



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105874045 B

(45)授权公告日 2019.10.11

(21)申请号 201480068423.5

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

(22)申请日 2014.11.12

公司 11227

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 顾晋伟 蔡胜有

申请公布号 CN 105874045 A

(51)Int.Cl.

C10M 177/00(2006.01)

(43)申请公布日 2016.08.17

C10M 121/04(2006.01)

(30)优先权数据

C10N 50/10(2006.01)

1361087 2013.11.13 FR

C10N 10/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C10N 70/00(2006.01)

2016.06.14

C10N 30/06(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C10N 30/08(2006.01)

PCT/EP2014/074410 2014.11.12

C10N 30/10(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

C10N 30/12(2006.01)

W02015/071331 FR 2015.05.21

C10N 30/18(2006.01)

(73)专利权人 道达尔销售服务公司

(56)对比文件

US 5308514 A, 1994.05.03,

地址 法国皮托

US 4824584 A, 1989.04.25,

(72)发明人 弗兰克·巴尔金

CN 101928239 A, 2010.12.29,

拉裴尔·布吕热曼

CN 102015983 A, 2011.04.13,

审查员 刘文军

权利要求书2页 说明书24页

(54)发明名称

用于制备复合磺酸钙润滑脂的方法

(57)摘要

本发明涉及用于在一个步骤中制备复合磺酸钙润滑脂的方法。更具体地，本发明涉及在不存在硼酸的情况下用于在一个步骤中制备磺酸钙复合润滑脂的方法，包括在压力下实施至少一个阶段。

1. 一种用于制备磺酸钙复合润滑脂的方法,至少包括以下步骤:
 - a) 在反应器中制备包含碳酸钙的磺酸钙复合皂,所述碳酸钙以方解石的形式存在,所述步骤a)包括以下步骤:
 - a.i) 在所述反应器中,混合至少一种基础油和至少一种高碱性磺酸钙,
 - a.ii) 在至少20℃的温度下添加至少一种包含至少12个碳原子和任选的至少一个-OH基团的羧酸,
 - a.iii) 在至少50℃的温度下添加至少一种包含至少12个碳原子的磺酸,
 - a.iv) 在至少50℃的温度下添加水,
 - a.v) 在至少50℃的温度下添加至少一种包含至少2个碳原子的羧酸,
 - a.vi) 封闭所述反应器,
 - a.vii) 将温度升高到至少80℃的温度,
 - a.viii) 打开所述反应器,
 - a.ix) 在90℃至95℃的温度范围添加石灰,
 - b) 封闭所述反应器,
 - c) 在400kPa至700kPa的压力下,从90℃与95℃之间的温度开始将所述反应器中的温度升高到范围从130℃至160℃的温度,
 - d) 减压并除去所述反应器中含有的水,
 - e) 使所述反应器冷却以降低温度至低于或等于90℃的温度,

所述方法不包括添加硼酸或硼酸的衍生物;并且其中步骤a.i)至a.iii)依次实施或以不同的顺序实施。

 2. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤a.i)至a.iii)以不同的顺序实施。
 3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中磺酸钙的重量含量为相对于起始试剂的总重量的35%至55%,并且基础油的重量含量为相对于起始试剂的总重量的45%至65%。
 4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤a.ii)的所述羧酸选自包含12至24个碳原子的羧酸或羟基羧酸。
 5. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤a.ii)中添加的羧酸的重量含量为相对于起始试剂的总重量的1%至4%。
 6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤a.iii)的所述磺酸选自式(I)的磺酸:
$$[(R_1-A)_x-SO_3M_y]$$

(I)

其中:

 - R_1 代表饱和直链或支化烷基,其包含至少10个碳原子;
 - A 代表包含芳族烃的基团;
 - M 代表氢原子;
 - x 代表1;
 - y 代表1。
 7. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤a.iii)中添加的磺酸的重量含量为相对于起始试剂的总重量的0.5%至4%。
 8. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤a.iv)中添加的水的重量含量为相对于

起始试剂的总重量的1%至10%。

9. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤a.iv)在50℃至60℃的温度下实施。
10. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤a.v)的所述羧酸选自包含2至6个碳原子。
11. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤a.v)中添加的羧酸的重量含量为相对于起始试剂的总重量的0.1%至1%。
12. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤a.vii)在至少85℃的温度下实施。
13. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤a. ix)中添加的石灰的重量含量为相对于起始试剂的总重量的0.1%至4%。
14. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤c)的温度为130℃至150℃。
15. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤c)的压力为500kPa至650kPa。
16. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤c)中,在130℃至150℃下将所述反应器中的压力保持在500kPa至650kPa的压力持续至少15分钟。
17. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤e)的所述冷却通过将温度降低至小于或等于90℃的温度来实施。
18. 根据权利要求1或2所述的方法,包括在步骤d)之后而在步骤e)之前实施的步骤d.i),所述步骤d.i)包括至少一种基础油的补充添加。
19. 根据权利要求1或2所述的方法,包括在步骤e)之后实施的步骤f),所述步骤f)包括至少一种补充添加剂的添加,任选地随后进行研磨所得产物的步骤。

用于制备复合磺酸钙润滑脂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及润滑脂的领域，并且更具体地涉及用磺酸钙复合皂增稠的润滑脂的领域。本发明涉及用于制备磺酸钙复合润滑脂的单阶段方法。更具体地，本发明涉及在不存在硼酸的情况下用于制备磺酸钙复合润滑脂的单阶段方法，所述方法包括在压力下实施至少一个步骤。根据本发明的方法使得可缩短磺酸钙复合润滑脂的制造时间，同时保持或者甚至提高制造收率。

[0002] 本发明还涉及用于实施这种方法的生产单元。

[0003] 本发明还涉及能够通过不存在硼酸的单阶段方法获得的磺酸钙复合润滑脂，所述方法包括在压力下实施至少一个步骤。根据本发明的润滑脂特别地具有良好的机械特性以及改善的耐热性和耐特压性。

背景技术

[0004] 存在许多液体润滑剂不适用的应用，原因是所述液体润滑剂相对于润滑点“漂移”。这些应用特别地为滚动接触轴承和滑动轴承、开式齿轮组、金属电缆和链传动装置，以及更一般地不包括密封系统的应用。

[0005] 对于这些应用，使用这样的润滑脂，其是由增稠剂在液体润滑剂中的分散产生的、任选地掺入赋予特定特性的添加剂的固体或半流体物质。

[0006] 所述增稠剂可以是有机或无机化合物。

[0007] 在用于制造润滑脂的有机增稠剂中，可特别地提及脂肪酸金属盐和聚碳酰二胺(聚脲)。

[0008] 绝大多数的润滑脂是用脂肪酸金属盐型的增稠剂制备的。将脂肪酸在相对高的温度下溶解在基础油中，然后添加合适的金属氢氧化物。在通过煮沸使反应期间形成的水蒸发之后，使冷却进行精确量的时间以形成皂晶格。

[0009] 锂、钠、钙、钡、钛或铝的氢氧化物、或者某些铝的三聚物适于例如作为用于制造润滑脂的金属化合物。约C14至C28(主要为C18)的长链脂肪酸通常来源于植物(例如，蓖麻油)或动物(例如，牛油)油。其可以被氢化或羟基化。最有名的衍生物是来源于蓖麻油酸的12-羟基硬脂酸。

[0010] 也可以与长链脂肪酸组合地使用通常包含6至12个碳原子的短链酸，例如壬二酸、苯甲酸。

[0011] 可以使用其他的增稠剂，特别是无机增稠剂，例如，膨润土和硅胶。

[0012] 对于其中润滑脂位于未封闭范围(例如，水泥作业中的开式齿轮组等)中的应用，用金属皂增稠的润滑脂，特别是用铝的简单或复合金属皂增稠的润滑脂大大优于其他润滑脂。

[0013] 用聚脲增稠的润滑脂特别地由于其触变性质而不具有足够的机械稳定性，这导致其在机械应力下被破坏。

[0014] 无机增稠剂还存在机械强度和耐水性的问题。

[0015] 用磺酸钙复合皂增稠的润滑脂(或磺酸钙复合润滑脂)是已知的并且已使用许多年,因为其具有许多特性,例如耐特压性和抗磨损性、力阻、耐腐蚀性、耐水性和热稳定性,特别是在高温下。这种类型的润滑脂是由高碱性磺酸钙的转化获得的,特别是在至少一种基础油、至少两种不同的酸(其中之一是脂肪酸)和至少一种碱的存在下(参见Gareth Fish等,“Calcium Sulphonate Grease Formulation”,2012)。

