

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 563 407**

51 Int. Cl.:

C10M 133/40	(2006.01)	C10N 30/06	(2006.01)
C10M 133/44	(2006.01)	C10N 40/04	(2006.01)
C10M 133/46	(2006.01)	C10N 50/10	(2006.01)
C10M 135/10	(2006.01)		
C10M 137/08	(2006.01)		
C10M 137/12	(2006.01)		
C10M 169/04	(2006.01)		
C10M 171/00	(2006.01)		
C10N 20/00	(2006.01)		
C10N 30/02	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96

Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2008 E 08758645 (9)**

97

Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2015 EP 2164935**

54

Título: **Composición de grasa lubricante**

30

Prioridad:

20.06.2007 DE 102007028425
20.05.2008 DE 102008024284

45

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.03.2016

73

Titular/es:

KLÜBER LUBRICATION MÜNCHEN SE & CO. KG
(100.0%)
Geisenhausenerstrasse 7
81379 München, DE

72

Inventor/es:

BODESHEIM, GÜNTHER;
SCHMIDT-AMELUNXEN, MARTIN;
SOHN, DIETER;
GRUNDEI, STEFAN y
HÖPKE, ANDREA

74

Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

Observaciones :

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

ES 2 563 407 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 lubricante.

5 **[0001]** La invención se refiere a composiciones de grasa lubricante que presentan una mezcla de aceites base hecha a base de aceites con viscosidades habituales para lubricantes industriales (ISO VG 2 a ISO VG 1500), un líquido iónico, un espesante hecho p. ej. a base de un compuesto de poliurea, y aditivos habituales, que son utilizables tanto a las temperaturas de uso corrientes de más de 120°C a 260°C, y en particular a una temperatura de uso situada dentro de la gama de temperaturas que va desde más de 180° hasta 260°C, como a bajas temperaturas de hasta -60°C. La invención se refiere también a un procedimiento de fabricación de composiciones de grasa lubricante de este tipo.

10 **[0002]** El desarrollo de nuevos lubricantes debe acompañar al general perfeccionamiento de la técnica, que plantea nuevas y mayores exigencias en cuanto a las composiciones de grasa lubricante. Las conocidas composiciones de grasa lubricante hechas a base de aceite mineral y/o aceite sintético ya no están a la altura de estas exigencias.

15 **[0003]** Los lubricantes encuentran aplicación en la tecnología de los vehículos, en las técnicas de transporte, en la construcción de maquinaria y en la ofimática, así como en máquinas e instalaciones industriales, pero también en los sectores de las máquinas domésticas y de la electrónica de mantenimiento.

20 **[0004]** En los rodamientos y cojinetes de fricción los lubricantes se encargan de que entre las partes que se deslizan o ruedan una sobre otra se forme una película lubricante de separación y transmisora de carga. Con ello se logra que las superficies metálicas no se toquen y con ello tampoco se produzca desgaste. Los lubricantes deben por consiguiente satisfacer estrictas exigencias. Forman parte de las mismas las extremas condiciones de servicio, tales como los muy altos o los muy bajos números de revoluciones, las altas temperaturas debidas a los altos números de revoluciones o al calentamiento exógeno, y las muy bajas temperaturas, como por ejemplo las que se dan en el caso de los cojinetes que trabajan en ambiente frío, o en las condiciones de uso en los vehículos aéreos y espaciales. Asimismo los lubricantes modernos deberían ser utilizables bajo las así llamadas condiciones de sala limpia, para impedir la contaminación de la sala debido a la abrasión o al consumo de lubricantes. Además, en el uso de los modernos lubricantes debería evitarse que los mismos se evaporen y con ello se “conviertan en laca”, es decir, que tras un corto periodo de uso devengan sólidos y ya no presenten acción lubricante alguna. También se espera de los lubricantes que satisfagan exigencias especiales en el uso con vistas a que las superficies de fricción o de rodadura de los cojinetes no se vean atacadas por un escaso rozamiento, a que las superficies de los cojinetes presenten un funcionamiento silencioso, y a que pueda contarse con largos periodos de tiempo en funcionamiento sin relubricación. Los lubricantes también deben resistir la acción de fuerzas tales como la fuerza centrífuga, la fuerza de la gravedad y las vibraciones.

35 **[0005]** Un parámetro importante para un largo tiempo de funcionamiento de un rodamiento lubricado con grasa dentro de la gama de las altas temperaturas es además de la temperatura superior de uso según la norma DIN 51825 el comportamiento del lubricante en materia de ruido. Una grasa lubricante al tomar parte en la revolución (arrollamiento, batanado) puede excitar vibraciones en el rodamiento, las cuales como “ruidos del lubricante” están situadas dentro de la bandas de frecuencia media de 300 a 1.800 Hz y alta de 1.800 a 10.000 Hz, en comparación con los ruidos del rodamiento situados dentro de la banda de baja frecuencia de 50 a 300 Hz. Al ruido del lubricante se superponen las puntas de ruido que se producen al ser partículas duras arrolladas por los cuerpos rodantes en forma de impulsos de choque en el anillo del rodamiento. La valoración del comportamiento en materia de ruido se hace según el método Bequiet de SKF, que se basa en la evaluación estadística de las puntas de ruido y la asignación a las clases de ruido BQ1 a BQ4. Al incrementarse los valores de la clase de ruido empeoran el comportamiento en materia ruido y la vida útil de los rodamientos (H. Werries, E. Paland, FVA-Studie zum Thema “Geräuscharme Schmierfette”, Universidad de Hannover 1994). Así, un 100% de clase de ruido BQ1 caracteriza un muy buen comportamiento en materia de ruido, y bajos porcentajes exclusivamente en la clase de ruido BQ4 caracterizan un muy mal comportamiento en materia de ruido.

50 **[0006]** Cuanto mejor es el comportamiento de una grasa lubricante en materia de ruido, tanto menores son las vibraciones del cojinete producidas por el lubricante. Esto es equivalente a una baja sollicitación del cojinete y conduce a una más larga duración de los cojinetes en condiciones de funcionamiento.

