

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 970 722**

51 Int. Cl.:

**C10M 169/06** (2006.01)

**C10M 123/04** (2006.01)

**C10M 141/12** (2006.01)

**C10N 10/04** (2006.01)

**C10N 30/06** (2006.01)

**C10N 30/12** (2006.01)

**C10N 30/00** (2006.01)

**C10N 40/02** (2006.01)

**C10N 40/04** (2006.01)

**C10N 50/10** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.04.2018** **PCT/CN2018/081570**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.10.2018** **WO18192357**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2018** **E 18788427 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2023** **EP 3613832**

54 Título: **Grasa lubricante de poliurea/material compuesto de sulfonato de calcio con alto índice de alcalinidad**

30 Prioridad:  
**19.04.2017 CN 201710255506**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.05.2024**

73 Titular/es:  
**LANXESS CORPORATION (100.0%)**  
**111 RIDC Park West Drive**  
**Pittsburgh, PA 15275-1112, US**

72 Inventor/es:  
**ZHANG, LIANHUI**

74 Agente/Representante:  
**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 970 722 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

Grasa lubricante de poliurea/material compuesto de sulfonato de calcio con alto índice de alcalinidad

- 5 La invención divulga una nueva grasa híbrida de poliurea/complejo de sulfonato de calcio sobrebasificado tixotrópica y de alto rendimiento, con un índice de penetración de cono trabajado de 295 o menos y un método de preparación de esta.
- 10 Las grasas tixotrópicas o las composiciones de sulfonato de calcio sobrebasificado similares a grasas que inhiben la corrosión, son bien conocidas, al igual que su uso en una variedad de aplicaciones exigentes. Tales grasas o composiciones similares a grasas se pueden usar solas o combinadas con otros componentes y, en general, presentan buenas propiedades de presión extrema y antidesgaste, altos puntos de goteo, estabilidad mecánica, resistencia a la corrosión por agua y niebla salina, estabilidad térmica a altas temperaturas y otras propiedades deseables.
- 15 Las grasas se clasifican o catalogan según el rango de penetración del cono trabajado. Para los fines de esta invención, la penetración del cono se mide mediante el ensayo de penetración de cono ASTM (D217). La penetración es la profundidad, en décimas de milímetros, hasta la cual un cono estándar se hunde en la grasa en condiciones prescritas. Números de penetración más altos indican grasas más blandas con un mayor contenido de aceite de base, ya que el cono se ha hundido más profundamente en la muestra. Por ejemplo, las grasas comercializadas con la designación "grado cero" tienen un número de penetración de cono de 355 a 385, aquellas que tienen un rango de penetración de cono de 310 a 340 se denominan de grado uno y las grasas más vendidas tienen un rango de penetración de cono de 265 a 295 y se designan de grado dos.
- 20 La patente de Estados Unidos n.º 4560489 describe una grasa de complejo de sulfonato de calcio sobrebasificado modificado con borato de calcio, definida en términos generales como una combinación de (1) un sulfonato de calcio sobrebasificado en un aceite, en particular un aceite mineral, que contiene partículas finamente divididas (de 20 a 5000 Å, por ejemplo, de 50 a 1000 Å) de carbonato cálcico en forma de calcita; (2) un producto formado por la reacción del ácido bórico con un compuesto de calcio (por ejemplo, hidróxido de calcio o carbonato de calcio), presumiblemente borato de calcio o borato de calcio entremezclado o en algún tipo de complejo en la grasa o la composición de grasa en su conjunto; y (3) un producto formado a partir de hidróxido de calcio/carbonato de calcio (como calcita) y un ácido graso o monocarboxílico alifático formador de jabón, preferentemente un hidroxiácido graso formador de jabón, tal como el ácido 12-hidroxiesteárico. Se cree que la composición global de los productos (1), (2) y (3) está presente en un sistema complejo que aún no se comprende completamente.
- 25 La grasa de la patente de Estados Unidos n.º 4560489 se puede preparar mediante un proceso en donde un sulfonato de calcio neutro, en una mezcla con cal hidratada, un aceite lubricante, un agente de conversión capaz de convertir carbonato de calcio amorfo en carbonato de calcio cristalino, un catalizador (tal como metanol), adecuado para promover la conversión del sulfonato de calcio neutro, se carbonatan para formar un sistema de sulfonato de calcio sobrebasificado no newtoniano, después de lo cual una reserva adicional de base de aceite, cal, agua, ácido bórico y un ácido graso alifático formador de jabón de calcio, preferentemente un hidroxiácido graso, se añaden, se hacen reaccionar a temperaturas elevadas y, opcionalmente, se procesan adicionalmente para completar la producción de la grasa de sulfonato de calcio sobrebasificado. Análogamente, se puede usar un sulfonato de calcio sobrebasificado newtoniano en lugar del sulfonato de calcio neutro anterior, se convierte primero en un producto no newtoniano intermedio espesado mediante tratamiento inicial a temperaturas elevadas con un agente de conversión tal como ácido acético, ácido propiónico o un alcohol, tras lo cual se añaden, a temperatura elevadas, ácido bórico, agua, cal o hidróxido de calcio y ácido graso alifático formador de jabón de calcio (preferentemente un hidroxiácido graso). En cualquier proceso, el ácido graso alifático formador de jabón de calcio añadido normalmente contiene de 12 a 24 átomos de carbono y se añade al sulfonato de calcio sobrebasificado no newtoniano en donde el carbonato de calcio está en forma de calcita.
- 30 35 40 45 50 Las grasas de la patente de Estados Unidos n.º 4560489 tienen excelentes propiedades; sin embargo, para obtener una penetración del cono trabajado de 265 a 295, la grasa debe contener entre un 40 y un 45 % en peso de sulfonato de calcio sobrebasificado. Si el contenido de sulfonato de calcio sobrebasificado es del 38 % en peso o menos, se obtiene una grasa relativamente suave, generalmente no deseada.
- 55 La investigación se centra en reducir el contenido de cenizas y el coste de preparación de estas grasas, por lo tanto, existe un gran interés en la investigación para reducir el contenido de sulfonato de calcio sobrebasificado sin reducir la calidad de la grasa.
- 60 El documento US 2003176298 divulga una composición de grasa en la que se usan en combinación dos tipos diferentes de espesantes. Un espesante es un complejo de sulfonato de calcio y el segundo espesante es una poliurea o un jabón metálico o una sal metálica del ácido tereftálico N-sustituido en donde el contenido de dicho espesante comprende del 5 al 95 %. El uso de dos tipos diferentes de espesantes tiene desventajas en cuanto a la manipulación y, además, los compuestos de poliurea tienden a mostrar una estabilidad mecánica deficiente.
- 65 El documento CN 1414076-A divulga una grasa lubricante de sulfonato de calcio compuesta con un alto índice de

