

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 821**

51 Int. Cl.:

C10M 135/10 (2006.01)

C10M 141/08 (2006.01)

C10M 159/24 (2006.01)

C10N 40/02 (2006.01)

C10N 30/02 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

C10N 30/12 (2006.01)

C10N 10/02 (2006.01)

C10N 10/04 (2006.01)

C10N 50/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2011 E 11711018 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015 EP 2531587**

54 Título: **Grasas lubricantes que contienen sulfonato de lignina, su fabricación y utilización**

30 Prioridad:

02.02.2010 DE 102010006745

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

01.03.2016

73 Titular/es:

**FUCHS PETROLUB SE (100.0%)
Friesenheimer Strasse 17
68169 Mannheim, DE**

72 Inventor/es:

**LITTERS, THOMAS y
LIEBENAU, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 561 821 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

Grasas lubricantes que contienen sulfonato de lignina, su fabricación y utilización

La presente invención hace referencia a un procedimiento para fabricar grasas lubricantes que contienen lignosulfonato de calcio, a grasas lubricantes de esa clase y a su fabricación.

5 La lignina es un polímero complejo a base de unidades de fenilpropano que se encuentran vinculadas entre sí con una amplia variedad de diferentes enlaces químicos. La lignina está presente en células vegetales junto con la celulosa y la hemicelulosa. La lignina en sí misma es una macromolécula reticulada con pesos moleculares medios, por ejemplo superiores a 10000 g/mol (peso medio).

10 Como módulos de monómeros de la lignina pueden identificarse esencialmente 3 tipos de monómeros de monolignol que se diferencian unos de otros en el grado de metoxilación. Éstos consisten en alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico. Los lignoles mencionados se encuentran incorporados en la estructura de lignina en forma de hidroxifenilo (H), guaiacilo (G) y siringal (S). Los vegetales de semillas desnudas (gimnospermas), por ejemplo los pinos, contienen principalmente unidades G y proporciones menores de unidades H. Todas las ligninas contienen proporciones reducidas de monolignoles incompletos o modificados. La función primaria de las ligninas en los vegetales consiste en otorgar estabilidad mecánica a través de la reticulación transversal de los polisacáridos vegetales. La lignina representa aproximadamente 1/3 de la sustancia seca, donde en una estimación básica representa el 30 % de la masa de carbono orgánica no fósil sobre la tierra. Se trata del tercer material orgánico más frecuente después de la celulosa y la quitina, con lo cual es también una materia prima renovable que se encuentra muy disponible para productos industriales.

20 El sulfonato de lignina se presenta como producto secundario en la fabricación de papel con el procedimiento de reducción a pasta de papel al sulfito. En dicho procedimiento, la madera que se ha reducido a astillas de madera se calienta bajo presión (por ejemplo de 5 a 7 bar) durante 7 a 15 horas en presencia de sulfito ácido de calcio y a continuación, mediante un proceso de lavado y precipitación, el ácido ligninsulfónico se elimina de la lignocelulosa en forma de lignosulfonato de calcio. En lugar de sulfito ácido de calcio pueden utilizarse también líquidos de extracción de magnesio, de sodio o de sulfito de amonio, lo cual conduce a sales de magnesio, de sodio y de amonio correspondientes del ácido ligninsulfónico.

A través de la evaporación de lejía se obtienen sulfonatos de lignina en forma de polvo. La producción anual mundial de sulfonatos de lignina asciende aproximadamente a 55 millones de toneladas.

30 Los lignosulfonatos de sodio, calcio y magnesio se utilizan con frecuencia como sustancia base para la plastificación y licuefacción de hormigón y mortero. Los lignosulfonatos se utilizan también como medios auxiliares para confeccionar pélets en la industria de los alimentos concentrados, así como en otras áreas, como dispersantes o agentes complejantes.

35 Los aditivos de presión externa (alta presión) y antidesgaste (protección contra el desgaste) que actúan de forma triboquímica, utilizados en las formulaciones actuales de grasas de lubricación, constituyen una parte no poco insignificante de los costes de formulación, representando con frecuencia el factor que más eleva el coste de las grasas lubricantes.

40 Muchos de esos aditivos se producen en costosos procedimientos de síntesis de varias etapas y su utilización se encuentra limitada por efectos secundarios toxicológicos que se presentan en muchos casos, tanto en el tipo de utilización, así como también en su concentración de aplicación en la formulación final. En algunas aplicaciones, por ejemplo en árboles articulados de velocidad constante o en cojinetes de rodillos que se desplazan lentamente y se encuentran muy cargados, también a través de aditivos líquidos no pueden evitarse estados de lubricación deficientes, así como un contacto de los componentes de fricción. En esos casos, en la práctica anterior se utilizaban sustancias lubricantes a base de compuestos inorgánicos (por ejemplo sales de fosfato de calcio y de zinc), polvos plásticos (por ejemplo PTFE) o sulfuros de metales (por ejemplo MoS₂). También esos componentes son con frecuencia costosos, influyendo de forma decisiva en los costes totales de una formulación de lubricante.

50 Una práctica conocida en la fabricación de lubricantes consiste en el agregado de los aditivos mencionados en un segundo paso del procedimiento, situado de forma posterior al proceso de reacción químico propiamente dicho de la formación de espesante. En dicho procedimiento, los aditivos, en particular lubricantes sólidos, para alcanzar su efecto óptimo, deben distribuirse de forma homogénea en la grasa lubricante con una viscosidad comparativamente elevada a través de procesos intensivos de mezcla o de corte, con una inversión mecánica elevada. Desde una perspectiva actual, lo siguiente ha resultado frecuentemente desventajoso, dando lugar a la presente invención.

Por la solicitud US 3249537 A se conocen ya grasas lubricantes que contienen sulfonatos de sodio-lignina o jabones de litio. Sin embargo, éstos no son adecuados para lubricar árboles articulados de velocidad constante, entre otras cosas porque la grasa afecta los materiales del fuelle de TPE.

5 Los aditivos de lubricantes comunes y los lubricantes sólidos, por lo general, no se basan en materias primas renovables y con frecuencia sólo pueden degradarse biológicamente con dificultad. Además, la mayoría de los aditivos comunes de protección contra el desgaste y los aditivos de lubricantes que reducen la fricción exigen una química de síntesis costosa, representando por tanto un gran factor de costes. En particular, en el caso de la utilización de sustancias lubricantes para puntos de lubricantes altamente cargados dominan por tanto los materiales comparativamente costosos, como MoS₂ o PTFE.

10 Objeto / ventaja de la invención

Es objeto de la presente invención evitar las desventajas antes descritas del estado del arte, proporcionando sulfonatos de lignina, tanto como formadores de estructura económicos, como también como aditivo de protección contra el desgaste, reductor de la fricción y protector frente al envejecimiento en grasas lubricantes y alcanzando, al mismo tiempo, una buena resistencia al agua de las grasas lubricantes.

15 A través de la presencia de sulfonato de lignina puede reducirse o incluso prescindirse de la utilización de otros aditivos de lubricante y lubricantes sólidos corrientes, en particular MoS₂.

Resumen de la invención

La invención se define a través de las reivindicaciones independientes. En las reivindicaciones dependientes o a continuación se indican variantes ventajosas.

