

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 399**

51 Int. Cl.:

C10M 125/00 (2006.01)
C10M 125/22 (2006.01)
C10M 169/06 (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01)
C10N 50/10 (2006.01)
C10N 40/04 (2006.01)
C10N 10/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.09.2010 PCT/IB2010/054099**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2011 WO11030315**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2010 E 10763021 (2)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2475752**

54 Título: **Composición de grasa**

30 Prioridad:

10.09.2009 FR 0904326

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BARDIN, FRANCK

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

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

ES 2 640 399 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

La presente invención se refiere a composiciones de grasa de bajo coeficiente de fricción, principalmente utilizables en juntas homocinéticas que se utilizan en las líneas de transmisión de vehículos a motor.

- 5 Una junta de transmisión o acoplamiento mecánico es un sistema mecánico compuesto de varias piezas móviles unas con relación a otras, o deformables, que permite el arrastre mutuo de dos piezas giratorias cuyos ejes de rotación ocupan posiciones relativas variables durante el funcionamiento. En otras palabras, es una conexión que permite transmitir la rotación de un eje a otro eje móvil con relación al primero. Una junta de transmisión se denomina homocinética si, en cualquier momento, las velocidades de rotación de los dos árboles son iguales.
- 10 Los movimientos en el interior de las juntas homocinéticas son complejos, con una combinación de rodamiento, deslizamiento y rotación. Se produce un desgaste sobre las superficies de contacto de los componentes, pero igualmente se producen fuerzas de fricción significativas entre las superficies. El desgaste puede dar como resultado fallos en las juntas y las fuerzas de fricción pueden causar ruido, vibraciones e incidentes en la línea de transmisión.
- 15 Por tanto, las grasas utilizadas en juntas homocinéticas no sólo deben tener un efecto antidesgaste, sino que igualmente tendrán un bajo coeficiente de fricción con el fin de reducir o impedir los ruidos, las vibraciones y los incidentes.
- 20 Diferentes aditivos conocidos ayudan a reducir el desgaste y/o la fricción. Así, las grasas conocidas para juntas homocinéticas contienen frecuentemente aditivos antidesgaste, que son por ejemplo compuestos fosforados o compuestos fosfosulfurados, y modificadores de fricción, por ejemplo, compuestos orgánicos que contienen molibdeno, que pueden tener efectos sobre una u otra de estas propiedades, incluso sobre las dos.
- 25 La solicitud de patente EP 0435745 describe, por ejemplo, una grasa para juntas homocinéticas que comprende un aceite mineral, un espesante de tipo poliurea, de 0,5 a 5% en masa de ditiófosfato de molibdeno (MoDTP) y de 0,5 a 5% en masa de ditiocarbamato de molibdeno (MoDTC) como un modificador de fricción (MF), y de 0,5 a 10% en masa de ZnDTP como agente de extrema presión (EP), y de 0,5 a 60% de un copolímero de etileno y de alfa-olefina ramificada.
- 30 La patente EP 0708172 describe igualmente una grasa con bajo coeficiente de fricción para juntas homocinéticas que comprende un aceite base, un espesante de jabón de litio simple o complejo, uno o varios compuestos orgánicos que contienen molibdeno, de tipo MoDTC o MoDTP, al menos un ditiófosfato de zinc, un agente de extrema presión fosfosulfurado exento de metal, una sal de calcio de cera oxidada, sulfonato de petróleo o alquilsulfonatos aromáticos.
- 35 La patente FR 1421105 describe también el uso, para disminuir el coeficiente de fricción de grasas, de productos sólidos lubricantes con estructura cristalina laminada en combinación con sales metálicas de ácidos oxigenados de fósforo.
- 40 La solicitud WO 2007/085643 describe composiciones de grasa de bajo coeficiente de fricción para juntas homocinéticas que comprenden un aceite de base, uno o varios espesantes de tipo tiourea, 0,1 a 5% en peso de disulfuro de wolframio en forma de partículas que tienen un tamaño medio de menos de 10 µm (tanmikB comercializado por Nippon Lubricant Ltd.) y 0,1 a 5% en peso de uno o varios ditiófosfatos de zinc y/o ditiocarbamato de molibdeno.
- 45 El documento US-P-5.516.439 describe una composición de grasa que comprende: (a) un aceite de base, (b) un espesante a base de litio, (c) un compuesto de molibdeno, que es un ditiófosfato de molibdeno o un ditiocarbamato de molibdeno, (d) un ditiófosfato de zinc y (e) una sal metálica.
- Igualmente se conoce el uso, como modificadores de fricción, de lubricantes sólidos, tales como disulfuro de molibdeno (MoS₂) o de wolframio (WS₂) en forma de lámina o en forma de fullereno, para disminuir el coeficiente de fricción de las grasas.
- 50 Ciertas publicaciones se refieren al uso de dicalcogenuros metálicos en forma de fullerenos inorgánicos para disminuir el coeficiente de fricción y mejorar las propiedades antidesgaste de los aceites lubricantes y de las grasas.
- La publicación "Fullerene like WS₂ Nanoparticles: superior lubricants for Harsh Conditions" de Lev. Rapoport, Nieves Fleischer, Reshef Tenne. *Adv. Mat.* **2003**, 15, 651-655 compara las propiedades de fricción de una grasa de referencia constituida por aceite de base espesado con litio, a la que se ha añadido luego WS₂ en láminas y finalmente WS₂ en fullereno.
- La publicación "Modification of contact surfaces by fullerene-like solid lubricant nanoparticles" de L. Rapoport, V. Leshchinski, Yu. Volovik, M. Lvovsky, O. Nepomnyashchy, Y. Feldman, R. Popovitz-Biro, R. Tenne, *Surface and Coating Technology* 163-164 (**2003**) 405-412, efectúa comparaciones de los mismos productos en cuanto a sus propiedades antidesgaste.

