

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 776**

51 Int. Cl.:

C10M 169/00 (2006.01)
C10M 169/06 (2006.01)
C10N 10/04 (2006.01)
C10N 10/12 (2006.01)
C10N 20/02 (2006.01)
C10N 30/00 (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01)
C10N 50/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2008** **E 08734931 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013** **EP 2260090**

54 Título: **Composición de grasa para su utilización en juntas homocinéticas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.01.2014

73 Titular/es:

GKN DRIVELINE INTERNATIONAL GMBH
(100.0%)
Hauptstrasse 130
53797 Lohmar, DE

72 Inventor/es:

E, JISHENG;
REHER, FRANK;
ROSENKRANZ, STEFANIE;
FALK, BERND;
GASPER, LOTHAR y
WITZDAM, MARIO

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 436 776 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de grasa para su utilización en juntas homocinéticas.

- 5 La presente invención se refiere a una grasa lubricante que está destinada principalmente para su utilización en juntas universales homocinéticas, especialmente juntas de bolas o juntas trípode, que se usan en las transmisiones de vehículos a motor. Además, la presente invención se refiere a una junta homocinética que comprende la composición de grasa según la presente invención.
- 10 Los movimientos de componentes en juntas homocinéticas (CVJ) son complejos, con una combinación de rodamiento, deslizamiento y giro. Cuando las juntas están bajo torque, los componentes se cargan juntos, lo cual puede provocar no sólo el desgaste en las superficies de contacto de los componentes sino también la fatiga del contacto del cojinete y fuerzas de fricción significativas entre las superficies. El desgaste puede dar como resultado fallo de las juntas, y las fuerzas de fricción pueden dar lugar a ruido, vibración y aspereza (NVH) en la transmisión.
- 15 NVH se "mide" normalmente determinando las fuerzas axiales generadas en CVJ de tipo deslizante. Idealmente, las grasas usadas en juntas homocinéticas no sólo necesitan reducir el desgaste, sino también tienen que tener un bajo coeficiente de fricción para reducir las fuerzas de fricción y reducir o prevenir NVH.
- 20 Las juntas homocinéticas también tienen fuelles sellantes de material elastomérico que tienen forma habitualmente de fuelles, estando un extremo conectado a la parte exterior de la CVJ, y el otro extremo al eje interconector o de salida de la CVJ. El fuelle retiene la grasa en la junta, y aleja la suciedad y el agua.
- 25 La grasa no sólo debe reducir el desgaste y la fricción y prevenir la iniciación prematura de la fatiga de contacto de cojinete en una CVJ, sino también debe ser compatible con el material elastomérico en el que está realizado el fuelle. De otro modo, existe una degradación del material de fuelle que provoca el fallo prematuro del fuelle, permitiendo la fuga de la grasa y finalmente el fallo de la CVJ. Los dos tipos principales de material usados para fuelles de CVJ son caucho de policloropreno (CR) y elastómero termoplástico (TPE), especialmente elastómero termoplástico de copolímero de bloques de éter-éster (TPC-ET).
- 30 Las grasas típicas de CVJ tienen aceites base que son mezclas de aceites minerales nafténicos (anillos saturados) y parafínicos (cadenas saturadas lineales y ramificadas). También se pueden añadir aceites sintéticos. Es conocido que dichos aceites base tienen una gran influencia sobre el deterioro (hinchamiento o contracción) de fuelles realizados tanto en CR como en TPC-ET. Los aceites base tanto minerales como sintéticos extraen los plastificantes y otros agentes protectores solubles en aceite de los materiales del fuelle. Los aceites minerales parafínicos y los
- 35 aceites base sintéticos poli- α -olefínicos (PAO) se difunden muy poco en fuelles realizados especialmente en material cauchoide, provocando la contracción, pero, por otro lado, los aceites minerales nafténicos y los ésteres sintéticos se difunden en los materiales de fuelle y actúan como plastificantes y pueden provocar hinchamiento. El intercambio de plastificante o composiciones plastificantes para el aceite mineral nafténico puede reducir significativamente el comportamiento del fuelle, especialmente a temperaturas bajas, y puede hacer que el fuelle falle por agrietamiento
- 40 en frío, dando finalmente fallo de la CVJ. Si se produce un hinchamiento o reblandecimiento significativo, se reduce la capacidad de velocidad elevada máxima del fuelle, debido a la mala estabilidad a la velocidad y/o expansión radial excesiva.
- 45 El documento JP 11 035963 A describe una composición de grasa lubricante que comprende 100 partes en peso de grasa base que comprende 40 a 95% en peso de al menos un aceite base seleccionado de aceites minerales o aceites sintéticos, y 5 a 60% en peso de espesante a base de complejo de sulfonato de calcio; y, mezclado con aquél, otras 1 a 20 partes en peso de un compuesto orgánico de molibdeno y 1,5 a 30 partes en peso de un polímero no polar.
- 50 El documento JP 11 131086 A describe una composición de grasa lubricante para un cojinete en una máquina de fabricar hierro, obtenida mezclando 100 partes en peso de grasa base que comprende (A) 40-95% en peso de al menos un tipo de aceite base seleccionado de aceite mineral y aceite sintético, (B) 5-60% en peso de un agente espesante a base de un complejo de sulfonato de calcio con (C) 1-15 partes en peso de dialquilditiocarbamato de molibdeno, 1-10 partes en peso de una bentonita organizada y un desactivador metálico a base de tiadiazol, y (D)
- 55 0,5-7 partes en peso de un polipropileno amorfo y 1-10 partes en peso de cera de polietileno.
- 60 A fin de resolver los problemas mencionados anteriormente, el documento US 6.656.890 B1 sugiere una combinación de aceite base especial que comprende 10 a 35% en peso de una o más poli- α -olefinas, 3 a 15% en peso de uno o más ésteres orgánicos sintéticos, 20 a 30% en peso de uno o más aceites nafténicos, siendo el resto de la combinación uno o más aceites parafínicos, y, además, un espesante de jabón de litio, y un modificador de la fricción libre de azufre, que puede ser un complejo organo-molibdénico, y ditioposfato de molibdeno, y un dialquilditioposfato de cinc y otros aditivos tales como inhibidores de la corrosión, antioxidantes, aditivos de presión extrema, y agentes de pegajosidad. Sin embargo, el coeficiente de fricción y el desgaste de las composiciones de grasa según el documento US 6.656.890 B1, medidos en ensayos SRV (abreviatura para las palabras alemanas Schwingungen, Reibung, Verschleiß), necesitan ser mejorados.
- 65

De este modo, el objetivo de la presente invención consiste en proporcionar una composición de grasa, principalmente para uso en juntas homocinéticas, que tenga una buena compatibilidad con fuelles realizados en caucho o elastómero termoplástico, y que también dé una mayor duración, bajo desgaste y baja fricción en uso en CVJ.