20 De acuerdo con el proceso basado en la presente invención se crea primero un precursor (grasa base) a través de la puesta en contacto de al menos

- aceite de base

- ácidos grasos y/o sus ésteres o sus sales, donde la sal del ácido graso es al menos parcialmente una sal de calcio, para la fabricación de jabones que contienen al menos jabones de calcio,

25 - eventualmente agentes complejantes orgánicos y/o inorgánicos,

- hidróxidos alcalinotérreos, donde los hidróxidos alcalinotérreos comprenden al menos CaOH,

- eventualmente agua (por ejemplo como parte de los hidróxidos) y

- lignosulfonato de calcio con pesos moleculares medios (peso medio) superior a 10000 g/mol,

30 para provocar la expulsión de componentes con bajo punto de ebullición, a través de calentamiento, en el caso de la utilización de ésteres, y al menos una reacción del hidróxido alcalinotérreo con los ácidos grasos y/o con sus ésteres y el sulfonato de lignina, incluyendo la reacción con los agentes complejantes, siempre que se utilicen agentes complejantes que pueden reaccionar con los hidróxidos alcalinotérreos, para formar una estructura espesante en el aceite de base.

35 Los componentes con bajo punto de ebullición son aquellos componentes que hierven aproximadamente hasta los 100°C a presión normal, como agua o los alcoholes C1- a C4.

Preferentemente, para fabricar la grasa base se calienta a temperaturas superiores a 120°C o, aún mejor, superiores 180°C. La reacción para formar la grasa base tiene lugar en un reactor calentado que también puede estar realizado como autoclave o reactor de vacío.

40 A continuación, en un segundo paso, la formación de la estructura espesante se completa a través de enfriamiento y eventualmente se agregan otros componentes como aditivos y/o aceite base para regular la consistencia deseada o el perfil de propiedades deseado. El segundo paso puede realizarse en el reactor del primer paso, donde sin embargo, preferentemente, la grasa base se pasa desde el reactor hacia un agitador separado, para enfriar e incorporar mediante mezclado el resto de los eventuales componentes.

En caso necesario, la grasa lubricante así obtenida es homogeneizada, filtrada y/o desgasificada.

Se utilizan preferentemente grasas de jabón complejo y normal espesado de calcio y de Li/Ca- Ca/Li-, en las cuales ya se ha agregado lignosulfonato de calcio antes de la fase de reacción para producir la grasa base, donde es incorporado en la estructura de la grasa lubricante mediante un proceso térmico, de manera que se presenta en una forma altamente homogénea, insoluble en aceite, produciendo temperaturas elevadas del punto de goteo.

- 5 A través del uso de sales alcalino térreas, preferentemente sales de calcio, tanto para las sales de ácidos grasos, así como también del sulfonato de lignina se garantiza que no tenga lugar una doble descomposición de la sal, tanto durante la producción de la grasa base, como también durante la aplicación.

10 La doble descomposición de la sal, en particular en las sales de sodio, debe evitarse para obtener una grasa lubricante que contiene sulfonato de lignina con una buena resistencia al agua y al mismo tiempo un punto de goteo elevado. Por ese motivo debe evitarse el uso de sulfonato de lignina de sodio e hidróxido de sodio. Como resistencia al agua se entiende que la grasa no se emulsiona con agua según la prueba conforme a DIN 51807-1 (edición: 1979-04), así como corresponde al nivel de evaluación 1- 90 (prueba a 90°C). Como resistencia al agua se entiende además que la grasa, según la prueba conforme a DIN 51807-2 (edición 1990-03), corresponde al nivel de evaluación 1-80 (prueba a 80°C).

15 A través de la aplicación simultánea de un exceso de álcali en forma de un exceso de hidróxido de calcio y eventualmente de acetato de calcio adicional o de otras sales de calcio como agentes complejantes, puede asegurarse que también las cantidades residuales reducidas de grupos de ácido sulfónico se neutralicen en el ácido sulfónico de lignina, perdiendo su efecto higroscópico, emulsionante de agua y promotor de la corrosión. A través de un temperatura de proceso elevada, superior a 120°C y especialmente superior a 180°C, adicionalmente se asegura
20 que la humedad residual que permanece todavía en el sulfonato de lignina se evapora completamente del medio de reacción, neutralizando eventualmente componentes no neutralizados del sulfonato de lignina a través del hidróxido de calcio.

25 Los aceites lubricantes estándar que son líquidos a temperatura ambiente son adecuados para ser utilizados como aceites base. Preferentemente, el aceite base presenta una viscosidad cinemática de 20 a 2500 mm²/s, en particular de 40 a 500 mm²/s, a 40°C.

30 Los aceites base pueden ser clasificados como aceites minerales o aceites de síntesis. Como aceites minerales se consideran por ejemplo aceites minerales básicos de naftaleno y aceites minerales básicos de parafina, de acuerdo con la clasificación en el Grupo API I. Los aceites minerales aromáticos y de bajo contenido de azufre modificados químicamente tienen una pequeña proporción de compuestos saturados y un mejor comportamiento de viscosidad/temperatura en comparación con los aceites del Grupo I, clasificados según el Grupo API II y III, los cuales también son adecuados.

35 Como aceites de síntesis pueden mencionarse poliéteres, ésteres, polialfaolefinas, poliglicoles y compuestos aromáticos de alquilo y mezclas de los mismos. El compuesto de poliéter puede contener grupos hidroxilo libres, pero también puede ser totalmente eterificado o los grupos terminales pueden ser esterificados y/o puede ser producido a partir de un compuesto iniciador que tiene uno o más grupos hidroxilo y/o grupos carboxilo (-COOH). Los ésteres polifenil, ya sea alquilados o no, son también posibles como el único componente, o mejor aún, como componentes de una mezcla. Se considera adecuada la utilización de ésteres de un ácido di-, tri- o tetra-carboxílico aromático, con uno o más alcoholes C2-C22 presentes en la mezcla, ésteres de ácido adípico, ácido sebácico, trimetilolpropano, neopentilglicol, pentaeritrito o dipentaeritritol con ácidos carboxílicos C2 a C22 alifáticos,
40 ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, ésteres de ácidos dímeros C18 con alcoholes C2 a C22, ésteres complejos, como componentes individuales o en cualquier mezcla de los mismos.

45 Los jabones producidos son jabones puros de calcio o mezclas que contienen jabones de calcio, además de jabones de calcio en particular también jabones de litio y/o jabones de aluminio de uno o más ácidos monocarboxílicos saturados o insaturados que tienen de 10 a 32 átomos de carbono, eventualmente sustituidos, particularmente con 12 a 22 átomos de carbono, de forma especialmente preferente ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes. Son ácidos carboxílicos adecuados por ejemplo el ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido esteárico o ácido behénico y preferentemente ácido 12-hidroxiesteárico. En lugar de los grupos de ácido libres, pueden utilizarse también ésteres de alcohol reducidos correspondientes mediante saponificación, por ejemplo triglicéridos correspondientes, así como los ésteres de metilo, etilo, propilo, isopropilo o butilo secundario de los
50 ácidos/hidroxiácidos, para lograr una mejor dispersión.

55 El jabón se convierte en un jabón complejo a través de la presencia de un agente complejante. Los jabones complejos que contienen composiciones de grasa lubricante de acuerdo con la invención (presencia de un agente complejante) presentan puntos de goteo elevados, por ejemplo superiores a 200°C (DIN ISO 2176). De manera conveniente, el agente complejante se utiliza en una cantidad de 0,5 % en peso a 20 % en peso, particularmente de 0,5 a 10 % en peso.

