que comprende al menos 7 átomos de carbono, y

(d) opcionalmente, uno o varios modificadores de la fricción organometálicos de tipo organomolibdeno.

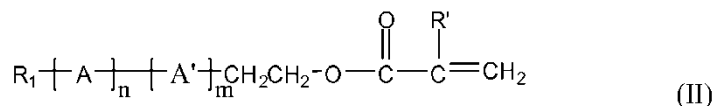
2. Composición lubricante de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las cadenas laterales hidrocarbonadas de los polímeros en peine (b) se obtienen por polimerización o copolimerización de olefinas, preferiblemente elegidas entre estirenos eventualmente sustituidos y que comprenden de 8 a 17 átomos de carbono, butadieno, adicionado en 1-4 o en 1-2, o los monómeros de fórmula (I)



(I)

25 donde X₁ et X₂ son independientemente hidrógeno o grupos alquilo que comprenden de 1 a 18 átomos de carbono.

3. Composición lubricante de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde los polímeros en peine (b) se obtienen por copolimerización de macromonómeros de fórmula (II)



(II)

con monómeros acrílicos o metacrílicos de fórmula (III) :



(III)

30 donde:

cada R' es independientemente hidrógeno o metilo,

R₁ es un residuo alquilo o arilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono,

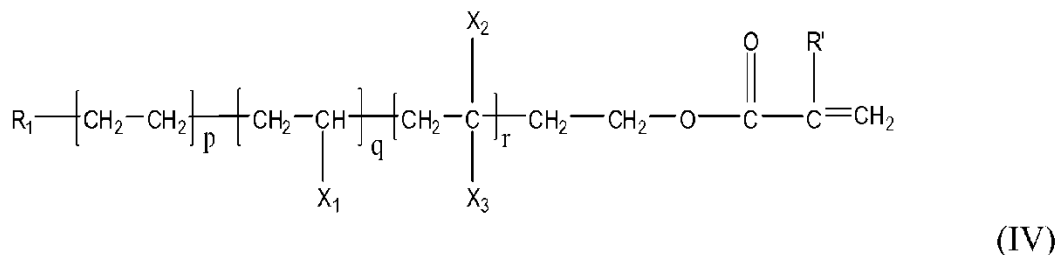
R_2 es un residuo alquilo que comprende de 1 a 26 átomos de carbono,

A está formado por la adición de 1,4-butadieno, eventualmente sustituido con grupos alquilo que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono, o por adición vinílica de estireno, eventualmente sustituido con grupos alquilo que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono,

5 A' está formado por adición de 1,2-butadieno eventualmente sustituido con grupos alquilo que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono, o por adición vinílica de estireno, eventualmente sustituido con grupos alquilo que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono, y

n y m son números enteros superiores o iguales a cero y $n + m$ es un número entero entre 7 y 3000, preferiblemente entre 10 y 3000.

10 4. Composición lubricante de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, donde los polímeros en peine (b) se obtienen por copolimerización de macromonómeros de fórmula (IV):



con monómeros acrílicos o metacrílicos de fórmula (III):



15 donde:

cada R' es independientemente hidrógeno o metilo,

R_1 es un radical alquilo o arilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono,

R_2 es un residuo alquilo que comprende de 1 a 26 átomos de carbono,

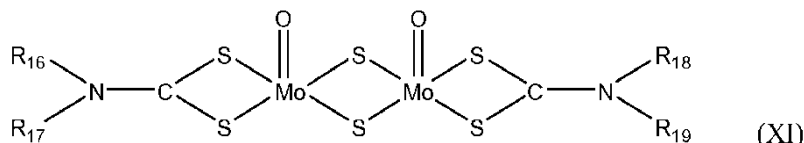
20 X_1 , X_2 y X_3 son independientemente hidrógeno o grupos alquilo que comprenden de 1 a 18 átomos de carbono, y

p, q y r son números enteros superiores o iguales a cero y $p + q + r$ es un número entero entre 7 y 3000, preferiblemente entre 10 y 3000.

5. Composición lubricante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende al menos un modificador de la fricción orgánico nitrogenado (c) y al menos un modificador de la fricción organometálico (d).

25 6. Composición lubricante de acuerdo con la reivindicación 5, en donde los modificadores de la fricción organometálicos (d) se eligen entre ditiocarbamatos, ditioposfosatos, ditioposfosinatos, xantatos y tioxantatos de molibdeno.

7. Composición lubricante de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 6, en donde el modificador de la fricción organometálico (d) es un ditiocarbamato de molibdeno de fórmula (XI):



30 donde R_{16} , R_{17} , R_{18} y R_{19} son cadenas alquilo que comprenden de 8 a 13 átomos de carbono.

8. Composición lubricante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende:

- de 65 a 90% en peso de uno o varios aceites de base (a),
- de 2 a 15% en peso de polímero (b),

- de 0,01 a 2% en peso de modificadores de la fricción (c).

- 5 9. Composición lubricante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende al menos un aceite de base (a) mineral isoparafínico obtenido por hidroisomerización de una carga n-parafínica obtenida por desparafinado con disolvente o desparafinado catalítico, o al menos un aceite de base (a) sintético isoparafínico obtenido por hidroisomerización de una carga n-parafínica constituida por una cera de Fischer-Tropsch.
10. Composición lubricante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, que es de grado 0W20 o 0W30 según la clasificación SAEJ300.
11. Utilización de una composición lubricante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, para la lubricación de motores de 4 tiempos de gasolina o diesel de vehículos ligeros, preferiblemente de vehículos híbridos.

10

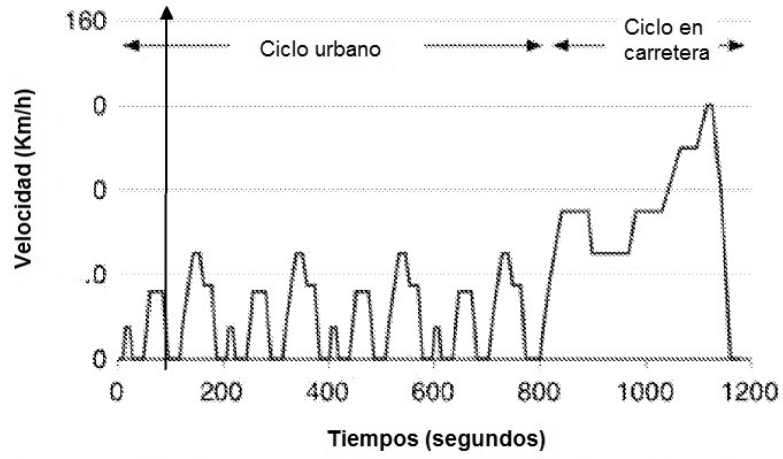


Figura 1: Ciclo NEDC o MVEG, velocidad en función del tiempo