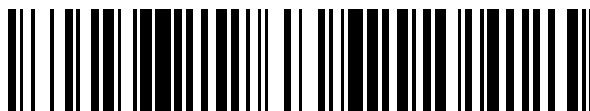


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 736**

51 Int. Cl.:

C10M 135/18 (2006.01)

C10M 137/10 (2006.01)

C10N 10/12 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2012** **PCT/EP2012/074786**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.06.2013** **WO13083777**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2012** **E 12797934 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019** **EP 2788462**

54 Título: **Lubricante para motor para vehículos de motorización híbrida o micro-híbrida**

30 Prioridad:

09.12.2011 FR 1161380

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

04.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LERASLE, OLIVIER;
VALADE, JÉRÔME;
DEBORD, MICKAEL y
THOLLON, ROGER

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 764 736 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 motor para vehículos de motorización híbrida o micro-híbrida

Campo de la técnica

- 5 La presente invención se refiere a la lubricación de motores de vehículos de motorización híbrida y de vehículos de motorización micro-híbrida equipados con el sistema "Stop-and-Start" (parada-y-arranque).

Antecedentes de la técnica

Las preocupaciones medioambientales y la búsqueda de ahorro de los recursos de energías fósiles han conducido al desarrollo de vehículos con motores eléctricos. Sin embargo, estos últimos están limitados en potencia, autonomía, y necesitan un tiempo muy largo de recarga de las baterías.

- 10 Los sistemas de motorización híbrida remedian estos inconvenientes utilizando un motor eléctrico y un motor de combustión interna térmica clásico, en serie, en paralelo o combinado.

- En un vehículo híbrido, el arranque está asegurado por el motor eléctrico. Hasta una velocidad del orden de 50 km/h, es el motor eléctrico el que asegura la tracción del vehículo. En cuanto se alcanza una velocidad más alta o que se demanda una aceleración fuerte, el motor de combustión interna térmica toma el relevo. Cuando la velocidad disminuye o durante las paradas del vehículo, el motor de combustión interna térmica se para y el motor eléctrico toma el relevo. Así, el motor de combustión interna térmica de los vehículos híbridos sufre un número importante de paradas y de nuevos arranques comparativamente a un motor de combustión interna térmica de vehículos convencionales.

- 20 Además, ciertos vehículos están equipados con un dispositivo de paradas y nuevos arranques automáticos (también denominado sistema "Stop-and-Start" en la terminología anglosajona, esta terminología se utilizará en adelante). Estos vehículos se consideran generalmente como vehículos "micro-híbridos". En efecto, estos vehículos están equipados con un motor de combustión interna térmica y de un alterno-arranque o de un arranque reforzado que aseguran la parada y el nuevo arranque del motor de combustión interna térmica cuando el vehículo se para. Los motores de combustión interna térmica de los vehículos micro-híbridos equipados con el sistema "Stop-and-Start", así como los motores de combustión interna térmica de los vehículos híbridos, sufren por lo tanto un número importante de paradas y de nuevos arranques comparativamente a un motor de combustión interna térmica de vehículos convencionales.

- 30 Así, el motor de combustión interna térmica de los vehículos híbridos o de los vehículos micro-híbridos sufre, a lo largo de la duración de su vida, un número de paradas y de arranques mucho más importantes que el de un vehículo clásico. Esto genera potencialmente, para los motores de combustión interna térmica de los vehículos híbridos y micro-híbridos, problemas de desgastes específicos, en particular a largo plazo. Estos problemas de desgastes específicos son visibles principalmente a nivel de los casquillos de cojinete de las cabezas de bielas. El desgaste de los casquillos de cojinete en un motor de combustión térmica de los vehículos híbridos y micro-híbridos resulta por lo tanto, más importante que en un motor de combustión térmica de los vehículos clásicos.

- 35 Es bien conocido por el experto en la técnica que el medio pretendido en primer lugar para reducir el desgaste de los casquillos de cojinete consistiría en aumentar la viscosidad del lubricante con el fin de mejorar el mantenimiento de la película de aceite en la superficie de los casquillos de cojinete.

Además, se han descrito composiciones anti-desgaste que comprenden un modificador de la fricción.

- 40 La solicitud WO2011045773 describe la utilización de un aceite motor de viscosidad cinemática a 100°C según la norma ASTM D445 comprendida entre 16 y 27 cSt, que comprende al menos un éster de fórmula (a) para la lubricación de los motores de combustión interna de los vehículos de motorizaciones híbridas, donde el par máximo, medido entre 1000 y 3000 rev/minuto, es superior a 1000 N.m. El éster de fórmula (a) es un modificador de la fricción orgánico. La utilización de este modificador de fricción orgánico particular permite disminuir el desgaste de los casquillos de cojinete de las cabezas de biela del motor. Sin embargo, la reducción del desgaste puede mejorarse todavía.

- 45 Asimismo, los documentos WO 2010/046620 y US 2011/071062 describen composiciones que comprenden un compuesto organomolibdeno como modificador de la fricción. Sin embargo, estos documentos no enseñan ni sugieren la utilización de tales composiciones para reducir específicamente el desgaste de los casquillos de cojinete en un motor de combustión térmica de los vehículos híbridos y micro-híbridos. Además, es bien conocido por el experto en la técnica que las soluciones anti-desgaste aplicables a un motor de combustión térmica de un vehículo clásico no son sistemáticamente extrapolables a un motor de combustión térmica de un vehículo híbrido y micro-híbrido.

Por lo tanto, existe una necesidad de desarrollo de composiciones lubricantes que permitan un funcionamiento fiable de los motores de combustión interna térmica de los vehículos híbridos y micro-híbridos equipados con el sistema

Stop-and-Start, y en particular susceptibles de reducir el desgaste, en particular el desgaste de los casquillos de cojinete, en particular el desgaste de los casquillos de cojinete de las cabezas de biela, en los motores de combustión interna térmica de dichos vehículos.

