

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 229**

51 Int. Cl.:

C10M 117/02 (2006.01)
C10M 117/04 (2006.01)
C10M 117/06 (2006.01)
C10M 121/04 (2006.01)
C07C 51/41 (2006.01)
C10N 10/02 (2006.01)
C10N 10/04 (2006.01)
C10N 40/04 (2006.01)
C10N 50/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2009 E 09009621 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 2154229**

54 Título: **Grasas de complejo de calcio/litio, junta homocinética encapsulada que contiene grasas lubricantes de este tipo, su uso y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:
25.07.2008 DE 102008034959

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.06.2019

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:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

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

ES 2 716 229 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 de complejo de calcio/litio, junta homocinética encapsulada que contiene grasas lubricantes de este tipo, su uso y procedimiento para su preparación

5 El objeto de la invención son grasas lubricantes a base de jabón de complejo de calcio/litio, el uso de las grasas lubricantes para juntas homocinéticas encapsuladas y juntas homocinéticas dotadas de una grasa lubricante de este tipo así como un procedimiento para la preparación de las grasas lubricantes.

10 Para sistemas tribológicos, en particular aquéllos tal como se usan en muchas aplicaciones técnicas, es importante usar lubricantes para la reducción del rozamiento y del desgaste de piezas móviles en las superficies de contacto. A este respecto, dependiendo del campo de uso, pueden usarse lubricantes de distinta consistencia. Los aceites lubricantes presentan una consistencia líquida y que puede fluir, mientras que las grasas lubricantes tienen una consistencia de semisólida a sólida – con frecuencia a modo de gel.

15 Es característico de una grasa lubricante que se absorba un componente de aceite líquido por un componente espesante y se retenga. La naturaleza pastosa de una grasa lubricante y su propiedad de poder deformarse fácilmente de manera que puede extenderse y de manera plástica, junto con la propiedad de poder adherirse proporciona que la grasa lubricante humedezca el punto de lubricación y se desarrolle la acción lubricante en las superficies solicitadas de manera tribológica.

20 Las grasas lubricantes están constituidas generalmente por un agente espesante que se distribuye de manera homogénea en un aceite base. Con frecuencia se usan coadyuvantes adicionales, tal como emulsionantes, para que se disperse de manera estable el agente espesante en el aceite base. Como aceites base se conocen las más diversas sustancias. Como agentes espesantes se usan compuestos orgánicos e inorgánicos.

25 A las propiedades reológicas más importantes de una grasa lubricante pertenecen la consistencia o bien su límite de flujo, la evitación de curado posterior y separación de aceite excesiva con carga térmica y mecánica así como un comportamiento estable de viscosidad-temperatura. Con frecuencia, en puntos de lubricación hermetizados contra la salida de grasa lubricante es ventajoso también un comportamiento tixotrópico (de dilución con cizallamiento) e inestable con cizallamiento de la grasa lubricante, en tanto que sea necesaria una grasa lubricante consistente solo para el montaje de las correspondientes piezas de construcción. Para crear, dependiendo de los requerimientos lubricantes y de aparatos, una grasa lubricante de alto valor útil requiere esto una alta medida de experiencias prácticas.

35 Las grasas lubricantes se usan con frecuencia en entornos encapsulados o hermetizados para proteger el punto de lubricación frente al agua, para minimizar pérdidas de grasa lubricante y para evitar la entrada de partículas tal como arena o polvo. Una aplicación típica son articulaciones engrasadas y encapsuladas con fuelles de plástico de árboles de junta homocinética. El material de cápsula participa según esto con frecuencia en los movimientos de las piezas que se mueven una contra otra o absorbe al menos las oscilaciones. Para ello se requiere una movilidad y en la mayoría de los casos también elasticidad del material, que no debe alterarse negativamente mediante el contacto o bien mediante la interacción con la grasa lubricante. Sin embargo se ha observado que las grasas lubricantes convencionales atacan estos materiales de cápsula, de manera que éstos por ejemplo se vuelven frágiles y/o se dañan mediante degradación hidrolítica.

40 Las soluciones de producto y los derechos de protección existentes para la lubricación con grasas de árboles de junta homocinética se ocupan predominantemente de planteamientos tribológicos y no mucho de la cuestión del abastecimiento de los contactos tribológicos mediante grasas tixotrópicas y/o inestables con cizallamiento así como de la compatibilidad de grasa lubricante y material de fuelle. La miniaturización continuada de árboles de junta homocinética en vehículos ha conducido además de otras cosas a una demanda con respecto a un agente lubricante mejorado para cumplir los requerimientos más altos con respecto al rozamiento y la tribología. Por tanto, se han desarrollado también los agentes lubricantes novedosos de acuerdo con la invención, ya que éstos actúan muy bien a temperaturas ambiente más altas, que están asociadas al desarrollo de vehículos continuo.

45 Las soluciones de producto y los derechos de protección existentes para la lubricación con grasas de árboles de junta homocinética se ocupan predominantemente de planteamientos tribológicos y no mucho de la cuestión del abastecimiento de los contactos tribológicos mediante grasas tixotrópicas y/o inestables con cizallamiento así como de la compatibilidad de grasa lubricante y material de fuelle. La miniaturización continuada de árboles de junta homocinética en vehículos ha conducido además de otras cosas a una demanda con respecto a un agente lubricante mejorado para cumplir los requerimientos más altos con respecto al rozamiento y la tribología. Por tanto, se han desarrollado también los agentes lubricantes novedosos de acuerdo con la invención, ya que éstos actúan muy bien a temperaturas ambiente más altas, que están asociadas al desarrollo de vehículos continuo.

50 Para la aplicación de grasas lubricantes en árboles de junta homocinética, éstas no deben presentar límites de flujo demasiado altos, que impidan que la grasa lubricante fluya de nuevo automáticamente hacia el espacio de lubricación, después de que se haya expulsado previamente, por ejemplo mediante fuerzas centrífugas, del espacio de lubricación.

55 Existen numerosas patentes de formulación que tienen como objeto la combinación de agentes espesantes de litio, de calcio, de complejo de litio así como de poliurea como componente que proporciona consistencia. Ejemplos de esto son los documentos US-A-4986923, WO-A-94/11470, CN-A-1276412, US-A-2929782 y WO-A-96/02615.

60 Como inconveniente del estado de la técnica se considera que la mayoría de las grasas de litio o de complejo de litio, como también la mayoría de las grasas de litio/calcio presentan una estabilidad frente al cizallamiento demasiado alta, con la consecuencia de un elevado trabajo de abatanado y mediante esto se producen elevadas

temperaturas de equilibrio en la articulación.