En el sentido de la presente invención, son agentes complejantes:

(a) la sal alcalina, (preferentemente sal de litio) exceptuando la sal de sodio, sal alcalinotérrica (preferentemente sal de calcio) o sal de aluminio de un ácido monocarboxílico saturado o insaturado o también de ácidos hidroxicarboxílicos, con 2 a 8, en particular 2 a 4 átomos de carbono o de un ácido dicarboxílico con 2 a 16, en particular 2 a 12 átomos de carbono, eventualmente sustituido, y/o

(b) la sal alcalina y/o sal alcalinotérrica del ácido bórico y/o del ácido fosfórico, en particular sus productos de reacción con LiOH y/o Ca(OH)₂.

Preferentemente, el agente complejante (a) es exclusivamente una sal de calcio, en particular cuando la misma se utiliza como acetato de calcio para producir la grasa base. Como ácidos monocarboxílicos se consideran en particular adecuados el ácido acético y el ácido propiónico. Se consideran igualmente adecuados también los ácidos hidroxibenzoicos como el ácido parahidroxibenzoico, ácidos salicílicos, el ácido 2-hidroxi-4-hexilbenzoico, el ácido metahidroxibenzoico, el ácido 2,5-dihidroxibenzoico (ácido gentísico), el ácido 2,6- dihidroxibenzoico (ácido gamma-resorcílico) o el ácido 4- hidroxi-4-metoxibenzoico. Como ácidos dicarboxílicos particularmente adecuados se consideran el ácido adípico (C₆H₁₀O₄), el ácido sebácico (C₁₀H₁₈O₄), el ácido azelaico (C₉H₁₆O₄) y/o el ácido 3-terc-butil-adípico (C₁₀H₁₈O₄).

Como borato (b) pueden utilizarse por ejemplo metaborato, diborato, tetraborato u ortoborato, como por ejemplo monolitio ortoborato u ortoborato de calcio. Como fosfatos se consideran dihidrógeno fosfato, hidrógeno fosfato o pirofosfato alcalino (preferentemente de litio), así como alcalinotérrico (preferentemente de calcio).

De modo opcional pueden utilizarse también bentonitas, tales como montmorillonita (en la que algunos o todos los iones de sodio pueden haber sido sustituidos por iones de amonio), aluminosilicatos, arcillas, ácido silícico (por ejemplo Aerosil), polímeros solubles en aceite (por ejemplo poliolefinas, poli(met)acrilatos, poliisobutilenos, polibutenos o PS) o también di y poli-ureas, como agentes co- espesantes. Las bentonitas, aluminosilicatos, arcillas, ácido silícico y/o polímeros solubles en aceite se pueden añadir para producir la grasa base o pueden agregarse posteriormente como aditivos en el segundo paso. Las di-y poli-ureas se pueden añadir como aditivos.

Las composiciones acordes a la invención eventualmente contiene además aditivos como sustancias adicionales. En el sentido de la invención, se consideran sustancias adicionales habituales los antioxidantes, agentes contra el desgaste, agentes de protección contra la corrosión, detergentes, colorantes, potenciadores de lubricación, aditivos para la viscosidad, reductores de fricción y aditivos de alta presión.

A modo de ejemplo pueden mencionarse:

- antioxidantes como compuestos de amina (por ejemplo, alquilaminas o 1-fenil aminonaftalina), aminas aromáticas, como por ejemplo fenil-naftilo aminas o aminas di-fenilo, compuestos fenólicos (por ejemplo, 2,6 - di-terc-butil-4-metilfenol), antioxidantes sulfurados, ditiocarbamato de zinc o ditioposfato de zinc;

- aditivos de alta presión como compuestos organoclorados, azufre, fósforo o borato de calcio, ditioposfato de zinc, compuestos orgánicos de bismuto;

- componentes activos que mejoran la "oleosidad" como polioloes C2 a C6, ácidos grasos, éster de ácidos grasos o aceites animales o vegetales;

- agentes anticorrosivos como por ejemplo sulfonato de petróleo, sulfonato dinonilnaftaleno o ésteres de sorbitán;

- desactivadores de metal, como por ejemplo benzotriazol o nitrito de sodio;

- mejoradores de viscosidad como por ejemplo polimetacrilato, poliisobutileno, oligo-dec-1-eno, y poliestirenos;

- aditivos contra el desgaste y reductores de fricción, como complejos de organomolibdeno (OMC), molibdeno- di-alquil ditioposfatos, molibdeno-di-alquil ditiocarbamatos de molibdeno o de sulfuro de di-alquil ditio carbamatos, particularmente molibdeno-di-n-butilo ditiocarbamato y molibdeno disulfuro-di-alquil ditiocarbamato (Mo₂O_mS_n (dialquilo carbamato)₂ , donde m = 0 a 3 y n = 4 a 1),

- reductores de fricción, como por ejemplo polímeros funcionales, por ejemplo oleil-amidas, compuestos orgánicos de poliéter y base amida, por ejemplo alquil polietileno glicol tetradecileno éter de glicol.

Además, las composiciones de grasa lubricante de acuerdo con la invención también contienen aditivos habituales contra la corrosión, contra la oxidación y de protección contra influencias de metales, los cuales actúan como

compuestos quelantes, eliminadores de radicales, convertidores de UV, agentes de reacción de formación de capa y similares.

5 Como lubricantes sólidos pueden utilizarse por ejemplo polvos de polímero como poliamidas, poliimidias o PFTE, grafito, óxidos metálicos, nitruro de boro, sulfuros metálicos, como por ejemplo sulfuro de molibdeno, sulfuro de wolframio o sulfuros mixtos a base de wolframio, molibdeno, bismuto, estaño y zinc, sales inorgánicas de los metales alcalinos y alcalinotérreos, como por ejemplo carbonato de calcio, fosfatos de sodio y de calcio. Los lubricantes sólidos pueden clasificarse en los siguientes cuatro grupos: Los compuestos con una estructura de capa reticular, como disulfuro de molibdeno y disulfuro de wolframio, grafito, nitruro de boro hexagonal y algunos haluros de metales, compuestos oxídicos e hidroxídicos de transición de los metales alcalinotérreos, así como sus carbonatos o fosfatos; metales blandos y/o plásticos. Las propiedades de lubricación ventajosas deseadas pueden regularse a través del uso de sulfonatos de lignina, sin tener que utilizar lubricantes sólidos. En muchos casos, se puede prescindir por completo de los lubricantes sólidos o al menos éstos pueden reducirse significativamente. Si se utilizan lubricantes sólidos, el grafito se considera como el más ventajoso.