55 **[0007]** El uso de líquidos iónicos, llamados también de aquí en adelante IL (= Ionic Liquid), en la técnica de la lubricación ha sido intensivamente investigado en los últimos años, puesto que mediante la modificación de los cationes o aniones podría contarse con un amplio espectro de uso. Son líquidos iónicos las así llamadas masas fundidas salinas, que preferiblemente son líquidas a temperatura ambiente o bien poseen por definición un punto de fusión < 100°C. Son conocidas combinaciones de cationes y aniones que pueden conducir a líquidos iónicos p. ej. las de dialquilimidazolio, piridinio, amonio y fosfonio, etc. con aniones orgánicos tales como sulfonatos, imidas, metidas, etc. así como con aniones inorgánicos tales como halogenuros y fosfatos, etc., siendo pensable también cualquier otra combinación de cationes y aniones con la que pueda lograrse un bajo punto de fusión. Los líquidos iónicos poseen en dependencia de su estructuración química una presión de vapor extremadamente baja, son incombustibles y a menudo térmicamente estables hasta temperaturas de más de 260°C, y además son también lubricantes.

60

- 5 **[0008]** La WO 2006/077082 describe un procedimiento para la estanqueización de ejes rotativos usando retenes frontales, así como el uso de líquidos iónicos como parte integrante del líquido de barrera para retenes frontales para la estanqueización de ejes rotativos. Estos líquidos de barrera se supone que sirven para estanqueizar adicionalmente los ejes rotativos. Los líquidos de barrera conocidos son agua o aceites cuyos comportamientos con respecto a la interacción con el entorno de máquinas con altas exigencias en materia de estanqueidad se supone que son mejorados mediante el uso de líquidos iónicos.
- 10 **[0009]** La DE 10 2004 033 021 A1 describe el uso de líquidos iónicos como líquidos hidráulicos, en donde se supone que se reduce la compresibilidad de los medios líquidos transmisores de presión y que con ello se mejora la eficiencia de los sistemas hidráulicos en materia de transmisión de energía.
- 15 **[0010]** Por la DE 10 2005 007 100 A1 es conocida una máquina de proceso o de trabajo en la que se usa como líquido de servicio un líquido iónico. También dentro del marco del uso, este líquido iónico se usa como líquido de servicio, como líquido lubricante, como líquido de barrera, como líquido de estanqueización, como líquido transmisor de presión y con aplicaciones similares.
- 20 **[0011]** La WO 2006 109 652 describe una composición de grasa lubricante que contiene un líquido iónico como aceite base.
- 25 **[0012]** El uso de lubricantes líquidos exige por regla general la utilización de juntas de estanqueidad costosas. Las grasas lubricantes poseen en sí mismas una acción estanqueizante. Puede prescindirse del uso de costosas juntas de estanqueidad, y se puede trabajar con sencillas tapas o discos de obturación.
- 30 **[0013]** El objetivo de la presente invención es el de aportar una composición de grasa lubricante que satisfaga las exigencias anteriormente mencionadas, y que en particular sea aplicable en condiciones de altas y bajas temperaturas, que presente una baja presión de vapor o bien no presente presión de vapor alguna y por consiguiente no se evapore al ser usada, y que además presente un buen comportamiento en materia de ruido y largos tiempos de funcionamiento y prácticamente no produzca desgastes del rodamiento. La composición de grasa lubricante debe además producir una separación de aceite adecuada para la aplicación.
- 35 **[0014]** Esta finalidad es alcanzada según la invención mediante una composición de grasa lubricante que consta de una mezcla hecha a base de una mezcla de aceites base hecha a base de aceites con viscosidades habituales para los lubricantes industriales (ISO VG 2 a ISO VG 1500), un líquido iónico o una mezcla de varios líquidos iónicos, un espesante hecho por ejemplo a base de un compuesto de poliurea y aditivos habituales que sean utilizables tanto a temperaturas de uso de más de 120°C a 260°C como a bajas temperaturas de hasta -60°C.
- 40 **[0015]** La mezcla de aceites base puede ser aceite sintético, un aceite mineral y/o un aceite nativo. Estos aceites pueden usarse en solitario o bien en combinación en dependencia de la utilización.
- 45 **[0016]** Los aceites sintéticos se seleccionan de entre los miembros del grupo que consta de un éster de un ácido di-, tri- o tetracarboxílico alifático o aromático con uno o varios alcoholes de C₇ a C₂₂ mezclados, un polifeniléter o un difeniléter alquilado, un éster de trimetilolpropano, pentaeritrito o dipentaeritrito con ácidos carboxílicos de C₇ a C₂₂ alifáticos, ésteres de ácidos diméricos de C₁₈ con alcoholes de C₇ a C₂₂ y ésteres complejos, como componentes únicos o en cualquier mezcla. El aceite sintético puede además ser seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de poli- α -olefinas, naftalinas alquiladas, benzoles alquilados, poliglicoles, aceites de silicona y perfluoropolíéters.
- 50 **[0017]** Los aceites minerales pueden ser seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de aceites de hidrocrqueo de parafina básicos, de nafteno básicos o aromáticos, y líquidos de gas a líquido (GTL). GTL significa Proceso de Gas a Líquido y describe un proceso de fabricación de lubricante a partir de gas natural. El gas natural es convertido mediante de reformación gaseosa en gas de síntesis, y éste es luego convertido en combustibles por medio de la Síntesis de Fischer-Tropsch mediante catalizadores. Los catalizadores y las condiciones de proceso gobiernan la clase de combustible, o sea si se fabrica bencina, keroseno, diésel o aceites. De la misma manera puede usarse según el proceso de carbón a líquido (CTL) carbón como materia prima, y en el proceso de biomasa a líquido (BTL) puede usarse biomasa como materia prima.
- 60 **[0018]** Como aceites nativos pueden usarse triglicéridos de origen animal/vegetal que hayan sido refinados según procedimientos conocidos como por ejemplo el de la hidrogenación. Los aceites de triglicéridos particularmente preferidos son aceites de triglicéridos modificados genéticamente con alto porcentaje de ácido oleico. Son típicos aceites vegetales aquí usados y genéticamente modificados con alto porcentaje de ácido oleico los miembros del grupo que consta de aceite de azafrán, aceite de maíz, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de semilla de lino, aceite de cacahuete, aceite de lesquerella, aceite de hierba de la pradera y aceite de palma.