- 5 De manera sorprendente, el solicitante ha constatado que la utilización, en los motores de combustión interna térmica de los vehículos de motorizaciones híbridas y micro-híbridas equipados con el sistema Stop-and-Start, de composiciones lubricantes que comprenden ciertos modificadores de fricción inorgánica permitían disminuir considerablemente el desgaste de los casquillos de cojinete presentes en dichos motores, esto sin aumentar la viscosidad de las composiciones, lo que hace posible su utilización en condiciones reales, lo que permite aumentar la duración de la vida del motor, aumentar el intervalo de tiempo entre los cambios de piezas del motor.

10 Breve descripción

La invención se refiere a la utilización de una composición lubricante que comprende al menos un aceite de base y al menos un compuesto organomolibdeno para reducir el desgaste de los casquillos de cojinete y para la lubricación de superficies metálicas, de superficies poliméricas y/o de superficies de carbono amorfo, de los motores de combustión interna térmica de los vehículos de motorización híbrida y/o micro-híbrida.

- 15 Se describe igualmente una composición lubricante que comprende al menos un aceite de base y al menos un compuesto organomolibdeno, para reducir el desgaste de los casquillos de cojinete y para la lubricación de superficies metálicas, de superficies poliméricas y/o de superficies de carbono amorfo, de los motores de combustión interna térmica de los vehículos de motorización híbrida y/o micro-híbrida.

Los vehículos de motorización micro-híbrida están equipados con un alterno-arranque o de un arranque reforzado.

- 20 Preferiblemente, la utilización de la composición lubricante permite reducir el desgaste del motor de combustión interna térmica, en particular el desgaste de los casquillos de cojinete del motor de combustión interna térmica, en particular el desgaste de los casquillos de cojinete de biela del motor de combustión interna térmica.

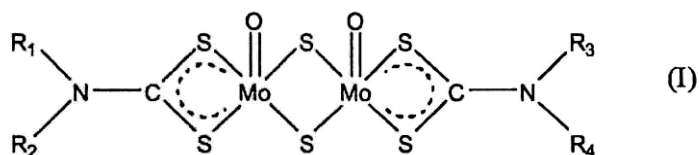
- 25 Preferiblemente, la utilización de la composición lubricante permite aumentar la duración de la vida del motor de combustión interna térmica, en particular la duración de la vida de los casquillos de cojinete del motor de combustión interna térmica, en particular la duración de la vida de los casquillos de cojinete de biela del motor de combustión interna térmica.

- 30 Preferiblemente, la utilización de la composición lubricante permite aumentar el intervalo de tiempo entre los cambios de piezas del motor de combustión interna térmica, en particular el intervalo de tiempo entre los cambios de los casquillos de cojinete del motor de combustión interna térmica, en particular el intervalo de tiempo entre los cambios de los casquillos de cojinete de biela del motor de combustión interna térmica.

Preferiblemente, la composición lubricante comprende de 0.1 a 10% en masa, con respecto a la masa total de composición lubricante, de compuesto organomolibdeno, preferiblemente de 0.5 a 8%, más preferiblemente de 1 a 5%, aún más preferiblemente de 2 a 4%.

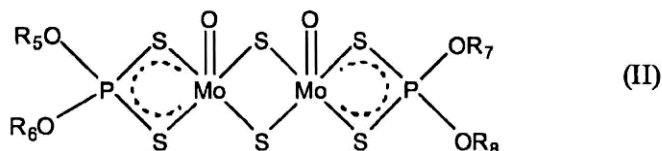
- 35 Preferiblemente, los compuestos organomolibdeno se seleccionan entre los ditiocarbamatos y/o los ditioposfatos de molibdeno, tomados solos o mezclados.

Según un modo de realización, los compuestos organomolibdeno se seleccionan entre los ditiocarbamatos de molibdeno, de fórmula (I):



- 40 en la que R₁, R₂, R₃, R₄ son independientemente el uno del otro, grupos alquilo, lineales o ramificados, saturados o insaturados, que comprenden preferiblemente de 4 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 13.

Según otro modo de realización, los compuestos organomolibdeno se seleccionan entre los ditioposfatos de molibdeno, de fórmula (II):



en la que R₅, R₆, R₇, R₈ son independientemente el uno del otro, grupos alquilos, lineales o ramificados, saturados o insaturados, que comprenden preferiblemente de 4 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 13.

Según un modo de realización, la superficie metálica es una aleación.

Preferiblemente, la aleación es acero.

- 5 Preferiblemente, la aleación comprende como elemento de base estaño (Sn), plomo (Pb), cobre (Cu), aluminio (Al), cadmio (Cd), plata (Ag) o cinc (Zn).

Preferiblemente, una aleación que comprende plomo (Pb) y cobre (Cu).

Preferiblemente, la superficie polimérica comprende politetrafluoroetileno.

- 10 Preferiblemente, la viscosidad cinemática a 100°C de la composición lubricante, medida según la norma ASTM D445, está comprendida entre 5.6 y 12.5 cSt.

Descripción detallada

La presente invención tiene por objetivo la reducción del desgaste de los casquillos de cojinete y la lubricación de los motores de combustión interna térmica de los vehículos de motorización híbrida o micro-híbrida.

