



(11)

EP 2 154 229 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
02.01.2019 Patentblatt 2019/01

(51) Int Cl.:

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

(21) Anmeldenummer: **09009621.5**

(22) Anmeldetag: **24.07.2009**

(54) **Calcium/Lithium -Komplexfette, gekapseltes Gleichlaufgelenk enthaltend derartige Schmierfette, deren Verwendung und Verfahren zu deren Herstellung**

Calcium/lithium complex greases, capsuled constant velocity joint containing such lubricant greases, use of same and method for producing same

Graisses complexes de calcium/lithium, joints de transmission homocinétiques encapsulés comprenant de telles graisses de lubrification, leur utilisation et leur procédé de fabrication

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR

(74) Vertreter: **Müller Schupfner & Partner**
Patent- und Rechtsanwaltspartnerschaft mbB
Schellerdamm 19
21079 Hamburg (DE)

(30) Priorität: **25.07.2008 DE 102008034959**

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-94/11470 WO-A1-96/02615
WO-A1-2008/040381 US-A- 2 929 782
US-A- 4 986 923

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.02.2010 Patentblatt 2010/07

(73) Patentinhaber: **Fuchs Petrolub SE**
68169 Mannheim (DE)

• **DATABASE WPI Week 200122 Thomson Scientific, London, GB; AN 2001-211994 XP002654275, -& CN 1 276 412 A (CHINA PETRO-CHEM CORP) 13. Dezember 2000 (2000-12-13)**

(72) Erfinder:
• **Litters, Thomas**
67310 Hettenleidelheim (DE)
• **Liebenau, Alexander**
67574 Osthofen (DE)

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 2 154 229 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung sind Schmierfette auf Calcium/Lithium-Komplexseifenbasis, die Verwendung der Schmierfette für gekapselte Gleichlaufgelenken und Gleichlaufgelenke versehen mit einem solchen Schmierfett sowie ein Verfahren zur Herstellung der Schmierfette.

[0002] Für Tribosysteme, insbesondere solche wie sie in vielen technischen Anwendungen eingesetzt werden, ist es zur Verringerung der Reibung und des Verschleißes an den Kontaktflächen beweglicher Teile wichtig, Schmierstoffe einzusetzen. Dabei können je nach Einsatzgebiet Schmierstoffe unterschiedlicher Konsistenz eingesetzt werden. Schmieröle weisen eine flüssige und fließfähige Konsistenz auf, während Schmierfette eine halbfeste bis feste - oft gelartige - Konsistenz haben.

[0003] Kennzeichen eines Schmierfettes ist, dass eine flüssige Öl-Komponente von einer Verdickerkomponente aufgenommen und festgehalten wird. Die pastöse Beschaffenheit eines Schmierfettes und seine Eigenschaft, streichfähig und plastisch leicht verformbar zu sein, sorgt zusammen mit der Eigenschaft, haftfähig zu sein dafür, dass das Schmierfett die Schmierstelle benetzt und sich die Schmierwirkung an den tribologisch beanspruchten Oberflächen entfaltet.

[0004] Schmierfette bestehen generell aus einem Verdickungsmittel, das in einem Grundöl homogen verteilt wird. Häufig werden zusätzliche Hilfsstoffe, wie Emulgatoren, eingesetzt, damit sich das Verdickungsmittel im Grundöl stabil dispergiert. Verschiedenste Stoffe sind als Grundöle bekannt. Als Verdickungsmittel werden organische und anorganische Verbindungen eingesetzt.

[0005] Zu den wichtigsten rheologischen Eigenschaften eines Schmierfettes zählen die Konsistenz bzw. seine Fließgrenze, die Vermeidung von Nachhärtung und übermäßiger Ölabscheidung unter thermischer und mechanischer Belastung sowie ein stabiles Viskositäts-Temperaturverhalten. Häufig ist auch bei gegen Schmierfettaustritt abgedichteten Schmierstellen ein thixotropes (scherverdünnendes) und scherinstabiles Verhalten des Schmierfettes von Vorteil, solange ein konsistentes Schmierfett nur für die Montage von entsprechenden Bauteilen erforderlich ist. Um in Abhängigkeit von den Schmier- und Geräteanforderungen ein Schmierfett von hohem Gebrauchswert zu schaffen, bedarf es eines hohen Maßes an praktischen Erfahrungen.

[0006] Schmierfette werden oft in gekapselten oder abgedichteten Umgebungen eingesetzt, um die Schmierstelle vor Wasser zu schützen, Schmierfettverluste zu minimieren und den Zutritt von Partikeln wie Sand oder Staub zu vermeiden. Eine typische Anwendung sind gefettete und mit Kunststoffbälgen gekapselte Gelenke von Gleichlaufgelenkwellen. Das Kapselmateriale macht hierbei häufig die Bewegungen der sich gegeneinander bewegenden Teile mit oder nimmt zumindest Schwingungen auf. Hierfür ist eine Beweglichkeit und in den meisten Fällen auch Elastizität des Materials erforderlich, die nicht durch den Kontakt bzw. durch die Wechselwirkung mit dem Schmierfett negativ beeinträchtigt werden darf. Es ist jedoch beobachtet worden, dass herkömmliche Schmierfette diese Kapselmateriale angreifen, wodurch diese z.B. verspröden und/oder durch hydrolytischen Abbau geschädigt werden.

[0007] Zur Fettschmierung von Gleichlaufgelenkwellen existierende Produktlösungen und Schutzrechte beschäftigen sich überwiegend mit tribologischen Fragestellungen und nicht so sehr mit der Frage nach der Versorgung der Tribokontakte durch thixotrope und/oder scherinstabile Fette sowie der Verträglichkeit von Schmierfett und Faltenbalgmateriale. Die fortgesetzte Miniaturisierung von Gleichlaufgelenkwellen in Fahrzeugen hat neben anderen Dingen zu einer Nachfrage hinsichtlich eines verbesserten Schmiermittels geführt, um die höheren Anforderungen hinsichtlich der Reibung und Tribologie zu erfüllen. Die erfindungsgemäßen neuartigen Schmiermittel sind daher auch entwickelt worden, weil diese sehr gut bei höheren Umgebungstemperaturen, welche mit der fortlaufenden Fahrzeugentwicklung verbunden sind, wirken.

[0008] Für die Anwendung von Schmierfetten in Gleichlaufgelenkwellen dürfen diese keine zu hohen Fließgrenzen aufweisen, welche das Schmierfett daran hindern, selbsttätig wieder in den Schmierspalt zurückzufließen, nachdem es zuvor, z.B. durch Zentrifugalkräfte, aus dem Schmierspalt herausgeschleudert wurde.

[0009] Es existieren zahlreiche Formulierungspatente, welche die Kombination von Lithium-, Calcium-, Lithiumkomplex- sowie Polyharnstoffverdickern als konsistenzgebende Komponente zum Gegenstand haben. Beispiele hierfür sind US-A-4986923, WO-A-94/11470, CN-A-1276412, US-A-2929782 und WO-A-96/02615.

[0010] Als Nachteil des Standes der Technik wird erachtet, dass die meisten Lithium- oder Lithiumkomplexfette, als auch die meisten Lithium/Calcium-Fette eine zu hohe Scherstabilität aufweisen, mit der Folge einer erhöhten Walkarbeit und hierdurch hervorgerufen erhöhten Beharrungstemperaturen im Gelenk.

[0011] Dies bewirkt wegen der stärkeren thermischen Beanspruchung des Fettes und der Faltenbalgmateriale eine verkürzte Lebensdauer des gesamten Systems. Ein unzureichendes Nachfließen des Fettes verursacht eine mangelhafte Versorgung und damit eine schlechtere Benetzung der tribologisch beanspruchten Oberflächen. Dies führt in der Folge zu erhöhtem Verschleiß, verbunden mit einer Lebensdauerverkürzung sowie zu einem verminderten Wirkungsgrad bedingt durch erhöhte Reibung.

[0012] Es wurde gefunden dass gängige Seifenverdicker, insbesondere die in Gelenkwellen weitverbreiteten Lithium- und Lithiumkomplexfette, sowie Polyharnstofffette eine zu geringe alkalische Pufferwirkung besitzen, um bei der Alterung Fett/thermoplastisches Elastomer (TPE) die Bildung von freien Säuren aus der Fettmatrix, vor allem aus den Additiven,

und somit die saure Hydrolyse der estergruppenhaltigen Polymerketten zu verhindern. Weiterhin sorgt in Lithiumfetten vorhandenes überschüssiges Lithiumhydroxid wiederum für eine alkalische Hydrolyse der Estergruppen, was ebenfalls zu einem Verlust der mechanischen Stabilität der Faltenbälge führt. Gängige Harnstofffette besitzen keine oder nur eine vergleichsweise geringe Alkalireserve. In diesen Fetten gebildete saure Alterungsprodukte können nur unzureichend neutralisiert werden.

