

126



Int. Cl.: 610 M

**404606**

No. 404.606

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION.

Domicilio: 135 East 42nd Street, NEW YORK, N.Y.  
10017, USA.

Enunciado: UN METODO PARA IMPARTIR RESISTENCIA  
AL AGUA A UNA GRASA ESPESADA.

Prioridad: De la solicitud de patente estadounidense  
Nº 161.993 del 12 de julio de 1971.

-----

l.a.

404606



1 El contacto prolongado de las grasas que contienen  
componentes hidrofílicos con un ambiente acuoso es habi-  
tualmente perjudicial para la grasa. La razón de ello es  
que los componentes hidrofílicos son atacados por el agua,  
5 especialmente a temperaturas elevadas. Cuando el agente hi-  
drofílico es el agente gelificante, como un jabón de litio  
o sodio, el ataque por el agua es especialmente agudo de-  
bido a que estos jabones son agentes emulsionantes y tie-  
nen tendencia a ser lixiviados. Como resultado de esta ex-  
10 tracción o lixiviación que experimentan los jabones de me-  
tales alcalinos, la estructura de la grasa es degradada y,  
debido a la deficiente lubricación, la pieza que ha de ser  
protegida puede ser dañada o puede fallar.

Otro campo de preocupación producido por la escasa  
15 resistencia de las grasas al ataque del agua es el de la  
contaminación de las aguas. Por ejemplo, las instalaciones  
como funderías o fábricas de fundición de acero que utili-  
zan grandes cantidades de lubricantes en procesos que re-  
quieran el uso de grandes cantidades de agua para enfriar  
20 o lavar, frecuentemente descargan cantidades ingentes de ja-  
bones u otros componentes grasos en las corrientes de agua  
que producen cambios indeseables en el ciclo vital y en el  
aspecto de dichas corrientes. Aunque algunas veces es po-  
sible separar los contaminantes grasos de las corrientes  
25 de agua, casi siempre es costoso y puede ser evitado me-

404606



1       diante el uso de métodos profilácticos; en este caso, uti-  
lizando grasas que posean una buena resistencia al agua.  
Desgraciadamente, hasta ahora se ha realizado poco o nin-  
gún progreso en la formulación de grasas relativamente eco-  
5       nómicas que tengan buena resistencia al ataque por el agua.

      A la vista de los problemas causados por el uso de  
grasas con mala resistencia al agua en un ambiente acuoso,  
un objeto de esta invención es proporcionar aditivos de es-  
estructuras variables para comunicar una resistencia al agua  
10       sustancialmente mejorada a las grasas espesadas con jabones  
de metales alcalinos, especialmente grasas espesadas con ja-  
bones de litio y jabones de litio-calcio, sin afectar adver-  
samente a las características deseables de la grasa.

      Otro objeto de esta invención es proporcionar gra-  
15       sas espesadas con jabones de metales alcalinos que son sus-  
tancialmente más recalcitrantes al ataque por el agua que  
las grasas comparables de la técnica anterior.

      Otros objetos se pondrán de manifiesto por sí mismos  
a los expertos en la técnica de la lubricación después de  
20       leída esta descripción.

      En la amplia práctica de esta invención, se prepara  
una grasa espesada con un jabón de metal alcalino, que pre-  
senta una resistencia al agua sustancialmente superior, in-  
corporando una cantidad efectiva de por lo menos un aditi-  
25       vo que comunica una resistencia al agua considerablemente

404606



1 aumentada al preparado graso.

En la práctica más amplia considerada, se prepara una grasa espesada con un jabón de litio o de litio-calcio, con una resistencia al agua sustancialmente aumentada, incorporando los siguientes componentes de la grasa en el intervalo de proporciones indicado a continuación:

- 5
- a) alrededor de 80 a 97 partes en peso de aceite mineral de viscosidad lubricante,
- b) alrededor de 15 a 2 partes en peso de jabón de litio o de jabón de litio-calcio, añadiendo después a la grasa preformada, alrededor de 180-200°F (82-93°C), con agitación, lo siguiente:

10

c) alrededor de 0,1 a 5,0 partes en peso de un aditivo por lo menos, que comunique una resistencia al agua considerablemente aumentada y mezclando y cortando dichos componentes hasta que se obtiene una grasa resistente al agua de la consistencia deseada.

15

Con objeto de facilitar la comprensión del concepto inventivo, presentamos la siguiente descripción adicional. Salvo indicación en contrario, todas las partes y porcentajes se dan en peso más que en volumen.

20

A. Aditivos alcoxilados que comunican resistencia al agua a las grasas. Estos están seleccionados entre el grupo formado por:

- 25
1. Derivados alcoxilados poliméricos de alco-

404606



1       holes\*.

5               Estos nuevos aditivos, que son utilizados para com-  
unicar mayor resistencia al agua a las grasas espesadas  
con jabones de metales alcalinos, son composiciones cono-  
cidas que pueden ser adquiridas o preparadas por métodos  
descritos en la bibliografía técnica o de patentes. Véase,  
por ejemplo, la preparación de un copolímero de polioxietil-  
englicol y polioxipropilenglicol, con un peso molecular  
de 300 a 15.000, descrita por Toussaint y colaboradores en  
10       la patente estadounidense nº 2.425.845\*\* y Roberts y cola-  
boradores en la patente estadounidense nº 2.425.755, ambas  
concedidas a Carbide & Carbon Chemicals Corp. Estos nuevos  
aditivos de la grasa pueden ser obtenidos, entre otros mé-  
todos preparativos, utilizando el procedimiento antes men-  
15       cionado de Toussaint y colaboradores y Roberts y colabora-  
dores, por reacción catalizada mediante un álcali, en un  
ambiente sustancialmente anhidro, de una mezcla de óxidos

20       \* El término alcoholes en el sentido utilizado aquí no so-  
lamente se refiere a los compuestos alifáticos que con-  
tienen por lo menos un grupo hidroxilo libre sino que  
también, como puede deducirse de lo anterior, comprende  
los dioles, trioles y polioles.

25       \*\* Aunque las composiciones poliméricas citadas no son nue-  
vas por sí mismas, su utilización en pequeñas cantidades  
(es decir, desde 0,1 hasta 5,0 % del peso de la composi-  
ción grasa total) como aditivos en la grasa para produ-  
cir un aumento sustancial en la resistencia de las gra-  
sas al agua, creemos que es nueva.

