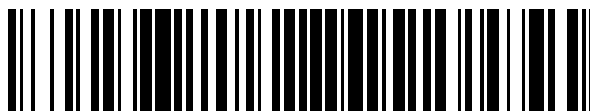


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 530**

51 Int. Cl.:

C10M 141/12 (2006.01)

C10N 10/12 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

C10N 40/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.06.2011 PCT/IB2011/052801**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2011 WO11161662**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2011 E 11738312 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2585564**

54 Título: **Composiciones lubricantes para transmisiones automotrices**

30 Prioridad:

25.06.2010 FR 1055108

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

29.11.2017

73 Titular/es:

**TOTAL MARKETING SERVICES (100.0%)
24, Cours Michelet
92800 Puteaux , FR**

72 Inventor/es:

**MATRAY, EMMANUEL y
VERNAY, RICHARD**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 644 530 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 automotrices

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a composiciones lubricantes, en particular para transmisiones automotrices, particularmente composiciones lubricantes para cajas de cambio manuales.

Antecedentes tecnológicos

10 Los órganos de transmisión de vehículos a motor funcionan bajo una fuerte carga y velocidades elevadas. Los aceites para estas transmisiones, por lo tanto, deben ser particularmente efectivos en la protección de las piezas contra el desgaste y la fatiga y, en particular, deben proteger los dientes del engranaje contra el fenómeno de descamado.

El descamado se produce después un largo tiempo de envejecimiento, que precede a los deterioros visibles. Los mecanismos no se conocen bien, pero el fenómeno comienza por la formación de fisuras a una cierta profundidad bajo la superficie, estas fisuras se propagan y, cuando se crean fisuras normales en la superficie, se separan escamas bruscamente.

15 La prevención de este fenómeno pasa por una disminución de las tensiones de contacto gracias a una geometría apropiada de las piezas, y por la reducción de los rozamientos, evitando la adhesión. El lubricante interviene en este proceso de prevención, principalmente por la reactividad físico química de sus aditivos.

20 Generalmente, se añaden aditivos antidesgaste y para presión extrema sulfurados, fosforados, fosfosulfurados o borados, para conferir a los aceites de transmisión propiedades de protección contra el descamado. Los otros aditivos presentes en el lubricante pueden tener, igualmente, un impacto, positivo o negativo, sobre la propagación de las fisuras en el interior de las piezas y, por lo tanto, sobre el fenómeno de descamado.

25 En las cajas de cambio manuales, la presencia de sincronizadores induce tensiones complementarias. De hecho, estos órganos comprenden un dispositivo de cono y anillo entre los cuales deben controlarse con precisión los rozamientos: el rozamiento debe ser suficiente para la sincronización de las marchas, pero tal que el cono y el anillo puedan desengranarse después, porque de lo contrario se produciría un bloqueo del sincronizador.

Por otro lado, si el nivel de rozamiento no está adaptado a la geometría de las piezas, se produce un desgaste sobre el conjunto cono-anillo.

El nivel de rozamiento puede ajustarse por la adición de modificadores de fricción en estos aceites para cajas de cambio.

30 Así, en los aceites para cajas de cambio manuales, pueden coexistir aditivos antidesgaste, para presión extrema y modificadores de rozamiento, que tienen todos una acción al nivel de la superficie de las piezas y potencialmente un efecto a la vez sobre el nivel de rozamiento y sobre el fenómeno de descamado.

35 La formulación de aceite para cajas de cambio manuales que posee a la vez una alta protección contra el descamado, evita el desgaste y el bloqueo de los sincronizadores, y permite un cambio fácil de las marchas, se basa en una elección y una dosificación precisa de los aditivos modificadores de rozamiento, antidesgaste y para presión extrema.

Se sabe cómo formular composiciones lubricantes que comprenden compuestos modificadores de rozamiento de organomolibdeno con compuestos antidesgaste y para presión extrema organofosforados y/u organosulfurados, y/u organofosfosulfurados, en particular para mejorar las propiedades antidesgaste de estos aceites.

40 La patente US 6806241 describe una composición lubricante que comprende un complejo de molibdeno preparado por reacción de 1 mol de sustancia grasa, que puede ser un glicérido o un ácido graso, de 1 a 2,5 moles de dietanolamina, y una fuente de molibdeno en cantidad suficiente para obtener un complejo que contiene de 0,1 a 12% en peso de molibdeno en comparación con el peso del complejo, un compuesto de tiadiazol y, opcionalmente, un fosforoditioato. No se da ningún ejemplo específico de una composición que comprenda a la vez molibdeno, a un contenido másico comprendido entre 90 y 350 ppm, azufre y fósforo.

45 La solicitud EP 0874040 describe lubricantes para motores de combustión interna que comprenden un complejo de molibdeno preparado por reacción de 1 mol de sustancia grasa que puede ser un glicérido o un ácido graso, de 1 a 2,5 moles de dietanolamina, y una fuente de molibdeno en cantidad suficiente para obtener un complejo que contiene de 0,1 a 12% en peso de molibdeno en comparación con el peso del complejo, y un compuesto organosulfurado seleccionado entre dimercaptotiadiazoles, bisditiocarbamatos, ditiocarbamatos, fosforoditioatos.

50 No se da ninguna indicación sobre una combinación específica de complejo de molibdeno con uno o varios de los organosulfurados citados, ni sobre la cantidad de Mo contenida en las composiciones lubricantes. Los ejemplos

5 indican una cantidad de complejo comprendida entre 0,5 y 1,5% en peso en el lubricante, lo que corresponde a un contenido de Mo comprendido entre 5 y 1800 ppm en el lubricante. Un contenido demasiado alto o demasiado bajo de Mo es inadecuado para la formulación de un lubricante para cajas de cambio. De hecho, pueden darse problemas de descamado o de bloqueo de los sincronizadores. Esto mismo se aplica para la elección y la dosificación de los aditivos sulfurados y/o fosfosulfurados.