15 Como sulfonato de lignina se utilizan sulfonatos de lignina de calcio con un peso molecular (Mw , peso medio) superior a 10.000, en particular superior a 12.000 o incluso superior a 15.000 g/mol, por ejemplo de 10.000 hasta 66.000 g/mol o 16.000 - 65.000 g/mol, el cual en particular contiene 2 a 12% en peso, en particular de 4 a 10% en peso de azufre (calculado como azufre elemental) y/o 5 a 15% en peso, en particular de 8 a 15% en peso de calcio (Ca calculado). Junto con los sulfonatos de lignina de calcio pueden utilizarse adicionalmente también otros sulfonatos de lignina alcalinotérreos. El peso molecular medio (peso medio) se determina por ejemplo mediante cromatografía de exclusión por tamaño. Un método adecuado es el método SEC-MALLS, tal como se describe en el artículo de G. E. Fredheim, S. M. Braaten y B.E. Christensen, "Comparison of molecular weight and molecular weight distribution of softwood and hardwood lignosulfonates" publicado en "Journal of Wood Chemistry and Technology", Vol.23, Nº2, páginas 197-215, 2003 y en el artículo "Molecular weight determination of lignosulfonates by size exclusion chromatography and multi-angle laser scattering" de los mismos autores, publicado en Journal of Chromatography A, volumen 942, edición 1-2, 4 enero de 2002, páginas 191-199 (fase móvil: fosfato -DMSO-SDS, fase estacionaria: glucosa Jordi DVB, tal como se describe en el punto 2.5). Se consideran sulfonatos de lignina de calcio adecuados por ejemplo los productos disponibles en el comercio Norlig 11 D y Borremment Ca 120 de la empresa Borregard Lignotech.

30 La grasa lubricante acorde a la invención se caracteriza por las características de la reivindicación 14 y la grasa lubricante, tal como se utiliza en el procedimiento acorde a la invención, se caracteriza por las características preferentes de la reivindicación 6.

35 Se ha comprobado que los sulfonatos de lignina funcionan como agentes formadores de estructura para grasas lubricantes resistentes al agua con las mismas propiedades que los lubricantes sólidos, así como los aditivos contra el desgaste y estabilizadores de envejecimiento. Al mismo tiempo se observó que el sulfonato de lignina posee efectos sinérgicos con otros lubricantes sólidos, por ejemplo con grafito o carbonato de calcio.

40 Se comprobó igualmente que los sulfonatos de lignina representan componentes multifuncionales para lubricantes. Debido a su elevado número de grupos polares y estructuras aromáticas, a su estructura de polímero y a su baja solubilidad en todos los tipos de aceites lubricantes, los sulfonatos de lignina son adecuados no sólo como componentes de un espesante sino también como lubricantes sólidos en grasas lubricantes y pastas de lubricación. Su contenido de azufre también aumenta además su efecto EP/AW en las grasas lubricantes y las estructuras fenólicas se encargan de un efecto de inhibición de la edad.

Se estima que la estructura del sulfonato de lignina posee una estructura predominantemente plana debido a su gran cantidad de unidades aromáticas poliméricas y polares que se encuentran presentes.

45 De este modo, bajo el efecto de las fuerzas de fricción y de corte externas pueden depositarse muy bien en estructuras de capa sobre superficies metálicas, ya que los núcleos aromáticos del sulfonato de lignina se encuentran en una interacción asociativa con la superficie del metal, donde pueden separar de forma permanente y efectiva unos de otros los componentes de fricción metálicos también en el caso de cargas o presiones elevadas.

50 Si el sulfonato de lignina calcio se añade antes del comienzo de la fase de reacción durante la producción de espesantes de jabón, en particular de jabones complejos de calcio, entonces éstos provocan en primer lugar un efecto de espesamiento adicional y un punto de goteo elevado y, en segundo lugar, mejoran la protección contra el desgaste y los efectos lubricantes de las formulaciones de grasa lubricante correspondientes. Por lo tanto, para la distribución y el efecto de los aditivos y lubricantes sólidos se considera conveniente que éste se incorpore químicamente o mecánicamente a la estructura del espesante como un elemento estructural adicional en el lugar durante la fase de reacción.

De acuerdo con el estado del arte, para la fabricación de grasas de jabones con puntos de goteo elevados en muchos casos deben utilizarse ácidos grasos especialmente tratados y costosos, como por ejemplo ácido 12-hidroxiesteárico, o agentes complejantes especiales como boratos o sales de ácido acético, ácido sebácico y ácido azelaico, los cuales presentan sólo un efecto simultáneo reducido como aditivo de protección contra el desgaste y reductor de la fricción. A través de la utilización de lignosulfonatos de calcio puede reducirse la utilización de los componentes mencionados o incluso puede prescindirse de la misma. El uso de lignosulfonatos de calcio brinda además la posibilidad de formular grasas lubricantes de alto rendimiento a base de materias primas renovables, prescindiendo de aditivos químicos que son perjudiciales para el medio ambiente.

Si se espesan aceites compuestos por ésteres de ácidos grasos nativos no modificados o levemente modificados con jabones de metal a base de ácidos grasos animales o vegetales y se utilizan sulfonatos de lignina como único espesante y al mismo tiempo como componente aditivo, entonces se obtienen grasas lubricantes que se produjeron exclusivamente a base de materias primas renovables, con la excepción del hidróxido de calcio utilizado para los jabones metálicos. Dichas grasas presentan un efecto contra el envejecimiento y el desgaste, así como aumentan la resistencia a la carga y reducen la fricción a través de la utilización de sulfonatos de lignina como componentes espesantes.

Las grasas lubricantes de acuerdo con la invención son particularmente adecuadas para su uso en o para ejes articulados de velocidad constante, rodamientos y engranajes.

Si los aceites base utilizados consisten en ésteres fácilmente biodegradables, tales como los que contienen en su mayoría materias primas renovables, las grasas lubricantes son también adecuadas para la lubricación de pérdida total en áreas ambientalmente sensibles (por ejemplo en la minería o la agricultura).

En el caso especial de lubricación de ejes articulados de velocidad constante libres de mantenimiento, la grasa lubricante primero fue formulada con lignosulfonato de calcio, lo cual, a diferencia del estado del arte completamente sin MoS₂ y otros compuestos de molibdeno orgánicos e inorgánicos, conduce a vidas útiles elevadas y a buenos grados de efectividad.

Además, la ausencia de otros aditivos como reductores del coeficiente de fricción, contra la carga y el desgaste, provoca una buena compatibilidad con materiales habituales para fuelles de árboles articulados, como caucho de cloropreno y ésteres de poliéter termoplásticos. Puesto que el azufre contenido en el sulfonato de lignina se encuentra vinculado a través de grupos sulfonato térmicamente estables, a diferencia del azufre enlazado en aditivos convencionales, el cual sólo se libera a temperaturas muy altas y/o con energías de activación muy elevadas, puede presentarse en aplicaciones de grasa lubricante sólo en el caso de tribocontactos bajo cargas muy elevadas. De esta manera se impide en gran medida una vulcanización o reticulación posterior de materiales de caucho por el azufre liberado desde el lubricante envejecido.

A través de la utilización lignosulfonato de calcio en una formulación de grasa lubricante regulada superbásica a través de hidróxido de calcio en exceso, se impide que el ácido lignosulfónico libre pueda desarrollar un efecto hidrolítico en materiales de fuelles, como ésteres de poliéter termoplásticos.

Un aspecto particular de la presente invención consiste en alcanzar formulaciones de grasa lubricante optimizadas en cuanto a los costes para puntos de lubricación con carga elevada, como en particular en articulaciones de velocidad constante, las cuales presentan una buena compatibilidad con respecto a fuelles, estructurados por ejemplo en base a ésteres de poliéter termoplásticos (TPE) y a cloroprenos (CR), ofreciendo al mismo tiempo un elevado grado de efectividad, un desgaste reducido y una vida útil prolongada.