5 Sin embargo, no se describe ninguna combinación específica de dicalcogenuros metálicos en forma de fullereno inorgánico con otros componentes de grasas. En particular, los efectos de las interacciones de los calcogenuros metálicos del tipo fullerenos inorgánicos con los espesantes y los aditivos antidesgaste, y eventualmente de extrema presión, necesarios para la formulación de grasas comerciales no están descritos en la técnica anterior. Estos efectos podrían revelarse beneficiosos o antagonistas.

Por tanto existe siempre una necesidad de grasas formuladas que tengan un coeficiente de fricción incluso más bajo que las grasas de la técnica anterior. Existe igualmente la necesidad de que tales grasas, con muy bajo coeficiente de fricción, presenten simultáneamente propiedades antidesgaste equivalentes o mejoradas con relación a las grasas de la técnica anterior.

10 Sorprendentemente, la sociedad solicitante ha puesto de manifiesto un efecto sinérgico entre modificadores de fricción sólidos de calcogenuros de metales de transición en forma de fullerenos inorgánicos, con compuestos antidesgaste y de extrema presión de tipo organofosfosulfurados, en grasas espesadas principalmente con jabones de litio.

La combinación de estos compuestos en las grasas permite disminuir el coeficiente de fricción de dichas grasas muy por debajo del de las grasas que contienen individualmente uno u otro de estos compuestos.

15 El comportamiento antidesgaste de estas grasas se mantiene con relación a las grasas conocidas que contienen como modificadores de fricción compuestos orgánicos de molibdeno y como aditivos antidesgaste compuestos organofosforados o compuestos organofosfosulfurados.

Breve descripción de la invención:

La presente invención se refiere a composiciones de grasa que comprenden:

- 20 (a) uno o varios aceites de base minerales, sintéticos o naturales,
 (b) un espesante compuesto mayoritariamente de al menos un jabón metálico de ácido graso,
 (c) de 0,2 a 2% en peso, con relación al peso total de la composición, de al menos un lubricante sólido constituido por uno o más calcogenuros de metales de transición con estructura de fullereno inorgánico,
 (d) de 0,5 a 5% en peso, con relación al peso total de la composición, de
 25 uno o varios aditivos antidesgaste y/o de extrema presión organofosfosulfurados seleccionados entre los ditiofosfatos.

Preferentemente, el(los) jabón(es) metálico(s) de ácido graso constituye(n) al menos 50%, preferiblemente al menos 80% en peso del espesante (b) en dichas composiciones.

30 Según un modo de realización, uno o varios calcogenuros de metales de transición con estructura de fullereno inorgánico usados en las composiciones de grasa según la invención están injertados en la superficie por grupos fosfatos inorgánicos.

Preferentemente, en las composiciones de grasa según la invención, el calcógeno de al menos un lubricante sólido (c) se elige entre S, Se y Te.

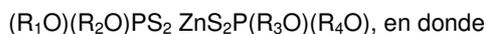
35 Preferentemente, en las composiciones de grasa según la invención, los metales de transición de al menos un lubricante sólido (c) se eligen entre Mo, W, Zr, Hf, Pt, Re, Ti, Ta y Nb, preferiblemente Mo y W.

Según un modo particularmente preferido, en las composiciones de grasa según la invención, al menos un lubricante sólido (c) es un dicalcogenuro de metales de transición, preferiblemente disulfuro de molibdeno MoS₂ o disulfuro de wolframio WS₂ con estructura de fullereno inorgánico.

40 Preferentemente, en las composiciones de grasa según la invención, los lubricantes sólidos (c) están constituidos por partículas de diámetro comprendido entre 80 y 220 nm, preferiblemente entre 100 y 200 nanómetros.

Las composiciones de grasa según la invención contienen ventajosamente al menos un aditivo antidesgaste y/o de extrema presión (d) que se selecciona entre los ditiofosfatos, preferiblemente los ditiofosfatos de zinc o de molibdeno.