La solicitud WO 2005035700 describe composiciones lubricantes que comprenden un compuesto de organomolibdeno seleccionado entre ditiofosfatos o ditiocarbamatos de molibdeno, y un compuesto antidesgaste, que puede ser un dimercaptotiadiazol. Esta solicitud no describe la combinación de un contenido específico de molibdeno con el empleo de un tiazol como agente antidesgaste y para presión extrema.

10 Por otra parte, el empleo de molibdeno en forma de ditiofosfatos o ditiocarbamatos, es susceptible de generar más problemas de desgaste y/o bloqueo de los sincronizadores, y opcionalmente de descamado.

Sin embargo, las composiciones de la técnica anterior a base de molibdeno, azufre y/o fósforo son relativas a los campos de los antioxidantes y antidesgaste, principalmente para la formulación de aceite para motores de combustión interna.

15 En particular, estas composiciones de la técnica anterior no tienen una dosificación específica del elemento Mo, ni una presencia suficiente de azufre y de fósforo que les permita poseer a la vez propiedades de protección contra el descamado, el desgaste de los sincronizadores y evitar los bloqueos de los sincronizadores de manera satisfactoria. Por lo tanto, estas composiciones no están adaptadas a la lubricación de las cajas de cambio de los vehículos a motor, en particular las cajas de cambio manuales.

20 Entre los aceites para cajas de cambio manuales conocidos, los aceites de borato presentan un excelente compromiso entre las diferentes propiedades enumeradas anteriormente. Estos aceites pueden formularse sin compuestos sulfurados, fosforados o fosfosulfurados, y hasta ahora ninguna tecnología a base de aditivos sulfurados, fosforados o fosfosulfurados permitía alcanzar el nivel de rendimiento obtenido con los boratos en materia de protección contra el descamado y el desgaste de los sincronizadores.

25 A pesar de sus excelentes rendimientos a presión extrema y de sus numerosas ventajas, la utilización de los boratos, sin embargo, no es deseable cuando hay un riesgo de contaminación del lubricante por el agua. De hecho, al ser los boratos inorgánicos parcialmente solubles en el agua, la cantidad de agua presente en la molécula puede aumentar, lo que tiene como efecto cambiar la estructura del borato. En presencia de una cantidad importante de agua en el medio, la estructura de los boratos se modifica de manera que estos pueden cristalizar y formar cristales en forma de hoja de cuchillo de tamaños superiores a 100 μm . En este caso, los boratos pueden bloquear los sistemas de sincronización en las cajas de cambio.

30

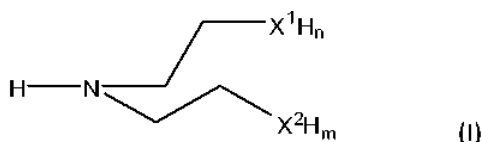
La utilización de aceites borados necesita, por lo tanto, una concepción particular de las cajas de cambio manuales con sistema de estanqueidad para el agua, que presenta una complejidad y un coste que sería deseable evitar.

35 Por lo tanto, existe una necesidad de aceites para las cajas de cambio de vehículos a motor, en particular las cajas de cambios manuales, que confieran a la vez una protección contra el fenómeno de descamado sobre los dientes del engranaje, que permitan limitar el desgaste del sincronizador y evitar su bloqueo y que permitan un cambio fácil de las marchas, y que sean insensibles al agua (pueden no contener boratos o bien una tasa reducida de boratos).

La presente invención tiene como objeto composiciones lubricantes, que comprenden

(a) al menos un complejo orgánico de molibdeno, obtenido por reacción:

- 40 (i) de una sustancia grasa de tipo mono-, di- o tri-glicérido, o ácido graso,
 (ii) de una fuente de amina de fórmula (I):



donde X1 y X2 son bien O o bien N, y n y m = 1 cuando X1 o X2 es O, y n y m = 2 cuando X1 o X2 es N,

45 (iii) y de una fuente de molibdeno seleccionada entre trióxido de molibdeno o molibdatos, preferiblemente molibdato de amonio, en una cantidad suficiente para proporcionar de 0,1 a 20,0% de molibdeno en comparación con el peso del complejo;

(b) al menos 0,35% en masa de al menos un dimercaptotiadiazol como aditivo antidesgaste y para presión

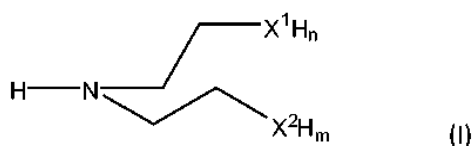
extrema,

- 5 (c) uno o varios aditivos antidesgaste y para presión extrema fosforados y/o fosfosulfurados seleccionados entre fosfitos, fosfatos, fosfonatos, tiofosfatos o tiofosfitos; teniendo dicha composición lubricante un contenido másico de molibdeno comprendido entre 90 y 180 ppm y un contenido másico de fósforo comprendido entre 500 y 700 ppm, y su utilización para lubricar las cajas de cambio, en particular para vehículos a motor. Una utilización particularmente pertinente se refiere a cajas de cambio manuales de vehículos a motor

Breve descripción de la invención

La presente invención tiene como objeto composiciones lubricantes que comprenden:

- (a) al menos un complejo orgánico de molibdeno, obtenido por reacción:
- 10 (i) de una sustancia grasa de tipo mono-, di- o tri-glicérido, o ácido graso,
- (ii) de una fuente de amina de fórmula (I):



donde X1 y X2 son bien O o bien N, y n y m = 1 cuando X1 o X2 es O, y n y m = 2 cuando X1 o X2 es N,

- 15 (iii) y de una fuente de molibdeno seleccionada entre trióxido de molibdeno o molibdatos, preferiblemente molibdato de amonio, en una cantidad suficiente para proporcionar de 0,1 a 20,0% de molibdeno en comparación con el peso del complejo,

- (b) al menos 0,35% en masa de al menos un dimercaptotiadiazol como aditivo antidesgaste y para presión extrema,
- 20 (c) uno o varios aditivos antidesgaste y para presión extrema fosforados y/o fosfosulfurados seleccionados entre fosfitos, fosfatos, fosfonatos, tiofosfatos o tiofosfitos;

teniendo dicha composición lubricante un contenido másico de molibdeno comprendido entre 90 y 180 ppm y un contenido másico de fósforo comprendido entre 500 y 700 ppm. Preferiblemente, las composiciones lubricantes según la invención tienen un contenido másico de molibdeno comprendido entre 140 y 180 ppm.