[0013] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es u.a. die oben beschriebenen Nachteile bei der Faltenbalgverträglichkeit und des Wirkungsgrad- und Lebensdauerverlustes in Gelenkwellen zu minimieren. Die Aufgabe wird gelöst durch den Gegenstand der unabhängigen Ansprüche. Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche oder nachfolgend beschrieben.

[0014] Es ist gefunden worden, dass im Unterschied zu herkömmlichen Lithium- oder Calciumfetten die erfindungsgemäßen Calcium/Lithium-Komplexseifen (Ca/Li-Komplexseifen) mit einem hohen Anteil an Calcium unerwartet gute Eigenschaften bei Verwendung als Schmierfett für Gleichlaufgelenke aufweisen. Derartige Produkte unterscheiden sich deutlich von herkömmlichen Li-/Ca-Fetten. Bevorzugt sind, die Ca/Li-Seifen bzw. die Ca/Li-Komplexseifen in situ unter Einsatz der entsprechenden Carbonsäureverbindungen und nicht durch Mischen separat hergestellter Ca- und Li-Seifen bzw. Ca- und Li-Komplexseifen herstellbar. Nach der erfindungsgemäßen Ausführungsform puffert das in Verbindung mit dem Ca/Li-Komplexfett im Überschuss vorliegende Calciumhydroxid die sauren Alterungsprodukte ab, ohne dass es dadurch aufgrund der vergleichsweise geringen Basizität und Dissoziation von Calciumhydroxid zu einer signifikanten alkalischen Hydrolyse der Estergruppen des thermoplastischen Elastomers kommt.

[0015] Es wurde gefunden, dass die Ca/Li-Komplexfette vorzugsweise so herzustellen sind, dass die für die Umsetzung erforderliche Menge an Lithium-Verbindung und Calcium-Verbindung so bemessen wird, dass sichergestellt ist, dass die reaktivere Lithium-Verbindung (vorliegend bevorzugt LiOH) mit den Carboxylgruppen der eingesetzten Carbonsäuren so vollständig wie möglich abreagiert und die verbleibenden, mit der Lithium-Verbindung nicht umgesetzten Carboxylgruppen quasi im Überschuss mit Calciumverbindungen (vorliegend bevorzugt $\text{Ca}(\text{OH})_2$) umgesetzt sind.

[0016] Weiterhin sollen die im Überschuss vorhandenen Calciumseifen für eine herabgesetzte mechanische Stabilität bzw. niedrigere Fließgrenze nach dem Einlauf der Gelenkwellen und somit zu einer verbesserten Versorgung der Reibstellen in den Gleichlaufgelenken führen.

[0017] Um den durch den erhöhten Calciumanteil beobachteten Tropfpunktabfall, z.B. auf unter 180°C zu kompensieren, beinhaltet die Produktformulierung ein zusätzliches Komplexmierungsmittel. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung wird daher als Ca/Li-Komplexfett bzw. Ca/Li-Komplexseifenfett und nicht als Ca/Li-Fett oder Ca/Li-Seifenfett bezeichnet.

[0018] Die Verwendung von überschüssigem Calciumhydroxid und/oder überschüssigen Calciumseifen wirkt den sauren Alterungsprodukten entgegen, wie sie auch durch den Einsatz von Additiven entstehen. Die Alterungsprodukte tragen zur Zerstörung der Faltenbälge bei.

[0019] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 ist unabhängig voneinander vorzugsweise wie folgt aufgebaut:

- a) einem Basisöl (umfassend eine Basisölmischung), vorzugsweise von 55 bis 92 Gew.% und insbesondere 70 bis 85 Gew.%,
- b) Additiven, vorzugsweise von 0,5 bis 40 Gew.% und insbesondere 2 bis 10 Gew.%,
- c) Verdicker, wobei der Verdicker eine Komplexseife ist, die eine Calcium/Lithium-Seife und 1 bis 20 Gew.% Komplexmierungsmittel umfasst, und die Calcium/Lithium-Seife vorzugsweise von 5 bis 25 Gew.% und insbesondere zu 10 bis 20 Gew.% enthalten ist, und
- d) überschüssigem $\text{Ca}(\text{OH})_2$, vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.%.

[0020] Die Gew.% - Angaben beziehen sich auf die Gesamtzusammensetzung und gelten jeweils unabhängig voneinander. Ein Bestandteil, der einer der Gruppen a), b) c) oder d) zugeordnet wird, kann nicht gleichzeitig Bestandteil einer anderen Gruppe a) bis d) sein.

[0021] Die Zusammensetzung ist weiter charakterisiert durch ein Calcium- /Lithium-Molverhältnis von größer 1,0 bis 5,0 zu 1, vorzugsweise 1,2 bis 3,0 zu 1 und insbesondere 1,4 bis 2,4 zu 1, wobei das Verhältnis durch sämtliche anwesenden Calcium- und Lithiumverbindungen bestimmt ist, d.h. es wird z.B. auch das vorhandene $\text{Ca}(\text{OH})_2$ umfasst.

[0022] Insbesondere wird das Verdickungsmittel so eingesetzt, dass die Zusammensetzung soviel Verdickungsmittel enthält, dass ein Konuspenetrationswert (Walkpenetration) von 265 bis 385 mm/10 (bei 25°C), vorzugsweise 285 bis 355 mm/10, erhalten wird (bestimmt nach DIN ISO 2137 bzw. ASTM D 0217-97).

[0023] Als Grundöle sind übliche bei Raumtemperatur flüssige Schmieröle geeignet. Das Grundöl weist vorzugsweise eine kinematische Viskosität von 20 bis 2500 mm^2/s , insbesondere von 40 bis 500 mm^2/s bei 40°C auf.

[0024] Die Grundöle können als Mineralöle oder Syntheseöle klassifiziert werden. Als Mineralöle werden z.B. betrachtet naphthenbasische Mineralöle und paraffinbasische Mineralöle, gemäß Klassifizierung nach API Group I. Chemisch modifizierte aromaten- und schwefelarme Mineralöle mit geringem Anteil an gesättigten Verbindungen und gegenüber

Group I - Ölen verbessertem Viskositäts-/Temperatur-Verhalten, klassifiziert nach API Group II und III, sind ebenfalls geeignet.

[0025] Als Syntheseöle genannt seien Polyether, Ester, Polyalphaolefine, Polyglykole und Alkylaromaten und deren Mischungen. Die Polyether-Verbindung kann freie Hydroxylgruppen aufweisen, aber auch vollständig verethert oder Endgruppen verestert sein und/oder aus einer Startverbindung mit einer oder mehreren Hydroxy- und/oder Carboxylgruppen (-COOH) hergestellt sein. Möglich sind auch Polyphenylether, ggf. alkyliert, als alleinige Komponenten oder besser noch als Mischkomponenten. Geeignet einsetzbar sind Ester einer aromatischen Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure, mit einem oder in Mischung vorliegenden C2- bis C22-Alkoholen, Ester von Adipinsäure, Sebacinsäure, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Pentaerythrit oder Dipentaerythrit mit aliphatischen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten C2 bis C22-Carbonsäuren, C18-Dimersäureestern mit C2 bis C22-Alkoholen, Komplexester, als Einzelkomponenten oder in beliebiger Mischung.

[0026] Die Ca-/Li-Seife ist ein Gemisch aus Calciumsalzen und Lithiumsalzen einer oder mehrerer gesättigter oder ungesättigter Mono-Carbonsäuren mit 10 bis 32 Kohlenstoffatomen, ggf. substituiert, insbesondere mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt entsprechende Hydroxycarbonsäuren. Geeignete Carbonsäuren sind z.B. Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Stearinsäure oder Behensäure sowie bevorzugt 12-Hydroxystearinsäure. Anstelle der freien Säuregruppe können auch entsprechende niedere Alkoholester unter Verseifung eingesetzt werden, z. B. entsprechende Triglyceride sowie die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl- oder sec.-Butylester der Säure/Hydroxysäure, um eine bessere Dispersion zu erzielen.

