



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 316 484**

51 Int. Cl.:  
**C10M 171/00** (2006.01)  
**F16N 15/00** (2006.01)  
**F01M 9/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01979888 .3**  
96 Fecha de presentación : **14.09.2001**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1322735**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.07.2003**

54 Título: **Procedimiento de funcionamiento de un motor de combustión interna.**

30 Prioridad: **19.09.2000 US 664834**  
**01.12.2000 US 727618**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.04.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.04.2009**

73 Titular/es: **The Lubrizol Corporation**  
**29400 Lakeland Boulevard**  
**Wickliffe, Ohio 44092, US**

72 Inventor/es: **Pudelski, John, K. y**  
**Chamberlin, William B., III**

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

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

Procedimiento de funcionamiento de un motor de combustión interna.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento de funcionamiento de un motor de combustión interna. Más particularmente, esta invención se refiere a un procedimiento de funcionamiento de un motor de combustión interna que incluye lubricar las zonas de alto desgaste del motor (por ejemplo, los contactos o superficies de contacto de  
10 desgaste de componentes de accionamiento de válvula tales como elevaciones de leva, empujadores, rodillos de leva, extremos de válvulas, palancas de arrastre, mecanismos de palanca de arrastre y similares) con un lubricante de película sólido, y lubricar todo el motor, incluyendo las zonas de alto desgaste, utilizando una composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo. En una forma de realización, esta invención también se refiere a un procedimiento de funcionamiento del motor anterior que proporciona un aumento de los intervalos de tiempo  
15 requeridos entre los cambios de aceite.

**Antecedentes de la invención**

Un problema asociado con los motores de combustión interna equipados con dispositivos de tratamiento posterior  
20 de gas de escape (por ejemplo, convertidores catalíticos, trampas de partículas, etc.) es que los aceites lubricantes para tales motores se utilizan tanto en el cárter así como en las zonas de alto desgaste tales como el accionamiento de válvula. Debido a que estos aceites se utilizan en zonas de alto desgaste, normalmente contienen agentes de extrema presión (EP) que normalmente contienen metal y fósforo (por ejemplo, dialquilditiofosfato de zinc) con el fin de que sean eficaces. Durante el funcionamiento del motor, estos agentes de EP se descomponen y los productos de descom-  
25 posición resultantes se introducen finalmente en el dispositivo de tratamiento posterior y con frecuencia contribuyen al deterioro del dispositivo. Por tanto, el problema es proporcionar un sistema de lubricante que trate de manera adecuada las necesidades de protección antidesgaste de las zonas de alto desgaste del motor y evite aún el deterioro del dispositivo de tratamiento posterior de gas de escape.

Otro problema asociado con los motores de combustión interna convencionales es que los gases de escape de fuga  
30 generados en el cárter del motor normalmente entran en contacto con el sistema de accionamiento de válvula. Se ha encontrado que los gases de escape de fuga son un factor principal que afecta al desgaste del accionamiento de válvula. Por tanto, el problema es proporcionar un sistema de lubricante que evite o reduzca el desgaste del accionamiento de válvula.

Otro problema asociado con los motores de combustión interna convencionales es que el intervalo de tiempo re-  
35 querido entre los cambios de aceite normalmente es inferior al intervalo de tiempo requerido para otros artículos de servicio tales como las sustituciones del filtro de aire, los cambios del líquido refrigerante, las sustituciones de los frenos y similares. Los cambios de aceite se consideran como uno de los aspectos de mantenimiento más insoportables y, en algunos casos, más costosos del propietario del vehículo. Tradicionalmente, los intervalos del cambio de aceite  
40 se han prolongado mediante las mejoras de aditivos y aceite de base. Desde los años 1920, por ejemplo, las prolongaciones han sido de aproximadamente 15X o superior. A pesar de este progreso, los intervalos de tiempo requeridos entre los cambios de aceite continúan estando por detrás de los intervalos de tiempo requeridos por otros artículos de servicio. Por tanto, el problema es mejorar la tecnología del lubricante para estos motores de modo que los intervalos  
45 de tiempo entre los cambios de aceite puedan prolongarse para coincidir con otros intervalos de servicio.

La presente invención proporciona una solución a cada uno de estos problemas. Con la presente invención, se utilizan composiciones de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo caracterizadas por un  
50 nivel bajo o ausencia de agentes de EP que contienen metal y fósforo y como resultado el dispositivo de tratamiento posterior de gas de escape se protege frente a la exposición nociva a los productos de descomposición de estos agentes. La utilización de estas composiciones de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo en todas las partes del motor, incluyendo las zonas de alto desgaste del motor, es posible debido a la utilización de lubricantes de película sólidos en las zonas de alto desgaste. Según una realización de la invención, los intervalos de cambio de aceite  
55 requeridos para estos motores se prolongan debido al hecho de que el aceite del motor utilizado se elimina continua o periódicamente del motor y se sustituye por aceite nuevo.

La utilización de lubricantes de película sólidos se conoce. La patente US nº 5.482.637 da a conocer la utilización de películas delgadas antifricción compuestas por al menos dos lubricantes sólidos seleccionados de grafito, MoS<sub>2</sub> y BN. La patente US nº 5.358.753 da a conocer la utilización de una película antifricción compuesta por grafito y MoS<sub>2</sub>.  
60 La publicación internacional WO 97/13884 da a conocer un recubrimiento compuesto de un metal y un óxido del metal en el que el óxido presenta un contenido en oxígeno inferior al de cualquiera de las formas de óxido del metal, seleccionándose el metal de Ni, Cu, Mo, Fe o una aleación de los mismos. La patente alemana DE 195 48 718 C1 da a conocer la utilización de un lubricante de película sólido compuesto por un recubrimiento de óxido de metal en el que el metal es Ti, Al, Mo, V o Cr.

La patente US nº 4.392.463 da a conocer un motor diésel que presenta un primer sistema de lubricación, que  
65 contiene aceite de motor convencional, utilizado para lubricar la sección del motor sometida a desgaste excesivo, el accionamiento de válvula que incluye el eje de leva, alzapaválulas, palanca de arrastre, vástagos de válvulas, etc., y un

segundo sistema de lubricante, que utiliza combustible diésel, para lubricar la sección restante del motor, el cigüeñal y las partes asociadas, pistones, bielas, etc. Estando expuesto a los gases de escape de fuga del cárter, el combustible diésel utilizado para lubricar el cigüeñal, etc. absorbe sustancias nocivas y contaminantes contenidos en el mismo y recircula estos contaminantes a través del sistema de combustible que va a quemarse y agotarse. Estando lubricado de manera constante con lubricante nuevo, se reduce el desgaste sobre estas partes específicas. La referencia indica que se han eliminado los cambios frecuentes de lubricación debido a que el combustible diésel/lubricante se cambia continuamente y se hace circular a través del sistema de combustible. Puesto que el aceite del motor y el primer sistema de lubricación no están expuestos a los gases de escape de fuga del cárter, se prolonga su vida útil, reduciendo de ese modo la frecuencia de los cambios de aceite requeridos.

## Sumario de la invención

Según un aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de funcionamiento de un motor de combustión interna que comprende un accionamiento de válvula, equipado con un dispositivo de tratamiento posterior de gas de escape, comprendiendo dicho procedimiento:

- (A) hacer funcionar dicho motor utilizando un combustible normalmente líquido o gaseoso;
- (B) lubricar los componentes de dicho accionamiento de válvula utilizando un lubricante de película sólido;
- (C) lubricar dicho motor, incluyendo dichos componentes de dicho accionamiento de válvula, utilizando una composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo, conteniendo opcionalmente dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo un aditivo de extrema presión compuesto por metal y fósforo, siempre que la cantidad de fósforo aportada a dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo por dicho aditivo de extrema presión no supere el 0,08% en peso basado en el peso de dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo;
- (D) retirar parte de dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo de dicho motor, combinándose dicha parte retirada de dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo con dicho combustible y consumiéndose con dicho combustible a medida que se hace funcionar dicho motor; y
- (E) añadir una cantidad adicional de dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo a dicho motor para sustituir dicha parte retirada de dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo,

en el que dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo presenta un contenido en fósforo que no supera el 0,08% en peso y en el que durante la etapa (D) dicha parte retirada de dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo se introduce en dicha composición de combustible en el tanque de combustible, la tubería de retorno de combustible, los inyectores de combustible, el colector de admisión, el sistema de ventilación del cárter positivo, el sistema de recirculación de gas de escape o el sistema de admisión de aire del motor.

En un aspecto, el procedimiento inventivo comprende un procedimiento de funcionamiento de un motor de combustión interna que comprende un accionamiento de válvula, equipado con un dispositivo de tratamiento posterior de gas de escape, comprendiendo dicho procedimiento:

- (A) hacer funcionar dicho motor utilizando un combustible normalmente líquido o gaseoso;
- (B) lubricar los componentes de dicho accionamiento de válvula utilizando un lubricante de película sólido;
- (C) lubricar dicho motor, incluyendo dichos componentes de dicho accionamiento de válvula, utilizando una composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo;
- (D) retirar parte de dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo de dicho motor, combinándose dicha parte retirada de dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo con el gas de escape de dicho motor y retirándose de dicho motor con dicho gas de escape; y
- (E) añadir una cantidad adicional de dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo a dicho motor para sustituir dicha parte retirada de dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo,

en el que dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo presenta un contenido en fósforo que no supera el 0,08% en peso y en el que dicha parte retirada de dicha composición de aceite

lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo se combina con dicho gas de escape aguas arriba de dicho dispositivo de tratamiento posterior de gas de escape, caracterizándose dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo por la ausencia de un aditivo de extrema presión compuesto por metal y fósforo.

5

### Breve descripción de los dibujos

En los dibujos adjuntos, las partes y características similares presentan referencias similares.

10

La figura 1 es una ilustración esquemática de un motor de combustión interna de referencia, estando equipado dicho motor con un dispositivo de tratamiento posterior de gas de escape.

15

La figura 2 es una ilustración esquemática de un motor de combustión interna que es útil con otra realización del procedimiento inventivo, estando equipado dicho motor con un dispositivo de tratamiento posterior de gas de escape.

### Descripción de las formas de realización preferidas

20

La expresión “lubricante de película sólida” se refiere a una capa de película sólida que cuando se adhiere a los contactos o superficies de contacto de desgaste reduce la fricción en tales contactos o superficies de contacto de desgaste.

25

La expresión “bajo contenido en fósforo” se refiere a un material que presenta un contenido en fósforo que no supera aproximadamente el 0,08% en peso, y en una realización no supera aproximadamente el 0,07% en peso, y en una realización no supera aproximadamente el 0,06% en peso, y en una realización no supera aproximadamente el 0,05% en peso, y en una realización no supera aproximadamente el 0,04% en peso, y en una realización no supera aproximadamente el 0,035% en peso, y en una realización no supera aproximadamente el 0,03% en peso, y en una realización no supera aproximadamente el 0,025% en peso, y en una realización no supera aproximadamente el 0,02% en peso, y en una realización no supera aproximadamente el 0,015% en peso, y en una realización no supera aproximadamente el 0,01% en peso.

30

35

La expresión “bajo contenido en cenizas” se refiere a un material que cuando se somete a prueba de acuerdo con los procedimientos de la norma ASTM D874-96 proporciona un contenido en ceniza que contiene metal de hasta aproximadamente el 2% en peso, y en una realización de hasta aproximadamente el 1,5% en peso, y en una realización de hasta aproximadamente el 1% en peso, y en una realización de hasta aproximadamente el 0,6% en peso.