Dicho objetivo de la presente invención se resuelve mediante una composición de grasa para su utilización en juntas homocinéticas, que comprende

- a) 65% en peso a 86,9% en peso de una composición de aceite base;
- b) 16% en peso a 20% en peso de al menos un jabón de sulfonato de calcio y/o un jabón a base de complejo de sulfonato de calcio como espesante; y
- c) 0,3% en peso a 2,0% en peso de al menos un compuesto de molibdeno trinuclear y 0,5% en peso a 2,0% en peso de al menos un ditiocarbamato de molibdeno.

En tanto en cuanto la expresión % en peso se usa con respecto a los componentes que están comprendidos por la composición de grasa reivindicada, la expresión % en peso se refiere a la cantidad total de la composición de grasa a lo largo de la presente memoria, excepto cuando se señale expresamente de otro modo.

Preferiblemente, la composición de aceite base usada en la composición de grasa según la presente invención comprende poli- α -olefinas, aceites nafténicos, aceites parafinicos, y/o ésteres orgánicos sintéticos.

Como composición de aceite base según la presente invención, se puede usar preferiblemente una composición de aceite base como se describe en el documento US 6.656.890 B1, cuya descripción se incorpora en la presente memoria como referencia. Sin embargo, se puede usar cualquier otro tipo de composición de aceite base, especialmente una mezcla de aceites minerales, una mezcla de aceites sintéticos, o una mezcla de una mezcla de aceites minerales y sintéticos. La composición de aceite base debería tener preferiblemente una viscosidad cinemática entre aproximadamente 32 y aproximadamente 250 mm²/s a 40°C, y entre aproximadamente 5 y aproximadamente 25 mm²/s a 100°C. Los aceites minerales se seleccionan preferiblemente del grupo que comprende al menos un aceite nafténico y/o al menos un aceite parafinico. Los aceites sintéticos utilizables en la presente invención se seleccionan de un grupo que comprende al menos una poli- α -olefina (PAO) y/o al menos un éster orgánico sintético. El éster sintético orgánico es preferiblemente un derivado de ácido dicarboxílico que tiene subgrupos a base de alcoholes alifáticos. Preferiblemente, los alcoholes alifáticos tienen cadenas de carbono primarias, lineales o ramificadas, con 2 a 20 átomos de carbono. Preferiblemente, el éster sintético orgánico se selecciona de un grupo que comprende bis(éster 2-etilhexílico) de ácido sebácico ("sebacato de dioctilo" (DOS)), bis(éster 2-etilhexílico) de ácido adipico ("adipato de dioctilo" (DOA)), y/o bis(éster 2-etilhexílico) de ácido azelaico ("azelato de dioctilo" (DOZ)).

Si la poli- α -olefina está presente en la composición de aceite base, preferiblemente se seleccionan poli- α -olefinas que tienen una viscosidad en un intervalo de alrededor de 2 a alrededor de 40 centistokes a 100°C. Los aceites nafténicos seleccionados para la composición de aceite base tienen preferiblemente una viscosidad en un intervalo entre alrededor de 3 y alrededor de 370 mm²/s, más preferiblemente alrededor de 20 y alrededor de 150 mm²/s a 40°C, mientras que si los aceites parafinicos están presentes en la composición de aceite base, los aceites parafinicos tienen preferiblemente una viscosidad en un intervalo entre alrededor de 9 y alrededor de 170 mm²/s a 40°C.

Dicho al menos un jabón de sulfonato de calcio y/o un jabón a base de un complejo de sulfonato de calcio usado como espesante en la composición de grasa según la presente invención es, en principio, un producto de reacción de ácidos grasos alifáticos y/o ácidos grasos hidroxialifáticos. Los ácidos grasos o ácidos grasos hidroxilados se seleccionan preferiblemente de un grupo que comprende 12 a 30, preferiblemente 12 a 24, muy preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono. Los ácidos grasos alifáticos se pueden seleccionar de un grupo que comprende ácido dodecanoico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido ricinoleico y/o ácido 12-hidroxiesteárico. Se prefieren los ácidos grasos hidroxialifáticos debido a sus mayores propiedades espesantes. El sulfonato de calcio que se puede usar en la preparación de la grasa de sulfonato de calcio y/o de la grasa del complejo de sulfonato de calcio se selecciona del grupo que comprende al menos un sulfonato de calcio y/o al menos un sulfonato de calcio sobrebaisificado. Se prefieren los sulfonatos de calcio sobrebaisificados según la presente invención, especialmente sulfonatos de calcio sobrebaisificados que tienen una relación de metal de aproximadamente 6 a 35.

Un jabón de sulfonato de calcio que se puede usar como espesante se puede preparar a partir de la reacción de los componentes del sulfonato de calcio mencionado anteriormente y los ácidos grasos alifáticos y/o ácidos grasos hidroxialifáticos en presencia de otros agentes, especialmente agentes de conversión, que comprenden, entre otros, agua, alcoholes, por ejemplo bifenol, isobutanol, n-pentanol, o sus mezclas, o mezclas de alcoholes con agua, alquilenglicoles, éteres de monoalquilo inferior de alquilenglicoles, tales como éter monometílico de etilenglicol, ácidos carboxílicos alifáticos inferiores, por ejemplo ácido acético y ácido propiónico, cetonas, aldehídos, aminas, ácidos fosforosos, alquil aminas y aminas aromáticas, imidazolininas, alcanolaminas, ácidos de boro, incluyendo ácido

bórico, ácido tetrabórico, ácido metabórico, y ésteres de tales ácidos de boro, y también dióxido de carbono como tal, o mejor en combinación con agua. Los jabones del complejo de sulfonato de calcio que se pueden usar como espesante según la presente invención se pueden preparar a partir de al menos un ácido graso alifático o ácido graso hidroxialifático, al menos uno de los compuestos de sulfonato de calcio mencionados anteriormente junto con un agente complejante, por ejemplo un borato de uno o más ácidos dicarboxílicos o una mezcla de ácidos carboxílicos de cadena corta y/o media. El uso de un jabón de complejo de sulfonato de calcio como espesante según la presente invención permite que la composición de grasa según la presente invención opere hasta una temperatura de aproximadamente 180°C, mientras que en los jabones de sulfonato de calcio simples que se pueden usar como espesante según la presente invención, la composición de grasa sólo operará hasta una temperatura de aproximadamente 120°C. Sin embargo, también se pueden usar mezclas de todos los jabones mencionados anteriormente.

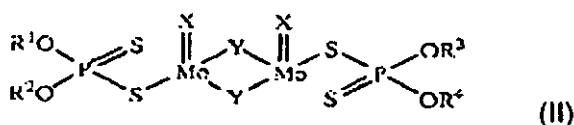
Otros aditivos que contienen molibdeno, que pueden estar presentes en la composición de grasa según la presente invención, se seleccionan preferiblemente de un grupo que comprende ditiofosfato de molibdeno, MoS_2 , y/o un compuesto de molibdeno orgánico libre de S y libre de P. El al menos un compuesto de molibdeno trinuclear tiene la siguiente fórmula general



en la que L son ligandos seleccionados independientemente que tienen grupos orgánicos con un número suficiente de átomos de carbono para hacer al compuesto soluble o dispersable en el aceite, n es de 1 a 4, k varía de 4 a 7, Q se selecciona del grupo de compuestos dadores de electrones neutros, tales como aminas, alcoholes, fosfinas, y éteres, y z oscila de 0 a 5 e incluye valores no estequiométricos.