[0016] 它们应用于许多工业领域,特别是汽车、钢铁工业、采矿作业或者造纸。

[0017] 已描述或实施了用于制备磺酸钙复合润滑脂的若干方法。

[0018] 已特别描述了用于制备磺酸钙复合润滑脂的单阶段方法;目的是缩短制备时间同时保持或者甚至提高收率。

[0019] 单阶段制备方法更特别地意指包括温度的单一连续上升和温度的单一下降的用于制备磺酸钙复合润滑脂的方法。

[0020] 文献US 5338467描述了用于制备磺酸钙复合润滑脂的方法,碳酸钙颗粒为方解石的形式,所述方法能够在单阶段中实施,并且能够包括对构成润滑脂的混合物进行加压。然而,该文献中所列举的方法的实例都描述了硼酸的存在。文献US 2013/220704同样如此。

[0021] 文献US 4560489描述了用于制备磺酸钙复合润滑脂的方法,其能够在单阶段中实施并且可包括对构成润滑脂的混合物进行加压。此外,该文献描述了这种方法可以在不存在硼酸的情况下实施。然而,这种加压是通过向包含混合物的反应器中引入CO₂来进行。

[0022] 此外,该文献中描述的实施例显示了硼酸的存在对于在方法结束时获得的润滑脂的热稳定性的重要性。事实上,在不存在硼酸的情况下,在方法结束时获得的润滑脂的热稳定性非常低,而这种稳定性随着硼酸含量的增加而提高。

[0023] 文献CN 102703185描述了用于制备磺酸钙复合润滑脂的单阶段方法,以及在压力下在反应器中混合不同的组分。

[0024] 然而,该文献中描述的方法包括硼酸的存在。此外,反应器中混合物的加压通过添加CO₂来获得。

[0025] 此外,该文献中描述的方法需要甲醇或乙醇型助溶剂的存在,这些助溶剂能够释放挥发性有机化合物(VOC)。现在,已知这些化合物可表现出对人类健康的潜在危险。

[0026] 因此,期望有可用于制备磺酸钙复合润滑脂的方法,其可以在单阶段中且在不存在硼酸的情况下实施。事实上,硼酸是被归入CMR(致癌、致突变或生殖毒性)的产品并因此表现出对人类健康的潜在危险。

[0027] 还期望有用于制备磺酸钙复合润滑脂的可用单阶段方法,使得可显著地缩短制备时间并维持或者甚至提高收率,同时保持或者甚至改善润滑脂的特性。

[0028] 还期望有用于制备磺酸钙复合润滑脂的可用单阶段方法,其包括对构成润滑脂的混合物进行加压的至少一个步骤,这种加压不需要气体、特别是二氧化碳的添加。

[0029] 还期望有用于制备磺酸钙复合润滑脂的可用单阶段方法,其不需要添加释放VOC的溶剂或助溶剂。

[0030] 本发明的一个目的是提供克服所有或部分上述缺点的方法。

[0031] 本发明的另一个目的是提供可容易地实施的简单方法。

[0032] 本发明的另一个目的是提供热稳定性改善的磺酸钙复合润滑脂。

发明内容

[0033] 因此,本发明的一个目的是一种用于制备磺酸钙复合润滑脂的方法,其至少包括以下步骤:

[0034] a) 在反应器中制备包含碳酸钙的磺酸钙复合皂,所述碳酸钙以方解石的形式存在,

[0035] b) 封闭反应器,

[0036] c) 在至少400kPa的压力下将反应器中的温度升高到至少130°C的温度,

[0037] d) 减压并除去反应器中含有的水,

[0038] e) 使反应器冷却,

[0039] 所述方法不包括添加硼酸。

[0040] 出人意料地,申请人发现,可以通过单阶段方法来制备磺酸钙复合润滑脂,所述方法包括对构成润滑脂的混合物进行加压的步骤,而不添加硼酸或助溶剂。

[0041] 因此,本发明允许实施用于制备磺酸钙复合润滑脂的方法,使得可以保持或者甚至提高收率,同时缩短制备时间。

[0042] 有利地,根据本发明的方法使得可以减少或者甚至消除对人类健康的风险。

[0043] 有利地,根据本发明的方法使得可以减小或者甚至消除起泡现象的风险。

[0044] 有利地,与现有的磺酸钙复合润滑脂相比,根据本发明的方法结束时获得的磺酸钙复合润滑脂具有等同的特性,特别是机械稳定性和抗磨损性。

[0045] 有利地,与现有的磺酸钙复合润滑脂相比,根据本发明的方法结束时获得的磺酸钙复合润滑脂具有改善的特性,特别是耐热和耐特压性。

[0046] 因此,本发明还涉及一种磺酸钙复合润滑脂,其能够通过至少包括以下步骤的方法获得:

[0047] a) 在反应器中制备包含碳酸钙的磺酸钙复合皂,所述碳酸钙以方解石的形式存在,

[0048] b) 封闭反应器,

[0049] c) 在至少400kPa的压力下将反应器中的温度升高到至少130°C的温度,

[0050] d) 减压并除去反应器中含有的水,

[0051] e) 使反应器冷却,

[0052] 所述方法不包括添加硼酸。

[0053] 本发明还涉及一种用于实施上述方法的生产单元,其包括:

[0054] -设置有至少一个搅拌装置(2)以及至少一个加压(3)和加热(4)设备的反应器(1),

[0055] -用于接收所述磺酸钙复合润滑脂的槽(5),

[0056] -至少一个用于将所述磺酸钙复合润滑脂从反应器(1)输送至接收槽(5)的设备(6)。

具体实施方式

[0057] 以下表示的百分比对应于活性物质的质量百分比(相对于起始试剂质量)。

[0058] 根据本发明的用于制备磺酸钙复合润滑脂的方法至少包括以下步骤:

[0059] a) 在反应器中制备包含碳酸钙的磺酸钙复合皂,所述碳酸钙以方解石的形式存在,

[0060] b) 封闭反应器,

[0061] c) 在至少400kPa的压力下将反应器中的温度升高到至少130℃的温度,

[0062] d) 减压并除去反应器中含有的水,

[0063] e) 使反应器冷却,

[0064] 所述方法不包括添加硼酸。

[0065] 在本发明的一个实施方案中,步骤a) 包括以下步骤:

[0066] a.i) 在反应器中混合至少一种基础油和至少一种高碱性磺酸钙,

[0067] a.ii) 在至少20℃的温度下添加至少一种包含至少12个碳原子和任选的至少一个-OH基团的第一羧酸,

[0068] a.iii) 在至少50℃的温度下添加至少一种包含至少12个碳原子的磺酸,

[0069] a.iv) 在至少50℃的温度下添加水,

[0070] a.v) 在至少50℃的温度下添加至少一种包含至少2个碳原子的第二羧酸,

[0071] a.vi) 封闭反应器,

[0072] a.vii) 将温度升高到至少80℃的温度,

[0073] a.viii) 打开反应器,

[0074] a.ix) 在至少90℃的温度下添加石灰。

[0075] 在本发明的另一个实施方案中,步骤a.i) 至a.iii) 可以以不同的顺序来实施。

[0076] 因此,可首先在至少50℃的温度下向步骤a.i) 的混合物中添加包含至少12个碳原子的磺酸,然后可向由此获得的混合物中添加包含至少12个碳原子和任选的至少一个-OH基团的羧酸。

[0077] 在本发明的一个优选实施方案中,步骤a.iv) 至a. ix) 的实施顺序是固定的并因此不能改变。

[0078] 出人意料地,申请人发现,当严格遵守步骤a.iv) 至a. ix) 的顺序时可以减少或者甚至消除反应器中起泡的风险。

[0079] 因此,通过起泡风险的这种限制或者甚至消除,根据本发明的方法使得可以限制在其实施过程中产品损失的风险,并因此优化其收率。

[0080] 步骤a.i)

[0081] 根据本发明的步骤a.i) 的基础油可选自合成或天然来源的矿物油及其混合物。

[0082] 如下表I中归纳的,根据API分类中定义的类别,通常用于制备润滑脂的矿物油或合成油属于第I至V类中之一(或其根据ATIEL分类的等同类别)。API分类在美国石油协会1509“Engine oil Licensing and Certification System”第17版(2012年9月)中定义。

[0083] ATIEL分类在“The ATIEL Code of Practice”第18期(2012年11月)中定义。

[0084] 表I

[0085]

	饱和物含量	硫含量	粘度指数
I类矿物油	< 90%	> 0.03%	80 ≤ VI < 120
II类加氢裂化油	≥ 90%	≤ 0.03%	80 ≤ VI < 120
III类加氢裂化或加氢异构化油	≥ 90%	≤ 0.03%	≥ 120
IV类	PAO (聚α烯烃)		
V类	不包括在第I至IV类基本成分中的酯和其他基本成分		