alcalinidad y un método de preparación para esta, en donde la grasa lubricante incluye un sulfonato de calcio de petróleo o un sulfonato de calcio sintético con un alto índice de alcalinidad que representa del 20 al 60 % del peso de la grasa lubricante y del 77,8 al 26,5 % de un aceite de base lubricante. Estas grasas tenían la desventaja de tener unas propiedades mecánicas limitadas.

5 La grasa de la patente de Estados Unidos n.º 5308514 se forma usando procesos similares a los de la patente de Estados Unidos n.º 4560489, con la excepción de que al menos una porción del ácido C<sub>12-24</sub> formador de jabón de calcio está presente en la mezcla de reacción durante la formación de calcita. Por ejemplo, una mezcla de sulfonato de calcio sobrebásificado que comprende carbonato de calcio amorfo y un agente de conversión que comprende un  
10 ácido graso (preferentemente un hidroxiácido graso) con de 12 a 24 átomos de carbono capaz de formar un jabón de calcio en un medio oleaginoso se calienta para convertir el carbonato de calcio amorfo a calcita y posteriormente, después de la formación de calcita, se añaden más ácido graso con de 12 a 24 átomos de carbono capaz de formar un jabón de calcio y un ácido inorgánico (tal como un ácido de boro o un ácido orgánico con de 1 a 7 átomos de carbono), y la mezcla resultante se calienta para formar sales de calcio y jabones cálcicos de ácidos grasos *in situ*.  
15 Como en el caso anterior, los mejores resultados se obtienen cuando se usa ácido bórico en la etapa siguiente a la formación de calcita.

El ácido graso con de 12 a 24 átomos de carbono que se añade antes de la formación de calcita y después de la formación de calcita normalmente comprende el mismo ácido graso, y el ácido inorgánico, por ejemplo, ácido bórico,  
20 también puede estar presente en la mezcla de reacción antes de la formación de calcita. También se puede añadir cal o hidróxido de calcio adicional, aunque no siempre es necesario.

La patente de Estados Unidos n.º 5308514 también divulga que un proceso, en donde se añade un exceso de cal junto con el ácido graso con de 12 a 24 átomos de carbono durante la etapa de conversión de calcita, también produce  
25 una grasa de complejo de sulfonato de calcio sobrebásificado con una menor concentración de sulfonato de calcio sobrebásificado para cada grado que la grasa de la patente de Estados Unidos n.º 4560489. Sin embargo, este proceso no es preferente porque la grasa producida mediante este proceso tiene malas propiedades de bombeo y normalmente contiene menos aceite de base que la grasa del proceso del párrafo anterior.

30 En la patente de Estados Unidos n.º 5308514 se divulga además que si en la etapa de conversión se emplea todo el ácido graso con de 12 a 24 átomos de carbono capaz de formar un jabón de calcio sin exceso de cal pero empleando presión, se pueden producir grasas de grado 2 que contienen aproximadamente un 32 % en peso del sulfonato de calcio sobrebásificado de partida, pero se forman cristales de carbonato de calcio de vaterita con el sulfonato de calcio de calcita. Se deben evitar los cristales de vaterita porque, si bien la forma cristalina de calcita produce una reología  
35 no newtoniana, mejora el rendimiento y mejora las propiedades de la grasa a altas temperaturas, la forma de vaterita no mejora las propiedades de la grasa a altas temperaturas.

Aunque la patente de Estados Unidos n.º 5308514 proporciona grasas con una concentración relativamente baja de sulfonato de calcio sobrebásificado, todavía se requiere tener del 23 al 28 % en peso de sulfonato de calcio  
40 sobrebásificado para obtener una grasa que tenga un índice de penetración del cono trabajado de 265 a 295. Se desean grasas con concentraciones más bajas de sulfonato de calcio sobrebásificado en cada clasificación. Se sabe que las grasas de poliurea tienen un contenido de cenizas mucho menor y buenas características de rendimiento en todos los aspectos, sin embargo, las grasas de poliurea tienden a mostrar una estabilidad mecánica deficiente.