[0027] Die Ca-/Li-Seife wird durch die Anwesenheit eines Komplexierungsmittels zur Ca-/Li-Komplexseife. Komplexmierungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind:

(a) als fakultativer Bestandteil ein Alkali- (bevorzugt Lithiumsalz), Erdalkali- (bevorzugt Calciumsalz) oder Aluminiumsalz einer gesättigten oder ungesättigten Mono - Carbonsäure oder auch Hydroxycarbonsäuren mit 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder

als notwendiger Bestandteil ein Alkali- (bevorzugt Lithiumsalz), Erdalkali- (bevorzugt Calciumsalz) oder Aluminiumsalz einer Di-Carbonsäure mit 2 bis 16, insbesondere 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, jeweils ggf. substituiert, und/oder

(b) als fakultativer Bestandteil ein Alkali- und/oder Erdalkalisalz der Borsäure und/oder Phosphorsäure, insbesondere Umsetzungsprodukte mit LiOH und/oder Ca(OH)₂.

[0028] Als Mono-Carbonsäuren sind insbesondere geeignet Essigsäure und Propionsäure. Ebenfalls geeignet sind auch Hydroxybenzoesäuren wie Parahydroxybenzoesäure, Salicylsäure, 2-Hydroxy-4-hexylbenzoesäure, Metahydroxybenzoesäure, 2,5-Dihydroxybenzoesäure (Gentisinsäure), 2,6-Dihydroxybenzoesäure (Gammaresorcylnsäure) oder 4-Hydroxy-4-methoxybenzoesäure. Als Dicarbonsäuren sind insbesondere geeignet Adipinsäure (C₆H₁₀O₄), Sebacinsäure (C₁₀H₁₈O₄), Azelainsäure (C₉H₁₆O₄) und/oder 3-tert.-Butyl-Adipinsäure (C₁₀H₁₈O₄).

Als Borat (b) kann beispielsweise Metaborat, Diborat, Tetraborat oder Orthoborat, wie z.B. Monolithiumorthoborat oder Calciumorthoborat, eingesetzt werden. Als Phosphate kommen Alkali- (bevorzugt Lithium-) sowie Erdalkali- (bevorzugt Calcium-) dihydrogenphosphat, -hydrogenphosphat, oder -pyrophosphat in Frage.

[0029] Fakultativ können zusätzlich Bentonite, wie Montmorillonit (deren Natrium-Ionen ggf. durch Ammonium-Ionen ausgetauscht bzw. teilausgetauscht sind), Aluminosilikate, Tonerden, Kieselsäure (z.B. Aerosil), Kupferphthalocyanine oder auch Di- und Polyharnstoffe als Co-Verdicker eingesetzt werden.

[0030] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten weiterhin Additive als Zusatzstoffe. Übliche Zusatzstoffe im Sinne der Erfindung sind Antioxidationsmittel, Verschleißschutzmittel, Korrosionsschutzmittel, Detergentien, Farbstoffe, Schmierfähigkeitsverbesserer, Viskositätsadditive, Reibungsminderer und Hochdruckadditive.

[0031] Beispielhaft genannt seien:

- Antioxidationsmittel wie Amin-Verbindungen (z.B. Alkylamine oder 1-Phenylaminonaphthalin), aromatische Amine, wie z.B. Phenyl-naphthylamine oder Diphenylamine, Phenol-Verbindungen (z.B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol), Sulfurantioxidantien, Zinkdithiocarbamat oder Zinkdithiophosphat;
- Hochdruckadditive wie organische Chlorverbindungen, Schwefel, Phosphor oder Calciumborat, Zinkdithiophosphat, organische Bismuthverbindungen;
- die "Öligkeit" verbessernde Wirkstoffe wie C2- bis C6- Polyole, Fettsäuren, Fettsäureester oder tierische oder pflanzliche Öle;
- Antikorrosionsmittel wie z.B. Petroleumsulfonat, Dinonylnaphthalinsulfonat oder Sorbitanester;
- Metalldeaktivatoren wie z.B. Benzotriazol oder Natriumnitrit;
- Viskositätsverbesserer wie z.B. Polymethacrylat, Polyisobutyl, oligo-Dec-1-ene, und Polystyrole.
- Verschleißschutzadditive und Reibungsminderer wie Organomolybdänkomplexe (OMC), Molybdän-di-alkyl-dithiophosphate, Molybdän-di-alkyl-dithiocarbamate oder Molybdänsulfid-di-alkyl-dithiocarbamate, insbesondere Molybdän-di-n-butyl-dithiocarbamat und Molybdändisulfid-di-alkyldithiocarbamat (Mo₂O_mS_n(dialkylcarbamat)₂ mit m = 0

bis 3 und $n = 4$ bis 1) oder aromatische Amine,

- Reibungsminderer wie z.B. funktionelle Polymere wie z.B. Oleylamide, organische Verbindungen auf Polyether- und Amidbasis, z.B. Alkylpolyethylenglykoltetradecylenglykoether oder Molybdändithiocarbamat.

[0032] Darüber hinaus enthalten die erfindungsgemäßen Schmierfettzusammensetzungen übliche Additive gegen Korrosion, Oxidation und zum Schutz gegen Metalleinflüsse, die als Chelatverbindungen, Radikalfänger, UV-Umwandler, Reaktionsschichtbildner und dergleichen wirken.

[0033] Als Festschmierstoffe können z.B. Polymerpulver wie Polyamide, Polyimide oder PTFE, Graphit, Metalloxide, Bornitrid, Metallsulfide wie z.B. Molybdändisulfid, Wolframdissulfid oder Mischsulfide auf Basis von Wolfram, Molybdän, Bismuth, Zinn und Zink, anorganische Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle, wie z.B. CalciumCarbonat, Natrium- und Calciumphosphate, eingesetzt werden. Festschmierstoffe können in folgende vier Gruppen unterteilt werden: Verbindungen mit Schichtgitterstruktur, wie Molybdändisulfid und Wolframdissulfid, Graphit, hexagonales Bornitrid und einige Metallhalogenide; oxidische und hydroxidische Verbindungen der Übergangs- und Erdalkalimetalle bzw. deren Carbonate oder Phosphate; weiche Metalle und/oder Kunststoffe.

[0034] Das Dichtungsmaterial, eingeschlossen sind Kapselmateriale, das mit dem Schmierstoff in Kontakt steht, ist nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ein Polyester, vorzugsweise ein thermoplastisches Copolyester-Elastomer umfassend Hartsegmente mit kristallinen Eigenschaften und einem Schmelzpunkt über 100°C und Weichsegmente, die eine Glasübergangstemperatur von weniger als 20°C, vorzugsweise weniger als 0°C, aufweisen.

[0035] Geeignet sind insbesondere Polychloroprenkautschuk und thermoplastische Polyester (TPE), thermoplastische Polyetherester (TEEE = thermoplastisches Ether-Ester-Elastomer). Letztere sind unter den Handelsbezeichnungen Arnitel® von DSM, Hytrel® von DuPont und PIBI-Flex® von P-Group auf dem Markt erhältlich.

[0036] Die WO 85/05421 A1 beschreibt ein solches geeignetes Polyetherester-Material für Faltenbälge, auf Basis von Polyetherestern. Ebenfalls ein Balgkörper als Spritzgußteil aus einem thermoplastischen Polyester-Elastomeren ist in der DE 35 08 718 A genannt.

[0037] Die Hartsegmente sind z.B. aus mindestens einem aliphatischen Diol oder Polyol und mindestens einer aromatischen Di- oder Polycarbonsäure abgeleitet, die Weichsegmente mit elastischen Eigenschaften z.B. aus Etherpolymeren wie z.B. Polyalkylenoxidglykolen oder nicht aromatischen Dicarbonsäuren und aliphatischen Diolen. Derartige Verbindungen werden z.B. als Copolyetherester bezeichnet.

[0038] Copolyetherester - Zusammensetzungen werden in Bauteilen beispielsweise dann verwendet, wenn das daraus hergestellte Bauteil einer häufigen Deformation oder Vibrationen ausgesetzt wird. Sehr gut bekannte Anwendungen sind in diesem Zusammenhang Faltenbälge bzw. Federbälge zum Schutz von Antriebswellen und Transmissionswellen, Gelenksäulen und Aufhängungseinheiten sowie Dichtungsringen. In solchen Anwendungen kommt das Material auch häufig oder kontinuierlich in Kontakt mit Schmiermitteln wie Schmierfetten.

[0039] Technisch kann so vorgegangen werden, dass der Faltenbalg durch Spritzblasen, Spritzextrudieren oder Extrusionsblasformen hergestellt wird, wobei ggf. zuvor in die Form ringförmige Teile aus Gummi an die beiden zukünftigen Einspannstellen eingelegt werden.

[0040] Die Beständigkeit der Copolyetheresterzusammensetzung gegenüber den Wirkungen von Ölen und Fetten ist einer der Gründe für ihre breite Verwendung neben ihrer einfachen Verarbeitbarkeit in relativ komplexe Geometrien.