45 Según un modo particularmente preferido, las composiciones de grasa de acuerdo con la invención contienen al menos un aditivo antidesgaste y/o de extrema presión (d) elegido entre los ditiofosfatos de zinc de fórmula:



R₁, R₂, R₃ y R₄ son, independientemente unos de otros, grupos alquilo lineales o ramificados que comprenden de 1 a 24, preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono, o grupos arilo eventualmente sustituidos que comprenden de 6 a 30, preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono.

Según otro modo de realización, las composiciones de grasa según una de las reivindicaciones de la invención contienen al menos un aditivo antidesgaste y/o de extrema presión (d) elegido entre los ditiofosfatos de molibdeno de fórmula:



- 5 R_5 , R_6 , R_7 y R_8 son, independientemente unos de otros, grupos alquilo lineales o ramificados que comprenden de 1 a 24, preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono, o grupos arilo eventualmente sustituidos que comprenden de 6 a 30, preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono, en combinación eventual con los aditivos antidesgaste y/o de extrema presión antes citados, en particular los ditiofosfatos de zinc antes citados.

- 10 Preferiblemente, dichos jabones metálicos son jabones metálicos simples de ácidos grasos que comprenden de 14 a 28 átomos de carbono, saturados o no, hidroxilados o no, y/o jabones metálicos complejos de uno o varios ácidos grasos que comprenden de 14 a 28 átomos de carbono, saturados o no, hidroxilados o no, en combinación con uno o varios ácidos carboxílicos de cadena hidrocarbonada corta que comprenden de 6 a 12 átomos de carbono.

- 15 Preferiblemente, en las citadas composiciones de grasa según la invención, los jabones metálicos de ácidos grasos se eligen entre jabones de titanio, de aluminio o de metales alcalinos y alcalinotérreos, preferiblemente litio, calcio, sodio y bario.

Según un modo preferido, las composiciones de grasa de acuerdo con la invención contienen al menos un aceite de base (a), siendo un aceite de origen sintético, elegido preferiblemente entre las polialfaolefinas.

- 20 Preferiblemente, el aceite de base o la mezcla de aceites de base (a) de las composiciones de grasa según la invención tiene una viscosidad cinemática a 40°C según la norma ASTM D 445 comprendida entre 70 y 140 cSt, preferiblemente entre 90 y 100 cSt.

Se prefiere formular composiciones de grasa según la invención cuya consistencia según la norma ASTM D217 está comprendida entre 265 y 385 décimas de milímetro, preferiblemente entre 265 y 295, o entre 310 y 340, o entre 335 y 385 décimas de milímetro, preferiblemente comprendida entre 310 y 340 décimas de milímetro.

Preferiblemente, las composiciones de grasa según la invención comprenden:

- 25
- de 70 a 94,8% en masa de uno o varios aceites de base (a)
 - de 5 a 20% en masa de uno o varios espesantes (b)
 - de 0,1 a 5% de uno o varios lubricantes sólidos (c)
 - de 0,5 a 5% de uno o varios aditivos antidesgaste y/o de extrema presión organofosforados y/o organofosfosulfurados (d).

- 30 La presente invención se refiere igualmente al uso de las composiciones de grasa antes citadas en las juntas homocinéticas de las transmisiones de vehículos a motor.

La presente invención se refiere igualmente a una junta homocinética que contiene una composición de grasa tal como se ha descrito anteriormente.

Descripción detallada:

35 Aceites de base lubricantes

El o los otros aceites de base utilizados en las composiciones según la presente invención pueden ser aceites de origen mineral o sintético de los grupos I a VI de acuerdo con las clases definidas en la clasificación de API (American Petroleum Institute).

- 40 Los aceites de base minerales según la invención incluyen todos los tipos de bases obtenidas por destilación atmosférica y a vacío de petróleo crudo, seguido de operaciones de refinado tales como extracción con disolvente, desalfatado, desparafinado con disolvente, hidrotatamiento, hidrocrackeo e hidroisomerización e hidroacabado.

Los aceites de base de las composiciones grasas según la presente invención pueden ser igualmente aceites sintéticos, tales como ciertos ésteres, siliconas, glicoles, polibuteno y polialfaolefinas (PAO).

- 45 Los aceites de base pueden ser igualmente aceites de origen natural, por ejemplo ésteres de alcohol y de ácidos carboxílicos, que pueden ser obtenidos a partir de recursos naturales, tales como aceite de girasol, de colza, de palma, ...

Preferentemente, en las composiciones según la invención, están presentes aceites sintéticos de tipo polialfaolefinas (PAO). Las polialfaolefinas se obtienen, por ejemplo, a partir de monómeros que tienen de 4 a 32 átomos de carbono (por ejemplo, octeno, deceno). Su masa molecular media en peso está comprendida típicamente entre 250 y 3000.