- 25 Preferiblemente, las composiciones lubricantes según la invención tienen un contenido másico de fósforo comprendido entre 520 y 650 ppm.

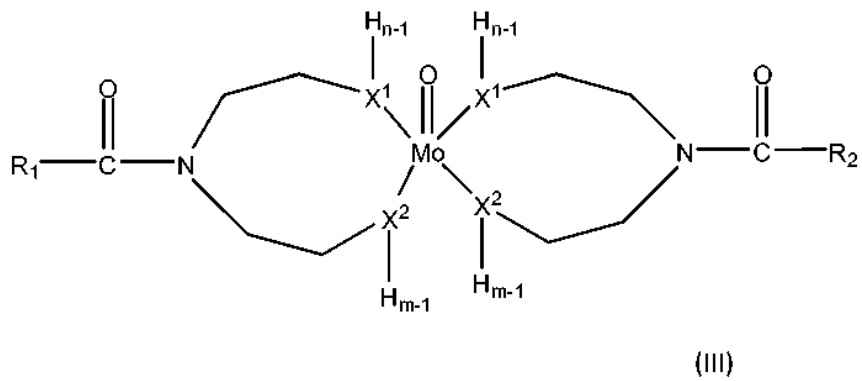
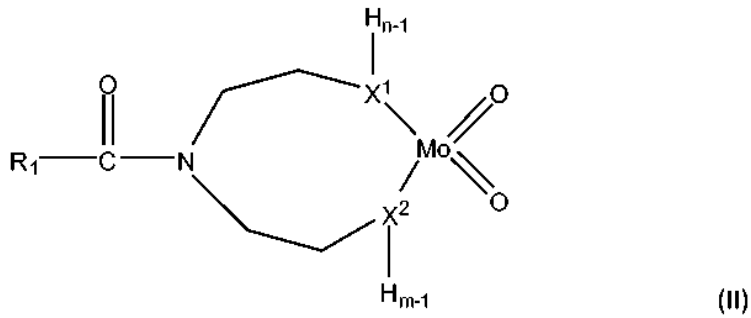
Según un modo de realización, las composiciones lubricantes según la invención comprenden al menos un tiofosfato, preferiblemente al menos un ditiofosfato, preferiblemente al menos un ditiofosfato de amina, como compuesto (c).

- 30 Las composiciones lubricantes según la invención pueden comprender entre 0,35 y 1% en masa de dimercaptotiadiazol.

Preferiblemente, el compuesto (ii) es dietanolamina o 2-(2-aminoetil)aminoetanol.

Preferiblemente, la sustancia grasa (i) es un mono-, di- o tri-glicérido de ácidos grasos que comprende de 4 a 28 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono, o un ácido graso que comprende de 4 a 28 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono.

- 35 Según un modo preferido, el complejo de molibdeno (a) está constituido por al menos uno de los siguientes compuestos, en solitario o mezclados:

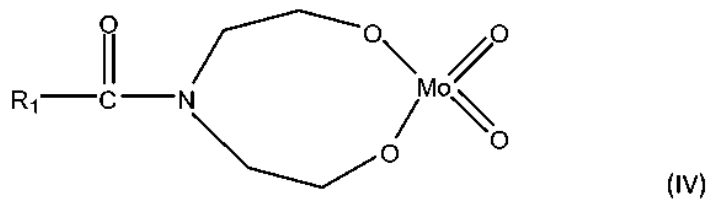


donde X1 y X2 son bien O o bien N, y

- n = 1 cuando X1 es O y m = 1 cuando X2 es O,
- n = 2 cuando X1 es N y m = 2 cuando X2 es N,

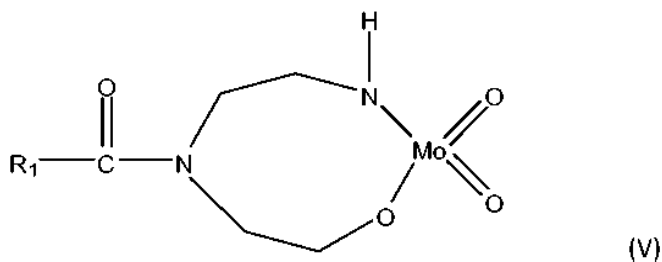
5 donde R1 y R2 son cadenas hidrocarbonadas grasas que comprenden entre 3 y 27 átomos de carbono, preferiblemente entre 7 y 17 átomos de carbono.

Según un modo particularmente preferido, el complejo de molibdeno (a) está constituido por al menos uno de los compuestos que responden a la siguiente fórmula:



10 donde R1 es una cadena hidrocarbonada grasa que comprende entre 3 y 27 átomos de carbono, preferiblemente entre 7 y 27 átomos de carbono.

Según otro modo preferido, el complejo de molibdeno (a) está constituido por al menos uno de los compuestos que responden a la siguiente fórmula:



donde R1 es una cadena hidrocarbonada grasa que comprende entre 3 y 27 átomos de carbono, preferiblemente entre 7 y 27 átomos de carbono.

La presente invención se refiere, igualmente, a la utilización de las composiciones descritas anteriormente para la lubricación de cajas de cambio, en particular de vehículos a motor.

- 5 Según un modo preferido, la presente invención se refiere a la utilización de las composiciones descritas anteriormente para la lubricación de cajas de cambio manuales, en particular cajas de cambio manuales para vehículos a motor.