45 La patente de Estados Unidos n.º 6037314 divulga una composición de grasa de poliurea para juntas de velocidad constante que comprende (a) un aceite de base y (b) un espesante de urea, y ciertos aditivos necesarios para mejorar el rendimiento, es decir, (c) al menos un compuesto orgánico de molibdeno, (d) al menos una sal de calcio seleccionada entre el grupo que consiste en sales de calcio de sulfonatos de petróleo, sales de calcio de alquilarilsulfonatos, sales de calcio de salicilato, sales de calcio de fenatos, sales de calcio de ceras oxidadas, sales de calcio sobrebásificadas  
50 de sulfonatos de petróleo, sales de calcio sobrebásificadas de alquilarilsulfonatos, sales de calcio sobrebásificadas de salicilato, sales de calcio sobrebásificadas de fenatos y sales de calcio sobrebásificadas de ceras oxidadas; y (e) un tiofosfato.

La patente de Estados Unidos n.º 4902435 divulga grasas con un sistema espesante híbrido, que usa espesantes de poliurea y de jabón de calcio, y un paquete de aditivos que contiene fosfato tricálcico y carbonato de calcio para mejorar  
55 el rendimiento. Los espesantes de jabón de calcio usados en este son jabones de calcio simples o jabones de calcio complejos, pero éstos no son los jabones de sulfonato de calcio complejos de las patentes de Estados Unidos n.º 5308514 y n.º 4560489 que se preparan a partir de sulfonato de calcio sobrebásificado en donde el carbonato de calcio amorfo se convierte en la forma de calcita. El sulfonato de calcio sobrebásificado se menciona en la patente de Estados Unidos n.º 4902435 como posible fuente de la porción de carbonato de calcio del paquete de aditivos. Grasas similares se divulgan en la patente de Estados Unidos n.º 5084193.  
60

Las grasas de complejo de sulfonato de calcio sobrebásificado tienen excelentes propiedades, aunque el contenido de cenizas debido a la cantidad de sulfonato de calcio, jabones de calcio y otros materiales requeridos es demasiado elevada para muchas aplicaciones. Se conocen grasas de poliurea que tienen un contenido de cenizas mucho menor y muchas características de rendimiento excelentes, aunque tienden a mostrar una estabilidad mecánica deficiente.  
65

## Sumario de la invención

Se ha descubierto que sustituyendo una porción del sulfonato de calcio sobrebasificado en grasas de complejo de sulfonato de calcio sobrebasificado por un espesante de poliurea, se pueden formar grasas de poliurea/complejo de sulfonato de calcio sobrebasificado tixotrópicas y de alto rendimiento, grasas que tienen todas las características de rendimiento y bombeo excelentes de las grasas de complejo de sulfonato de calcio sobrebasificado de la patente de Estados Unidos n.º 5308514, al tiempo que tienen un contenido de cenizas significativamente reducido y una estabilidad mecánica muy mejorada en comparación con las grasas de poliurea.

La grasa híbrida de poliurea/complejo de sulfonato de calcio sobrebasificado tixotrópica y de alto rendimiento, con un índice de penetración de cono trabajado de 295 o menos, comprende:

del 70 al 85 % en peso de medio oleaginoso en el que se encuentran homogéneamente dispersos del 8 al 21 % en peso de espesante de complejo de sulfonato de calcio sobrebasificado que comprende partículas finas de carbonato de calcio en forma de calcita; del 0,5 al 6,5 % en peso de espesante de poliurea; del 0,05 al 3 % en peso de borato de calcio o complejo de borato de calcio; del 0,5 al 3,5 % en peso de jabón cálcico de ácidos grasos alifáticos  $C_{12-24}$ ; y del 0 al 3 % en peso de cal o hidróxido de calcio, en donde todos los porcentajes son % en peso basado en el peso total de la grasa. Las presentes grasas también contienen menos sales borato y jabones de calcio que las grasas híbridas de complejo de sulfonato de calcio sobrebasificado de la técnica, debido a la sustitución de una porción del sulfonato de calcio sobrebasificado por el espesante de poliurea, reduciendo así aún más el contenido de cenizas.

Por ejemplo, en una realización preferente, la invención proporciona una grasa de grado 2, es decir, una grasa que tiene un índice de penetración de cono trabajado de 265-295, que comprende menos del 21 % en peso de sulfonato de calcio sobrebasificado y al menos el 70 % en peso de aceite, y normalmente al menos el 75 % o el 80 % en peso de un aceite no volátil.

Las grasas de la invención se elaboran utilizando variaciones de métodos conocidos. Por ejemplo, un proceso comprende una etapa en donde una mezcla de sulfonato de calcio sobrebasificado que comprende carbonato de calcio amorfo, agua, un agente de conversión al menos una porción del cual comprende un ácido graso, preferentemente un hidroxiácido graso, con de 12 a 24 átomos de carbono capaz de formar un jabón de calcio, ácido alquilbencenosulfónico y ácido bórico en un medio oleaginoso se calienta para convertir el carbonato de calcio amorfo en calcita de una manera similar a la de la patente de Estados Unidos n.º 5308514; una etapa adicional en donde se añade un poliisocianato y uno o más compuestos que contienen amina para formar una poliurea de una manera similar a la de la patente de Estados Unidos n.º 4902435, seguidas del procesamiento para preparar una grasa del grado deseado. Otros procesos alternativos se analizan también a continuación.

## Descripción de la invención

La grasa híbrida de poliurea/complejo de sulfonato de calcio sobrebasificado tixotrópica y de alto rendimiento, con un índice de penetración de cono trabajado de 295 o menos comprende:

del 70 al 85 % en peso de medio oleaginoso en el que se encuentra homogéneamente dispersos:

del 8 al 21 % en peso de espesante de complejo de sulfonato de calcio sobrebasificado que comprende partículas finas de carbonato de calcio en forma de calcita;

del 0,5 al 6,5 % en peso de espesante de poliurea;

del 0,05 al 3 % en peso de borato de calcio o un complejo de borato de calcio;

del 0,5 al 3,5 % en peso de jabones de calcio de ácidos grasos alifáticos  $C_{12-24}$ ; y

del 0 al 3 % en peso de cal o hidróxido de calcio procedente de la cal o el hidróxido de calcio no consumido en las reacciones durante la preparación de la grasa;

en donde todos los porcentajes son % en peso basado en el peso total de la grasa.