[0019] En los líquidos iónicos, como ya se ha expuesto anteriormente, mediante la adecuada elección de los cationes y aniones se logra la respectiva propiedad deseada de la composición de lubricante, tal como el incremento de la duración y la acción lubricante del lubricante, el ajuste de la viscosidad para mejorar la adecuación a la temperatura, y el ajuste de la conductividad eléctrica para la ampliación del campo de aplicación.

5

[0020] Son IL adecuados los siguientes:

Butilmetilpirrolidinio-tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato (MBPPFET),
 Trihexil(tetradecil)fosfonio-bis(trifluorometilsulfonil)imida (HPDimida),
 1-etil-3-metilimidazoliometilsulfato (EMIM etilsulfato),
 1-etil-3-metilimidazoliobis(trifluorometilsulfonil)imida (EMIMimida),
 1-etil-2,3-dimetilimidazolio-bis(trifluorometilsulfonil)imida (EMMIMimida),
 N-etil-3-metilpiridinio-nonafluorobutanosulfonato (EMPiflato)

10

[0021] El espesante es ya sea un producto de reacción de un diisocianato, y preferiblemente 2,4-diiisocianatotoluol, 2,6-diiisocianatotoluol, 4,4'-diiisocianatodifenilmetano, 2,4'-diiisocianatodifenilmetano, 4,4'-diiisocianatodifenilo, 4,4'-diiisocianato-3,3'-dimetildifenilo o 4,4'-diiisocianato-3,3'-dimetilfenilmetano, que pueden usarse en solitario o bien en combinación, con una amina de fórmula general R'_2N-R o una diamina de fórmula general $R'_2N-R-N-R'_2$, siendo R un resto arilo, alquilo o alquileno con 2 a 22 átomos de carbono y siendo R' un hidrógeno, un resto alquilo, alquileno o arilo, pudiendo ser idéntico o distinto, o con mezclas de aminas y diaminas, o bien se selecciona de entre los miembros del grupo que consta de jabones metálicos, sulfonatos metálicos, jabones complejos metálicos, bentonita, polvo de silicato, politetrafluoroetileno (PTFE), poliamida y poliimida.

15

20

[0022] Además las composiciones de grasa lubricante según la invención contienen aditivos habituales contra la corrosión y la oxidación y para la protección contra las influencias metálicas, que están en forma de compuestos de quelatos, captoreadores de radicales, estabilizadores UV o formadores de capas de reacción, así como lubricantes sólidos inorgánicos u orgánicos, como por ejemplo poliimidias, politetrafluoroetileno (PTFE), grafito, óxidos metálicos, nitruro de boro, disulfuro de molibdeno y fosfato. En particular se usan aditivos en forma de compuestos con contenido de fósforo y con contenido de azufre, como p. ej. dialquilditiofosfato de cinc y éster de ácido bórico como agentes antidesgaste bajo presión extrema, aminofenoles aromáticos y compuestos de azufre como antioxidantes, sales metálicas, ésteres, compuestos con contenido de nitrógeno y compuestos heterocíclicos como medios para impedir la corrosión, monoéster o diéster de glicerina como agentes protectores contra la fricción, y poliisobutileno y polimetacrilato como agentes mejoradores de la viscosidad.

25

30

[0023] Las composiciones de grasa lubricante según la invención contienen de un 5 a un 95% en peso de mezcla de aceites base, de un 1 a un 30% en peso de líquido iónico, de un 3 a un 50% en peso de espesante, y de un 0,1 a un 10% en peso de aditivos.

35

[0024] En estas composiciones de grasa lubricante la viscosidad del aceite base está situada dentro de la gama de valores que va desde 1,98 hasta 1650 $\text{mm}^2/\text{seg.}$, y la del líquido iónico está situada dentro de la gama de valores que va desde 1,98 hasta 1650 $\text{mm}^2/\text{seg.}$

40

[0025] Además las composiciones de grasa lubricante presentan puntos de goteo según DIN ISO 2176 de $> 180^\circ\text{C}$ y según DIN 51825 son adecuadas para temperaturas de uso de hasta -60°C .

45

[0026] Las composiciones de grasa lubricante son adecuadas para aplicaciones para temperaturas superiores de uso de más de 120°C a 260°C y para bajas temperaturas de uso de -60°C según DIN 51285. Dichas composiciones de grasa lubricante pueden también usarse a temperaturas superiores de uso de más 180°C y para bajas temperaturas de uso de hasta -60°C según DIN 51825.

50

[0027] Sorprendentemente mediante la combinación de los componentes anteriormente mencionados se ha obtenido una composición de lubricante que presenta una más larga duración debido al retardo del incremento de la viscosidad y con ello al retardo de la conversión en laca/del endurecimiento del lubricante como consecuencia de la apenas existente evaporación del líquido iónico. Además mediante el uso de líquidos iónicos puede obtenerse una composición de grasa lubricante cuya inflamabilidad está reducida, que es estable frente a las influencias oxidativas y térmicas, que es utilizable en forma líquida dentro de una amplia gama de condiciones, que tiene una presión de vapor despreciable y cuya viscosidad puede ser adecuadamente ajustada.

55

[0028] Puesto que a menudo se usan grasas de urea en rodamientos en los que reinan altas temperaturas y se alcanzan largos tiempos de funcionamiento, es necesario adaptar las grasas para tales aplicaciones, puesto que las grasas de urea tienden al endurecimiento a altas temperaturas. Esto puede conducir a que los rodamientos de rodillos o los rodamientos de bolas con diámetros del anillo interior de 100 mm o más no reciban suficiente aceite. Además el endurecimiento descrito puede conducir a que las conducciones para la relubricación queden obstruidas y a que con ello no sea posible una aportación de grasa sin usar, o bien a que la grasa endurecida ya no se mezcle con la grasa sin usar. Es deseable que puedan usarse grasas de urea con una más alta separación de aceite y una menor tendencia al

60

endurecimiento a altas temperaturas. Tales productos perfeccionados pueden encontrar aplicación por ejemplo en rodamientos en la industria de las instalaciones de fabricación de cartón ondulado, en la industria transformadora de la madera y en cojinetes de ruedas de vehículos industriales.