[0041] Ein Schmierfett gemäß vorliegender Erfindung soll bevorzugt, aber nicht ausschließlich zur Schmierung von Gleichlaufgelenken (homokinetische Gelenke oder "constant velocity joint" CVJ) eingesetzt werden, wie sie z.B. in Antriebswellen für Kraftfahrzeuge und Maschinen verwendet werden. Aufgabe eines Gleichlaufgelenkes ist die gleichmäßige Drehmomentübertragung von einer Welle auf eine winklig dazu angebrachte zweite Welle bei Beugungswinkeln von bis zu 50°.

[0042] Im Kraftfahrzeugbau werden Gleichlaufgelenke insbesondere bei frontgetriebenen und allradgetriebenen Fahrzeugen eingesetzt und generell in zwei Gruppen eingeteilt: Gleichlauffestgelenke und Gleichlaufverschiebegelenke. Zur Gruppe der Gleichlauffestgelenke gehören Kugelgleichlaufgelenke ("Ball Joints" BJ) und Gleichlaufgelenke vom nicht abgesetzten Typ ("Undercut Free" UJ). Die Gruppe der Gleichlaufverschiebegelenke bilden Tripoden-Gleichlaufgelenke ("Tripod Joints" TJ), Double-Offset-Gelenke ("Double offset Joints" DOJ) und gekreuzt gefräste Gleichlaufgelenke ("Cross Groove Joins" LJ). Im Gegensatz zu den Gleichlauffestgelenken sorgen Gleichlaufverschiebegelenke nicht nur für die gleichmäßige Drehmomentübertragung bei unterschiedlichen Beugewinkeln, sondern zusätzlich für einen Längenausgleich der Antriebswelle, die das Getriebe mit dem Rad verbindet.

[0043] Da Gleichlaufgelenke nahezu ausschließlich mit Schmierfetten geschmiert werden, werden sie in der Regel mit einem Faltenbalg eingekapselt, um einen Schmierfettaustritt bzw. das Eindringen von Schmutz oder Feuchtigkeit zu verhindern. Dieser Faltenbalg ist meistens einteilig ausgeführt und wird nach der Befettung bzw. Montage des Gleichlaufgelenkes über die Antriebswelle gestülpt.

[0044] Das Eigenschaftsprofil der unterschiedlichen Fette, wie nachfolgend hergestellt, ist durch die Figuren und die Tabelle 1 näher gekennzeichnet. Es zeigen:

Fig.1 die Walkbeständigkeit der Beispielfette nach DIN ISO 2137,

Fig. 2 bis 5 die Verträglichkeit der Fette gemäß Versuchsbeispielen mit verschiedenen TEEE-Balgmateriale, dargestellt über die prozentuale Änderung der Reißdehnung nach thermischer Alterung im Schmierfett,

Fig. 6 die mittlere Lebensdauer von Gleichlauflagerungen, dargestellt in der Anzahl der Überrollungen und

Fig. 7 den Wirkungsgrad von Gleichlauflagerungen, dargestellt mit der mittleren Betriebstemperatur über die gesamte Prüfdauer.

[0045] Im Einzelnen zeigen die Figuren:

Fig.1: Änderung der Konsistenz nach Pw 100.000 Doppeltakten nach DIN ISO 2137 in Abhängigkeit des Ca/Li-Verhältnisses

Fig. 2: Änderung der Reißdehnung bei TPE ARNITEL EB 464 nach DIN 53455 nach 336 stündiger Einlagerung im Schmierfett bei 125 °C

Fig. 3: Änderung der Reißdehnung bei TPE HYTREL 8105 BK nach DIN 53455 nach 336 stündiger Einlagerung im Schmierfett bei 125 °C

Fig. 4: Änderung der Reißdehnung bei TPE HYTREL 8223 BK nach DIN 53455 nach 336 stündiger Einlagerung im Schmierfett bei 125°C

Fig. 5: Änderung der Reißdehnung bei TPE PIBE-FLEC 5050 nach DIN 53455 nach 336 stündiger Einlagerung im Schmierfett bei 125°C

Fig. 6: Lebensdauer auf dem Gelenkwellenprüfstand "GIM Four Square Test Rig" im UF Festgelenk Verspannmoment 500 Nm, Beugewinkel 10°, Drehzahl 250 rpm

Fig.: 7: Betriebstemperatur auf dem Gelenkwellenprüfstand "GIM Four Square Test Rig" im UF Festgelenk Verspannmoment 500 Nm, Beugewinkel 10°, Drehzahl 250 rpm

[0046] Die Herstellung der Schmierfette kann z.B. wie folgt erfolgen:

Einmischen der Salz-/ Metallverbindung in die Carbonsäureverbindung, die ggf. mit der Basisölkomponente gestreckt sein kann, und ggf. gleichzeitiges Erwärmen des Gemisches auf eine Temperatur über 70 °C zur Bildung eines eingedickten Schmierfettprodukts, Abkühlen des Schmierfettprodukts und ggf. Hinzufügen von Wasser, Einwirkenlassen von Scherkräften auf das Gemisch, z.B. mit einer Zahnkolloidmühle, einem Hochdruckhomogenisator und/oder einem Dreiwalzenstuhl.

[0047] Hierzu wird ein Gefäß mit einem Rührer in einem ersten Schritt bei einer Drehzahl von 0 bis 150 U/min mit 3 bis 40 Gew% der Eduktkomponenten des Verdickungsmittels und 20 bis 90 Gew% des Basisöls beschickt, bezogen auf das Gesamtgewicht der fertigen Schmierfettzusammensetzung.

[0048] Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Verdicker in-situ im Basisöl synthetisiert, bevorzugt unter Druck und unter erhöhter Temperatur in einem geschlossenen Reaktionsgefäß, wie einem Autoklaven.

[0049] Herstellungsbeschreibung Beispiel A bis C (Vergleichsbeispiel):

Die Herstellungen der Beispielformulierungen A-C beruhen auf bekannten und üblichen Verfahren zur Herstellung entsprechender Verdicker.

[0050] Herstellungsbeschreibung Beispiel E:

In einen Reaktor wurden in 12.000 g einer Basisölmischung 1.540 g 12-Hydroxistearinsäure (12-HSA) und 560 g Sebacinsäure vorgelegt und bis zum Schmelzen der 12-HSA unter Rühren erwärmt. Im nächsten Schritt wurden 125 g LiOH und 295 g Ca(OH)₂ zugegeben. Das Ca(OH)₂ wurde vor der Zugabe in den Reaktor in 300g Wasser angelöst. Der Ansatz wurde in einem festgelegten Temperaturprogramm auf die vorgesehene maximale Prozesstemperatur unter Rühren erwärmt. In der Abkühlphase wurden dem Ansatz bei bestimmten Temperaturen Additive zugegeben. Nach der Einstellung des Ansatzes auf die gewünschte Konsistenz durch Zugabe von 5.400 g der Basisölmischung wurde das Endprodukt über Zahnkolloidmühle homogenisiert.

[0051] Herstellungsbeschreibung Beispiel D und G :Die Herstellung der Beispielformulierungen wurde analog der Beispielformulierung E durchgeführt unter Veränderung der LiOH und Ca(OH)₂-Mengen.

Tabelle 1: Formulierungsbeispiele

	Beispiel A	Beispiel B	Beispiel C	Beispiel D	Beispiel E	Beispiel G
	Referenz A	Referenz B	Referenz C	Erfindung	Erfindung	Erfindung
Verdicker	LiX+Ca	LiX+CaX	LiX/CaX	CaX/LiX	CaX/LiX	CaX/LiX
Herstellung	1/1 compound	1/1 compound	in situ	in situ	in situ	in situ
Stoffmenge an Ca [mol-%]	0.010	0.019	0.011	0.016	0.020	0.024
Stoffmenge an Li [mol-%]	0.033	0.033	0.028	0.016	0.015	0.012
Faktor Stoffmenge% Ca / Li	0.31	0.58	0.39	1.01	1.35	2.04
1. Formulierung						
1.1 Fettsäuren:						
12-HSA	7.34	4.39	6.64	7.95	7.69	7.52
Mischfettsäure		2.78				
Rindertalg		2.68				
1.2 Alkali:						
LiOH*H ₂ O	1.39	1.39	1.18	0.67	0.62	0.50
Ca(OH) ₂	0.77	1.42	0.82	1.20	1.48	1.80
1.3 Komplexierungsmittel:						
Azelainsäure	1.59	1.59				
Sebacinsäure			2.32	2.78	2.83	2.85
Essigsäure		2.42				
Trinatriumphosphat		0.13				
Dinatriumtetraborat		0.13				
1.4 Basisöle:						
naphthenbasisches Basisöl	49.60	34.37	43.17	41.20	41.50	40.62
paraffinbasisches Basisöl	34.85	44.20	41.37	41.70	41.38	42.12
1.5 Zusätze:						
Antioxidant 1	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.51
Antioxidant 2	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.51
EP/AW	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.51
Festschmierstoff 1	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	1.02
Festschmierstoff 2	1.98	2.00	2.00	2.00	2.00	2.04