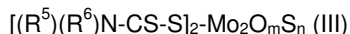
El número de átomos de carbono presentes en el compuesto de molibdeno trinuclear entre todos los ligandos grupos orgánicos es al menos 21 átomos de carbono, preferiblemente al menos 25, más preferiblemente al menos 30, y lo más preferible al menos 35. Los compuestos de molibdeno trinucleares utilizables en la presente invención se describen en el documento US 6.172.013 B1, cuya descripción se incorpora en la presente invención como referencia. La presencia de al menos 0,25% en peso del compuesto de molibdeno trinuclear es preferida, y reduce significativamente el coeficiente de fricción así como el desgaste cuando se usa en CVJ.

El ditiofosfato de molibdeno (MoDTP) está presente preferiblemente en la composición de grasa según la presente invención en una cantidad en un intervalo entre alrededor de 0,3% en peso, más preferiblemente alrededor de 0,5% en peso, lo más preferido alrededor de 1,0% en peso, hasta alrededor de 3,5% en peso, lo más preferido alrededor de 3% en peso, en cada caso referido a la cantidad total de la composición de grasa. Sin embargo, también puede estar presente en la composición de grasa según la presente invención cualquier compuesto adicional que contenga molibdeno, de los cuales se prefieren los compuestos de molibdeno orgánicos. La composición de grasa según la presente invención puede contener uno o más MoDTC y/o MoDTP, y especialmente mezclas de los mismos. El MoDTP según la presente invención tiene la siguiente fórmula general:



en la que X o Y representa S u O, y cada uno de R^1 a R^4 , inclusive, pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un grupo alquilo primario (cadena lineal) o secundario (cadena ramificada) que tiene entre 6 y 30 átomos de carbono.

El MoDTC según la presente invención tiene la siguiente fórmula general:



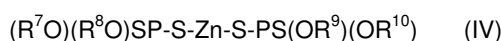
en la que R^5 y R^6 , cada uno independientemente, representan un grupo alquilo que tiene 1 a 24, preferiblemente 3 a 18 átomos de carbono; m oscila de 0 a 3, y n oscila de 4 a 1, con la condición de que $m + n = 4$.

El aditivo que contiene molibdeno se selecciona de un grupo que comprende al menos un ditiocarbamato de molibdeno y al menos un compuesto de molibdeno trinuclear. Según la presente invención, la composición de grasa comprende 0,3% en peso a 2,0% de al menos un compuesto de molibdeno trinuclear, y preferiblemente 0,3% en peso a 1,25% en peso.

Según la presente invención, la composición de grasa comprende 0,5 a 3% en peso de al menos un ditiocarbamato de molibdeno sólido o líquido, preferiblemente 0,8% en peso a 2% en peso. En una forma de realización preferida adicional de la presente invención, el ditiocarbamato de molibdeno es un ditiocarbamato de molibdeno sólido.

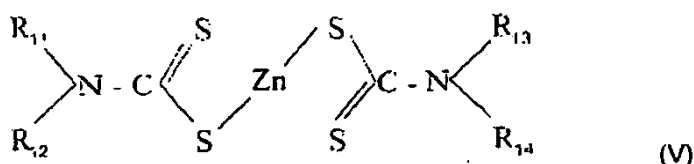
Según una forma de realización adicional de la presente invención, la composición de grasa comprende además al menos un agente antioxidante, al menos un inhibidor de la corrosión, al menos un agente contra el desgaste, al menos una cera, al menos un modificador de la fricción y/o al menos un agente de presión extrema.

Como modificador de la fricción, se usa al menos un aditivo de un compuesto de cinc, más preferiblemente un aditivo de un compuesto de cinc en una cantidad de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 3,5% en peso, preferiblemente a aproximadamente 2,5% en peso, más preferiblemente a aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 2,0% en peso, con respecto a la cantidad total de la composición de grasa. El aditivo de compuesto de cinc más preferido se selecciona del grupo que comprende al menos uno de ditioposfosatos de cinc (ZnDTP) y/o ditiocarbamatos de cinc (ZnDTC), siendo los más preferidos los ZnDTP. El ditioposfato de cinc se selecciona preferiblemente del grupo de dialquilditioposfato de cinc de la siguiente fórmula general:



en la que cada uno de R^7 a R^{10} , inclusive, pueden ser iguales o diferentes, y cada uno representa un grupo alquilo primario o secundario, grupos alquilo primarios los cuales son muy preferidos aquellos que tienen 1 a 24, preferiblemente 3 a 20, todavía más preferentemente 3 a 5 átomos de carbono. En particular, se esperan efectos excelentes si los sustituyentes R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} representan una combinación de grupos alquilo primarios y secundarios, teniendo cada uno 3 a 8 átomos de carbono.

El ditiocarbamato de cinc se puede seleccionar preferiblemente de dialquilditiocarbamato de cinc de la siguiente fórmula general:



en la que R^{11} , R^{12} , R^{13} , y R^{14} pueden ser iguales o diferentes, y cada uno representa un grupo alquilo que tiene 1 a 24 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene 6 a 30 átomos de carbono.

Al añadir al menos un aditivo de un compuesto de cinc a la composición de grasa según la invención, se disminuyen adicionalmente de forma significativa el coeficiente de fricción así como el desgaste en CVJ.

El agente EP es preferiblemente un polisulfuro libre de metal o una mezcla del mismo, por ejemplo agentes de éster metílico de ácido graso azufrado, con una viscosidad preferiblemente de alrededor de 25 mm²/s a 40°C, estando presente preferiblemente en una cantidad entre alrededor de 0,1 y alrededor de 3% en peso, preferiblemente 0,3 a alrededor de 2% en peso, referido a la cantidad total de la composición de grasa. La cantidad de azufre inactivo total del agente EP a temperatura ambiente oscila preferiblemente de alrededor de 8 a alrededor de 50% en peso, preferiblemente hasta alrededor de 45% en peso. La cantidad de azufre activo, según se mide de acuerdo con ASTM D1662, puede ser alrededor de hasta 1% en peso, preferiblemente hasta alrededor de 8% en peso a 100°C, y preferiblemente hasta alrededor de 20% en peso a 140°C, refiriéndose el porcentaje en peso a la cantidad del propio agente EP. Tales agentes EP muestran efectos excelentes con respecto a la prevención de la rozadura de los componentes internos de la CVJ en contacto. Si el contenido de azufre supera el límite superior definido anteriormente, puede promover el inicio de la fatiga de contacto de cojinete y el desgaste de los componentes metálicos en contacto, y puede conducir a la degradación del material del fuelle de CVJ.