- 15 Aquí, se entiende por vehículos de motorización híbrida, los vehículos que recurren a dos almacenamientos de energía distintos capaces de mover dichos vehículos. En particular, los vehículos híbridos asocian un motor de combustión interna térmica y un motor eléctrico, participando dicho motor eléctrico en la tracción del vehículo. El principio de funcionamiento de los vehículos híbridos es el siguiente:

- durante las fases estacionarias (donde el vehículo está inmóvil), los dos motores están parados,
 - en el arranque, es el motor eléctrico el que asegura la puesta en movimiento del coche, hasta velocidades más elevadas (25 o 30 km/h),
 - cuando se alcanzan velocidades más elevadas, el motor de combustión interna térmica toma el relevo,
 - en caso de gran aceleración, se observa la puesta en marcha de los dos motores a la vez, que permite tener aceleraciones equivalentes al motor de misma potencia, véase superiores,
 - opcionalmente, en fase de deceleración y de frenada, la energía cinética se utiliza para recargar las baterías.
- 20
- 25

Así, en vehículos híbridos, el motor de combustión interna térmica sufre, a lo largo de la duración de su vida, un número de paradas y de arranques mucho más importantes que en un vehículo clásico (fenómeno de "Stop-and-Start").

- 30 Aquí, se entiende por vehículo de motorización micro-híbrida, vehículos que comprenden un motor de combustión interna térmica, pero sin motor eléctrico como los vehículos híbridos, aportándose el carácter "híbrido" por la presencia del sistema Stop and Start aportado por un alterno-arranque o un arranque reforzado que asegura la parada y el nuevo arranque del motor térmico cuando el vehículo se inmoviliza y luego arranca de nuevo.

- 35 La presente invención pretende más preferiblemente la lubricación de los motores de combustión interna térmica de los vehículos equipados de sistemas híbridos o micro-híbridos que circulan en un entorno urbano, donde el fenómeno Stop-and-Start y el desgaste resultante aumentan.

- 40 El desgaste generado por estas paradas y nuevos arranques frecuentes será visible a nivel de las diferentes piezas en contacto con el lubricante: pistón, segmento, eje de pistón, resalte de eje de pistón, pie de biela, cabeza de biela, casquillos de cojinete de biela, muñequilla de biela, muñón principal, cojinete de línea de árbol, casquillos de cojinete de línea de árbol o casquillos de cojinete del muñón principal o casquillos de cojinete del cigüeñal, eje de cadena, engranaje de bomba de aceite, engranaje, árbol de levas, cojinete del árbol de levas, empujadores de distribución, rodillo del balancín, tope hidráulico para recuperación del juego, eje de turbocompresor, cojinete de turbocompresor.

En un motor automóvil, existe una parte fija que comprende el bloque motor, la culata, la junta de culata, la camisa y diversas piezas que aseguran el ensamblaje y la estanqueidad de estas diferentes piezas. Existe también una parte móvil que comprende el cigüeñal, la biela y sus casquillos de cojinete, el pistón y sus segmentos.

- 45 El papel de la biela es de transmitir al cigüeñal los esfuerzos recibidos por el pistón, transformando un movimiento rectilíneo alternativo en un movimiento circular en un solo sentido.

Una biela comprende dos orificios circulares, uno de pequeño diámetro, denominado pie de biela, y el otro de gran diámetro denominado cabeza de biela. Entre estos dos orificios, en encuentra el cuerpo de la biela que une el pie de biela y la cabeza de biela.

El pie de biela va alrededor del eje del pistón, la fricción entre el pie de biela y el eje del pistón se reduce por la interposición entre las dos piezas móviles de un anillo circular recubierto o constituido de metal anti-fricción (bronce, por ejemplo), o de rodamientos (de agujas más frecuentemente).

5 La cabeza de biela, ella, abraza la muñequilla del cigüeñal. La fricción entre el conjunto cabeza de biela y muñequilla se reduce por la existencia de una película de aceite y la interposición entre la cabeza de biela y la muñequilla, de casquillos de cojinete. En este caso se habla de casquillos de cojinete de cabeza de biela.

10 El cigüeñal es una pieza en rotación. Su posicionamiento y su sujeción lo realizan un cierto número de cojinetes, denominados muñones principales. Por lo tanto, tenemos una pieza fija, el cojinete del cigüeñal, que abraza una parte móvil, el muñón principal del cigüeñal. Es imperativa una lubricación entre estas dos piezas y se colocan casquillos de cojinete con el fin de permitir resistir a los esfuerzos aplicados sobre estos cojinetes. En este caso se habla de casquillos de cojinete de muñón principal (o casquillos de cojinete de línea de árbol o de casquillos de cojinete de cigüeñal).

15 El papel del casquillo del cojinete en el caso de una cabeza de biela o de un muñón principal, es permitir una buena rotación del árbol de cigüeñal. Los casquillos de cojinete son casquillos finos que tienen la forma de medio-cilindro. Son piezas que son extremadamente sensibles a las condiciones de lubricación. Si hay un contacto entre el casquillo del cojinete y el árbol que gira, muñequilla o muñón principal, la energía desprendida conlleva de manera sistemática un desgaste importante o una rotura del motor. El desgaste generado puede jugar, además, el papel de amplificador del fenómeno y de la gravedad del contacto.

20 En cuanto a las paradas y nuevos arranques frecuentes, como es el caso de los vehículos de motorización híbrida o micro-híbrida, los casquillos de cojinete se someten a roturas y reinicios frecuentes de la película de aceite. Así, en cada parada/nuevo arranque tiene lugar un contacto entre las interfases metálicas y es la frecuencia de incidencia de estos contactos que es problemática para los casquillos de cojinete.

25 Los casquillos de cojinete se someten a varios tipos de desgaste en los motores. Los diferentes tipos de desgaste encontrados en los motores son: el desgaste adhesivo o el desgaste por contacto metal-metal, el desgaste abrasivo, el desgaste corrosivo, el desgaste por fatiga, o las formas complejas de desgaste (corrosión de contacto, erosión por cavitación, desgastes de origen eléctrico). Los casquillos de cojinete se someten en particular, al desgaste adhesivo, la invención es más particularmente útil para mejorar este tipo de desgaste pero la invención puede aplicarse sin embargo a otros tipos de desgaste citados anteriormente.