En muchas realizaciones, la grasa de la invención comprende:

del 75 al 85 % en peso o del 80 al 85 % en peso de medio oleaginoso;

del 8 al 20 % en peso o del 10 al 19 % en peso de espesante de complejo de sulfonato de calcio sobrebasificado que comprende partículas finas de carbonato de calcio en forma de calcita;

del 0,8 al 4,8 o el 5 % en peso de espesante de poliurea;

del 0,1 al 3 % en peso de borato de calcio o un complejo de borato de calcio;

del 0,8 al 3,5 % en peso de jabón cálcico de ácidos grasos alifáticos  $C_{12-24}$ ; y

del 0 al 3 % en peso de cal o hidróxido de calcio procedente de la cal o el hidróxido de calcio no consumido en las reacciones durante la preparación de la grasa.

Al menos una porción del jabón cálcico de ácidos grasos alifáticos  $C_{12-24}$  se forma *in situ* durante la conversión del carbonato de calcio en calcita, y preferentemente todo el jabón de calcio de ácidos grasos alifáticos  $C_{12-24}$  se forma *in situ* durante el procesamiento del sulfonato de calcio sobrebasificado durante la preparación de la grasa. Puede estar presente más de un tipo de jabón de calcio, es decir, pueden estar presentes jabones de calcio de diferentes ácidos

grasos. Preferentemente los jabones de calcio de ácidos grasos alifáticos  $C_{12-24}$  comprenden jabones de calcio de hidroxiácidos grasos  $C_{12-24}$ , en particular ácido 12-hidroxiesteárico. También es más preferente que la especie de borato de calcio se forme *in situ* durante el procesamiento del sulfonato de calcio sobrebásificado durante la preparación de la grasa. En algunas realizaciones, la grasa también puede comprender sales de calcio de ácidos orgánicos de cadena corta que tienen de uno a siete átomos de carbono.

Varios ingredientes suplementarios comunes, por ejemplo, antioxidantes fenil alfa naftilamina y otros aditivos, a menudo se incorporan en las grasas de la invención a los niveles comúnmente utilizados.

La grasa se prepara según un proceso general en donde 1) un sulfonato de calcio sobrebásificado que comprende un material de partida de carbonato de calcio amorfo en un medio oleaginoso, por ejemplo, aceite de base, se calienta en presencia de agua, un agente de conversión que comprende un ácido graso  $C_{12-24}$  tal como ácido 12-hidroxiesteárico y normalmente otros compuestos útiles para convertir el carbonato de calcio amorfo en carbonato de calcio de calcita, tales como alcoholes, ácidos carboxílicos alifáticos inferiores, cetonas, etc., para convertir la forma cristalina de carbonato de calcio; 2) se forman sales de calcio de ácido bórico y ácidos grasos  $C_{12-24}$ ; y 3) un compuesto de isocianato y uno o más compuestos que contienen amina se convierten en una poliurea. En realizaciones preferentes, todos los boratos de calcio y el jabón de calcio de ácidos grasos alifáticos  $C_{12-24}$  se forman *in situ* durante la preparación de la grasa a partir de un material de partida de sulfonato de calcio sobrebásificado.

Normalmente, la mezcla calentada durante la formación de calcita también comprende ácido mono- y/o di-alquilbencenosulfónico en el que los grupos alquilo contienen de 12 a 40 átomos de carbono, y frecuentemente la mezcla comprende también ácido bórico.

En algunas realizaciones, se añaden ácidos grasos  $C_{12-24}$  adicionales, opcionalmente con ácido bórico y agua, una vez formada la calcita, en cuyo caso la mezcla resultante se calienta para efectuar la conversión de los materiales añadidos en sales cálcicas de ácido bórico y jabones cálcicos de ácidos grasos  $C_{12-24}$ .

A menudo es conveniente introducir todo el ácido bórico y/o los ácidos grasos  $C_{12-24}$  usados en el proceso en la mezcla sometida a formación de calcita. Cuando todo el ácido bórico y los ácidos grasos  $C_{12-24}$  están presentes durante la etapa de formación de calcita, no es necesaria una etapa adicional para preparar el borato de calcio y las sales de calcio, y el producto de 1) y 2) anteriores se forma durante un único procedimiento. Normalmente, la poliurea se forma tras la formación de los productos de 1) y 2). Componentes adicionales, por ejemplo, aceite de base adicional o aditivos, se pueden añadir, y otras etapas del proceso, por ejemplo, amasar o moler la grasa final, se pueden usar.

Los sulfonatos de calcio sobrebásificados útiles en la preparación de la grasa de la invención se pueden preparar mediante cualquier técnica empleada en la técnica. Normalmente, estos materiales se pueden preparar calentando sulfonato de calcio neutro o ácido sulfónico, medio oleaginoso, es decir, un aceite de base que comprende a menudo un aceite mineral, cal hidratada y un promotor de carbonatación, tal como metanol, hasta la temperatura de carbonatación, y añadiendo suficiente dióxido de carbono para producir un sulfonato sobrebásificado que tenga el TBN deseado tal como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 4560489. Una relación molar de 0,55-0,6 de  $CO_2$  /  $Ca(OH)_2$  produce un excelente material de partida para la producción de las grasas de la presente invención.

