

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 010 169**

51 Int. Cl.:

C10M 117/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.11.2022** **PCT/DE2022/100822**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2023** **WO23110001**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2022** **E 22812413 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2025** **EP 4222236**

54 Título: **Procedimiento para la producción de grasas lubricantes de jabón de complejo de litio y de jabón de complejo de litio y calcio**

30 Prioridad:

16.12.2021 DE 102021133469

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

01.04.2025

73 Titular/es:

FUCHS SE (100.00%)
Einsteinstraße 11
68169 Mannheim, DE

72 Inventor/es:

ERKEL, HANS JÜRGEN;
BINKLE, OLAF y
GOERZ, TORSTEN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 3 010 169 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

Procedimiento para la producción de grasas lubricantes de jabón de complejo de litio y de jabón de complejo de litio y calcio

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de grasas lubricantes de jabón de complejo de litio o grasas lubricantes de jabón de complejo de litio y calcio y a las correspondientes grasas lubricantes producidas según este procedimiento y a su uso.

10 Introducción y estado de la técnica

Los jabones de litio son conocidos desde hace tiempo como espesantes en grasas lubricantes. Como espesante se usa en este sentido un ácido orgánico saponificado con hidróxido de litio, generalmente un ácido graso, en un aceite base. Por ejemplo, es común el uso de ácido 12-hidroxisteárico, por lo que el 12-hidroxistearato de litio se utiliza como espesante. Las grasas a base de jabones de litio se denominan grasas lubricantes de jabón de litio (simples).

15 En cambio, la producción de grasas lubricantes de jabón de complejo de litio se basa en un espesante que puede producirse a partir de la reacción del hidróxido de litio con un ácido graso y un agente complejante. También en este caso, el ácido graso elegido suele ser un hidroxíácido de cadena larga, mientras que el agente complejante es un ácido dicarboxílico de cadena más corta. Las grasas lubricantes basadas en jabones de complejo de litio como espesantes se caracterizan por altos puntos de goteo, buena resistencia al agua y amplios intervalos de temperatura de funcionamiento.

25 La idea es en este sentido que mediante la combinación conjunta e interactiva de ambos jabones, es decir, la sal de litio del hidroxíácido graso y el ácido dicarboxílico, se produce una mezcla jabonosa, estabilizada mediante puentes de hidrógeno. Los ácidos dicarboxílicos o las sales de ácidos dicarboxílicos a menudo de cadena corta pueden crear fuerzas de unión entre las moléculas de jabón de ácidos grasos, generalmente de cadena larga, como "agentes formadores de puente". Esto conduce a un aumento del punto de goteo por encima del nivel habitual de un jabón de litio "simple" (por ejemplo, como máximo hasta 190 °C - 210 °C), ya que durante la fusión deben superarse fuerzas de unión adicionales. Las grasas lubricantes de jabón de complejo de litio pueden caracterizarse por puntos de goteo significativamente superiores a 250 °C. Como materias primas se usan con frecuencia ácido 12-hidroxisteárico, hidróxido de litio o una solución/suspensión de hidróxido de litio y ácidos dicarboxílicos alifáticos como ácido adípico (C6), ácido azelaico (C8), ácido sebáico (C10) o ácido bórico.

35 Así pues, las grasas lubricantes de jabón de complejo de litio se producen normalmente por saponificación conjunta al menos de un hidroxíácido graso de cadena larga y al menos un ácido dicarboxílico bajo calor en presencia de un aceite base o una mezcla de aceites base. Los aceites base adecuados son, por ejemplo, los aceites minerales parafinicos o nafténicos o sus mezclas (aceites del Grupo 1), aceites de síntesis tal como por ejemplo polialfaolefinas, polialquilenglicoles o aceites del Grupo II, incluidas en cada caso sus mezclas. Los aceites de silicona también pueden utilizarse como aceite base.

45 La producción de jabones de complejo de litio en aceites base a base de ésteres no tiene éxito directamente, ya que la formación de productos de reacción indeseables compite con la reacción de saponificación. El jabón de litio también puede formarse a este respecto indirectamente a través de saponificación de un éster de ácido dicarboxílico, que a su vez puede formarse como producto intermedio entre el ácido dicarboxílico y el alcohol (también alcoholes polihidroxilados). El uso de jabones ya preparados para evitar una hidrólisis (parcial) de los ésteres utilizados es difícil para la formación de la estructura de jabón de complejo.

50 En los procedimientos de producción según el estado de la técnica se realiza la saponificación habitualmente en el aceite base. En el documento US 2898296 se divulga la producción de una grasa lubricante de jabón de complejo de litio a partir de un ácido graso y un jabón de ácido dicarboxílico, que se hierven juntos en un aceite base junto con $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (monohidrato).

55 El documento US 2940930 A describe la producción de una grasa lubricante de jabón de complejo de litio en un proceso discontinuo, en donde en una primera etapa se añade un alcohol polihidroxilado como etilenglicol a una mezcla de ácido mono y dicarboxílico en un aceite base y esta mezcla se saponifica junto con hidróxido de litio en una etapa posterior.

60 El documento US 4444669 A deja claro que el proceso de producción puede tener una gran influencia en la altura del punto de goteo alcanzable. La producción de la grasa lubricante de jabón de complejo de litio se realiza a través de la adición conjunta de un ácido carboxílico, ácido dicarboxílico y solución acuosa de LiOH en el aceite base en un reactor de funcionamiento continuo. Para la saponificación, la temperatura se eleva gradualmente hasta 176 °C, el agua formada a partir de la reacción de saponificación se mantiene en el sistema mediante presurización y posteriormente se elimina de forma controlada. Puede introducirse una pequeña proporción de agua en la zona de reacción.

65 El documento US 3791973 A describe la producción de una grasa lubricante de jabón de complejo de litio con puntos

de goteo superiores a 260 °C a partir de la reacción sucesiva de, en primer lugar, un hidroxíácido graso en el aceite base con una solución acuosa concentrada de hidróxido de litio con calor y a continuación tras el enfriamiento la adición del ácido dicarboxílico alifático con solución acuosa concentrada de hidróxido de litio y un nuevo calentamiento. En este caso son importantes el régimen de temperatura y la velocidad de reacción del ácido dicarboxílico alifático con la base. De este modo se produce un jabón mixto con el que el monocarboxilato de litio está enlazado por los dicarboxilatos de di-litio.

El documento EP 2361296 B1 describe la producción de una grasa de complejo mixta a base de un jabón de litio basado en un hidroxíácido graso con los jabones complejantes de calcio o magnesio basados en un ácido dicarboxílico mediante un proceso de autoclave. A este respecto, las materias primas espesantes se combinan en un aceite base con una pequeña cantidad de agua para iniciar la reacción. Cabe mencionar que el punto de goteo de las grasas a base de aceite mineral se encuentra en aproximadamente 220 °C y pueden alcanzarse puntos de goteo superiores de hasta más de 260 °C cuando se utilizan aceites base de polialquilenglicol.