Como agente antioxidante, la composición de grasa de la presente invención puede comprender una amina, preferiblemente una amina aromática, más preferiblemente fenil- α -naftilamina o difenilamina o sus derivados. El agente antioxidante se usa para evitar el deterioro de la composición de grasa asociado con la oxidación. La composición de grasa según la presente invención puede oscilar entre alrededor de 0,1 y alrededor de 2% en peso, referido a la cantidad total de la composición de grasa, de un agente antioxidante, a fin de inhibir la degradación por oxidación de la composición de aceite base, así como prolongar la vida de la composición de grasa, prolongando así la vida de la CVJ.

Típicamente, la última operación antes del ensamblaje de CVJ es un lavado para eliminar los desechos del maquinado, y por lo tanto es necesario para que la grasa absorba cualesquiera trazas de agua restante y evitar que el agua provoque corrosión y afecte de forma adversa al comportamiento de la CVJ, requiriéndose así un inhibidor de la corrosión. Como inhibidor de la corrosión, la composición de grasa según la presente invención puede comprender al menos una sal metálica o dimetálica seleccionada del grupo que consiste en sales metálicas de ceras oxidadas, sales metálicas de sulfonatos de petróleo, especialmente preparadas sulfonando componentes de hidrocarburos aromáticos presentes en fracciones de aceites lubricantes, y/o sales metálicas y/o sales metálicas de

alquilsulfonatos aromáticos, tales como ácidos dinonilnaftalenosulfónicos, ácidos alquilbencenosulfónicos, o ácidos alquilbencenosulfónicos sobrebasificados. Los ejemplos de las sales metálicas incluyen sales de sodio, sales de potasio, sales de calcio, sales de magnesio, sales de cinc, sales de amonio cuaternario, siendo las más preferidas las sales de calcio. Las sales de calcio de ceras oxidadas también aseguran un efecto excelente. Como inhibidor de la corrosión, se prefiere especialmente sebacato disódico.

Los agentes contra el desgaste según la presente invención evitan un contacto de metal con metal al añadir compuestos formadores de película para proteger la superficie, ya sea mediante absorción física o reacción química. Como agentes contra el desgaste, también se pueden usar compuestos de ZnDTP. Como agentes contra la corrosión según la presente invención, se usan preferiblemente sales de sulfonato de calcio, preferiblemente en una cantidad entre alrededor de 0,5 y alrededor de 3% en peso, referido a la cantidad total de la composición de grasa.

Como compuesto de cera, la composición de grasa de la presente invención puede comprender cualquier tipo de ceras, preferiblemente ceras oleosas, que es conocido que se usan en el estado de la técnica en composición de grasas o sus mezclas, de las cuales las más preferidas son ceras montana, especialmente ceras montana de tipo éster, que son un producto de reacción de al menos una cera montana ácida con un éster, y ceras de poliolefinas, incluyendo ceras montana y/o poliolefinas micronizadas, o sus mezclas. Las ceras montana, en el contexto de la presente invención, comprenden preferiblemente ésteres de ácidos grasos de C_{22} - C_{34} y probablemente alcoholes de ceras que tienen 24 a 28 átomos de carbono. Los ésteres pueden estar presentes en la cera montana según la presente invención en una cantidad en un intervalo de alrededor de 35% en peso a alrededor de 70% en peso. Además, pueden estar presentes ácidos grasos libres así como alcoholes de cera libres, así como también resinas montana. Las ceras montana útiles son proporcionadas, por ejemplo, por la compañía Clariant GmbH, 86005 Augsburg, Alemania, especialmente las ceras montana ofrecidas y vendidas con el nombre comercial "Licowax". Las ceras de poliolefinas utilizables, en el contexto de la presente invención, son ceras especialmente de polipropileno y/o polietileno, o sus mezclas, incluyendo también ceras de poliolefinas modificadas, obtenidas especialmente mediante copolimerización de etileno con comonomeros útiles como ésteres vinílicos o ácido acrílico. La cera tiene preferiblemente una viscosidad de al menos alrededor de 50 mPa*s a 100°C, más preferido de al menos alrededor de 100 mPa*s a 100°C, y lo más preferido de al menos alrededor de 200 mPa*s a 100°C, medido según DIN 53 018. La cera usada en la composición de grasa se puede suministrar como un polvo o como escamas, y se añade a la composición de grasa con un período largo de agitación, preferiblemente a temperaturas elevadas, especialmente a temperaturas de alrededor de 80°C a alrededor de 100°C.

Los modificadores tradicionales de fricción que se pueden usar también en la presente invención, tales como amidas de ácidos grasos y fosfatos de aminas grasas, se han usado en grasas y otros lubricantes durante muchos años (véanse, por ejemplo, los modificadores descritos en Klamann, Dieter – "Lubricants", Verlag Chemie GmbH 1983, 1ª edición, capítulo 9.6). Su función es proporcionar estabilidad al lubricante pero no necesariamente baja fricción durante un amplio intervalo de condiciones de operación.

En una forma de realización adicional de la presente invención, la composición de grasa reivindicada comprende 0,3% en peso a 2% en peso, preferiblemente 1,25% en peso, de al menos un compuesto de molibdeno trinuclear, y 0,8% en peso a 3% en peso, preferiblemente 2% en peso, de al menos un ditiocarbamato de molibdeno.

Todavía más preferentemente, la composición de grasa según la presente invención comprende 16% en peso a 20% en peso de al menos un jabón de sulfonato de calcio y/o un jabón de complejo de sulfonato de calcio, 0,3% en peso a 0,7% en peso de al menos un compuesto de molibdeno trinuclear, 0,75% en peso a 1,8% en peso de al menos un ditiocarbamato de molibdeno, y 66,45% en peso a 86,9% en peso de una composición de aceite base. La composición de grasa reivindicada puede comprender además otros agentes como se mencionan anteriormente.

Adicionalmente, la presente invención se refiere a la utilización de una composición de grasa según la presente invención en juntas homocinéticas, y, además, a una junta homocinética que comprende una composición de grasa como se reivindica. La junta homocinética comprende especialmente un fuelle, estando lleno el fuelle con la composición de grasa según la presente invención, teniendo el fuelle, al menos en parte, una primera zona de unión que está asignada a una junta, y una segunda región de unión que está asignada a un eje. El fuelle puede estar fijado con dispositivos de agarre habituales en la junta y/o eje.

La invención se explicará con mayor detalle en los siguientes ejemplos.