Ejemplos de fabricación

Ejemplo A (ejemplo comparativo):

En un reactor, en 12000 g de una mezcla de aceite base, se colocaron 958 g de ácido graso esteárico, 958g de sebo de bovino, 958g de acetato de calcio, 27,7g de fosfato trisódico, 27,7g de borato de calcio y 358 g de hidróxido de calcio, y se agregaron 150ml de agua. La carga fue calentada mediante agitación en un programa de temperatura determinado hasta alcanzar 198°C y el agua agregada y el agua de reacción se evaporaron. En la fase de enfriamiento se agregaron a la carga aditivos a temperaturas determinadas (véase la tabla).

Después de la regulación de la carga a la consistencia deseada a través de la adición de 3700 g de mezcla de aceite base, el producto final se homogeneizó mediante un molino coloidal dentado. La grasa así obtenida es adecuada por ejemplo como grasa para árboles articulados de velocidad constante.

Ejemplo B:

5 En un reactor, en 14000 g de una mezcla de aceite base, se colocaron 460 g de ácido graso esteárico, 445 g de sebo bovino, 460 g de acetato de calcio, 27,7g de fosfato trisódico, 27,7g de borato de calcio, 168 g de hidróxido de calcio y 920 g de lignosulfonato de calcio (Norlig 11 D, polvo de la empresa Borregard Lignotech), y se agregaron 150 ml de agua. La carga fue calentada mediante agitación en un programa de temperatura determinado hasta alcanzar 208 °C y el agua agregada y el agua de reacción se evaporaron. En la fase de enfriamiento se agregaron a la carga aditivos a temperaturas determinadas (véase la tabla). Después de la regulación de la carga a la consistencia deseada a través de la adición de 3450 g de mezcla de aceite base, el producto final se homogeneizó mediante un molino coloidal dentado. La grasa así obtenida es adecuada por ejemplo como grasa para árboles articulados de velocidad constante.

10 **Ejemplo C (ejemplo comparativo):**

15 En un reactor, en 5000 g de una mezcla de aceite base, se colocaron 800 g de ácido 12-hidroxiesteárico, 288g de ácido sebáico, 388g de acetato de calcio y 157,3g de hidróxido de calcio. 64g de LiOH x H₂O se disolvieron en 250ml de agua y se agregaron. La carga fue calentada mediante agitación en un programa de temperatura determinado hasta alcanzar 200 °C y el agua agregada y el agua de reacción se evaporaron. En la fase de enfriamiento, a la carga se agregaron sustancias adicionales a temperaturas determinadas.

Después de la regulación de la carga a la consistencia deseada a través de la adición de 3116 g de mezcla de aceite base, el producto final se homogeneizó mediante un molino coloidal dentado. La grasa así obtenida es adecuada por ejemplo como grasa para cojinetes de rodamiento.

Ejemplo D:

20 En un reactor, en 5000 g de una mezcla de aceite base, se colocaron 600 g de ácido 12-hidroxiesteárico, 216g de ácido sebáico, 291g de acetato de calcio, 720g de hidróxido de calcio y 300g de lignosulfonato de calcio (Norlig 11 D, polvo de la empresa Borregard Lignotech). 48g de LiOH x H₂O se disolvieron en 250ml de agua y se agregaron. La carga fue calentada mediante agitación en un programa de temperatura determinado hasta alcanzar 200 °C y el agua agregada y el agua de reacción se evaporaron. En la fase de enfriamiento, a la carga se agregaron sustancias adicionales a temperaturas determinadas. Después de la regulación de la carga a la consistencia deseada a través de la adición de 3116 g de mezcla de aceite base, el producto final se homogeneizó mediante un molino coloidal dentado. La grasa así obtenida es adecuada por ejemplo como grasa para cojinetes de rodamiento.

Ejemplo E (ejemplo comparativo):

30 En un reactor, en 12000 g de una mezcla de aceite base, se colocaron 1380 g de ácido graso esteárico, 1360g de sebo de bovino, 80g de fosfato trisódico, 80g de borato de calcio, 1400g de acetato de calcio y 493 g de hidróxido de calcio, y se agregaron 150ml de agua. La carga fue calentada mediante agitación en un programa de temperatura determinado hasta alcanzar 230 °C y el agua agregada y el agua de reacción se evaporaron. En la fase de enfriamiento, a la carga se agregaron sustancias adicionales a temperaturas determinadas. Después de la regulación de la carga a la consistencia deseada a través de la adición de 3125 g de mezcla de aceite base, el producto final se homogeneizó mediante un molino coloidal dentado. La grasa así obtenida es adecuada por ejemplo como grasa para cojinetes de rodamiento.

Ejemplo F:

40 En un reactor, en 12000 g de una mezcla de aceite base, se colocaron 1260 g de ácido graso esteárico, 1240g de sebo bovino, 80g de fosfato trisódico, 80g de borato de calcio, 1278g de acetato de calcio, 493 g de hidróxido de calcio y 885g de lignosulfonato de calcio (Norlig 11 D, polvo de la empresa Borregard Lignotech) y se agregaron 150ml de agua.

45 La carga fue calentada mediante agitación en un programa de temperatura determinado hasta alcanzar 225 °C y el agua agregada y el agua de reacción se evaporaron. En la fase de enfriamiento, a la carga se agregaron sustancias adicionales a temperaturas determinadas. Después de la regulación de la carga a la consistencia deseada a través de la adición de 3125 g de mezcla de aceite base, el producto final se homogeneizó mediante un molino coloidal dentado. La grasa así obtenida es adecuada por ejemplo como grasa para cojinetes de rodamiento.

Ejemplo G (ejemplo comparativo):

50 En un reactor, en 3500g de éster de metil oleato, se colocaron 975g de calcio-12-hidroestearato, 225g de acetato de calcio y 15g de borato de calcio. La carga fue calentada mediante agitación en un programa de temperatura determinado hasta alcanzar 200°C. En la fase de enfriamiento, a la carga se agregaron aditivos a temperaturas determinadas. Después de la regulación de la carga a la consistencia deseada a través de la adición de 180 g de

éster de metil oleato, el producto final se homogeneizó mediante un molino de tres cilindros. La grasa lubricante así obtenida se estructura en base a materias primas mayormente renovables.

Ejemplo H:

5 En un reactor, en 1965g de éster de metil oleato, se colocaron 841g de calcio-12-hidroestearato, 219,5g de acetato de calcio, 15g de borato de calcio y 418g de lignosulfonato de calcio (Norlig 11 D, polvo de la empresa Borregard Lignotech). La carga fue calentada mediante agitación en un programa de temperatura determinado hasta alcanzar 200°C. En la fase de enfriamiento, a la carga se agregaron aditivos a temperaturas determinadas. Después de la regulación de la carga a la consistencia deseada a través de la adición de 1684 g de éster de trimetilol
10 proprantriolateo, el producto final se homogeneizó mediante un molino de tres cilindros. La grasa lubricante así obtenida se estructura en base a materias primas mayormente renovables.

Ejemplos I y J:

15 Las producciones de las formulaciones de ejemplo I y J corresponden a la producción del ejemplo H utilizando diferentes cantidades de calcio-12-hidroxiestearato, acetato de calcio y lignosulfonato de calcio, así como diferentes composiciones de aceites base de ésteres. Las grasas lubricantes así obtenidas se estructuran en base a materias primas mayormente renovables.