40

La expresión “sin cenizas” se refiere a un material que cuando se somete a prueba de acuerdo con los procedimientos de la norma ASTM D874-96 no produce una ceniza que contiene metal. Las composiciones de aceite lubricante sin cenizas se denominan de ese modo a pesar del hecho de que, dependiendo de su constitución, pueden producir tras la combustión un material no volátil, que no contiene metal tal como óxido bórico, pentóxido de fósforo u óxido de silicio.

45

La expresión “dispositivo de tratamiento posterior de gas de escape” se utiliza en la presente memoria para referirse a cualquier dispositivo utilizado en el sistema de gas de escape de un motor de combustión interna para reducir las sustancias nocivas en el gas de escape. Estos incluyen convertidores catalíticos, trampas de partículas, trampas catalizadas y similares.

50

La expresión “aceite consumible” se utiliza en la presente memoria para referirse a una composición de aceite que o bien (i) puede mezclarse con y consumirse con la composición de combustible utilizada en el procedimiento inventivo, o bien (ii) puede mezclarse con el gas de escape producido durante el funcionamiento del procedimiento inventivo y retirarse del motor con el gas de escape a medida que se realiza el procedimiento inventivo.

55

La expresión “aceite no consumible” se utiliza en la presente memoria para referirse a una composición de aceite que no es un aceite consumible.

60

El término “hidrocarbilo” indica un grupo que presenta un átomo de carbono unido directamente al resto de la molécula y que presenta un carácter hidrocarbonado o predominantemente hidrocarbonado dentro del contexto de esta invención. Tales grupos incluyen los siguientes:

65

- (1) grupos puramente hidrocarbonados; es decir, grupos alifáticos, (por ejemplo, alquilo o alquenilo), alicíclicos (por ejemplo, cicloalquilo o cicloalquenilo), aromáticos, aromáticos alifático- y alicíclico-sustituidos, alifáticos aromático-sustituidos y alicíclicos y similares, así como grupos cíclicos en los que el anillo se completa a través de otra parte de la molécula (es decir, dos sustituyentes indicados cualquiera pueden formar juntos un grupo alicíclico). Los expertos en la materia conocen dichos grupos. Los ejemplos incluyen metilo, etilo, octilo, decilo, octadecilo, ciclohexilo, fenilo, etc.

(2) Grupos hidrocarbonados sustituidos; es decir, grupos que contienen sustituyentes no hidrocarbonados que no alteran el carácter predominantemente hidrocarbonado del grupo. Los expertos en la materia serán conscientes de los sustituyentes adecuados. Los ejemplos incluyen hidroxilo, nitro, ciano, alcoxilo, acilo, etc.

(3) Heterogrupos; es decir, grupos que, aunque son de carácter predominantemente hidrocarbonado, contienen átomos distintos del carbono en una cadena o un anillo por lo demás compuesto por átomos de carbono. Los heteroátomos adecuados serán evidentes para los expertos en la materia e incluyen, por ejemplo, nitrógeno, oxígeno y azufre.

En general, no más de aproximadamente tres sustituyentes o heteroátomos, y preferiblemente no más de uno, estarán presentes por cada 10 átomos de carbono en el grupo hidrocarbilo.

Las expresiones tales como “a base de alquilo”, “a base de arilo”, y similares presentan significados análogos a lo anterior con respecto a los grupos alquilo, grupos arilo y similares.

La expresión “a base de hidrocarburo” presenta el mismo significado y puede utilizarse de manera intercambiable con el término hidrocarbilo cuando se refiere a grupos moleculares que presentan un átomo de carbono unido directamente al resto de una molécula.

El término “inferior” tal como se utiliza en la presente memoria conjuntamente con términos tales como hidrocarbilo, alquilo, alquenilo, alcoxilo y similares pretende describir tales grupos que contienen un total de hasta 7 átomos de carbono.

La expresión “soluble en aceite” se refiere a un material que es soluble en aceite mineral el grado de al menos aproximadamente un gramo por litro a 25°C.

El procedimiento inventivo se tratará inicialmente haciendo referencia a los dibujos. Los motores 10 (figura 1) y 10A (figura 2) pueden ser motores de combustión interna de encendido por chispa, que pueden denominarse motores de gasolina, o motores de combustión interna de autoignición, que pueden denominarse motores diésel. El motor de encendido por chispa puede ser un motor de combustión interna de cuatro tiempos. Los motores 10 y 10A son completamente convencionales con la excepción de que los componentes o las zonas de alto desgaste de estos motores se lubrican utilizando un lubricante de película sólida. El fabricante del motor puede aplicar el lubricante de película sólida a los componentes del motor deseados. Entre los componentes o las zonas de alto desgaste de los motores que pueden lubricarse de ese modo se encuentran los contactos o las superficies de contacto de desgaste en el accionamiento de válvula. Estos incluyen los contactos o las superficies de contacto de desgaste de las elevaciones de leva, los empujadores, los rodillos de leva, los extremos de válvulas, las palancas de arrastre o los mecanismos de palanca de arrastre y similares. Los componentes del motor adicionales que pueden lubricarse de esta manera incluyen los contactos o las superficies de contacto de desgaste de los orificios del cilindro, las paredes del cilindro, los aros de pistón, los faldones, los cojinetes, las bielas y similares.

Con respecto a la referencia de la figura 1, el motor 10 incluye un accionamiento 12 de válvula y un cigüeñal 14 que están conectados mediante una cadena 16 de control. Un sistema 18 de combustible, que incluye un tanque de combustible, una bomba de combustible, inyectores de combustible, un filtro de combustible y similares, se proporciona para hacer avanzar el combustible hacia el motor. El combustible se mezcla con aire y se somete a combustión en las cámaras de combustión del motor. Se retira un gas de escape del motor tal como se indica por la flecha 19. Se proporcionan un dispositivo 20 de tratamiento posterior de gas de escape (por ejemplo, convertidor catalítico, trampa de partículas, trampa catalizada y similares) y un silenciador 22 de escape como parte de un sistema de escape para retirar gas de escape del motor. El motor 10 incluye una bomba (no mostrada) para hacer circular el aceite por todo el motor y un cárter 24 de aceite.

La composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo utilizada en el motor 10 puede ser una composición de aceite consumible o una composición de aceite no consumible. El motor 10 funciona en la secuencia normal haciéndose avanzar el combustible desde el sistema 18 de combustible hacia las cámaras de combustión del motor en las que se somete a combustión una mezcla del combustible y aire. Se retira el gas de escape del motor a través del dispositivo 20 de tratamiento posterior de gas de escape y el silenciador 22 de escape. Durante el funcionamiento de este motor, la composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo circula a través del motor de manera normal lubricando todos los componentes del motor, incluyendo los componentes o las zonas de alto desgaste del motor que se están lubricando con el lubricante de película sólida.

En la realización ilustrada en la figura 2, el motor 10A es idéntico al motor 10 ilustrado en la figura 1 con la excepción de que el motor 10A está equipado con un depósito 26 de aceite de reposición y una bomba o un dispositivo 28 dosificador para bombear aceite nuevo del depósito 26 de aceite de reposición hacia el motor 10A. El motor 10A está adaptado para utilizar una composición de aceite lubricante consumible como la composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo.

Durante el funcionamiento del motor 10A, una parte de la composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo utilizada en el motor se bombea desde el cárter 24 de aceite hacia el sistema 18 de

## ES 2 316 484 T3

combustible, tal como se indica mediante la flecha 25 direccional, en el que se combina con el combustible. La introducción del aceite en el combustible puede producirse en uno o más del tanque de combustible, la tubería de retorno de combustible, los inyectores de combustible, el colector de admisión, el sistema de ventilación del cárter positivo (PCV), el sistema de recirculación del gas de escape (EGR), las guías de válvula de admisión y/o de escape o el sistema de admisión de aire del motor 10A.

La combinación resultante de combustible y aceite está compuesta por de aproximadamente el 0,01% a aproximadamente el 5% en peso de dicho aceite, y en una realización de aproximadamente el 0,05% a aproximadamente el 3% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 1,5% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 1% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 0,7% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 0,5% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,2% a aproximadamente el 0,3% en peso de dicho aceite, siendo el resto combustible.

Alternativamente (tal como se muestra en la línea 30 de puntos de la figura 2), la parte de la composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo retirada del cárter 24 de aceite puede hacerse avanzar hacia el sistema de gas de escape en el que se combina con el gas de escape en cualquier punto en el sistema de gas de escape aguas arriba de (es decir, antes de la entrada en) el dispositivo 20 de tratamiento posterior de gas de escape.

La secuencia de la retirada del aceite utilizado del motor y la sustitución por aceite nuevo puede realizarse continua o intermitentemente durante el funcionamiento del motor.

### *El combustible normalmente líquido o gaseoso*

El combustible normalmente líquido o gaseoso puede ser un combustible destilado del petróleo hidrocarbonáceo tal como gasolina de motor tal como se define por la especificación ASTM D439 o combustible diésel tal como se define por la especificación ASTM D396. Los combustibles hidrocarbonados normalmente líquidos que contienen materiales tales como alcoholes, éteres, compuestos de organonitro y similares (por ejemplo, metanol, etanol, dietil éter, metil etil éter, nitrometano) también se encuentran dentro el alcance de esta invención ya que son combustibles líquidos derivados de fuentes vegetales o minerales tales como maíz, alfalfa, pizarra y carbón. Los ejemplos de tales mezclas incluyen gasolina y etanol, y combustible diésel y éter.

En una forma de realización, el combustible es gasolina, es decir, una mezcla de hidrocarburos que presenta un intervalo de destilación según la norma ASTM desde aproximadamente 60°C en el punto de destilación del 10% hasta aproximadamente 205°C en el punto de destilación del 90%. En una realización, la composición de combustible de gasolina es una composición de combustible sin plomo. En una realización, la gasolina es una gasolina libre de cloro o de bajo contenido en cloro caracterizada por un contenido en cloro no superior a aproximadamente 10 ppm. En una realización, la gasolina es un combustible de bajo contenido en azufre caracterizado por un contenido en azufre no superior a aproximadamente 300 ppm, y en una realización no superior a aproximadamente 150 ppm, y en una realización no superior a aproximadamente 100 ppm, y en una realización no superior a aproximadamente 50 ppm, y en una realización no superior a aproximadamente 25 ppm, y en una realización no superior a aproximadamente 10 ppm.

El combustible diésel que es útil puede ser cualquier combustible diésel. Estos combustibles diésel presentan normalmente una temperatura de destilación del punto del 90% en el intervalo de aproximadamente 300°C a aproximadamente 390°C, y en una realización de aproximadamente 330°C a aproximadamente 350°C. La viscosidad para estos combustibles normalmente oscila desde aproximadamente 1,3 hasta aproximadamente 24 centistokes a 40°C. Los combustibles diésel pueden clasificarse como cualquiera de números de grado 1-D, 2-D o 4-D tal como se especifica en la norma ASTM D975. Estos combustibles diésel pueden contener alcoholes y ésteres. En una realización, el combustible diésel presenta un contenido en azufre de hasta aproximadamente el 0,05% en peso (combustible diésel de bajo contenido en azufre) tal como se determina mediante el procedimiento de prueba especificado en la norma ASTM D2622-87.