404606



1 de etileno y de 1,2-propileno con alcoholes, dioles y/o  
polioles, o sus mezclas, a temperaturas comprendidas en-  
tre unos 80°C y 160°C. Los alcoholes, dioles y polioles  
típicos son metanol, n-butanol, n-octanol, etilenglicol,  
5 propilenglicol, glicerol y sorbitol, entre otros. Los pe-  
sos moleculares medios, medidos por el método ebulloscó-  
pico o calculados a partir de las medidas de viscosidad o  
de los índices de aceto, están comprendidos entre 300 y  
15.000 aproximadamente. Los copolímeros preferidos contie-  
nen habitualmente alrededor de 50 a 75 partes en peso de  
10 grupos propoxi y alrededor de 25 a 50 partes en peso de  
grupos etoxi y tienen un peso molecular medio de 1500 a  
10.000 aproximadamente. Uno de los copolímeros preferidos  
es vendido por Retzloff Chemical Company de Houston, Texas,  
15 como DPG 15. Contiene alrededor de 75 a 90 partes en peso  
de grupos propoxi y alrededor de 25 a 10 partes en peso de  
grupos etoxi.

Los nuevos aditivos copoliméricos se emplean en una  
cantidad eficaz para aumentar considerablemente la resis-  
tencia al ataque por el agua de la grasa espesada por un  
20 jabón de metal alcalino. Esta cantidad variará de acuerdo  
con el aditivo empleado, el grado de protección buscado,  
el jabón metálico alcalino contenido en la grasa, etc. Sin  
embargo, cuando se emplean jabones de litio para espesar  
una base de aceite mineral y los copolímeros preferidos  
25

404606



1 proceden de la alcoxilación de compuestos dihidroxilados,  
trihidroxilados o polihidroxilados, alrededor de 0,1 par-  
tes en peso a 5,0 partes en peso de copolímero por 100 par-  
tes en peso de grasa acabada representan los extremos del  
5 contenido en polímero. Un intervalo más útil de alrededor  
de 0,1 a 0,6 partes en peso de copolímero produce grasas  
que poseen buenas propiedades y pasan continuamente los  
ensayos de resistencia al agua y por esta razón son preferidas.

2. Aductos alcoxilados de fenoles alquilados.

10 La segunda clase de aditivos empleada para comunicar  
mayor resistencia al agua a las grasas espesadas con jabo-  
nes de metales alcalinos, especialmente de litio, compren-  
de los aductos de óxido de alquileo de fenoles alquilados.  
Los óxidos de alquileo preferidos son óxido de etileno,  
15 óxido de propileno y sus mezclas. Un grupo preferido dentro  
de esta clase son los fenoles alquilados en los que el gru-  
po alquilo contiene de 5 a 10 átomos de carbono, que contie-  
nen de 5 a 50 grupos alcoxilato unidos a la molécula. Los  
aditivos preferidos dentro de esta clase son los fenoles  
20 etoxilados cuyos grupos alquilo contienen de 6 a 10 átomos  
de carbono y un promedio de 5 a 10 grupos etoxilato por mo-  
lécula.

Dos de los fenoles alquilados etoxilados preferidos  
se encuentran en el mercado. Uno de ellos es un nonilfenol  
25 etoxilado con un promedio de 9,5 moles de óxido de etileno



404606



E. 1975

1        lite Additive A-3089", la estructura de cuyos componentes  
activos aparece más arriba.

B. Aceites lubricantes.

5        Los aceites lubricantes empleados como fluídos de  
base en esta invención de máximo interés son los aceites na-  
turales (minerales) o mezclas de uno o más de estos aceites.  
Los aceites minerales que pueden ser utilizados son los del  
tipo parafínico, nafténico, asfáltico o parafínico-asfálti-  
co, derivados de petróleos crudos por procesos de refino  
10        que comprenden destilación, craqueo y/o polimerización. Es-  
tos aceites pueden tener una densidad (API) de 10 a 35 apro-  
ximadamente, una viscosidad dentro del intervalo de 100 a  
2000 SUS a 100°F (38°C) y puntos de inflamación comprendi-  
dos entre unos 275°F y 650°F (135°C y 343°C). Generalmente  
15        se prefiere una viscosidad comprendida entre 700 y 1400 SUS  
a 100°F (38°C).

Los aceites de base lubricantes preferidos para los  
preparados grasos son aceites minerales del tipo parafíni-  
co con viscosidades SUS a 210°F (99°C) comprendidas entre  
20        75 y 95 aproximadamente y puntos de inflamación comprendi-  
dos entre unos 450° y 600°F (232° y 316°C). Los aceites ci-  
tados son preferidos como bases para las grasas debido a  
que constantemente producen grasas con la mayor resistencia  
al agua deseada.

25        C. Coadyuvantes opcionales de las grasas.

El término "coadyuvante" en el sentido utilizado en

404606



1 esta memoria se emplea para describir cualquier material  
o agente (excluidos los aditivos de la invención que comu-  
nican resistencia al agua y los espesadores a base de jabo-  
nes de metales alcalinos y/o de calcio) que sea incorpora-  
5 do al preparado graso para mejorar sus propiedades desea-  
bles o para eliminar o reducir al mínimo las propiedades  
molestas. Estos coadyuvantes pueden ser de estructura u ori-  
gen diversos y están ilustrados por los siguientes: agentes  
de presión extrema (P.E.) como los naftenatos metálicos y  
10 el aceite de esperma sulfurado; materiales de relleno como  
óxidos metálicos; inhibidores de la oxidación como fenil- $\beta$ -  
naftilamina y las difenilaminas; inhibidores de la corro-  
sión como nitritos de metales alcalinos y estabilizantes co-  
mo los ésteres de ácidos grasos. Cuando se emplean estos  
15 coadyuvantes opcionales, se utilizan en pequeñas cantidades,  
que raras veces totalizan más del 10 % del peso de la gra-  
sa acabada. Más corrientemente, estos coadyuvantes consti-  
tuyen entre alrededor de 0,5 y 7,0 partes en peso por 100  
partes en peso de grasa acabada. Habitualmente, estos coad-  
20 yuvantes se agregan a expensas del aceite base, con mucha  
frecuencia durante la etapa de enfriamiento que tiene lu-  
gar durante el acabado de las grasas.