La mezcla de aceites de base se fija de manera que su viscosidad a 40°C según la norma ASTM D 445 esté comprendida entre 40 y 140 cSt, preferiblemente entre 90 y 100 cSt. Para este fin, se puede utilizar una amplia gama de polialfaolefinas ligeras, como por ejemplo PAO 6 (31 cSt a 40°C), PAO 8 (48 cSt a 40°C), o pesadas, como PAO 40 (400 cSt a 40°C) o PAO 100 (1000 cSt a 40°C).

5 **Espesantes**

Los jabones metálicos de ácidos grasos se pueden preparar por separado o *in situ* durante la fabricación de la grasa (en este último caso, el o los ácidos grasos se disuelven en el aceite de base, y luego se añade el hidróxido de metal apropiado). Estos espesantes son productos comúnmente utilizados en el campo de la grasas, fácilmente disponibles y baratos. Presentan el mejor compromiso técnico, reuniendo a la vez buenas propiedades mecánicas, un buen comportamiento térmico y un buen comportamiento frente al agua.

Se utilizan preferiblemente ácidos grasos de cadena larga que comprenden típicamente de 10 a 28 átomos de carbono, saturados o insaturados, eventualmente hidroxilados.

Los ácidos grasos de cadena larga (que comprenden típicamente de 10 a 28 átomos de carbono), son por ejemplo ácidos cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico, behénico, oleico, linoleico, erúcido y sus derivados hidroxilados. El ácido 12-hidroxiesteárico es el derivado más conocido de esta categoría y es el preferido.

Estos ácidos grasos de cadena larga proceden generalmente de aceites vegetales, por ejemplo aceite de palma, de ricino, de colza, de girasol, ... o de grasas animales (sebo, aceite de ballena, ...).

Los jabones llamados simples se pueden formar usando uno o varios ácidos grasos de cadena larga.

Igualmente los jabones llamados complejos se pueden formar usando uno o varios ácidos grasos de cadena larga en combinación con uno o varios ácidos carboxílicos de cadena hidrocarbonada corta que comprenden como máximo 8 átomos de carbono.

El agente de saponificación utilizado para preparar el jabón puede ser un compuesto metálico de litio, sodio, calcio, bario, titanio, aluminio, preferiblemente litio y calcio, y preferiblemente un hidróxido, óxido o un carbonato de estos metales.

En las grasas según la invención se pueden emplear uno o varios compuestos metálicos, que tengan o no el mismo catión metálico. Por tanto se pueden asociar jabones de litio, combinados con jabones de calcio en una proporción menor. Esto presenta la ventaja de mejorar el comportamiento frente al agua de las grasas.

Los jabones metálicos se usan en contenidos del orden de 5 a 20% en peso, preferiblemente de 8 a 15% en peso, típicamente 12% en peso en las grasas según la invención. La cantidad de jabón(es) metálico(s) se ajusta generalmente de forma que se obtengan grasas de grado 0, grado 1 o grado 2 según la clasificación NLGI. Las grasas según la invención contienen como espesante mayoritariamente jabones metálicos de ácidos grasos. Esto significa que los jabones metálicos de ácidos grasos, simples o complejos, representan conjuntamente el mayor porcentaje en peso en las grasas según la invención, en comparación con el porcentaje en peso de las otras materias espesantes.

Preferiblemente, en las composiciones de grasa según la invención, la cantidad del jabón o de los jabones metálicos de ácidos grasos, simples o complejos, constituye al menos el 50%, incluso más preferiblemente al menos el 80% en peso con relación al peso total de las materias espesantes.

Según un modo de realización, las grasas según la invención pueden contener, como espesante mayoritario, jabones metálicos de ácidos grasos simples o complejos y cantidades menores de otros espesantes, tales como poliureas o espesantes inorgánicos, tipo bentonita o aluminosilicatos.

Preferentemente, las grasas según la invención están exentas de espesantes de tipo de poliurea. La mejora de las propiedades de fricción observadas durante la introducción de modificadores de fricción del tipo de fullereno inorgánico es menor en las grasas espesadas con poliureas.

Incluso más preferiblemente, las grasas según la invención contienen como agentes espesantes exclusivamente jabones metálicos de ácidos grasos simples o complejos.

45 **Lubricante sólido**

Los lubricantes sólidos utilizados en las grasas según la invención son calcogenuros de metales de transición con estructura de fullereno inorgánico.

Inicialmente, el término fullereno designa una nanoestructura de poliedro convexo cerrado, compuesta por átomos de carbono. Los fullerenos son similares al grafito, compuestos de láminas de anillos hexagonales unidas, pero contienen anillos pentagonales, y a veces heptagonales, que impiden que la estructura sea plana.

En la presente solicitud, se distinguen los fullerenos, estructuras cerradas, de los nanotubos, estructuras abiertas formadas con el mismo principio.