Las composiciones de combustible pueden contener uno o más aditivos de combustible conocidos en la materia para potenciar el rendimiento del combustible. Estos incluyen agentes modificadores o de prevención de depósito, colorantes, mejoradores de cetano, antioxidantes tales como 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol, inhibidores de la corrosión tales como anhídridos y ácidos succínicos alquilados, agentes bacterioestáticos, inhibidores de goma, desactivadores de metal, desemulsionantes, lubricantes de cilindro superior, agentes anticongelantes, dispersantes sin cenizas y similares.

Los aditivos de combustible pueden añadirse directamente al combustible, o pueden diluirse con un diluyente orgánico normalmente líquido tal como nafta, benceno, tolueno o xileno para formar un concentrado de aditivo antes de la adición al combustible. Estos concentrados contienen normalmente desde aproximadamente el 10% hasta aproximadamente el 90% en peso de diluyente.

El combustible puede ser un combustible gaseoso tal como gas natural. El combustible puede almacenarse como un líquido y utilizarse en su forma gaseosa. Los ejemplos incluyen propano y dimetil éter.

*El lubricante de película sólido*

El lubricante de película sólido puede ser cualquier lubricante de película sólido que proporciona características de resistencia al desgaste mejoradas y características de lubricidad mejoradas cuando se aplica a contactos o superficies de contacto de desgaste en comparación cuando el lubricante de película sólido no está presente. El lubricante de película sólido puede presentar un espesor de película de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 micras, y en una realización de aproximadamente 5 a aproximadamente 75 micras, y en una realización de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 micras.

En una forma de realización, el lubricante de película sólido puede ser una composición de recubrimiento antifricción que contiene lubricantes sólidos tal como se da a conocer en la patente US n° 5.482.637. Brevemente, los lubricantes de película sólidos dados a conocer en esta referencia se preparan a partir de una composición de recubrimiento líquida o semilíquida (por ejemplo pasta) que se recubre sobre las partes del motor deseadas a bajas temperaturas (por ejemplo, de temperatura ambiente a aproximadamente 95°C) en forma de una película delgada. Tras el curado, la película delgada proporciona un coeficiente de fricción bajo (por ejemplo, de aproximadamente 0,06 o menos), presenta durabilidad a altas temperaturas (por ejemplo, de aproximadamente 200°C a aproximadamente 400°C) y presenta capacidades de soporte de carga. La composición de recubrimiento está compuesta por: (a) una mezcla de lubricantes sólidos, al menos dos de los cuales se seleccionan de grafito,  $\text{MoS}_2$  y BN, una resina termoestable y opcionalmente un catalizador para el curado de la resina; y (b) un medio evaporativo para portar la mezcla (a) durante el proceso de recubrimiento. La razón en peso del medio evaporativo (b) con respecto a la mezcla (a) puede estar en el intervalo de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 2:1.

Los lubricantes sólidos pueden comprender de aproximadamente el 30% a aproximadamente el 70% en peso del lubricante de película sólido. El grafito puede comprender hasta aproximadamente el 60% en peso, y en una realización de aproximadamente el 25% a aproximadamente el 58% en peso de los lubricantes sólidos. El  $\text{MoS}_2$  puede comprender hasta aproximadamente el 60% en peso, y en una realización de aproximadamente el 25% a aproximadamente el 58% en peso de los lubricantes sólidos. El BN puede comprender hasta aproximadamente el 20% en peso, y en una realización de aproximadamente el 7% a aproximadamente el 16% en peso de los lubricantes sólidos. Los lubricantes sólidos pueden comprender además hasta aproximadamente el 20% en peso, y en una forma de realización de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 20% en peso de  $\text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{WS}_2$ , un eutéctico de  $\text{LiF}/\text{CaF}_2$ , un eutéctico de  $\text{LiF}/\text{NaF}_2$  o una combinación de dos o más de los mismos.

La resina termoestable puede derivarse de un monómero u oligómero que muestra una tendencia a fluir cuando se somete a tensión y tras el curado produce un polímero de alto peso molecular. La resina puede curarse catalíticamente o curarse térmicamente. La resina puede ser un epóxido tal como bisfenol A, fenol-formaldehído, urea-formaldehído, melamina-formaldehído, poliéster alquídico, vinilbutirilo o una combinación de dos o más de los mismos. En una realización, la resina es benzoguanamina. La resina puede ser una poliamida. La resina puede curarse utilizando un agente de curado catalítico tal como 2-propoxietanol o ancamina. La resina puede reticularse utilizando un agente de reticulación tal como diciandiamida. La resina puede comprender de aproximadamente el 20% a aproximadamente el 60% en volumen de la mezcla (a).

El medio evaporativo (b) puede ser un disolvente tal como acetato de butilo, metil etil cetona, alcoholes minerales, butilcarbitol, dietilenglicol, ciclohexanona, alcohol de diacetona, hidrocarburos aromáticos, mezclas de dos o más de los mismos y similares. El medio evaporativo (b) puede ser un agente de suspensión tal como agua. El agua puede contener uno o más agentes humectantes o tensioactivos.

En una forma de realización, se utiliza una composición de recubrimiento a base de disolvente que está compuesta por: grafito a una concentración de aproximadamente el 6% a aproximadamente el 16% en peso basado en el peso de la composición de recubrimiento;  $\text{MoS}_2$  a una concentración de desde aproximadamente el 9% hasta aproximadamente el 19% en peso; BN a una concentración de desde aproximadamente el 3% hasta aproximadamente el 5%; una resina epoxídica a una concentración de aproximadamente el 26% a aproximadamente el 36% en peso; 2-propoxietanol a una concentración de aproximadamente el 0,5% en peso; diciandiamida a una concentración de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 3% en peso; alcohol de diacetona a una concentración de aproximadamente el 11% a aproximadamente el 21% en peso; y un disolvente de hidrocarburo aromático a una concentración de aproximadamente el 3% a aproximadamente el 5% en peso.

En una forma de realización, se utiliza una suspensión en agua como composición de recubrimiento. Esta composición puede estar compuesta por: grafito a una concentración de aproximadamente el 2% a aproximadamente el 12% en peso basado en el peso de la composición de recubrimiento;  $\text{MoS}_2$  a una concentración de aproximadamente el 4% a aproximadamente el 23% en peso; BN a una concentración de aproximadamente el 1% a aproximadamente el 3% en peso; una resina epoxídica en una cantidad de desde aproximadamente el 18% hasta aproximadamente el 28% en peso; resina de benzoguanamina en una cantidad de desde aproximadamente el 2% hasta aproximadamente el 12% en peso; 2-propoxietanol a una concentración de aproximadamente el 3% a aproximadamente el 13% en peso; siendo el resto agua. El agua contiene de aproximadamente el 0,5% a aproximadamente el 1% en peso de un agente humectante, un agente desespumante tal como xanteno y un tensioactivo.

El recubrimiento del lubricante de película sólido sobre la parte del motor puede llevarse a cabo mediante: (i) pulverización, transferencia por rodillos o serigrafía de una disolución/emulsión de alcohol mineral, cetona o acetato

que contiene los lubricantes sólidos y la resina termoestable seguido de curado para proporcionar el lubricante de película sólido deseado; (ii) pulverización o transferencia por rodillos, o pintura con brocha o impresión de una emulsión a base de agua que contiene los lubricantes sólidos y la resina termoestable, curándose la emulsión para formar el lubricante de película sólido deseado; o (iii) adhesión de una cinta que porta los lubricantes sólidos y la resina termoestable, que se cura posteriormente. El recubrimiento debe controlarse para recubrir de manera delgada, habitualmente hasta un espesor en el intervalo de hasta aproximadamente 100 micras, y en una realización de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 micras, y en una realización de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 micras. El lubricante de película sólido, tras el curado, puede rectificarse para obtener un espesor de recubrimiento de aproximadamente 0,003 pulgadas (76,2 micras) o menos, y en una realización de aproximadamente 0,001 pulgadas (25,4 micras) o menos.

En una forma de realización, puede depositarse una capa de recubrimiento intermedia entre el lubricante de película sólido anterior y la superficie de la parte del motor tal como se da a conocer en la patente US nº 5.482.637. Los componentes para tal capa intermedia pueden seleccionarse de (i) níquel, cobre, hierro, zinc, estaño, manganeso o cobalto; (ii) compuestos intermetálicos derivados de níquel, manganeso, cromo, aluminio, vanadio, tungsteno, molibdeno, hierro, carbono; y (iii) acero o hierro colado. Esta capa intermedia puede estar compuesta por núcleos de partículas duros incluidos en cubiertas de níquel, cubiertas que se fusionan entre sí en sus regiones externas como resultado de la pulverización térmica por plasma de tal recubrimiento intermedio directamente sobre la superficie de la parte del motor. La superficie de la parte del motor puede estar compuesta por un metal ligero tal como aluminio, titanio o magnesio.

En una forma de realización, la superficie de la parte del motor puede dotarse de ranuras (por ejemplo, ranuras espirales para las superficies de cilindro interiores) y la composición de lubricante de película sólido se aplica sobre la superficie con ranuras tal como se da a conocer en la patente US nº 5.482.637.

En una forma de realización, el lubricante de película sólido puede estar compuesto por un recubrimiento antifricción tal como se da a conocer en la patente US nº 5.358.753.

Brevemente, los lubricantes de película sólidos dados a conocer en esta referencia se preparan a partir de granos de polvo compuestos por núcleos de partículas de lubricante sólido encerradas dentro de cubiertas metálicas blandas. Tras la aplicación a la parte del motor, las cubiertas blandas se fusionan a cubiertas adyacentes dando como resultado la formación de una red fusionada.

Las partículas de lubricante sólido pueden comprender de aproximadamente el 30% a aproximadamente el 70% en peso de grafito y de aproximadamente el 30% a aproximadamente el 90% en peso de  $\text{MoS}_2$ . En una realización, pueden incluirse otras partículas de lubricante sólido seleccionadas de uno o más de BN,  $\text{CaF}_2$ , LiF, NaF, mezclas eutécticas de LiF/ $\text{CaF}_2$  o LiF/ $\text{NaF}_2$ , y  $\text{WS}_2$ . Cuando estas otras partículas de lubricante sólido están presentes, pueden presentarse en una cantidad de hasta aproximadamente el 20% en peso, y en una realización de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 20% en peso de las partículas de lubricante sólido totales. Los núcleos de lubricante sólido también pueden incluir partículas duras, resistentes al desgaste seleccionadas de SiC, FeCrAl, NiCrAl o FeCrMn y presentan fases tales como compuestos intermetálicos de FeWNiVCr, NiCrMoVW, FeCrMoWV, CoFeNiCrMoWV, NiCrMoV y CoMoCrVW. Las partículas duras, resistentes al desgaste puede presentarse en una cantidad de hasta aproximadamente el 25%, y en una realización de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 25% en peso de las partículas de lubricante sólido.

Las cubiertas metálicas blandas utilizadas en los granos de polvo pueden presentar un espesor de aproximadamente 4 a aproximadamente 40 micras. La razón en volumen de la cubierta con respecto al núcleo puede estar en el intervalo de aproximadamente 50:50 a aproximadamente 90:10, y la razón en peso de la cubierta con respecto al núcleo puede estar en el intervalo de aproximadamente 70:30 a aproximadamente 95:5. El tamaño de grano promedio de las partículas de lubricante sólido en el núcleo puede estar en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 micras, y en una realización de aproximadamente 2 a aproximadamente 5 micras, y la dureza de la cubierta metálica blanda puede no ser superior a Rc 40, y en una realización Rc 20. En una forma de realización, las cubiertas metálicas blandas son estables hasta una temperatura de al menos aproximadamente 650°C.