Esto provoca una vida útil de todo el sistema acortada debido a la sollicitación térmica más alta de la grasas y de los materiales de fuelle. Un flujo posterior insuficiente de la grasa origina un abastecimiento deficiente y con ello una peor humectación de las superficies solicitadas de manera tribológica. Esto conduce en consecuencia a un elevado desgaste, asociado con un acortamiento de la vida útil así como a un grado de acción reducido de manera condicionada por el rozamiento elevado.

Se ha encontrado que los agentes espesantes de jabón habituales, en particular las grasas de litio y de complejo de litio muy extendidas en los árboles articulados, así como grasas de poliurea tienen una acción de tampón alcalina demasiado baja para impedir, durante el envejecimiento de grasa/elastómero termoplástico (TPE), la formación de ácidos libres a partir de la matriz de grasa, sobre todo de los aditivos, y por consiguiente la hidrólisis ácida de las cadenas poliméricas que contienen grupos éster. Además, el hidróxido de litio en exceso existente en las grasas de litio proporciona a su vez una hidrólisis alcalina de los grupos éster, lo que conduce igualmente a una pérdida de la estabilidad mecánica de los fuelles. Las grasas de urea habituales no tienen o tienen solo una reserva alcalina comparativamente baja. Los productos de envejecimiento ácidos formados en estas grasas pueden neutralizarse solo de manera insuficiente.

El objetivo de la presente invención es minimizar entre otras cosas los inconvenientes anteriormente descritos en el caso de la compatibilidad del fuelle y de la pérdida de grado de acción y de vida útil en árboles articulados. El objetivo se consigue mediante el objeto de las reivindicaciones independientes. Las formas de realización preferentes son objeto de las reivindicaciones dependientes o se describen a continuación.

Se ha encontrado que a diferencia de las grasas de litio o de calcio convencionales, los jabones de complejo de calcio/litio (jabones de complejo de Ca/Li) de acuerdo con la invención presentan con una alta proporción de calcio de manera inesperada buenas propiedades durante su uso como grasa lubricante para juntas homocinéticas. Los productos de este tipo se diferencian claramente de las grasas de Li/Ca convencionales. Preferentemente pueden prepararse los jabones de Ca/Li o bien los jabones de complejo de Ca/Li *in situ* con el uso de los correspondientes compuestos de ácido carboxílico y no mediante mezclado de jabones de Ca y Li o bien jabones de complejo de Ca y Li preparados de manera separada. Según la forma de realización de acuerdo con la invención, el hidróxido de calcio existente en exceso en unión con la grasa de complejo de Ca/Li atenúa los productos de envejecimiento ácidos, sin que mediante esto se produzca debido a la basicidad comparativamente baja y la disociación de hidróxido de calcio una hidrólisis alcalina significativa de los grupos éster del elastómero termoplástico.

Se encontró que las grasas de complejo de Ca/Li pueden prepararse preferentemente de modo que la cantidad de compuesto de litio y de compuesto de calcio necesaria para la reacción se mide de modo que se garantice que el compuesto de litio más reactivo (en cuestión preferentemente LiOH) reaccione con los grupos carboxilo de los ácidos carboxílicos usados de manera tan completa como sea posible y los grupos carboxilo que quedan, que no han reaccionado con el compuesto de litio se hacen reaccionar cuasi en exceso con compuestos de calcio (en cuestión preferentemente $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Además deben los jabones de calcio existentes en exceso para una estabilidad mecánica disminuida o bien límite de flujo más bajo tras la entrada de los árboles articulados y por consiguiente deben conducir a un abastecimiento mejorado de los puntos de rozamiento en las juntas homocinéticas.

Para compensar la caída del punto de goteo observada mediante la elevada proporción de calcio, por ejemplo hasta por debajo de 180 °C, incluye la formulación del producto un agente de complejación adicional. La composición de acuerdo con la invención se designa por tanto como grasa de complejo de Ca/Li o bien grasa de jabón de complejo de Ca/Li y no como grasa de Ca/Li o grasa de jabón de Ca/Li.

El uso de hidróxido de calcio en exceso y/o de jabones de calcio en exceso contrarresta los productos de envejecimiento ácidos, tal como se producen éstos también mediante el uso de aditivos. Los productos de envejecimiento contribuyen a la destrucción de los fuelles.

La composición de acuerdo con la invención de acuerdo con la reivindicación 1 está constituida independientemente entre sí preferentemente tal como sigue:

- a) un aceite base (que comprende una mezcla de aceite base), preferentemente del 55 % al 92 % en peso y en particular del 70 % al 85 % en peso,
- b) aditivos, preferentemente del 0,5 % al 40 % en peso y en particular del 2 % al 10 % en peso,
- c) agente espesante, siendo el agente espesante un jabón de complejo que comprende un jabón de calcio/litio y del 1 % al 20 % en peso de agente de complejación y el jabón de calcio/litio está contenido preferentemente en del 5 % al 25 % en peso y en particular en del 10 % al 20 % en peso, y
- d) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en exceso, preferentemente del 0,01 % al 2 % en peso.

Las indicaciones de % en peso se refieren a la composición total y se aplican en cada caso independientemente

entre sí. Una parte constituyente a la que se le asigna uno de los grupos a), b) c) o d) no puede ser simultáneamente parte constituyente de otro grupo a) a d).

La composición está caracterizada además por una relación molar de calcio/litio superior a de 1,0 a 5,0 con respecto a 1, preferentemente de 1,2 a 3,0 con respecto a 1 y en particular de 1,4 a 2,4 con respecto a 1, estando determinada la relación mediante todos los compuestos de calcio y litio presentes, es decir se comprende por ejemplo también el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ existente.

En particular se usa el agente espesante de modo que la composición contenga tanto agente espesante que se obtenga un valor de penetración de cono (penetración trabajada) de 265 a 385 mm/10 (a 25 °C), preferentemente 285 a 355 mm/10 (determinada según la norma DIN ISO 2137 o bien ASTM D 0217-97).

Como aceites base son adecuados aceites lubricantes líquidos a temperatura ambiente habituales. El aceite base presenta preferentemente una viscosidad cinemática de 20 a 2500 mm^2/s , en particular de 40 a 500 mm^2/s a 40 °C.

Los aceites base pueden clasificarse como aceites minerales o aceites de síntesis. Como aceites minerales se consideran por ejemplo aceites minerales de base nafténica y aceites minerales de base parafínica, de acuerdo con la clasificación según API grupo I. Son igualmente adecuados los aceites minerales con un bajo contenido de compuestos aromáticos y azufre químicamente modificados con baja proporción de compuestos saturados y comportamiento de viscosidad/temperatura mejorado en comparación con aceites del grupo I, clasificados según API grupo II y III.