Descripción detallada

10 Compuesto de organomolibdeno. Según la presente descripción, las composiciones lubricantes pueden comprender cualquier compuesto de organomolibdeno soluble en aceite, en particular, y sin que ello pretenda ser limitante, ditioposfatos y ditiocarbamatos de molibdeno, y diversos complejos orgánicos de molibdeno tales como carboxilatos, ésteres, amidas de molibdeno, que pueden obtenerse por reacción de óxido de molibdeno o de molibdatos de amonio con sustancias grasas, glicéridos o ácidos grasos, o derivados de ácidos grasos (ésteres, aminas, amidas...).

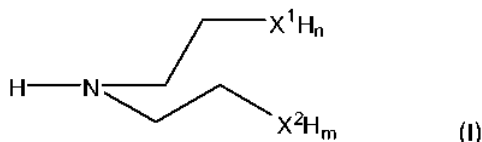
15 Según la presente descripción, las composiciones lubricantes comprenden complejos de molibdeno exentos de azufre y de fósforo, con ligandos de tipo amida, principalmente preparados por reacción de una fuente de molibdeno, que puede ser, por ejemplo, trióxido de molibdeno, y un derivado de amina, y un ácido graso que comprende, por ejemplo, de 4 a 28 átomos de carbonos, preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono, tales como por ejemplo, los ácidos grasos contenidos en los aceites vegetales o animales.

20 Se describe la síntesis de tales compuestos, por ejemplo, en las patentes US 4 889 647, EP0546357, US 5412130, EP1770153.

Las composiciones lubricantes según la invención comprenden, al menos, un complejo orgánico de molibdeno obtenido por reacción:

(i) de una sustancia grasa de tipo mono-, di- o tri-glicérido, o ácido graso,

(ii) de una fuente de amina de fórmula (I):

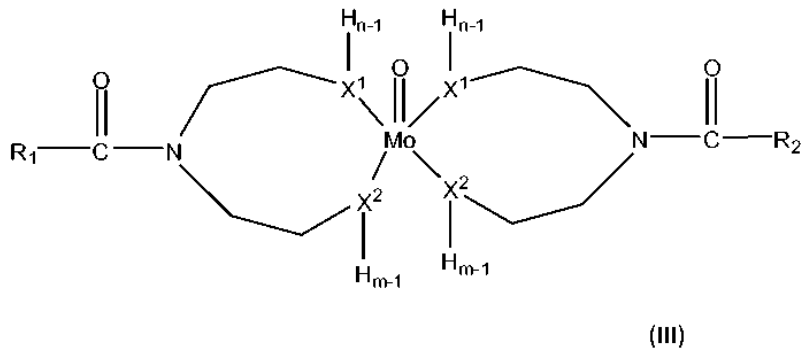
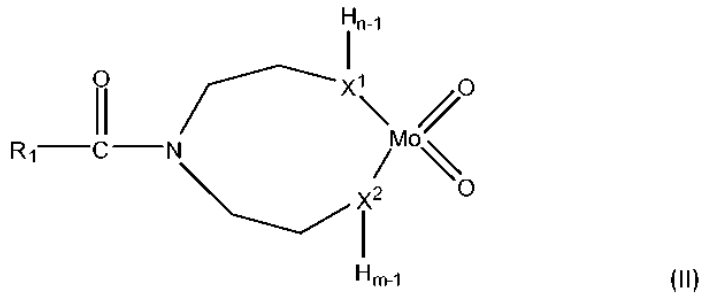


donde X1 y X2 son bien O o bien N, y n y m = 1 cuando X1 o X2 es O, y n y m = 2 cuando X1 o X2 es N,

(iii) y de una fuente de molibdeno seleccionada entre trióxido de molibdeno o molibdatos, preferiblemente molibdato de amonio, en una cantidad suficiente para proporcionar de 0,1 a 20,0% de molibdeno en comparación con el peso del complejo.

- 30 Generalmente, comprende(n) entre 7 y 8,5% en peso de molibdeno en comparación con el peso del complejo.

En particular, según un modo de realización, el compuesto de organomolibdeno de las composiciones según la invención está constituido por al menos uno de los siguientes compuestos, en solitario o mezclados:



donde X1 y X2 son bien O o bien N, y

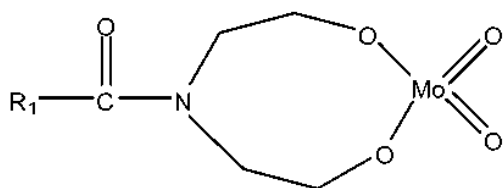
- n = 1 cuando X1 es O y m = 1 cuando X2 es O,
- n = 2 cuando X1 es N y m = 2 cuando X2 es N,

5 donde R1 y R2 son cadenas hidrocarbonadas grasas que comprenden entre 3 y 27 átomos de carbono, preferiblemente entre 7 y 17 átomos de carbono.

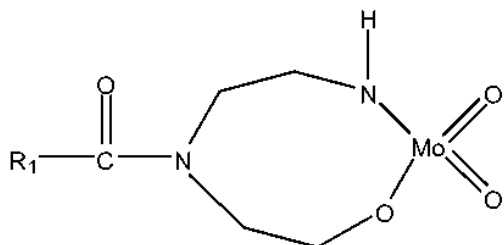
Según un modo de realización, los complejos de molibdeno de las composiciones según la invención se preparan por reacción:

- 10 (i) de una sustancia grasa de tipo mono-, di- o tri-glicérido, o ácido graso,
- (ii) de dietanolamina o de 2-(2-aminoetil) aminoetanol,
- (iii) y de una fuente de molibdeno seleccionada entre trióxido de molibdeno o molibdatos, preferiblemente molibdato de amonio, en una cantidad suficiente para proporcionar de 0,1 a 20,0% de molibdeno en comparación con el peso del complejo.