Los lubricantes de película sólidos preparados a partir de estos granos de polvo pueden formarse mediante pulverización por plasma del polvo sobre una superficie de una parte del motor recién expuesta o limpiada para formar un recubrimiento, y mediante pulido final del recubrimiento hasta un espesor deseado de, por ejemplo, aproximadamente 25 a aproximadamente 60 micras.

En una forma de realización, el lubricante de película sólido puede estar compuesto por un recubrimiento compuesto de metal (M) y un óxido ( $\text{MO}_x$ ) del metal que presenta un contenido en oxígeno inferior que cualquiera de las formas de óxido del metal. El metal M puede ser Ni, Cu, Mo, Fe o una aleación de los mismos. Estos recubrimientos se describen en la publicación internacional número WO 97/13884. Estos recubrimientos pueden aplicarse a la parte del motor utilizando un procedimiento de tres etapas. En primer lugar, se limpia la superficie de la parte del motor de modo que esté esencialmente libre de suciedad, libre de grasa y libre de óxido. A continuación, se pulveriza por plasma un suministro de polvo de metal sobre la superficie para producir un recubrimiento compuesto del metal (M) y un óxido de tal metal ( $\text{MO}_x$ ) que presenta la cantidad de oxígeno inferior en comparación con las formas de óxido del metal. Por último, se pule la superficie expuesta del recubrimiento para inducir una película de aceite

## ES 2 316 484 T3

hidrodinámica sobre la misma cuando se aplica aceite a los poros del recubrimiento durante el funcionamiento del motor.

En una forma de realización, el lubricante de película sólida puede estar compuesto por un recubrimiento de óxido de metal en el que el metal es Ti, Al, Mo, V o Cr. Estos se dan a conocer en la patente alemana DE 195 48 718 C1.

En una forma de realización, el lubricante de película sólida puede estar compuesto por un recubrimiento de carbono aplicado a la parte del motor a vacío utilizando un arco creado por un láser.

### *La composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo*

La composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo puede ser una composición de aceite consumible o una composición de aceite no consumible.

La composición de aceite consumible, en una realización, puede estar compuesta por componentes que añaden sólo C, H, O o N a la composición de aceite lubricante. En una realización, puede estar presente Si. Cualquier otro elemento que pueda presentarse está presente como impurezas y como tales están a una concentración relativamente baja. La concentración de cada una de estas impurezas (antes de la utilización del aceite en el motor) es normalmente inferior a aproximadamente 500 ppm, y en una realización inferior a aproximadamente 250 ppm, y en una realización inferior a aproximadamente 100 ppm, y en una realización inferior a aproximadamente 50 ppm, y en una realización inferior a aproximadamente 25 ppm, y en una realización inferior a aproximadamente 10 ppm. Esta composición de aceite lubricante se caracteriza por la ausencia de aditivos de EP compuestos por metal (por ejemplo, zinc) y fósforo. En una realización, esta composición de aceite lubricante se caracteriza por la ausencia de detergentes o dispersantes del tipo que produce cenizas. En una realización, esta composición de aceite lubricante se caracteriza por un contenido en azufre no superior a aproximadamente 250 ppm, y en una realización no superior a aproximadamente 200 ppm, y en una realización de aproximadamente 5 a aproximadamente 250 ppm, y en una realización de aproximadamente 5 a aproximadamente 200 ppm, y en una realización de aproximadamente 5 a aproximadamente 150 ppm, y en una realización de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 ppm, y en una realización de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 ppm, y en una realización de aproximadamente 5 a aproximadamente 25 ppm, y en una realización de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 ppm, tal como se mide mediante técnicas de rayos X o plasma acoplado inductivamente (ICP). En una realización, la composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo está libre de azufre.

La composición de aceite no consumible es igual que la composición de aceite consumible con la excepción de que el aceite no consumible puede incluir una cantidad minoritaria de uno o más aditivos de EP compuestos por metal (por ejemplo, zinc) y fósforo, siempre que el contenido en fósforo de la composición de aceite proporcionada por tales aditivos de EP no sea superior a aproximadamente el 0,08% en peso. La composición de aceite no consumible también puede contener uno o más detergentes o dispersantes del tipo que produce cenizas siempre que la cantidad total de cenizas que contienen metal en la composición de aceite lubricante no supere aproximadamente el 1,5% en peso, y en una realización aproximadamente el 1,2% en peso, y en una realización aproximadamente el 1,0% en peso, y en una realización aproximadamente el 0,8% en peso tal como se determina mediante el procedimiento de prueba de la norma ASTM D874-96.

La composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo es una composición de aceite lubricante que está compuesta por uno o más aceites de base que generalmente están presentes en una cantidad importante (es decir, una cantidad superior a aproximadamente el 50% en peso). Generalmente, el aceite de base está presente en una cantidad superior a aproximadamente el 60%, o superior a aproximadamente el 70%, o superior a aproximadamente el 80% en peso de la composición de aceite lubricante.

La composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo puede presentar una viscosidad de hasta aproximadamente 16,3 cSt a 100°C, y en una realización de aproximadamente 5 a aproximadamente 16,3 cSt a 100°C, y en una realización de aproximadamente 6 a aproximadamente 13 cSt a 100°C. En una realización, la composición de aceite lubricante presenta un grado de viscosidad SAE de 0W, 0W-20, 0W-30, 0W-40, 0W-50, 0W-60, 5W, 5W-20, 5W-30, 5W-40, 5W-50, 5W-60, 10W, 10W-20, 10W-30, 10W-40 o 10W-50.

La composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo puede presentar una viscosidad a alta temperatura/alta cizalladura a 150°C tal como se mide mediante el procedimiento de la norma ASTM D4683 de hasta aproximadamente 4 centipoise, y en una realización hasta aproximadamente 3,7 centipoise, y en una realización de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 centipoise, y en una realización de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 3,7 centipoise, y en una realización de aproximadamente 2,7 a aproximadamente 3,5 centipoise.

El aceite de base utilizado en la composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo puede ser un aceite natural, un aceite sintético o una mezcla de los mismos. Los aceites naturales que son útiles incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, aceite de manteca de cerdo) así como aceites lubricantes minerales tales como aceites de petróleo líquidos y aceites lubricantes minerales tratados con ácidos o tratados con disolventes de los tipos parafínico, nafténico o parafínico-nafténico mixto. También son útiles aceites derivados del carbón o la pizarra. Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites de hidrocarburos tales como olefinas

## ES 2 316 484 T3

polimerizadas e interpolimerizadas (por ejemplo, polibutenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, etc.); poli(1-hexenos), poli-(1-octenos), poli(1-decenos), etc. y mezclas de los mismos; alquilbencenos (por ejemplo, dodecylbencenos, tetradecylbencenos, dinonilbencenos, di-(2-etilhexil)bencenos, etc.); polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, polifenilos alquilados, etc.); difenil éteres alquilados y sulfuros de difenilo alquilados y los derivados, análogos y homólogos de los mismos y similares.

Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileno y derivados de los mismos en los que los grupos hidroxilo terminales se han modificado mediante esterificación, eterificación, etc., constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos que pueden utilizarse. Estos se dan como ejemplo mediante los aceites preparados a través de la polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, los alquil y aril éteres de estos polímeros de polioxialquileno (por ejemplo, metil-poliisopropilenglicol éter que presenta un peso molecular promedio de aproximadamente 1000, difenil éter de polietilenglicol que presenta un peso molecular de aproximadamente 500-1000, dietil éter de polipropilenglicol que presenta un peso molecular de aproximadamente 1000-1500, etc.) o ésteres mono y policarboxílicos de los mismos, por ejemplo, los ésteres de ácido acético, ésteres de ácido graso  $C_{3-8}$  mixtos o el éster de oxoácido  $C_{13}$  de tetraetilenglicol.

Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos que puede utilizarse comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquilsuccínicos, ácidos alquenilsuccínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido linoleico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos alquenilmalónicos, etc.) con una variedad de alcoholes (por ejemplo, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoéter de dietilenglicol, propilenglicol, etc.). Los ejemplos específicos de estos ésteres incluyen adipato de dibutilo, sebacato de di(2-etilhexilo), fumarato de di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, azelato de diisooctilo, azelato de diisododecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, el diéster 2-etilhexílico de dímero de ácido linoleico, el éster complejo formado haciendo reaccionar un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico y similares.

Los ésteres útiles como aceites sintéticos también incluyen los preparados a partir de ácidos monocarboxílicos de  $C_5$  a  $C_{12}$  y polioles y éteres de poliol tales como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, etc.

El aceite puede ser una poli-alfa-olefina (PAO). Normalmente, las poli-alfa-olefinas se derivan de monómeros que presentan de desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 30, o desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 20, o desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 16 átomos de carbono. Los ejemplos de PAO útiles incluyen las derivadas de octeno, deceno, mezclas de los mismos y similares. Estas PAO pueden presentar una viscosidad de desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 15, o desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 12, o desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 8 cSt a 100°C. Los ejemplos de PAO útiles incluyen poli-alfa-olefinas de 4 cSt a 100°C, poli-alfa-olefinas de 6 cSt a 100°C y mezclas de las mismas. Pueden utilizarse mezclas de aceite mineral con las poli-alfa-olefinas anteriores.

Pueden utilizarse aceites no refinados, refinados y vueltos a refinar, o bien naturales o bien sintéticos (así como mezclas de dos o más de cualquiera de éstos) del tipo dado a conocer anteriormente en la presente memoria en los lubricantes de la presente invención. Los aceites no refinados son los obtenidos directamente a partir de una fuente natural o sintética sin tratamiento de purificación adicional. Por ejemplo, un aceite de pizarra obtenido directamente de operaciones de destilación en retortas, un aceite de petróleo obtenido directamente de destilación primaria o un aceite de éster obtenido directamente de un procedimiento de esterificación y utilizado sin tratamiento adicional sería un aceite no refinado. Los aceites refinados son similares a los aceites no refinados excepto porque se han tratado adicionalmente en una o más etapas de purificación para mejorar una o más propiedades. Muchas de tales técnicas de purificación las conocen los expertos en la materia, tales como extracción con disolventes, destilación secundaria, extracción con ácido o base, filtración, percolación, etc. Los aceites vueltos a refinar se obtienen mediante procedimientos similares a los utilizados para obtener aceites refinados aplicados a aceites refinados que ya se han utilizado en servicio. Tales aceites vueltos a refinar se conocen también como aceites recuperados o reprocesados y a menudo se procesan adicionalmente mediante técnicas dirigidas a la eliminación de aditivos gastados y productos de descomposición del aceite.

En una forma de realización, la composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo comprende además un compuesto que contiene nitrógeno acilado que presenta un sustituyente de al menos aproximadamente 10 átomos de carbono alifáticos. Estos compuestos funcionan normalmente como dispersantes sin cenizas en composiciones de aceite lubricante.

Los expertos en la materia conocen varios compuestos que contienen nitrógeno acilados que presentan un sustituyente de al menos 10 átomos de carbono alifáticos y preparados haciendo reaccionar un agente acilante de ácido carboxílico con un compuesto amino. En tales composiciones, el agente acilante se une al compuesto amino a través de un enlace imido, amido, amidina o salino. El sustituyente de al menos 10 átomos de carbono alifáticos puede estar o bien en la parte derivada del agente acilante de ácido carboxílico de la molécula o bien en la parte derivada del compuesto amino de la molécula. En una realización, está en la parte del agente acilante. El agente acilante puede variar desde ácido fórmico y sus derivados de acilo hasta agentes acilantes que presentan sustituyentes alifáticos de

## ES 2 316 484 T3

alto peso molecular de hasta aproximadamente 5.000, 10.000 ó 20.000 átomos de carbono. Los compuestos amino se caracterizan por la presencia dentro de su estructura de al menos un grupo HN<.