Como aceites de síntesis se mencionan poliésteres, ésteres, polialfaolefinas, poliglicoles y compuestos aromáticos de alquilo y sus mezclas. El compuesto de poliéster puede presentar grupos hidroxilo libres, sin embargo también puede estar completamente eterificado o puede estar esterificado en grupo terminales y/o puede prepararse a partir de un compuesto iniciador con uno o varios grupos hidroxilo y/o carboxilo ($-\text{COOH}$). Son posibles también polifeniléteres, eventualmente alquilados, como únicos componentes o mejor aún como componentes mixtos. Pueden usarse de manera adecuada ésteres de un ácido di-, tri- o tetracarboxílico aromático, con un alcohol o alcoholes C2 a C22 que se encuentran en mezcla, ésteres de ácido adípico, ácido sebácico, trimetilolpropano, neopentilglicol, pentaeritritol o dipentaeritritol con ácidos carboxílicos C2 a C22 alifáticos ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, ésteres de ácido dimérico C18 con alcoholes C2 a C22, ésteres de complejo, como componentes individuales o en mezcla discrecional.

El jabón de Ca/Li es una mezcla de sales de calcio y sales de litio de uno o varios ácidos mono-carboxílicos saturados o insaturados con 10 a 32 átomos de carbono, eventualmente sustituidos, en particular con 12 a 22 átomos de carbono, de manera especialmente preferente los correspondientes ácidos hidroxicarboxílicos. Los ácidos carboxílicos adecuados son por ejemplo ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido esteárico o ácido behénico así como preferentemente ácido 12-hidroxiesteárico. En lugar del grupo ácido libre pueden usarse también correspondientes ésteres de alcoholes de bajo peso molecular con saponificación, por ejemplo correspondientes triglicéridos así como los ésteres metílicos, etílicos, propílicos, isopropílicos o sec-butílicos del ácido/hidroxiácido para conseguir una mejor dispersión.

El jabón de Ca/Li se convierte mediante la presencia de un agente de complejación en el jabón de complejo de Ca/Li. Los agentes de complejación en el sentido de la presente invención son:

- (a) como parte constituyente facultativa una sal alcalina (preferentemente sal de litio), sal alcalinotérrica (preferentemente sal de calcio) o sal de aluminio de un ácido mono-carboxílico saturado o insaturado o también ácidos hidroxicarboxílicos con 2 a 8, en particular de 2 a 4 átomos de carbono o como parte constituyente necesaria una sal alcalina (preferentemente sal de litio), sal alcalinotérrica (preferentemente sal de calcio) o sal de aluminio de un ácido di-carboxílico con 2 a 16, en particular de 2 a 12 átomos de carbono, en cada caso eventualmente sustituido, y/o
- (b) como parte constituyente facultativa una sal alcalina y/o alcalinotérrica del ácido bórico y/o ácido fosfórico, en particular productos de reacción con LiOH y/o $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Como ácidos mono-carboxílicos son en particular adecuados ácido acético y ácido propiónico. Igualmente son adecuados también ácidos hidroxibenzoicos tal como ácido parahidroxibenzoico, ácido salicílico, ácido 2-hidroxi-4-hexilbenzoico, ácido metahidroxibenzoico, ácido 2,5-dihidroxibenzoico (ácido gentísico), ácido 2,6-dihidroxibenzoico (ácido gamma-resorcílico) o ácido 4-hidroxi-4-metoxibenzoico. Como ácidos dicarboxílicos son adecuados en particular ácido adípico ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$), ácido sebácico ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$), ácido azelaico ($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$) y/o ácido 3-terc-butil-adípico ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$).

Como borato (b) puede usarse por ejemplo metaborato, diborato, tetraborato u ortoborato, tal como por ejemplo ortoborato de monolitio o ortoborato de calcio. Como fosfatos se tienen en cuenta dihidrogenofosfato, hidrogenofosfato o pirofosfato alcalino (preferentemente de litio) así como alcalinotérrico (preferentemente de calcio).

De manera facultativa pueden usarse adicionalmente bentonitas, tal como montmorillonita (cuyos iones sodio eventualmente están intercambiados o bien intercambiados parcialmente por iones amonio), aluminosilicatos,

arcillas, ácido silícico (por ejemplo Aerosil), ftalocianinas de cobre o también di- y poliureas como co-agente espesante.

Las composiciones de acuerdo con la invención contienen además aditivos como sustancias de adición. Las sustancias de adición habituales en el sentido de la invención son agentes antioxidantes, agentes protectores frente al desgaste, agentes protectores frente a la corrosión, detergentes, colorantes, agentes mejoradores de la capacidad de lubricación, aditivos de la viscosidad, agentes reductores del rozamiento y aditivos de alta presión.

A modo de ejemplo se mencionan:

- agentes antioxidantes tal como compuestos de amina (por ejemplo alquilaminas o 1-fenil-aminonaftalina), aminas aromáticas, tal como por ejemplo fenilnaftilaminas o difenilaminas, compuestos de fenol (por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol), antioxidantes de sulfuro, ditiocarbamato de cinc o ditiofosfato de cinc;
- aditivos de alta presión tal como compuestos de cloro orgánicos, azufre, fósforo o borato de calcio, ditiofosfato de cinc, compuestos de bismuto orgánicos;
- principios activos que mejoran la "aceitosidad" tal como polioles C2 a C6, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos o aceites animales o vegetales;
- agentes anticorrosión, tal como por ejemplo sulfonato de petróleo, dinonilnaftalenosulfonato o éster de sorbitano;
- desactivadores metálicos tal como por ejemplo benzotriazol o nitrito de sodio;
- agentes mejoradores de la viscosidad, tal como por ejemplo polimetacrilato, poliisobutileno, oligo-dec-1-enos y poliestirenos.
- aditivos de protección frente al desgaste y agentes reductores del rozamiento tal como complejos de organomolibdeno (OMC), di-alquil-ditiofosfatos de molibdeno, di-alquil-ditiocarbamatos de molibdeno o di-alquil-ditiocarbamatos de sulfuro de molibdeno, en particular di-n-butilditiocarbamato de molibdeno y di-alquil-ditiocarbamato de disulfuro de molibdeno ($\text{Mo}_2\text{O}_m\text{S}_n(\text{dialquilcarbamato})_2$ con $m = 0$ a 3 y $n = 4$ a 1) o aminas aromáticas,
- agentes reductores del rozamiento tal como por ejemplo polímeros funcionales, tal como por ejemplo oleilamidas, compuestos orgánicos a base de poliéter y amida, por ejemplo alquilpolietilenglicoltetradecilenglicoléter o ditiocarbamato de molibdeno.