Si se utilizan aceites base muy apolares, tal como por ejemplo polialfaolefinas, es difícil de conseguir puntos de goteo elevados por encima de 250 °C para las grasas lubricantes de jabón de complejo de litio. Esto puede explicarse por el hecho de que no existe un verdadero jabón de complejo en forma de una estructura de espesante de jabón formada a partir de ambos ácidos carboxílicos. Más bien, una mezcla de los dos jabones de litio, ácidos grasos y ácidos dicarboxílicos, está presente por separado, que no interactúan y no se combinan para formar una estructura de jabón mixto. Las interacciones que se producen adicionalmente en los jabones de complejo de litio genuinos, por ejemplo enlaces por puente de hidrógeno, entre los dos tipos de jabones de litio están ausentes o sólo presentes en pequeña medida. Como resultado, el punto de goteo se encuentra a un nivel comparativamente bajo. Deben utilizarse mejoradores del punto de goteo para aumentar el punto de goteo. Los mejoradores del punto de goteo adecuados para grasas lubricantes de jabón de complejo de litio se basan con frecuencia en ésteres de alquilborato, cuyo uso se describe, por ejemplo, en el documento WO 2016/123067 A1.

El documento US 2010/0197535 A1 divulga un procedimiento para producir un concentrado de jabón, como un jabón de litio, jabón de complejo de litio, jabón de litio y calcio o un jabón de complejo de calcio, en una prensa extrusora de reacción, en donde un aceite, como aceite de ricino hidrogenado, y el hidróxido metálico o ácido 12-hidroxisteárico, dado el caso como parte constituyente del aceite, y el hidróxido metálico se añaden en una primera zona y los agentes complejantes se añaden en otra zona. Tras la primera zona le sigue dado el caso una zona de inyección de agua, luego la zona de reacción, una zona de ventilación y una zona de enfriamiento.

Por el documento JP H11-302682 A se conoce un procedimiento para la producción de una grasa lubricante, según lo cual, como parte del procedimiento, se hace reaccionar una solución acuosa de hidróxido de litio monohidratado y un ácido dicarboxílico alifático con una mezcla de aceite base y ácido graso o hidroxíácido graso, homogénea con calor, y dado el caso una cantidad adicional de ácido dicarboxílico alifático. La reacción con el ácido monocarboxílico disuelto sólo se inicia en presencia del aceite base y del agente dispersante. El hidróxido de litio y el ácido dicarboxílico están presentes en paralelo en el agua, pero no se induce una reacción de saponificación. El hidroxíácido graso no se añade al jabón de ácido dicarboxílico ya formado.

Los documentos US4582619 y US2019/300813 describen la producción de grasas lubricantes de jabón de complejo de litio a partir de los componentes LiOH, ácido dicarboxílico e hidroxíácido graso. Para ello, ambos ácidos se disponen juntos en el aceite base y luego se hacen reaccionar con solución acuosa de hidróxido de litio.

Todos los procedimientos de producción descritos anteriormente tienen en común que la saponificación se realiza en el aceite base, que es por regla general oleófilo.

También se han descrito modos de producción para la formación de una estructura de jabón en el caso de jabones mixtos, que contiene junto a jabones de litio también jabones alcalinotérreos en cada caso como jabones de complejo.

Objetivo de la invención

El objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento para la producción de grasas lubricantes de jabón de complejo de litio o de grasas lubricantes de jabón de complejo de litio y calcio que permita un control del proceso lo más sencillo y eficiente posible desde el punto de vista energético y una manipulación segura de las materias primas utilizadas. También deben alcanzarse puntos de goteo elevados y pueden utilizarse otras materias primas en comparación con los procedimientos convencionales, especialmente en lo que respecta a los ácidos dicarboxílicos que pueden usarse.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de grasas lubricantes de jabón de complejo de litio o grasas lubricantes de jabón de complejo de litio y calcio según la reivindicación 1 y difiere de los procedimientos conocidos en el sentido de que en primer lugar se realiza la saponificación del ácido dicarboxílico con hidróxido de litio y/o con hidróxido de calcio en sustancia como sólido en fase acuosa. Tras la saponificación con el

hidroxiácido graso, se obtienen en cada caso grasas lubricantes de jabón de complejo.

Formas de realización preferentes son objeto de las reivindicaciones dependientes o descritas a continuación.

5 El procedimiento para la producción de grasas lubricantes de jabón de complejo de litio o de grasas lubricantes de jabón de complejo de litio y calcio comprende al menos las siguientes etapas:

- saponificar uno o varios ácidos dicarboxílicos con uno o dos hidróxidos metálicos como sólido, preferentemente en forma de polvo, de acuerdo con una de las tres alternativas siguientes:

10 (A1) saponificar con hidróxido de litio, preferentemente en forma de polvo, y uno o varios ácidos dicarboxílicos o

(A2) saponificar con hidróxido de litio e hidróxido de calcio, preferentemente en forma de polvo, y uno o varios ácidos dicarboxílicos o

15 (A3) saponificar con hidróxido de calcio, preferentemente en forma de polvo, y uno o varios ácidos dicarboxílicos,

en cada caso en un entorno acuoso que presenta más del 80 % en peso de agua con respecto a todas las materias primas líquidas (es decir, materias primas que son líquidas a 25 °C) para obtener una o varias sales metálicas de los ácidos dicarboxílicos, en donde ambos grupos dicarboxilo de los ácidos dicarboxílicos se saponifican esencialmente por completo;

- poner en contacto con uno o varios hidroxiácidos grasos líquidos o fluidificados mediante calentamiento y disolver la o las sales metálicas en el hidroxiácido graso líquido;
- poner en contacto con el aceite base;

25 - añadir otros hidróxidos metálicos, en donde según la alternativa se añade:

(A1) hidróxido de litio o hidróxido de calcio;

(A2) hidróxido de litio e hidróxido de calcio o sólo hidróxido de litio o sólo hidróxido de calcio; o

(A3) hidróxido de litio;

30 para la saponificación con el al menos un hidroxiácido graso;

- expulsar agua con calentamiento;
- calentar hasta una temperatura final; y
- enfriar y añadir aceite base adicional.

35

Preferentemente, el procedimiento se realiza en el orden descrito anteriormente.

Otras formas de realización son objeto de las reivindicaciones dependientes o descritas a continuación.

40 El entorno acuoso se caracteriza por una fase líquida que, en relación con las sustancias líquidas a 25 °C utilizadas (= 100 % en peso) comprende agua en más del 80 % en peso, en particular en más del 90 % en peso y está constituida preferentemente en un 100 % de agua. Si el ácido dicarboxílico utilizado es líquido a 25 °C, no pertenece éste a las sustancias líquidas en el sentido de esta definición.

45 Según una forma de realización de la invención, se dispone un ácido dicarboxílico en agua o en el entorno acuoso, se calienta (p. ej. hasta 60 °C) y a continuación se mezcla con hidróxido metálico (p. ej. hidróxido de litio), preferentemente en forma de polvo, para saponificar el ácido dicarboxílico lo más completamente posible, dado el caso también ligeramente de manera sobreestequiométrica.

50 Sin embargo, el exceso estequiométrico debe ser limitado y, en particular, el exceso debe ser pequeño, por ejemplo

a) debe seleccionarse de modo que el exceso ascienda a menos del 10 % en mol, preferentemente a menos del 5 % en mol, en relación con el hidroxiácido graso utilizado a continuación o

55 b) como alternativa, el exceso debe ascender a menos del 10 % en mol con respecto a la reacción del ácido dicarboxílico con el hidróxido metálico (por ejemplo, hidróxido de litio).