D. Jabones de metales alcalinos y cálcicos.

25 Los espesadores jabonosos de interés primordial en  
el preparado de las grasas resistentes al agua de esta in-

404606



1           vención son los jabones de litio y, en menor grado, las mez  
clas de jabón de calcio y de litio. Los aditivos son espe-  
cialmente útiles en las grasas a base de litio debido a que  
estas últimas requieren la adición de aditivos resistentes  
5           al agua para presentar una resistencia al agua superior y  
porque actualmente son las de mayor importancia comercial.  
En general es conveniente utilizar jabones formados in situ,  
formándose los jabones de metales alcalinos por saponifica-  
ción de por lo menos un material saponificable adecuado con  
10           una forma alcalina del metal. El término "materiales sapo-  
nificables" se refiere a los ácidos grasos y a los ácidos  
grasos hidroxilados, especialmente los que contienen alre-  
dedor de 12 a 32 átomos de carbono por molécula. También  
están comprendidos los glicéridos o glicéridos hidroxilados.  
15           Son ilustrativos de los materiales saponificables adecuados  
los siguientes: 12-hidroxiestearato de metilo, ácido 12-  
hidroxiesteárico, ácido esteárico, aceite de castor hidro-  
genado, ácido mirístico y similares.

          Los materiales saponificables preferidos, por or-  
den de preferencia, son los ésteres de ácido 12-hidroxi-  
20           teárico, ácido 12-hidroxiesteárico y ácido esteárico y/o  
sus mezclas. En una composición preferida, el material sapo-  
nificable comprende de 30 a 50 partes en peso de 12-hidro-  
xiestearato de metilo y de 65 a 50 partes en peso de ácido  
25           12-hidroxiesteárico.

404606

16 FEB 1975

1 E. Procedimientos de preparación de las nuevas grasas poco absorbentes de agua.

Son convenientes por lo menos tres variantes del proceso. En un procedimiento preferido, el aditivo que comunica resistencia al agua es agregado a una grasa preformada, espesada con un jabón de metal alcalino, como la ilustrada por una grasa a base de aceite mineral que contiene ya un jabón de litio de ácido 12-hidroxiesteárico. En este procedimiento, la grasa preformada conteniendo alguno o ninguno de los aditivos opcionales, tales como aditivos de presión extrema, se calienta entre unos 200° y 400°F (93° y 204°C) para llevarla a un estado fundido. Durante esta fase de calentamiento, la grasa preformada (ilustrada por la grasa espesada con jabón de litio) es agitada continuamente. Después la grasa se enfría a unos 170-240°F (77-116°C), preferiblemente a unos 180-200°F (82-93°C). En este momento de la fase de enfriamiento, se añade el aditivo que comunica resistencia al agua junto con cualquier otro aditivo compatible. La carga se mantiene durante unos 30 minutos a esta temperatura y después se lleva a la consistencia deseada mediante molienda.

20 Un segundo procedimiento preferido consiste en formar la grasa in situ. En este procedimiento, una solución acuosa del compuesto de litio alcalino, el material saponificable (graso) y parte del aceite mineral, se carga en una caldera provista de medios de calefacción, enfriamiento y agitación. La mezcla se

404606



1 calienta entre unos 180° y 225°F (82° y 107°C) y se mantie-  
ne dentro de este intervalo durante 45 a 120 minutos, des-  
pués se calienta entre 250°F y 350°F (121° y 177°C) agitan-  
do para deshidratar la grasa, mientras se añade lentamente  
5 el aceite restante. Transcurrido este tiempo, la mezcla gra-  
sa se enfría a unos 180-220°F (82-104°C) mientras se agita  
y se añade por lo menos un aditivo resistente al agua, así  
como los aditivos opcionales, hasta que se obtiene una mez-  
cla homogénea. Se toma una muestra para ensayo y se muele  
10 hasta la consistencia deseada utilizando un molino coloi-  
dal.

Un tercer procedimiento preferido que puede ser uti-  
lizado en la formulación de las grasas resistentes al agua  
de esta invención, es el realizado de la siguiente forma:

15 1) Una caldera provista de medios de agitación, ca-  
lentamiento, enfriamiento y circulación, se carga con los  
siguientes componentes:

a) todo el material alcalino, como hidróxido de li-  
tio, en forma acuosa o alcohólica,

20 b) desde alrededor de un tercio hasta la mitad de  
los aceites parafínicos que hay que agregar,

c) la totalidad del material saponificable (como  
12-hidroxiestearato de metilo) empleado.

25 2) Se agita y se calienta a 180-200°F (82-93°C) y  
la mezcla agitada se mantiene a esta temperatura durante

404606



1 1 hora como mínimo.

3) Se calienta con agitación hasta unos 375-425°F (190-218°C). Cuando la temperatura alcanza los 320-330°F (160-166°C), se añade desde un quinto hasta un octavo del  
5 aceite parafínico adicional (o mezcla de aceites), a razón de 0,40 a 0,60 partes en peso por minuto.

4) Cuando la temperatura de la mezcla está comprendida entre 375° y 425°F (190° y 218°C) y la mezcla es completamente fluída, se interrumpe la calefacción y se añade  
10 alrededor de un octavo a un décimo del aceite mineral (o una mezcla de aceites) para enfriar rápidamente la mezcla hasta unos 360-375°F (182-190°C).

5) Después la mezcla se deja enfriar a una velocidad de aproximadamente 1°F (0,55°C) por minuto, hasta que  
15 la temperatura de la mezcla es de unos 320°F (160°C).

6) En este momento, se añade lentamente y agitando el aceite mineral restante (o una mezcla de aceites) a la  
mezcla que se está enfriando, para reducir todavía más la temperatura hasta unos 180-200°F (82-93°C) hasta que se ha  
20 añadido la totalidad del aceite.

7) Mientras se mantiene la mezcla agitada entre 180° y 200°F (82° y 93°C) se añaden todos los aditivos, comprendidos los aditivos que comunican a la grasa resistencia  
al agua y la agitación se prosigue durante 30 minutos como  
25 mínimo.

404606



1                   8) La grasa se muele en un molino coloidal colocado con la separación apropiada.

                  Aunque los procedimientos de formulación ilustrativos que acabamos de describir son operaciones discontinuas,  
5                   los aditivos que comunican resistencia al agua son igualmente eficaces en las grasas preparadas por procedimientos continuos de manufactura de grasas, como los reivindicados y descritos en las patentes estadounidenses núms. 3.475.335 y 3.475.337.

