



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102458642 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 16

(21) 申请号 201080031192. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 05. 20

B01J 13/16 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01J 13/18 (2006. 01)

0902469 2009. 05. 20 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 01. 11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2010/052248 2010. 05. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02010/134044 FR 2010. 11. 25

(71) 申请人 道达尔炼油与销售部

地址 法国皮托

(72) 发明人 E. 马特雷 A. 博菲特 C. 冈尼奥德

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

权利要求书 2 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

用于传动油的新型添加剂

(57) 摘要

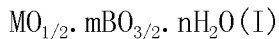
本发明涉及包含芯和聚合物壳的微胶囊,所述芯含有分散在一种或多种无机、合成或天然润滑基础油 (lubricating base oils) 中的一种或多种任选地水合的碱金属硼酸盐。本发明进一步涉及包含本发明微胶囊的润滑油。本发明还涉及本发明微胶囊用于润滑组合物的耐磨和 / 或耐极压添加剂的用途。本发明进一步涉及通过界面聚合制备微胶囊的方法。

1. 微胶囊,包含:

● 芯,其包含分散在一种或多种矿物、合成或天然润滑剂基础油中的一种或多种任选地水合的碱金属硼酸盐,和

● 聚合物壳。

2. 权利要求 1 的微胶囊,其中,所述碱金属硼酸盐为具有以下通式的化合物:



其中, M 为碱金属、优选为钠或钾, m 为 2.5-4.5 的数值,且 n 为 0.50-2.40 的数值,式 (I) 的单体重复单元可重复数次。

3. 权利要求 1-2 之一的微胶囊,其中,所述聚合物选自聚酯、聚氨酯、聚酰胺、聚脲、或者它们的共聚物、聚丙烯腈、乙烯基树脂或氨基塑料树脂,优选地,所述聚合物选自聚脲。

4. 权利要求 1-3 之一的微胶囊,其具有 0.1 μm-50 μm、优选 0.1 μm-1 μm 的直径。

5. 权利要求 1-4 之一的微胶囊,其中,所述硼酸盐为直径 1-300nm、优选 10-200nm、优选 20-40nm 的纳米球体。

6. 权利要求 1-5 之一的微胶囊,其中,所述芯进一步包含油溶性分散剂,所述油溶性分散剂优选选自单独或混合物形式的以下物质:磺酸盐,优选聚异丁烯基磺酸盐;硫化或未经硫化的水杨酸盐;环烷酸盐;硫化或未经硫化的苯酚盐;聚亚烷基琥珀酰亚胺,优选聚异丁烯基琥珀酰亚胺;胺;或者季铵。

7. 包含权利要求 1-6 之一的微胶囊的润滑油。

8. 权利要求 7 的润滑油,其具有 500-5000ppm 的硼元素重量含量,所述硼元素重量含量根据标准 NFT 60-106 测得。

9. 权利要求 7-8 之一的润滑油,其进一步包含:

- 一种或多种耐磨和耐极压添加剂,所述耐磨和耐极压添加剂优选选自有机多硫化物、磷酸盐或磷酸酯、亚磷酸盐或亚磷酸酯、二巯基噻二唑、苯并三唑,和 / 或

- 一种或多种摩擦改进剂,所述摩擦改进剂优选选自多元醇与脂肪酸的单酯。

10. 权利要求 7-9 的润滑油作为传动装置润滑剂、优选作为用于齿轮箱或轮轴的润滑剂的用途。

11. 经由界面聚合制备微胶囊的方法,其中,将含有以 M1 表示的第一单体及一种或多种添加剂的以 S1 表示的疏水相分散在连续相中,该连续相由不与所述疏水相溶混的由 S2 表示的非水有机溶剂形成,而且,包含允许 M1 链聚合的引发剂或导致与 M1 的缩聚反应的单体 M2 以形成作为所述微胶囊的壳成分的聚合物或共聚物。

12. 权利要求 11 的生产微胶囊的方法,其包括以下步骤:

(1) 将单体 M1 溶解在包含一种或多种矿物、合成或天然来源的油、蜡或油脂以及一种或多种添加剂的疏水相 S1 中,

(2) 在包含溶剂 S2 以及任选的一种或多种表面活性剂的连续相中,形成得自步骤 (1) 的混合物的分散体,

(3) 向所述连续相中加入允许 M1 链聚合的引发剂或导致与 M1 的缩聚反应的单体 M2,以形成为所述微胶囊的壳成分的聚合物或共聚物。

13. 权利要求 11-12 的方法,其中,所述溶剂 S2 为具有高于 25、优选高于 30 的介电常数的极性非质子溶剂。

14. 权利要求 13 的方法,其中,所述溶剂 S2 选自二甲基亚砷 (DMSO)、1- 甲基 -2- 吡咯烷酮、乙腈、甲酰胺、甲基甲酰胺、二甲基甲酰胺、乙酰胺、甲基乙酰胺、二甲基乙酰胺。

15. 权利要求 11-14 的方法,其中,使用一种或多种表面活性剂进行所述疏水相在所述连续相中的分散,优选地,所述表面活性剂包含在所述溶剂 S2 中。

16. 权利要求 15 的方法,其中,所述表面活性剂为具有 10-15 的 HLB 的非离子型表面活性剂。

17. 权利要求 15 或 16 的方法,其中,所述表面活性剂选自脂肪醇、脂肪胺、脂肪酸、脂肪酸与一元醇或多元醇的酯,这些化合物经过或未经乙氧基化,优选乙氧基化的油酸、乙氧基化的三苯乙烯基苯酚、聚氧化乙烯山梨醇六油酸酯。

18. 权利要求 11-17 的方法,其中,所述疏水相 S1 包含分散在一种或多种矿物、合成或天然的润滑油中的任选地水合的碱金属硼酸盐。

19. 权利要求 11-18 的方法,其中,所述单体 M1 并且任选地 M2 为至少双官能的单体,优选双官能或三官能的。

20. 权利要求 11-18 的方法,其中,在步骤 (3) 溶解允许 M1 链聚合的引发剂。

21. 权利要求 11-18 的方法,其中,在步骤 (3) 溶解单体 M2。

22. 权利要求 18 的方法,其中, M1 为酰二氯或二异氰酸酯,且 M2 为二元醇或二元胺。

23. 权利要求 11-22 的方法,其用于生产权利要求 1-6 的微胶囊。

24. 权利要求 1-6 的微胶囊作为用于润滑组合物的耐磨和 / 或耐极压添加剂的用途。

用于传动油的新型添加剂

技术领域

[0001] 本发明的主题涉及可例如在传动装置润滑剂中有用的新型换硼酸盐 (borated) 耐极压添加剂 (extreme-pressure additive)。这些添加剂为齿轮提供了非常有效的抗点蚀现象的保护并表现出改善的耐水性。

背景技术

[0002] 机动车辆传动装置经常在重负载下运行,这是用于传动装置的润滑剂含有耐极压添加剂 (EP) 的原因,其通过化学形成吸附在摩擦表面上的保护膜来保护摩擦表面。

[0003] 具体地说,用于齿轮箱的润滑剂具有提高齿轮的齿对于点蚀的耐受性的作用,所述点蚀是经由疲劳致损的典型原因且其由于在重负载下的反复应力而发生。

[0004] 点蚀在长的老化时间后发生且先于看得见的劣化 (deterioration) 发生。

[0005] 其机理是模糊的,但该现象从表面以下一定深度处的裂纹产生开始,这些裂纹传播且当在表面上形成正交裂纹 (normal cracks) 时,存在材料的突然碎裂 (chipping)。该现象的预防包括:借助于部件的适当的几何形状来降低接触应力,以及通过防止粘附来减少摩擦。