5 Estudios sobre las estructuras de tipo fullereno han demostrado que esta estructura no estaba limitada a materiales carbonados, sino que era susceptible de producirse en todas las nanopartículas de materiales en forma de láminas, en particular calcogenuros de metales de transición.

Estas estructuras son análogas a las de los fullerenos de carbono y se denominan fullerenos inorgánicos o por su expresión inglesa "*Inorganic Fullerene like materials*", también denominados "IF".

Existe una abundante bibliografía que describe la estructura y los procesos de síntesis de estos fullerenos inorgánicos, principalmente:

- 10 - Tenne, R., Margulis, L., Genut M., Hodes, G., *Nature* **1992**, 360, 444,
 - Feldman, Y., Wasserman, E., Srolovitz, D.J. & Tenne, R., *Science* **1995**, 267, 222,
 - Tenne, R., *Nature Nanotech.* **2006**, 1, 103.

La patente EP 0580019 describe igualmente estas estructuras y su procedimiento de síntesis.

15 Estas estructuras cerradas tienen generalmente una forma semejante a la de una esfera, más o menos perfecta según los procedimientos de síntesis utilizados, constituidas por varias capas concéntricas (estructura en "cebollas" o "poliedros ensamblados").

20 Las propiedades tribológicas de los fullerenos inorgánicos son generalmente atribuibles a su estructura cuasiesférica y en cebollas, lo que les permite, en lugar de adherirse a los contactos durante la fricción, como las estructuras en láminas, exfoliarse gradualmente o deformarse mecánicamente, de ahí su recomendación como lubricantes sólidos. Esta estructura esférica en cebolla existe en todos los calcogenuros de metales de transición con estructura de fullereno inorgánico (véase, por ejemplo, Tenne, R., *Nature Nanotech*, **2006**, 1, 103 antes citado).

De este modo, se prefieren los fullerenos inorgánicos con estructura en cebolla en el campo de la lubricación y en las grasas según la invención. Éstos son típicamente esferas del orden de 80 a 220 nm, que contienen algunas decenas de capas concéntricas, típicamente de 25 a 100 o 150 capas, o más.

25 Los lubricantes sólidos utilizados en las grasas según la invención son calcogenuros de metales de transición.

Los metales de transición pueden ser, por ejemplo, wolframio, molibdeno, zirconio, hafnio, platino, renio, titanio, tántalo, niobio, preferiblemente molibdeno o wolframio, y el calcógeno puede ser, por ejemplo, azufre, selenio, telurio, preferiblemente azufre o telurio.

30 Los calcogenuros de metales de transición pueden ser, por ejemplo, MoS₂, MoSe₂, MoTe₂, WS₂, WSe₂, ZrS₂, ZrSe₂, HfS₂, HfSe₂, PtS₂, ReS₂, ReSe₂, TiS₃, ZrS₃, ZrSe₃, HfS₃, HfSe₃, TiS₂, TaS₂, TaSe₂, NbS₂, NbSe₂, NbTe₂, estudiados por sus propiedades tribológicas.

Preferentemente, son dicalcogenuros, preferiblemente WS₂, WSe₂, MoS₂ y MoSe₂.

Estos calcogenuros pueden contener igualmente varios metales de transición, tales como, por ejemplo, los compuestos descritos en la solicitud WO 2009/034572.

35 Igualmente pueden estar injertados en la superficie por polímeros, por ejemplo poliestireno, poli(metacrilato de metilo), ..., para mejorar su dispersión, o grupos fosfato, con el fin de reforzar su acción antidesgaste.

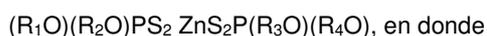
40 Comercialmente, estos compuestos se presentan con frecuencia en forma de pastas que contienen aproximadamente 75% en peso de calcogenuros metálicos con estructura de fullereno y aproximadamente 25% en peso de aceite lubricante. Los porcentajes en masa indicados en la presente solicitud se refieren, salvo que se especifique lo contrario, a calcogenuros metálicos solos.

Las composiciones de grasa según la invención comprenden preferiblemente de 0,2 a 2% en peso de calcogenuros de metales de transición con estructura de fullereno.

Compuestos organofosfosulfurados y/o organofosforados

45 Los compuestos antidesgaste organofosfosulfurados serán preferidos en las grasas según la invención, ya que la presencia de azufre favorece las propiedades de extrema presión de las grasas.

Las composiciones lubricantes según la presente invención pueden contener los ditiofosfatos de zinc de fórmula:



R₁, R₂, R₃ y R₄ son, independientemente unos de otros, grupos alquilo lineales o ramificados, que comprenden de 1 a 24, preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono, o grupos arilo eventualmente sustituidos, que comprenden de 6 a 30, preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono.