Preferentemente, se hace reaccionar con aproximadamente la cantidad molar de hidróxido metálico (por ejemplo, hidróxido de litio) en relación con el ácido dicarboxílico. Los hidróxidos metálicos se utilizan para saponificar uno o varios ácidos dicarboxílicos en sustancia como sólido, preferentemente en forma de polvo. Esto significa que no se disuelven previamente en otro disolvente, sino en el "entorno acuoso". La adición de la base en forma de polvo tiene ventajas en términos de seguridad laboral: Se evita el uso de lejía caliente de hidróxido metálico. La saponificación se completa ya después de poco tiempo.

60

Dependiendo del ácido dicarboxílico utilizado, el dicarboxilato de di-litio o el dicarboxilato de di-metal formado puede ser poco soluble en agua y, en tal caso, puede precipitar como una sal finamente distribuida.

65

En la siguiente etapa, se añade el ácido monohidroxicarboxílico en sustancia, preferentemente como sólido, en forma seca y se calienta la mezcla hasta por ejemplo 85 °C. A este respecto, el jabón de ácido dicarboxílico se disuelve en el ácido hidroxicarboxílico fundido. En este caso ya se forma la mezcla entre el ácido hidroxicarboxílico y el ácido dicarboxílico o los respectivos productos de reacción, necesaria para formar el jabón de complejo. A continuación, la mezcla se incorpora a la cantidad necesaria de aceite base (por ejemplo, el 45 % en peso del aceite base en la grasa lubricante acabada), se calienta hasta, por ejemplo, 90 °C y se mezcla entonces con el hidróxido metálico adicional, tal como por ejemplo hidróxido de litio, en particular en forma de polvo, para saponificar el ácido hidroxicarboxílico. Después de un cierto tiempo de reacción, se calienta en primer lugar hasta, por ejemplo, 100 °C para iniciar la deshidratación de la mezcla de reacción, que se completa a continuación a, por ejemplo, 105 °C después de añadir más aceite base (por ejemplo, el 30 % del aceite base en la grasa lubricante acabada).

Mediante este control de reacción se inició la formación del jabón de complejo en un medio acuoso y se transfirió a un aceite base oleófilo después de la formación segura de la estructura del jabón de complejo. Tras la deshidratación, puede añadirse la cantidad restante de aceite base, la mezcla de reacción se calienta hasta una temperatura final superior a 120 °C o superior a 160 °C, preferentemente superior a 180 °C, por ejemplo hasta de 190 a 210 °C, después se enfría y se mezcla en la fase de enfriamiento con aditivos adecuados para finalizar la grasa lubricante.

También puede producirse una grasa lubricante mixta de jabón de complejo de calcio y litio a través del modo descrito. Opcionalmente, el ácido dicarboxílico complejante puede hacerse reaccionar a este respecto con hidróxido de litio o hidróxido de calcio. De manera correspondiente, el ácido hidroxicarboxílico se hace reaccionar con el otro hidróxido. Una ventaja esencial de las grasas lubricantes mixtas de jabón de complejo de litio y calcio es el menor coste de las materias primas y del proceso. Las grasas lubricantes de jabón de complejo de calcio y litio pueden obtenerse preferentemente a partir de un uso de hidróxido de litio con respecto a hidróxido de calcio de 1 a 9 a 9 a 1 (proporción en peso).

Otra ventaja de las grasas lubricantes de jabón de complejo de litio o de las grasas lubricantes de jabón de complejo de calcio y litio producidas de este modo es la posibilidad preferente de la reacción molar de los hidróxidos metálicos con los ácidos dicarboxílicos así como monohidroxicarboxílicos. Mediante esto pueden obtenerse grasas lubricantes sin proporciones de hidróxido de litio sin reaccionar. Desde junio de 2020, se está revisando si el hidróxido de litio debe clasificarse como categoría reprotóxica 1A - H360 FD en el futuro (lista CoRAP). Según el estado de la técnica, las grasas lubricantes con espesantes de jabón de litio se producen con frecuencia con un exceso de hidróxido de litio, ya que la escasa solubilidad en agua del hidróxido de litio significa que se necesita un exceso para garantizar la conversión completa de los ácidos carboxílicos utilizados.

Descripción detallada de la invención

Los aceites lubricantes habituales, líquidos a temperatura ambiente son adecuados como aceites base. El aceite base presenta preferentemente una viscosidad cinemática de 20 a 2500 mm²/s, en particular de 40 a 500 mm²/s, en cada caso a 40 °C. El término aceite base comprende en cuestión también una mezcla de diferentes aceites base.

Los aceites base pueden clasificarse como aceites minerales o aceites sintéticos. Como aceites minerales se consideran, por ejemplo, aceites minerales a base de nafteno y aceites minerales a base de parafina, de acuerdo con la clasificación según el Grupo API I. Igualmente son adecuados los aceites minerales químicamente modificados con bajo contenido en compuestos aromáticos y azufre con una baja proporción de compuestos saturados y un mejor comportamiento de viscosidad/temperatura en comparación con los aceites del Grupo I, clasificados según los Grupos II y III de API.

Como aceites de síntesis se mencionan poliéteres, ésteres, polialfaolefinas, poliglicoles y compuestos alquilaromáticos y sus mezclas, así como aceites de silicona. El compuesto de poliéter puede presentar grupos hidroxilo libres, sin embargo también puede estar completamente eterificado o los grupos terminales pueden estar esterificados y/o puede producirse a partir de un compuesto de partida con uno o varios grupos hidroxilo y/o carboxilo (-COOH). Los ésteres de polifenilo, dado el caso alquilados, también son posibles como componentes únicos o, mejor aún, como componentes mixtos. De manera adecuada pueden usarse ésteres de un ácido di-, tri- o tetracarboxílico aromático con uno o una mezcla de alcoholes C2 a C22, 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 ácidos diméricos C18 con alcoholes C2 a C22, ésteres complejos, como componentes individuales o en cualquier mezcla.

Los jabones de complejo de litio son espesantes a base de jabones metálicos, que pueden obtenerse haciendo reaccionar un ácido dicarboxílico con hidróxido de litio y un ácido hidroxicarboxílico con hidróxido de litio. Si, como alternativa al jabón de complejo de litio puro, se desea producir un espesante mixto de jabón de complejo de litio y calcio, se hace reaccionar a) el ácido dicarboxílico con hidróxido de litio y un ácido hidroxicarboxílico con hidróxido de calcio o b) el ácido dicarboxílico con hidróxido de calcio y el ácido hidroxicarboxílico con hidróxido de litio.

Como ácidos dicarboxílicos pueden usarse ácidos dicarboxílicos alifáticos con longitudes de cadena de C6 a C12, tal como por ejemplo ácido adípico (C6), ácido azelaico (C8), ácido sebácico (C10). Adicionalmente pueden utilizarse

también ácidos dicarboxílicos aromáticos como el ácido tereftálico. Estas últimas combinaciones, que son bastante inusuales para las grasas de complejo de litio, antes sólo eran posibles mediante desviaciones de la saponificación por separado de los correspondientes ésteres de ácido tereftálico por adelantado, en donde el alcohol se elimina en este sentido preferentemente del equilibrio.

5 A través de la reacción de acuerdo con la invención en un medio acuoso es más fácilmente accesible un sistema de espesante de este tipo.