5 **[0029]** En las grasas de jabones metálicos, y en particular en las grasas de jabones de litio y en las grasas de jabones complejos de litio, se pone por el contrario de manifiesto a elevadas temperaturas una excesiva liberación de aceite, de manera que a pesar de que se usen juntas de estanqueidad se producen pérdidas de aceite que limitan la duración de los cojinetes.

10 **[0030]** Se ha descubierto ahora que mediante la adición de líquidos iónicos se consigue paliar las desventajas anteriormente descritas.

15 **[0031]** Los ejemplos siguientes demuestran que una composición de grasa lubricante que contiene urea como espesante puede ser usada para la lubricación de rodamientos de rodillos o rodamientos de bolas con anillos interiores con diámetros de al menos 100 mm, evitándose las desventajas de las conocidas composiciones de grasa lubricante hechas a base de urea.

20 **[0032]** Asimismo las composiciones de grasa lubricante de este tipo pueden usarse para la lubricación de rodamientos de rodillos o rodamientos de bolas con anillos interiores con diámetros de al menos 100 mm.

[0033] Las composiciones que se indican a continuación han resultado ser particularmente ventajosas formas de realización de la composición de grasa lubricante según la presente invención.

25 **[0034]** Composiciones de grasa lubricante según la reivindicación 1, que constan de un 79% en peso de poli- α -olefina como aceite base, un 17% en peso de jabón simple de litio como espesante, un 4% en peso de aditivos y de un 1 a un 30% en peso de butil-metilpirrolidinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida como líquido iónico.

30 **[0035]** Una composición de grasa lubricante que consta de un 73,5% en peso de poli- α -olefina, un 4,5% en peso de espesante de urea, un 15% en peso de espesante de jabón complejo de litio, un 3% en peso de aditivos y un 4% en peso de lubricantes sólidos, en la que está adicionalmente incorporado de un 1 a un 5% en peso de líquidos iónicos, seleccionándose el líquido iónico de entre los miembros del grupo que consta de trihexil(tetradecil)fosfoniobis(trifluorometilsulfonil)imida o N-etil-3-metilpiridinio-nonafluorobutanosulfonato.

35 **[0036]** También son ventajosas para el uso según la presente invención las composiciones de grasa lubricante que constan de un 85% en peso de mezcla de ésteres, un 7,5% en peso de espesante de urea, un 5% en peso de mezcla de aditivos y de un 2,5 a un 10% en peso de 1-etil-3-metilimidazoliobis-(trifluorometilsulfonil)imida.

40 **[0037]** También son aplicables según la invención composiciones de grasa lubricante que constan de un 84% en peso de ésteres sintéticos, un 14% en peso de espesante de urea, un 2% en peso de aditivos y de un 1 a un 3% en peso de 1-etil-3-metilimidazoliometilsulfato.

45 **[0038]** Puede aplicarse una composición de grasa lubricante que conste de un 76% en peso de una mezcla de ésteres sintéticos y poli- α -olefinas, un 15% en peso de espesante de urea, un 9% en peso de aditivos y adicionalmente de un 1 a un 10% en peso de butilmetilpirrolidinio-bis(trifluorometilsulfonil)imida.

50 **[0039]** Las composiciones de lubricante según la invención se obtienen ya sea a base de mezclar con el líquido iónico el aceite base espesado con diurea y/o poliurea y homogeneizando a continuación la mezcla por medio de un homogeneizador de alta presión y/o de un molino de tres rodillos, o bien mezclando con el líquido iónico el aceite base y espesando in situ en esta mezcla mediante la síntesis del compuesto de poliurea o de diurea y realizando a continuación una homogeneización por medio de un homogeneizador de alta presión y/o de un molino de tres rodillos.

[0040] Se aclara ahora más detalladamente la invención mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplos

55 **[0041]** En la medida en que no se indique otra cosa en los ejemplos, los porcentajes se refieren a porcentajes en peso. Mediante la adición del líquido iónico se reduce la proporción porcentual del aceite base restante, siempre que no se indique otra cosa, correspondientemente.

Ejemplo 1

60 **[0042]** Para la fabricación de una composición de grasa lubricante se mezclan un 77% en peso de una mezcla de éster de ácido trimelítico/piromelítico como aceite base, un 10% en peso de MPBimida como líquido iónico, un 8% en peso de poliurea y/o diurea como espesante y un 5% en peso de agente protector contra la corrosión, antioxidante y agente

protector contra el desgaste como aditivos. Los líquidos iónicos se añaden a la mezcla tras la fabricación in situ del espesante en aceite base y se homogeneizan mediante homogeneizadores de alta presión, molino de tres rodillos u otro procedimiento adecuado.

- 5 **[0043]** En primer lugar se realizó con la composición de grasa lubricante así obtenida una prueba de ruido según DIN ISO 2137, y los resultados están indicados en la Tabla 1.

Tabla 1
SKF – Prueba Ruido Grasa BeQuiet+

Prueba Bequiet +
Clase de grasa: GN1
0% BQ1, 26% BQ2, 82% BQ3, 99% BQ4

Penetración en reposo cono de ¼ en mm ⁻¹ DIN ISO 2137	Penetración de batanado cono de ¼ 60 DT en mm ⁻¹ DIN ISO 2137	Punto de goteo °C DIN ISO 2176	Fluopresión a -40°C DIN 51805
64 (264)	71 (290)	190°C	475 mbares

Resistencia al agua 3 h/90°C DIN 51807 Parte 1	Separación de aceite 7 d 40°C DIN 51817	Separación de aceite 30 h 150°C FTMS 791 C 321	Pérdida por evaporación 24 h 150°C DIN 58397 T 1	Corrosión del cobre 24 h 150°C DIN 51811
0	1,95%	3,2%	3,8%	1b

- 10 **[0044]** La temperatura superior de uso se determinó según DIN 51825 en el banco de pruebas de rodamientos FAG FE-9, Prueba FAG FE 9 a 180°C, 6000 rpm, 1500 N, montaje A:

L 10 = 73 h

L 50 = 222 h

$\beta = 1,7$,

- 15 Estos resultados demuestran que las composiciones de grasa lubricante según la invención no tan sólo satisfacen las exigencias de la prueba de ruido y de las normas DIN para grasas para rodamientos, sino que superan con mucho estos valores.