10                   F) Método de evaluación.

                  Se utiliza el siguiente procedimiento como criterio de la mejora de la resistencia al agua.

                  1. Procedimiento

                  En una cubeta cilíndrica de latón, provista de agitador, se pesa una muestra de 20 g para ser ensayada. El  
15                   agitador se hace girar a 1200 rpm  $\pm$  60 rpm, mientras se añaden porciones de 2 ml de agua destilada desde una bureta. Después de agitar durante 1 minuto, se examina la grasa para observar la presencia de agua libre. Si no se observan indicios de agua libre, se añaden otros 2 ml de agua  
20                   y se continúa agitando durante 1 minuto más. El proceso se repite hasta que resulta evidente la presencia de agua libre después de un periodo de agitación de 1 minuto. A continuación la grasa se agita durante 4 minutos más (haciendo un tiempo total de trabajo de 5 minutos). Si transcurridos  
25

404606



1 los 4 minutos adicionales de agitación todavía no se obser  
va la presencia de agua libre, se añaden otros 2 ml de  
agua y se prosigue la operación.

5 La lectura final se realiza cuando el agua libre es  
evidente después de un tiempo de trabajo total de 5 minutos.  
En este punto se registra el número de ml de agua destila-  
da añadidos para calcular el punto final.

10 En el punto final se registran el color, la textura  
y/o consistencia de la grasa. Estos valores se comparan  
con los de la muestra original. El punto final calculado  
es determinado de la siguiente forma:

$$\text{Punto final} = \frac{\text{ml de agua añadida} \times 100}{\text{peso de la muestra}}$$

15 Ilustración - Se añaden 8 ml de agua.

$$\frac{8 \times 100}{20} = 40 \% \text{ de agua adsorbida.}$$

20 Si no se observa agua libre al final del periodo  
de agitación después de la décima adición, se interrumpe  
el ensayo y el punto final se registra como "100+". Es opta  
tivo continuar durante un total de 15 adiciones de agua. Si  
después de 15 adiciones de agua no se observa la presencia  
de agua, entonces el punto final se registra como "150+".

G. Grasas resistentes al agua preferidas.

25 A continuación damos las grasas espesadas con jabón  
de litio o jabón de calcio-litio, que contienen los siguien-

# 404606



1 tes componentes en las proporciones indicadas:

<u>Componentes de la grasa I</u>		<u>Partes en peso</u>
	1) 12-Hidroxiestearato de litio	5,0 - 10,0
	2) 12-Hidroxiestearato cálcico	3,4 - 5,5
5	3) Naftenato de plomo	1,0 - 2,0
	4) Diamilditiocarbamato de plomo	0,5 - 1,5
	5) Dialquilditiocarbamato de antimonio	0,1 - 1,0
	6) Copolímero de alcoxilato polimérico	0,1 - 1,0
	7) Aceite mineral	82,0 - 93,0

10	<u>Componentes de la grasa II</u>		<u>Partes en peso</u>
	1) 12-Hidroxiestearato de litio	5,0 - 10,0	
	2) Naftenato de plomo	1,0 - 2,0	
	3) Nonilfenol etoxilado conteniendo un promedio de 9,5 grupos etoxilato por molécula	0,1 - 1,0	
15	4) Dialquilditiocarbamato de antimonio	0,25 - 1,0	
	5) Diamilditiocarbamato de plomo	0,25 - 1,0	
	6) Aceite mineral	82,0 - 93,0	

	<u>Componentes de la grasa III</u>		<u>Partes en peso</u>
	1) 12-Hidroxiestearato de litio	5,0 - 10,0	
20	2) Naftenato de plomo	1,0 - 2,0	
	3) Diamilditiocarbamato de plomo	0,25 - 1,0	
	4) Dialquilditiocarbamato de antimonio	0,1 - 1,0	
	5) Aceite mineral	82,0 - 93,0	
	6) Productos de condensación de fenoles oxialquilados	0,1 - 1,0.	

25 Con objeto de describir esta invención con el ma-

404606



1        yor detalle posible, incluimos los siguientes ejemplos ilustrativos. Salvo indicación en contrario, todas las partes y porcentajes se dan en peso en lugar de en volumen.

EJEMPLO 1

5        Preparación de una grasa espesada con jabón de litio con resistencia al agua aumentada.

10        Una caldera de grasa provista de medios de calefacción, enfriamiento y agitación, se carga con 5,5 partes en peso de una solución acuosa al 9,5 % en peso de hidróxido de litio, 6,2 partes en peso de éster metílico de ácido 12-hidroxiestearico y 76,70 partes en peso de base de aceite mineral A<sup>+</sup>. La mezcla se calienta a 195°F (91°C) agitando, se mantiene a esta temperatura durante 1 hora y después se calienta prosiguiendo la agitación a 325°F (168°C) para deshidratar la grasa. Mientras la mezcla se mantiene a la temperatura de deshidratación, se añaden 41,47 partes en peso de base de aceite mineral B<sup>++</sup> a la mezcla agitada a una velocidad de 0,5 partes en peso por minuto. Cuando la adición de aceite es completa, la mezcla agitada se enfría a 195°F (91°C), a una velocidad de 1°F (0,55°C) por minuto y se añade el total de los siguientes aditivos a 195°F (91°C): 1,95 partes en peso de naftenato de plomo, 1,3 partes en peso de diamilditiocarbamato de plomo, 0,65 partes en peso de dialquilditiocarbamato de antimonio y 25        0,13 partes en peso de un copolímero de polioxietileno y

404606.36



1 polioxipropileno<sup>\*\*\*</sup>. Después de agitar para alcanzar la  
homogeneidad, se toma una muestra de grasa para ensayo y  
se muele hasta la consistencia deseada utilizando un mo-  
lino coloidal. En el ensayo se obtienen los datos conteni-  
5 dos en la Tabla I.