10 Como ácidos hidroxicarboxílicos pueden usarse ácidos hidroxicarboxílicos C12 a C30 o sus mezclas, en donde por regla general se usan preferentemente los ácidos hidroxicarboxílicos con 16 a 20 átomos de carbono. En particular, se usa ácido hidroxisteárico por ejemplo como ácido 9-hidroxi, 10-hidroxi o 12-hidroxisteárico. El ácido ricinoleico también puede utilizarse como ácido graso omega-9 lineal, insaturado. Sin embargo, el ácido 12-hidroxi-behénico (C22) o el ácido 10-hidroxi-palmitico también pueden utilizarse como hidroxíácidos grasos. Los ácidos dihidroxisteáricos, como el ácido 9,10-dihidroxisteárico, también pueden utilizarse como hidroxíácidos grasos. Los ácidos hidroxicarboxílicos son ácidos monocarboxílicos.

La proporción de ácido hidroxicarboxílico con respecto a ácido dicarboxílico se ajusta por regla general en proporciones molares de 1:1 a 10:1. Esto se realiza en función de las propiedades deseadas de la grasa.

20 Además, las composiciones de grasa lubricante de acuerdo con la invención contienen aditivos convencionales contra la corrosión, la oxidación y para la protección contra influencias metálicas, que actúan como compuestos quelantes, captadores de radicales, formadores de capas de reacción y similares. También pueden añadirse aditivos que mejoren la resistencia a la hidrólisis de los aceites base de éster, tal como por ejemplo carbodiimidas o epóxidos.

25 Los aditivos habituales en el sentido de la invención son antioxidantes, agentes antidesgaste, agentes anticorrosión, detergentes, colorantes, mejoradores de lubricidad, mejoradores de adherencia, aditivos de viscosidad, reductores de fricción, aditivos de alta presión y desactivadores de metales. A modo de ejemplo se mencionan:

30 antioxidantes primarios como compuestos de amina (por ejemplo, alquilaminas o 1-fenilaminonaftaleno), aminas aromáticas, tal como por ejemplo fenilnaftilaminas o difenilaminas o hidroxiquinolinas poliméricas (por ejemplo, TMQ), compuestos fenólicos (por ejemplo, 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol), ditiocarbamato de cinc o ditiofosfato de cinc;

antioxidantes secundarios como fosfitos, por ejemplo fosfito de tris(2,4-diterc-butilfenilo) o difosfito de bis(2,4-diterc-butilfenil)-pentaeritritol o tioéteres (por ejemplo, tioéteres de cresol);

35 aditivos de alta presión y/o aditivos antidesgaste tal como azufre o compuestos orgánicos de azufre, tal como por ejemplo polisulfuros u olefinas sulfuradas, sulfonatos de calcio sobrealcalinos, tiofosfatos, compuestos de fósforo, tal como por ejemplo alquilfosfatos neutralizados con aminas, compuestos de boro inorgánicos u orgánicos, dialquil-ditiofosfato de cinc, compuestos orgánicos de bismuto; tiofosfonatos como por ejemplo tiofosfato de trifenilo, fosfonatos (fosfitos), tal como por ejemplo fosfonato de dioctilo, sulfonatos de alquilo, tiocarbamatos, tal como por ejemplo bis(dibutilditiocarbamatos) de metileno y ditiocarbamatos;

40 principios activos que mejoran la "untuosidad", como polioles C2 a C6, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos o aceites animales o vegetales;

agentes anticorrosión como sulfonatos, tal como por ejemplo sulfonato de petróleo, dinonil naftalen sulfonato o éster de sorbitano; sulfonatos de calcio neutros o sobrealcalinos, sulfonatos de magnesio, sulfonatos de sodio, naftalensulfonatos de calcio y sodio, ésteres de ácidos sulfónicos, sebacato de disodio, salicilatos de calcio, fosfatos de amina, succinatos; desactivadores de metales como benzotriazoles, tal como por ejemplo metilbenzotriazoldialquilamina, fenoles estéricamente impedidos, nitrito de sodio;

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

50 agentes reductores de la fricción, en parte con propiedades antidesgaste, como complejos de organomolibdeno (OMC), di-alquil-ditiofosfatos de molibdeno, di-alquil-ditiocarbamatos de molibdeno, en particular di-n-butilditiocarbamato de molibdeno y di-alquil-ditiocarbamato de molibdeno ($\text{Mo}_2\text{mSn}(\text{dialquilcarbamato})_2$ con $m = 0$ a 3 y $n = 4$ a 1), ditiocarbamato de cinc o ditiofosfato de cinc; o un compuesto de molibdeno trinuclear correspondiente a la fórmula $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ en la que L son ligandos seleccionados independientemente que presentan grupos orgánicos con átomos de carbono, tal como se han divulgado en el documento US 6172013 B1, para hacer que el compuesto sea soluble o dispersable en el aceite, en donde n oscila entre 1 y 4, k oscila entre 4 y 7, Q se selecciona del grupo de compuestos donadores de electrones neutros, que está constituido por aminas, alcoholes, fosfinas y éteres, y por ejemplo se encuentra en el intervalo de 0 a 5 y comprende valores no estequiométricos (véase el documento DE 102007048091 A1);

60 ácidos orgánicos, tal como por ejemplo ácido isosteárico, polímeros funcionales tal como por ejemplo oleilamidas, compuestos orgánicos a base de poliéteres y amidas, por ejemplo alquil polietilenglicol tetradecilenglicol éter, PIBSI o PIBSA, glicéridos parciales, dialquil hidrogenofosfonatos, alquilsuccinatos.

Como lubricantes sólidos pueden usarse, por ejemplo, polvo de polímeros como poliamidas, poliimidas o PTFE, cianurato de melamina, grafito, óxidos metálicos, nitruro de boro, silicatos, por ejemplo, silicato de magnesio hidratado (talco), tetraborato de sodio, tetraborato de potasio, 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 por

ejemplo de metales alcalinos y alcalinotérreos, tal como por ejemplo carbonato de calcio, fosfatos de sodio y de calcio, así como negro de humo u otros lubricantes sólidos a base de carbono, tal como por ejemplo nanotubos.

- 5 También pueden utilizarse derivados de lignina, como ligninsulfonatos alcalinos o alcalinotérreos, en particular ligninsulfonatos de calcio, para conseguir propiedades específicas (de acuerdo con los documentos WO 2011095155 A1 o US 8507421 B2). Los derivados de lignina y los lubricantes sólidos no se consideran aditivos.

Las grasas lubricantes de jabón de complejo de litio comprenden preferentemente:

- 10 a) del 55 al 95 % en peso, en particular del 70 al 90 % en peso, del aceite base;
 b) del 5 al 25 % en peso, en particular del 5 al 20 % en peso, del jabón de complejo de litio como espesante y dado el caso los siguientes componentes opcionales:
 c) del 0 al 40 % en peso, en particular del 0,5 al 10 % en peso, de aditivos;
 d) del 0 al 20 % en peso, en particular del 0 al 5 % en peso, de espesantes inorgánicos, tal como por ejemplo
 15 bentonita o SiO_2 amorfo o ácido silícico; y
 e) del 0 al 20 % en peso, en particular del 0,1 al 15 % en peso, de lubricantes sólidos;
 f) del 0 al 5 % en peso, en particular del 0,1 al 5 % en peso, de derivados de lignina.