[0086] 矿物基础油包括通过如下获得的任何类型的基本成分:对原油进行常压和真空蒸馏,随后进行精炼操作,例如溶剂提取、脱沥青、溶剂脱蜡、加氢处理、加氢裂化和加氢异构化、加氢精制。

[0087] 合成基础油可选自酯、硅氧烷、乙二醇、聚丁烯、聚α烯烃(PAO)、烷基苯或烷基萘。

[0088] 基础油还可以是天然来源的油(例如醇和羧酸的酯),其可以从天然资源(例如,向日葵、油菜籽、棕榈树、豆油等)中获得。

[0089] 在本发明的一个实施方案中,步骤a.i)的基础油选自I类基础油。

[0090] 在本发明的一个优选实施方案中,步骤a.i)的基础油选自Bright Stocks(BSS)型的I类基础油(蒸馏残余物,根据标准D-445测量的在100°C下的运动粘度为约30mm²/s,通常为28mm²/s至32mm²/s,并且在15°C下的密度为895kg/m³至915kg/m³);SN 330型的I类基础油(馏出物,在15°C下的密度为880kg/m³至900kg/m³,根据标准D-445测量的在100°C下的运动粘度为约12mm²/s);环烷族I类基础油(根据标准D-445测量的在40°C下的粘度为100cSt);或其混合物。

[0091] 在本发明的一个更优选实施方案中,步骤a.i)的基础油是至少一种BSS型的I类基础油、SN 330型的I类基础油和环烷族I类基础油的混合物。

[0092] 在根据本发明的方法的步骤a.i)中,将至少一种高碱性磷酸钙与存在于反应器中的基础油混合。

[0093] 该化合物作为清洁剂是本领域技术人员已知的并且由磷酸根的钙盐构成。

[0094] 当金属(即,钙)过量(量大于相对于清洁剂阴离子基团的化学计量的量)时,处理的是所谓的高碱性清洁剂。

[0095] 向清洁剂提供其高碱性特性的过量金属以不溶于油的金属盐的形式存在,例如,碳酸盐、氢氧化物、草酸盐、乙酸盐、谷氨酸盐,优选碳酸盐。

[0096] 在相同的高碱性清洁剂中,这些不溶性盐的金属可以与基础油中的可溶性清洁剂的金属相同或者其可以不同。其优选地选自钙、镁、钠或钡。

[0097] 因此,高碱性清洁剂以胶束的形式存在,所述胶束由通过清洁剂(呈油溶性金属盐的形式)保持悬浮在基础油中的不溶性金属盐构成。

[0098] 优选地,高碱性磷酸钙是具有碳酸钙的高碱性磷酸钙。

[0099] 已知,高碱性磺酸钙的BN (Base Number, 碱值) 很高, 优选大于150mg KOH/g 清洁剂。

[0100] BN根据标准ASTM D-2896测量。

[0101] 在本发明的一个实施方案中,步骤a.i)的高碱性磺酸钙的BN为至少300mg KOH/g 清洁剂, 优选300mg KOH/g 清洁剂至500mg KOH/g 清洁剂, 有利地350mg KOH/g 清洁剂至450mg KOH/g 清洁剂。

[0102] 在本发明的一个优选实施方案中,磺酸钙的重量含量为相对于起始试剂的总重量的35%至55%, 优选40%至50%。

[0103] 在本发明的另一个优选实施方案中,基础油的重量含量为相对于起始试剂的总重量的45%至65%, 优选50%至60%。

[0104] 在本发明的一个实施方案中,可以将步骤a.i)的混合物加热到至少60°C, 优选至少70°C, 有利地70°C至80°C的温度。

[0105] 步骤a.ii)

[0106] 在根据本发明的方法的步骤a.ii)中,在至少20°C的温度下添加至少一种包含至少12个碳原子和任选的至少一个-OH基团的羧酸。

[0107] 在本发明的一个实施方案中,步骤a.ii)的羧酸选自包含12至24个碳原子, 优选16至20个碳原子的羧酸或羟基羧酸。

[0108] 在本发明的一个优选实施方案中,步骤a.ii)的羧酸选自包含12至24个碳原子, 优选16至20个碳原子的羟基羧酸。

[0109] 有利地,步骤a.ii)的羧酸是12-羟基硬脂酸。

[0110] 在本发明的一个优选实施方案中,羧酸的重量含量为相对于起始试剂的总重量的1%至4%, 优选1.5%至3%。

[0111] 在另一个实施方案中,步骤a.ii)还包括添加消泡添加剂。

[0112] 用于润滑脂的消泡添加剂是本领域技术人员公知的,并且可特别地选自含硅化合物。

[0113] 在本发明的一个优选实施方案中,消泡添加剂的重量含量为相对于起始试剂的总重量的0.01%至1%。

[0114] 在本发明的一个实施方案中,步骤a.ii)在20°C至60°C, 优选40°C至60°C的温度下实施。

[0115] 步骤a.iii)

[0116] 在根据本发明的方法的步骤a.iii)中,在至少50°C的温度下添加至少一种包含至少12个碳原子的磺酸。

[0117] 可用于根据本发明的方法的脂溶性磺酸对于使用磺酸钙复合物(其中碳酸钙是方解石晶体的形式)制备稠的触变性组合物是公知的。

[0118] 在本发明的一个实施方案中,步骤a.iii)的磺酸可选自式(I)的磺酸:

[0119] $[(R_1-A)_x-SO_3M_y]$

[0120] (I)

[0121] 其中:

[0122] • R_1 代表饱和或不饱和的直链或支化烷基,其包含至少10个碳原子,优选10至30

个碳原子,有利地10至15个碳原子;

[0123] • A代表包含芳族烃的基团,优选为选自苯、萘或菲的基团;

[0124] • M代表氢原子或钙原子;

[0125] • x代表1或2;

[0126] • y代表1或2;

[0127] • 当M代表钙原子时,y代表2,

[0128] • 当M代表氢原子时,y代表1。

[0129] 在本发明的一个实施方案中,R₁代表饱和的直链或支化烷基,其包含至少10个碳原子,优选10至30个碳原子,更优选10至15个碳原子,有利地12个碳原子。

[0130] 在本发明的另一个实施方案中,A代表苯基。

[0131] 在本发明的另一个实施方案中,x等于1。

[0132] 在本发明的另一个实施方案中,M代表氢原子,并且y等于1。

[0133] 在本发明的一个优选实施方案中,步骤a.iii)的磺酸是十二烷基苯磺酸。

[0134] 在本发明的另一个优选实施方案中,磺酸的重量含量为相对于起始试剂的总重量的0.5%至4%,优选1%至3%。

[0135] 在本发明的一个实施方案中,步骤a.iii)在50℃至60℃,优选50℃至55℃的温度下实施。

[0136] 步骤a.iv)

[0137] 在根据本发明的方法的步骤a.iv)中添加水。

[0138] 在本发明的一个实施方案中,水的重量含量为相对于起始试剂的总重量的1%至10%,优选3%至8%。

[0139] 在本发明的另一个实施方案中,步骤a.iv)在50℃至60℃的温度下实施。

[0140] 步骤a.v)

[0141] 根据本发明的方法的步骤a.v)中,在至少50℃的温度下添加至少一种包含至少2个碳原子的羧酸。

[0142] 在本发明的一个实施方案中,步骤a.v)的羧酸可选自包含2至6个碳原子,优选2至4个碳原子的羧酸。

[0143] 在本发明的一个优选实施方案中,步骤a.v)的羧酸是乙酸。

[0144] 在本发明的另一个优选实施方案中,羧酸的重量含量为相对于起始试剂的总重量的0.1%至1%,优选0.4%至0.8%。

[0145] 在本发明的一个实施方案中,步骤a.v)在至少60℃,优选60℃至65℃的温度下实施。

[0146] 在本发明的一个优选实施方案中,向存在于反应器中的混合物中缓慢添加包含2至6个碳原子,优选2至4个碳原子的羧酸。

[0147] 根据本发明的缓慢添加意指这样的事实:并非将所有量的羧酸单次和/或在一段非常短的时间内添加到存在于反应器中的混合物中。

[0148] 事实上,申请人发现,向存在于反应器中的混合物中缓慢添加包含至少2至6个碳原子,优选2至4个碳原子的羧酸的事实使得可减少或者甚至消除存在于反应器中的混合物的起泡现象。

[0149] 步骤a.vii)