Tabla 1: Formulaciones de grasa del árbol articulado

Ejemplo	A Referencia	B Invención
Denominación	Complejo de calcio con MoS ₂	Complejo de calcio con 6 % de sulfonato de lignina
1. Espesante:		
1.1 Sulfonato de lignina:		
Lignosulfonato de calcio	0,0	6,1
1.2 Ácidos grasos / triglicéridos:		
Ácido graso mixto	4,8	2,9
Triglicérido mixto	4,8	2,8
1.3 Hidróxido alcalinotérreo:		
Ca(OH) ₂	1,8	1,5
1.4 Agente complejante:		
Acetato de calcio	4,8	3,0
Borato de calcio	0,1	0,2
2. Aceites base:		
Aceite mineral base mixta (donde v ₄₀ = 100mm ² /s)	79,5	80,8

ES 2 561 821 T3

Tabla 1 (continuación)

Ejemplo	A Referencia	B Invención
Denominación	Complejo de calcio con MoS2	Complejo de calcio con 6 % de sulfonato de lignina
3. Aditivos:		
Antioxidante 1	0,6	0,5
Antioxidante 2	0,6	0,5
Protección contra la corrosión	0,5	0,2
Lubricante sólido grafito	0,5	1,0
Lubricante sólido MoS2	1,8	0,0
Total	100	100
4. Datos característicos		
Método	Unidad	
4.1 Datos físicos generales		
Penetración no trabajada	DIN ISO 2137	0,1 mm
		263
Penetración trabajada 60 ciclos dobles	DIN ISO 2137	0,1mm
		351
Corrosión del cobre 24h / 100°C	DIN 51811	Nivel de evaluación
		1-100
Punto de goteo	DIN ISO 2176	°C
		240
Separación del aceite 18h/40°	C DIN 51817	%
		0,4
Separación del aceite 7d/40°C	DIN 51817	%
		2
4.2 Resistencia al agua		
resistencia al agua estática 3h/90°C	DIN 51807-1	Nivel de evaluación
		1-90
Pérdida de lixiviación a 80°C	DIN 51807-2	Nivel de evaluación
		1

Tabla 1 (continuación)

Ejemplo			A Referencia	B Invención
Denominación			Complejo de calcio con MoS2	Complejo de calcio con 6 % de sulfonato de lignina
4.3 Reducción de la fricción				
SRV a 80°C (40Hz, 1,5 mm de amplitud, 500N de carga)	ASTM D D5707-05			
Valor de fricción			0,107	0,097
Desarrollo			tranquilo	tranquilo
SRV a 150°C (40Hz, 1,5 mm de amplitud, 500N de carga)	ASTM D D5707-05			
Valor de fricción			0,097	0,085
Desarrollo			tranquilo	tranquilo
4.4 Efecto de protección contra el desgaste				
Carga de soldadura VKA	DIN 51350-4	N	3400	3800 N
Casquete esférico VKA 1000N/1min	DIN 51350-5	mm	1,02	0,62
4.5 Compatibilidad con materiales del fuelle				
4.6.1 Cloropreno Inepsa 4012 168h/120°C				
-Shore A	DIN 53505			-1
-Modificación del volumen	DIN 53521	%	+3,5	-0,5
- Modificación de la resistencia a la tracción	DIN 53504	%	-0,5	-1,2
- Modificación de la extensión	DIN 53504	%	-22,1	-19

Tabla 1 (continuación)

Ejemplo	A Referencia	B Invención
Denominación	Complejo de calcio con MoS ₂	Complejo de calcio con 6 % de sulfonato de lignina
4.6.2 Caucho NBR		
SRE NBR 34 7d/100°C DIN 53538-3		
-Shore A DIN 53505		-3
-Modificación del volumen del DIN 53521 %	+3,4	+ 3,1
- Modificación de la resistencia a la tracción DIN 53504 %	-2,9	-5
- Modificación de la extensión DIN 53504 %	-7,8	-4,5
4.6.3 Elastómeros TPE Hytrel 8332 336h/125°C		
-Shore D DIN 53505		-2
-Modificación del volumen del DIN 53521 %	+13,1	+ 6,2
- Modificación de la resistencia a la tracción DIN 53504 %	-32,9	+ 6,7
- Modificación de la extensión DIN 53504 %	-27	+61
Arnitel EB 463 336h/125°C		
-Shore D DIN 53505	-6	0
-Modificación del volumen del DIN 53521 %	+10,7	+10,2
- Modificación de la resistencia a la tracción DIN 53504 %	-15	-19,7
- Modificación de la extensión DIN 53504 %	-10	+ 7,8
4.6.4 Caucho EPDM Vamac Y76HR 336h/125°C		
-Shore A DIN 53505	+3	+5

Tabla 1 (continuación)

Ejemplo		A Referencia	B Invención
Denominación		Complejo de calcio con MoS2	Complejo de calcio con 6 % de sulfonato de lignina
-Modificación del volumen	del DIN 53521 %	+6	+ 0,3
- Modificación de la resistencia a la tracción	DIN 53504 %	-17,4	-1,8
- Modificación de la extensión	DIN 53504 %	-39	-35
5. Prueba de la vida útil en los árboles articulados de velocidad constante			
Vida útil	Millones de giros	13,6	11,2
Temperatura media de estado estacionario	°C	41,1	38,8

5

Tabla 2: Formulaciones de grasa del cojinete de rodillos

Ejemplo	C Referencia	D Invención	E Referencia	F Invención
Denominación	Complejo de calcio/litio	Complejo de calcio/litio con 6% de sulfonato de lignina	Complejo de calcio	Complejo de calcio con 5% de sulfonato de lignina
1. Espesante:				
1.1 Sulfonato de lignina:				
Lignosulfonato de calcio	0,0	6,0	0	5,1
1.2 Ácidos grasos / triglicéridos:				
12-HSA	8,0	5,0		
Ácido graso mixto			6,9	5,6
Triglicérido mixto			6,8	5,4
1.3 Hidróxido alcalinotérreo:				

Tabla 2 (continuación)

Ejemplo	C Referencia	D Invención	E Referencia	F Invención
Denominación	Complejo de calcio/litio	Complejo de calcio/litio con 6% de sulfonato de lignina	Complejo de calcio	Complejo de calcio con 5% de sulfonato de lignina
LiOH*H ₂ O	0,6	0,4		
Ca(OH) ₂	1,6	1,0	2,5	2,0
1.4 Agente complejante:				
Ácido sebácico	2,9	1,8		
Acetato de calcio	3,9	2,4	7,0	5,7
Borato de calcio			0,4	0,3
2. Aceites base:				
Aceite mineral base mixta (donde v ₄₀ = 100mm ² /s)	81,6	82,0	75,6	75,3
3. Aditivos:				
Antioxidante 1	0,2	0,2	0,2	0,2
Antioxidante 2	0,2	0,2	0,2	0,2
Protección contra la corrosión	1	1	0,4	0,3
Total				
4. Datos característicos	Método	Unidad		
4.1 Datos físicos generales				
Penetración no trabajada	DIN ISO 2137	0,1mm	299	278
Penetración trabajada 60 ciclos dobles	DIN ISO 2137		310	299
Punto de goteo	DIN ISO 2176	°C	206	230
Separación del aceite 18h/40°C	DIN 51817	%	2,2	1,1
Separación del aceite 7d/40°C	DIN 51817	%	4,1	3,9
4.2 Resistencia al agua				
resistencia al agua estática 3h/90°C	DIN 51807-1	Nivel de evaluación	de 1-90	1-90
			1-90	1-90