- 20 Como alternativa a la grasa lubricante de jabón de complejo de litio puro, las grasas lubricantes de jabón de complejo de litio y calcio contienen:

- a) del 55 al 95 % en peso, en particular del 70 al 90 % en peso, del aceite base;
 b) del 5 al 25 % en peso, en particular del 5 al 20 % en peso, del jabón de complejo de litio y calcio como espesante, en donde puede seleccionarse libremente la proporción del contenido de litio y calcio dentro de una proporción de
 25 90:10 a 10:90, preferentemente de 80:20 a 20:80, con respecto a los hidróxidos metálicos (LiOH y Ca(OH)_2),

y dado el caso los siguientes componentes opcionales:

- c) del 0 al 40 % en peso, en particular del 0,5 al 10 % en peso, de aditivos;
 30 d) del 0 al 20 % en peso, en particular del 0 al 5 % en peso, de espesantes inorgánicos, tal como por ejemplo bentonita o SiO_2 amorfo o ácido silícico; y
 e) del 0 al 20 % en peso, en particular del 0,1 al 15 % en peso, de lubricantes sólidos;
 f) del 0 al 5 % en peso, en particular del 0,1 al 5 % en peso, de derivados de lignina.

- 35 Preferentemente no se utilizan espesantes inorgánicos.

Las indicaciones de % en peso se refieren a la composición total y se aplican en cada caso independientemente una de otra. Las indicaciones de % en peso suman el 100 % en peso para cada selección de componentes, incluido cualquier componente opcional no mencionado anteriormente.

- 40 En particular, el espesante o jabón se utiliza como espesante de forma que la composición contenga suficiente espesante para obtener un valor de penetración del cono (penetración de batanado) de 220 a 430 mm/10 (a 25 °C), preferentemente de 265 a 385 mm/10 (a 25 °C) (determinado según la norma DIN ISO 2137).

- 45 El procedimiento se realiza de modo que el espesante en la grasa lubricante de jabón de complejo de litio o en la grasa lubricante de jabón de complejo de litio y calcio se produce mediante reacción *in situ* de los ácidos hidroxicarboxílicos y ácidos dicarboxílicos mencionados anteriormente con hidróxido de litio o hidróxido de litio y calcio, en donde se realiza la reacción de saponificación del ácido dicarboxílico en la fase acuosa. A continuación, la sal así formada se absorbe por un hidroxácido graso fundido o un hidroxácido graso de consistencia líquida, tras lo cual se convierte en una fase oleosa. A continuación, mediante la adición de hidróxido de litio o hidróxido de calcio seco en la cantidad estequiométrica necesaria se realiza una saponificación del hidroxácido graso. A continuación, el agua se expulsa en el desarrollo posterior de la temperatura y la mezcla de reacción se calienta hasta alcanzar una temperatura final definida. Tras una fase de enfriamiento definida, pueden añadirse aditivos habituales, sólidos u otros componentes del aceite base a temperaturas de por ejemplo 60° a 80 °C.

- 55 Según el procedimiento subyacente a la presente invención para la producción de las grasas lubricantes de jabón de complejo de litio o de las grasas lubricantes de jabón de complejo de litio y calcio, en primer lugar se crea una etapa preliminar (grasa base) mediante combinar al menos

- 60 - el ácido dicarboxílico y agua con hidróxido de litio o hidróxido de calcio a preferentemente de 20 °C a 85 °C, en particular de 40 °C a 70 °C,
 - añadir el ácido hidroxicarboxílico a preferentemente más de 60 °C o más de 75 °C, en particular entre más de 80 y 90 °C,
 - a una primera cantidad parcial de aceite base e hidróxido de litio o hidróxido de calcio a preferentemente más de
 65 70 °C o más de 80 °C, en particular a de 90 a 100 °C,
 - hervir el agua a preferentemente al menos 100 °C, en particular por encima de 100 °C o por encima de 105 °C

- (temperatura de expulsión),
- añadir otra cantidad parcial de aceite base y calentamiento hasta una temperatura final definida por encima de 120 °C, preferentemente al menos 130 °C o preferentemente de al menos 150 °C, por ejemplo de 190 a 210 °C,
 - enfriar la grasa base y añadir a este respecto más aceites, aditivos, lubricantes sólidos u otro componente espesante distinto.

Preferentemente, para la producción de la grasa base de complejo de litio se calienta hasta temperaturas superiores a 180 °C, en particular de al menos 190 °C. La conversión a la grasa base se realiza en un reactor calentado, que también puede diseñarse como autoclave o reactor de vacío.

Posteriormente, en una segunda etapa se completa la formación de la estructura espesante mediante enfriamiento y dado el caso se añaden otras partes constituyentes como aditivos y/o aceite base para ajustar la consistencia deseada o el perfil de propiedades deseado. La segunda etapa puede realizarse en el reactor de la primera etapa, sin embargo preferentemente la grasa base se transfiere del reactor a un recipiente agitador separado para enfriar e introducir por mezclado dado el caso las otras partes constituyentes.

Según una forma de realización, por ejemplo, las grasas lubricantes de jabón de complejo de litio y calcio se producen utilizando un 12-hidroxistearato de calcio como espesante base, que se compleja con la ayuda de sebacato de litio. En la producción de estas grasas base, se requieren temperaturas entre 130 °C y 160 °C, preferentemente 150 °C, como temperatura final.

Las grasas lubricantes de acuerdo con la invención son especialmente adecuadas para su uso en o para cojinetes lisos y rodamientos en una amplia gama de aplicaciones industriales. Las grasas de complejo de litio son grasas polivalentes con un intervalo de uso de temperaturas elevado. Mediante el uso de jabón de complejo de calcio y litio pueden verse influidos positivamente los costes de las materias primas, ya que se puede utilizar una menor cantidad de litio.

Las grasas lubricantes de jabón de complejo de litio o las grasas lubricantes de jabón de complejo de litio y calcio producidas según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan preferentemente un punto de goteo elevado superior a 260 °C para las grasas lubricantes de jabón de complejo de litio y superior a 190 °C para las grasas lubricantes de jabón de complejo de litio y calcio.

En los siguientes ejemplos, se comparan los datos característicos de las grasas de complejo de litio de acuerdo con la invención con las producidas mediante una ruta convencional. La producción convencional se describe en este caso para el ejemplo 4 y puede trasladarse a los demás ejemplos por analogía.

Ejemplo comparativo:

En un recipiente de reacción calentable con mecanismo agitador, se dispusieron 718,1 g de polialfaolefina PAO 40 y con agitación se añadieron 186 g de ácido 12-hidroxiesteárico y 49,4 g de ácido sebáico. Esta mezcla se calienta hasta 85 °C en el recipiente de reacción con agitación y se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos. A continuación, se añade una mezcla de 46,5 gramos de hidróxido de litio monohidratado, que se suspendió en 150 gramos de agua caliente. La mezcla se mantiene en el recipiente de reacción con agitación a 85 °C durante 30 minutos. A continuación, se eleva la temperatura hasta 100 °C. A continuación, la mezcla de reacción se calentó hasta 105 °C para expulsar el agua. Después de esta etapa se realizó la adición de 500 g de polialfaolefina PAO 40, que se calentó previamente hasta 100 °C en un recipiente separado, seguido de la ebullición de la mezcla de reacción hasta una temperatura final de 205 °C. A continuación, la grasa se enfrió hasta 60 °C y se homogeneizó por medio de un molino coloidal.