30 Las superficies que serán sensibles al desgaste, en particular la superficie de los casquillos de cojinete, son superficies de tipo metálico, o superficies de tipo metálico revestidas de otra capa que puede ser, bien un polímero, bien una capa de carbono amorfo. El desgaste se produce en la interfase entre dichas superficies que entran en contacto cuando la película de aceite se hace insuficiente.

35 La superficie de tipo metálico puede ser una superficie constituida por un metal puro tal como estaño (Sn) o plomo (Pb). La mayoría de las veces, la superficie de tipo metálico será una aleación de tipo metálico, a base de un metal y de al menos otro elemento metálico o no. Una aleación utilizada frecuentemente es acero, aleación de hierro (Fe) y de carbono (C). Los casquillos de cojinete utilizados en la industria del automóvil, son la mayoría de las veces casquillos de cojinete cuyo soporte es acero, soporte revestido o no de otra aleación metálica.

40 Las otras aleaciones metálicas que constituyen las superficies metálicas según la invención, son aleaciones que comprenden como elemento de base estaño (Sn), plomo (Pb), cobre (Cu) o aluminio (Al). El cadmio (Cd), la plata (Ag) o el cinc (Zn) pueden ser también elementos de base de las aleaciones metálicas que constituyen las superficies metálicas según la invención. A estos elementos de base se van a añadir otros elementos seleccionados entre antimonio (Sb), arsénico (As), cromo (Cr), indio (In), magnesio (Mg), níquel (Ni), platino (Pt) o silicio (Si).

45 Las aleaciones preferidas están basadas en las combinaciones siguientes Al/Sn, Al/Sn/Cu, Cu/Sn, Cu/Al, Sn/Sb/Cu, Pb/Sb/Sn, Cu/Pb, Pb/Sn/Cu, Al/Pb/Si, Pb/Sn, Pb/In, Al/Si, Al/Pb. Las combinaciones preferidas son las combinaciones Sn/Cu, Sn/Al, Pb/Cu o Pb/Al.

Las aleaciones a base de cobre y de plomo son aleaciones preferidas, también se denominan aleaciones cobre-plomo o metal blanco.

50 Según otro modo de realización, las superficies afectadas por el desgaste son superficies de tipo polimérico. La mayoría de las veces, los casquillos de cojinete serán de acero y comprenderán además esta superficie polimérica. Los polímeros utilizables, son bien termoplásticos como poliamidas, polietilenos, fluoropolímeros como tetrafluoroetilenos, en particular politetrafluoroetilenos (PTFE), bien termoendurecibles como poliimidas, fenoplastos.

55 Según otro modo de realización, las superficies afectadas por el desgaste son superficies de tipo carbono amorfo. La mayoría de las veces, los casquillos de cojinete serán de acero y comprenderán además esta superficie de tipo carbono amorfo. Las superficies de tipo carbono amorfo se denominan también DLC, o Carbono como Diamante por sus siglas en inglés o Revestimiento como diamante (Diamond Like Coating), en las cuales los carbonos son de hibridaciones sp^2 y sp^3 .

Las superficies afectadas por el desgaste no son superficies de tipo cerámica. Este tipo de revestimientos de cerámica se utiliza muy poco en el campo de los vehículos por el hecho de su fragilidad y sus restricciones de reciclabilidad aplicadas a los motores modernos.

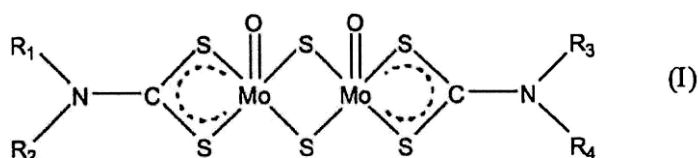
- 5 Las composiciones lubricantes utilizadas en la invención comprenden al menos un modificador de fricción seleccionado entre los compuestos organomolibdeno. Estos compuestos son, como su nombre indica, compuestos a base de molibdeno, de carbono y de hidrógeno, pero también se encuentran en estos compuestos azufre y fósforo, y también oxígeno y nitrógeno.

- 10 Los compuestos organomolibdeno según la invención son por ejemplo, ditioposfatos de molibdeno, ditiocarbamatos de molibdeno, ditioposfinatos de molibdeno, xantatos de molibdeno, tioantatos de molibdeno, y diversos complejos orgánicos de molibdeno como carboxilatos de molibdeno, ésteres de molibdeno, amidas de molibdeno, pudiendo obtenerse por reacción de óxido de molibdeno o de molibdatos de amonio con cuerpos grasos, glicéridos o ácidos grasos, o derivados de ácidos grasos (ésteres, aminas, amidas...).

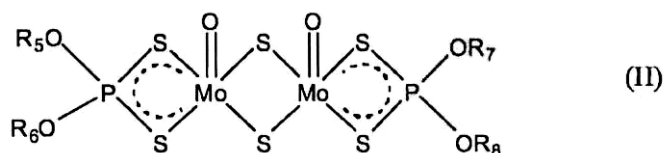
Los compuestos organomolibdeno que convienen para las composiciones lubricantes según la presente invención se describen por ejemplo en la solicitud EP2078745, del párrafo [0036] al párrafo [062].

- 15 Los compuestos organomolibdeno preferidos son los ditioposfatos de molibdeno y/o los ditiocarbamatos de molibdeno.

- 20 En particular, los ditiocarbamatos de molibdeno han resultado muy eficaces para reducir el desgaste de los casquillos de cojinete. Estos ditiocarbamatos de molibdeno tienen por fórmula general la fórmula general (I) siguiente en la que R₁, R₂, R₃, o R₄ son independientemente el uno del otro, grupos alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, que comprenden de 4 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 13.



- 25 Igualmente, para los ditioposfatos de molibdeno. Estos ditioposfatos de molibdeno tienen por fórmula general la fórmula general (II) siguiente en la que R₅, R₆, R₇ o R₈ son independientemente el uno del otro, grupos alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, que comprenden de 4 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 13.