\* La base de aceite mineral A tiene las siguientes pro-  
piedades:

10 Densidad API 18,1  
Viscosidad SUS a 100°F (38°C) 700  
" " a 210°F (99°C) 205  
Punto de inflamación (COG) 505°F (262,8°C)  
Punto de fluidez + 25°F (-3,9°C)

\*\* El aceite de base mineral B tiene las siguientes pro-  
piedades:

15 Densidad API 29,2  
Viscosidad SUS a 100°F (38°C) 100,0  
" " a 210°F (99°C) 38,7  
Punto de inflamación (COG) 365°F (186,0°C)  
Punto de fluidez + 15°F (-9,4°C)

\*\*\* El copolímero tiene las siguientes propiedades físicas:

20 Estado físico a 77°F (25°C) líquido  
pH, solución al 5 % en H<sub>2</sub>O/IPA 3:1 6,8  
Libras/galón (g/l) a 77°F (25°C) 8,5 (997)  
Punto de inflamación, °F(°C)(TOC) 175 (79,4)  
Viscosidad, cps a 77°F (25°C)  
Brookfield 4,5C  
Peso específico 1,020  
Peso molecular 2300-2500  
Relación de 1,2-oxipropileno a  
oxietileno 80-20  
Indice de solubilidad relativa 14,1

25

404606 16



EJEMPLO 2

Preparación de un lote de control de una grasa espesada con jabón de litio sin aditivo de absorción de agua

Se prepara una formulación grasa sustancialmente similar en contenido y fórmula a la descrita en el Ejemplo 1, utilizando una caldera para grasa equipada en la forma descrita. La única diferencia entre el contenido de las dos grasas es que mientras a la composición grasa del Ejemplo 1 se añaden 0,13 partes en peso de un copolímero de polioxi-etileno y polioxipropileno junto con los otros aditivos, en el Ejemplo 2 utilizado como control se omite el copolímero.

Como puede observarse en los datos de la Tabla I, aunque ambas grasas tienen propiedades generalmente satisfactorias, se obtienen mejoras sustanciales con la grasa del Ejemplo 1 en comparación con la grasa de control del Ejemplo 2, tanto en la absorción de agua como en la penetración después de la adición de agua, que son atribuibles a la presencia del aditivo copolímero.

TABLA I

	<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ejemplo 2</u>
Partes de copolímero de polioxialquileno, en peso	0,1	0,00
Ensayos:		
Penetración, sin trabajar	341	325
trabajada	320	312
trabajada, 10.000 recorridos (orificio fino)	322	324

404606



1

TABLA I (continuación)

	<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ejemplo 2</u>
Punto de goteo, °F (°C)	372 (189)	360 (182)
Absorción de agua, %	30	150 +
5 Penetración original	309	322
Penetración de la emulsión	317	343
Carga Timken, OK, libras (kg)	45 (20,4)	60 (27,2)
Indice de desgaste con carga	41,8	42,8
Desgaste con 4 bolas (2 horas, 20 kg, 1800 rpm, 130°F, 54,4°C)		
10 Diámetro de la marca en mm	0,59	0,60

EJEMPLOS 3 - 12Efecto de las variaciones en la concentración del copolí-  
mero del Ejemplo 1

15 El objeto de estos ejemplos es determinar la canti-  
dad efectiva mínima de copolímero en la grasa preformada es  
pesada con jabón de litio. En todos los casos el copolímero  
se añadió a la grasa preformada agitada a 190-200°F (88-  
93°C). Las concentraciones estudiadas variaron entre 0,1  
partes en peso y 1,0 partes en peso. Como indican los datos  
20 de la Tabla II, la cantidad efectiva mínima es de 0,10 par-  
tes en peso, estando limitado principalmente el límite su-  
perior por el factor económico.

25



404606

404606

1

TABLA II

Composición y resultados de los ensayos de grasas espesadas con jabón de litio, utilizando cantidades

variables de aditivos del Ejemplo 1

Ejemplos	Evaluación de grasas espesadas con litio											
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
Partes en peso												
12-hidroxiestearato de litio	3,00	3,00	3,00	2,99	2,99	2,98	2,97	2,96	2,96	2,96	2,96	2,96
Aceite narténico residual*	70,39	70,31	70,23	70,18	70,11	70,05	69,98	69,92	69,85	69,77	69,77	69,77
Aceite paraafínico**	17,59	17,57	17,55	17,54	17,53	17,51	17,49	17,48	17,46	17,44	17,44	17,44
Aceite de esperma sulfurado	7,00	7,00	6,98	6,98	6,97	6,96	6,96	6,96	6,96	6,96	6,95	6,95
Naftenato de plomo	1,40	1,40	1,40	1,40	1,39	1,39	1,39	1,38	1,37	1,36	1,36	1,36
Difenilamina	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,49	0,49	0,48	0,48	0,48
Copolímero del Ej. 1	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00	1,00	1,00
LiOH Libre	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
ENSAYOS												
Penetración a 77°F (25°C)	330	320	328	331	331	329	326	342	325	331	331	331
Trabajado 60 recorridos												
Ensayo de absorción de agua	150*	70	80	40	50	35	90	60	45	60	60	60
Agua Absorbida, %	302	305	302	298	302	298	317	302	305	294	294	294
Penetración original***	459	377	377	339	335	328	362	347	332	354	354	354
Penetración de la emulsión***												
Cambio de penetración, Puntos ASTM	+157	+72	+75	+41	+33	+30	+45	+45	+33	+60	+60	+60

\* Gvas propiedades principales son: Densidad API - 24,5, SUS a 210°F (99°C) - 106, índice de viscosidad - 73, punto de fluidez - 50°F (-15,0°C), punto de encendido, °F - (COC) 470°F (243°C), residuo carbonoso (Conradson) - 1 %.

\*\* Cuyas principales propiedades son: Densidad API - 30, SUS a 100°F (38°C) - 182, SUS a 210°F (99°C) - 40, índice de viscosidad - 87, punto de fluidez - 0°F (-17,8°C), punto de encendido (COC) - 400°F (204°C).

\*\*\* Convertido de la penetración a escala 1/4.

25

404606

1

TABLA II

Composición y resultados de los ensayos de grasas espesadas con las variables de aditivos del Ejemplo

5

10

15

20

25

Ejemplos	Evaluación de grasas				
	3	4	5	6	7
Partes en peso					
12-hidroxiestearato de litio	3,00	3,00	3,00	2,99	2,99
Aceite nafténico residual*	70,39	70,31	70,23	70,18	70,11
Aceite parafínico**	17,59	17,57	17,55	17,54	17,53
Aceite de esperma sulfurado	7,00	7,00	6,98	6,98	6,97
Naftenato de plomo	1,40	1,40	1,40	1,40	1,39
Difenilamina	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Copolímero del Ej. 1	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
LiOH libre	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
<u>Ensayos</u>					
Penetración a 77°F (25°C)					
Trabajado 60 recorridos	330	320	328	331	331
Ensayo de absorción de agua					
Agua absorbida, %	150+	70	80	40	50
Penetración original***	302	305	302	298	302
Penetración de la emulsión***	459	377	377	339	335
Cambio de penetración, Puntos ASTM	+157	+ 72	+ 75	+ 41	+ 33

\* Cuyas propiedades principales son: Densidad API - 24,5, SUS a 210°F - 73, punto de fluidez - 5°F (-15,0°C), punto de encendido, °F - ((Conradson) - 1 %.