Ejemplos

A fin de determinar el efecto de la reducción del coeficiente de fricción así como del desgaste por la composición de grasa según la invención, se llevan a cabo ensayos SRV usando un medidor de SRV Optimol Instruments. Una probeta inferior de disco plano realizada en acero de cojinete estándar 100Cr6 de Optimol Instruments Prüftechnik GmbH, Westendstrasse 125, Munich, limpiado apropiadamente usando un disolvente, se prepara y se pone en contacto con la composición de grasa que se debe examinar. El ensayo SRV es un ensayo estándar en la industria, y es especialmente relevante para el ensayo de grasas para CVJ. El ensayo consiste en una probeta de bola superior con un diámetro de 10 mm realizado en acero de cojinete 100Cr6 que se mueve con movimiento alternativo

bajo carga sobre la probeta inferior de disco plano indicada anteriormente. En ensayos para imitar juntas trípode, se aplicó una frecuencia de 40 Hz con una carga aplicada de 500 N durante 60 minutos (incluyendo el rodaje) a 80°C. El recorrido fue 3,0 mm. Los coeficientes de fricción obtenidos se registraron en el ordenador. Para cada grasa, el valor dado es un promedio de dos datos al final de los ensayos en dos experimentos. El desgaste se midió usando un perfilómetro y un planímetro digital. Usando el perfilómetro, se puede obtener un perfil de la sección transversal en la parte central de las superficies desgastadas. El área (S) de esta sección transversal se puede medir usando el planímetro digital. La cantidad de desgaste se evalúa mediante $V = Sl$, en la que V es el volumen del desgaste e l es el recorrido. La tasa de desgaste (W_r) se obtiene a partir de $W_r = V/L$ [$\mu\text{m}^3/\text{m}$], en la que L es la distancia de deslizamiento total en los ensayos. Para el rodaje, se comienza con una carga aplicada de 50 N durante 1 minuto en las condiciones especificadas anteriormente. Después, la carga aplicada se incrementa durante 30 segundos en 50 N hasta 500 N.

Adicionalmente, se llevaron a cabo ensayos con respecto a las propiedades de un fuelle de caucho y un fuelle de TPE, respectivamente, equipado con una composición de grasa según la presente invención de acuerdo con el ejemplo C4 en comparación con dos composiciones de grasa comerciales A y B, con respecto al cambio de dureza (shore D) y el porcentaje de cambio de tensión, alargamiento, y volumen antes y después de un envejecimiento con calor del material de fuelle sumergido en una grasa a 125°C durante 336 horas. Dichos valores se midieron según ISO 868 (shore D), ISO 37 (cambio de tracción y cambio de alargamiento), y ISO 2781 (cambio de volumen).

Las grasas comerciales usadas en los ejemplos comparativos A y B son Axel CaSX 51646, obtenida de Axel Christiernsson B.V., Heijningen, Países Bajos, (ejemplo comparativo A), y Super Grease 2 obtenida de Tianjin Lubricant and Grease Co. Ltd. (Jinzhi), Sinopec Corp., Tianjin, R.P. China (ejemplo comparativo B).

Las siguientes sustancias se usan en las composiciones de grasa examinadas según la presente invención.

Composición de aceite base (mezcla de aceites)

La composición de aceite base usada tiene una viscosidad cinemática de alrededor de 165 mm^2/s a 40°C y alrededor de 16 mm^2/s a 100°C. La mezcla de aceite base puede ser una mezcla de uno o más aceites parafínicos en un intervalo entre alrededor de 10 y alrededor de 60% en peso, preferiblemente alrededor de 20 y 40% en peso, uno o más aceites nafténicos en un intervalo entre alrededor de 30 y alrededor de 80% en peso, preferiblemente alrededor de 55 a alrededor de 80% en peso, y, si es necesario, una o más poli- α -olefinas (PAO) en un intervalo entre alrededor de 5 y alrededor de 40% en peso, referido a la cantidad total de la mezcla de aceite. La mezcla de aceite puede contener además DOS en un intervalo entre alrededor de 2 y alrededor de 10% en peso, referido a una cantidad total de la mezcla de aceite. La mezcla de aceite concreta usada en los ejemplos está realizada en 73% en peso de aceite nafténico SR130, producido por AB Nynäs Petroleum, Estocolmo, Suecia, 25% en peso de aceite parafínico NS650, obtenido por Kuwait Petroleum Europoort B.V, Europoort, Países Bajos, y 2% en peso de DOS.

Los aceites nafténicos se seleccionan con un intervalo de viscosidad entre alrededor de 20 y alrededor de 180 mm^2/s a 40°C, aceites parafínicos entre alrededor de 25 y alrededor de 400 mm^2/s a 40°C, y PAO entre alrededor de 6 y alrededor de 40 mm^2/s a 100°C.

Jabón de sulfonato de calcio

El jabón de sulfonato de calcio usado en los ejemplos de la presente invención es un jabón de sulfonato de calcio sobrebásificado obtenido de una reacción de sulfonato de calcio sobrebásificado con una relación metálica de alrededor de 6 a 35 con ácido 12-hidroxiesteárico en presencia de un aceite neutro disolvente, carbonato de calcio, alcohol isopropílico y ácido fosfórico. En la patente US nº 5.126.062 se describe un posible método para producir el jabón de sulfonato de calcio usado.

Compuesto de molibdeno trimolecular (TNMoS)

El compuesto de molibdeno trimolecular usado en las composiciones de grasa según la presente invención es un compuesto de molibdeno trinuclear que contiene azufre obtenible con el nombre comercial C9455B por Infineum International Ltd., UK. Su estructura se define en el documento US 6.172.013 B1.

Otros compuestos de molibdeno

Se usa un ditioposfato de molibdeno (MoDTP) vendido con el nombre comercial Sakuralube 300 (S-300) por Asahi Denka Co. Ltd., Japón, con la fórmula química 2-etilhexil ditioposfato de molibdeno, diluido con aceite mineral. Además, se usó un ditiocarbamato de molibdeno sólido (MoDTC sólido) vendido con el nombre comercial Sakuralube 600 (S-600), producido por Asahi Denka Co. Limited, Japón, o con el nombre comercial Molyvan A, producido por R.T. Vanderbilt Company, Inc, USA.

Adicionalmente, se usó un ditiocarbamato de molibdeno vendido con el nombre comercial Sakuralube 200 (MoDTC S-200) en estado líquido, producido por Asahi Denka Co. Limited, Japón, así como un aditivo de molibdeno orgánico

libre de S y libre de P, vendido con el nombre comercial S-701 por Asahi Denka Co. Limited, Japón, que es un complejo amínico de molibdeno con la fórmula general $R_2N-Mo_xO_yH$, así como MoS_2 habitual.

Otros aditivos

Como modificador de la fricción, se usa un aditivo de un compuesto de cinc, a saber, ditiofosfato de cinc ZnDTP, vendido por Infineum International Ltd., Oxfordshire, UK, con el nombre comercial C9425, que es un dialquilditiofosfato de cinc con grupos alquilo primarios y/o secundarios, especialmente que tienen 3 a 8 átomos de carbono, preferiblemente que tienen 4 a 5 átomos de carbono, diluido con aceite mineral.