Patentansprüche

1. Calcium/Lithium-Komplexfett - Zusammensetzung aufweisend:

- a) zumindest ein Basisöl,
 b) zumindest ein Additiv,
 c) zumindest einen Verdicker, wobei der Verdicker eine Komplexseife ist, die eine Calcium/Lithium-Seife und zumindest ein Komplexmierungsmittel umfasst, wobei das Komplexmierungsmittel ein Alkali-, Erdalkali- oder Aluminiumsalz einer Dicarbonsäure mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen, ggf. substituiert, ist, und
 d) überschüssiges $\text{Ca}(\text{OH})_2$,

wobei die Zusammensetzung ein Calcium zu Lithium Molverhältnis von größer 1,0 bis 5,0 zu 1 aufweist, bezogen auf das Verhältnis sämtlicher Calcium und Lithium Atome in den anwesenden Calcium- und Lithiumverbindungen.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung enthält:

- a) 55 bis 92 Gew.%, insbesondere 70 bis 85 Gew.%, des Basisöls,
 b) 0,5 bis 40 Gew.%, insbesondere 2 bis 10 Gew.%, Additive,
 c) 5 bis 25 Gew.% Calcium/Lithium-Seife und
 1 bis 20 Gew.% Komplexmierungsmittel, und
 d) überschüssiges $\text{Ca}(\text{OH})_2$, vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.%,

jeweils bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

3. Zusammensetzung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung einen Konuspenetrationswert (Walkpenetration) von 265 bis 385 mm/10 (bei 25°C), vorzugsweise 285 bis 355 mm/10, bestimmt nach ISO 2137, aufweist.4. Zusammensetzung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Grundöl eine kinematische Viskosität von 20 bis 2500 mm^2/s , vorzugsweise von 40 bis 500 mm^2/s , bei 40 °C aufweist.5. Zusammensetzung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Calcium/Lithiumseife ein Gemisch bzw. Umsetzungsprodukt aus Lithiumsalz und Calciumsalz einer gesättigten oder ungesättigten Mono-Carbonsäure mit 10 bis 32 Kohlenstoffatomen, ggf. substituiert, ist, besonders bevorzugt entsprechender Hydroxycarbonsäuren.6. Zusammensetzung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Komplexmierungsmittel besteht aus:

- einem Alkali-, bevorzugt Lithiumsalz, Erdalkali-, bevorzugt Calciumsalz, oder Aluminiumsalz einer Di-Carbonsäure mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen, ggf. substituiert.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zumindest eine Komplexmierungsmittel ein Lithium- oder Calciumsalz einer Dicarbonsäure mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, ggf. substituiert, ist.8. Zusammensetzung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Calcium zu Lithium Molverhältnis berechnet basierend auf dem molaren Verhältnis von $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ von 1,2 bis 5,0 zu 1, von 1,2 bis 3,0 zu 1 und insbesondere 1,4 bis 2,4 zu 1 beträgt.9. Zusammensetzung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Verdicker durch gemeinsame Umsetzung zumindest einer Calcium-Verbindung und zumindest eine Lithium-Verbindung mit Carbonsäuren und/oder den substituierten Carbonsäuren in Gegenwart des Komplexmierungsmittels herstellbar ist, und die Calcium-Verbindung(en) im Überschuss eingesetzt werden und zumindest eine Calcium-Verbindung $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist.

10. Gleichlaufgelenk aufweisend eine Kapselung im Bereich einer Schmierstelle, wobei die Kapselung ein thermoplastisches Elastomer enthaltend Esterbindungen aufweist oder daraus besteht und die Kapselung eine Zusammensetzung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche einschließt.

11. Gleichlaufgelenk nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kapselung

- a) aus Polyetherestern besteht oder diese enthält und/oder
- b) die Kapselung ein Faltenbalg ist.

12. Verwendung der Zusammensetzung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Schmierung mindestens eines Gleichlaufgelenks, insbesondere als Teil homokinetischer Gelenkwellen.

13. Verwendung nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gleichlaufgelenk eine Kapselung, insbesondere aus einem thermoplastischen Elastomer, im Bereich einer Schmierstelle aufweist und die Kapselung insbesondere ein Faltenbalg ist.

14. Verfahren zur Herstellung einer Calcium/Lithium-Komplexfett - Zusammensetzung enthaltend oder bestehend aus:

- a) zumindest ein Basisöl,
- b) zumindest ein Additiv,
- c) zumindest einen Verdicker, wobei der Verdicker eine Komplexseife ist, die eine Calcium/Lithium-Seife und zumindest ein Komplexierungsmittel umfasst und überschüssiges Ca(OH)_2 , und wobei das Komplexierungsmittel ein Alkali-, Erdalkali-, oder Aluminiumsalz einer Dicarbonsäure mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen, ggf. substituiert, ist, wobei die Zusammensetzung ein Calcium zu Lithium Molverhältnis von größer 1,0 bis 5,0 zu 1 aufweist, bezogen auf das Verhältnis sämtlicher Calcium und Lithium Atome in den anwesenden Calcium- und Lithiumverbindungen,

wobei zumindest eine Calcium-Verbindung und zumindest eine Lithiumverbindung gemeinsam "in-situ" mit Carbonsäuren, ggf. ganz oder teilweise substituiert, und den Verdickern umgesetzt werden, und die Calcium-Verbindung(en) im Überschuss eingesetzt werden und zumindest eine Calcium-Verbindung Ca(OH)_2 ist.

15. Verfahren nach Anspruch 14 **dadurch gekennzeichnet, dass** die die Carbonsäuren substituierte Carbonsäuren sind, insbesondere Hydroxycarbonsäuren.

Claims

1. Calcium/lithium-complex grease composition comprising:

- a) at least one base oil,
- b) at least one additive,
- c) at least one thickener, wherein the thickener is a complex soap, comprising a calcium/lithium soap and at least one complexing agent, wherein the complexing agent is an alkali salt, and alkaline earth salt or an aluminum salt of a dicarboxylic acid having 2 to 16 carbon atoms, optionally substituted, and
- d) an excess of Ca(OH)_2 ,

wherein the composition comprises a calcium to lithium molar ratio of greater than 1.0 to 5.0 : 1, with reference to the ratio of all calcium and lithium atoms present in the calcium- and lithium compounds.

2. Composition according to claim 1, **characterized in that** the composition contains:

- a) 55 to 92 wt.%, in particular 70 to 85 wt.%, of the base oil,
- b) 0,5 to 40 wt.%, in particular 2 to 10 wt.% of the additive,
- c) 5 to 25 wt.% calcium/lithium-soaps and 1 to 20 wt.% of the complexing agent, and
- d) excess Ca(OH)_2 , preferably 0,01 to 2 wt%,

each amount being relative to the total composition.

3. Composition according to at least one of the preceding claims, **characterized in that** the composition has a cone penetration value (walk penetration) of 265 to 385 mm/10 (at 25°C), preferably 285 to 355 mm/10, determined according to ISO 2137.