Además, las composiciones de grasa lubricante de acuerdo con la invención contienen aditivos habituales contra la corrosión, oxidación y para la protección contra influencias metálicas que actúan como compuestos quelato, captadores de radicales, convertidores UV, agentes de formación de capa de reacción y similares.

Como lubricantes sólidos pueden usarse por ejemplo polvo de polímero, tal como poliamidas, poliimidas o PTFE, grafito, óxidos metálicos, nitruro de boro, sulfuros metálicos tal como por ejemplo disulfuro de molibdeno, disulfuro de wolframio o sulfuros mixtos a base de wolframio, molibdeno, bismuto, estaño y cinc, sales inorgánicas de los metales alcalinos y alcalinotérreos, tal como por ejemplo carbonato de calcio, fosfatos de sodio y de calcio. Los lubricantes sólidos pueden subdividirse en los siguientes cuatro grupos: compuestos con estructura de red de capas, tal como disulfuro de molibdeno y disulfuro de wolframio, grafito, nitruro de boro hexagonal y algunos haluros metálicos; compuestos oxídicos e hidroxídicos de los metales de transición y alcalinotérreos o bien sus carbonatos o fosfatos; metales blandos y/o plásticos.

El material de obturación, estando incluidos materiales de cápsula, que se encuentra en contacto con el lubricante, es según otra configuración de la invención un poliéster, preferentemente un elastómero de copoliéster termoplástico que comprende segmentos duros con propiedades cristalinas y un punto de fusión por encima de $100\text{ }^\circ\text{C}$ y segmentos blandos que presentan una temperatura de transición vítrea inferior a $20\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente inferior a $0\text{ }^\circ\text{C}$.

Son adecuados en particular caucho de policloropreno y poliésteres termoplásticos (TPE), polieterésteres termoplásticos (TEEE = elastómero de éter-éster termoplástico). Los últimos pueden obtenerse en el mercado con las denominaciones comerciales Arnitel® de DSM, Hytrel® de DuPont y PIBI-Flex® de P-Group.

El documento WO 85/05421 A1 describe un material de polieteréster adecuado de este tipo para fuelles, a base de polieterésteres. Igualmente se menciona en el documento DE 35 08 718 A un cuerpo de fuelle como pieza moldeada por inyección de un elastómero de poliéster termoplástico.

Los segmentos duros se han derivado por ejemplo de al menos un diol o poliol alifático y al menos de un ácido di- o policarboxílico aromático, los segmentos blandos con propiedades elásticas por ejemplo de polímeros de éter tal como por ejemplo glicoles de poli(óxido de alquileo) o ácidos dicarboxílicos no aromáticos y dioles alifáticos. Los compuestos de este tipo se designan por ejemplo como copolieterésteres.

Las composiciones de copolieteréster se usan en piezas de construcción por ejemplo cuando la pieza de construcción fabricada a partir de esto se expone a una deformación frecuente o vibraciones. Las aplicaciones muy conocidas son en este contexto fuelles o bien fuelles de tubo flexible para la protección de árboles de accionamiento y árboles de transmisión, columnas articuladas y unidades de suspensión así como anillos de obturación. En tales

aplicaciones entra en contacto el material también con frecuencia o de manera continua con lubricantes tal como grasas lubricantes.

5 Técnicamente puede procederse de modo que el fuelle se fabrique mediante soplado por inyección, extrusión por inyección o moldeado por extrusión y soplado, colocándose eventualmente de manera previa en el molde piezas en forma de anillo de goma en los dos sitios de sujeción futuros.

10 La estabilidad de la composición de copoliéster frente a las acciones de aceites y grasas es uno de los motivos para su amplio uso además de su procesabilidad sencilla en geometrías relativamente complejas.

15 Una grasa lubricante de acuerdo con la presente invención debe usarse preferentemente, sin embargo no exclusivamente para la lubricación de juntas homocinéticas (articulaciones homocinéticas o "*constant velocity joint*" CVJ), tal como se usan por ejemplo en árboles de accionamiento para vehículos y máquinas. El objetivo de una junta homocinética es la transmisión del momento de giro uniforme de un árbol a un segundo árbol colocado de manera angulada con éste con ángulos de flexión de hasta 50 °.

20 En la construcción de vehículos se usan juntas homocinéticas en particular en el caso de vehículos accionados frontalmente y accionados por todas las ruedas y en general se dividen en dos grupos: juntas homocinéticas fijas y juntas homocinéticas de desplazamiento. Al grupo de las juntas homocinéticas fijas pertenecen las juntas homocinéticas de bola ("*ball joints*" BJ) y juntas homocinéticas del tipo no reducido ("*undercut free*" UJ). El grupo de las juntas homocinéticas de desplazamiento forman juntas homocinéticas de tripode ("*tripod joints*" TJ), articulaciones de desplazamiento doble ("*double offset joints*" DOJ) y juntas homocinéticas fresadas de manera cruzada ("*cross groove joints*" LJ). A diferencia de las juntas homocinéticas fijas, las juntas homocinéticas de desplazamiento no solo proporcionan la transmisión de momento de giro uniforme en el caso de distintos ángulos de flexión, sino que adicionalmente proporcionan un ajuste de la longitud del árbol de accionamiento que une el engranaje con la rueda.

25 Dado que las juntas homocinéticas se lubrican casi exclusivamente con grasas lubricantes, se encapsulan éstas por regla general con un fuelle para impedir una salida de la grasa lubricante o bien la introducción de suciedad o humedad. Este fuelle está realizado en la mayoría de los casos en una sola parte y tras el engrasado o bien el montaje de la junta homocinética se tapa con el árbol de accionamiento.

30 El perfil de propiedades de las distintas grasas, tal como se preparan a continuación, está caracterizado en más detalle por las figuras y la tabla 1. Muestran:

35 la figura 1 la estabilidad frente al abatanado de las grasas de ejemplo según la norma DIN ISO 2137,

40 la figura 2 a 5 la compatibilidad de las grasas de acuerdo con los ejemplos de ensayo con distintos materiales de fuelle de TEEE, representada a través de la modificación porcentual del alargamiento de rotura tras envejecimiento térmico en la grasa lubricante,

la figura 6 la vida útil promedio de juntas homocinéticas fijas, representada en el número de arrollamientos y

45 la figura 7 el grado de acción de juntas homocinéticas fijas, representado con la temperatura de equilibrio promedio durante toda la duración de la prueba.