Ejemplo 2

20

[0045] Para la fabricación de una composición de grasa lubricante, a una grasa que consta de un 79% en peso de una mezcla de poli- α -olefinas como aceite base, un 17% en peso de un jabón simple de litio como espesante y un 4% en peso de aditivos se le añade adicionalmente un 10 y un 30% en peso de MPBimida como líquido iónico. El aceite iónico se añade al aceite base tras la fabricación in situ de la grasa de jabón de litio, y se agita y se homogeneiza.

25

Tabla 2

Muestra	Grasa de jabón de litio	Grasa de jabón litio con un 10% de IL	Grasa de jabón de litio con un 30% de IL
Penetración en reposo en mm ⁻¹ DIN ISO 2137	278	274	278
Penetración de batanado 60 DT en mm ⁻¹ DIN ISO 2137	286	278	298
Punto de goteo °C DIN ISO 2176	189	197	199
Resistencia al agua 3 h / 90°C	1	2	1
Separación de aceite 24 h / 150°C FTMS 791 C 321	6,09%	3,62%	2,45%
Pérdida por evaporación 24 h / 150°C	3,98%	4,15%	3,42%

[0046] La Tabla 2 demuestra la clara reducción de la separación de aceite mediante la adición del líquido iónico, manteniéndose los otros parámetros sometidos a ensayo.

- 30 **[0047]** El aceite separado (norma FTMS) fue identificado como aceite base, es decir que no se separa líquido iónico alguno.

[0048] Según la formulación básica anteriormente descrita para una grasa de jabón de litio según el Ejemplo 2 se realizaron más ensayos con menores cantidades de líquido iónico, y los resultados están indicados en la Tabla 3.

Tabla 3

Muestra	Formulación estándar	con un 5% de MBPimida	con un 2% de MBPimida	con un 1% de MBPimida
Penetración en reposo en mm ⁻¹ DIN ISO 2137	278	264	264	274
Penetración de batanado 60 DT en mm ⁻¹ DIN ISO 2137	286	274	268	274
Separación de aceite 30 h 150°C FTMS 791 C 321	10,1%	4,4%	4,6%	4,9%
Pérdida por evaporación 24 h 150°C DIN 58397 Parte 1	3,98%	4,7%	4%	3,5%

[0049] También al usar de un 1 a un 5% en peso de líquido iónico se pone asimismo de manifiesto una reducida separación de aceite, incluso cuando el tiempo de ensayo se prolonga hasta 30 horas.

5 Ejemplo 3

[0050] En este ejemplo, a base de una grasa para rodamientos que consta de un hidrocarburo sintético, un éster sintético, un diisocianato aromático y monoaminas alifáticas se fabrica una grasa estándar a la que se le añade un 10% de MBPimida, y esta grasa se somete a ensayo en una máquina de pruebas de rodamientos ROF. Con esta prueba se determina la duración de la composición de grasa lubricante sometida a ensayo y se determinan las temperaturas superiores de uso de grasas lubricantes en rodamientos a altos números de revoluciones y bajas cargas axiales y radiales normalizadas. Como rodamiento de ensayo se usó un rodamiento ranurado de bolas 6204-2Z-C3/VM104 que estaba sometido a una carga de 100 N para la carga axial y 200 N para la carga radial, a un número de revoluciones de 18000 rpm y a una temperatura de 160°C y que estaba cargado con una cantidad de llenado de 1,5 cm³. Se demostró que la composición de grasa lubricante sin IL tenía un valor L₅₀ de 186 horas y la composición de grasa lubricante tenía un valor L₅₀ de 717 horas. Esto demuestra el claro mejoramiento de la duración de una composición de grasa lubricante con líquido iónico.

20 Ejemplo 4

[0051] En este ejemplo se determina la fuerza de soldadura VKA según DIN 51350. Para ello se usó una grasa para rodamientos que constaba de éster sintético, perfluoropoliéter (PFPE), diisocianato aromático y una mezcla de aminas alifáticas y aromáticas. Fueron sometidas a la prueba de la fuerza de soldadura VKA las siguientes composiciones de grasa lubricante.

[0052] En cuanto a las composiciones de grasa lubricante, se trata de grasas de la clase NLGI 2-3:

Grasa 1: Estándar con perfluoropoliéter

Grasa 2: Estándar sin perfluoropoliéter con un 2,5% de EMIMimida

Grasa 3: Estándar sin perfluoropoliéter con un 5% de EMIMimida

30 Grasa 4: Estándar sin perfluoropoliéter con un 7,5% de EMIMimida

Grasa 5: Estándar sin perfluoropoliéter con un 10% de EMIMimida

Tabla 4

Grasa lubricante	VKA
	Fuerza tolerada/fuerza de soldadura/diámetro cazoleta
Grasa 1	1600 N / 1800 N / 2,6 mm
Grasa 2	1500 N / 1600 N / 2,5 mm
Grasa 3	2400 N / 2600 N / 3,2 mm
Grasa 4	3600 N / 3800 N / 3,5 mm
Grasa 5	4400 N / 4600 N / 4,0 mm

[0053] La comparación de los valores VKA demuestra que con una adición de más de un 2,5% de líquido iónico se logra un mejor valor VKA.