4. Composition according to at least one of the preceding claims, **characterized in that** the base oil has a kinematic viscosity of 20 to 2500 mm²/s, preferably of 40 to 500 mm²/s, at 40 °C.
5. Composition according to at least one of the preceding claims, **characterized in that** the calcium/lithium soap is a mixture or conversion product respectively of a lithium salt and calcium salt of a saturated or unsaturated monocarboxylic acid having 10 to 32 carbon atoms, optionally substituted, particularly preferred of corresponding hydroxycarboxylic acids.
6. Composition according to at least one of the preceding claims, **characterized in that** the complexing agent consists of :
 - an alkali salt, preferably lithium salt, an alkaline earth salt, preferably calcium salt, or an aluminum salt of a dicarboxylic acid having 2 to 16 carbon atoms, optionally substituted.
7. Composition according to claim 1, **characterized in that** the at least one complexing agent is a lithium salt or calcium salt of a dicarboxylic acid having 2 to 12 carbon atoms, optionally substituted.
8. Composition according to at least one of the preceding claims, **characterized in that** the calcium to lithium molar ratio calculated based on the molar ratio of LiOH·H₂O to Ca(OH)₂ is from 1,2 to 5,0 : 1, from 1,2 to 3,0 : 1 and in particular from 1,4 to 2,4 : 1.
9. Composition according to at least one of the preceding claims, **characterized in that** the thickener is obtainable by joint conversion of at least one calcium-compound and at least one lithium compound with carboxylic acids and/or the substituted carboxylic acids in the presence of the complexing agent, and the calcium-compound(s) are used in molar excess and at least one calcium-compound is Ca(OH)₂.
10. The constant velocity joint having an encapsulation in the area of a lubrication point, wherein the encapsulation comprises a thermoplastic elastomer containing ester compounds or consists thereof and the encapsulation includes a composition according to at least one of the preceding claims.
11. The constant velocity joint according to claim 10, **characterized in that** the encapsulation
 - a) consists of or includes polyetheresters and/or
 - b) the encapsulation is a boot.
12. Use of the composition according to at least one of claims 1 to 9 for lubrication of at least one constant velocity joint, preferably as part of homokinetic joint shafts.
13. Use according to claim 12, **characterized in that** the constant velocity joint comprises an encapsulation, preferably of a thermoplastic elastomer, in the area of lubrication point and the encapsulation preferably is a boot.
14. Process for the production of a calcium/lithium-complex grease composition comprising or consisting of:
 - a) at least one base oil,
 - b) at least one additive,
 - c) at least one thickener, wherein the thickener is a complex soap comprising a calcium/lithium soap and at least one complexing agent, andan excess of Ca(OH)₂,
and wherein the complexing agent is an alkali salt, and alkaline earth salt or an aluminum salt of a dicarboxylic acid having 2 to 16 carbon atoms, optionally substituted,
wherein the composition comprising a calcium to lithium molar ratio of greater than 1.0 to 5.0 to 1, with respect to the ratio of all calcium and lithium atoms present in the calcium- and lithium compositions,
wherein at least one calcium-compound and at least one lithium compound together being converted "in-situ" with carboxylic acids, optionally substituted in whole or in part, and the thickener, and the calcium-compound(s) are used in molar excess and at least one calcium-compound is Ca(OH)₂.
15. Process according to claim 14, **characterized in that** the carboxylic acids being substituted carboxylic acids, pref-

erably hydroxy carboxylic acids.

Revendications

1. Composition de graisses complexes de calcium/lithium comprenant :

- a) au moins une huile de base ;
- b) au moins un additif ;
- c) au moins un épaississant, l'épaississant étant un savon complexe, qui comporte un savon de calcium/lithium et au moins un agent complexant, l'agent complexant étant un sel alcalin, alcalino-terreux ou d'aluminium d'un acide dicarboxylique ayant 2 à 16 atomes de carbone, éventuellement substitué ; et
- d) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en excès,

la composition présentant un rapport molaire calcium sur lithium de plus 1,0 à 5,0 sur 1, par rapport au rapport des atomes de calcium et de lithium totaux dans les composés du calcium et du lithium présents.

2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée par le fait que** la composition contient :

- a) 55 à 92 % en poids, en particulier 70 à 85 % en poids, de l'huile de base ;
- b) 0,5 à 40 % en poids, en particulier 2 à 10 % en poids, d'additifs ;
- c) 5 à 25 % en poids de savon de calcium/lithium et 1 à 20 % en poids d'agent complexant ; et
- d) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en excès, de préférence 0,01 à 2% en poids ;

chacun par rapport à la composition totale.

3. Composition selon au moins l'une des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** la composition présente une valeur de pénétration de cône (pénétration traitée) de 265 à 385 mm/10 (à 25°C), de préférence de 285 à 355 mm/10, déterminée selon ISO 2137.

4. Composition selon au moins l'une des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** l'huile de base présente une viscosité cinématique de 20 à 2500 mm²/s, de préférence de 40 à 500 mm²/s, à 40°C.

5. Composition selon au moins l'une des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le savon de calcium/lithium est un mélange ou un produit de réaction d'un sel de lithium et d'un sel de calcium d'un acide monocarboxylique saturé ou insaturé ayant 10 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué, de manière particulièrement préférée des acides hydroxycarboxyliques correspondants.

6. Composition selon au moins l'une des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** l'agent complexant est constitué de :

- un sel alcalin, de préférence de lithium, un sel alcalino-terreux, de préférence de calcium, ou un sel d'aluminium d'un acide dicarboxylique ayant 2 à 16 atomes de carbone, éventuellement substitué.

7. Composition selon la revendication 1, **caractérisée par le fait que** ledit au moins un agent complexant est un sel de lithium ou de calcium d'un acide dicarboxylique ayant 2 à 12 atomes de carbone, éventuellement substitué.

8. Composition selon au moins l'une des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le rapport molaire calcium sur lithium calculé sur la base du rapport molaire de $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ sur $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est de 1,2 à 5,0 sur 1, de 1,2 à 3,0 sur 1 et en particulier de 1,4 à 2,4 sur 1.

9. Composition selon au moins l'une des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** l'épaississant est apte à être obtenu par réaction conjointe d'au moins un composé du calcium et d'au moins un composé du lithium avec des acides carboxyliques et/ou les acides carboxyliques substitués en présence de l'agent complexant, et le(s) composé(s) du calcium est (sont) utilisé(s) en excès et au moins un composé du calcium est $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

10. Joint homocinéétique présentant un encapsulage dans la région d'un point de lubrification, dans lequel l'encapsulage

présente un élastomère thermoplastique contenant des liaisons ester ou constitué de celles-ci et l'encapsulage comprend une composition selon au moins l'une des revendications précédentes.

11. Joint homocinétique selon la revendication 10, **caractérisé par le fait que** l'encapsulage

- a) est constitué de polyétheresters ou contient ceux-ci et/ou
- b) l'encapsulage est un soufflet.

12. Utilisation de la composition selon au moins l'une des revendications 1 à 9 pour la lubrification d'au moins un joint homocinétique, en particulier en tant que partie d'arbres articulés homocinétiques.

13. Utilisation selon la revendication 12, **caractérisée par le fait que** le joint homocinétique présente un encapsulage, en particulier en un élastomère thermoplastique, dans la région d'un point de lubrification et l'encapsulage est en particulier un soufflet.

14. Procédé de fabrication d'une composition de graisses complexes de calcium/lithium contenant ou constituée de :

- a) au moins une huile de base ;
- b) au moins un additif ;
- c) au moins un épaississant, l'épaississant étant un savon complexe, qui comporte un savon de calcium/lithium et au moins un agent complexant et

Ca(OH)₂ en excès, et dans lequel l'agent complexant est un sel alcalin, alcalino-terreux ou d'aluminium d'un acide dicarboxylique ayant 2 à 16 atomes de carbone, éventuellement substitué, dans lequel la composition présente un rapport molaire calcium sur lithium de plus 1,0 à 5,0 sur 1, par rapport au rapport des atomes de calcium et de lithium totaux dans les composés du calcium et du lithium présents, dans lequel au moins un composé du calcium et au moins un composé du lithium sont mis à réagir conjointement « in situ » avec des acides carboxyliques, éventuellement totalement ou partiellement substitués, et l'épaississant, et le(s) composé(s) du calcium est (sont) utilisé(s) en excès et au moins un composé du calcium est Ca(OH)₂.

15. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé par le fait que** les acides carboxyliques sont des acides carboxyliques substitués, en particulier des acides hydroxycarboxyliques.