En particular muestran las figuras:

50 figura 1: modificación de la consistencia tras Pw 100.000 ciclos dobles según la norma DIN ISO 2137 dependiendo de la relación de Ca/Li

figura 2: modificación del alargamiento de rotura en TPE ARNITEL EB 464 según la norma DIN 53455 tras almacenamiento de 336 horas en la grasa lubricante a 125 °C

55 figura 3: modificación del alargamiento de rotura en TPE HYTREL 8105 BK según la norma DIN 53455 tras almacenamiento de 336 horas en la grasa lubricante a 125 °C

60 figura 4: modificación del alargamiento de rotura en TPE HYTREL 8223 BK según la norma DIN 53455 tras almacenamiento de 336 horas en la grasa lubricante a 125 °C

figura 5: modificación del alargamiento de rotura en TPE PIBE-FLEC 5050 según la norma DIN 53455 tras almacenamiento de 336 horas en la grasa lubricante a 125 °C

65 figura 6: vida útil en el banco de pruebas de árbol articulado "GIM Four Square Test Rig" en la articulación fija UF, momento de tensión 500 Nm, ángulo de flexión 10 °, número de revoluciones 250 rpm

figura 7: temperatura de equilibrio en el banco de pruebas de árbol articulado "GIM Four Square Test Rig" en la articulación fija UF, momento de tensión 500 Nm, ángulo de flexión 10 °, número de revoluciones 250 rpm

La preparación de las grasas lubricantes puede realizarse por ejemplo tal como sigue:

5 Introducir mediante mezclado el compuesto de sal/metal en el compuesto de ácido carboxílico, que eventualmente puede estar extendido con el componente de aceite base, y eventualmente calentar simultáneamente la mezcla hasta una temperatura por encima de 70 °C para la formación de un producto de grasa lubricante cuajado, enfriar el producto de grasa lubricante y eventualmente añadir agua, dejar actuar fuerzas de cizallamiento sobre la mezcla, por ejemplo con un molino coloidal dentado, un homogeneizador de alta presión y/o un molino de tres cilindros.

10 Para ello se carga un recipiente con un agitador en una primera etapa con un número de revoluciones de 0 a 150 r/min con del 3 % al 40 % en peso de los componentes de productos de partida del agente espesante y del 20 % al 90 % en peso del aceite base, con respecto al peso total de la composición de grasa lubricante acabada.

15 Según una forma de realización preferente de la invención se sintetiza el agente espesante *in situ* en el aceite base, preferentemente con presión y con temperatura elevada en un recipiente de reacción cerrado, tal como un autoclave.

Descripción de la preparación del ejemplo A a C (ejemplo de comparación):

20 Las preparaciones de las formulaciones de ejemplo A-C se basan en procedimientos conocidos y habituales para la preparación de correspondientes agentes espesantes.

Descripción de la preparación del ejemplo E:

25 En un reactor se dispusieron en 12.000 g de una mezcla de aceite base 1.540 g de ácido 12-hidroxiesteárico (12-HSA) y 560 g de ácido sebácico y se calentaron con agitación hasta la fusión del 12-HSA. En la siguiente etapa se añadieron 125 g de LiOH y 295 g de Ca(OH)₂. Se disolvió inicialmente el Ca(OH)₂ antes de la adición en el reactor en 300 g de agua. La mezcla de reacción se calentó con agitación en un programa de temperatura determinado hasta la temperatura de proceso máxima prevista. En la fase de enfriamiento se añadieron aditivos a la mezcla de reacción a determinadas temperaturas. Tras el ajuste de la mezcla de reacción hasta la consistencia deseada mediante adición de 5.400 g de la mezcla de aceite base se homogeneizó el producto final por medio del molino coloidal dentado.

30 Descripción de la preparación del ejemplo D y G: La preparación de las formulaciones de ejemplo se realizó de manera análoga a la formulación de ejemplo E con modificación de las cantidad de LiOH y Ca(OH)₂.

35

Tabla 1: Ejemplos de formulación

	Ejemplo A	Ejemplo B	Ejemplo C	Ejemplo D	Ejemplo E	Ejemplo G
	Referencia A	Referencia B	Referencia C	Invención	Invención	Invención
Agente espesante	LiX+Ca	LiX+CaX	LiX/CaX	CaX/LiX	CaX/LiX	CaX/LiX
Preparación	Material compuesto 1/1	Material compuesto 1/1	in situ	in situ	in situ	in situ
Cantidad de sustancia de Ca [% en mol]	0,010	0,019	0,011	0,016	0,020	0,024
Cantidad de sustancia de Li [% en mol]	0,033	0,033	0,028	0,016	0,015	0,012
Factor de % de cantidad de sustancia de Ca / Li	0,31	0,58	0,39	1,01	1,35	2,04
1. Formulación						
1.1 ácidos grasos:						
12-HSA	7,34	4,39	6,64	7,95	7,69	7,52
ácido graso mixto		2,78				
sebo de vaca		2,68				
1.2 Alkali:						
LiOH·H ₂ O	1,39	1,39	1,18	0,67	0,62	0,50
Ca(OH) ₂	0,77	1,42	0,82	1,20	1,48	1,80
1.3 Agente de						

ES 2 716 229 T3

complejación:						
ácido azelaico	1,59	1,59				
ácido sebáico			2,32	2,78	2,83	2,85
ácido acético		2,42				
fosfato de trisodio		0,13				
tetraborato de disodio		0,13				
1.4 Aceites base:						
aceite base de base nafténica	49,60	34,37	43,17	41,20	41,50	40,62
aceite base de base parafínica	34,85	44,20	41,37	41,70	41,38	42,12
1.5 Adiciones:						
antioxidante 1	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,51
antioxidante 2	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,51
EP/AW	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,51
lubricante sólido 1	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,02
lubricante sólido 2	1,98	2,00	2,00	2,00	2,00	2,04

REIVINDICACIONES

1. Composición de grasas de complejo de calcio/litio que presenta:

- 5 a) al menos un aceite base,
 b) al menos un aditivo,
 c) al menos un agente espesante, en donde el agente espesante es un jabón de complejo que comprende un jabón de calcio/litio y al menos un agente de complejación, siendo el agente de complejación una sal alcalina, alcalinotérrica o de aluminio de un ácido dicarboxílico con 2 a 16 átomos de carbono, eventualmente sustituido, y
 10 d) Ca(OH)_2 en exceso,

en donde la composición presenta una relación molar de calcio con respecto a litio superior a 1,0 a 5,0 con respecto a 1, con respecto a la relación de todos los átomos de calcio y litio en los compuestos de calcio y litio presentes.