Las composiciones lubricantes según la invención pueden comprender entre 0.1 y 10% en masa, con respecto a la masa total de composición lubricante, de compuesto organomolibdeno, preferiblemente entre 0.5 y 8%, más preferiblemente entre 1 y 5%, aún más preferiblemente entre 2 y 4%.

- 30 De manera sorprendente, el solicitante ha puesto de relieve que el empleo de estos compuestos organomolibdeno, en un aceite motor, permite reducir considerablemente el desgaste de los casquillos de cojinete de biela en los motores de vehículos híbridos o micro-híbridos, sin modificar el consumo de carburante o reduciendo el consumo de carburante.

- 35 Los compuestos organomolibdeno utilizables según la invención comprenden de 1 a 30% en masa de molibdeno, con respecto a la masa total de compuesto organomolibdeno, preferiblemente de 2 a 20%, más preferiblemente de 4 a 10%, aún más preferiblemente de 8 a 5%.

Los compuestos organomolibdeno utilizables según la invención comprenden de 1 a 30% en masa de azufre, con respecto a la masa total de compuesto organomolibdeno, preferiblemente de 2 a 20%, más preferiblemente de 4 a 10%, aún más preferiblemente de 8 a 5%.

- 40 Los compuestos organomolibdeno utilizables según la invención comprenden de 1 a 10% en masa de fósforo, con respecto a la masa total de compuesto organomolibdeno, preferiblemente de 2 a 8%, más preferiblemente de 3 a 6%, aún más preferiblemente de 4 a 5%.

Las composiciones lubricantes utilizables según la invención comprenden uno o varios aceites de base, que representan generalmente de 50% a 90% en masa, con respecto a la masa total de la composición lubricante,

preferiblemente de 60% a 85%, más preferiblemente de 65 a 80%, aún más preferiblemente de 70 a 75%.

El o los aceites de base utilizados en las composiciones lubricantes según 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) tal como se resume a continuación, solos o mezclados.

	Contenido de saturados	Contenido de azufre	Índice de viscosidad (VI)
Grupo I de aceites minerales	< 90%	>0.03%	$80 \leq VI < 120$
Grupo II de aceites hidrocraqueados	$\geq 90\%$	$\leq 0.03\%$	$80 \leq VI < 120$
Grupo III aceites hidrocraqueados o hidro- isomerizados	$\geq 90\%$	$\leq 0.03\%$	≥ 120
Grupo IV	Polialfaolefinas (PAO)		
Grupo V	Esteres y otras bases no incluidas en bases de los grupos I a IV		

5

Estos aceites pueden ser aceites de origen vegetal, animal, o minerales. Los aceites de base mineral según la invención incluyen todos los tipos de bases obtenidas por destilación atmosférica y a vacío del petróleo bruto, seguido de operaciones de refinamiento tal como extracción con disolvente, desasfaltado, desparafinado con disolvente, hidrotratamiento, hidrocraqueo e hidroisomerización, hidroterminado.

- 10 Los aceites de bases de las composiciones según la invención pueden ser igualmente aceites sintéticos, como ciertos ésteres de ácidos carboxílicos y de alcoholes, o polialfaolefinas. Las polialfaolefinas utilizadas como aceites de bases, 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 (medida según la norma ASTM D445). Su masa molecular media en peso está comprendida típicamente entre 250 y 3000 (medida según la norma ASTM D5296).

15

Igualmente se pueden emplear mezclas de aceites sintéticos y minerales, por ejemplo cuando se formulan aceites multigrados que permiten evitar los problemas de arrancar de nuevo en frío.

20

Las composiciones lubricantes pueden comprender polímeros que mejoran el índice de viscosidad (mejorador VI), como por ejemplo ésteres polímeros, olefinas copolímeros (OCP), homopolímeros o copolímeros de estireno, de butadieno o de isopreno, polimetacrilatos (PMA).

Las composiciones lubricantes según la presente invención pueden contener del orden de 0 a 20%, o también de 5 a 15%, o de 7 a 10% en masa, con respecto a la masa total de la composición lubricante, de polímeros mejoradores del índice de viscosidad (mejorador VI), por ejemplo seleccionado entre los ésteres polímeros, olefinas copolímeros (OCP), homopolímeros o copolímeros de estireno, de butadieno o de isopreno, polimetacrilatos (PMA).

25

Preferiblemente, las composiciones lubricantes según la invención tienen preferiblemente un valor de índice de viscosidad o VI, medido según la norma ASTM D2270 superior a 130, preferiblemente superior a 140, preferiblemente superior a 150.

30

Preferiblemente, las composiciones lubricantes según la invención tienen una viscosidad cinemática (KV100) a 100°C según la norma ASTM D445, comprendida entre 3.8 cSt y 26.1 cSt, preferiblemente entre 5.6 y 12.5 cSt, lo que corresponde según la clasificación SAE J 300 a grados 20 (5.6 a 9.3 cSt) o 30 (9.3 a 12.5 cSt) en caliente.

Preferiblemente, las composiciones lubricantes según la invención son aceites motor multigrados de grado 0W o 5W en frío, y 20 o 30 en caliente según la clasificación SAE J 300.

35

Las composiciones lubricantes para motores utilizados según la invención pueden contener además todo tipo de aditivos adaptados a una utilización como aceite motor. Estos aditivos pueden introducirse aisladamente y/o incluidos en paquetes de aditivos utilizados en las formulaciones de los lubricantes comerciales, de niveles de eficacia tal como ha definido la ACEA (Asociación de constructores europeos del automóvil) y/o el API (American Petroleum Institute). Estos paquetes de aditivos (o composiciones aditivas) son concentrados que comprenden aproximadamente 30% en peso del aceite de base de dilución.