\*\* Cuyas principales propiedades son: Densidad API - 30, SUS a 100°F - índice de viscosidad - 87, punto de fluidez - 0°F (-17,8°C), pu

\*\*\* Convertido de la penetración a escala 1/4.

16



404606

TABLA II

ensayos de grasas espesadas con jabón de litio, utilizando cantidades variables de aditivos del Ejemplo 1

Evaluación de grasas espesadas con litio								
4	5	6	7	8	9	10	11	12
3,00	3,00	2,99	2,99	2,98	2,97	2,96	2,96	2,96
70,31	70,23	70,18	70,11	70,05	69,98	69,92	69,85	69,77
17,57	17,55	17,54	17,53	17,51	17,49	17,48	17,46	17,44
7,00	6,98	6,98	6,97	6,96	6,96	6,96	6,96	6,95
1,40	1,40	1,40	1,39	1,39	1,39	1,38	1,37	1,36
0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,49	0,49	0,48
0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00
0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
320	328	331	331	329	326	342	325	331
70	80	40	50	35	90	60	45	60
305	302	298	302	298	317	302	305	294
377	377	339	335	328	362	347	332	354
+ 72	+ 75	+ 41	+ 33	+ 30	+ 45	+ 45	+ 33	+ 60

son: Densidad API - 24,5, SUS a 210°F (99°C) - 106, índice de viscosidad - 5,0°C), punto de encendido, °F - (COC) 470°F (243°C), residuo carbonoso

son: Densidad API - 30, SUS a 100°F (38°C) - 182, SUS a 210°F (99°C) - 40, punto de fluidez - 0°F (-17,8°C), punto de encendido (COC) - 400°F (204°C).

a escala 1/4.

404606



1 EJEMPLO 13

Preparación de otra grasa resistente al agua empleando un fenol alquilado etoxilado (DRB-203) para comunicar resistencia al agua

5 En este trabajo experimental, se prepara una grasa espesada con jabón de litio utilizando una grasa preformada que ha sido preparada por el tercer procedimiento descrito en la página 13. El producto contenía 0,5 partes en peso de fenol alquilado etoxilado (DRB-203) en lugar del copolímero de los Ejemplos 3-12. Como indican los datos de la Tabla III, se obtiene una grasa con buenas propiedades generales y excelente resistencia al agua.

10 EJEMPLO 14

15 Preparación de otra grasa resistente al agua utilizando aductos alcoxilados de fenoles alquilados para comunicar resistencia al agua

20 En este trabajo experimental, se prepara una grasa espesada con jabón de litio utilizando el procedimiento y los aceites minerales descritos en el Ejemplo 1. El producto contenía 2,0 % en peso del aducto de oxietileno de nonilfenol conteniendo un promedio de 9,5 moles de óxido de etileno en la molécula. Como indican los datos de la Tabla III, se obtiene una grasa con buenas propiedades generales y buena resistencia al agua.

25

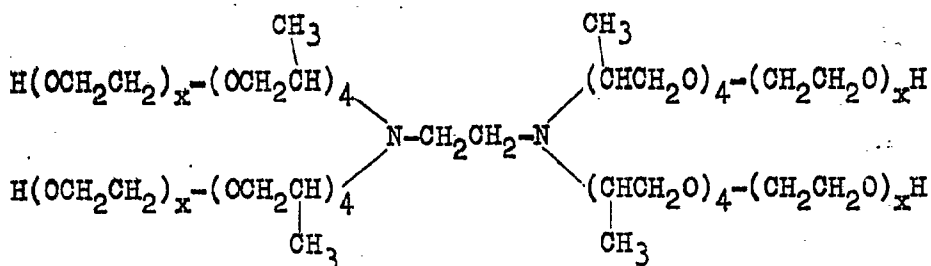
404606



EJEMPLO 15

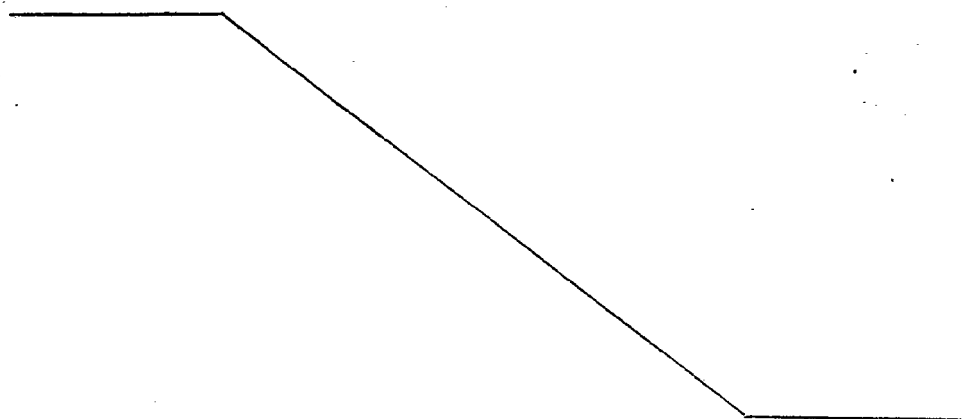
Preparación de otra grasa resistente al agua utilizando una mezcla de alquilendiaminas alcoxiladas para comunicar resistencia al agua a la grasa

En este procedimiento, se utilizan los materiales y las técnicas de los Ejemplos 3-12 para producir una grasa a base de aceite mineral, espesada con jabón de litio, a excepción de que se utilizan 0,5 partes en peso de los aditivos siguientes para sustituir al aditivo copolimérico. La estructura se encuentra a continuación:



donde x es un número entero comprendido entre 6 y 16.

De nuevo la Tabla III contiene los datos obtenidos.