15 2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada por que** la composición contiene:

- a) del 55 % al 92 % en peso, en particular del 70 % al 85 % en peso, del aceite base,
 b) del 0,5 % al 40 % en peso, en particular del 2 % al 10 % en peso, de aditivos,
 20 c) del 5 % al 25 % en peso de jabón de calcio/litio y
 del 1 % al 20 % en peso de agente de complejación y
 d) Ca(OH)_2 en exceso, preferentemente del 0,01 % al 2 % en peso,

en cada caso con respecto a toda la composición.

25 3. Composición según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la composición presenta un valor de penetración de cono (penetración de abatanado) de 265 a 385 mm/10 (a 25 °C), preferentemente de 285 a 355 mm/10, determinado según la norma ISO 2137.

30 4. Composición según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el aceite base presenta una viscosidad cinemática de 20 a 2500 mm^2/s , preferentemente de 40 a 500 mm^2/s , a 40 °C.

35 5. Composición según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el jabón de calcio/litio es una mezcla o bien un producto de reacción de sal de litio y sal de calcio de un ácido mono-carboxílico saturado o insaturado con 10 a 32 átomos de carbono, eventualmente sustituido, de manera especialmente preferente de ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes.

6. Composición según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el agente de complejación está constituido por:

- 40 - una sal alcalina, preferentemente sal de litio, sal alcalinotérrica, preferentemente sal de calcio, o sal de aluminio de un ácido di-carboxílico con 2 a 16 átomos de carbono, eventualmente sustituido.

7. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada por que** el al menos un agente de complejación es una sal de litio o una sal de calcio de un ácido dicarboxílico con 2 a 12 átomos de carbono, eventualmente sustituido.

45 8. Composición según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la relación molar de calcio con respecto a litio calculada basándose en la relación molar de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ con respecto a Ca(OH)_2 asciende a de 1,2 a 5,0 con respecto a 1, de 1,2 a 3,0 con respecto a 1 y en particular de 1,4 a 2,4 con respecto a 1.

50 9. Composición según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el agente espesante puede prepararse mediante reacción conjunta al menos de un compuesto de calcio y al menos un compuesto de litio con ácidos carboxílicos y/o los ácidos carboxílicos sustituidos en presencia del agente de complejación y el (los) compuesto(s) de calcio se usa(n) en exceso y al menos un compuesto de calcio es Ca(OH)_2 .

55 10. Junta homocinética que presenta una encapsulación en la zona de un punto de lubricación, en donde la encapsulación presenta un elastómero termoplástico que contiene enlaces éster o está constituida por éste y la encapsulación incluye una composición según al menos una de las reivindicaciones anteriores.

11. Junta homocinética según la reivindicación 10, **caracterizada por que** la encapsulación

- 60 a) está constituida por poliésteres o contiene éstos y/o
 b) la encapsulación es un fuelle.

65 12. Uso de la composición según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9 para la lubricación al menos de una junta homocinética, en particular como parte de árboles articulados homocinéticos.

13. Uso según la reivindicación 12, **caracterizada por que** la junta homocinética presenta una encapsulación, en particular de un elastómero termoplástico, en la zona de un punto de lubricación y la encapsulación es en particular un fuelle.

5 14. Procedimiento para la preparación de una composición de grasas de complejo de calcio/litio que contiene o que está constituida por:

a) al menos un aceite base,

b) al menos un aditivo,

10 c) al menos un agente espesante, en donde el agente espesante es un jabón de complejo que comprende un jabón de calcio/litio y al menos un agente de complejación y

Ca(OH)₂ en exceso, y en donde el agente de complejación es una sal alcalina, alcalinotérrea o de aluminio de un ácido dicarboxílico con 2 a 16 átomos de carbono, eventualmente sustituido, en donde la composición presenta

15 una relación molar de calcio con respecto a litio superior a 1,0 a 5,0 con respecto a 1, con respecto a la relación de todos los átomos de calcio y litio en los compuestos de calcio y litio presentes,

en donde al menos un compuesto de calcio y al menos un compuesto de litio se hacen reaccionar de manera conjunta "*in situ*" con ácidos carboxílicos, eventualmente sustituidos total o parcialmente, y los agentes espesantes y se usa(n) el (los) compuesto(s) de calcio en exceso y al menos un compuesto de calcio es Ca(OH)₂.

20 15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado por que** los ácidos carboxílicos son ácidos carboxílicos sustituidos, en particular ácidos hidroxicarboxílicos.