El sulfonato de calcio sobrebásificado puede tener una proporción de metales de aproximadamente 6 a 40, por ejemplo, de 10 a 36. Los aceites de base son, en términos generales, aceites obtenidos mediante procedimientos de refinado bien conocidos a partir de aceites minerales o que pueden derivarse de aceites minerales. Los aceites de base minerales pueden ser de carácter natural o sintético, las proporciones de sulfonatos de calcio en el aceite mineral pueden ser variables, por ejemplo, del 15 al 45 %. Una composición de aceite mineral semicrudo, sin filtrar que contiene aproximadamente entre un 10 y un 20 % de nafta y proporciones variables de aceite mineral y sulfonato de calcio neutro se puede utilizar fácilmente como reserva de carga.

Los ácidos sulfónicos adecuados útiles en la producción de sulfonatos de calcio son solubles en aceite y se pueden producir sulfonando un alquilbenceno de cadena lineal o ramificada, tal como una mezcla de mono- y di-alquilbencenos en los que el grupo alquilo contiene en gran parte de 12 a 40 átomos de carbono, generalmente mezclas de tales grupos alquilo. Los ácidos sulfónicos se convierten convencionalmente en sulfonatos de calcio mediante reacción con hidróxido de calcio.

El contenido de medio oleaginoso de la grasa acabada, por ejemplo, un aceite mineral no volátil u otro aceite lubricante no volátil, incluye la cantidad total de todo el aceite no volátil presente, esto es, el aceite introducido como parte de la composición de sulfonato de calcio sobrebásificado original más cualquier aceite no volátil añadido. Se puede usar cualquier aceite de base útil en la técnica y se puede usar más de un aceite lubricante. Ejemplos de aceites de base útiles incluyen aceite nafténico, aceite de parafina, aceite aromático, o un aceite sintético tal como una polialfaolefina (PAO), aceites de silicona, un derivado fluorado o polifluoronado de cualquiera de estos fluidos anteriores, o combinaciones de estos. A menudo se utilizan aceites de base extraídos con disolvente, desparafinados, hidrogenados, refinados, y combinaciones de dichos aceites de base. La viscosidad del aceite de base puede variar de 50 a 10 000 SUS a 37,78 °C (100 °F), por ejemplo, de 200 a 2000 SUS o de 300 a 1500 SUS a 37,78 °C (100 °F).

Los espesantes de poliurea de la presente invención incluyen diureas y ureas oligoméricas superiores. Son preferentes los espesantes de diurea. Los compuestos de diurea incluyen los obtenidos mediante una reacción de una o más monoaminas con un compuesto de diisocianato o una o más diaminas con un compuesto de monoisocianato, generalmente son preferentes las diureas preparadas a partir de un diisocianato.

Ejemplos representativos de diisocianatos incluyen diisocianato de fenileno, diisocianato de difenilo, diisocianato de tolileno, diisocianato, de difenilmetano, diisocianato de octadecano, diisocianato de decano y diisocianato de hexano. Ejemplos representativos de monoisocianatos incluyen isocianato de hexilo, isocianato de decilo, isocianato de dodecilo, isocianato de tetradecilo, isocianato de hexadecilo, isocianato de fenilo, isocianato de ciclohexilo e isocianato de xileno.

Ejemplos representativos de monoaminas incluyen pentilamina, hexilamina, ciclohexilamina, heptilamina, octilamina, decilamina, dodecilamina, tetradecilamina, hexadecilamina, octadecilamina, eicosilamina, dodecenilamina, hexadecenilamina, octadecenilamina, octadecadienilamina, isómeros de estas, anilina, anilinas sustituidas, toluidina, naftilamina, naftilaminas sustituidas, bencilamina y bencilaminas sustituidas.

Los compuestos de urea oligoméricos superiores incluyen los obtenidos mediante la reacción de una diamina o triamina con un polisocianato, normalmente un compuesto de diisocianato.

Ejemplos representativos de diaminas incluyen etilendiamina, propanodiamina, butanodiamina, hexanodiamina, octanodiamina, dodecanodiamina, octanodiamina, hexadecanodiamina, ciclohexanodiamina, ciclooctanodiamina, fenilendiamina, tolilendiamina, xililendiamina, dianilina metano y ditoluidina metano; triaminas representativas incluyen aminoetilpiperazina, dietilentriamina, dipropilentiрина y N-metildietilentriamina.

Ejemplos de espesantes de urea preferentes incluyen los obtenidos mediante una reacción de una amina alifática tal como octilamina, estearilamina, ciclohexilamina y, a menudo, una mezcla de estas, con un diisocianato, tal como diisocianato de difenilmetano.

Los ácidos grasos formadores de jabón de calcio con de 12 a 24 átomos de carbono útiles en la invención incluyen ácido dodecanoico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido ricinoleico, ácido 12-hidroxiesteárico. Los hidroxiácidos grasos, particularmente el ácido hidroxiesteárico, son preferentes ya que proporcionan mayor espesamiento a las grasas que los ácidos grasos no sustituidos.

Los agentes de conversión, además de los ácidos grasos C12-24 formadores de jabón de calcio y el ácido bórico, útiles en la formación de calcita incluyen (entre muchos otros): agua; alcoholes, ácidos carboxílicos alifáticos inferiores, cetonas; aldehídos; aminas; ácidos fosforosos; aminas alquílicas y aromáticas; ciertas imidazolininas; alcanolaminas; otros ácidos de boro, incluido el ácido tetrabórico; el ácido metabórico; y ésteres de dichos ácidos de boro; y, asimismo, dióxido de carbono como tal o en combinación con agua.