Tabla 5

Grasa lubricante	Bequiet +	VKA
		Fuerza tolerada/fuerza de soldadura/diámetro cazoleta
Grasa 1	GN4	1600 N / 1800 N / 2,6 mm
Grasa 5	GN4	4400 N / 4600 N / 4,0 mm

35

[0054] Además, con una adición de un 10% de líquido iónico se pone asimismo de manifiesto un mejor valor VKA para valores de ruido igual de buenos.

40 **[0055]** Las grasas fueron también sometidas a una prueba de grasas para rodamientos FE 9 en la que se determina la duración de las grasas sometidas a ensayo y se determina la temperatura superior de uso de grasas lubricantes en rodamientos a números de revoluciones medianos y cargas axiales medianas. Se usó como rodamiento un rodamiento

especial FAG 529689 H 109 (que corresponde a un rodamiento de bolas de contacto angular 7206 B con jaula de acero), con una jaula JP2 a un número de revoluciones de 6000 rpm, una carga axial de 1500 N, una temperatura de 200°C y una cantidad de llenado de 2 cm³. Las grasas lubricantes sometidas a ensayo y los resultados de los valores L10 y L50 están indicados en la Tabla 6.

Tabla 6

Grasa lubricante	Concepción de la grasa	FE 9 200°C
Grasa 1	Estándar con perfluoropoliéter	L ₁₀ : 10 h L ₅₀ : 13 h
Grasa 3	Estándar sin PFPE + 5% de EMIMimida perfluoropoliéter	L ₁₀ : 8 h L ₅₀ : 25 h
Grasa 5	Estándar sin PFPE + 10% de EMIMimida	L ₁₀ : 63 h L ₅₀ : 80 h
Grasa 6	Estándar sin PFPE + 10% de MBPimida	L ₁₀ : 45 h L ₅₀ : 55 h
Grasa 7	Estándar sin PFPE + 10% de EMMIMimida	L ₁₀ : 16 h L ₅₀ : 72 h

5

[0056] La tabla demuestra que mediante la adición de líquidos iónicos las grasas tienen unos más largos tiempos de funcionamiento, como se desprende de la comparación con los valores determinados para la Grasa 1 con perfluoropoliéter sin líquidos iónicos.

10

[0057] Otra composición de grasa lubricante fue sometida a una prueba FAG FE 9, y a esta grasa sin PFPE le fue añadido un 10% de HDPimida (Grasa 8). Fueron obtenidos los siguientes tiempos de funcionamiento: L₁₀: 66 h, L₅₀: 101 h. Estos resultados demuestran que las composiciones de grasa lubricante según la invención satisfacen las exigencias para grasas para rodamientos según las normas DIN para una temperatura de uso de hasta 200°C.

15

Ejemplo 5

[0058] En este ejemplo se determina la fuerza de soldadura VKA según DIN 51350. Para ello se usó una grasa para rodamientos que constaba de éster sintético, diisocianato aromático y aminas alifáticas como composición estándar. Las composiciones de grasa lubricante que se indican a continuación fueron entonces sometidas a la prueba de la fuerza de soldadura VKA.

20

[0059] En cuanto a las composiciones de grasa lubricante, se trata de grasas de la clase NLGI 2-3:

Grasa 1: Estándar sin IL

Grasa 2: Estándar con adición de un 5% de EMIMimida (sustituto del aceite)

25

Grasa 3: Estándar con adición de un 10% de EMIMimida (sustituto del aceite)

Tabla 7

Grasa lubricante	VKA Fuerza tolerada/fuerza de soldadura/diámetro cazoleta
Grasa 1	< 1200 N
Grasa 2	1400 N / 1600 N / 2,5 mm
Grasa 3	3800 N / 4000 N / 3,5 mm

[0060] La Tabla 7 demuestra que la fuerza de soldadura mejora y se obtienen mejores valores VKA con el uso de IL en la grasa.

Tabla 8

Grasa lubricante	Bequiet +	VKA Fuerza tolerada/fuerza de soldadura/diámetro cazoleta
Grasa 1	GN4	< 1200 N
Grasa 3	GN4	3800 N / 4000 N / 3,5 mm

30

[0061] Mejor valor VKA para un valor de ruido igual de bueno (uso de un 10% de IL):

Además se estudió si mediante la adición de líquidos iónicos puede evitarse el endurecimiento de las grasas por acción de la temperatura.

35

[0062] Con exposición a una temperatura de 160°C se usó una así llamada “prueba de la pequeña cápsula de aluminio”. Para ello se mide en primer lugar la viscosidad de la grasa aún no sometida a las condiciones de ensayo. En una pequeña cápsula de aluminio de un diámetro de aprox. 50 mm y una altura de aprox. 15 mm se aplica una capa lo más lisa y homogénea posible de la grasa a someter a ensayo hasta un % de la altura de la pequeña cápsula. A continuación la pequeña cápsula se cierra con la tapa adecuada. La pequeña cápsula cerrada se pone a continuación sobre una chapa de horno y se somete a elevada temperatura en un horno. Con un ritmo semanal se mide la viscosidad de la grasa.

40

[0063] La viscosidad dinámica aparente se mide a 300 seg.⁻¹ y a 25°C.

[0064] Fueron sometidas a esta prueba las siguientes composiciones de grasa lubricante.

- 5 Grasa 1: Formulación estándar sin IL
- Grasa 5: Adición de un 1% de EMIM etilsulfato
- Grasa 6: Adición de un 3% de EMIM etilsulfato
- Grasa 7: Adición de un 5% de EMIM etilsulfato

Tabla 9

	Sin usar	1 semana	2 semanas	3 semanas
Grasa 1	2794	5545	4548	4650
Grasa 5	3312	2000	1842	1425
Grasa 6	3320	No mensurable	---	---
Grasa 7	3348	No mensurable	---	---

10 **[0065]** Los valores de la viscosidad dinámica aparente están indicados en mPas.

[0066] Con una adición de un 1% de EMIM etilsulfato la grasa es más blanda, con un 3% la grasa es muy inhomogénea (no mensurable) y con un 5% queda totalmente “descompuesta” (no mensurable).