15 En particular, según un modo de realización, el compuesto de organomolibdeno de las composiciones según la invención está constituido por al menos uno de los siguientes compuestos (IV) o (V), en solitario o mezclados:



(IV)



(V)

donde R1 es una cadena hidrocarbonada grasa que comprende entre 3 y 27 átomos de carbono, preferiblemente entre 7 y 27 átomos de carbono.

- 5 El contenido de compuesto de organomolibdeno en las composiciones según la invención se ajusta de manera que el contenido másico de molibdeno de dichas composiciones esté comprendido entre 90 y 180 ppm, preferiblemente entre 140 y 180 ppm.

Un contenido de molibdeno demasiado bajo genera problemas de bloqueo del sincronizador, y potencialmente de desgaste del conjunto cono-anillo del sincronizador.

Un contenido de molibdeno demasiado alto tiene, en cambio, un efecto desfavorable sobre el descamado.

10 Tia(di)azoles

Los tia(di)azoles son compuestos que contienen a la vez un átomo de azufre y de nitrógeno en un ciclo de cinco átomos. Los benzotiazoles son un tipo particular de tia(di)azoles. Este término tia(di)azol incluye, además de los compuestos cíclicos que contienen un átomo de azufre y un átomo de nitrógeno por ciclo de 5 átomos, igualmente los tiadiazoles que contienen azufre y dos átomos de nitrógeno en un ciclo de este tipo.

- 15 Estos compuestos pueden estar no sustituidos, o sustituidos por compuestos hidrocarbonados que aumentan su solubilidad en el aceite.

Según la presente descripción, los tia(di)azoles de las composiciones lubricantes son benzotiazoles, tiazoles, tiadiazoles no sustituidos.

- 20 Los tiadiazoles de las composiciones según la invención son dimercaptotiadiazoles, por ejemplo, 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, 3,5-dimercapto-1,2,4-tiadiazol, 3,4-dimercapto-1,2,4-tiadiazol, 4,5-dimercapto-1,2,3-tiadiazol, 3-metilmercapto, 5 mercapto, 1,2,4-tiadiazol.

Todos estos compuestos pueden emplearse en solitario o mezclados.

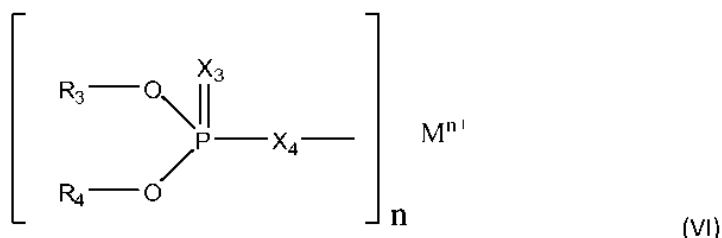
Las composiciones según la invención contienen entre 0,35 y 1%, preferiblemente entre 0,35 y 0,45% en masa de dimercaptotiadiazoles.

25 Compuestos fosforados o fosfosulfurados:

Los compuestos fosforados de las composiciones lubricantes según la presente invención son aditivos antidesgaste y para presión extrema tales como fosfatos, fosfitos o fosfonatos. Estos términos designan a la vez los ácidos fosfóricos, fosforoso, fosfónicos, sus mono, di y triésteres, por ejemplo, fosfatos de alquilo, fosfonatos de alquilo, fosfinatos de alquilo, y sus sales, por ejemplo, de amina.

- 30 Los aditivos antidesgaste y para presión extrema fosfosulfurados utilizados en la presente invención son (mono o di) tiofosfatos y tiofosfitos, incluyendo estos términos los ácidos tiofosfóricos y tiofosforosos, los ésteres de estos ácidos, sus sales, los ditiofosfitos y ditiofosfatos.

Según un modo de realización preferido, los aditivos antidesgaste y para presión extrema fosfosulfurados de las composiciones según la invención son tiofosfatos, que responden a la fórmula (VI)



5 donde X3 y X4 son independientemente el uno del otro S o O, siendo al menos uno de ellos S, R3 y R4 son bien hidrógeno o bien grupos alquilo que tienen entre 1 y 22 átomos de carbono, M es un metal de los grupos IIA, III, VA, VIA, IB, VIB, VIII de la clasificación periódica, siendo n la valencia de dicho metal, o bien M es un amonio formado a partir de una amina primaria, secundaria o terciaria, de fórmula (R5)(R6)(R7)N, donde R5, R6, R7 son bien hidrógeno o bien un grupo alquilo que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, y entonces n = 1.

Los compuestos particularmente preferidos son los ditiofosfatos (X3 y X4 son azufre), preferiblemente de zinc o de amina. Los ditiofosfatos de amina son compuestos particularmente preferidos.

10 Pueden citarse, como ejemplos de aditivos antidesgaste y para presión extrema fosfosulfurados, monobutiltiofosfato, monoctiltiofosfato, monolauriltiofosfato, dibutiltiofosfato, dilauriltiofosfato, tributiltiofosfato, trioctiltiofosfato, trifeniltiofosfato, trilauriltiofosfato, monobutiltiofosfito, monoctiltiofosfito, monolauriltiofosfito, dibutiltiofosfito, dilauriltiofosfito, tributiltiofosfito, trioctiltiofosfito, trifeniltiofosfito, trilauriltiofosfito y sus sales.

Son ejemplos de sales de los ésteres del ácido tiofosfórico y del ácido tiofosforoso aquellas obtenidas por reacción con un compuesto nitrogenado, tales como amoniaco o una amina u óxido de zinc o cloruro de zinc.

15 La cantidad de estos aditivos se ajusta para que el contenido másico de fósforo de los aceites según la invención esté comprendido entre 500 y 700 ppm, preferiblemente entre 520 y 650 ppm.

Un contenido demasiado bajo de elemento antidesgaste y presión extrema (azufre y fósforo) generará problemas de descamado.

20 Por otro lado, un contenido demasiado alto de elementos antidesgaste y para presión extrema, (tal como un modificador de rozamiento, incluyendo un compuesto de organomolibdeno), tendrá un efecto desfavorable sobre el cambio de marchas: el coeficiente de rozamiento cono-anillo será demasiado bajo, lo que impide la sincronización de las marchas y, por lo tanto, el cambio de marchas.