En una forma de realización, el agente acilante es un ácido mono o policarboxílico (o un equivalente reactivo del mismo) tal como un ácido propiónico o succínico sustituido y el compuesto amino es una poliamina o mezcla de poliaminas, lo más normalmente, una mezcla de etilenpoliaminas. La amina también puede ser una poliamina sustituida con hidroxialquilo. El sustituyente alifático en tales agentes acilantes promedia normalmente al menos aproximadamente 30 o al menos aproximadamente 50 y hasta aproximadamente 400 átomos de carbono.

Grupos a base de hidrocarburos ilustrativos que contienen al menos 10 átomos de carbono son n-decilo, n-dodecilo, tetrapropileno, n-octadecilo, oleilo, clorooctadecilo, tricontanilo, etc. Generalmente, los sustituyentes a base de hidrocarburos se preparan a partir de homo o interpolímeros (por ejemplo, copolímeros, terpolímeros) de mono y diolefinas que presentan de 2 a 10 átomos de carbono, tales como etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno, butadieno, isopreno, 1-hexeno, 1-octeno, etc. Normalmente, estas olefinas son 1-monoolefinas. El sustituyente también puede derivarse de los análogos halogenados (por ejemplo, clorados o bromados) de tales homo o interpolímeros. Sin embargo, el sustituyente puede prepararse a partir de otras fuentes, tales como alquenos monoméricos de alto peso molecular (por ejemplo, 1-tetraconteno) y análogos clorados y análogos hidroclorados de los mismos, fracciones alifáticas del petróleo, particularmente ceras de parafina y análogos clorados y craqueados y análogos hidroclorados de las mismas, aceites blancos, alquenos sintéticos tales como los producidos mediante el procedimiento de Ziegler-Natta (por ejemplo, grasas de poli(etileno)) y otras fuentes conocidas por los expertos en la materia. Cualquier insaturación en el sustituyente puede reducirse o eliminarse mediante hidrogenación según procedimientos conocidos en la materia.

Los sustituyentes a base de hidrocarburos están sustancialmente saturados, es decir, no contienen más de un enlace insaturado carbono-carbono por cada diez enlaces sencillos carbono-carbono presentes. Normalmente, no contienen más de un enlace insaturado no aromático carbono-carbono por cada 50 enlaces carbono-carbono presentes.

Los sustituyentes a base de hidrocarburos también son de naturaleza sustancialmente alifática, es decir, no contienen más de un grupo de resto no alifático (cicloalquilo, cicloalqueno o aromático) de 6 o menos átomos de carbono por cada 10 átomos de carbono en el sustituyente. Sin embargo, habitualmente, los sustituyentes no contienen más de uno de tales grupos no alifáticos por cada 50 átomos de carbono, y en muchos casos, no contienen grupos no alifáticos en absoluto; es decir, los sustituyentes típicos son puramente alifáticos. Normalmente, estos sustituyentes puramente alifáticos son grupos alquilo o alqueno.

Ejemplos específicos de los sustituyentes a base de hidrocarburos sustancialmente saturados que contienen un promedio de más de aproximadamente 30 átomos de carbono son los siguientes:

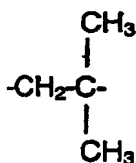
una mezcla de grupos poli(etileno/propileno) de aproximadamente 35 a aproximadamente 70 átomos de carbono;

una mezcla de los grupos poli(etileno/propileno) degradados de manera oxidativa o mecánica de aproximadamente 35 a aproximadamente 70 átomos de carbono;

una mezcla de grupos poli(propileno/1-hexeno) de aproximadamente 80 a aproximadamente 150 átomos de carbono;

una mezcla de grupos poli(isobuteno) que presenta un promedio de aproximadamente 50 a aproximadamente 200 átomos de carbono.

Una fuente útil de los sustituyentes son poliisobutenos obtenidos mediante polimerización de una corriente de refinería  $C_4$  que presenta un contenido en buteno de aproximadamente el 35 a aproximadamente el 75 por ciento en peso y un contenido en isobuteno de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 60 por ciento en peso en presencia de un catalizador de ácido de Lewis tal como tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro. Estos polibutenos contienen predominantemente (más del 80% de unidades de repetición totales) unidades de repetición de isobuteno de la configuración



En una forma de realización, el sustituyente es un grupo poliisobuteno derivado de un poliisobuteno que presenta un alto contenido en isómero de metilvinilideno, es decir, al menos aproximadamente el 70% de metilvinilideno, y en una realización al menos aproximadamente 80% de metilvinilideno. Los poliisobutenos de alto contenido en metilvinilideno adecuados incluyen los preparados utilizando catalizadores de trifluoruro de boro. La preparación de tales poliisobutenos en los que el isómero de metilvinilideno comprende un alto porcentaje de la composición de olefina total se describe en las patentes US nº 4.152.499 y nº 4.605.808.

En una forma de realización, el agente acilante de ácido carboxílico es un anhídrido o ácido succínico sustituido con hidrocarburos. El anhídrido o ácido succínico sustituido consiste en grupos succínicos y grupos sustituyentes a base de hidrocarburos en los que los grupos sustituyentes se derivan de un polialqueno, caracterizándose dicho ácido o anhídrido por la presencia dentro de su estructura de un promedio de al menos aproximadamente 0,9 grupos succínicos por cada peso equivalente de grupos sustituyentes, y en una realización de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 2,5 grupos succínicos por cada peso equivalente de grupos sustituyentes. El polialqueno presenta generalmente un peso molecular promedio en número (Mn) de al menos aproximadamente 700, y en una realización de aproximadamente 700 a aproximadamente 2000, y en una realización de aproximadamente 900 a aproximadamente 1800. La razón entre el peso molecular promedio en peso (Mw) y el (Mn) (es decir, Mw/Mn) puede oscilar desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10, o de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5. En una realización, el polialqueno presenta un valor de Mw/Mn de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 5. Para los fines de esta invención, se considera que el número de pesos equivalentes de grupos sustituyentes es el número correspondiente al coeficiente obtenido dividiendo el valor de Mn del polialqueno del que se deriva el sustituyente entre el peso total de los grupos sustituyentes presentes en el ácido succínico sustituido. Por tanto, si un ácido succínico sustituido se caracteriza por un peso total de grupo sustituyente de 40.000 y el valor de Mn para el polialqueno del que se derivan los grupos sustituyentes es de 2000, entonces ese agente acilante succínico sustituido se caracteriza por un total de 20 (40.000/2000=20) pesos equivalentes de grupos sustituyentes.

En una forma de realización, el agente acilante de ácido carboxílico es un anhídrido o ácido succínico sustituido, consistiendo dicho anhídrido o ácido succínico sustituido en grupos succínicos y grupos sustituyentes a base de hidrocarburos en los que los grupos sustituyentes se derivan de polibuteno en el que al menos aproximadamente el 50% de las unidades totales derivadas de butenos se derivan de isobutileno. El polibuteno se caracteriza por un valor de Mn de aproximadamente 1500 a aproximadamente 2000 y un valor de Mw/Mn de aproximadamente 3 a aproximadamente 4. Estos ácidos y anhídridos se caracterizan por la presencia dentro de su estructura de un promedio de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5 grupos succínicos por cada peso equivalente de grupos sustituyentes.

En una forma de realización, el ácido carboxílico es al menos un anhídrido o ácido succínico sustituido, consistiendo dicho anhídrido o ácido succínico sustituido en grupos succínicos y grupos sustituyentes en los que los grupos sustituyentes se derivan de polibuteno en el que al menos aproximadamente el 50% de las unidades totales derivadas de butenos se derivan de isobutileno. El polibuteno presenta un valor de Mn de aproximadamente 800 a aproximadamente 1200 y un valor de Mw/Mn de aproximadamente 2 a aproximadamente 3. Los ácidos o anhídridos se caracterizan por la presencia dentro de su estructura de un promedio de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,2 grupos succínicos por cada peso equivalente de grupos sustituyentes.

El compuesto amino se caracteriza por la presencia dentro de su estructura de al menos un grupo HN< y puede ser una monoamina o poliamina. Pueden utilizarse mezclas de dos o más compuestos amino en la reacción con uno o más agentes acilantes. En una realización, el compuesto amino contiene al menos un grupo amino primario (es decir, -NH<sub>2</sub>) y más preferiblemente la amina es una poliamina, especialmente una poliamina que contiene al menos dos grupos -NH-, cualquiera o ambos de los cuales son aminas primarias o secundarias. Las aminas pueden ser aminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas o heterocíclicas.

Entre las aminas útiles están las alquilenpoliaminas, incluyendo polialquilenpoliaminas. Las alquilenpoliaminas incluyen aquéllas que se ajustan a la fórmula



en la que n es de desde 1 hasta aproximadamente 10; cada R es independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbilo sustituido con amina o sustituido con hidroxilo que presenta hasta aproximadamente 30 átomos, o dos grupos R en diferentes átomos de nitrógeno pueden unirse entre sí para formar un grupo U, con la condición de que al menos un grupo R es un átomo de hidrógeno y U es un grupo alquileo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono. U puede ser etileno o propileno. Son útiles alquilenpoliaminas en las que cada R es hidrógeno o un grupo hidrocarbilo sustituido con amina con las etilenpoliaminas y mezclas de etilenpoliaminas. Habitualmente, n presentará un valor promedio de desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 7. Tales alquilenpoliaminas incluyen metilenpoliamina, etilenpoliaminas, propilenpoliaminas, butilenpoliaminas, pentilenpo-

liaminas, hexilenpoliaminas, heptilenpoliaminas, etc. También se incluyen los homólogos superiores de tales aminas y piperazinas sustituidas con aminoalquilo relacionadas.

Las alquilenpoliaminas que son útiles incluyen etilendiamina, trietilentetramina, propilendiamina, trimetilendiamina, hexametilendiamina, decametilendiamina, octametilendiamina, di(heptametil)triamina, tripropilentetramina, tetraetilenpentamina, trimetilendiamina, pentaetilenhexamina, di(trimetilen)triamina, N-(2-aminoetil)piperazina, 1,4-bis(2-aminoetil)piperazina y similares. Son útiles homólogos superiores tal como se obtienen condensando dos o más de las alquilenaminas ilustradas anteriormente, ya que son mezclas de dos o más de cualquiera de las poliaminas descritas anteriormente.

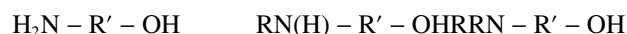
Etilenpoliaminas, tales como las mencionadas anteriormente, son especialmente útiles por razones de coste y eficacia. Tales polímeros se describen en detalle bajo el encabezamiento "Diamines and Higher Amines" en La Enciclopedia de tecnología química, segunda edición, Kirk y Othmer, volumen 7, páginas 27-39, Interscience Publishers, división de John Wiley and Sons, 1965. Tales compuestos se preparan lo más convenientemente mediante la reacción de un cloruro de alquilen con amoniaco o mediante la reacción de una etilenimina con un reactivo de apertura de anillo tal como amoniaco, etc. Estas reacciones dan como resultado la producción de las mezclas algo complejas de alquilenpoliaminas, incluyendo productos de condensación cíclicos tales como piperazinas.