Delta PW60

Fig. 1

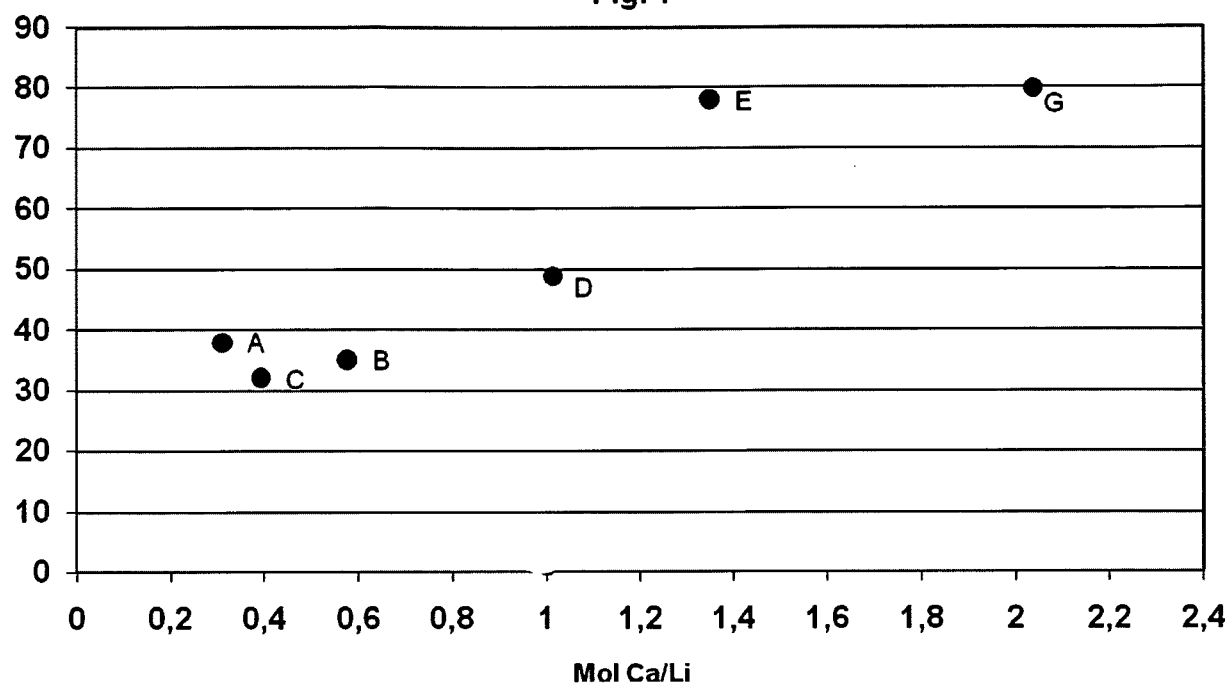


Fig.2

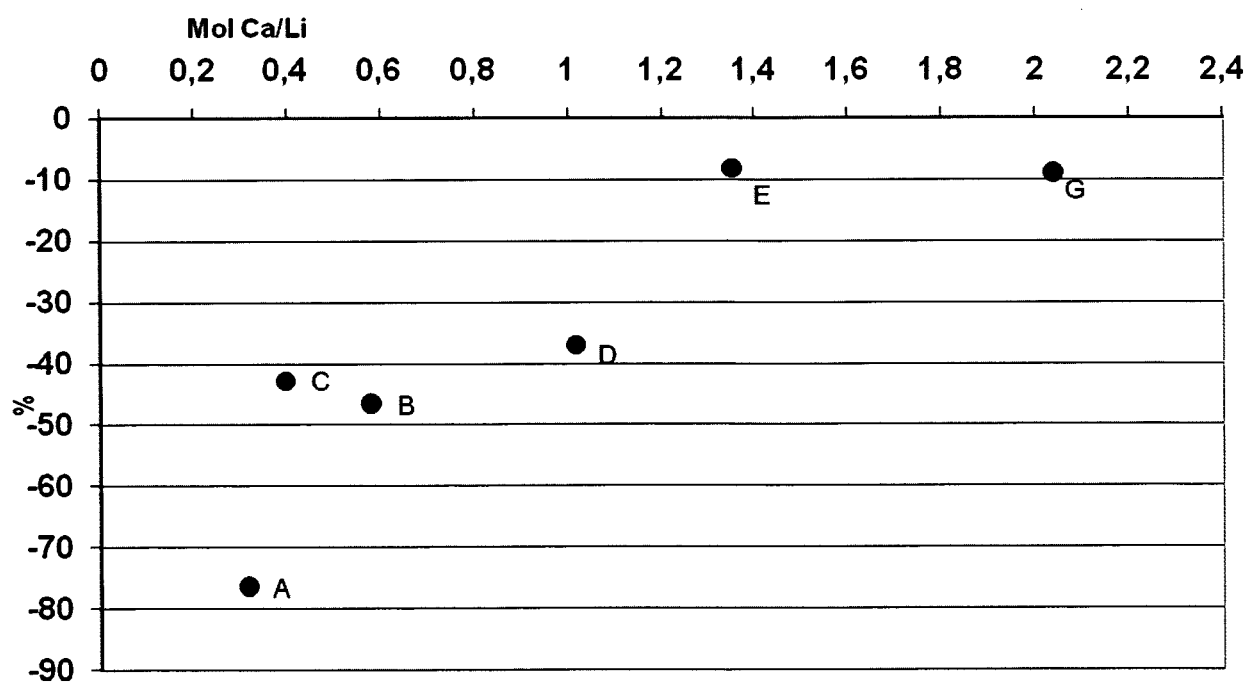


Fig. 3

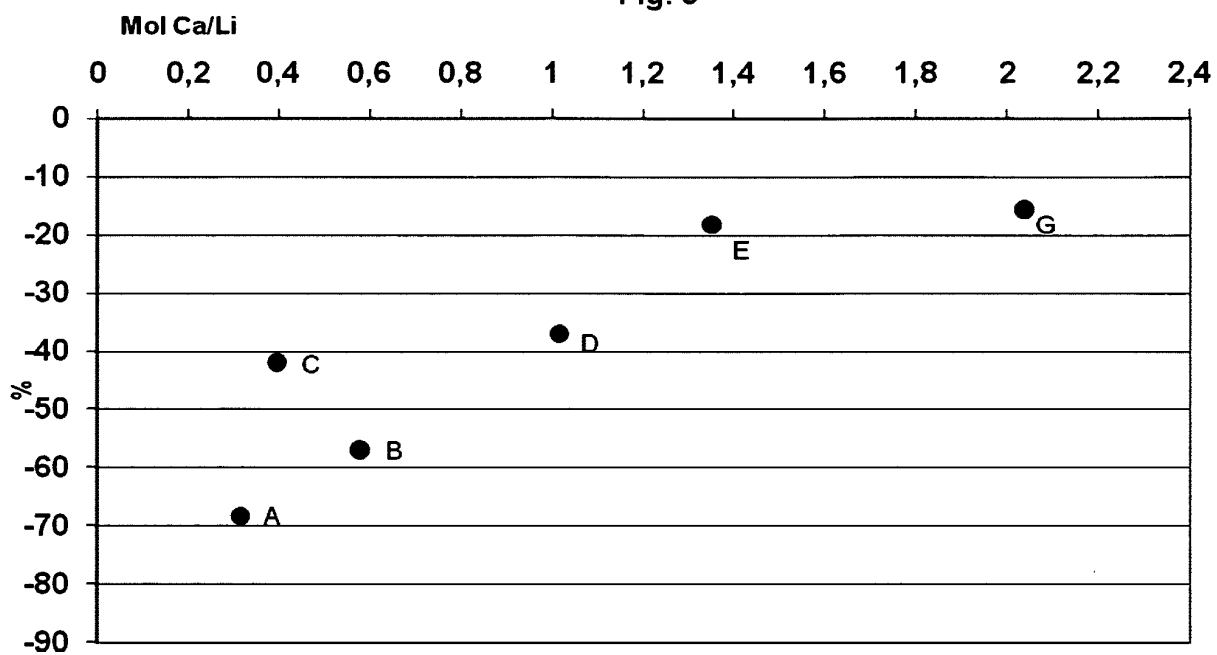


Fig. 4

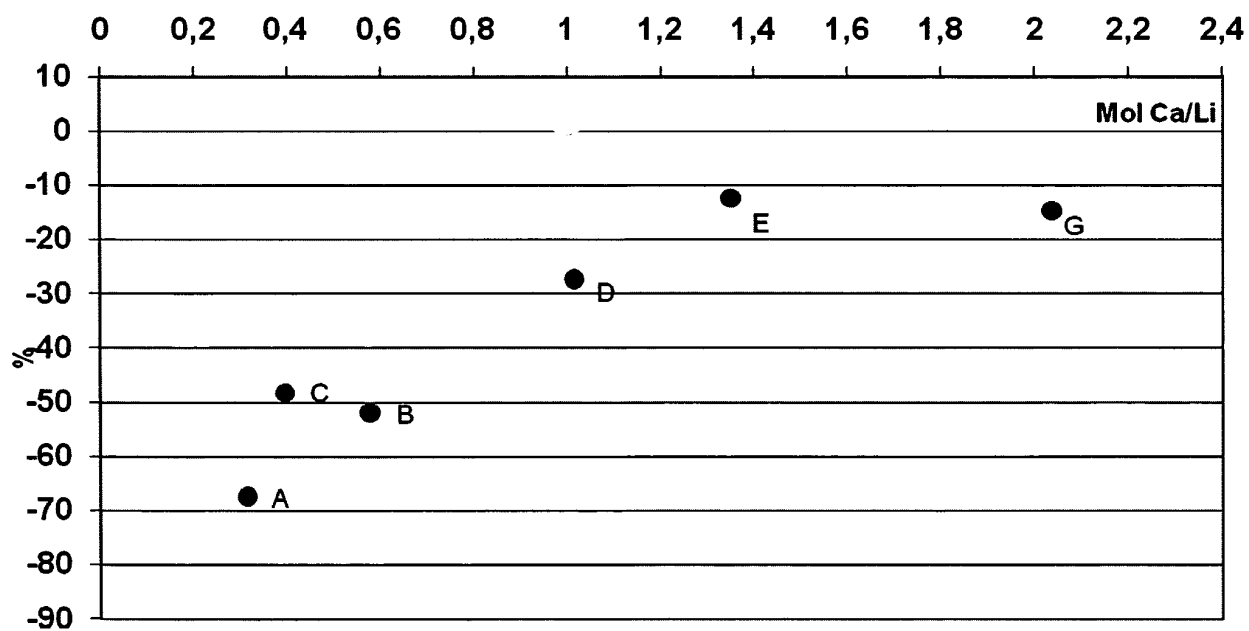


Fig. 5

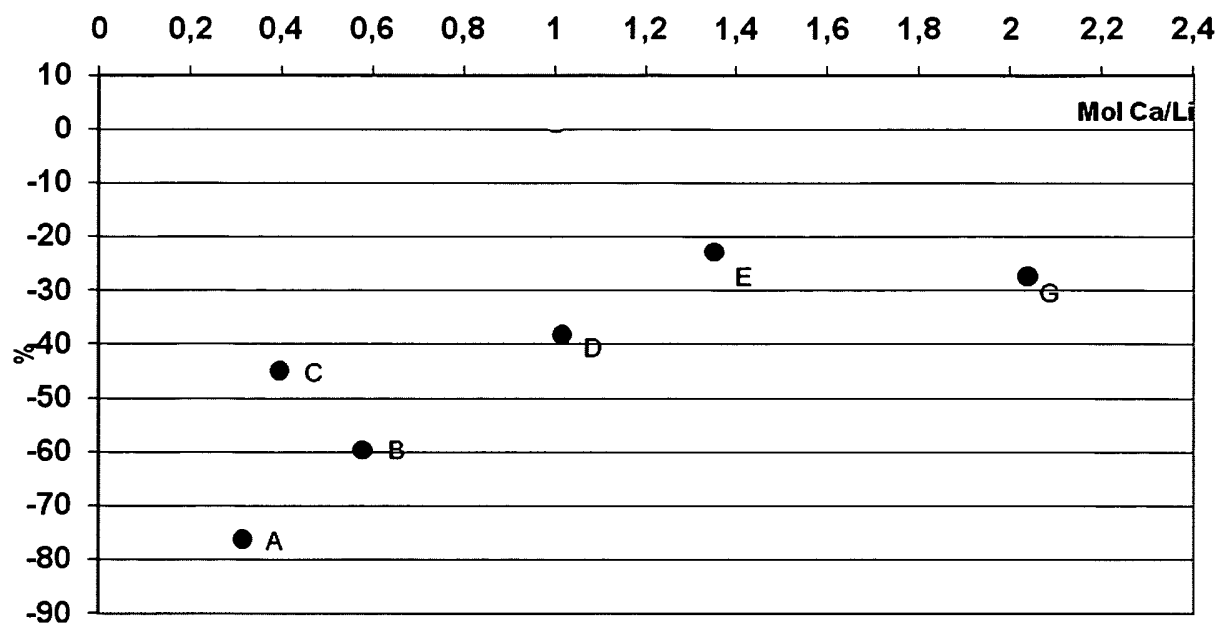


Fig. 6