Otra clase de compuestos preferidos son los ditiofosfatos de molibdeno de fórmula:



R₅, R₆, R₇ y R₈ son, independientemente unos de otros, grupos alquilo lineales o ramificados, que comprenden de 1 a 24, preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono, o grupos arilo eventualmente sustituidos, que comprenden de 6 a 30, preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono.

10 Estos diferentes compuestos se pueden usar solos o en mezcla en las composiciones de grasa según la invención. Su % en masa está comprendido entre 0,5 y 5% en peso, preferiblemente entre 0,7 y 2% en peso, o incluso entre 0,8 y 1,5% en peso con relación al peso total de la composición

Otros aditivos:

15 Las grasas según la invención pueden contener igualmente cualquier tipo de aditivos adecuados para su uso, por ejemplo antioxidantes, tales como con aminas o fenoles, antiherrumbre que pueden ser compuestos oxigenados, tales como ésteres, y pasivantes de cobre.

Estos diferentes compuestos están generalmente presentes en contenidos inferiores a 1%, o incluso a 0,5% en masa en las grasas.

20 Las grasas según la invención pueden contener igualmente polímeros, por ejemplo poliisobuteno (PIB), con contenidos comprendidos generalmente entre 5 y 10%, que le confieren una mejor cohesividad a las grasas, y por tanto resisten mejor a la centrifugación. Estos polímeros proporcionan igualmente una mejor adherencia de la grasa a las superficies y aumentan la viscosidad de la fracción de aceite de base, por tanto el espesor de la película de aceite entre las piezas en fricción.

Proceso para la preparación de grasas:

Las grasas según la invención se fabrican preferiblemente formando el jabón metálico *in situ*.

25 Se disuelven uno o varios ácidos grasos en una fracción del aceite de base, o de mezcla de aceites de base, a temperatura ambiente. Esta fracción es generalmente del orden del 50% de la cantidad total del aceite contenido en la grasa final. Los ácidos grasos pueden ser ácidos largos, que comprenden de 14 a 28 átomos de carbono, para formar un jabón simple, eventualmente combinados con ácidos grasos cortos, que comprenden de 6 a 12 átomos de carbono, para formar jabones complejos.

30 Se añaden, a una temperatura de aproximadamente 60 a 80°C, compuestos metálicos, preferiblemente de tipo hidróxido metálico.

Por tanto, se puede añadir un solo tipo de metal o combinar varios metales. El metal preferido de las composiciones según la invención es litio, eventualmente combinado, en una menor proporción, con calcio.

35 La reacción de saponificación de los ácidos grasos por el o los compuestos metálicos se deja que transcurra a una temperatura de aproximadamente 100 a 110°C.

El agua formada se evapora entonces por cocción de la mezcla a una temperatura de aproximadamente 200°C. A continuación, es enfriada la grasa por la fracción restante del aceite de base.

A continuación se incorporan los aditivos a aproximadamente 80°C.

Se amasa luego todo durante un tiempo suficiente para obtener una composición de grasa homogénea.

40

Grado de las grasas:

La consistencia de una grasa mide su dureza o su fluidez en reposo. Se mide por la profundidad de penetración de un cono de dimensiones y masa determinadas. La grasa se somete previamente a un amasado. Las condiciones para medir la consistencia de una grasa están definidas por la norma ASTM D217.

- 5 Según su consistencia, las grasas se dividen en 9 clases o 9 grados de acuerdo con NLGI (National Lubricating Grease Institute) comúnmente utilizados en el campo de las grasas. Estos grados se muestran en la tabla siguiente.

Grado de NLGI	Consistencia según ASTM D 217 (décimas de milímetro)
000	445 - 475
00	400 - 430
0	335 - 385
1	310 - 340
2	265 - 295
3	220 - 250
4	175 - 205
5	130 - 160
6	85 - 115

- 10 Las grasas según la invención son preferentemente grasas fluidas o semi-fluidas, de consistencia superior a 265 décimas de milímetro, preferiblemente comprendida entre 265 y 385 décimas de milímetro, según ASTM D217. Preferentemente, son de grado NLGI 0, 1 ó 2, es decir, su consistencia está comprendida respectivamente entre 335 y 385, o 310 y 340, o 265 y 295 décimas de milímetro según ASTM D217.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de composiciones de grasa

- 15 Se preparan composiciones de grasa que contienen diversos modificadores de fricción y/o compuestos organofosfo-sulfurados a partir de un pie de grasa que comprende aceites de bases minerales y sintéticos, espesados con jabón de litio complejo. La composición de la mezcla que conduce a este pie de grasa se muestra en la Tabla 1 siguiente. El término "pie de grasa" es comúnmente usado por los expertos en la técnica para significar una composición de grasa que no contiene más que aceites de base y espesantes y ningún aditivo.