Delta PW60

Fig. 1

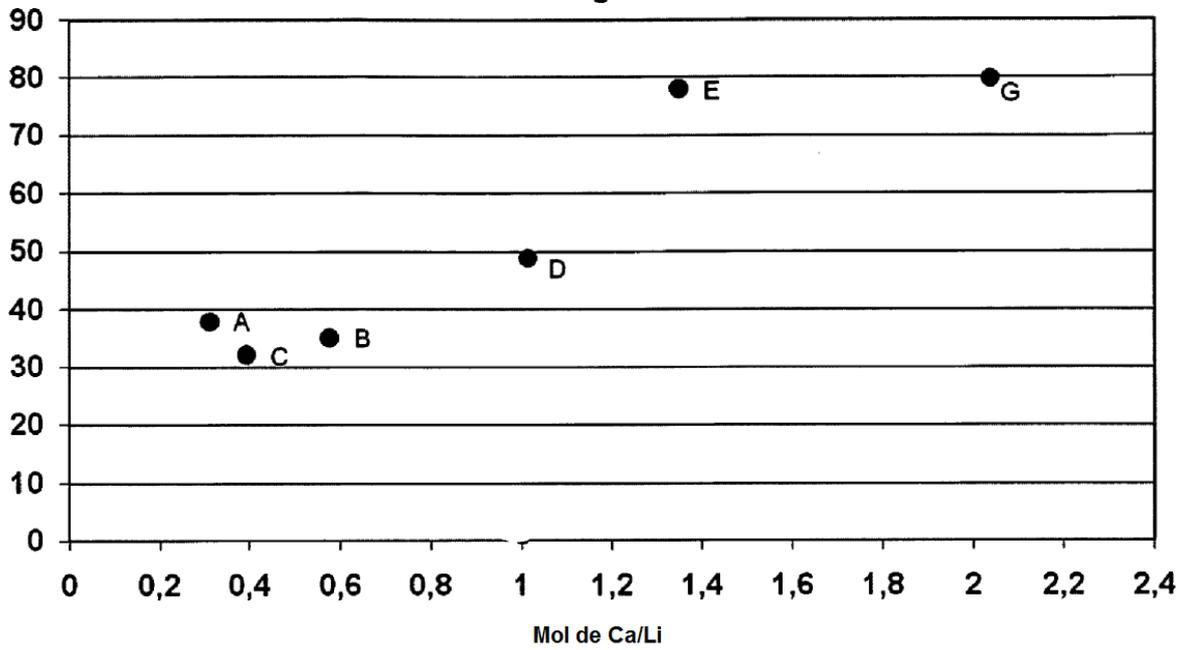
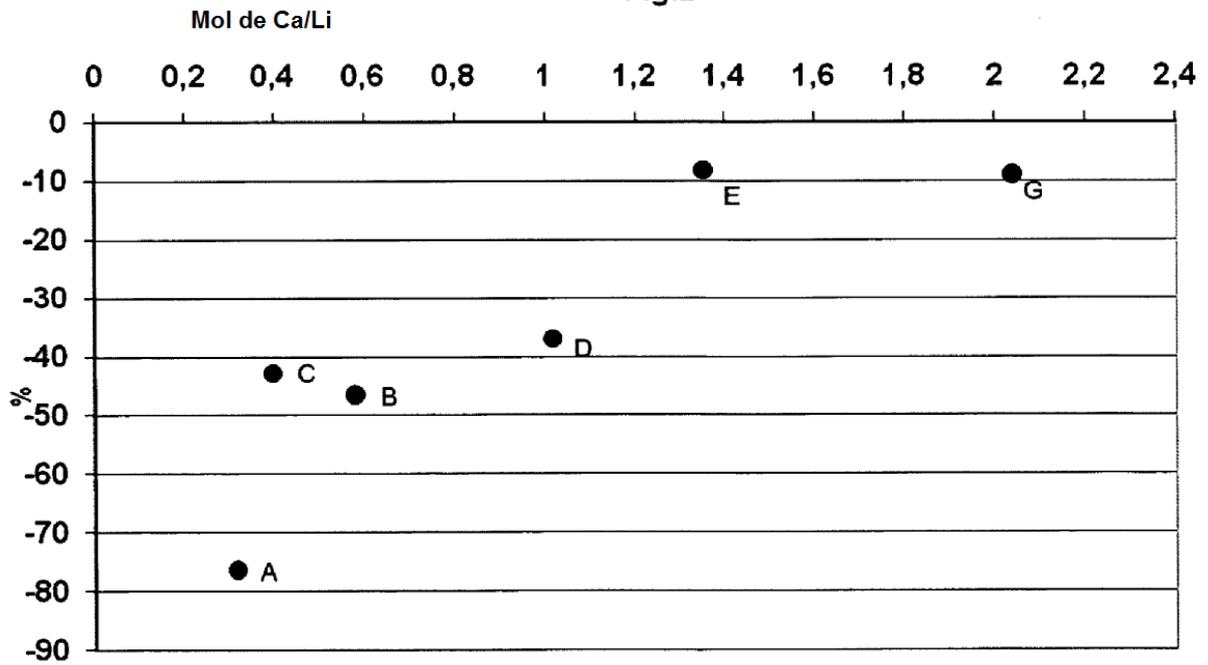


Fig.2



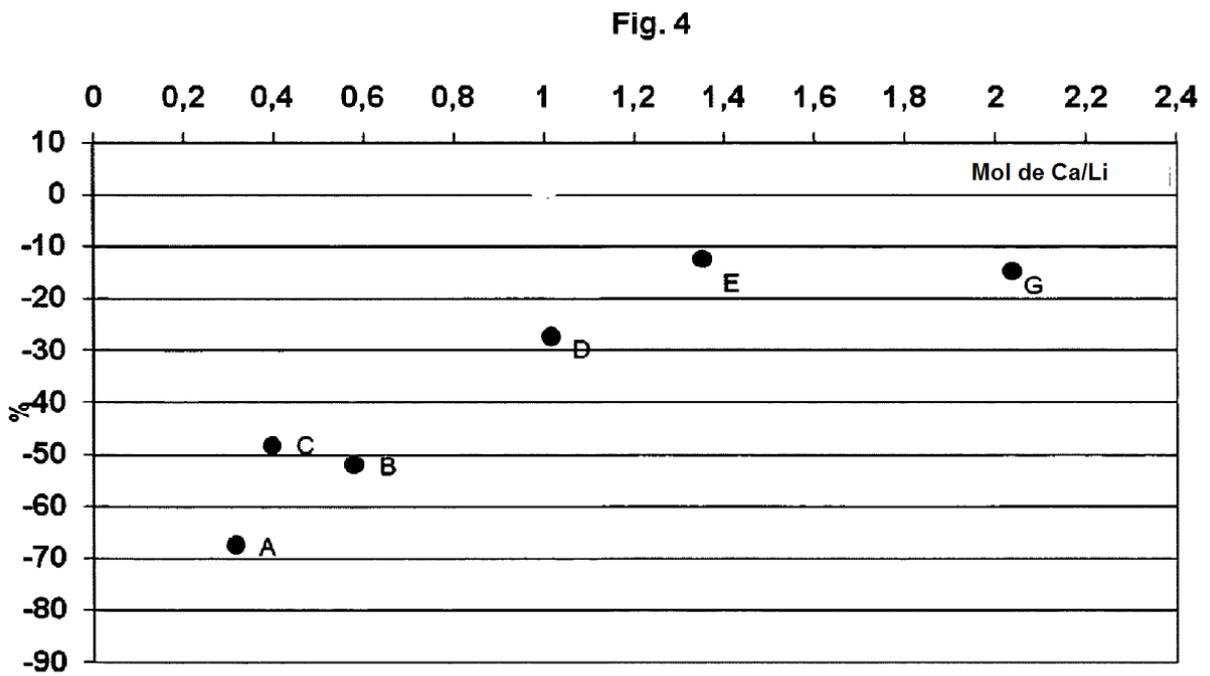
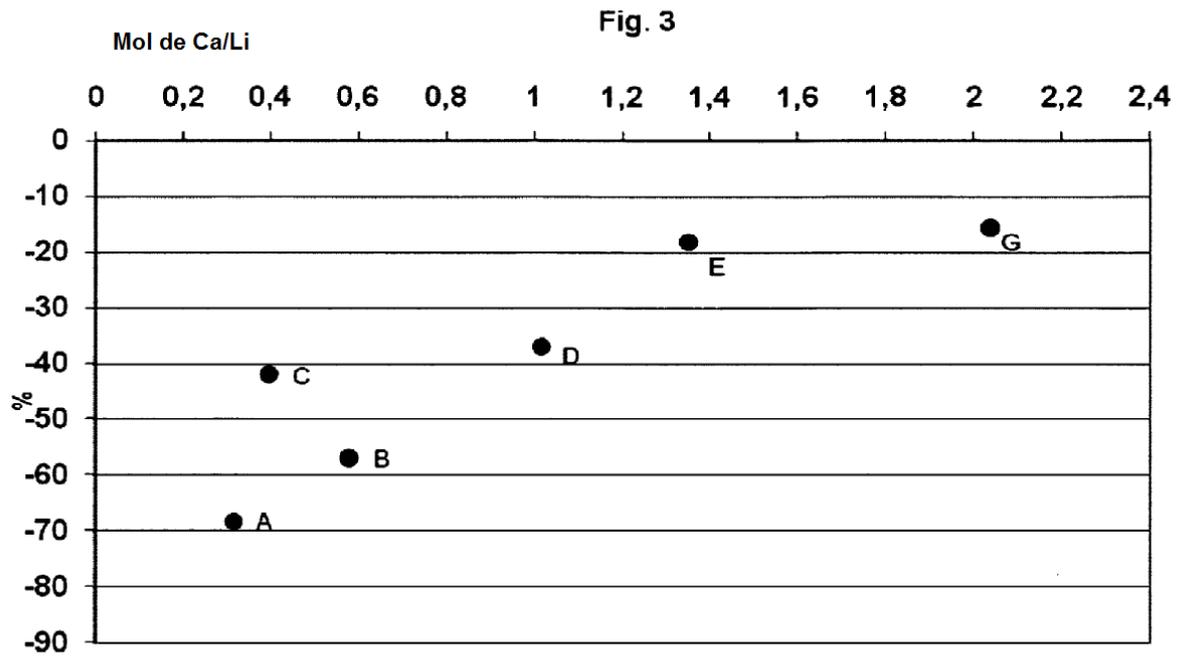