En primer lugar, se examinaron las ventajas de la composición de grasa según la presente invención midiendo el coeficiente de fricción y la carga de soldadura de las seis grasas diferentes, como se enumera en la Tabla 1:

Tabla 1

Composición de grasa [% en peso]	Ejemplo A1	Ejemplo A2	Ejemplo A3	Ejemplo A4	Ejemplo A5	Ejemplo A6	Ejemplo A7	Ejemplo A8
TNMoS	-	-	-	-	0,5	-	-	-
ZnDTP	-	-	-	-	-	-	-	0,5
MoDTP	-	-	0,5	-	-	-	-	-
MoDTC sólido	-	-	-	0,5	-	-	-	-
MoDTC S-200	-	0,5	-	-	-	-	-	-
S-710	-	-	-	-	-	0,5	-	-
MoS_2	-	-	-	-	-	-	0,5	-
Jabón de sulfonato de calcio	18	18	18	18	18	18	18	18
Mezcla de aceite	82	81,5	81,5	81,5	81,5	81,5	81,5	81,5

Los resultados de las medidas mediante SRV del coeficiente de fricción así como de las medidas de la carga de soldadura de los Ejemplos A1 a A8 se pueden obtener a partir de las figura 1 y figura 2. Los Ejemplos A1 a A8 son sólo ejemplos comparativos. El coeficiente de fricción más bajo y, sin embargo, el mayor desgaste se miden cuando se añade un MoS_2 simple, mientras que se midió un desgaste muy bajo, según se mide con respecto al Ejemplo A3, con un coeficiente de fricción aumentado, en comparación con el Ejemplo A1, estando la composición de grasa compuesta solamente del aceite base y un jabón de sulfonato de calcio. Además, también los Ejemplos A2 y A5 muestran buenos resultados con respecto al desgaste.

En una serie adicional de ensayos, se corrigió la cantidad del TNMoS así como del MoDTC sólido. Se prepararon diez composiciones de grasa según la Tabla 2. Los Ejemplos B1 a B7 son sólo ejemplos comparativos.

Tabla 2

Composición de grasa [% en peso]	Ejemplo B1	Ejemplo B2 = A5	Ejemplo B3	Ejemplo B4 = A4	Ejemplo B5	Ejemplo B6	Ejemplo B7	Ejemplo B8	Ejemplo B9	Ejemplo B10
TNMoS	0,3	0,5	1,0	-	-	-	-	0,5	0,5	0,5
MoDTC sólido	-	-	-	0,5	1	1,5	2	1	1,5	2
Jabón de sulfonato de calcio	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
mezcla de aceite	81,7	81,5	81,0	81,5	81	80,5	80	80,5	80	79,5

En los Ejemplos B1 a B3, se corrigió la cantidad del TNMoS, y en los Ejemplos B4 a B7 se corrigió la cantidad de MoDTC sólido. Los Ejemplos B8 a B10 se refieren a mezclas de 0,5% en peso de TNMoS a diferentes cantidades de MoDTC sólido. Los resultados de las medidas mediante SRV con respecto al coeficiente de fricción así como la carga de soldadura se pueden obtener a partir de las figura 3 y figura 4.

El Ejemplo B3 muestra el coeficiente de fricción más bajo; sin embargo, los resultados para el desgaste están sólo en el intervalo medio de los resultados obtenidos. Además, se midieron coeficientes de fricción bajos con respecto a los Ejemplos B9 a B10, de los cuales el Ejemplo B9 muestra uno de los desgastes más bajos medido. Dichos resultados de ensayo muestran que especialmente combinaciones de diferentes compuestos que contienen

molibdeno son preferibles, y que los intervalos de los compuestos de molibdeno usados son muy sensibles con respecto al coeficiente de fricción y al desgaste medidos.

En una tercera serie de ensayos, se estudió el efecto de la adición de una cantidad de 0,5% en peso de diferentes compuestos que contienen molibdeno y ZnDTP a la cantidad de 1,5% en peso de MoDTC sólido. Las composiciones de grasa C1 a C6 examinadas se definen en la Tabla 3.

Tabla 3

Composición de grasa [% en peso]	Ejemplo C1 = A1	Ejemplo C2 = A2	Ejemplo C3	Ejemplo C4 = B9	Ejemplo C5	Ejemplo C6
TNMoS	-	-	-	0,5	-	-
ZnDTP	-	-	-	-	0,5	-
MoDTP	-	-	0,5	-	-	-
MoDTC sólido	-	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
MoDTC S-200	-	0,5	-	-	-	-
MoS ₂	-	-	-	-	-	0,5
Jabón de sulfonato de calcio	18	18	18	18	18	18
mezcla de aceite	82	80	80	80	80	80

Los resultados de las medidas mediante SRV del coeficiente de fricción así como de la medida de la carga de soldadura se pueden obtener a partir de las figuras 5 y 6. Los ejemplos C1 a C3 y C5 así como C6 son sólo ejemplos comparativos. Se puede apreciar fácilmente que la composición C4, que es una composición de 1,5% en peso de MoDTC sólido en el estado sólido y el compuesto de molibdeno trinuclear en una cantidad de 0,5% en peso, es la más preferida, debido a que tanto el coeficiente de fricción como el desgaste son considerablemente menores cuando se comparan con los resultados de las otras composiciones.

Además, se examinaron según la Tabla 4 combinaciones de tres aditivos de compuesto de molibdeno o dos aditivos de compuesto de molibdeno junto con ZnDTP. La cantidad de MoDTC sólido no varió. Los ejemplos D1 a D3 son sólo ejemplos comparativos.

Tabla 4

Composición de grasa [% en peso]	Ejemplo D1=A1	Ejemplo D2	Ejemplo D3	Ejemplo D4	Ejemplo D5
TNMoS	-	-	-	0,5	0,5
ZnDTP	-	0,5	0,5	0,5	-
MoDTC sólido	-	1,5	1,5	1,5	1,5
MoDTC S-200	-	0,5	-	-	-
MoDTP	-	-	0,5	-	0,5
Jabón de sulfonato de calcio	18	18	18	18	18
mezcla de aceite	82	79,5	79,5	79,5	79,5

Como se puede apreciar a partir de las figuras 7 y 8 haciendo referencia a los ejemplos D1 a D5, el coeficiente de fricción más bajo se midió con respecto al ejemplo D5, mientras que el desgaste fue muy bajo en los ejemplos D2 y D4. Sin embargo, debido al coeficiente de fricción más bajo, la composición de grasa D5, que es muy similar a la composición de grasa C4, parece ser ventajosa.

Finalmente, se llevaron a cabo medidas de las propiedades de fuelles equipados con las diferentes grasas. Se comparó una composición de grasa según el Ejemplo C4 con los ejemplos comparativos A y B, que son composiciones de grasa comercialmente disponibles. Los resultados se proporcionan en la Tabla 5.

Tabla 5

	Ejemplo C4	Ejemplo comparativo A	Ejemplo comparativo B
Compatibilidad con caucho			
Cambio de dureza (shore D A)	-9	+1	0
Cambio de tracción (%)	-4,5	-5,4	-2,3
Cambio de alargamiento (%)	-17,7	-17,9	-17,6
Cambio de volumen (%)	+8,9	-3,0	-2,8
Compatibilidad con TPE			

	Ejemplo C4	Ejemplo comparativo A	Ejemplo comparativo B
Cambio de dureza (shore D A)	-6	-7	-5
Cambio de tracción (%)	-40,4	-63,9	-11,7
Cambio de alargamiento (%)	-16,5	-72,4	+1,3
Cambio de volumen (%)	+12,9	+10,0	+9,2

Como se puede apreciar a partir de la Tabla 5, especialmente en combinación con fuelles realizados en material de TPE, se midieron propiedades preferibles con respecto al cambio de tracción y al cambio de alargamiento. Los ensayos de duración llevados a cabo con respecto al ejemplo C4 muestran que la duración de las juntas homocinéticas se puede mejorar hasta un tiempo de vida de dos veces en comparación con juntas equipadas con fuelles con grasas comercialmente disponibles, tales como los ejemplos comparativos A y B.