También se pueden usar ácidos formadores de sales adecuados (ácidos formadores de complejos) en la preparación de las grasas de la presente invención, que incluyen ácidos inorgánicos, tal como ácido sulfónico, ácido clorhídrico, ácidos ortofosfóricos, ácido pirofosfórico, ácido sulfuroso, ácido bórico; y ácidos orgánicos con de 1 a 7 átomos de carbono, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido valérico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico y ácido bencenosulfónico. El ácido bórico y los formadores de ácido bórico, sin embargo, son preferentes ya que proporcionan las mejores propiedades de grasa.

En una realización de la invención, se prepara una grasa de poliurea/complejo de sulfonato de calcio sobrebasificado que tiene un índice de penetración de cono trabajado de 295 o menos según un procedimiento que comprende mezclar un sulfonato de calcio sobrebasificado, un aceite de base, un ácido graso C<sub>12-24</sub> tal como ácido 12-hidroxiesteárico, agua, detergente ácido dodecilbencenosulfónico, ácido bórico y un ácido carboxílico que tiene de 1 a 7 átomos de carbono, tal como ácido acético, en un reactor hermético de alta presión mientras se calienta, por ejemplo, a temperaturas superiores a 121,1 °C (250 °F), por ejemplo, de entre 132,2 °C (270 °F) y 148,88 °C (300 °F), y presiones elevadas, por ejemplo, 0,14-0,17 MPa (20-25 psi); ventilar el reactor con calentamiento para eliminar el agua y los volátiles; añadir después aceite de base adicional, diisocianato y una o más aminas, calentar para efectuar la reacción y eliminar los volátiles; y luego ajustar las propiedades finales de la grasa añadiendo aceite de base adicional y/o aditivos, seguido de cualquier etapa de procesamiento adicional.

Por ejemplo, se puede formar una grasa de grado 2 que comprende menos del 21 % en peso de sulfonato de calcio sobrebasificado mediante el siguiente procedimiento:

A una mezcla de 34 partes en peso de sulfonato de calcio sobrebasificado (400TBN) que comprende carbonato de calcio amorfo y 66 partes de aceite mineral no volátil se añaden de 1 a 6 partes, por ejemplo, de 2 a 2,5 partes de detergente ácido dodecilbencenosulfónico; de 0,5 a 5 partes, por ejemplo, de 1 a 3,5 partes de ácido 12-hidroxiesteárico; de 1 a 7 partes, por ejemplo, de 2,5 a 5 partes de agua; y de 0,05 a 3,5 partes, por ejemplo, de 0,1 a 3 partes, de ácido bórico. Después de mezclar en un reactor a presión, se añaden de 0,1 a 1 partes, por ejemplo, de 0,4 a 0,7 partes, de ácido acético y la mezcla resultante se calienta a temperaturas de 121,1 °C (250 °F) - 132,2 °C (270 °F), desarrollando una presión de 0,14 a 0,17 MPa (20 a 25 psi) para convertir el carbonato de calcio amorfo en

calcita. La formación de calcita se controla mediante la aparición de picos de calcita en el IR a 880 y 705  $\text{cm}^{-1}$ . Cuando se completa la formación de calcita, generalmente se añade aceite mineral adicional, por ejemplo, en este caso de aproximadamente 35 a 45 partes de aceite mineral, a la mezcla de reacción ahora espesada, después de lo cual se añaden de 8 a 15 partes, por ejemplo, de 9 a 12 partes, de diisocianato de 4,4-difenilmetano, seguido de 4 a 8 partes, por ejemplo, de 5,5 a 6,4 partes de ciclohexanamina y de 3,7 a 7, por ejemplo, de 4,4 a 5,4 partes, de octodecilamina. El calentamiento se lleva a cabo a aproximadamente 137,78 °C (280 °F) para eliminar el agua y los volátiles, después se lleva a cabo el enfriamiento por debajo de 121,11 °C (250 °F). Si se desea, componentes adicionales, tales como el antioxidante fenil alfa naftilamina, se añaden y la grasa se ajusta al grado deseado mediante la adición de aceite mineral adicional. Para obtener una grasa suave y homogénea, el producto se puede amasar o moler después. "Partes" se refiere a cantidades relativas en peso de un componente.

Ajustar los niveles de los diversos componentes en los procesos anteriores para obtener una grasa con varios niveles de sulfonato de calcio sobrebásificado, borato de calcio, jabones de ácidos grasos de calcio y espesantes de poliurea está dentro de la experiencia del experto medio en la técnica.

Como alternativa, la grasa de la presente invención se puede preparar mediante un proceso similar al proceso anterior con la excepción de que después de la formación de calcita y antes de la adición de los componentes que forman la poliurea, se añaden ácido hidroxisteárico adicional y opcionalmente cal, y se mezclan a temperaturas de aproximadamente 137,78 °C (280 °F). También se puede añadir ácido bórico y/o agua adicional durante esta etapa alternativa. En un proceso menos preferente, la conversión a calcita se realiza sin ácido bórico y todo el ácido bórico usado en la grasa se añade durante esta etapa alternativa.

En determinados casos, se puede añadir cal o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a la mezcla de reacción en cualquier etapa antes de la formación de poliurea, pero en muchos casos esto no se efectúa. A menudo, después de la carbonatación del sulfonato de calcio sobrebásificado de partida, o después de la conversión del carbonato de calcio amorfo en calcita, pueden estar presentes hidróxido de calcio o cal libre dispersados.

Los porcentajes anteriores son en términos de % en peso, basado en el peso total de la grasa, mezcla de reacción o composición a la que se hace referencia.