También es deseable, por razones medioambientales, limitar a lo necesario el contenido de azufre y de fósforo en las composiciones lubricantes.

25 Esto, en combinación con el contenido de molibdeno de los lubricantes según la invención, permite obtener a la vez mejores propiedades antidescamado, antidesgaste del sincronizador y evitar los bloqueos del sincronizador.

El compromiso más eficaz entre estas 3 propiedades depende, por lo tanto, de una dosificación precisa de compuestos modificadores del rozamiento, antidesgaste y para presión extrema y, por lo tanto, del elemento Mo, S y P proveniente de estos compuestos.

30 Bases:

Las composiciones según la invención pueden contener cualquier tipo de base lubricante mineral, sintética o natural, animal o vegetal adaptada(s) a su utilización.

35 El o los aceites de base utilizados en las composiciones según la presente invención puede(n) 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) tal como se resume a continuación, en solitario o mezclados.

	Contenido de saturados	Contenido de azufre	Índice de viscosidad
Grupo I Aceites minerales	< 90%	> 0,03%	80 ≤ VI < 120
Grupo II Aceites hidrocraqueados	≥ 90%	≤ 0,03%	80 ≤ VI < 120
Grupo III Aceites hidrocraqueados o hidro-isomerizados	≥ 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		

Los aceites de bases minerales según la invención incluyen cualquier tipo de bases obtenidas por destilación atmosférica y a vacío de crudo de petróleo, seguido de operaciones de refinado tales como extracción con disolvente, desasfaltado, desparafinado con disolvente, hidrotratamiento, hidrocraqueo e hidroisomerización, hidroacabado.

- 5 Los aceites de bases de las composiciones según la presente invención pueden ser, igualmente, aceites sintéticos, tales como ciertos ésteres de ácidos carboxílicos y de 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 una viscosidad a 100°C comprendida entre 1,5 y 15 Cst. Su masa molecular media en peso típicamente está comprendida entre 250 y 3000. Pueden emplearse igualmente mezclas de aceites sintéticos y
- 10 minerales.

No existe ninguna limitación respecto al empleo de tal o cual base lubricante para realizar las composiciones según la invención, excepto que deben tener propiedades, en particular de viscosidad, índice de viscosidad, contenido de azufre, resistencia a la oxidación... adaptadas a una utilización en una caja de cambios, en particular para vehículos a motor, en particular una caja de cambios manual.

- 15 Preferiblemente, las bases lubricantes representan al menos 50%, preferiblemente al menos 60%, o incluso al menos 70% en masa de las composiciones lubricantes según la invención. Típicamente, representan entre 75 y 90% en masa de las composiciones según la invención.

Preferiblemente, las composiciones lubricantes según la invención comprenden bases minerales del grupo I y/o III, o bases sintéticas del grupo IV según la clasificación API.

- 20 Otros aditivos:

Las composiciones lubricantes según la invención pueden contener, igualmente, cualquier tipo de aditivos adaptados a su utilización, por ejemplo, antioxidantes de amina o fenólicos tales como difenilaminas, o fenoles sustituidos en al menos una de sus posiciones orto, por grupos alquilo, detergentes, por ejemplos sulfonatos.

- 25 Están presentes mejoradores del índice de viscosidad (mejoradores de VI) preferiblemente a contenidos comprendidos entre 5 y 25% en masa, de manera que confieren propiedades viscosimétricas adaptadas a la utilización en una caja de cambios, en particular cajas de cambios de automóviles, preferiblemente manuales, tales como por ejemplo, polimetacrilatos (PMA), poliisobutenos (PIB), o ésteres de ácidos grasos...

Ejemplos

- 30 En la Tabla 1 a continuación se presentan las composiciones másicas y rendimientos de desgaste del sincronizador, bloqueo del sincronizador y descamado de las composiciones lubricantes preparadas.

Los ensayos de descamado se realizan en las siguientes condiciones:

Banco de pruebas BCFP Sermees

Caja de cambios Renault JR5-125, 1 par diferencial 14x63 árbol secundario 8200280045 y corona 8200280134, 3 pares 28x37 árboles primarios 8200107846 y piñones locos 3º 7700114048

- 35 2,3 litros de aceite, temperatura del aceite 110 °C

Par de apriete: 148 mN

Velocidad primaria 3000 vueltas/min

Duración 3 fases de 142 horas

Cada 142 horas, cambio del árbol primario, piñón loco de 3º y los rodamientos.

- 40 Evaluación de la superficie descamada:

Calificación final después de 426 h del par piñón/corona del diferencial,

Calificación después de 142 h de los 3 pares 28x37 árbol primario/piñón loco de 3º

Según el resultado de la calificación de estas piezas, se declara que el aceite pasa (calificación satisfactoria) o falla (superficie descamada demasiado importante).

- 45 Los ensayos de bloqueo de los sincronizadores se realizan sobre un par cono-anillo en las siguientes condiciones (procedimiento SYNC-40):

Anillo de latón roscado 54 mm, por ej ref 7700 708 152 o 7700 869 430

ES 2 644 530 T3

Cono de piñón loco caja JXX, acero carbonitrurado rectificado en muela, por ej ref 7700 867 612 o 7700 740 880

Aceite: 250 ml de aceite, nivel de aceite en centro del piñón y el anillo

Máquina SAE2/A adaptador SAE/2 sincronizador

$I = 0,155 \text{ m}^2/\text{kg}$

5 N = 300 vueltas/min

F = 60 daN

T = 6s (periodo consecutivo entre 2 frenadas consecutivas)

n = 10.125 ciclos de cambio de marcha (21 horas)

10 El ensayo de bloqueo del sincronizador se pasa si, durante el transcurso de los 10.125 ciclos de cambio de marcha, el número de ciclos donde el desengranado entre el cono y el anillo necesita la aplicación de un contra par superior a 2 mN es mayor que 100 ciclos.