En resumen, la composición de grasa según la presente invención tiene una influencia ventajosa y significativa sobre el coeficiente de fricción y el desgaste, conduciendo a un buen comportamiento a presiones extremas. Se prefieren especialmente combinaciones de dos o tres compuestos diferentes que contienen molibdeno, que se añaden a la composición de grasa en una cantidad de hasta 3,5% en peso en total, de las cuales la adición de un compuesto de molibdeno trinuclear así como un ditiocarbamato de molibdeno, preferiblemente en estado sólido, en combinación son las más preferidas.

REIVINDICACIONES

1. Composición de grasa para su utilización en juntas homocinéticas, que comprende:
 - 5 a) 65% en peso a 86,9% en peso de una composición de aceite base;
 - b) 16% en peso a 20% en peso de al menos un jabón de sulfonato de calcio y/o un jabón de complejo de sulfonato de calcio como espesante; y
 - 10 c) 0,3% en peso a 2,0% en peso de al menos un compuesto de molibdeno trinuclear y 0,5% en peso a 3% en peso de al menos un ditiocarbamato de molibdeno.
2. Composición de grasa según la reivindicación 1, caracterizada porque el ditiocarbamato de molibdeno es un
15 ditiocarbamato de molibdeno sólido.
3. Composición de grasa según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada porque comprende además al menos un ditiotiofosfato de molibdeno.
4. Composición de grasa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la composición
20 de aceite base comprende poli- α -olefinas, aceites nafténicos, aceites parafínicos, y/o ésteres orgánicos sintéticos.
5. Composición de grasa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende además al menos un agente antioxidante, al menos un inhibidor de la corrosión, al menos un agente contra el
25 desgaste, al menos una cera, al menos un modificador de la fricción, y/o al menos un agente de presión extrema.
6. Utilización de una composición de grasa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 anteriores, en juntas homocinéticas.
7. Junta homocinética que comprende una composición de grasa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
30