40

Así, las composiciones lubricantes según la invención pueden contener principalmente y de manera no limitativa aditivos anti-desgaste y presión extrema, antioxidantes, detergentes sobrealcalinizados o no, mejoradores de punto de fluidez, dispersantes, antiespumantes, espesantes...

Los aditivos anti-desgaste y presión extrema protegen las superficies en fricción por formación de una película protectora adsorbida sobre estas superficies. El usado más habitualmente es el ditiofosfato de cinc o ZnDTP. En

esta categoría se encuentran igualmente diversos compuestos fosforados, de azufre, nitrogenados, clorados y borados.

5 Existe una gran variedad de aditivos anti-desgaste, pero la categoría más utilizada en los aceites para motor es aquella de los aditivos fosfoazufrados como los alquiltiofosfatos metálicos, en particular los alquiltiofosfatos de cinc, y más específicamente los dialquiltiofosfatos de cinc o ZnDTP. Los compuestos preferidos son de fórmula $Zn((SP(S)(OR_9)(OR_{10}))_2)$, o R_9 y R_{10} son grupos alquilo, lineales o ramificados, saturados o insaturados, que comprenden preferiblemente de 1 a 18 átomos de carbono. El ZnDTP está presente típicamente en contenidos del orden de 0.1 a 2% en masa, con respecto a la masa total de la composición lubricante.

10 Los fosfatos de aminas, los polisulfuros, principalmente olefinas azufradas, son igualmente aditivos anti-desgaste empleados habitualmente.

Generalmente, los aditivos anti-desgaste y presión extrema están presentes en las composiciones para lubricantes motor en contenidos comprendidos entre 0.5 y 6% en masa, preferiblemente comprendidos entre 0.7 y 2%, preferiblemente entre 1 y 1.5%, con respecto a la masa total de la composición lubricante.

15 Los antioxidantes retardan la degradación de los aceites en uso, degradación que puede traducirse en la formación de depósitos, presencia de barros, o un aumento de la viscosidad del aceite. Actúan como inhibidores radicalarios o destructores de hidroperóxidos. Entre los antioxidantes empleados habitualmente, se encuentran los antioxidantes de tipo fenólico y/o aminas.

20 Los antioxidantes fenólicos pueden ser sin cenizas, o bien estar en forma de sales metálicas neutras o básicas. Típicamente, son compuestos que contienen un grupo hidroxilo estéricamente impedido, por ejemplo cuando dos grupos hidroxilos están en posición orto o para el uno del otro, o que el fenol está sustituido con un grupo alquilo que comprende al menos 6 átomos de carbono.

25 Los compuestos aminados son otra clase de antioxidantes que pueden utilizarse, solos o eventualmente en combinación con los compuestos fenólicos. Ejemplos típicos son las aminas aromáticas, de fórmula $R_{11}R_{12}R_{13}N$, donde R_{11} es un grupo alifático, o un grupo aromático eventualmente sustituido, R_{12} es un grupo aromático eventualmente sustituido, R_{13} es hidrógeno, o un grupo alquilo o arilo, o un grupo de fórmula $R_{14}S(O)_xR_{15}$, donde R_{14} y R_{15} son grupos alquilenos, alquilenos, o aralquilenos, y x es igual a 0, 1 ó 2.

Igualmente se utilizan alquiltiofenoles sulfurizados o sus sales de metales alcalinos y alcalinotérreos como antioxidantes.

30 Otra clase de antioxidantes es la de los compuestos de cobre solubles en el aceite, por ejemplo tio- o ditiiofosfatos de cobre, sales de cobre y de ácidos carboxílicos, los ditiocarbamatos, sulfonatos, fenatos, acetilacetatos de cobre. Las sales de cobre I y II, de ácido o de anhídrido succínicos.

Estos compuestos, solos o mezclados, están presentes típicamente en las composiciones lubricantes para motor en cantidades comprendidas entre 0.1 y 5% en masa, preferiblemente entre 0.3 y 2%, aún más preferiblemente entre 0.5 y 1.5%, con respecto a la masa total de la composición lubricante.

35 Los detergentes reducen la formación de depósitos en la superficie de las piezas metálicas por disolución de los productos secundarios de oxidación y de combustión, y permiten la neutralización de ciertas impurezas ácidas que provienen de la combustión y que se encuentran en el aceite.

40 Los detergentes utilizados comúnmente en la formulación de composiciones lubricantes son típicamente compuestos aniónicos que comprenden una cadena larga hidrocarbonada lipófila y una cabeza hidrófila. El catión asociado es típicamente un catión metálico de un metal alcalino o alcalino-térreo.

Los detergentes se seleccionan preferiblemente entre las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de ácidos carboxílicos, sulfonatos, salicilatos, naftenatos, así como sales de fenatos, preferiblemente de calcio, magnesio, sodio o bario.

45 Estas sales metálicas pueden contener el metal en cantidad aproximativamente estequiométrica o bien en exceso (en cantidad superior a la cantidad estequiométrica). En este último caso, se trata de detergentes dichos sobrealcalinizados.

El metal en exceso que confiere el carácter sobrealcalinado al detergente se presenta en forma de sales metálicas insolubles en el aceite, por ejemplo carbonato, hidróxido, oxalato, acetato, glutamato, preferiblemente carbonato, preferiblemente de calcio, magnesio, sodio o bario.

50 Las composiciones lubricantes según la presente invención pueden contener todo tipo de detergentes conocidos por el experto en la técnica, neutros o bien sobrealcalinizados. El carácter más o menos sobrealcalinado de los detergentes se caracteriza por el índice de base BN (base number o BN en la terminología anglosajona), medido según la norma ASTM D2896, y expresado en mg de KOH por gramo. Los detergentes neutros tienen un BN comprendido aproximadamente entre 0 y 80 mg KOH/g. Los detergentes sobrealcalinizados tienen, ellos, valores de

BN típicamente del orden de 150 mg KOH/g y más, véase 250 mg KOH/g o 450 KOH/g o más. El BN de la composición lubricante que contiene los detergentes se mide según la norma ASTM D2896 y se expresa en mg de KOH por gramo de lubricante.