404606



404606

TABLA III

	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
5	Aditivo de resistencia al agua, % en peso DRB-203 Nonilfenol etoxilado Alquilendiamina alcoxilada	ninguno ninguno	ninguno
	0,5 2,0		0,5
10	Penetración, sin trabajar trabajada trabajada 10.000 recorridos (orificio fino)	352 324 352	280 271 305
	388 (197,8) 80 263 297 40 (18,1) 36,5	360 (182,2) 175 334 383	384 (195,6) 150 249 343
	385 (196,1) 40 258 285 45 (20,4) 38,0		390 (198,9) 30 249 290
15	Absorción de agua, % Penetración original Penetración de la emulsión Carga Timken, OK, libras (kg)		
	Indice de desgaste con carga Desgaste con cuatro bolas (2 horas, 20 kg, 1800 rpm, 1300F, 540C) Diámetro de la marca, mm		
	0,45 0,34		

20

25

404606

1

TABLA III

Ejemplo 13

5	Aditivo de resistencia al agua, % en peso	ninguno	
	DRB-203		0,5
	Nonilfenol etoxilado		
	Alquilendiamina alcoxilada		
	<u>Ensayos</u>		
	Penetración, sin trabajar	284	283
	trabajada	264	265
10	trabajada 10.000 recorridos (orificio fino)	297	275
	Punto de goteo, °F (°C)	388 (197,8)	385 (196,1)
	Absorción de agua, %	80	40
	Penetración original	263	258
	Penetración de la emulsión	297	285
15	Carga Timken, OK, libras (kg)	40 (18,1)	45 (20,4)
	Indice de desgaste con carga	36,5	38,0
	Desgaste con cuatro bolas (2 horas, 20 kg, 1800 rpm, 130°F, 54°C)		
	Diámetro de la marca, mm	0,45	0,34

20

25



404606

TABLA III

	Ejemplo 13		Ejemplo 14		Ejemplo 15	
, % en peso	ninguno		ninguno		ninguno	
		0,5		2,0		0,5
10 recorridos	284	283	352	315	280	266
20)	264	265	324	315	271	265
	297	275	352	339	305	287
	388	385	360	-	384	390
	(197,8)	(196,1)	(182,2)	-	(195,6)	(198,9)
	80	40	175	30	150	30
in	263	258	334	311	249	249
5)	297	285	383	330	343	290
	40	45	-	-	-	-
	(18,1)	(20,4)	-	-	-	-
horas, 20 kg,	36,5	38,0	-	-	-	-
mm	0,45	0,34	-	-	-	-

404606



EJEMPLO 16

Preparación de una grasa preferida, resistente al agua y es-  
pesada con jabón de litio-calcio, utilizando el aditivo del

Ejemplo 1

En este procedimiento, se emplea el método de la gra-  
sa preformada descrito en los Ejemplos 3-12, 14 y 15, pero  
se utiliza una grasa de base diferente. Para espesar el acei-  
te de base se emplea una mezcla de los jabones 12-hidroxiest-  
tearato de litio y 12-hidroxiestearato de calcio y se uti-  
lizan 0,5 partes en peso del aditivo copolimérico empleado  
en el Ejemplo 1. Después de la formulación, la composición  
es la siguiente:

<u>Componentes</u>	<u>Partes en peso</u>
1) 12-Hidroxiestearato de litio	8,7
2) 12-Hidroxiestearato cálcico	4,4
3) Naftenato de plomo	1,5
4) Diamilditiocarbamato de plomo	1,0
5) Dialquilditiocarbamato de antimonio	0,5
6) Aditivo copolimérico del Ejemplo 1	0,5
7) Residuo nafténico*	1,0
8) Aceite parafínico "E"***	28,8
9) Aceite parafínico "F"****	53,6
Total	100,0

Como indican los datos de la Tabla IV dada a conti-  
nuación, se forma una grasa resistente al agua con excelen-

404606



1975

1 tes propiedades generales.

	<u>*Propiedades del aceite nafténico</u>	<u>**Primer aceite parafínico</u>	<u>***Segundo aceite parafínico</u>
Densidad API	183	27,5	26,5
5 Inflamación (COC)	600°F (315,6°C)	480°F (248,9°C)	490°F+(254,4°C+)
Viscosidad SUS a 210°F (99°C)	680	77	77
Punto de fluidez	+60°F (15,6°C)	+5,0°F (-15,0°C)	

10

TABLA IV

Propiedades de la grasa preparada en el Ejemplo 16

<u>Propiedades</u>	<u>Grasa, Ej. 16</u>
Olor	oleoso
Aspecto	castaño, mantecoso, muy ligeramente harinoso
15 Penetración, sin trabajar	303
trabajada	313
10.000 recorridos (orificio fino)	297
variación, %	5,1
20 Rodillo Shell, D-1831	
Puntos de cambio	-26
Porcentaje de cambio	- 8,4
Punto de goteo, °F (°C)	375 (190,5)
Lixiviación de agua, 100°F (38°C), %	2,5
25 175°F (79,4°C), %	2,6

404606



1975

1

TABLA IV (continuación)

	<u>Propiedades</u>	<u>Grasa, Ej. 16</u>
	Absorción de agua, %	75
	Penetración, original	287
5	emulsión	287
	Oxidación en bomba ASTM	
	Caída de presión, PSI (kg/cm <sup>2</sup> ) al cabo de 100 horas	1,0 (0,07)
	Cojinetes de ruedas ASTM	
	Pérdida de peso, g	trazas
10	%	-
	Ensayo de separación y evaporación en acero U.S.	
	50 horas a 212°F (100°C)	
	Separación, %	8,8; 7,4
	Evaporación, %	0,33; 0,28
15	Ensayo de separación de aceite a presión en acero U.S.	
	Separación, %	8
	Penetración, original	290
	torta del filtro	185
20	% del original	64
	Ensayo de movilidad de la grasa, en acero U.S., °F (°C) 150 psi (10,5 kg/cm <sup>2</sup> ), flujo g/se- gundo	0,05
	Desgaste con cuatro bolas, 1 hora, 130°F (54°C), 1800 rpm, 20 kg, diámetro de la marca, mm	0,65
25	Indice de desgaste con carga	36,3

404606



TABLA IV (continuación)

<u>Propiedades</u>	<u>Grasa, Ej. 16</u>
Punto de soldadura	251
Timken, OK, libras	75+ (34+)
Jabón de litio, %	7,7; 7,8
Jabón de calcio, %	5,7; 6,0