Tabla 2 (continuación)

Ejemplo			C Referencia	D Invención	E Referencia	F Invención
Denominación			Complejo de calcio/litio	Complejo de calcio/litio con 6% de sulfonato de lignina	Complejo de calcio	Complejo de calcio con 5% de sulfonato de lignina
Pérdida de lixiviación a 80°C	DIN 51807-2	Nivel evaluación	de	1	1	1
4.3 Protección contra la corrosión						
Agua destilada Emcor	DIN 51802	Nivel evaluación	de 0-0	0-0	0-0	0-0
4.5 Efecto de protección contra el desgaste						
Carga de soldadura VKA	DIN 51350-4	N	2000	3400	2000	3200
Casquete esférico VKA 1000N/1min	DIN 51350-5	0,1mm	0,91	0,45	0,89	0,67
5. Pruebas del cojinete de rodillos						
FAG-FE9 (A/1500/6000/120°C)	DIN51821-2					
vida útil media L10			78	110	35	78
vida útil media L50			115	220	74	156

5 Tabla 3: Formulación de grasa lubricante con aceites base a partir de materias primas renovables

Ejemplo	G Referencia	H Invención	I Invención	J Invención
Denominación	Complejo de calcio	Complejo de calcio	Complejo de calcio	Complejo de calcio
1. Espesante:				
1.1 Sulfonato de lignina:				
Lignosulfonato de calcio	0	7,1	9,9	5,1
1.2 Jabones elaborados:				
Ca-12-hidroxiestearato	19,5	14,1	19,8	10,1

Tabla 3 (continuación)

Ejemplo	G Referencia	H Invención	I Invención	J Invención			
Denominación	Complejo de calcio	Complejo de calcio	Complejo de calcio	Complejo de calcio			
1.6 Agente complejante:							
Acetato de calcio	4,5	2,9	4,0	2,1			
Borato de calcio	0,3	0,2	0,3	0,1			
2. Aceites base:							
Trimetilolpropano-trioleato				28,5			
Metiloleato	73,6	73,6	63,9	52,1			
3. Aditivos:							
Antioxidante	0,1	0,1	0,1	0,1			
Protección contra la corrosión	2	2,0	2,0	2,0			
Total							
4. Datos característicos	Datos	Método	Unidad				
4.1 Datos físicos generales							
Penetración trabajada	no	DIN 2137	ISO 0,1 mm	189	108	170	232
Penetración trabajada 60 ciclos dobles		DIN 2137	ISO 0,1mm	221	209	219	301
Corrosión del cobre 24h / 100°C		DIN 51811	Nivel de evaluación	1-100	1-100	1-100	1-100
Punto de goteo		DIN 2176	ISO °C	210	250	248	205
Separación del aceite 18h/40°		DIN 51817	%	0,4	0,0	0,0	0,4
Separación del aceite 7d/40°C		DIN 51817	%	0,6	0,5	0,1	2,5

Tabla 3 (continuación)

Ejemplo	G Referencia	H Invención	I Invención	J Invención
Denominación	Complejo de calcio	Complejo de calcio	Complejo de calcio	Complejo de calcio
4.2 Resistencia al agua				
resistencia al agua estática 3h/90°C	DIN 51807-1	Nivel de evaluación	1-90	1-90
4.3 Protección contra la corrosión				
Agua destilada Emcor	DIN 51802	Nivel de evaluación	1-1	1-1
4.5 Efecto de protección contra el desgaste				
Carga de soldadura VKA	DIN 51350-4	N	2000	2800
Casquete esférico VKA 1000N/1min	DIN 51350-5	0,1mm	0,89	0,67
			0,54	0,48

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para fabricar grasas lubricantes que contienen sulfonato de lignina, el cual comprende
- a) el paso de la puesta en contacto de:
- al menos un aceite base
- 5 - al menos un jabón de calcio de un ácido monocarboxílico saturado o insaturado con 10 a 32 átomos de carbono, eventualmente sustituido,
- al menos un agente complejante seleccionado de:
- 10 (i) una sal alcalina, exceptuando sal de sodio, una sal alcalinotérrea o sal de aluminio, un ácido monocarboxílico saturado o insaturado o ácidos hidroxycarboxílicos con 2 a 8, un ácido dicarboxílico con 2 a 16 átomos de carbono, eventualmente sustituido,
- (ii) una sal alcalina y/o sal alcalinotérrea de ácido bórico y/o de ácido fosfórico, incluyendo sus productos de reacción con LiOH y/o Ca(OH)₂, y
- (iii) sus mezclas y
- al menos un lignosulfonato de calcio con pesos moleculares medios como peso medio superior a 10000 g/mol,
- 15 calentamiento a más de 120°C para la reacción y expulsión de componentes con punto de ebullición bajo para fabricar una grasa base y
- b) el paso del enfriamiento añadiendo aceite base y eventualmente aditivos mediante mezclado.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso a) se agrega hidróxido de calcio y eventualmente otros hidróxidos alcalinotérreos.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la grasa lubricante se regula de modo alcalino, en particular a través de la adición en exceso de hidróxido de calcio.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el calentamiento tiene lugar a temperaturas superiores a 180°C.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque junto con hidróxido de calcio, en el paso a) se utilizan también hidróxido de litio, hidróxido de magnesio y/o hidróxido de aluminio, así como alcoholato de aluminio y/o oxoalcoholato de aluminio y/o jabones de litio, magnesio y/o de aluminio de un ácido monocarboxílico saturado o insaturado con 10 a 32 átomos de carbono, eventualmente sustituido.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la grasa lubricante, independientemente una de otra, contiene:
- 30 - 55 a 92 % en peso, en particular 70 a 85 % en peso del aceite base,
- 0 a 40 % en peso, en particular 2 a 10 % en peso de aditivos,
 - 3 a 40 % en peso, en particular 5 a 20 % en peso de los jabones de calcio y
 - 0,6 a 10 % en peso de agentes complejantes, y
 - eventualmente exceso de Ca(OH)₂, preferentemente de 0,01 a 2 % en peso, y
- 35 - 0,5 a 15 % en peso, y de forma especialmente preferente de 4 a 8 % en peso de lignosulfonato de calcio, eventualmente junto con otros lignosulfonatos alcalinotérreos, respectivamente referido a la composición total de la grasa lubricante.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la grasa base del paso a) puede fabricarse utilizando