Tabla 1: Composición del pie de grasa

Compuesto	% en masa
Aceites minerales (150 NS + nafténico)	78,34
Aceites sintéticos (PAO 6)	8,89
Ácido 12-hidroxiesteárico	8,99
Ácido azelaico	1,80
Cal apagada	0,24

ES 2 640 399 T3

Litina	1,73
--------	------

La mezcla de aceites de base se ajusta de tal manera que su viscosidad a 40°C según la norma ASTM D 445 esté comprendida entre 40 y 140 cSt, preferiblemente entre 90 y 100 cSt.

- 5 Los contenidos de ácidos grasos y litina indicados conducen, después de formación *in situ*, a contenidos de jabón en el pie de grasa que son de 9,2% en hidroxistearato de litio y 1,91% en azelato de litio. Las composiciones en masa de las grasas se muestran en la Tabla 2:

	(A) ¹	(B)	(C)	(D) ¹	(E)
Pie de grasa	91,29	91,64	90,96	92,74	89,99
DTPZn	1,10	1,10	1,10	-	1,10
DTCMo	0,70	-	-	-	-
WS ₂ fullerenos*	-	0,35	1,03	0,35	2,00
PIB	6,01	6,01	6,01	6,01	6,01
Antioxidante Antiherrumbre Pasivantes de Cu	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90
Contenido del elemento Mo (calculado en ppm)	2000	-	-	-	-
Contenido del elemento W (calculado en ppm)	0	2000	5886	2000	11428
Contenido del elemento S (calculado en ppm), aportado por los MF (WS ₂ o DTCMo)	2000	680	2000	680	3886
1: fuera de la invención * el % en masa indicado es el de una pasta compuesta de 75% en peso de fullerenos de WS ₂ nanométricos dispersados en un aceite de base sintético (PAO 6).					

Ejemplo 2: Comparación de las propiedades de fricción de las grasas preparadas.

- 10 Las grasas preparadas en el ejemplo 1 se evaluaron midiendo su coeficiente de fricción en el tribómetro de cilindro/plano Cameron Plint.

Las condiciones de los ensayos en el tribómetro son las siguientes:

Carga: 50 - 100 - 150 - 200 N

Temperatura de la grasa: 75°C (representativa de las temperaturas en servicio).

- 15 Peón móvil (cilindro): acero al C con rugosidad 25 nm

Velocidad de desplazamiento: 5 y 15 mm/s

ES 2 640 399 T3

- Etapas:
- 50 N, 400 segundos a 5 mm/s
 - 50 N, 200 segundos a 15 mm/s
 - 100 N, 100 segundos a 5 mm/s y 100 segundos a 15 mm/s
 - 150 N, 100 segundos a 5 mm/s y 100 segundos a 15 mm/s
 - 5 200 N, 100 segundos a 5 mm/s y 100 segundos a 15 mm/s

Los resultados de estos ensayos se muestran en la Tabla 3 siguiente. Los valores del coeficiente de fricción corresponden a la media de los últimos 40 segundos de cada etapa.

Tabla 3: coeficiente de fricción en el tribómetro Cameron Plint

Coeficiente de fricción	(A)	(B)	(C)	(D)
100 N a 5 mm/s	0,091	0,062	0,075	0,091
100 N a 15 mm/s	0,089	0,051	0,076	0,090
150 N a 5 mm/s	0,100	0,067	0,086	0,100
150 N a 15 mm/s	0,097	0,061	0,085	0,098
200 N a 5 mm/s	0,100	0,070	0,096	0,100
200 N a 15 mm/s	0,100	0,067	0,094	0,100

- 10 La adición de WS₂ como modificador de fricción a una grasa con jabón de Li complejo, en sustitución de Mo DTC y en ausencia de DTPZn, permite una disminución del coeficiente de fricción (véase la comparación de las grasas A y D con igual contenido de metal).

El efecto positivo de WS₂ fullereno sobre el coeficiente de fricción es menor si se sustituye por DTCMo en una grasa espesada con poliureas.

- 15 La disminución del coeficiente de fricción observada en una grasa con jabón de litio complejo con un modificador de fricción WS₂ de tipo fullereno es sin embargo claramente más significativa cuando se usa en combinación con un aditivo organofosfosulfurado, en este caso un DTPZn.

Ejemplo 3: Comparación de las propiedades de desgaste de las grasas preparadas

- 20 Las propiedades antidesgaste de las grasas preparadas en el Ejemplo 1 se evaluaron usando el ensayo de desgaste de 4 bolas, según la norma ASTM D2266.

En este ensayo, el desgaste se mide en milímetros: cuanto menor sea el valor, mejores serán las propiedades anti-desgaste.