Como ocurre con muchas grasas comerciales de sulfonato de calcio, las grasas de la invención se caracterizan por buenas propiedades de presión extrema y antidesgaste, altos puntos de goteo, buena estabilidad mecánica, resistencia al agua y la niebla salina, estabilidad térmica a alta temperatura y otras propiedades deseables, incluso sin aditivos. De manera significativa, las grasas de la presente invención tienen un contenido de cenizas mucho menor, lo que las hace útiles en una gama más amplia de aplicaciones, que las grasas de sulfonato de calcio disponibles, incluyendo aplicaciones de alta velocidad en la industria del automóvil y otras industrias, en donde se desean productos grasos con menor contenido de cenizas.

Las grasas de la presente invención son muy adecuadas para uso general como lubricante entre plásticos elastoméricos y/o metales en contacto. Son grasas multiusos que igualan y, en muchos casos, superan a otras grasas para altas temperaturas, tales como las grasas de poliurea, y son especialmente eficaces en entornos con situaciones de alta carga. Una selección limitada de posibles usos incluye juntas CV, juntas de la tracción delantera, juntas universales y cojinetes que están sujetos a fuertes cargas de impacto, rozamiento y movimientos oscilantes y altas temperaturas, tal como en las acerías. Además, las grasas se preparan convenientemente con materiales no tóxicos y de bajo coste.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

Se mezclaron trescientos ochenta gramos de sulfonato de calcio sobrebásificado (400TBN) en 720 gramos de un aceite con una viscosidad de 1100 SUS, 23,5 gramos de detergente ácido dodecibencenosulfónico, 21,5 gramos de ácido 12-hidroxisteárico, 50 gramos de agua y 2,6 gramos de ácido bórico en un reactor a presión. Después de añadir 5 gramos de ácido acético, el reactor se cerró herméticamente y se calentó a 121,11 - 132,22 °C (250-270 °F), desarrollando una presión de 0,14 a 0,17 MPa (20 a 25 psi). Al cabo de 1 hora, el espesamiento y la conversión del carbonato amorfo en calcita se completaron según se determinó por infrarrojos, el reactor se ventiló y se calentó a 126,66 °C (260 °F). A continuación, después de enfriar la mezcla de reacción a 71,11 °C (160 °F), se añadieron 430 gramos de un aceite con una viscosidad de 1100 SUS y 10,88 gramos de diisocianato de 4,4-difenilmetano, seguido de 6,2 gramos de ciclohexanamina y 5,5 gramos de octodecilamina. La mezcla resultante se calentó para formar el espesante de diurea, se eliminó el agua y los reactantes se separaron a 137,78 °C (280 °F), después de lo cual el producto se enfrió por debajo de 121,11 (250 °F), se añadieron 13 gramos de fenil alfa naftilamina y se añadieron aproximadamente 230 gramos de aceite con una viscosidad de 500 SUS para ajustar el producto y proporcionar 1850 gramos de una grasa de grado 2 que contenía un 20,5 % del sulfonato de calcio sobrebásificado de partida y que tenía un índice de penetración entre 265 y 295.

## Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 con la excepción de que la cantidad de diisocianato de 4,4-difenilmetano, ciclohexanamina y octodecilamina añadida se incrementó 1,2 veces respectivamente y se añadió aceite adicional para ajustar el espesor final de la grasa, proporcionando 2035 gramos de una grasa de grado 2 espesada que contenía un 18,67 % del sulfonato de calcio sobrebasificado de partida.

## Ejemplo comparativo A

Se mezclaron trescientos ochenta gramos de sulfonato de calcio sobrebasificado (400TBN) en 720 gramos de un aceite con una viscosidad de 1100 SUS, 23,5 gramos de detergente ácido dodecibencenosulfónico, se mezclaron 21,5 gramos de ácido 12-hidroxiesteárico y 50 gramos de agua en un reactor a presión. Después de añadir 5 gramos de ácido acético, el reactor se cerró herméticamente y se calentó a 121,11 - 132,22 °C (250-270 °F) desarrollando una presión de 0,14 a 0,17 MPa (20 a 25 psi). Al cabo de 1 hora, el espesamiento y la conversión del carbonato amorfo en calcita se completaron según se determinó por infrarrojos y el reactor se ventiló y se enfrió a 93,33 °C (200 °F) con la adición de 200 gramos de un aceite con una viscosidad de 1100 SUS. A esta mezcla, se añadieron 18,4 gramos más de ácido 12-hidroxiesteárico, la mezcla resultante se mezcló durante 15 minutos, después de lo cual se añadieron 29 gramos de cal en 50 gramos de agua y 23 gramos de ácido bórico en 50 gramos de agua. Seguidamente se mezcló la mezcla de reacción a 137,78 °C (280 °F), se ajustó el espesor al grado 2 con aproximadamente 180 gramos de un aceite con una viscosidad de 500 SUS, se enfrió por debajo de 93,33 °C (200 °F) y se añadieron 8,3 gramos de fenil alfa naftilamina para producir 1670 gramos de una grasa de grado 2 que contenía un 23,6 % del sulfonato de calcio sobrebasificado de partida.