Ejemplo 1: Producción de una grasa lubricante de jabón de complejo de litio con ácido azelaico

En un recipiente de reacción calentable con mecanismo agitador, se dispusieron 39,0 g de ácido azelaico y 160 g de agua. La mezcla se calentó hasta 60 °C y se añadieron 18,2 g de hidróxido de litio en forma de polvo.

Tras un tiempo de reacción de 30 minutos, se añadieron 186,0 g de ácido 12-hidroxiesteárico y la mezcla se calentó hasta 85 °C. Le sigue la adición de 550 g de polialfaolefina PAO 40. Se agita la mezcla hasta conseguir una masa homogénea y se añaden 26,9 g de hidróxido de litio en forma de polvo, seguido de un tiempo de reacción de 30 minutos.

A continuación, la mezcla se calentó hasta 100 °C y se añadieron otros 380 g de polialfaolefina PAO 40. A continuación, la mezcla de reacción se calentó hasta 105 °C para expulsar el agua restante. Después de esta etapa, se realizó la adición de 300 g de polialfaolefina PAO 40, seguida de una ebullición de la mezcla de reacción hasta alcanzar una temperatura final de 205 °C. A continuación, la grasa se enfrió hasta 60 °C y se homogeneizó por medio de un molino coloidal.

En la tabla 1 están resumidos los datos característicos de la grasa de acuerdo con la invención en comparación con

una grasa producida por una ruta convencional, es decir, de acuerdo con el ejemplo de comparación anterior (comparación).

Tabla 1

Valor de medición	Método	Comparación	Invencción
RP-inmediato [0,1 mm]	norma DIN ISO 2137	232	213
RP-24 h [0,1 mm]	norma DIN ISO 2137	209	200
Δ (RP-inmediato - RP-24 h)		23	13
WP60 [0,1 mm]	norma DIN ISO 2137	250	220
WP60000 [0,1 mm]	norma DIN ISO 2137	280	268
Δ (WP60-WP60.000)		30	48
Punto de goteo [°C]	norma DIN ISO 2176	291 °C	297 °C
ÖA 100 °C/18 h [% en peso]	norma DIN 51817	0,9 %	1,0 %
RP = penetración en reposo, ÖA = separación del aceite			

La ventaja de la grasa lubricante de jabón de complejo de litio producida según el procedimiento de acuerdo con la invención se encuentra, entre otras cosas, en la mejora del rendimiento del espesante: la penetración de batanado WP60 muestra una grasa significativamente más sólida.

Ejemplo 2: Producción de una grasa lubricante de jabón de complejo de litio con ácido tereftálico

En un recipiente de reacción calentable con mecanismo agitador, se dispusieron 35,0 g de ácido tereftálico y 150 g de agua. La mezcla se calentó hasta 60 °C y se añadieron 17,7 g de hidróxido de litio en forma de polvo. Tras un tiempo de reacción de 30 minutos, se añadieron 190,1 g de ácido 12-hidroxisteárico y la mezcla se calentó hasta 85 °C. Le sigue la adición de 550 g de polialfaolefina PAO 40.

Se agita la mezcla hasta conseguir una masa homogénea y se añaden 26,6 g de hidróxido de litio en forma de polvo, seguido de un tiempo de reacción de 30 minutos. A continuación, la mezcla se calentó hasta 100 °C y se añadieron otros 380 g de polialfaolefina PAO 40. A continuación, la mezcla de reacción se calentó hasta 105 °C para expulsar el agua restante.

Después de esta etapa, se realizó la adición de 300,8 g de polialfaolefina PAO 40, seguida de una ebullición de la mezcla de reacción hasta alcanzar una temperatura final de 205 °C. A continuación, la grasa se enfrió hasta 60 °C y se homogeneizó por medio de un molino coloidal.

En la siguiente tabla están resumidos los valores característicos de la grasa lubricante. Como no es posible la conversión con ácido tereftálico mediante el proceso de cocción convencional, no se pueden indicar en este caso datos comparativos.

Tabla 2

Valor de medición	Método	Invencción
RP-inmediato [0,1 mm]	norma DIN ISO 2137	243
RP-24 h [0,1 mm]	norma DIN ISO 2137	233
Δ (RP-inmediato - RP-24 h)		10
WP60 [0,1 mm]	norma DIN ISO 2137	271
WP60000 [0,1 mm]	norma DIN ISO 2137	261
Δ (WP60-WP60.000)		10
Punto de goteo [°C]	norma DIN ISO 2176	>300
ÖA 100 °C/18 h [% en peso]	norma DIN 51817	4,3

Ejemplo 3: Producción de una grasa lubricante de jabón de complejo de litio con ácido sebáico y con aceite de éster

En un recipiente de reacción calentable con mecanismo agitador, se dispusieron 26,5 g de ácido sebáico y 160 g de agua. La mezcla se calentó hasta 60 °C y se añadieron 11,5 g de hidróxido de litio en forma de polvo. Tras un tiempo de reacción de 30 minutos, se añadieron 123,5 g de ácido 12-hidroxisteárico y la mezcla se calentó hasta 85 °C. Le sigue la adición de 594,4 g de un éster de poliol (viscosidad 320 mm²/s a 40 °C). Se agita la mezcla hasta conseguir una masa homogénea y se añaden 17,8 g de hidróxido de litio en forma de polvo, seguido de un tiempo de reacción

de 30 minutos.

A continuación, la mezcla se calentó hasta 100 °C y se añadieron otros 396,2 g del éster de poliol. A continuación, la mezcla de reacción se calentó hasta 105 °C para expulsar el agua restante. Después de esta etapa, se realizó la adición de 330,2 g de éster de poliol, seguida de una ebullición de la mezcla de reacción hasta alcanzar una temperatura final de 205 °C. A continuación, la grasa se enfrió hasta 60 °C y se homogeneizó por medio de un molino coloidal.

En la Tabla 3 están resumidos los datos característicos de esta grasa en comparación con una grasa producida a través de una ruta convencional de acuerdo con el ejemplo comparativo anterior.

Tabla 3

Valor de medición	Método	Comparación	Inventción
RP-inmediato [0,1 mm]	norma DIN ISO 2137	278	273
RP-24 h [0,1 mm]	norma DIN ISO 2137	251	238
Δ (RP-inmediato - RP-24 h)		27	35
WP60 [0,1 mm]	norma DIN ISO 2137	297	277
WP60000 [0,1 mm]	norma DIN ISO 2137	321	304
Δ (WP60-WP60.000)		24	27
Punto de goteo [°C]	norma DIN ISO 2176	290 °C	280 °C
ÖA 100 °C/18 h [% en peso]	norma DIN 51817	5,2 %	4,0 %
Olor	Después del alcohol graso	claramente	discreto

La ventaja de la grasa de complejo de litio mediante el nuevo proceso se encuentra en que el éster utilizado no se hidroliza (parcialmente). En el proceso convencional, la formación de alcoholes grasos puede detectarse por el olor. Adicionalmente, la nueva ruta de proceso permite mejorar el rendimiento del espesante.

Ejemplo 4: Producción de una grasa lubricante de jabón de complejo de litio con ácido sebácico en polialfaolefina

En un recipiente de reacción calentable con mecanismo agitador, se dispusieron 49,4 g de ácido sebácico así como 150 g de agua. La mezcla se calentó hasta 60 °C con agitación.