- 5 Preferiblemente, las cantidades de detergentes incluidos en los aceites motor según la invención se ajustan de manera a que el BN de dichos aceites, medido según la norma ASTM D2896, esté comprendido entre 5 e inferior o igual a 20 mg de KOH por gramo de aceite motor, preferiblemente entre 8 y 15 mg de KOH por gramo de aceite motor.

- 10 Los aditivos que rebajan el punto de fluidez mejoran el comportamiento en frío de los aceites, ralentizando la formación de cristales de parafina. Son por ejemplo polimetacrilatos de alquilo, poliácridatos, poliarilamidas, polialquilfenoles, polialquilnaftalenos, poliestireno alquilado. Generalmente están presentes en los aceites según la invención en contenidos comprendidos entre 0.1 y 0.5% en masa, con respecto a la masa de composición lubricante.

- 15 Los dispersantes como por ejemplo succinimidas, PIB (poliisobuteno) succinimidas, bases de Mannich aseguran el mantenimiento en suspensión y la evacuación de los contaminantes sólidos insolubles constituidos por los productos secundarios de oxidación que se forman cuando el aceite motor está en uso. La tasa de dispersante está comprendida típicamente entre 0.5 y 10% en masa, preferiblemente entre 1 y 5%, con respecto a la masa total de la composición lubricante.

- 20 Igualmente, se describe un método para reducir el desgaste de los casquillos de cojinete y para lubricar superficies metálicas, superficies poliméricas y/o superficies de carbono amorfo, de los motores de combustión interna térmica de los vehículos de motorización híbrida y/o micro-híbrida debido la utilización de una composición lubricante que comprende al menos un aceite de base y al menos un compuesto organomolibdeno. El conjunto de las características y preferencias presentadas para la composición lubricante según la invención se aplica igualmente al método según la invención.

Ejemplos

- 25 Se ha simulado el empeoramiento sobre el desgaste de los casquillos de cojinete de un motor dotado de un sistema Stop-and-Start mediante un ensayo que consistía en una sucesión de 12000 ciclos parada/arranque durante 150 horas:

- 1) arranque motor,
2) funcionamiento 10 segundos sobre el punto de ralentí,
30 3) parada motor,

reanudación de la secuencia 1 a 3.

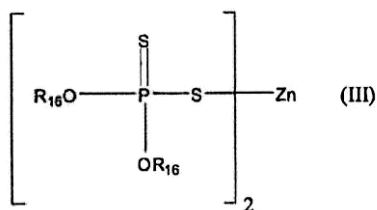
- 35 El sistema ensayado comprende un motor diesel de 4 cilindros de par máximo 200 N.m de 1750 a 2500 rev/min. Era del tipo Stop-and-Start y comprendía un alternó-arranque entre el embrague y la caja de cambios del vehículo. El aceite motor se mantuvo alrededor de 100°C en estos ensayos. El desgaste se siguió mediante una técnica habitual de radiomarcadores, que consistía en irradiar la superficie de los casquillos de cojinete de biela de los cuales se quería ensayar el desgaste, y en medir a lo largo del ensayo el aumento de la radioactividad del aceite motor, es decir la velocidad de carga del aceite en partículas metálicas irradiadas. Esta velocidad era directamente proporcional a la velocidad de desgaste de los casquillos de cojinete.

- 40 Los resultados se basan en el análisis comparativo de estas velocidades del deterioro (aceite de referencia y aceite a ensayar) y se validan por comparación con un aceite de referencia con el fin de integrar elementos de adaptación de superficie positivo o negativo a la velocidad del deterioro.

Las velocidades del deterioro de los aceites ensayados se compararon todas con la velocidad del deterioro del aceite de referencia y se cuantificaron en forma de relación en % de velocidad denominada Desgaste en la Tabla I a continuación.

- 45 La composición lubricante A es una composición lubricante de referencia de grado 5W30.

La composición lubricante B es una composición lubricante aditivada con un anti-desgaste conocido el ZnDTP, ditiofosfato de cinc de fórmula (III) siguiente en la que R₁₆ es un grupo alquilo que comprende de 1 a 24 átomos de carbono.



La composición lubricante C es una composición lubricante aditivada con un anti-desgaste conocido el ZnDTC, un diamilditiocarbamato de cinc.

5 La composición lubricante D es una composición lubricante según la técnica anterior, y en particular según la solicitud WO2011045773, en la que el modificador de fricción orgánico de tipo éster que responde a la fórmula general (a) $\text{R}(\text{OH})_m(\text{COOR}'(\text{OH})_p(\text{OOCR}'')_q)_n$ con m igual a 1, p igual a 0, q igual a 0, n igual a 3 y R' es un grupo etilo.

10 La composición lubricante E es una composición lubricante según la invención que tiene como modificador de fricción un compuesto organomolibdeno de fórmula general (I) con R_1 , R_2 , R_3 , R_4 que son grupos alquilo de 13 y/o 18 átomos de carbono, la cantidad de molibdeno en masa, con respecto a la masa del compuesto, es de 10%, la cantidad de azufre en masa, con respecto a la masa del compuesto es de 11%.

15 La composición lubricante F es una composición lubricante según la invención que tiene como modificador de fricción un compuesto organomolibdeno de fórmula general (II) con R_5 , R_6 , R_7 , R_8 que son grupos alquilo de 8 átomos de carbono, la cantidad de molibdeno en masa, con respecto a la masa del compuesto, es de 9%, la cantidad de azufre en masa, con respecto a la masa del compuesto, es de 10.1%, la cantidad de fósforo en masa, con respecto a la masa del compuesto es de 3.2%.