Como han indicado los ejemplos y la discusión anteriores, la invención ofrece numerosas ventajas. Por ejemplo, con cantidades relativamente pequeñas de aditivos fácilmente asequibles y económicos, especialmente los derivados alcoxilados poliméricos de alcoholes, polioles y similares, se aumenta considerablemente la resistencia al agua de las grasas espesadas con jabones de metales alcalinos o de litio. Esto también ocurre en el caso de las grasas espesadas con una mezcla de jabones de litio y de calcio, que son propensas al ataque por el agua. La inclusión de solamente 0,10 partes en peso de aditivo por 100 partes en peso de grasa acabada (especialmente de los derivados etoxilados poliméricos de polietilenglicoles y/o de polipropilenglicoles) no solo aumenta considerablemente la resistencia al agua de las grasas espesadas con jabón de litio o con una mezcla de jabones de litio y calcio sino que lo hace sin comprometer las características deseables de los productos lubricantes.

Aunque los nuevos aditivos de esta invención son conocidos como composiciones de materia y han sido empleados

404606



1 como uno de los principales componentes de los aceites lu-  
bricantes, que nosotros sabemos no habían sido utilizados  
como aditivos en pequeñas concentraciones en los lubrican-  
tes espesados con jabón de litio o con jabón de litio-calcio.  
5 Por ejemplo, en la patente estadounidense nº 3.472.781, se  
reivindican los derivados de polioles alcoxilados poliméri-  
cos como lubricantes en fluídos hidráulicos. Cuando se uti-  
lizan para este fin, se emplean a concentraciones mucho más  
altas (columna 2, línea 9) que oscilan entre 10 y 30 %. Por  
10 el contrario, como se ha indicado más arriba, los aditivos  
de esta invención tienen que estar presentes en proporciones  
pequeñas. Por lo tanto, ha resultado bastante inesperado en-  
contrar que, para los fines de esta invención, los aditivos  
funcionan bien a niveles de concentración mucho más bajos.  
15 Este descubrimiento es un resultado experimental y no hubie-  
ra podido ser predicho.

Finalmente, esta invención es relativamente flexi-  
ble en cuanto a los varios procedimientos preparativos que  
pueden ser empleados, al aceite mineral de base empleado y  
20 a los aditivos auxiliares. Las metas y límites de esta inven-  
ción están determinados en las reivindicaciones que siguen,  
leídas en combinación con la memoria que antecede.

En resumen la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

25

- - - - -

404606



1975

1

REIVINDICACIONES

5

1. Método para impartir resistencia al agua a una grasa espesada con jabón de litio o a una grasa espesada con jabón de litio y calcio, caracterizado por realizar las siguientes operaciones simultánea o secuencialmente:

10

a) formar de 15 a 2 partes en peso de un jabón de litio o un jabón de litio y calcio mediante saponificación de un material saponificable seleccionado entre ácidos grasos, ácidos grasos hidroxisustituidos, gliceridos, y gliceridos hidroxilados con un compuesto de litio o una mezcla de compuestos de litio y de calcio que reaccionan con una forma alcalina;

15

b) incorporar dicho jabón en 80 a 97 partes en peso de por lo menos un aceite mineral de viscosidad lubricante; y

20

c) mezclar de 5,0 a 0,1 partes en peso del al menos un aditivo seleccionado entre los alcoholes polioxialquilados, los alquilfenoles polioxialquilados, y alquilendiaminas polioxialquiladas.

25

2. Método según la reivindicación 1, caracterizado por la etapa adicional de mezclar hasta 10,0 partes en peso de uno o mas adyuvantes por 100 partes en peso de grasa.

3. Método según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se calienta una grasa espesada con jabón pre-

*MM*

404606



1975

1 formada obtenida mediante la realización simultanea o se-  
cuencial de las etapas (a) y (b) a una temperatura de 200  
a 400°F (93 a 204°C) con agitación continua, y se enfria  
la grasa a una temperatura de 370 a 240°F (71 a 115°C) mientras  
5 se añade el aditivo de la etapa (c).

4. Método según las reivindicaciones 1 ó 2, carac-  
terizado porque se forma un jabón de litio calentando el  
compuesto de litio alcalino con el material saponificable y  
una parte del aceite mineral a una temperatura de 180 a 225°F (  
10 (82 a 107°C) durante 3/4 a 2 horas; la mezcla resultante se  
calienta a una temperatura de 250 a 350°F (121 a 176°C) para  
deshidratarla mientras se añade el resto del aceite mineral,  
y se enfria la mezcla a una temperatura de 180 a 220°F (82  
a 104°C) mientras se añade el aditivo.

15 5. Método según las reivindicaciones 1 a 2, carac-  
terizado porque se calienta una mezcla que comprende una  
solución acuosa o alcoholica del compuesto de litio, el ma-  
terial saponificable, y de una tercera parte a la mitad del  
aceite mineral a una temperatura entre 180 y 200°F (82 a 93°C)  
20 durante una hora como mínimo; entonces se calienta con agi-  
tación, a una temperatura de 375 a 425°F (190 a 218°C), aña-  
diendo una quinta a una octava parte del aceite mineral a una  
velocidad de 0,40 a 0,60 partes en peso por minuto cuando la  
temperatura este entre 320 y 330°F (160 a 165°C); se deja  
25 de calentar cuando la temperatura llegue a los 375 a 425°F.

*MS*

404606



1975

1 (190 a 218°C) y se agrega una octava a una décima parte del  
aceite mineral para enfriar la mezcla a una temperatura de 360  
a 375°F (182 a 190°C); se deja enfriarse la mezcla a una ve-  
locidad de 1°F (0,55°C) por minuto hasta la temperatura esté  
5 a 320°F (160°C); se añade el resto del aceite mineral despa-  
cio para reducir la temperatura a 180 a 200°F (82 a 93°C)  
y se mantiene la mezcla a esta temperatura mientras se agre-  
ga el aditivo.

6. Se reivindica por último como objeto sobre el;  
10 que ha de recaer la Patente de Invención por: UN METODO PARA  
IMPARTIR RESISTENCIA AL AGUA A UNA GRASA ESPESADA.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva que consta de treinta y tres  
páginas mecanografiadas.

15

Madrid, 6 de julio del 1.972

BERNARDO UNGRIA

p.p.

20

25