Se añadieron a la mezcla 20,5 gramos de hidróxido de litio seco en forma de polvo y se agitó durante 30 minutos a temperatura constante. A continuación, se añadieron 186,0 g de ácido 12-hidroxiesteárico y la mezcla se calentó hasta 85 °C mientras se agitaba. Le sigue la adición de 550 g de polialfaolefina 40, previamente precalentada hasta 100 °C. Tras realizar el mezclado, se añadieron 26,0 g de hidróxido de litio seco en forma de polvo. A continuación tuvo lugar un tiempo de reacción de 30 minutos con agitación. La mezcla de reacción se calentó hasta 100 °C, seguido de la adición de 365 g de polialfaolefina 40 (precalentada hasta 100 °C). En el desarrollo posterior, la mezcla se calentó hasta 105 °C para la deshidratación. Tras alcanzar 105 °C, se añadieron 303,1 g de polialfaolefina 40 y la mezcla se calentó hasta una temperatura final de 205 °C en el transcurso de 2,5 horas. A continuación, la grasa se enfrió hasta 60 °C y se homogeneizó por medio de un molino coloidal. En la Tabla 4 están resumidos los datos característicos de esta grasa en comparación con una grasa producida a través de una ruta convencional de acuerdo con el ejemplo comparativo anterior.

Tabla 4

Valor de medición	Método	Comparación	Inventción
RP-inmediato [0,1 mm]	norma DIN ISO 2137	226	221
RP-24 h [0,1 mm]	norma DIN ISO 2137	197	207
Δ (RP-inmediato - RP-24 h)		29	14
WP60 [0,1 mm]	norma DIN ISO 2137	241	233
WP60000 [0,1 mm]	norma DIN ISO 2137	305	258
Δ (WP60-WP60.000)		64	25
Punto de goteo [°C]	norma DIN ISO 2176	291 °C	290 °C
ÖA 100 °C/18 h [% en peso]	norma DIN 51817	0,6 %	1,4 %

La ventaja de la grasa de complejo de litio a través del nuevo proceso se encuentra, por un lado, en la estabilidad mecánica significativamente mayor (menor Δ WP60/WP60.000) y, por otro, en el menor endurecimiento posterior en

reposo.

En resumen, con respecto a las propiedades de las grasas de complejo de litio producidas de acuerdo con la invención, puede decirse que el nuevo proceso de producción:

- conduce a un rendimiento del espesante mejorado, de manera que pueden producirse grasas lubricantes de la misma consistencia de manera más económica,
- dependiendo del aceite base utilizado, el espesante presenta una estabilidad al batanado mejorada,
- por primera vez pueden producirse grasas de complejo de litio con proporción de espesante de tereftalato,
- pueden producirse grasas de complejo de litio con aceites de éster menos estables frente a la hidrólisis,
- adicionalmente, el procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse más rápidamente y ofrece una elevada seguridad en el trabajo, ya que la solución de hidróxido no tiene que prepararse y añadirse por separado.

Los dos ejemplos siguientes describen la producción de grasas lubricantes mixtas de jabón de complejo de litio y calcio o bien grasas lubricantes de jabón de complejo de calcio y litio.

Ejemplo 5: Producción de una grasa lubricante de jabón de complejo de litio y calcio con ácido sebácico

En un recipiente de reacción calentable con mecanismo agitador, se dispusieron 38,6 g de ácido sebácico, 14,1 g de hidróxido de calcio así como 150 g de agua. La mezcla se calentó hasta 90 °C con agitación. A continuación, se añadieron 180,0 g de ácido 12-hidroxiesteárico y se mezcló durante 30 minutos hasta que se formó una masa pastosa. Se añadieron 500 g de polialfaolefina 8 (precalentada hasta 100 °C) a la mezcla de reacción con agitación y se mezclaron durante 30 minutos. A continuación, se añadieron a esta mezcla 25,2 g de hidróxido de litio seco en forma de polvo y la mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos a temperatura inalterada. A continuación, la mezcla de reacción se calentó hasta 100 °C, seguida de una adición de 300 g de polialfaolefina 8 precalentada. En el desarrollo posterior, se calentó la cocción hasta 105 °C, en donde se realiza la deshidratación de la mezcla de reacción. Tras alcanzar 105 °C, se añadieron 442,2 g de polialfaolefina 8 y la mezcla se calentó hasta una temperatura final de 205 °C en el transcurso de 2,5 horas. A continuación, la grasa se enfrió hasta 60 °C y se homogeneizó con un molino coloidal.

En la siguiente tabla están resumidos los datos característicos de la grasa de complejo de litio y calcio.

Tabla 5

Valor de medición	Método	Proceso convencional	Nuevo proceso
RP-inmediato [0,1 mm]	norma DIN ISO 2137	289	295
RP-24 h [0,1 mm]	norma DIN ISO 2137	249	276
Δ (RP-inmediato - RP-24 h)		40	19
WP60 [0,1 mm]	norma DIN ISO 2137	307	306
WP60000 [0,1 mm]	norma DIN ISO 2137	349	344
Δ (WP60-WP60.000)		42	38
Punto de goteo [°C]	norma DIN ISO 2176	257	263
ÖA 100 °C/18 h [% en peso]	norma DIN 51817	10	6,8
Resistencia al agua	norma DIN 51807-1		
40 °C [BWST]		0	0
90 °C [BWST]		0	0

Debido a la formación de la grasa lubricante de jabón de complejo de litio y calcio, el punto de goteo se encuentra en un nivel elevado. En comparación con el proceso convencional (iniciado en aceite base), el procedimiento de acuerdo con la invención proporciona una grasa lubricante con mayor estabilidad de consistencia y menor separación de aceite. La resistencia al agua se encuentra también en un alto nivel a 90 °C en agua caliente con nivel de estabilidad 0 (BWST 0). En este caso, la acción de la proporción de jabón de calcio repercute positivamente.

En comparación con una grasa de complejo de litio pura, puede ahorrarse entre un 30 y un 40 % de hidróxido de litio, lo que repercute favorablemente en el precio de coste.

Ejemplo 6: Producción de una grasa lubricante de jabón de complejo de calcio y litio con ácido sebácico

En un recipiente de reacción calentable con mecanismo agitador, se dispusieron 26,0 g de ácido sebácico en 150 g de agua y se calentaron hasta 60 °C. Con agitación, se añadieron 11,3 g de hidróxido de litio en forma de polvo y la mezcla se agitó durante 30 minutos para asegurar una reacción completa. La mezcla se calentó hasta 85 °C con agitación, se añadieron 121,5 g de ácido 12-hidroxiesteárico y se agitó hasta la formación de una mezcla homogénea.

A esto se añadieron 600 g de una mezcla 1:1 constituida por un aceite del Grupo I (SN600) y un aceite base nafténico (T110) y se homogeneizó con agitación. A continuación, se añadieron 15,0 g de hidróxido de calcio en forma de polvo y la mezcla se agitó durante 30 minutos a 85 °C para garantizar una saponificación completa. A continuación, la mezcla de reacción se calentó hasta 100 °C, seguido de una adición de 400 g del aceite base descrito anteriormente, que se había precalentado hasta 100 °C. En el desarrollo posterior, se calentó la cocción hasta 105 °C, en donde se realiza la deshidratación de la mezcla de reacción. A continuación, se añadieron otros 326,2 gramos del aceite base precalentado. Después de deshidratar la mezcla de reacción, se elevó la temperatura final de 150 °C. Tras enfriar la mezcla de reacción hasta 60 °C, se realizó la homogeneización con el molino coloidal.