ES 2 561 821 T3

- 40 a 70 % en peso, en particular 45 a 60 % en peso del aceite base,
 - 10 a 60 % en peso, en particular 15 a 50 % en peso de los jabones de calcio y
 - 5 a 30 % en peso de agentes complejantes, y
 - eventualmente exceso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, preferentemente de 0,02 a 4 % en peso, y
- 5 - 0,7 a 30 % en peso de lignosulfonato de calcio, eventualmente junto con otros lignosulfonatos alcalinotérreos, respectivamente en referencia a la composición total de la grasa lubricante.
8. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 4, caracterizado porque la grasa lubricante, independientemente una de otra, contiene 0,2 - 5 % en peso de grafito y/o ningún lubricante sólido o menos de 1 % en peso de lubricante sólido, en particular no contiene MoS_2 .
- 10 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el jabón de calcio se fabrica en el lugar como producto de reacción de hidróxido de calcio, con un ácido monocarboxílico saturado o insaturado con 10 a 32 átomos de carbono, en particular con 16 a 20 átomos de carbono, eventualmente sustituido por ejemplo por hidroxilo, como éster o anhídrido.
- 15 10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente complejante se agrega durante el paso a) como producto de reacción en base a una sal de calcio, en particular hidróxido de calcio, con un ácido monocarboxílico saturado o insaturado con 2 a 8, en particular 2 a 4, átomos de carbono o con un ácido dicarboxílico con 2 a 16, en particular 2 a 12 átomos de carbono, de forma respectiva eventualmente sustituido, por ejemplo por hidroxilo, como éster o anhídrido.
- 20 11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente complejante es una sal de calcio de un ácido carboxílico y se fabrica en el lugar durante el paso a) a través de la adición de un ácido monocarboxílico saturado o insaturado con 2 a 8, en particular 2 a 4, átomos de carbono o con un ácido dicarboxílico con 2 a 16, en particular 2 a 12 átomos de carbono, de forma respectiva eventualmente sustituido, por ejemplo por hidroxilo, como éster o anhídrido.
- 25 12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se elimina el agua del lignosulfonato de calcio antes de la adición, alcanzando valores inferiores a 0,5 % en peso, por ejemplo a través del calentamiento en aceite base por encima de 95°C, en particular por encima de 100°C hasta por ejemplo 120°C.
13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la composición contiene de 0,5 a 10 % en peso de agente complejante.
14. Composición de grasa lubricante que contiene
- 30 - 55 a 92 % en peso, en particular 70 a 85 % en peso del aceite base,
- 0 a 40 % en peso, en particular 2 a 10 % en peso de aditivos,
- 3 a 40 % en peso, en particular de 5 a 20 % en peso, de jabones de calcio de un ácido monocarboxílico saturado o insaturado con 10 a 32 átomos de carbono, eventualmente sustituido,
- 0,5 a 10 % en peso de agentes complejantes, seleccionados de:
- 35 (i) una sal alcalina, exceptuando sal de sodio, una sal alcalinotérrea o sal de aluminio, un ácido monocarboxílico saturado o insaturado o ácidos hidroxycarboxílicos con 2 a 8, un ácido dicarboxílico con 2 a 16 átomos de carbono, eventualmente sustituido,
- (ii) una sal alcalina y/o sal alcalinotérrea de ácido bórico y/o de ácido fosfórico, incluyendo sus productos de reacción con LiOH y/o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, eventualmente $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en exceso, preferentemente de 0,01 a 2 % en peso, y
- 40 - (iii) sus mezclas y
- 0,5 a 15 % en peso, y de forma especialmente preferente de 2 a 8 % en peso de lignosulfonato de calcio, eventualmente junto con otros lignosulfonatos alcalinotérreos, respectivamente en referencia a la composición total

ES 2 561 821 T3

de la grasa lubricante, donde la composición presenta un valor de penetración de cono (penetración trabajada) de 265 a 365 mm/10 a 25°C, determinada según ISO 2137.

15. Composición según la reivindicación 14, caracterizada porque la composición presenta un valor de penetración de cono (penetración trabajada) de 285 a 355 mm/10, determinada según ISO 2137.

5 16. Composición según al menos una de las reivindicaciones 14 ó 15, caracterizada porque el aceite base presenta una viscosidad cinemática de 20 a 2500 mm²/s, preferentemente de 40 a 500 mm²/s, a 40 °C.

17. Composición según al menos una de las reivindicaciones 14 a 16, caracterizada porque el agente complejante se compone de

10 - una sal alcalina, preferentemente una sal de litio, sal alcalinotérrea, preferentemente sales de calcio, o sal de aluminio de un ácido monocarboxílico saturado o insaturado con 2 a 8, en particular 2 a 4 átomos de carbono o de un ácido dicarboxílico con 2 a 16, en particular 2 a 12 átomos de carbono, eventualmente sustituido.

18. Composición según al menos una de las reivindicaciones 14 a 17, caracterizado porque el aditivo comprende uno o varios miembros seleccionados del siguiente grupo:

15 - compuestos de amina, compuestos de fenol, antioxidantes que contienen sulfuro, ditiocarbamato de zinc o ditioposfato de zinc como antioxidantes;

- compuestos organoclorados, azufre, fósforo o borato de calcio, ditioposfato de zinc, compuestos orgánicos de bismuto como aditivos de alta presión;

- polioliros C2 a C6, ácidos grasos, éster de ácidos grasos o aceites animales o vegetales;

- sulfonato de petróleo, dinonil-naftalen-sulfonato o éster de sorbitano como anticorrosivos;

20 - benzotriazol o nitrito de sodio como desactivadores de metal;

- polimetacrilato, poliisobutileno, oligo-dec-1-eno, y poliestirenos como mejoradores de viscosidad;

- dialquil ditiocarbamato de molibdeno o dialquil ditiocarbamato de sulfuro de molibdeno o aminas aromáticas como aditivos de protección contra el desgaste;

25 - polímeros funcionales, como por ejemplo oleil amidas, compuestos orgánicos a base de poliéter y amida, o ditiocarbamato de molibdeno como reductor de la fricción (friction modifier); y

- polvo de polímero como poliamidas, poliimidas o PFTE, grafito, óxidos metálicos, nitruro de boro, sulfuros metálicos, como por ejemplo sulfuro de molibdeno, sulfuro de wolframio o sulfuros mixtos a base de wolframio, molibdeno, bismuto, estaño y zinc, sales inorgánicas de los metales alcalinos y alcalinotérreos, como por ejemplo carbonato de calcio, fosfatos de sodio y de calcio, como lubricantes sólidos.

30 19. Composición según al menos una de las reivindicaciones 14 a 18, caracterizada porque la grasa lubricante es resistente al agua, a saber,

a) según el ensayo conforme a la norma DIN 51807-1 de los niveles de evaluación 1-90 y/o

b) según el ensayo conforme a la norma DIN 51807-2 de los niveles de evaluación 1-80.

35 20. Composición según al menos una de las reivindicaciones 14 a 19, caracterizada porque el lignosulfonato de calcio presenta un peso molecular medio (Mw, peso medio) superior a 10000, en particular superior a 12000 o incluso superior a 15000 g/mol, el cual, independientemente de ello, contiene de 2 a 12 % en peso, en particular de 4 a 10 % en peso de azufre (calculado como azufre elemental) y/o también de forma independiente, de 5 a 15 % en peso, en particular de 8 a 15 % en peso de calcio.

40 21. Composición según al menos una de las reivindicaciones 14 a 20, caracterizada porque la grasa lubricante contiene un aceite base a base de materias primas renovables y/o se encuentra formada en un porcentaje superior al 95% a base de materias primas renovables.

22. Composición según al menos una de las reivindicaciones 14 a 20, caracterizada porque la composición presenta un punto de goteo superior a 200°C según DIN ISO 2176.

23. Utilización de la composición según al menos una de las reivindicaciones 14 a 22 para lubricar al menos un mecanismo de engranajes.

24. Utilización de la composición según al menos una de las reivindicaciones 14 a 22 para lubricar puntos de lubricación en articulaciones de velocidad constante con un fuelle del árbol articulado, conformado de ésteres de poliéter como material del fuelle del árbol articulado.

5