[0006] 润滑剂通过其粘性以及其添加剂的物理化学反应性而参与该预防过程。在耐点蚀性方面,对于齿轮润滑剂的规范是极端严苛的。

[0007] 用于传动装置配制物的耐极压添加剂可为包含硫、磷、硫磷、氮和硫、氯、硼的化合物,例如,硫化烯烃、磷酸盐/酯、二硫代磷酸盐/酯、二硫代氨基甲酸盐/酯、水合碱金属硼酸盐。

[0008] 最经常使用的最常见的耐极压添加剂为包含硫、磷或硫磷的化合物。但是,由于水合碱金属硼酸盐提供了优异的负载能力和良好的热稳定性两者,因而,水合碱金属硼酸盐也作为耐极压添加剂用于传动装置润滑剂组合中。

[0009] 对于硼酸盐的可接受温度范围远远比对于硫-磷化合物的可接受温度范围宽 ($0^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$),而且,在点蚀防护方面,目前使用硫、磷或硫-磷添加剂的技术未实现使用硼酸盐所实现的性能水平。因此,当在齿轮箱中使用含有作为 EP 添加剂的硼酸盐的传动油时,齿轮的齿不必已经进行高成本的表面处理以增强其对点蚀的固有耐受性。

[0010] 在通过电沉积而沉积时,硼酸盐作为摩擦表面上的非牺牲型膜。而且,通过硼酸盐与其琥珀酰亚胺围绕物 (environment) 或者与齿材料中所存在的氮的反应可形成硼氮化物的摩擦化学膜(在压力和温度的极端条件下)。电沉积和摩擦化学膜这两者在极压接触下均保护所述表面。

[0011] 除了这些优异的 EP 性能外,硼酸盐还具有良好的耐氧化性、无味、无毒、不与弹性体密封物反应(避免泄漏问题)且对金属不是侵蚀性的 (aggressive)。

[0012] 在润滑剂中用作耐极压添加剂的硼酸盐典型地为固体结晶纳米球体的形式,其通常具有 1-300nm 的直径、通过表面活性剂分散在油基体中。

[0013] 尽管硼酸盐具有优异的极压性能且其具有许多优点,但是,当存在润滑剂被水污

染的风险时,使用硼酸盐是不期望的。因为无机硼酸盐是部分可溶于水的,分子中所存在的水的量可增多,这将具有改变硼酸盐结构的效果。在介质中大量水的存在下,具有随后改变的结构硼酸盐可结晶并形成尺寸大于 100 μm 的叶片状晶体 (bladed crystal)。

[0014] 当结晶现象开始时,球形硼酸盐的比例降低,所述晶体的比例和尺寸提高,从而硼酸盐在耐磨和耐极压性能方面的品质降低。在该情况中,硼酸盐甚至可能卡住齿轮箱的同步系统。因此,有必要保护硼酸盐不受水以完全确保其机械性能并避免齿轮的任何卡住。

[0015] 一个解决方案,例如,可由通过设计密封系统来相应地改变齿轮箱而组成,但是,这使制造者承担了额外的复杂性。

[0016] 换硼酸盐的 (borated) 油对水的敏感性问题是本领域众所周知的,而且,虽然进行了改进,但该问题从未被完全解决。

[0017] 在改进上的主要工作已经集中于硼酸盐的围绕物 (分散剂、清洁剂、摩擦改进剂等),以限制水进入到添加剂的芯中或者改变硼酸盐的劣化动力学。

[0018] 例如,申请 EP0976813 公开了用于传动装置润滑剂的 EP 添加剂组合物,其包含 30-70 重量%的水合碱金属硼酸盐、10-30%的有机多硫化物、1-20%的多元醇烷基琥珀酸酯、0.5-20%的高碱性硫化水杨酸盐清洁剂或高碱性硫化水杨酸盐 / 苯酚盐混合物、以及任选地包含最高达 20%的多元醇脂肪酸酯。

[0019] 申请 EP1298191 公开了润滑组合物,其包含分散在基础油中的水合碱金属硼酸盐、以及包括琥珀酸聚亚烷基分散剂与聚异丁烯基磺酸盐的金属盐的分散剂混合物。