[0150] 在根据本发明的方法的步骤a.vii)中,将温度升高到至少80℃的温度。

[0151] 在本发明的一个实施方案中,步骤a.vii)在至少85℃,优选85℃至95℃的温度下实施。

[0152] 在本发明的一个优选实施方案中,将温度保持在90℃至少15分钟,优选15分钟至1小时的时间。

[0153] 步骤a. ix)

[0154] 在根据本发明的方法的步骤a. ix)中,在至少90℃的温度下添加石灰。

[0155] 根据本发明的石灰更特别地意指氢氧化钙。

[0156] 石灰可以以固体形式(例如粉末)或以液体形式(例如石灰的水溶液)存在。

[0157] 在本发明的一个优选实施方案中,石灰以粉末的形式存在。

[0158] 在本发明的另一个优选实施方案中,所添加的石灰的重量含量为相对于起始试剂的总重量的0.1%至4%,优选0.5%至2.5%。

[0159] 在本发明的一个实施方案中,步骤a. ix)在90℃至95℃的温度下实施。

[0160] 在本发明的另一个实施方案中,步骤a. ix)还可包括另外添加至少一种基础油。

[0161] 在本发明的一个优选实施方案中,在步骤a. ix)中添加的基础油与步骤a. i)的基础油相同。

[0162] 在本发明的一个优选实施方案中,添加的基础油的重量含量为相对于起始试剂的总重量的1%至20%,优选5%至15%。

[0163] 步骤c)

[0164] 在根据本发明的方法的步骤c)中,在至少400kPa的压力下将反应器中的温度升高到至少130℃的温度。

[0165] 在本发明的一个实施方案中,步骤c)的温度为130℃至160℃,优选130℃至150℃,有利地140℃。

[0166] 在本发明的一个优选实施方案中,步骤c)的升温按照1℃/分钟至3℃/分钟的温度梯度来进行。

[0167] 在本发明的另一个优选实施方案中,步骤c)的压力为400kPa至700kPa,优选500kPa至650kPa。

[0168] 在本发明的一个更优选实施方案中,在步骤c)中,在130℃至150℃,优选接近140℃的温度下,将反应器中的压力维持在500kPa至650kPa,优选接近600kPa的压力下,持续至少15分钟,优选15分钟至80分钟,有利地15分钟至60分钟。

[0169] 出人意料地,申请人发现,在这样的条件下实施根据本发明的方法的步骤c)允许向方解石的最佳转化。

[0170] 最佳转化意指所有的无定形碳酸钙转化为方解石,并因此在过程结束时不再有碳酸钙仍然是无定形形式。

[0171] 无定形碳酸钙向方解石的转化可通过红外光谱测量方法来监测。

[0172] 不受特定理论的限制,这种无定形碳酸钙向方解石形式的碳酸钙的完全转化可通过第一反应与第二反应的组合来说明,所述第一反应在不存在压力的情况下,特别是在步骤a.vi)中进行,所述第二反应在至少400kPa的压力下(步骤a. ix)之后)进行。

[0173] 此外,在不存在释放VOC的助溶剂的情况下实施根据本发明的方法的步骤c)使得可获得用于制备磺酸钙复合润滑脂的方法,所述方法对人类健康,更特别地对参与其实施的人的健康造成极少危害或者不造成危害。

[0174] 步骤d)

[0175] 在根据本发明的方法的步骤d)中,减压并除去反应器中含有的水。

[0176] 减压可通过本领域技术人员公知的不同方式来实施。

[0177] 在本发明的一个实施方案中,减压通过打开反应器来实施。

[0178] 在本发明的一个优选实施方案中,减压的持续时间为至少1小时,优选1小时至3小时。

[0179] 在本发明的另一个优选实施方案中,减压在至少130℃,优选130℃至150℃,有利地接近140℃的温度下实施。

[0180] 在本发明的一个更优选的实施方案中,减压在至少130℃,优选130℃至150℃,有利地接近140℃的温度下实施至少1小时的持续时间。

[0181] 在这样的温度和时间条件下实施减压允许特别是更好地控制润滑脂的最终稠度,目的是获得2级润滑脂。

[0182] 在减压期间,除去存在于反应器中的混合物中含有的全部或部分水。

[0183] 为了除去存在于反应器中的混合物中含有的全部水,可在减压之后向存在于反应器中的混合物施加真空抽吸。

[0184] 因此,在本发明的一个优选实施方案中,在步骤d)的实施期间,减压之后是向存在于反应器中的混合物施加真空抽吸。

[0185] 真空抽吸可通过不同的方式来实施,例如使用真空泵或脱气器。

[0186] 在本发明的一个实施方案中,使用至少一个脱气器来实施真空抽吸。

[0187] 根据本发明的方法还可以包括步骤d.i),其在步骤d)之后而在步骤e)之前实施,并且包括至少一种基础油的补充添加。

[0188] 在本发明的一个优选实施方案中,在步骤d.i)中添加的基础油与步骤a.i)的基础油相同。

[0189] 在本发明的一个优选实施方案中,基础油的重量含量为相对于起始试剂的总重量的1%至20%,优选5%至15%。

[0190] 步骤e)

[0191] 在根据本发明的方法的步骤e)中使反应器冷却。

[0192] 使反应器冷却可通过不同的方式来实施,例如,通过将反应器保持在环境温度下,通过在反应器周围放置水循环冷却装置,通过在反应器周围放置制冷装置,等等。

[0193] 在本发明的一个实施方案中,冷却通过将存在于反应器中的混合物保持在环境温度下来实施。

[0194] 在本发明的一个实施方案中,步骤e)的冷却通过将温度降低至小于或等于90℃,优选70℃至90℃的温度来实施。

[0195] 在本发明的一个优选实施方案中,步骤e)的冷却按照1℃/分钟至3℃/分钟,优选接近2℃/分钟的下降来实施。

[0196] 其他步骤

[0197] 根据本发明的方法还可以包括步骤f), 其在步骤e)之后实施并且包括至少一种补充添加剂的添加, 任选地随后进行研磨所得产物的步骤。

[0198] 添加剂可选自本领域技术人员公知的添加剂, 如抗氧化添加剂, 例如酚类或胺类抗氧化剂; 防锈添加剂, 例如十二烷基琥珀酸、苯酚钙、水杨酸钙、氧化蜡或磷酸胺; 腐蚀抑制添加剂, 例如甲苯基三唑或二巯基噻二唑衍生物; 消泡添加剂; 或者其混合物。

[0199] 在本发明的一个实施方案中, 添加剂选自抗氧化剂、防腐蚀剂或其混合物。

[0200] 在本发明的另一个实施方案中, 添加剂的重量含量为相对于起始试剂的总重量的0.1%至10%, 优选0.1%至5%。

[0201] 在本发明的一个实施方案中, 在至多90°C, 优选60°C至90°C, 有利地70°C至90°C的温度下添加步骤f)的添加剂。

[0202] 本发明还涉及一种用于制备磺酸钙复合润滑脂的方法, 其至少包括以下步骤:

[0203] a) 在反应器中制备包含碳酸钙的磺酸钙复合皂, 所述碳酸钙以方解石的形式存在, 所述制备包括以下步骤:

[0204] a.i) 在反应器中混合至少一种基础油和至少一种高碱性磺酸钙,

[0205] a.ii) 在至少20°C的温度下添加至少一种包含至少12个碳原子和任选的至少一个-OH基团的羧酸,

[0206] a.iii) 在至少50°C的温度下添加至少一种包含至少12个碳原子的磺酸,

[0207] a.iv) 在至少50°C的温度下添加水,

[0208] a.v) 在至少50°C的温度下添加至少一种包含至少2个碳原子的羧酸,

[0209] a.vi) 封闭反应器,

[0210] a.vii) 将温度升高到至少80°C的温度,

[0211] a.viii) 打开反应器,

[0212] a.ix) 在至少90°C的温度下添加石灰,

[0213] b) 封闭反应器,

[0214] c) 在至少400kPa的压力下将反应器中的温度升高到至少130°C的温度,

[0215] d) 减压并除去反应器中含有的水,

[0216] e) 使反应器冷却,

[0217] 所述方法不包括添加硼酸。

[0218] 本发明还涉及一种用于制备磺酸钙复合润滑脂的方法, 其至少包括以下步骤:

[0219] a) 在反应器中制备包含碳酸钙的磺酸钙复合皂, 所述碳酸钙以方解石的形式存在, 所述制备包括以下步骤:

[0220] a.i) 在反应器中混合至少一种基础油和至少一种高碱性磺酸钙,

[0221] a.ii) 在至少20°C的温度下添加至少一种包含至少12个碳原子和任选的至少一个-OH基团的羧酸,

[0222] a.iii) 在至少50°C的温度下添加至少一种包含至少12个碳原子的磺酸,

[0223] a.iv) 在至少50°C的温度下添加水,

[0224] a.v) 在至少50°C的温度下添加至少一种包含至少2个碳原子的羧酸,

[0225] a.vi) 封闭反应器,

[0226] a.vii) 将温度升高到至少80°C的温度,

- [0227] a.viii) 打开反应器，
- [0228] a.ix) 在至少90°C的温度下添加石灰，
- [0229] b) 封闭反应器，
- [0230] c) 在至少400kPa的压力下将反应器中的温度升高到至少130°C的温度，
- [0231] d) 减压并除去反应器中含有的水，
- [0232] e) 使反应器冷却，
- [0233] f) 向反应器中添加至少一种补充添加剂，
- [0234] 所述方法不包括添加硼酸。
- [0235] 针对步骤a)、a.i)、a.ii)、a.iii)、a.iv)、a.v)、a.vii)、a.ix)、b)、c)、d)、e) 和f) 所提出的所有特征和优选情况也适用于上述方法。
- [0236] 本发明还涉及一种用于制备磺酸钙复合润滑脂的方法，其至少包括以下步骤：
- [0237] a) 在反应器中制备包含碳酸钙的磺酸钙复合皂，所述碳酸钙以方解石的形式存在，所述制备包括以下步骤：
- [0238] a.i) 在反应器中，相对于起始试剂的总重量，混合45重量%至65重量%的至少一种基础油和35重量%至55重量%的至少一种高碱性磺酸钙，
- [0239] a.ii) 在至少20°C的温度下，相对于起始试剂的总重量，添加1重量%至4重量%的至少一种包含至少12个碳原子和任选的至少一个-OH基团的羧酸，
- [0240] a.iii) 在至少50°C的温度下，相对于起始试剂的总重量，添加0.5重量%至4重量%的至少一种包含至少12个碳原子的磺酸，
- [0241] a.iv) 在至少50°C的温度下，相对于起始试剂的总重量，添加1重量%至10重量%的水，
- [0242] a.v) 在至少50°C的温度下，相对于起始试剂的总重量，添加0.1重量%至1重量%的至少一种包含至少2个碳原子的羧酸，
- [0243] a.vi) 封闭反应器，
- [0244] a.vii) 将温度升高到至少80°C的温度，
- [0245] a.viii) 打开反应器，
- [0246] a.ix) 在至少90°C的温度下，相对于起始试剂的总重量，添加0.1重量%至4重量%的石灰，
- [0247] b) 封闭反应器，
- [0248] c) 在至少400kPa的压力下将反应器中的温度升高到至少130°C的温度，
- [0249] d) 减压并除去反应器中含有的水，
- [0250] e) 使反应器冷却，
- [0251] 所述方法不包括添加硼酸。
- [0252] 本发明还涉及一种用于制备磺酸钙复合润滑脂的方法，其至少包括以下步骤：
- [0253] a) 在反应器中制备包含碳酸钙的磺酸钙复合皂，所述碳酸钙以方解石的形式存在，所述制备包括以下步骤：
- [0254] a.i) 在反应器中，相对于起始试剂的总重量，混合45重量%至65重量%的至少一种基础油和35重量%至55重量%的至少一种高碱性磺酸钙，
- [0255] a.ii) 在至少20°C的温度下，相对于起始试剂的总重量，添加1重量%至4重量%的

至少一种包含至少12个碳原子和任选的至少一个-OH基团的羧酸，

[0256] a.iii) 在至少50°C的温度下, 相对于起始试剂的总重量, 添加0.5重量%至4重量%的至少一种包含至少12个碳原子的磺酸，

[0257] a.iv) 在至少50°C的温度下, 相对于起始试剂的总重量, 添加1重量%至10重量%的水，

[0258] a.v) 在至少50°C的温度下, 相对于起始试剂的总重量, 添加0.1重量%至1重量%的至少一种包含至少2个碳原子的羧酸，

[0259] a.vi) 封闭反应器，

[0260] a.vii) 将温度升高到至少80°C的温度，

[0261] a.viii) 打开反应器，

[0262] a. ix) 在至少90°C的温度下, 相对于起始试剂的总重量, 添加0.1重量%至4重量%的石灰，

[0263] b) 封闭反应器，

[0264] c) 在至少400kPa的压力下将反应器中的温度升高到至少130°C的温度，

[0265] d) 减压并除去反应器中含有的水，

[0266] e) 使反应器冷却，

[0267] f) 相对于起始试剂的总重量, 向反应器中添加0.1重量%至10重量%的至少一种补充添加剂，

[0268] 所述方法不包括添加硼酸。

[0269] 针对步骤a)、a.i)、a.ii)、a.iii)、a.iv)、a.v)、a.vii)、a. ix)、b)、c)、d)、e) 和f) 所提出的所有特征和优选情况也适用于上述方法。

[0270] 本发明还涉及能够通过上述方法获得的磺酸钙润滑脂。

[0271] 根据其稠度, 将润滑脂分成在润滑脂领域常用的9种NLGI (National Lubricating Grease Institute, 美国润滑脂协会) 类别或等级。下表中示出了这些等级。

[0272] 表II: 等级

[0273]

NLGI等级	根据ASTM D217的稠度(十分之一毫米)
000	445-475
00	400-430
0	355-385
1	310-340
2	265-295
3	220-250
4	175-205
5	130-160
6	85-115

[0274] 在一个实施方案中, 根据本发明的润滑脂的稠度为220十分之一毫米至430十分之一毫米(根据标准ASTM D217), 以覆盖等级00、0、1、2和3。

[0275] 在一个优选实施方案中, 根据本发明的润滑脂的稠度为265十分之一毫米至295十

分之一毫米(根据标准ASTM D217),以覆盖等级2。

[0276] 润滑脂的技术性能

[0277] 根据本发明的润滑脂具有非常良好的耐热性。特别地,根据本发明的润滑脂表现出根据标准ASTM D6184(50小时,100°C)测量的小于0.8%(油损失的质量百分比)的凝胶收缩作用,以及根据标准NF T60-191(168小时,40°C)测量的小于0.5%(油损失的质量百分比)的凝胶收缩作用。此外,根据本发明的润滑脂在热的时候,更特别地在高于140°C时更稳定。

[0278] 根据本发明的润滑脂具有良好的耐特压性能。特别地,根据本发明的润滑脂根据标准ASTM D2596测量的焊接载荷大于350kg,优选大于或等于400kg。特别地,根据本发明的润滑脂组合物根据标准DIN 51350/4测量的焊接载荷大于350daN,优选大于或等于360daN,更优选大于或等于370daN,还更优选大于或等于380daN(daN:十牛顿)。此外,根据本发明的润滑脂的滚动轴承损耗量(通过根据标准DIN 51819的FAG FE8试验获得)小于2。

[0279] 此外,根据本发明的润滑脂不具有很强的腐蚀性,特别是对于金属和金属合金,并且更特别地对于铜。

[0280] 本发明还涉及用于润滑机械部件的方法,其至少包括使所述机械部件与如上所限定的润滑脂相接触。

[0281] 针对润滑脂所提出的所有特征和优选情况也适用于根据本发明的用于润滑机械部件的方法。

[0282] 本发明还涉及用于实施上述方法的磷酸钙复合润滑脂的生产单元,其包括:

[0283] -设置有至少一个搅拌装置(2)以及至少一个加压(3)和加热(4)设备的反应器(1),

[0284] -用于所述磷酸钙复合润滑脂的接收槽(5),

[0285] -至少一个用于将所述磷酸钙复合润滑脂从反应器(1)输送至接收槽(5)的设备(6)。

[0286] 在本发明的一个实施方案中,反应器(1)的容量为2公吨至10公吨,优选3公吨至6公吨。

[0287] 存在于反应器(1)中的搅拌装置(2)可以选自本领域技术人员已知的且用于润滑脂制备的任何类型的搅拌装置。

[0288] 根据本发明的加压设备意指使得可在反应器内引入和保持特定压力的任何设备。

[0289] 在本发明的一个实施方案中,加压设备(3)可以是高压釜。

[0290] 根据本发明的加热设备意指使得可在反应器内引起温度上升并保持特定温度的任何设备。

[0291] 在本发明的一个实施方案中,加热设备(4)可以是加热传热流体的锅炉。

[0292] 在本发明的一个实施方案中,接收槽(5)的容量为2公吨至10公吨,优选3公吨至6公吨。

[0293] 在本发明的一个实施方案中,接收槽(5)还可包括至少一个冷却设备(7)。

[0294] 冷却设备可选自用于步骤e)且如上所述的冷却设备。

[0295] 输送设备(6)使得可将磷酸钙复合润滑脂从反应器(1)运送到接收槽(5)。

[0296] 输送设备(6)可特别地选自循环泵或管道。

[0297] 在本发明的一个实施方案中,输送设备(6)包括循环泵(8),所述循环泵(8)能够将磺酸钙复合润滑脂泵送到反应器(1)的外部以使其被输送到接收槽(5)中。