15 **[0067]** Puede apreciarse claramente que mediante la adición de un 1% de EMIM etilsulfato el material se mantiene más blando al verse sometido a alta temperatura.

Ejemplo 6

20 **[0068]** En este ejemplo se estudia el mejoramiento de las grasas para cojinetes de ruedas con la adición de líquidos iónicos. En particular las grasas para los rodamientos de las ruedas de los camiones están sujetas a estrictas exigencias tanto desde el punto de vista térmico como también con respecto a la carga. Una particularmente elevada sollicitación térmica se da cuando los vehículos tienen que ser continuamente frenados al recorrer por ejemplo puertos de montaña. Para la simulación de esta sollicitación se realizan ensayos de rodamientos FE 8 que están caracterizados por un periódico cambio de temperatura.

25 **[0069]** Como grasa lubricante de base para estos ensayos se usa una composición hecha a base de una poli- α -olefina, un diisocianato aromático, una mezcla de aminas alifáticas y aromáticas y un jabón complejo de litio (estándar).

30 **[0070]** Se usaron las siguientes composiciones de grasa lubricante:

- Grasa 1: formulación estándar
- Grasa 2: estándar más un 5% de HDPimida

35 **[0071]** Estas composiciones de grasa lubricante fueron sometidas a los ensayos que se indican a continuación en la Tabla 10.

Tabla 10

Grasa lubricante	Penetración en reposo en mm ⁻¹	Penetración de batanado 60 DT en mm ⁻¹	Resistencia al agua	Fluopresión en mbares
Grasa 1	223	226	0	1125
Grasa 2	223	223	0	1075

Grasa lubricante	Separación de aceite 7 d 40°C	Separación de aceite 30 h 150°C
Grasa 1	0,54%	2,85%
Grasa 2	0,57%	5,42%

40 **[0072]** La grasa a la que se añadió un 5% de HDPimida presentó una mayor separación de aceite.

[0073] Para estudiar el endurecimiento se realizó la prueba de la pequeña cápsula de aluminio con tapa que se ha descrito anteriormente.

45 **[0074]** Las mediciones de viscosidad se realizaron a 160°C, y los valores están indicados en mPas.

Tabla 11

	sin usar	5 días	12 días	19 días	25 días	34 días
Grasa 1	9956	8014	8619	8771	10276	12243
Grasa 2	9395	7522	5492	5717	8817	8508

[0075] Para todas las muestras puede medirse la viscosidad aparente, pudiendo apreciarse que la grasa estándar se ve más seca que la grasa con IL.

5 [0076] La muestra con IL presenta un descenso de la viscosidad y es más blanda que la muestra sin IL, que deviene más dura.

10 [0077] Esto conduce a una prolongación del tiempo de funcionamiento p. ej. en los estudios efectuados con rodamientos FE 8. En estos estudios se determinan la evolución del momento de rozamiento y de la temperatura en el rodamiento así como el desgaste de los componentes del rodamiento según DIN 51819. La temperatura periódicamente cambiante varía entre 130°C, que corresponde al funcionamiento normal, y 170°C, que corresponde a un recorrido de un puerto de montaña.

15 [0078] En la composición sin IL llamada Grasa 1 se puso de manifiesto un alto desgaste y un corto tiempo de funcionamiento de 215 horas, y ya en una segunda fase de puesta de la temperatura a 170°C hubo que interrumpir la prueba, ya que el material producía tanto calor propio, que hubo que conectar el ventilador.

20 [0079] Los estudios con la composición de grasa lubricante más un 5% de HDPimida llamada Grasa 2 pusieron de manifiesto un menor desgaste y un más largo tiempo de funcionamiento de 377 horas, habiendo podido realizarse 5 ciclos con una temperatura de 170°C. La máquina de ensayos fue desconectada voluntariamente, ya que habría sido posible seguir funcionando. El material tan sólo condujo a un escaso calentamiento propio, y hubo que calentar adicionalmente.

25 [0080] Se hicieron más estudios con las siguientes composiciones de grasa lubricante, y los resultados están indicados en las Tablas 12 y 13.

- Grasa 1: Formulación estándar (Ejemplo 6) sin IL
- Grasa 3: Estándar más un 1% de HDPimida
- Grasa 4: Estándar más un 2% de HDPimida
- Grasa 5: Estándar más un 3% de HDPimida
- 30 Grasa 6: Estándar más un 1% de N-etil-3-metilpiridinio-nonafluorobutanosulfonato
- Grasa 7: Estándar más un 2% de N-etil-3-metilpiridinio-nonafluorobutanosulfonato
- Grasa 8: Estándar más un 3% de N-etil-3-metilpiridinio-nonafluorobutanosulfonato

Tabla 12

Grasa lubricante	Penetración en reposo en mm ⁻¹	Penetración de batanado 60 DT en mm ⁻¹	Pérdida por evaporación 24 h 150°C	Separación de aceite 30 h 150°C
Grasa 1	223	226	2,2%	2,85%
Grasa 3	234	238	2,67%	3,5%
Grasa 4	219	219	2,44%	3,94%
Grasa 5	204	219	2,14%	4,59%
Grasa 6	208	211	3,26%	9,35%
Grasa 7	204	215	3,4%	10,03%
Grasa 8	211	208	3,18%	9,6%

[0081] Las muestras con IL presentan elevadas separaciones de aceite. Así pues, mediante la clase y la cantidad del líquido iónico usado puede ajustarse la cuantía de la separación de aceite.

Tabla 13

Mediciones de la viscosidad, carga a 160°C; los valores están indicados en mPas				
	sin usar	1 semana	2 semanas	3 semanas
Grasa 1	9956	7379	8561	14920
Grasa 3	9468	6974	4532	7276
Grasa 4	9477	6283	5768	6991
Grasa 5	9424	6784	4294	6240
Grasa 6	10206	6852	5304	7109
Grasa 7	9784	6832	6588	7566
Grasa 8	9637	6601	6734	7639

35 [0082] El ejemplo demuestra que mediante líquidos iónicos puede incrementarse claramente el rendimiento una grasa para cojinetes de ruedas de camiones.