Los ensayos de desgaste de los sincronizadores se realizan sobre un par cono-anillo en las siguientes condiciones (procedimiento SYNC-13, SAE 2-A):

Anillo de latón roscado 54 mm, por ej ref 7700 708 152 o 7700 869 430

15 Cono de piñón loco caja JXX, acero carbonitrurado rectificado en la muela, por ej ref 7700 867 612 o 7700 740 880

Aceite: 125 ml de aceite, nivel de aceite sobre la parte inferior del anillo

Máquina SAE2/A adaptador SAE/2 sincronizador

$I = 0,155 \text{ m}^2/\text{kg}$

N = 600 vueltas/min

20 F = 60 daN

T = 3,5 s (periodo consecutivo entre 2 frenadas consecutivas)

n = 20.000 ciclos de cambio de marcha (20 horas)

25 Al final de estos 20.000 ciclos; se mide el desgaste axial del par anillo del sincronizador/cono del piñón, en mm. Debe ser, como máximo, del orden de 0,30 mm para ser aceptable (pasa). Un desgaste inferior a 0,15 mm es un excelente rendimiento. Un desgaste superior a 1 mm es eliminatorio (recuperación).

Análisis

Los aceites A y B son aceites según la invención; los aceites C a N son aceites fuera de la invención. Los aceites C y D son aceites borados, sensibles al agua.

30 Los aceites A y B tienen un nivel de rendimiento de desgaste de los sincronizadores equivalente al de los aceites borados, y pasan los ensayos de bloqueo y de descamado de la misma manera.

El aceite E contiene los mismos aditivos antidesgaste y para presión extrema que el aceite A, igualmente con compuestos fosforados de tipo fosfito/fosfato; este aceite E no contiene modificador de rozamiento de molibdeno. El desgaste de los sincronizadores está a un nivel inaceptable (0,84 mm).

35 Los aceites F, G, H tienen los mismos aditivos antidesgaste y para presión extrema sulfurados y fosfosulfurados que los aceites según la invención, pero contienen diversos modificadores de rozamiento sin molibdeno. El desgaste de los sincronizadores es muy importante con estos aceites.

Los aceites I y L tienen los mismos aditivos antidesgaste y para presión extrema sulfurados y fosfosulfurados que los aceites según la invención, y contienen un modificador de rozamiento de molibdeno de tipo amida de éster.

El contenido másico de Mo del aceite I es de 400 ppm, y este aceite falla respecto al descamado.

40 El contenido másico de Mo del aceite L es de 80 ppm, y este aceite falla respecto al bloqueo del sincronizador.

El aceite J tiene los mismos aditivos antidesgaste y para presión extrema sulfurados y fosfosulfurados que los aceites según la invención, pero no contiene molibdeno. Está presente un monoéster de ácido graso como modificador de rozamiento. Este aceite falla respecto al bloqueo del sincronizador.

ES 2 644 530 T3

El aceite K tiene los mismos aditivos antidesgaste y para presión extrema sulfurados y fosfosulfurados que los aceites según la invención, y no contiene molibdeno. No contiene ningún modificador de rozamiento. Este aceite falla respecto al bloqueo del sincronizador.

- 5 Los aceites M y N no contienen tiazol como compuesto sulfurado. El aceite M está exento igualmente de molibdeno. Estos aceites han obtenido un resultado particularmente catastrófico respecto a descamado. Se observa que estos aceites no contienen dimercaptotiadiazol.

Tabla 1: composición másica y propiedades

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
Modificadores del rozamiento	complejo de Mo aditivo de borato polisulfuro de éster éster de ácido graso monoéster de ácido graso fosfatos/fosfitos	0,20	8,70	8,70					0,50			0,10		0,20
Aditivos antidesgaste y para presión extrema	dimercaptotriazazol ditiolfosfatos	0,40 0,90	0,35 0,85		0,20 0,40 0,90	0,40 0,90	0,40 0,90	0,40 0,90	0,40 0,90	0,40 0,90	0,40 0,90	0,40 0,90	1,90 1,20	1,90 1,20
Otros	antioxidante mejorador del VI detergente	0,90 21,00	0,80 9,00	11,00 19,50	0,90 21,00	0,90 21,00	0,90 21,00	0,90 21,00	0,90 21,00	0,90 21,00	0,90 21,00	0,90 21,00	0,90 11,00	0,90 11,00
Bases	mineral gr I mineral gr III sintético gr IV	4,80 71,80	61,50 20,00	31,00 35,00	5,30 71,30	4,80 71,00	4,80 71,00	4,80 71,00	4,80 72,00	4,80 71,00	4,80 72,00	4,80 72,00	4,80 76,70	76,50
ppm Mo		160	0	0	0	0	0	0	400	0	0	0	80	160
ppm P		610	535		625	610	610	610	610	610,4	610	610		
Descamado		pasa	pasa	pasa					falla				falla	falla
Desgaste/valor mm		pasa/0,12	pasa/0,08	pasa/0,14	falla/0,84	falla/1,03	falla/0,49	falla/0,75	pasa/0,13	pasa/0,20	pasa/0,12	pasa/0,22	pasa	pasa
bloqueo del sincronizador		pasa	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa	falla	falla	falla	falla	pasa
Total		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Complejo de Mo: complejo de organomolibdeno con ligandos de amida

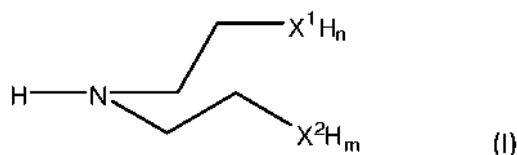
REIVINDICACIONES

1. Composición lubricante que comprende:

(a) al menos un complejo orgánico de molibdeno, obtenido por reacción:

(i) de una sustancia grasa de tipo mono-, di- o tri-glicérido, o ácido graso,

5 (ii) de una fuente de amina de fórmula (I):



donde X^1 y X^2 son bien O o bien N, y n y $m = 1$ cuando X^1 o X^2 es O, y n y $m = 2$ cuando X^1 o X^2 es N,

10 (iii) y de una fuente de molibdeno seleccionada entre trióxido de molibdeno o molibdatos, preferiblemente molibdato de amonio, en una cantidad suficiente para proporcionar de 0,1 a 20,0% de molibdeno en comparación con el peso del complejo,

(b) al menos 0,35% en masa de al menos un dimercaptotiadiazol como aditivo antidesgaste y para presión extrema,

(c) uno o varios aditivos antidesgaste y para presión extrema fosforados y/o fosfosulfurados seleccionado entre fosfitos, fosfatos, fosfonatos, tiofosfatos o tiofosfitos;

15 teniendo dicha composición lubricante un contenido másico de molibdeno comprendido entre 90 y 180 ppm y un contenido másico de fósforo comprendido entre 500 y 700 ppm.

2. Composición lubricante según la reivindicación 1 que tiene un contenido másico de molibdeno comprendido entre 140 y 180 ppm.

3. Composición lubricante según una de las reivindicaciones 1 a 2 que tiene un contenido másico de fósforo comprendido entre 520 y 650 ppm.

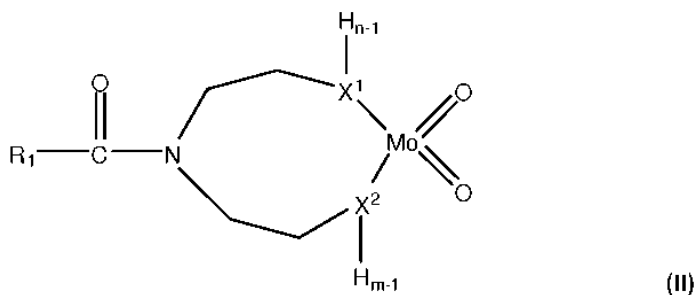
20 4. Composición lubricante según una de las reivindicaciones 1 a 3 que comprende al menos un tiofosfato, preferiblemente al menos un ditiofosfato, preferiblemente al menos un ditiofosfato de amina, como compuesto (c).

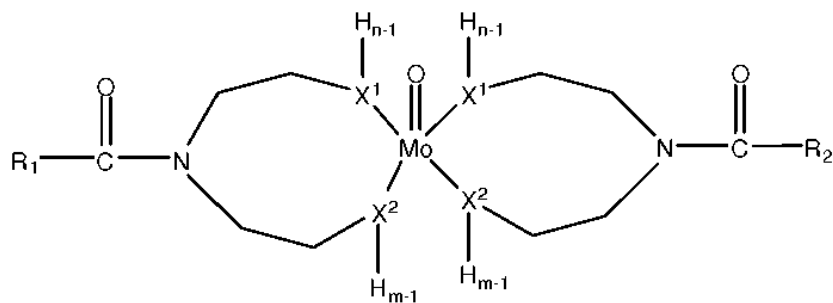
5. Composición lubricante según una de las reivindicaciones 1 a 4 que comprende entre 0,35% y 1% en masa de dimercaptotiadiazol.

25 6. Composición lubricante según una de las reivindicaciones 1 a 5 donde el compuesto (ii) es dietanolamina o 2-(2-aminoetil)aminoetanol.

7. Composición lubricante según una de las reivindicaciones 1 a 6 donde la sustancia grasa (i) es un mono-, di- o tri-glicérido de ácido graso que comprende de 4 a 28 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono, o un ácido graso que comprende de 4 a 28 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono.

30 8. Composición lubricante según una de las reivindicaciones 1 a 7 donde el complejo de molibdeno (a) está constituido por al menos uno de los siguientes compuestos, en solitario o mezclados:





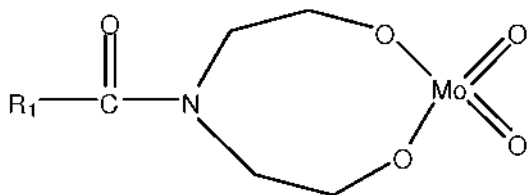
(III)

donde X^1 y X^2 son bien O o bien N, y

- $n = 1$ cuando X^1 es O y $m = 1$ cuando X^2 es O,
- $n = 2$ cuando X^1 es N y $m = 2$ cuando X^2 es N,

5 donde R_1 y R_2 son cadenas hidrocarbonadas grasas que comprenden entre 3 y 27 átomos de carbono, preferiblemente entre 7 y 17 átomos de carbono.

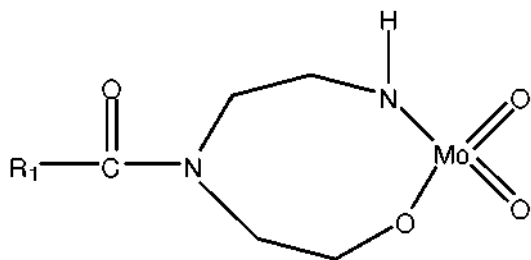
9. Composición lubricante según una de las reivindicaciones 1 a 8 donde el complejo de molibdeno (a) está constituido por al menos uno de los compuestos que responden a la siguiente fórmula:



(IV)

10 donde R_1 es una cadena hidrocarbonada grasa que comprende entre 3 y 27 átomos de carbono, preferiblemente entre 7 y 27 átomos de carbono.

10. Composición lubricante según una de las reivindicaciones 1 a 8 donde el complejo de molibdeno (a) está constituido por al menos uno de los compuestos que responden a la siguiente fórmula:



(V)

15 donde R_1 es una cadena hidrocarbonada grasa que comprende entre 3 y 27 átomos de carbono, preferiblemente entre 7 y 27 átomos de carbono.

11. Utilización de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 10 para la lubricación de cajas de cambios, en particular de vehículos a motor.

12. Utilización según la reivindicación 11 donde la caja de cambios es una caja de cambios manual.