Otros tipos útiles de mezclas de poliamina son las que resultan de la separación de las mezclas de poliamina descritas anteriormente. En este caso, se eliminan contaminantes volátiles y poliaminas de peso molecular inferior de una mezcla de alquilenpoliamina para dejar como residuo lo que se denomina a menudo "colas de poliamina". En general, las colas de alquilenpoliamina pueden caracterizarse por tener menos de aproximadamente el 2% en peso, habitualmente menos de aproximadamente el 1% en peso de material que ebulle por debajo de aproximadamente 200°C. En el caso de colas de etilenpoliamina, que están fácilmente disponibles y se encuentra que son bastante útiles, las colas contienen menos de aproximadamente el 2% en peso de dietilentriamina (DETA) o trietilentetramina (TETA) total. Una muestra típica de tales colas de etilenpoliamina obtenida de la Dow Chemical Company de Freeport, Texas denominada "E-100" mostró un peso específico a 15,6°C de 1,0168, un tanto por ciento en peso de nitrógeno del 33,15 y una viscosidad a 40°C de 121 centistokes. El análisis mediante cromatografía de gases de una muestra de este tipo indica que contiene aproximadamente el 0,93% de "extremos ligeros" (lo más probablemente DETA), el 0,72% de TETA, el 21,74% de tetraetilenpentamina y el 76,61% de pentaetilenhexamina y superior (en peso). Estas colas de alquilenpoliamina incluyen productos de condensación cíclicos tales como piperazina y análogos superiores de dietilentriamina, trietilentetramina y similares.

Estas colas de alquilenpoliamina pueden hacerse reaccionar únicamente con el agente acilante, en cuyo caso el reactivo amino consiste esencialmente en colas de alquilenpoliamina, o pueden utilizarse con otras aminas y poliaminas, o alcoholes o mezclas de los mismos. En estos últimos casos, al menos un reactivo amino comprende colas de alquilenpoliamina.

Se describen otras poliaminas, por ejemplo, en las patentes US nº 3.219.666 y nº 4.234.435, que dan a conocer aminas que pueden hacerse reaccionar con los agentes acilantes descritos anteriormente para formar compuestos que contienen nitrógeno acilados útiles.

En una forma de realización, la amina puede ser una hidroxiamina. Normalmente, las hidroxiaminas son alcanolaminas primarias, secundarias o terciarias o mezclas de las mismas. Tales aminas pueden representarse mediante las fórmulas:

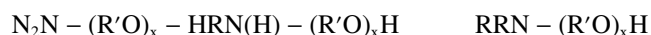


en las que cada R es independientemente un grupo hidrocarbilo de uno a aproximadamente ocho átomos de carbono o un grupo hidroxihidrocarbilo de dos a aproximadamente ocho átomos de carbono, preferiblemente de uno a aproximadamente cuatro, y R' es un grupo hidrocarbilo divalente de aproximadamente dos a aproximadamente 18 átomos de carbono, preferiblemente de dos a aproximadamente cuatro. El grupo -R'-OH en tales fórmulas representa el grupo hidroxihidrocarbilo. R' puede ser un grupo acíclico, alicíclico o aromático. Normalmente, R' es un grupo alquilen lineal o ramificado acíclico tal como un grupo etileno, 1,2-propileno, 1,2-butileno, 1,2-octadecileno, etc. Cuando están presentes dos grupos R en la misma molécula, pueden unirse mediante un enlace carbono-carbono directo o a través de un heteroátomo (por ejemplo, oxígeno, nitrógeno o azufre) para formar una estructura de anillo de 5, 6, 7 u 8 miembros. Los ejemplos de tales aminas heterocíclicas incluyen N-(hidroxil-alquil inferior)-morfolinas, -tiomorfolinas, -piperidinas, -oxazolidinas, -tiazolidinas y similares. Sin embargo, normalmente, cada R' es independientemente un grupo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo.

Los ejemplos de estas alcanolaminas incluyen mono, di y trietanolamina, dietiletanolamina, etiletanolamina, butiletanolamina, etc.

Las hidroxiaminas también pueden ser una éter-N-(hidroxihidrocarbilo)-amina. Estas son análogos de hidroxipoli(hidrocarbilo) de las hidroxiaminas descritas anteriormente (estos análogos también incluyen análogos de oxialquilen sustituidos con hidroxilo). Tales N-(hidroxihidrocarbilo)aminas pueden prepararse convenientemente mediante la reacción de epóxidos con aminas descritas anteriormente y pueden representarse mediante las fórmulas:

## ES 2 316 484 T3



5 en las que x es un número de desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 15 y R y R' son tal como se describieron anteriormente. R también puede ser un grupo hidroxipoli(hidrocarbiloilo).

Los compuestos que contienen nitrógeno acilados incluyen sales de amina, amidas, imidas, amidinas, ácidos amídicos, sales amídicas e imidazolininas así como mezclas de los mismos. Para preparar los compuestos que contienen nitrógeno acilados a partir de los reactivos acilantes y los compuestos amino, se calientan uno o más reactivos acilantes y uno o más compuestos amino, opcionalmente en presencia de un disolvente/diluyente líquido orgánico sustancialmente inerte, normalmente líquido, a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 80°C hasta el punto de descomposición de o bien los reactivos o bien el derivado carboxílico pero normalmente a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 300°C siempre que 300°C no supere el punto de descomposición. Se utilizan normalmente temperaturas de aproximadamente 125°C a aproximadamente 250°C. El reactivo acilante y el compuesto amino se hacen reaccionar en cantidades suficientes para proporcionar desde aproximadamente medio equivalente hasta aproximadamente 2 moles de compuesto amino por equivalente de reactivo acilante.

Muchas patentes han descrito compuestos que contienen nitrógeno acilados útiles, incluyendo las patentes US nº 3.172.892; nº 3.219.666; nº 3.272.746; nº 3.310.492; nº 3.341.542; nº 3.444.170; nº 3.455.831; nº 3.455.832; nº 3.576.743; nº 3.630.904; nº 3.632.511; nº 3.804.763; y nº 4.234.435. Un compuesto que contiene nitrógeno acilado típico de esta clase es el preparado haciendo reaccionar un agente acilante de ácido succínico sustituido con poli(isobuteno) (por ejemplo, anhídrido, ácido, éster, etc.) en el que el sustituyente de poli(isobuteno) presenta entre aproximadamente 50 y aproximadamente 400 átomos de carbono con una mezcla de etilenpoliaminas que presentan de aproximadamente 3 a aproximadamente 7 átomos de nitrógeno de amino por etilenpoliamina y de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 unidades de etileno.

Otro tipo de compuesto que contiene nitrógeno acilado que pertenece a esta clase es el preparado haciendo reaccionar un agente acilante de ácido carboxílico con una poliamina, en el que la poliamina es el producto preparado condensando un material de hidroxilo con una amina. Estos compuestos se describen en la patente US nº 5.053.152.

Otro tipo de compuesto que contiene nitrógeno acilado que pertenece a esta clase es el preparado haciendo reaccionar las alquilenaminas descritas anteriormente con los anhídridos o ácidos succínicos sustituidos descritos anteriormente y ácidos monocarboxílicos alifáticos que presentan de desde 2 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono. En estos tipos de compuestos de nitrógeno acilados, la razón en moles de ácido succínico con respecto al ácido monocarboxílico oscila desde aproximadamente 1:0,1 hasta aproximadamente 1:1. Típicos del ácido monocarboxílico son el ácido fórmico, ácido acético, ácido dodecanoico, ácido butanoico, ácido oleico, ácido esteárico, la mezcla comercial de isómeros del ácido esteárico conocida como ácido isoesteárico, ácido de aceite de bogol, etc. Tales materiales se describen más completamente en las patentes US nº 3.216.936 y nº 3.250.715.

Todavía otro tipo de compuesto que contiene nitrógeno acilado que puede ser útil es el producto de la reacción de un ácido graso monocarboxílico de aproximadamente 12-30 átomos de carbono y las alquilenaminas descritas anteriormente, normalmente, etilen-, propilen- o trimetilenpoliaminas que contienen de 2 a 8 grupos amino y mezclas de las mismas. Los ácidos grasos monocarboxílicos son generalmente mezclas de ácidos grasos carboxílicos de cadena lineal y ramificada que contienen 12-30 átomos de carbono. Un tipo ampliamente utilizado de compuesto de nitrógeno acilado se prepara haciendo reaccionar las alquilenpoliaminas descritas anteriormente con una mezcla de ácidos grasos que presenta de desde el 5 hasta aproximadamente el 30 por ciento en moles de ácido de cadena lineal y de aproximadamente el 70 a aproximadamente el 95% en moles de ácidos grasos de cadena ramificada. Entre las mezclas comercialmente disponibles están las conocidas ampliamente en el mercado como ácido isoesteárico. Estas mezclas se producen como un subproducto a partir de la dimerización de ácidos grasos insaturados tal como se describe en las patentes US 2.812.342 y 3.260.671.

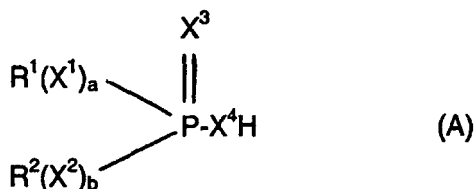
Los ácidos grasos de cadena ramificada también pueden incluir aquellos en los que la ramificación no es de naturaleza alquifila, tales como los encontrados en el ácido fenil y ciclohexilesteárico y los ácidos cloroesteáricos. Se han descrito extensamente en la materia productos de alquilenpoliamina/ácido graso de carboxilo de cadena ramificada. Véanse, por ejemplo, las patentes US 3.110.673; 3.251.853; 3.326.801; 3.337.459; 3.405.064; 3.429.674; 3.468.639; 3.857.791.

En una forma de realización, la composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo se caracteriza por un nivel de cloro no superior a aproximadamente 10 ppm, y en una realización no superior a aproximadamente 7 ppm, y en una realización no superior a aproximadamente 5 ppm. Esto necesita que el compuesto que contiene nitrógeno acilado esté libre de cloro o contenga niveles de cloro tan bajos que la adición de tal compuesto a la composición de aceite lubricante de como resultado la formación de una composición de aceite lubricante con el nivel de cloro indicado anteriormente. En una realización, el compuesto que contiene nitrógeno acilado presenta un contenido en cloro no superior a aproximadamente 50 ppm, y en una realización no superior a aproximadamente 25 ppm, y en una realización no superior a aproximadamente 10 ppm. En una realización, el compuesto que contiene nitrógeno acilado está libre de cloro.

## ES 2 316 484 T3

El compuesto que contiene nitrógeno acilado se emplea normalmente en la composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo a una concentración en el intervalo de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 25% por ciento en peso, y en una realización de aproximadamente el 5% hasta aproximadamente el 15% en peso. Estos compuestos pueden añadirse directamente a la composición de aceite lubricante. Sin embargo, en una realización, se diluyen con un diluyente orgánico normalmente líquido, sustancialmente inerte tal como aceite mineral, nafta, benceno, tolueno o xileno para formar un concentrado de aditivo. Estos concentrados contienen habitualmente desde el 1% hasta aproximadamente el 99% en peso, y en una realización de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 90% en peso del diluyente.