Fig. 5

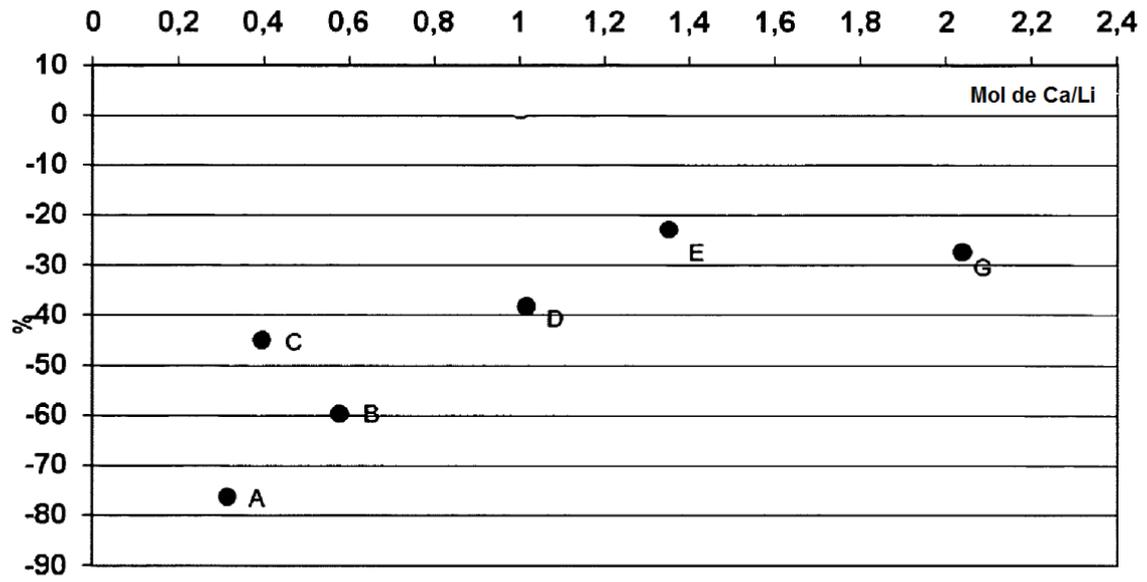


Fig. 6

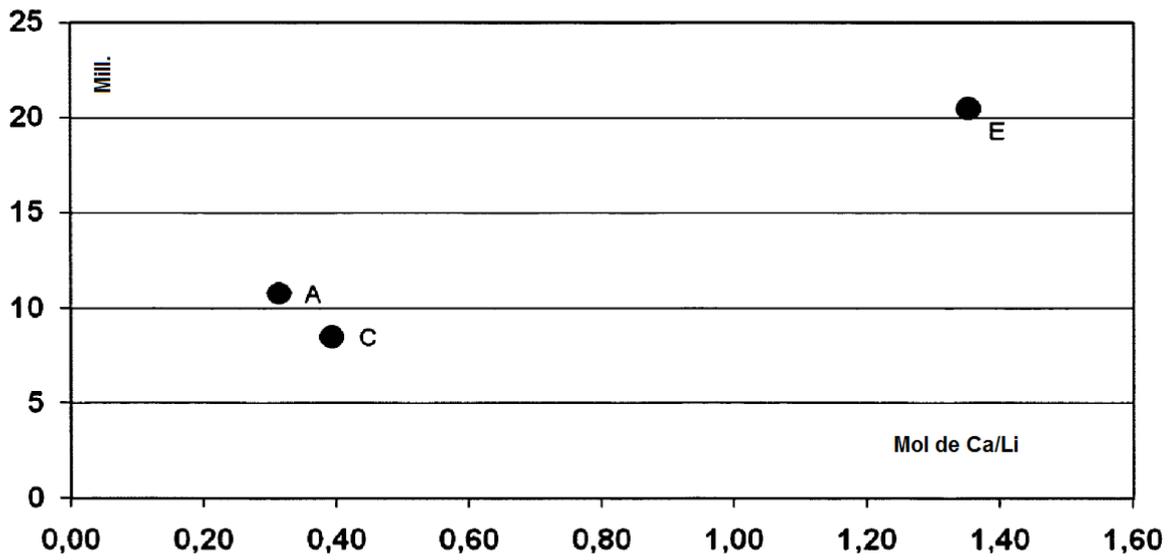


Fig. 7