[0298] 在本发明的另一个实施方案中,所述生产单元还包括添加剂槽(9)。

[0299] 根据本发明的添加剂槽意指包含至少一种添加剂的任何槽,所述添加剂旨在添加到存在于反应器(1)中的混合物中。

[0300] 在阅读以下的实施例后将更好地理解本发明的不同目的及其实施方式。这些实施例是以说明的方式给出,而不是限制性的。

[0301] 实施例:

[0302] 实施例1(根据本发明):用于制备润滑脂的方法A

[0303] 按照根据本发明的方法A制备润滑脂组合物,包括以下步骤:

[0304] -在反应器中制备包含以下的混合物:18.9重量%的SN 330型I类基础油(在15°C下的密度为880kg/m³至900kg/m³,根据标准ASTM D-445测量的在100°C下的运动粘度为约12mm²/s);22.5重量%的BSS型I类基础油(根据标准ASTM D-445测量的在100°C下的运动粘度为约30mm²/s,并且在15°C下的密度为895kg/m³至915kg/m³);13.5重量%的环烷族I类基础油(根据标准ASTM D-445测量的在40°C下的粘度为100cSt);以及45.1重量%的高碱性磺酸钙(根据标准ASTM D-2896测量的BN等于400mg KOH/g清洁剂),百分比对应于相对于起始试剂的总重量的百分比,

[0305] -按照1.5°C/分钟的温度梯度将反应器中的混合物加热至75°C的温度,

[0306] -在50°C的温度下,向反应器中添加相对于起始试剂总重量的2.2重量%12-羟基硬脂酸,和相对于起始试剂总重量的0.01重量%硅氧烷型消泡剂,

[0307] -在55°C的温度下,向反应器中添加相对于起始试剂总重量的2.4重量%十二烷基苯磺酸,

[0308] -在57°C的温度下,向反应器中添加相对于起始试剂总重量的6重量%的水,

[0309] -在60°C至65°C的温度下,向反应器中缓慢添加相对于起始试剂总重量的0.7重量%的乙酸,

[0310] -封闭反应器,然后将温度升高至90°C并将该温度保持30分钟的持续时间,

[0311] -打开反应器,在90°C的温度下向反应器中添加相对于起始试剂总重量的0.9重量%的石灰,以及相对于起始试剂总重量的10.5重量%的BSS型I类基础油(根据标准ASTM D-445测量的在100°C下的运动粘度为约30mm²/s,并且在15°C下的密度为895kg/m³至915kg/m³),

[0312] -再次封闭反应器,

[0313] -在反应器内施加600kPa的压力,同时加热以升高温度至140°C,

[0314] -将该温度保持1小时的持续时间,

[0315] -然后向反应器施加减压,这通过打开反应器(打开旁路)在140°C的温度下进行至少1小时,

[0316] -在140°C的温度下,缓慢添加相对于起始试剂总重量的9.5重量%的BSS型I类基础油(根据标准ASTM D-445测量的在100°C下的运动粘度为约30mm²/s,并且在15°C下的密度为895kg/m³至915kg/m³),

[0317] -按照2°C/分钟的梯度使温度恢复到80°C,

[0318] -在80°C的温度下,添加相对于起始试剂总重量的0.5重量%包含胺抗氧化剂的添加剂复合剂(来自BASF公司的Irganox L57),

[0319] -然后,使用来自frymaKoruma公司的Fryma刚玉研磨机对存在于反应器中的混合物进行研磨。

[0320] 实施例2(比较):用于制备润滑脂的方法B

[0321] 根据方法A制备润滑脂,其中向存在于反应器中的混合物中添加硼酸的衍生物(偏硼酸钙):在约80°C的温度下,与包含胺抗氧化剂的添加剂复合剂一起添加量为相对于起始试剂总重量的2.9重量%的偏硼酸钙。

[0322] 偏硼酸钙以与硼酸相同的方式发挥作用,唯一区别是偏硼酸钙不是归入CMR的产品。

[0323] 实施例3(比较):用于制备润滑脂的方法C

[0324] 在存在硼酸的情况下以两个阶段根据比较方法C制备润滑脂,包括以下步骤:

[0325] 第一阶段

[0326] -在反应器中制备包含以下的混合物:17.5重量%的SN 330型I类基础油(在15°C下的密度为880kg/m³至900kg/m³,根据标准ASTM D-445测量的在100°C下的运动粘度为约12mm²/s);28.5重量%的BSS型I类基础油(根据标准ASTM D-445测量的在100°C下的运动粘度为约30mm²/s,并且在15°C下的密度为895kg/m³至915kg/m³);12.2重量%的环烷族I类基础油(根据标准ASTM D-445测量的在40°C下的粘度为100cSt);以及41.6%的高碱性磺酸钙(根据标准ASTM D-2896测量的BN等于400mg KOH/g清洁剂),百分比对应于相对于起始试剂的总重量的百分比,

[0327] -按照1.5°C/分钟的温度梯度将反应器中的混合物加热至75°C的温度,

[0328] -在50°C的温度下,向反应器中添加相对于起始试剂总重量的1.2重量%12-羟基硬脂酸,

[0329] -在55°C的温度下,向反应器中添加相对于起始试剂总重量的2.2重量%十二烷基苯磺酸,

[0330] -在57°C的温度下,向反应器中添加相对于起始试剂总重量的5.6重量%的水,

[0331] -在60°C至65°C的温度下,向反应器中缓慢添加相对于起始试剂总重量的0.7重量%的乙酸,

[0332] -封闭反应器,

[0333] -在压力下在1小时期间(按照2°C/分钟的速率)进行升温至120°C,

[0334] -此步骤之后,在保持反应器内的压力为200kPa至250kPa的同时将温度降低至90°C,

[0335] -然后通过打开反应器对反应器施加减压,

[0336] 第二阶段

[0337] -在90°C的温度下,向存在于反应器中的混合物中添加1.4%的12-羟基硬脂酸、2.5%的石灰和2.1%的硼酸,百分比对应于相对于起始试剂总重量的百分比。

[0338] -将反应器加热至140°C的温度,

[0339] -封闭反应器,将500kPa至700kPa的压力和该温度保持1小时的持续时间,

[0340] -打开反应器,然后通过真空抽吸除去残留的水;

[0341] -相对于起始试剂的总重量,向混合物中添加9.4重量%的BSS型I类基础油(根据标准ASTM D-445测量的在100℃下的运动粘度为约30mm²/s,并且在15℃下的密度为895kg/m³至915kg/m³),从而使得可将温度降低至70℃,

[0342] -在该温度下,相对于起始试剂的总重量,添加0.4重量%的包含胺抗氧化剂的添加剂复合剂(来自BASF公司的Irganox L57),

[0343] -然后,使用来自frymaKoruma公司的Fryma刚玉研磨机对存在于反应器中的混合物进行研磨。

[0344] 实施例4:用于制备润滑脂的方法D

[0345] 按照方法A制备润滑脂,不同之处在于颠倒在57℃下添加水的步骤和在60℃至65℃下添加乙酸的步骤。

[0346] 实施例5(根据本发明):用于制备润滑脂的方法E

[0347] 按照根据本发明的包括以下步骤的方法E制备润滑脂组合物:

[0348] -在反应器中制备包含以下的混合物:29.3重量%的BSS型I类基础油(根据标准ASTM D-445测量的在100℃下的运动粘度为约30mm²/s,并且在15℃下的密度为895kg/m³至915kg/m³);37.6重量%的环烷族I类基础油(根据标准ASTM D-445测量的在40℃下的粘度为100cSt);以及33.0重量%的高碱性磷酸钙(根据标准ASTM D-2896测量的BN等于400mg KOH/g清洁剂),百分比对应于相对于起始试剂的总重量的百分比,