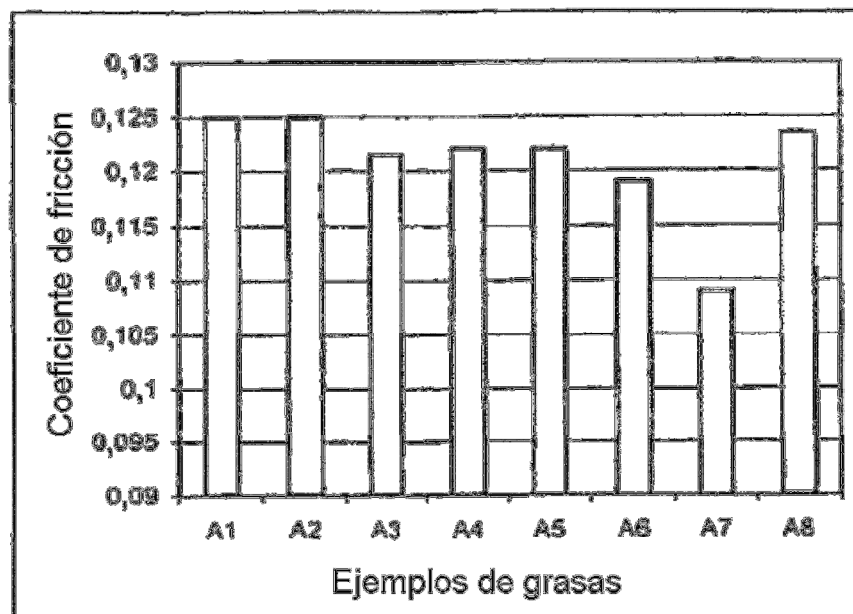


Fig. 1

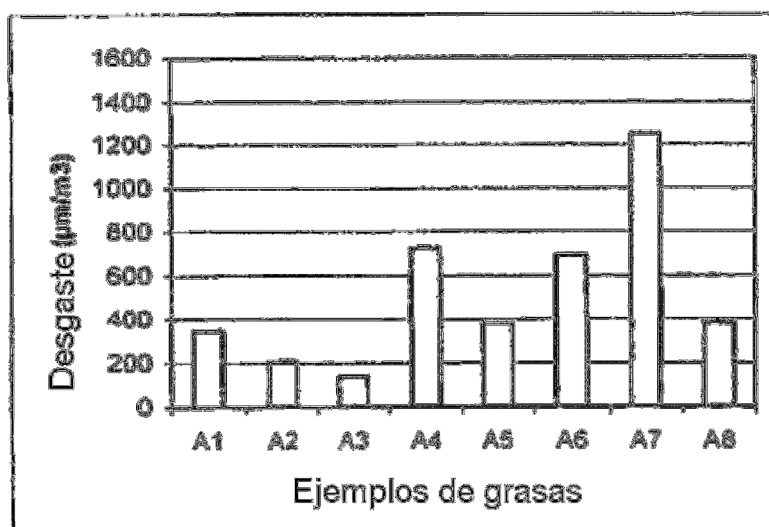


Fig. 2

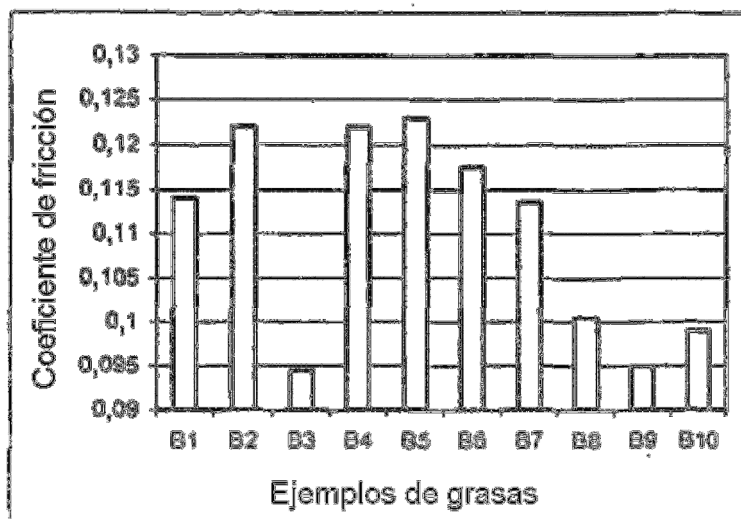


Fig. 3

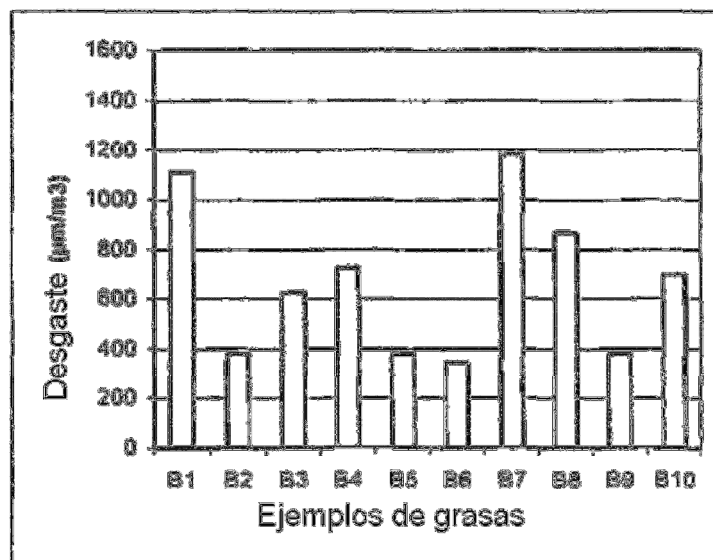


Fig. 4

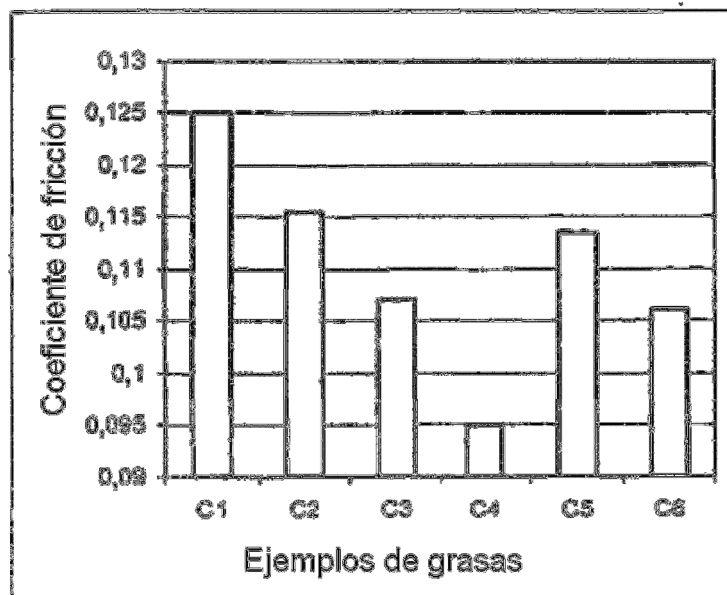


Fig. 5

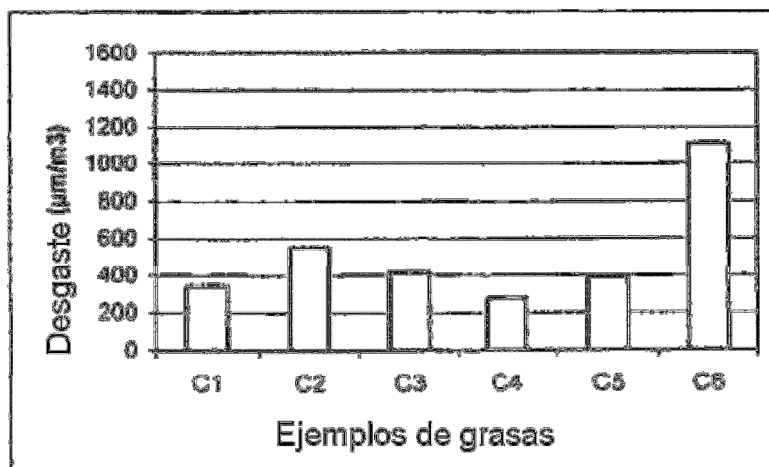


Fig. 6

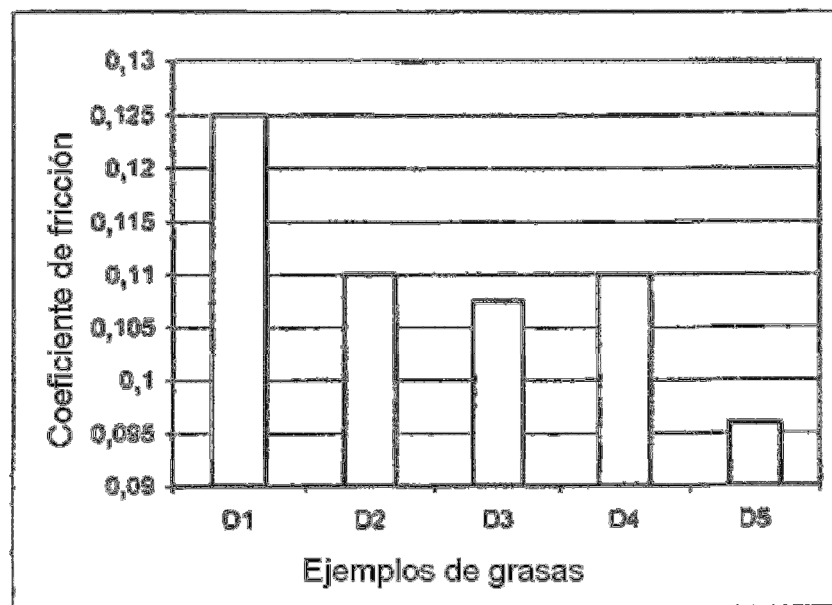


Fig. 7

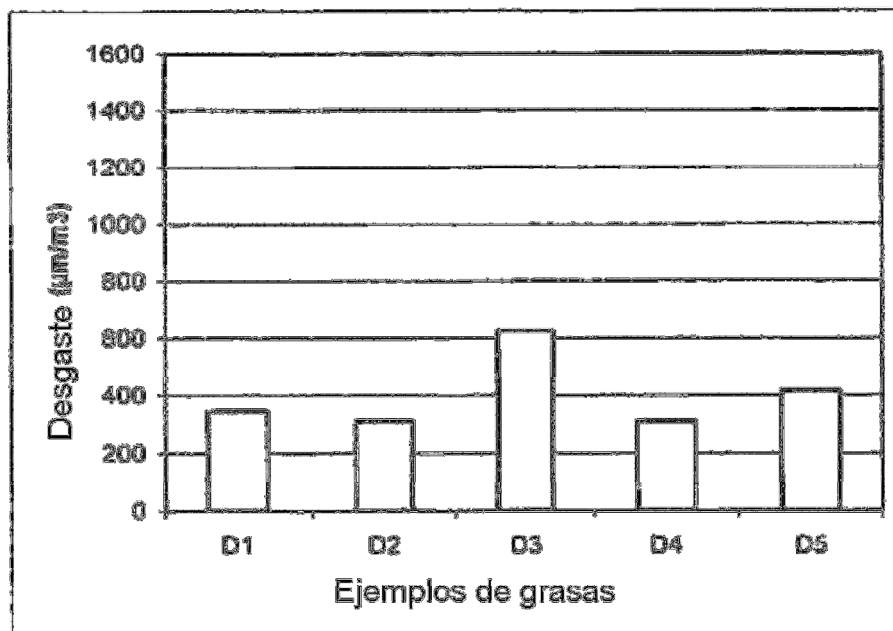


Fig. 8