Tabla 4: Resultados del desgaste

	(A) N 30730 (DTPZn + DTCMo)	(B) N09/11 (DTP Zn + WS ₂ fullereno)	(C) N09/126 (DTPZn + WS ₂ fullereno)	(D) N09/127 (WS ₂ fullereno)
Desgaste 4B, 40 kg, 1 hora (ASTM D2266)	0,36 mm	0,40 mm	0,39 mm	0,71 mm
DTPZn (% en masa)	1,10	1,10	1,10	-
DTCMo (% en masa)	0,70	-	-	-
WS ₂ fullereno* (% en masa*)	-	0,35	1,03	0,35
Contenido del elemento W (calculado en ppm)	0	2000	5886	2000
Contenido del elemento S aportado por los MF, WS ₂ fullereno y DTCMo (calculado en ppm)	2000	680	2000	
* el % en masa indicado es el de una pasta compuesta de 75% en peso de fullerenos de WS ₂ nanométricos dispersados en un aceite de base sintético (PAO 6)				

5 Se ha observado que los comportamientos de la grasa D, en la que los fullerenos inorgánicos han sido sustituidos por aditivos antidesgaste y modificadores de fricción, tienen comportamientos de desgaste muy mediocres. Por el contrario, las grasas B y C presentan comportamientos muy buenos.

REIVINDICACIONES

1. Composición de grasa que comprenden:

(a) uno o varios aceites de base minerales, sintéticos o naturales,

(b) un espesante compuesto mayoritariamente de al menos un jabón metálico de ácido graso,

5 (c) de 0,2 a 2% en peso con relación al peso total de la composición de al menos un lubricante sólido constituido por uno o más calcogenuros de metales de transición con estructura de fullereno inorgánico,

(d) de 0,5 a 5% en peso con relación al peso total de la composición de uno o varios aditivos antidesgaste y/o de extrema presión organofosforados y/o organofosfosulfurados seleccionados entre los ditiofosfatos.

10 2. Composición según la reivindicación 1, en donde el(los) jabón(es) metálico(s) de ácido graso constituye(n) al menos 50%, preferiblemente al menos 80% en peso del espesante (b) en dicha composición.

3. Composición de grasa según una de las reivindicaciones 1 a 2, en donde uno o varios calcogenuros de metales de transición con estructura de fullereno inorgánico están injertados en la superficie por grupos fosfatos inorgánicos.

15 4. Composición de grasa según una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el calcógeno de al menos un lubricante sólido (c) se elige entre S, Se y Te.

5. Composición de grasa según una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde los metales de transición de al menos un lubricante sólido (c) se eligen entre Mo, W, Zr, Hf, Pt, Re, Ti, Ta y Nb, preferiblemente Mo y W.

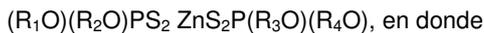
6. Composición de grasa según una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde al menos un lubricante sólido (c) es un dicalcogenuro de metales de transición.

20 7. Composición de grasa según una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde al menos un lubricante sólido (c) es disulfuro de molibdeno MoS_2 o disulfuro de wolframio WS_2 con estructura de fullereno inorgánico.

8. Composición de grasa según una de las reivindicaciones 1 a 7, en donde los lubricantes sólidos (c) están constituidos por partículas de diámetro comprendido entre 80 y 220 nm, preferiblemente entre 100 y 200 nanómetros.

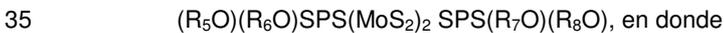
25 9. Composición de grasa según una de las reivindicaciones 1 a 8, en donde al menos un aditivo antidesgaste y/o de extrema presión (d) se selecciona entre los ditiofosfatos de zinc o los ditiofosfatos de molibdeno.

10. Composición de grasa según la reivindicación 9, en donde al menos un aditivo antidesgaste y/o de extrema presión (d) se elige entre los ditiofosfatos de zinc de fórmula:



30 R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son, independientemente unos de otros, grupos alquilo lineales o ramificados, que comprenden de 1 a 24, preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono, o grupos arilo eventualmente sustituidos, que comprenden de 6 a 30, preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono.

11. Composición de grasa según una de las reivindicaciones 9 a 10, en donde al menos un aditivo antidesgaste y/o de extrema presión (d) se elige entre los ditiofosfatos de molibdeno de fórmula:



R_5 , R_6 , R_7 y R_8 son, independientemente unos de otros, grupos alquilo lineales o ramificados, que comprenden de 1 a 24, preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono, o grupos arilo eventualmente sustituidos, que comprenden de 6 a 30, preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono.

12. Composición de grasa según una de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende:

- 40
- de 70 a 94,8% en masa de uno o varios aceites de base (a)
 - de 5 a 20% en masa de uno o varios espesantes (b)
 - de 0,2 a 2% en masa de uno o varios lubricantes sólidos (c)
 - de 0,5 a 5% en masa de uno o varios aditivos antidesgaste y/o de extrema presión organofosforados y/o organofosfosulfurados (d).

13. Utilización de una composición de grasa según una de las reivindicaciones 1 a 12, en las juntas homocinéticas de las transmisiones de vehículos a motor.