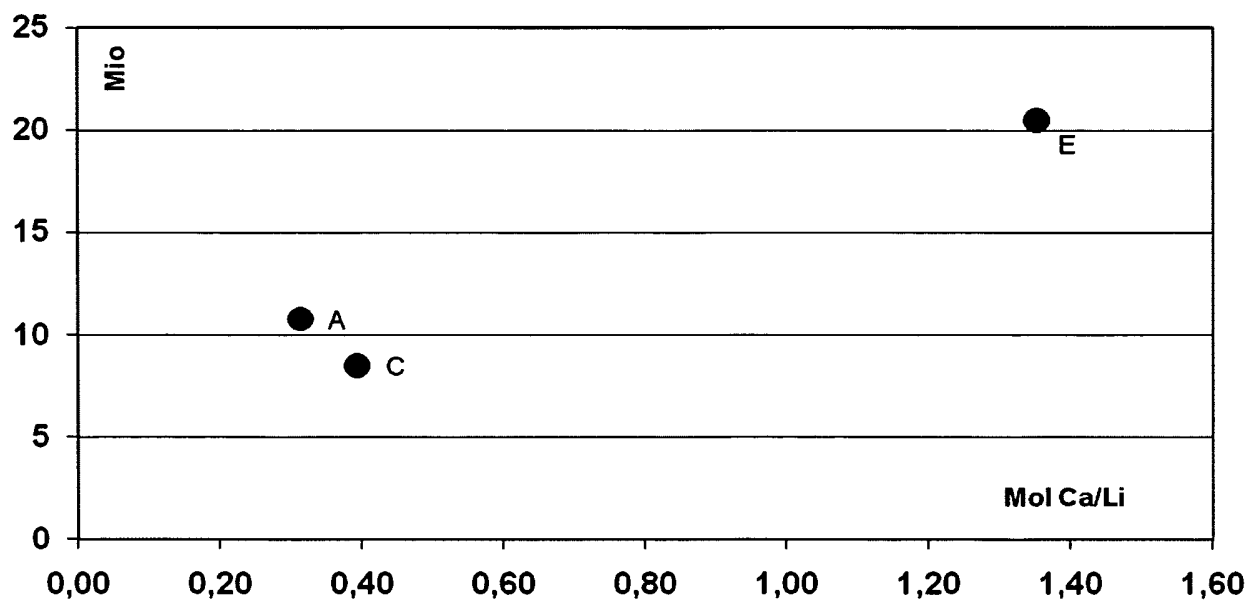
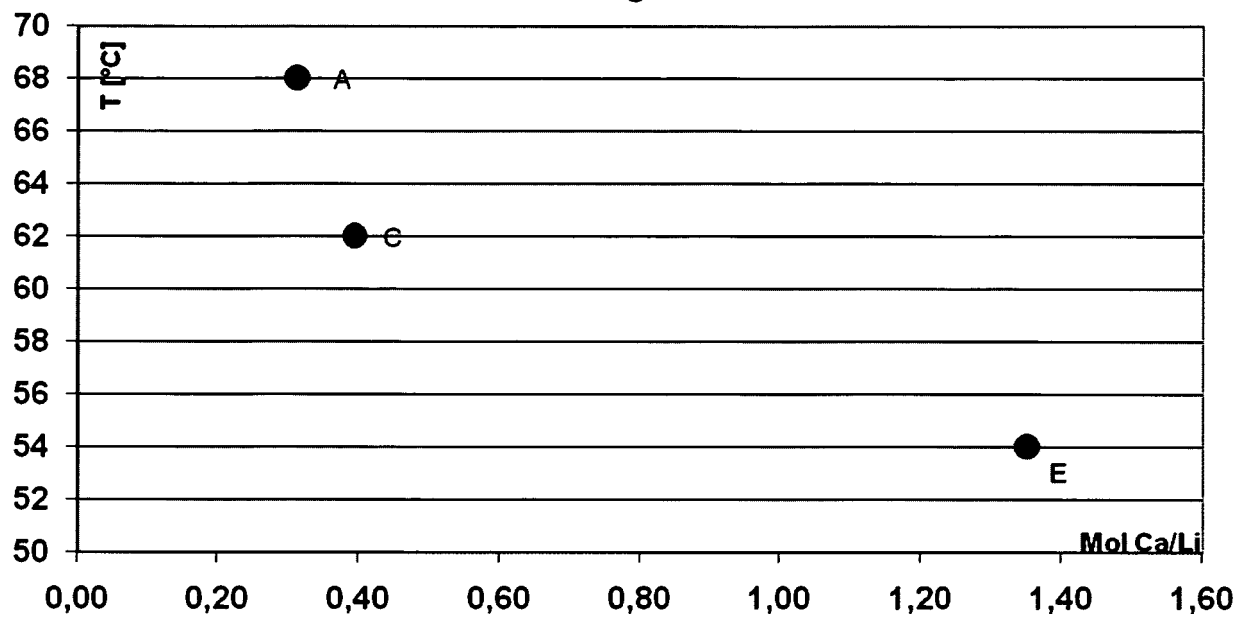


Fig. 7



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 4986923 A [0009]
- WO 9411470 A [0009]
- CN 1276412 A [0009]
- US 2929782 A [0009]
- WO 9602615 A [0009]
- WO 8505421 A1 [0036]
- DE 3508718 A [0036]