Tabla 6

Valor de medición	Método	Proceso convencional	Nuevo proceso
RP-inmediato [0,1 mm]	norma DIN ISO 2137	308	294
RP-24 h [0,1 mm]	norma DIN ISO 2137	291	289
Δ (RP-inmediato - RP-24 h)		17	5
WP60 [0,1 mm]	norma DIN ISO 2137	311	304
WP60000 [0,1 mm]	norma DIN ISO 2137	348	328
Δ (WP60-WP60.000)		37	24
Punto de goteo [°C]	norma DIN ISO 2176	200	196
ÖA 40 °C/18 h [% en peso]	norma DIN 51817	1,2	2,0
ÖA 100 °C/18 h [% en peso]	norma DIN 51817	7,0	7,9
Resistencia al agua			
40 °C [BWST]	norma DIN 51807-1	0	0
90 °C [BWST]	norma DIN 51807-1	1	1

Debido a la formación del jabón de complejo de calcio y litio, el punto de goteo se encuentra por debajo del nivel de la grasa de complejo de litio y calcio del ejemplo 5. En comparación con la ruta convencional, la nueva ruta de proceso produce grasas lubricantes con mejor estabilidad mecánica y un rendimiento del espesante ligeramente mejorado. La grasa lubricante de jabón de complejo de calcio y litio resulta muy atractiva desde el punto de vista económico. La grasa base descrita en el Ejemplo 6 puede considerarse una alternativa económica a las grasas de 12-hidroxistearato de litio. Adicionalmente, el proceso de producción es más favorable en términos de energía, ya que se trabaja con una temperatura de proceso comparativamente baja, de 150 °C, frente a los >200 °C habituales.

En resumen, puede decirse que a través del proceso de producción de acuerdo con la invención también pueden producirse grasas lubricantes de jabón de complejo de litio y calcio que son, sobre todo, económicamente muy atractivas, tienen una excelente resistencia al agua y disponen de una buena estabilidad de consistencia.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de grasas lubricantes de jabón de complejo de litio o de grasas lubricantes de jabón de complejo de litio y calcio, que comprende al menos las siguientes etapas:

- saponificar uno o varios ácidos dicarboxílicos con uno o dos hidróxidos metálicos como sólido de acuerdo con una de las tres alternativas siguientes:

(A1) saponificar con hidróxido de litio y con uno o varios ácidos dicarboxílicos o

(A2) saponificar con hidróxido de litio e hidróxido de calcio y con uno o varios ácidos dicarboxílicos o

(A3) saponificar con hidróxido de calcio y con uno o varios ácidos dicarboxílicos, en cada caso en un entorno acuoso, que presenta con respecto a la fase líquida más del 80 % en peso de agua con respecto a todas las materias primas líquidas, para obtener una o varias sales metálicas de los ácidos dicarboxílicos, en donde ambos grupos dicarboxilo de los ácidos dicarboxílicos se saponifican esencialmente por completo;

- poner en contacto con uno o con varios hidroxiácidos grasos líquidos o fluidificados mediante calentamiento y disolver la o las sales metálicas en el hidroxiácido graso líquido;

- poner en contacto con el aceite base;

- añadir otros hidróxidos metálicos, en donde según la alternativa se añade:

(A1) hidróxido de litio o hidróxido de calcio;

(A2) hidróxido de litio e hidróxido de calcio o sólo hidróxido de litio o sólo hidróxido de calcio; o

(A3) hidróxido de litio;

para la saponificación con el al menos un hidroxiácido graso;

- expulsar agua con calentamiento;

- calentar hasta una temperatura final; y

- enfriar y añadir aceite base adicional.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la saponificación de uno o varios ácidos dicarboxílicos en el entorno acuoso se realiza a de 20 °C a 85 °C, preferentemente a de 40 a 70 °C.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en donde el ácido hidroxicarboxílico se fluidifica mediante calentamiento y se calienta preferentemente hasta más de 60 °C antes de la puesta en contacto.

4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la saponificación del uno o de varios ácidos hidroxicarboxílicos se realiza a una temperatura superior a 80 °C.

5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la temperatura de expulsión para expulsar agua asciende a al menos 100 °C, preferentemente a más de 105 °C.

6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde la temperatura final asciende a más de 120 °C, en particular a de 190 a 210 °C.

7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde se enfría tras alcanzar la temperatura final y se añaden aceite base adicional, aditivos, lubricantes sólidos y/o un componente espesante adicional por debajo de 120 °C o preferentemente por debajo de 80 °C.

8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde el aceite base presenta una viscosidad cinemática de 20 a 2500 mm²/s, en particular de 40 a 500 mm²/s, en cada caso a 40 °C.

9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde el uno o los varios ácidos dicarboxílicos son ácidos dicarboxílicos alifáticos con 6 a 12 átomos de carbono o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos o aromáticos con 8 a 12 átomos de carbono.

10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde el uno o los varios ácidos hidroxicarboxílicos presentan de 12 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 16 a 20 átomos de carbono.

11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde se usa el ácido hidroxicarboxílico con respecto al ácido dicarboxílico en una proporción molar de 1:1 a 10:1.

12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde los hidróxidos metálicos se utilizan en sustancia, preferentemente en forma de polvo.

13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en donde las grasas lubricantes de jabón

de complejo de litio presentan:

- 5 a) del 55 al 95 % en peso, en particular del 70 al 90 % en peso, del aceite base;
- b) del 5 al 25 % en peso, en particular del 5 al 20 % en peso, del jabón de complejo de litio; y dado el caso los siguientes componentes opcionales:
- c) del 0 al 40 % en peso, en particular del 0,5 al 10 % en peso, de aditivos;
- d) del 0 al 20 % en peso, en particular del 0 al 5 % en peso, de espesantes inorgánicos; y
- e) del 0 al 20 % en peso, en particular del 0,1 al 15 % en peso, de lubricantes sólidos.

- 10 14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores 1 a 12, en donde las grasas lubricantes de jabón de complejo de litio y calcio presentan:

- 15 a) del 55 al 95 % en peso, en particular del 70 al 90 % en peso, del aceite base;
- b) del 5 al 25 % en peso, en particular del 5 al 20 % en peso, del jabón de complejo de litio y calcio, en donde la relación en peso con respecto al hidróxido de litio usado con respecto al hidróxido de calcio asciende a de 1 a 9 a 1,

y dado el caso los siguientes componentes opcionales:

- 20 c) del 0 al 40 % en peso, en particular del 0,5 al 10 % en peso, de aditivos;
- d) del 0 al 20 % en peso, en particular del 0 al 5 % en peso, de espesantes inorgánicos; y
- e) del 0 al 20 % en peso, en particular del 0,1 al 15 % en peso, de lubricantes sólidos.

- 25 15. Grasas lubricantes de jabón de complejo de litio o grasa lubricante de jabón de complejo de litio y calcio producidas según el procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, preferentemente con un punto de goteo superior a 260 °C para las grasas lubricantes de jabón de complejo de litio y preferentemente con un punto de goteo superior a 190 °C para las grasas lubricantes de jabón de complejo de litio y calcio.

- 30 16. Uso de las grasas lubricantes de jabón de complejo de litio o de las grasas lubricantes de jabón de complejo de litio y calcio según la reivindicación 15 para cojinetes lisos y rodamientos.