Las grasas del ejemplo anterior se sometieron a las siguientes ensayos:

Penetración y penetración prolongada (ASTM D217), Punto de goteo (ASTMD2265), EP de 4 bolas (ASTM D2596); Desgaste de 4 bolas (ASTM D2266); Separación de aceite (ASTMD6184), Rendimiento del lavado con agua (ASTM D1264), Corrosión del cobre (ASTM 4048), Corrosión por niebla salina (ASTM B117). Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

| Propiedades                                                                                                         | Método de ensayo | Ejemplo 1 | Ejemplo comparativo A | Ejemplo 2 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| Aspecto                                                                                                             | Visual           | Liso      | Liso                  | Liso      |
| Punto de goteo                                                                                                      | ASTM D2265       | > 316     | > 316                 | > 316     |
| Penetración de cono trabajado, 60 golpes, mm/10                                                                     | ASTM D217        | 280       | 284                   | 285       |
| Cambio a penetración prolongada, 100 000 golpes con agua 20/80, mm/10                                               | ASTM D217        | -8        | -10                   | -13       |
| Cambio a penetración prolongada, 100 000 golpes, mm/10                                                              | ASTM D217        | 16        | 15                    | 18        |
| Desgaste de 4 bolas, mm                                                                                             | ASTM D2266       | 0,38      | 0,42                  | 0,45      |
| EP de 4 bolas, Punto de soldadura, kg                                                                               | ASTM D2596       | 400       | 400                   | 315       |
| Lavado con agua a 79 °C, % de pérdida                                                                               | ASTM D1264       | 1,9       | 3,0                   | 2,31      |
| Corrosión del cobre, grado                                                                                          | ASTM D4048       | 1b        | 1b                    | 1b        |
| Corrosión por niebla salina, 25,4 µm (1 mil) d.f.t., ( <i>dry film thickness</i> o espesor de película seca), horas | ASTM B117        | > 300     | > 300                 | > 300     |

A partir de los datos anteriores, se puede observar que las grasas de grado 2 de poliurea/sulfonato de calcio sobrebasificado de los ejemplos 1 y 2 de la presente invención tienen propiedades de rendimiento similares a las de la grasa del ejemplo comparativo A; sin embargo, las grasas de los ejemplos 1 y 2 de la presente invención se prepararon con un mayor rendimiento de grasa y tenían concentraciones más bajas de sulfonato de calcio sobrebasificado, (y menor contenido de cenizas) que la grasa del ejemplo comparativo A preparada usando únicamente un espesante de sulfato de calcio sobrebasificado.

# REIVINDICACIONES

1. Una grasa híbrida de poliurea/complejo de sulfonato de calcio sobrebasificado tixotrópica y de alto rendimiento, con un índice de penetración de cono trabajado de 295 o menos, que comprende,  
5        del 70 al 85% en peso de medio oleaginoso en el que se encuentran homogéneamente dispersos  
del 8 al 21 % en peso de espesante de complejo de sulfonato de calcio sobrebasificado que comprende partículas  
finas de carbonato de calcio en forma de calcita;  
del 0,5 al 6,5 % en peso de espesante de poliurea;  
10        del 0,05 al 3 % en peso de borato de calcio o complejo de borato de calcio;  
del 0,5 al 3,5 % en peso de jabón cálcico de ácidos grasos alifáticos C<sub>12-24</sub>; y  
del 0 al 3 % en peso de cal o hidróxido de calcio,  
en donde todos los porcentajes son % en peso basado en el peso total de la grasa.
- 15    2. La grasa de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:  
del 75 al 85 % en peso de medio oleaginoso;  
del 10 al 19 % en peso de espesante de complejo de sulfonato de calcio sobrebasificado que comprende partículas  
finas de carbonato de calcio en forma de calcita;  
20        del 0,8 al 5 % en peso de espesante de poliurea;  
del 0,1 al 3 % en peso de borato de calcio o un complejo de borato de calcio;  
del 0,8 al 3,5 % en peso de jabón de calcio de hidroxiácidos grasos alifáticos C<sub>12-24</sub>; y  
del 0 al 3 % en peso de cal o hidróxido de calcio.
- 25    3. La grasa de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el jabón de calcio de ácidos grasos alifáticos C<sub>12-24</sub>  
comprenden un jabón de calcio de hidroxiácidos grasos C<sub>12-24</sub>.
4. La grasa de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el jabón de calcio de los hidroxiácidos grasos C<sub>12-24</sub>  
comprenden un jabón de calcio de ácido hidroxiesteárico.  
30    5. La grasa de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el espesante de poliurea se obtiene mediante reacción de un  
diisocianato y uno o más compuestos que contienen amina.
6. La grasa de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el diisocianato comprende diisocianato de 4,4'-difenilmetano.  
35    7. La grasa de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el uno o más compuestos que contienen amina comprende  
uno o más de octilamina, estearilamina o ciclohexilamina.
8. La grasa de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además fenil alfa naftilamina.  
40    9. Un proceso para preparar la grasa de poliurea/complejo de sulfonato de calcio sobrebasificado de acuerdo con la  
reivindicación 1, comprendiendo el proceso mezclar un sulfonato de calcio sobrebasificado, un aceite de base, un  
ácido graso C<sub>12-24</sub> tal como ácido 12-hidroxiesteárico, agua, detergente ácido dodecibencenosulfónico, ácido bórico y  
ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 7 átomos de carbono, en un reactor cerrado herméticamente mientras se calienta  
45    a presión elevada; ventilar el reactor y calentar luego para eliminar el agua y los volátiles; añadir después aceite de  
base adicional, diisocianato y una o más aminas, calentar para efectuar la reacción para formar un espesante de  
poliurea y eliminar los volátiles; y luego ajustar las propiedades finales de la grasa añadiendo aceite de base adicional  
y/o aditivos, seguido de cualquier etapa de procesamiento adicional.
- 50    10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en donde después de la formación de calcita y antes de la  
adición de los componentes que forman la poliurea, se añaden ácido hidroxiesteárico adicional y opcionalmente cal,  
ácido bórico y/o agua, y se mezclan a temperaturas de aproximadamente 137,8 °C (280 °F).