Tal como se indicó anteriormente, cuando la composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo es un aceite no consumible, opcionalmente puede contener una cantidad minoritaria de uno o más aditivos de EP compuestos por un metal y fósforo, siempre que la cantidad de fósforo aportada a la composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo por este aditivo no supere aproximadamente el 0,08% en peso de la composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo. En una forma de realización, el contenido en fósforo no supera aproximadamente el 0,07% en peso, y en una realización aproximadamente el 0,06% en peso, y en una realización aproximadamente el 0,05% en peso, y en una realización aproximadamente el 0,04% en peso, y en una realización aproximadamente el 0,035% en peso, y en una realización aproximadamente el 0,03% en peso, y en una realización aproximadamente el 0,025% en peso, y en una realización aproximadamente el 0,02% en peso, y en una forma de realización aproximadamente el 0,015% en peso, y en una realización el contenido en fósforo no supera aproximadamente el 0,01% en peso. Los ácidos que contienen fósforo útiles para preparar estos aditivos de EP pueden representarse mediante la fórmula



en la que en la fórmula (A):  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$ ,  $\text{X}^3$  y  $\text{X}^4$  son independientemente oxígeno o azufre,  $a$  y  $b$  son independientemente cero o uno,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  son independientemente grupos hidrocarbilo, y  $\text{R}^3$  puede ser hidrógeno. Los ejemplos ilustrativos incluyen: ácidos dihidrocarbilsfosfinoditioico, ácidos S-hidrocarbilsfosfinotritioico, ácidos O-hidrocarbilsfosfinoditioico, ácidos S,S-dihidrocarbilsfosforotetratioico, ácidos O,S-dihidrocarbilsfosforotritioico, ácidos O,O-dihidrocarbilsfosforoditioico y similares.

Ácidos que contienen fósforo útiles son ácidos que contienen fósforo y azufre. Estos incluyen los ácidos en los que en la fórmula (A) al menos un  $\text{X}^3$  o  $\text{X}^4$  es azufre, y en una realización tanto  $\text{X}^3$  como  $\text{X}^4$  son azufre, al menos un  $\text{X}^1$  o  $\text{X}^2$  es oxígeno o azufre, y en una realización tanto  $\text{X}^1$  como  $\text{X}^2$  son oxígeno, y  $a$  y  $b$  son cada uno 1. Pueden emplearse mezclas de estos ácidos según esta invención.

$\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  en la fórmula (A) son independientemente grupos hidrocarbilo que están preferiblemente libres de insaturación acetilénica y habitualmente también de insaturación etilénica y en una realización presentan desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 50 átomos de carbono, y en una realización desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 30 átomos de carbono, y en una realización desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, y en una realización desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 8 átomos de carbono. Cada  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  puede ser igual que el otro, aunque pueden ser diferentes y cualquiera o ambos pueden ser mezclas. Los ejemplos de grupos  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  incluyen isopropilo, n-butilo, isobutilo, amilo, 4-metil-2-pentilo, isooctilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, 2-pentenilo, dodecenilo, fenilo, naftilo, alquilfenilo, alquilnaftilo, fenilalquilo, naftilalquilo, alquilfenilalquilo, alquilnaftilalquilo y mezclas de los mismos. Los ejemplos particulares de mezclas útiles incluyen, por ejemplo, isopropilo/n-butilo; isopropilo/butilo secundario; isopropilo/4-metil-2-pentilo; isopropilo/2-etil-1-hexilo; isopropilo/isooctilo; isopropilo/decilo; isopropilo/dodecilo; e isopropilo/tridecilo.

$\text{R}^3$  en la fórmula (A) puede ser hidrógeno o un grupo hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo) de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, y en una realización de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono.

La preparación de las sales metálicas de los ácidos que contienen fósforo puede efectuarse mediante reacción con el metal u óxido de metal. Simplemente mezclar y calentar estos dos reactivos es suficiente para provocar que tenga lugar la reacción y el producto resultante es lo suficientemente puro para los fines de esta invención. Normalmente, la formación de la sal se lleva a cabo en presencia de un diluyente tal como un alcohol, agua o aceite diluyente. Se preparan sales neutras haciendo reaccionar un equivalente de hidróxido u óxido de metal con un equivalente del ácido. Se preparan sales básicas añadiendo un exceso de (más de un equivalente) el hidróxido u óxido de metal a un equivalente de ácido fosforoditioico.

## ES 2 316 484 T3

Las sales metálicas de los ácidos que contienen fósforo representados por la fórmula (A) que son útiles incluyen las sales que contienen metales del grupo IA, IIA o IIB, aluminio, plomo, estaño, hierro, molibdeno, manganeso, cobalto, níquel o bismuto. El zinc es un metal útil. Estas sales pueden ser sales neutras o sales básicas. Se encuentran ejemplos de sales metálicas útiles de ácidos que contienen fósforo y procedimientos para preparar tales sales en la técnica anterior, tal como las patentes US nº 4.263.150, nº 4.289.635; nº 4.308.154; nº 4.322.479; nº 4.417.990; y nº 4.466.895. Estas sales incluyen los fosforoditioatos de metales del grupo II tales como diciclohexilfosforoditioato de zinc, dioctilfosforoditioato de zinc, di(heptilfenil)-fosforoditioato de bario, dinonilfosforoditioato de cadmio y la sal de zinc de un ácido fosforoditioico producida mediante la reacción de pentasulfuro de fósforo con una mezcla equimolar de alcohol isopropílico y alcohol n-hexílico.

En una forma de realización, la composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo se caracteriza por la ausencia de los aditivos de EP anteriores.

Una ventaja de utilizar las composiciones de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo anteriores es que puede ser más fácil deshacerse de estas composiciones de aceite desde una perspectiva medioambiental que los aceites lubricantes convencionales. Esto se debe al bajo nivel o ausencia de aditivos de EP que contienen fósforo y metal en estas composiciones de aceite lubricante. Por otra parte, las composiciones de aceite lubricante convencionales contienen normalmente concentraciones relativamente altas de tales aditivos de EP.

La composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo puede contener, además de los compuestos que contienen nitrógeno acilados a los que se hizo referencia anteriormente, uno o más detergentes o dispersantes del tipo sin cenizas. Los dispersantes y detergentes sin cenizas se denominan de ese modo a pesar del hecho de que, dependiendo de su constitución, pueden producir tras la combustión un material no volátil tal como óxido bórico o pentóxido de fósforo; sin embargo, no contienen ordinariamente metal y por tanto no producen una ceniza que contiene metal en la combustión. Se conocen en la materia muchos tipos, y son adecuados para su utilización en estas composiciones de aceite lubricante. Estos incluyen los siguientes:

- (1) productos de reacción de ácidos carboxílicos (o derivados de los mismos) que contienen al menos aproximadamente 34, y en una realización al menos aproximadamente 54 átomos de carbono, con compuestos hidroxilo orgánicos tales como fenoles y alcoholes, y/o materiales inorgánicos básicos. Se describen ejemplos de estos "dispersantes carboxílicos" en muchas patentes incluyendo US nº 3.219.666; nº 4.234.435; y nº 4.938.881.
- (2) Productos de reacción de haluros alicíclicos o alifáticos de peso molecular relativamente alto con aminas, preferiblemente oxialquilenpoliaminas. Estos pueden caracterizarse como "dispersantes de amina" y se describen ejemplos de los mismos, por ejemplo, en las siguientes patentes US nº 3.275.554; nº 3.438.757; nº 3.454.555; y nº 3.565.804.
- (3) Productos de reacción de alquilfenoles en los que el grupo alquilo contiene al menos aproximadamente 30 átomos de carbono con aldehídos (especialmente formaldehído) y aminas (especialmente polialquilenpoliaminas), que pueden caracterizarse como "dispersantes de Mannich". Los materiales descritos en las siguientes patentes son ilustrativos: US nº 3.649.229; nº 3.697.574; nº 3.725.277; nº 3.725.480; nº 3.726.882; y nº 3.980.569.
- (4) Productos obtenidos mediante el tratamiento posterior de los dispersantes de amina o de Mannich con reactivos tales como urea, tiourea, disulfuro de carbono, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarburos, nitrilos, epóxidos, compuestos de boro, compuestos de fósforo o similares. Se describen materiales a modo de ejemplo de este tipo en las siguientes patentes US nº 3.639.242; nº 3.649.229; nº 3.649.659; nº 3.658.836; nº 3.697.574; nº 3.702.757; nº 3.703.536; nº 3.704.308; y nº 3.708.422.
- (5) Interpolímeros de monómeros que se solubilizan en aceite tales como metacrilato de decilo, vinil decil éter y olefinas de alto peso molecular con monómeros que contienen sustituyentes polares, por ejemplo, acrilatos de aminoalquilo o acrilamidas y acrilatos sustituidos con poli-(oxietileno). Estos pueden caracterizarse como "dispersantes poliméricos" y se dan a conocer ejemplos de los mismos en las siguientes patentes US nº 3.329.658; nº 3.449.250; nº 3.519.565; nº 3.666.730; nº 3.687.849; y nº 3.702.300.

Cuando la composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo se utiliza como aceite no consumible, puede contener uno o más detergentes o dispersantes del tipo que produce cenizas. Por tanto, en esta realización, la composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo es una composición de aceite lubricante de bajo contenido en cenizas. Los detergentes que producen cenizas se dan como ejemplo mediante sales básicas y neutras solubles en aceite de metales alcalinos o alcalinotérreos con ácidos sulfónicos, ácidos carboxílicos o ácidos orgánicos de fósforo caracterizados por al menos un enlace directo carbono-fósforo tales como los preparados mediante el tratamiento de un polímero de olefina (por ejemplo, poliisobuteno que presenta un peso molecular de 1000) con un agente fosforizante tal como tricloruro de fósforo, heptasulfuro de fósforo, pentasulfuro de fósforo, tricloruro de fósforo y azufre, fósforo blanco y un haluro de azufre, o cloruro fosforotioico. Las sales más comúnmente utilizadas de tales ácidos son las de sodio, potasio, litio, calcio, magnesio, estroncio y bario. La concen-

## ES 2 316 484 T3

tración de dispersante o detergente que produce cenizas en la composición de aceite lubricante de bajo contenido en cenizas puede estar en el intervalo que es suficiente para proporcionar un contenido en cenizas de hasta aproximadamente el 2% en peso tal como se mide mediante el procedimiento de prueba de la norma ASTM D874-96, y en una realización hasta aproximadamente el 1,5% en peso, y en una realización hasta aproximadamente el 1% en peso, y en una realización hasta aproximadamente el 0,6% en peso.

La composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo también puede contener otros aditivos lubricantes conocidos en la materia. Estos incluyen, por ejemplo, agentes inhibidores de la corrosión, antioxidantes, modificadores de la viscosidad, aditivos para rebajar el punto de congelación, modificadores de la fricción, modificadores de la fluidez, agentes antiespumantes, etc.

Los aditivos para rebajar el punto de congelación se utilizan para mejorar las propiedades a baja temperatura de las composiciones a base de aceite. Véase, por ejemplo, la página 8 de "Lubricant Additives" de C.V. Smalheer y R. Kennedy Smith (Lezius Hiles Co. publishers, Cleveland, Ohio, 1967). Ejemplos de aditivos para rebajar el punto de congelación útiles son polimetacrilatos; poliácridatos; poliácridamidas; productos de condensación de ceras de halo-parafina y compuestos aromáticos; polímeros de carboxilato de vinilo; y terpolímeros de dialquilfumaratos, ésteres vinílicos de ácidos grasos y alquil vinil éteres. Se describen aditivos para rebajar el punto de congelación en las patentes US nº 2.387.501; nº 2.015.748; nº 2.655.479; nº 1.815.022; nº 2.191.498; nº 2.666.746; nº 2.721.877; nº 2.721.878; y nº 3.250.715.