[0349] -按照1.5℃/分钟的温度梯度将反应器中的混合物加热至75℃的温度,

[0350] -在50℃的温度下,向反应器中添加相对于起始试剂总重量的2.4重量%12-羟基硬脂酸和相对于起始试剂总重量的0.01重量%硅氧烷型消泡剂,

[0351] -在55℃的温度下,向反应器中添加相对于起始试剂总重量的2.0重量%十二烷基苯磺酸,

[0352] -在57℃的温度下,向反应器中添加相对于起始试剂总重量的3.5重量%的水,

[0353] -在约65℃的温度下,向反应器中缓慢添加相对于起始试剂总重量的0.6重量%的乙酸,

[0354] -封闭反应器,然后将温度升高至90℃并将该温度保持30分钟的持续时间,

[0355] -打开反应器,并在90℃的温度下向反应器中添加相对于起始试剂总重量的1.2重量%的石灰,

[0356] -再次封闭反应器,

[0357] -向反应器内施加600kPa的压力,同时加热以升高温度至140℃,

[0358] -将该温度保持1小时的持续时间,

[0359] -然后对反应器施加减压,这通过打开反应器(打开旁路)在140℃的温度下进行至少1小时,

[0360] -在140℃的温度下,相对于起始试剂的总重量,缓慢添加8.4重量%的BSS型I类基础油(根据标准ASTM D-445测量的在100℃下的运动粘度为约30mm²/s,并且在15℃下的密度为895kg/m³至915kg/m³)和5.8重量%的环烷族I类基础油(根据标准ASTM D-445测量的在40℃下的粘度为100cSt),

[0361] -按照2℃/分钟的梯度使温度降低至80℃,

[0362] -在80℃的温度下,添加相对于起始试剂总重量的0.5重量%包含胺抗氧化剂的添

加剂复合剂(来自BASF公司的Irganox L57)和相对于起始试剂总重量的1.5重量%包含水杨酸类清洁剂的添加剂复合剂(来自Infineum公司的M7121)，

[0363] -然后,使用来自frymaKoruma公司的Fryma刚玉研磨机对存在于反应器中的混合物进行研磨。

[0364] 通过根据本发明的方法E获得的产物是光滑且有光泽的润滑脂的形式。

[0365] 实施例6(比较):用于制备润滑脂的方法F

[0366] 按照包括以下步骤的方法F制备润滑脂组合物:

[0367] -在反应器中制备包含以下的混合物:29.3重量%的BSS型I类基础油(根据标准ASTM D-445测量的在100°C下的运动粘度为约30mm²/s,并且在15°C下的密度为895kg/m³至915kg/m³);37.6重量%的环烷族I类基础油(根据标准ASTM D-445测量的在40°C下的粘度为100cSt);以及33.0重量%的高碱性磷酸钙(根据标准ASTM D-2896测量的BN等于400mg KOH/g清洁剂),百分比对应于相对于起始试剂的总重量的百分比,

[0368] -按照1.5°C/分钟的温度梯度将反应器中的混合物加热至75°C的温度,

[0369] -在50°C的温度下,向反应器中添加相对于起始试剂总重量的2.4重量%12-羟基硬脂酸和相对于起始试剂总重量的0.01重量%硅氧烷型消泡剂,

[0370] -在55°C的温度下,向反应器中添加相对于起始试剂总重量的2.0重量%十二烷基苯磺酸,

[0371] -在57°C的温度下,向反应器中添加相对于起始试剂总重量的3.5重量%的水,

[0372] -在约65°C的温度下,向反应器中缓慢添加相对于起始试剂总重量的0.6重量%的乙酸,

[0373] -将温度升高至90°C并将该温度保持30分钟的持续时间,

[0374] -在90°C的温度下,向反应器中添加相对于起始试剂总重量的1.2重量%的石灰,

[0375] -将温度升高至140°C并保持1小时的持续时间,

[0376] -在140°C的温度下,相对于起始试剂的总重量,缓慢添加8.4重量%的BSS型I类基础油(根据标准ASTM D-445测量的在100°C下的运动粘度为约30mm²/s,并且在15°C下的密度为895kg/m³至915kg/m³)和5.8重量%的环烷族I类基础油(根据标准ASTM D-445测量的在40°C下的粘度为100cSt),

[0377] -按照2°C/分钟的梯度使温度恢复至80°C,

[0378] -在80°C的温度下,添加相对于起始试剂总重量的0.5重量%包含胺抗氧化剂的添加剂复合剂(来自BASF公司的Irganox L57)和相对于起始试剂总重量的1.5重量%包含水杨酸类清洁剂的添加剂复合剂(来自Infineum公司的M7121),

[0379] -然后,使用来自frymaKoruma公司的Fryma刚玉研磨机对存在于反应器中的混合物进行研磨。

[0380] 因此,方法F不包括对应于根据本发明的步骤c)的加压步骤。

[0381] 通过方法F获得的产物是液体润滑脂的形式。

[0382] 测试1:与方法A、B和C有关的制备时间的评估

[0383] 在这种情况下,问题是评估方法的实施时间。

[0384] 表III中描述了分别通过方法A、B和C获得的每种润滑脂的制备时间。

[0385] 表III

[0386]

	通过实施方法 A (根据本发明的方 法) 获得的润滑脂	通过实施方法 B (比较方法) 获 得的润滑脂	通过实施方法 C(比 较方法) 获得的润 滑脂
制备时间(小时)	8	8	14-16

[0387] 表III的结果表明,与实施根据本发明的方法(方法A)有关的制备时间显著地短于与实施两阶段方法(方法C)有关的制备时间。

[0388] 测试2:通过方法A、B和C获得的润滑脂的物理化学特性的评估

[0389] 在这种情况下,问题是评估通过方法A、B和C获得的润滑脂的物理化学特性,并且更特别地评估其等级。

[0390] 润滑脂A、B和C的NLGI等级描述在表IV中。

[0391] 表IV

[0392]

	通过实施方法 A(根 据本发明的方法) 获得的润滑脂	通过实施方法 B (比较方法) 获 得的润滑脂	通过实施方法 C (比较方法) 获 得的润滑脂
NLGI 等级⁽¹⁾	2	2	2

[0393] ⁽¹⁾ 参见上表II

[0394] 结果表明,实施根据本发明的方法(方法A)使得可获得与通过两阶段方法(方法C)或者通过单阶段但包括硼酸衍生物的方法(方法B)获得的相同等级的润滑脂。

[0395] 因此,这些结果表明,与通过两阶段方法或者通过单阶段但包括硼酸衍生物的方法获得的润滑脂相比,通过根据本发明的方法获得的润滑脂的物理化学特性得以保持。

[0396] 测试3:通过方法A、B和C获得的润滑脂的机械稳定性的评估

[0397] 在这种情况下,问题是通过测量锥入度和通过“Shell Roller”测试来评估通过方法A、B和C获得的润滑脂的机械稳定性。

[0398] 锥入度根据标准ISO 2137在100,000次冲击之后测量并以1/10mm为单位表示。

[0399] “Shell Roller”测试根据标准ASTM D1831在80°C下100小时之后进行,并且结果以1/10mm为单位表示;该测试主要包括使用滚筒滚压润滑脂并使得可在滚压后者时评估润滑脂的稳定性。

[0400] 结果描述在表V中。

[0401] 表V

[0402]

	通过实施方法 A(根 据本发明的方法) 获得的润滑脂	通过实施方法 B (比较方法) 获得的润滑脂	通过实施方法 C (比较方法) 获得的润滑脂
锥入度	292	300	292
“Shell Roller” 测试	295	283	279

[0403] 表V的结果表明,与通过两阶段方法(方法C)或者通过单阶段但包括硼酸衍生物的方法(方法B)获得的润滑脂相比,通过根据本发明的方法(方法A)获得的润滑脂的机械稳定性得以保持或者甚至提高。

[0404] 测试4:通过方法A、B和C获得的润滑脂的耐热性性能的评估

[0405] 在这种情况下,问题是通过测量滴点和通过评估凝胶收缩作用来评估通过方法A、B和C获得的润滑脂的耐热性。

[0406] 滴点根据标准NF T60-627测量并以摄氏度为单位表示。

[0407] 凝胶收缩作用根据标准ASTM D6184在100°C下50小时之后评估,并以百分比(对应于油损失的质量百分比)表示。

[0408] 凝胶收缩作用根据标准NF T60-191在40°C下168小时之后评估,并以百分比(对应于油损失的质量百分比)表示。

[0409] 更特别地,凝胶收缩作用允许评估润滑脂的热稳定性;获得的百分比越低,耐热性越好;凝胶收缩作用的评估是增稠剂对存在于润滑脂中的油进行保留的能力的良好指示。

[0410] 结果描述在表VI中。

[0411] 表VI

[0412]