40 [0083] Los anteriores ejemplos demuestran el ventajoso efecto de la adición de líquidos iónicos a aceites hechos a base de lubricantes industriales.

REIVINDICACIONES

1. Composición de grasa lubricante que consta de una mezcla de
 5 (a) un 5 a un 95% en peso de aceite base hecho a base de aceites con viscosidad habitual para lubricantes industriales, que consta de un éster de un ácido di-, tri- o tetracarboxílico aromático o alifático con un alcohol de C_7 a C_{22} o con alcoholes de C_7 a C_{22} en forma de mezcla, de un polifeniléter o difeniléter alquilado, de un éster de trimetilolpropano, pentaeritrito o dipentaeritrito con ácidos carboxílicos alifáticos de C_7 a C_{22} , de ésteres de ácidos dímeros de C_{18} con alcoholes de C_7 a C_{22} , y de ésteres complejos, como componentes únicos o en cualquier mezcla, o se selecciona de entre los miembros del grupo que consta de poli- α -olefinas, naftalinas alquiladas, benzoles alquilados, poliglicoles, aceites de silicona y perfluoropoliéteres,
 10 (b) un 1 a un 30% en peso de líquido iónico o de una mezcla de varios líquidos iónicos seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de trihexil(tetradecil)fosfonio-bis(trifluorometilsulfonyl)imida, N-etil-3-metilpiridinio-nona-fluorobutanosulfonato, butilmetilpirrolidinio-bis(trifluorometilsulfonyl)imida, 1-etil-3-metilimidazolio-(bis)trifluorometilsulfonylimida, 1-etil-3-metilimidazoliometilsulfato,
 15 (c) un 3 a un 50% en peso de espesante seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de un producto de reacción de un diisocianato, 2,4-diisocianatotoluol, 2,6-diisocianatotoluol, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano, 4,4'-diisocianatodifenilo, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetilfenil-metano, que pueden usarse en solitario o bien en combinación, con una amina de fórmula general R'_2N-R , o una diamina de fórmula general $R'_2N-R-N-R'_2$, en donde R es un resto arilo, alquilo o alquileno con 2 a 22 átomos de carbono y R' es idéntico o distinto y es hidrógeno o un resto alquilo, alquileno o arilo, o con una mezcla de aminas de diaminas
 20 o bien jabones metálicos, sulfonatos metálicos, jabones complejos metálicos, bentonita, polvo de silicato, politetrafluoroetileno (PTFE), poliamida y poliimida,
 25 y
 (d) un 0,1 a un 10% en peso de aditivos habituales en solitario o bien en combinación, seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de agentes protectores contra la corrosión, agentes protectores contra la oxidación, agentes protectores contra el desgaste, agentes para la reducción del rozamiento, agentes para la protección contra las influencias metálicas, estabilizadores UV y lubricantes sólidos inorgánicos u orgánicos, seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de poliimida, politetrafluoroetileno (PTFE), grafito, óxidos metálicos, nitruro de boro, disulfuro de molibdeno y fosfato.
3. Composición de grasa lubricante según la reivindicación 1, que consta de un 79% en peso de poli- α -olefina como aceite base, un 17% en peso de jabón simple de litio como espesante, un 4% en peso de aditivos y adicionalmente de un 1 a un 30% en peso de butilmetilpirrolidinio-bis(trifluorometilsulfonyl)imida como líquido iónico.
3. Composición de grasa lubricante según la reivindicación 1, que consta de un 73,5% en peso de poli- α -olefina, un 4,5% en peso de espesante de urea, un 15% en peso de espesante de jabón complejo de litio, un 3% en peso de aditivos, un 4% en peso de lubricantes sólidos y de un 1 a un 5% en peso de líquidos iónicos, en donde el líquido iónico es trihexil(tetradecil)fosfonio-bis(trifluorometilsulfonyl)imida o N-etil-3-metilpiridinio-nonafluorobutanosulfonato.
4. Composición de grasa lubricante según la reivindicación 1, que consta de un 85% en peso de mezcla de ésteres, un 7,5% en peso de espesante de urea, un 5% en peso de aditivos y de un 2,5 a un 10% en peso de 1-etil-3-metilimidazolio-bis(trifluorometilsulfonyl)imida.
5. Composición de grasa lubricante según la reivindicación 1, que consta de un 84% en peso de ésteres sintéticos, un 14% en peso de espesante de urea, un 2% en peso de aditivos y de un 1 a un 3% en peso de 1-etil-3-metilimidazoliometilsulfato.
6. Composición de grasa lubricante según la reivindicación 1, que consta de un 76% en peso de una mezcla de ésteres sintéticos y polialfaolefinas, un 15% en peso de espesante de urea, un 9% en peso de aditivos y de un 1 a un 10% en peso de butilmetilpirrolidinio-bis(trifluorometilsulfonyl)imida.
7. Composición de grasa lubricante según una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que los puntos de goteo según DIN ISO 2176 son de más de $> 180^\circ\text{C}$, y que es adecuada según DIN 51825 para temperaturas de uso de hasta -60°C .

ES 2 563 407 T3

- 8. Uso de la composición de grasa lubricante según una de las reivindicaciones 1 a 6 para aplicaciones para temperaturas superiores de uso de más de 120°C a 260°C y para bajas temperaturas de uso de hasta -60°C según DIN 51825.
- 5 9. Uso de la composición de grasa lubricante según una de las reivindicaciones 1 a 6 para aplicaciones para temperaturas superiores de uso de más de 180°C a 260°C y para bajas temperaturas de uso de hasta -60°C según DIN 51825.
- 10 10. Uso de la composición de grasa lubricante según la reivindicación 1, que contiene urea como espesante y es adecuada para la lubricación de rodamientos de rodillos o rodamientos de bolas con anillos interiores con diámetros de al menos 100 mm.
- 15 11. Uso de la composición de grasa lubricante según la reivindicación 1, que contiene urea y es adecuada para la relubricación de rodamientos de rodillos o rodamientos de bolas con anillos interiores con diámetros de al menos 100 mm.