Se utilizan agentes antiespumantes para reducir o evitar la formación de espuma estable. Los agentes antiespumantes útiles incluyen siliconas o polímeros orgánicos. Se describen composiciones antiespumantes adicionales en "Foam Control Agents", de Henry T. Kerner (Noyes Data Corporation, 1976), páginas 125-162.

Cada uno de los aditivos anteriores, cuando se utiliza, se utiliza a una cantidad funcionalmente eficaz para conferir las propiedades deseadas al lubricante. Por tanto, por ejemplo, si un aditivo es un inhibidor de la corrosión, una cantidad funcionalmente eficaz de este inhibidor de la corrosión sería una cantidad suficiente para conferir las características de inhibición de la corrosión deseadas al lubricante. Generalmente, la concentración de cada uno de estos aditivos, cuando se utiliza, oscila desde aproximadamente el 0,001% hasta aproximadamente el 20% en peso, y en una realización de aproximadamente el 0,01% a aproximadamente el 10% en peso basado en el peso total de la composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo.

Estos aditivos pueden añadirse directamente a la composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo. Sin embargo, en una realización, se diluyen con un diluyente orgánico normalmente líquido, sustancialmente inerte tal como aceite mineral, nafta, benceno, tolueno o xileno para formar un concentrado de aditivo. Estos concentrados contienen habitualmente desde aproximadamente el 1% hasta aproximadamente el 99% en peso, y en una realización de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 90% en peso de tal diluyente.

### Ejemplos 1 y 2

Se dan a conocer a continuación ejemplos de composiciones de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo que pueden utilizarse (en la tabla a continuación, todos los valores numéricos proporcionados para los componentes de la composición (excepto el inhibidor de espuma) están en porcentaje en peso).

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 1    | 2    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|
| Aceite de base – Mezcla de aceite de polialfaolefina SAE 5W-30 (el 80% en peso de polialfaolefina que presenta una viscosidad de 6 cSt a 100°C y el 20% en peso de polialfaolefina que presenta una viscosidad de 4 cSt a 100°C)                                                                                     | 83,4 | -    |
| Aceite de base – Aceite mineral SAE 5W-20 100N que presenta una viscosidad de 21,50 cSt a 40°C y 4,41 cSt a 100°C, un contenido en azufre del 0,0010% en peso, un contenido en nitrógeno del 0,0002% en peso y un contenido en hidrocarburos que son 100% saturados.                                                 | --   | 81,7 |
| Dispersante -- Succinimida derivada de anhídrido succínico sustituido con poliisobuteno con alto contenido en vinilideno (peso molecular promedio en número (Mn) igual a aproximadamente 1000) y tetraetilenpentamina (contenido en nitrógeno = 3,3% en peso) dispersada en aceite (40% en peso de aceite diluyente) | 14,3 | --   |

## ES 2 316 484 T3

|    |                                                                                                                                                                                                                                                                               |        |       |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|
| 5  | Dispersante -- Succinimida derivada de anhídrido succínico sustituido con poliisobuteno (Mn igual a aproximadamente 1000) y polietilenaminas (contenido en nitrógeno = 0,97% en peso; contenido en cloro = 0% en peso) dispersada en aceite (40% en peso de aceite diluyente) | --     | 16,67 |
| 10 | Modificador de la viscosidad -- LZ 7067 (un producto de Lubrizol identificado como un copolímero de olefina)                                                                                                                                                                  | 0,8    | --    |
|    | Modificador de la viscosidad -- Copolímero de estireno-anhídrido maleico dispersado                                                                                                                                                                                           |        | --    |
| 15 | Aceite diluyente (aceite mineral 100N)                                                                                                                                                                                                                                        | 0,38   | 0,13  |
|    | Inhibidor de la corrosión -- Pluradyne FL11 (producto de BASF identificado como un copolímero de óxido de etileno-óxido de propileno)                                                                                                                                         | 0,02   | 0,02  |
| 20 | Antioxidante -- Difenilamina nonilada                                                                                                                                                                                                                                         | 0,6    | 0,6   |
|    | Antioxidante -- 4,4'-metilen-bis-2,6-di-t-butilfenol                                                                                                                                                                                                                          | 0,5    | 0,5   |
|    | Inhibidor de la espuma -- Polidimetilsiloxano dispersado en queroseno (90% de queroseno)                                                                                                                                                                                      | 50 ppm | --    |
| 25 | Propiedades físicas                                                                                                                                                                                                                                                           |        |       |
|    | Viscosidad a 100°C, cSt                                                                                                                                                                                                                                                       |        |       |
|    | Viscosidad a 40°C, cSt                                                                                                                                                                                                                                                        | 11,59  | 6,90  |
|    | Índice de viscosidad                                                                                                                                                                                                                                                          | 70,71  | 38,66 |
| 30 | Alta temperatura/alta cizalladura a 150°C, cP (ASTM D 4683)                                                                                                                                                                                                                   | 159    | 139   |
|    |                                                                                                                                                                                                                                                                               | 3,46   | 2,37  |
|    | Propiedades químicas:                                                                                                                                                                                                                                                         |        |       |
|    | % de S, P, Zn, Si, Ca, Mg, Na, halógeno                                                                                                                                                                                                                                       | cero   | cero  |
|    | % de N, % en peso                                                                                                                                                                                                                                                             | 0,492  | 0,181 |
| 35 | % de Si, ppm                                                                                                                                                                                                                                                                  | 2      | --    |

40 Aunque la invención se ha explicado en relación con sus formas de realización preferidas, debe entenderse que diversas modificaciones de las mismas se pondrán de manifiesto para los expertos en la materia tras la lectura de la memoria. Por tanto, debe entenderse que la invención dada a conocer en la presente memoria pretende cubrir dichas modificaciones ya que se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

45

50

55

60

65

# REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de funcionamiento de un motor de combustión interna que comprende un accionamiento de válvula, equipado con un dispositivo de tratamiento posterior de gas de escape, comprendiendo dicho procedimiento:

- (A) hacer funcionar dicho motor utilizando un combustible normalmente líquido o gaseoso;
- (B) lubricar los componentes de dicho accionamiento de válvula utilizando un lubricante de película sólido;
- (C) lubricar dicho motor, incluyendo dichos componentes de dicho accionamiento de válvula, utilizando una composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo, conteniendo opcionalmente dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo un aditivo de extrema presión compuesto por metal y fósforo, siempre que la cantidad de fósforo aportada a dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo por dicho aditivo de extrema presión no supere el 0,08% en peso basado en el peso de dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo;
- (D) retirar parte de dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo de dicho motor, combinándose dicha parte retirada de dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo con dicho combustible y consumiéndose con dicho combustible a medida que se hace funcionar dicho motor; y
- (E) añadir una cantidad adicional de dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo a dicho motor para sustituir dicha parte retirada de dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo,

en el que dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo presenta un contenido en fósforo que no supera el 0,08% en peso y en el que durante la etapa (D) dicha parte retirada de dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo se introduce en dicha composición de combustible en el tanque de combustible, la tubería de retorno de combustible, los inyectores de combustible, el colector de admisión, el sistema de ventilación del cárter positivo, el sistema de recirculación de gas de escape o el sistema de admisión de aire del motor.

2. Procedimiento de funcionamiento de un motor de combustión interna que comprende un accionamiento de válvula, equipado con un dispositivo de tratamiento posterior de gas de escape, comprendiendo dicho procedimiento:

- (A) hacer funcionar dicho motor utilizando un combustible normalmente líquido o gaseoso;
- (B) lubricar los componentes de dicho accionamiento de válvula utilizando un lubricante de película sólido;
- (C) lubricar dicho motor, incluyendo dichos componentes de dicho accionamiento de válvula, utilizando una composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo;
- (D) retirar parte de dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo de dicho motor, combinándose dicha parte retirada de dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo con el gas de escape de dicho motor y retirándose de dicho motor con dicho gas de escape; y
- (E) añadir una cantidad adicional de dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo a dicho motor para sustituir dicha parte retirada de dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo,

en el que dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo presenta un contenido en fósforo que no supera el 0,08% en peso y en el que dicha parte retirada de dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo se combina con dicho gas de escape aguas arriba de dicho dispositivo de tratamiento posterior de gas de escape, estando **caracterizada** dicha composición de combustible libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo porque está ausente un aditivo de extrema presión compuesto por metal y fósforo.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la combinación de dicha composición de combustible y dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo formada en la etapa (D) esta compuesta por entre el 0,01% y el 5% en peso de dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo.

4. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que los componentes de dicho motor que están lubricados utilizando dicho lubricante de película sólida son uno o más contactos o superficies de contacto de desgaste de componentes seleccionados de entre el grupo constituido por elevaciones de leva, empujadores, rodillos

## ES 2 316 484 T3

de leva, extremos de válvulas, palancas de arrastre, mecanismos de palanca de arrastre, orificios del cilindro, paredes del cilindro, aros de pistón, faldones, cojinetes y bielas.

5 5. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicho lubricante de película sólida está compuesto por lo menos por dos materiales seleccionados de entre grafito, MoS<sub>2</sub> y BN.

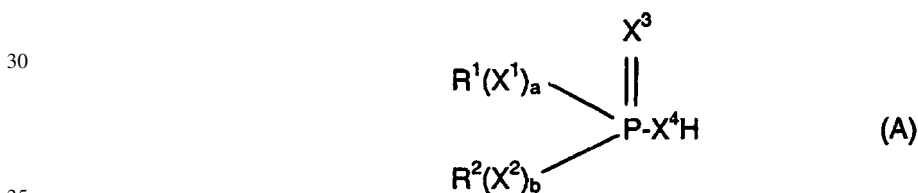
10 6. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicho lubricante de película sólida está compuesto por un recubrimiento seleccionado de entre el grupo constituido por (a) un recubrimiento de óxido de metal, en el que el metal es Ti, Al, Mo, V o Cr; (b) un metal y un óxido de dicho metal, en el que dicho óxido presenta un contenido en oxígeno inferior a cualquiera de dichas formas de óxido de metal, siendo dicho metal Ni, Cu, Mo, Fe o una aleación de los mismos; y (c) un recubrimiento de carbono que se ha aplicado a vacío utilizando un arco creado por un láser.

15 7. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo está compuesta por componentes que añaden únicamente C, H, O o N, y opcionalmente Si a dicha composición.

20 8. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo está compuesta por un compuesto que contiene nitrógeno acilado que presenta un sustituyente de al menos 10 átomos de carbono alifáticos.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que dicho compuesto que contiene nitrógeno acilado es una succinimida sustituida con poliisobuteno que contiene al menos 40 átomos de carbono alifáticos en el grupo poliisobuteno.

25 10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho aditivo de extrema presión es un compuesto representado por la fórmula



en el que en la fórmula (A), X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> y X<sup>3</sup> y X<sup>4</sup> son independientemente O o S, a y b son independientemente cero o 1 y R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son independientemente grupos hidrocarbilo y R<sup>3</sup> puede ser hidrógeno.

40 11. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo está compuesta por al menos un dispersante o detergente sin cenizas, un agente inhibidor de la corrosión, un antioxidante, un modificador de la viscosidad, un aditivo para rebajar el punto de congelación, un modificador de la fricción, un modificador de la fluidez, o un agente antiespumante.

45 12. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicha composición de aceite lubricante libre de fósforo o de bajo contenido en fósforo presenta un contenido en azufre de hasta 250 ppm.

50

55

60

65