	通过实施方法 A(根 据本发明的方法) 获得的润滑脂	通过实施方法 B (比较方法) 获得的润滑脂	通过实施方法 C (比较方法) 获得的润滑脂
滴点 (°C)	>300	>300	>300
凝胶收缩作用 50 小时/100°C	0.70	0.85	2.70
凝胶收缩作用 168 小时/40°C	0.47	0.77	0.74

[0413] 该表的结果表明,实施根据本发明的方法(方法A)使得可获得这样的磺酸钙复合润滑脂:与通过两阶段方法(方法C)或者通过单阶段但包括硼酸衍生物的方法(方法B)获得的润滑脂相比,其耐热性不仅得以保持而且得到改善。

- [0414] 测试5:通过方法A和C获得的润滑脂的抗剪强度性质的评估
- [0415] 在这种情况下,问题是通过测量作为温度函数的粘度来评估通过方法A和C获得的润滑脂的抗剪强度,并且更特别地评估在热的时候的抗剪强度。
- [0416] 粘度按照标准DIN 51810-2测量并以Pa.s为单位表示。
- [0417] 结果描述在表VII中。
- [0418] 表VII

[0419]

温度 (℃)	通过实施方法 A (根据本发明的方法) 获得的润滑脂	通过实施方法 C (比较方法) 获得的润滑脂
28	131.3	88.3
38	119.2	107.6
48	111.4	106.6
58	106.2	105
68	101.4	101.2
78	94.3	93.8
88	87.2	82.5
99	80.8	72
101	79.5	69.5
105	77.2	65.2
111	73.7	58.3
121	66.8	49.3
125	63.7	42.1
129	60.7	36.6
133	59.8	33.1
137	56.7	28.1
141	50.4	15.9
143	49.3	6.7
147	41.3	3.2
149	38.8	1.9
155	23.8	1.8
161	24.3	1.7
170	19.9	1.6
180	10.5	1.6

[0420] 表VII的结果显示出通过根据本发明的方法(方法A)获得的润滑脂和通过两阶段

方法(方法C)获得的润滑脂之间在热的时候性能的显著差异。事实上,通过根据本发明的方法获得的润滑脂显示出当温度升高时粘度略微下降,而通过两阶段方法获得的润滑脂显示出粘度显著下降,更特别是从99°C开始。

[0421] 因此,通过根据本发明的方法获得的润滑脂在热的时候,并且更特别地在高于140°C的时候具有更好的耐热性。

[0422] 测试6:通过方法A、B和C获得的润滑脂的耐特压性的评估

[0423] 在这种情况下,问题是通过EP 4球测试和通过FAG FE8测试来评估通过方法A、B和C获得的润滑脂的耐特压性。

[0424] EP4球测试根据标准DIN 51350/4进行并以daN为单位表示。

[0425] 在以下条件下根据标准DIN 51819评估FAG FE8测试:

[0426] -旋转速度:7.5rpm,

[0427] -载荷:80kN,

[0428] -温度:160°C,

[0429] -测试持续时间:500小时,

[0430] -涂有通过方法A、B和C获得的每种润滑脂的球轴承。

[0431] FAG FE8测试的结果对应于球的损耗量并以mg为单位表示;该值越小,耐特压性能越好。

[0432] 结果描述在表VIII中。

[0433] 表VIII

[0434]

	通过实施方法 A (根据本发明的方 法) 获得的润滑脂	通过实施方法 B(比较方法) 获得的润滑脂	通过实施方法 C (比较方法) 获 得的润滑脂
EP 4 球测试	380-400	420-440	420-440
FAG FE8 测试	<2/<2	2/4	39/16

[0435] 表VIII的结果表明,实施根据本发明的方法(方法A)使得可获得这样的磷酸钙复合润滑脂:与通过两阶段方法(方法C)或者通过单阶段但包括硼酸衍生物的方法(方法B)获得的润滑脂相比,其耐特压性能不仅得以保持而且得到改善。

[0436] 测试7:通过方法A、B和C获得的润滑脂的防腐蚀性的评估

[0437] 在这种情况下,问题是通过Emcor测试来评估通过方法A、B和C获得的润滑脂的防腐蚀性。

[0438] Emcor测试根据标准ISO 11007评估。

[0439] 结果描述在表IX中。

[0440] 表IX

[0441]

	通过实施方法 A (根据本发明的方 法) 获得的润滑脂	通过实施方法 B (比较方法) 获得的润滑脂	通过实施方法 C (比较方法) 获得 的润滑脂
Emcor 测试	0-0	0-0	0-0

[0442] 结果表明,与通过两阶段方法(方法C)或者通过单阶段但包括硼酸衍生物的方法(方法B)获得的润滑脂相比,通过根据本发明的方法(方法A)获得的润滑脂的防腐蚀性能得以保持。

[0443] 测试8:通过方法A、B和C获得的润滑脂的抗磨损性的评估

[0444] 在这种情况下,问题是通过实施根据标准ASTM D2266的4球测试来评估通过方法A、B和C获得的润滑脂的抗磨损性。

[0445] 4球测试在以下条件下实施:

[0446] -持续时间:1小时,

[0447] -载荷:40kg,

[0448] -温度:75°C。

[0449] 结果描述在表X中。

[0450] 表X

[0451]

	通过实施方法 A (根据本发明的方 法) 获得的润滑脂	通过实施方法 B (比较方法) 获得的润滑脂	通过实施方法 C (比较方法) 获 得的润滑脂
4B 磨损测试	0.38	0.39	0.40

[0452] 结果表明,与通过两阶段方法(方法C)或者通过单阶段但包括硼酸衍生物的方法(方法B)获得的润滑脂相比,通过根据本发明的方法(方法A)获得的润滑脂的抗磨损性能得以保持。

[0453] 测试9:与根据本发明的方法有关的起泡的评估

[0454] 在这种情况下,问题是评估在实施根据本发明的方法期间起泡现象的存在。

[0455] 起泡可以对所述方法具有有害的后果,其可特别地通过存在于反应器中的混合物溢流的风险并因此通过在方法结束时产物的损失以及通过更长的制备时间而变得明显。

[0456] 起泡还对在方法结束时获得的润滑脂具有有害的后果,其可特别地通过润滑脂的物理化学性质劣化而变得明显。

[0457] 制备根据方法A的润滑脂和根据方法D的润滑脂。

[0458] 通过目视观察来评估分别通过方法A和方法D获得的润滑脂的制造期间的起泡现象。

[0459] 在通过根据本发明的方法A的润滑脂的制造期间,未观察到起泡现象,而用于制造

润滑脂的方法D导致出现显著的起泡。

[0460] 测试10:通过方法E和F获得的润滑脂的物理化学特性的评估

[0461] 在这种情况下,问题是评估通过方法E和F获得的润滑脂的物理化学特性,并且更特别地评估其等级。

[0462] 润滑脂E和F的NLGI等级描述在表XI中。

[0463] 表XI

[0464]

	通过实施方法 E(根据本发明的方法)获得的润滑脂	通过实施方法 F(比较方法)获得的润滑脂
NLGI 等级 ⁽¹⁾	1.5-2	不可测量

[0465] ⁽¹⁾参见上表II

[0466] 结果表明,实施根据本发明的方法(方法E)使得可获得具有所需等级的润滑脂,而实施不包括根据本发明的加压步骤的比较方法(方法F)产生了不以任何方式对应于所寻求等级的液体润滑脂。

[0467] 测试11:通过方法E和F获得的润滑脂的耐热性的评估

[0468] 在这种情况下,问题是通过测量滴点来评估通过方法E和F获得的润滑脂的耐热性。

[0469] 滴点根据标准NF T60-627测量并以摄氏度为单位表示。

[0470] 结果描述在表XII中。

[0471] 表XII

[0472]

	通过实施方法 E(根据本发明的方法)获得的润滑脂	通过实施方法 F(比较方法)获得的润滑脂
滴点 (°C)	>300	不可测量(液体产物)

[0473] 结果表明,实施根据本发明的方法(方法E)使得可获得具有良好耐热性的润滑脂,而实施不包括根据本发明的加压步骤的比较方法(方法F)产生耐热性无法评估的液体润滑脂。

[0474] 因此,上述实施例证实了与两阶段方法相比实施根据本发明的用于制备磷酸钙复合润滑脂的方法的益处,使得可显著缩短制备时间。此外,尽管不存在硼酸,通过根据本发明的方法获得的磷酸钙复合润滑脂仍保留了良好的机械稳定性、良好的防腐蚀和抗磨损性能,同时具有改善的耐热性和耐特压性能。

[0475] 实施例还显示出根据本发明的步骤c)的重要性,目的是获得具有令人满意的结构以及物理化学特性、机械特性和耐热性的磷酸钙复合润滑脂。