Las composiciones másicas y propiedades de las composiciones lubricantes ensayadas están reagrupadas en la tabla I a continuación:

Tabla I

	A	B	C	D	E	F
Aceite de base*	70%	70%	70%	70%	70%	70%
Paquete de aditivos	12.3%	12.3%	12.3%	12.3%	12.3%	12.3%
Polímero	16.6%	16.6%	16.6%	16.6%	16.6%	16.6%
Antioxidante	0.8%	0.8%	0.8%	0.8%	0.8%	0.8%
PPD	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%
ZnDTC	-	1%	-	-	-	-
ZnDTP	-	-	1%	-	-	-
HO-C-(COOEt) ₃	-	-	-	1%	-	-
MoDTC					1%	
MoDTP						1%
HTHS, mPa.s, ASTM D4741	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
KV100, cSt, ASTM D445	12.04	11.75	11.77	11.54	11.79	11.74
CCS -30°C, mPa.s, ASTM D5293	6360	6340	6348	6402	6351	6353
Grado SAE	5W30	5W30	5W30	5W30	5W30	5W30
Desgaste	100%	72%	74%	68%	50%	48%

20 • Sin el aceite de base de dilución del paquete de aditivos

El aceite de base utilizado es una mezcla de aceites de base del grupo III, de índice de viscosidad igual a 171.

25 El polímero utilizado es un polímero estireno/butadieno lineal de masa M_w igual a 139700, de masa M_n igual a 133000, de índice de polidispersidad igual a 1.1, de PSSI (índice de estabilidad al cizallamiento permanente o Permanent Shear Stability Index en la terminología anglosajona) igual a 15, a 8% de materia activa en un aceite de base del grupo III.

El antioxidante es un antioxidante aminado de estructura alquilaramina.

El PPD (o Para Punto Deprimente en terminología anglosajona) o Reductor de Punto de Fluidez es de tipo polimetacrilato.

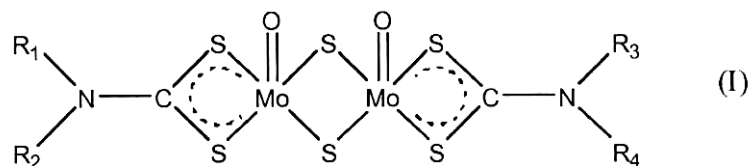
El paquete de aditivos utilizado comprende aditivos anti-desgaste, antioxidantes, dispersantes y detergentes clásicos.

- 5 Se toma la composición lubricante A como referencia.

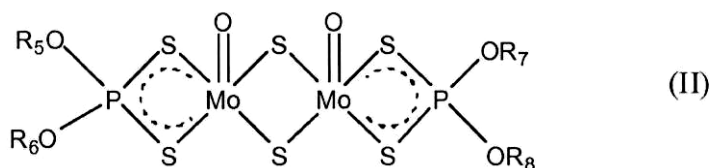
Los ensayos con la composición lubricante B han mostrado una tasa de desgaste importante, corroborado por observaciones visuales (desgaste de 72%). Igualmente, para la composición lubricante C (desgaste 74). La utilización del modificador de fricción orgánico en la composición lubricante D permite reducir el desgaste (desgaste de 68%), pero esto puede mejorarse. Así la utilización de los modificadores de fricción organomolibdenos en las composiciones lubricantes E y F permiten mejorar este resultado y obtener niveles de desgaste inferiores o iguales al 50%.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de una composición lubricante que comprende al menos un aceite de base y al menos un compuesto organomolibdeno para reducir el desgaste de los casquillos de cojinete y para la lubricación de superficies metálicas, de superficies poliméricas y/o de superficies de carbono amorfo, de los motores de combustión interna térmica de los vehículos a motorización micro-híbrida equipados con un altermo-arranque o con un arranque reforzado.
2. Utilización según la reivindicación 1, para reducir el desgaste de los casquillos de cojinete de biela del motor de combustión interna térmica.
3. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, para aumentar la duración de la vida del motor de combustión interna térmica, en particular la duración de la vida de los casquillos de cojinete del motor de combustión interna térmica, en particular la duración de la vida de los casquillos de cojinete de biela del motor de combustión interna térmica.
4. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, para aumentar el intervalo de tiempo entre los cambios de los casquillos de cojinete del motor de combustión interna térmica, en particular el intervalo de tiempo entre los cambios de los casquillos de cojinete de biela del motor de combustión interna térmica.
5. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la composición lubricante comprende de 0.1 a 10% en masa, con respecto a la masa total de composición lubricante, de compuesto organomolibdeno, preferiblemente de 0.5 a 8%, más preferiblemente de 1 a 5%, aún más preferiblemente de 2 a 4%.
6. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que los compuestos organomolibdeno se seleccionan entre los ditiocarbamatos y/o los ditioposfonatos de molibdeno, tomados solos o mezclados.
7. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que los compuestos organomolibdeno se seleccionan entre los ditiocarbamatos de molibdeno, de fórmula (I):



8. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que los compuestos organomolibdeno se seleccionan entre los ditioposfonatos de molibdeno, de fórmula (II):



9. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la superficie metálica es una aleación.
10. Utilización según la reivindicación 9, en la que la aleación es acero.
11. Utilización según la reivindicación 9, en la que la aleación comprende como elemento de base estaño (Sn), plomo (Pb), cobre (Cu), aluminio (Al), cadmio (Cd), plata (Ag) o cinc (Zn).
12. Utilización según la reivindicación 11, en la que la aleación comprende plomo (Pb) y cobre (Cu).
13. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la superficie polimérica comprende politetrafluoroetileno.
14. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en la que la viscosidad cinemática a 100°C de la composición lubricante, medida según la norma ASTM D445, está comprendida entre 5.6 y 12.5 cSt.