[0020] 文献 US2007/145326 描述了旨在释放热量的组合物,且其包括包封层和包含基体和散热剂 (heat delivery agent) 的芯,疏水性蜡环绕所述散热剂 (heat delivery agent)。

[0021] 但是,以分散剂和特定的摩擦改进剂环绕硼酸盐未容许叶片状晶体形成的完全消失,这意味着,它们仍不能用于未装有密封系统的齿轮箱。因此,需要允许使润滑组合物中的硼酸盐不受水的新的解决方案。

[0022] 本发明的目的是通过硼酸盐在包括保护壳的微粒中的微胶囊化来解决该问题。

[0023] 微胶囊化是这样的过程,经由该过程,将制品包封在包括壳或膜 (典型地为聚合物型的壳或膜) 的空心微粒中,所述壳或膜包封含有所述制品的固体或液体芯。这些直径典型地为 0.1-1000 μm 的微粒称为微胶囊。

[0024] 取决于被包封的分子,发现了在农业 (化肥、杀虫剂)、卫生 (药物治疗)、化妆品、纺织品领域中的应用。

[0025] 例如,申请 W02008/151941 公开了生产具有芯的微胶囊的方法,所述芯由液态烃和蜡组成,且被丙烯酸类或氨基塑料树脂型的聚合物膜环绕。该申请还列举了微胶囊的许多可能的应用。

[0026] M Masuko 等人 (Tribology International 41 (2008), 1097-1102) 也描述了包含用于润滑剂的耐磨添加剂 (二烷基二硫代磷酸锌) 的微胶囊的制备,以改善该添加剂的抗氧化性。

[0027] 专利 US5112541 也描述了润滑剂和油溶性添加剂的微胶囊化。

[0028] 但是,能够获得这些微胶囊的所有现有技术方法均依赖于这样的步骤:形成分散在水介质中的疏水油相 (例如任选地含有添加剂的润滑油) 的乳液,随后,在油 / 水界面处

进行聚合。

[0029] 使用这些现有技术方法生产含硼酸盐的微胶囊是不合乎期望的,因为本文的微胶囊化追求的真正目的是使硼酸盐不受水。在本发明的情况下,现有技术的实施将导致与水接触的硼酸盐晶体的结构改变,这将使所述硼酸盐晶体不适于用作润滑剂(尤其是传动装置润滑剂)中的耐极压添加剂。

[0030] 对于制备包含以下的微胶囊而言:

[0031] ● 芯,其包含疏水相和添加剂,以及

[0032] ● 聚合物壳,

[0033] 当所述添加剂的性能被水劣化时,现有技术的界面聚合技术通常不适合的。

[0034] 因此,需要这样的方法,其无需使用任何含水相即允许生产包括聚合物型膜以及芯(所述芯包括疏水相和添加剂)的微胶囊,从而防止所述添加剂被水劣化。所述方法是本发明的进一步主题。

发明内容

[0035] 本发明的主题涉及包含如下的微胶囊:

[0036] ● 芯,其包括分散在一种或多种矿物、合成或天然润滑基础油中的一种或多种任选水合的碱金属硼酸盐,和

[0037] ● 聚合物壳。

[0038] 优选地,这些微胶囊的芯中所含的碱金属硼酸盐为具有以下通式的化合物:

[0039] $MO_{1/2} \cdot mBO_{3/2} \cdot nH_2O$ (I)

[0040] 其中, M 为碱金属、优选为钠或钾, m 为 2.5-4.5 的数值且 n 为 0.50-2.40 的数值,式 (I) 的单体重复单元可重复数次。

[0041] 优选地,所述壳的聚合物选自聚酯、聚氨酯、聚酰胺、聚脲、或者它们的共聚物、聚丙烯腈、乙烯基树脂或氨基塑料树脂,优选地,所述聚合物选自聚脲。

[0042] 根据一个实施方案,这些微胶囊具有 0.1 μm -50 μm 、优选具有 0.1 μm -1 μm 的直径。

[0043] 优选地,微胶囊芯中所含的硼酸盐为具有 1-300nm、优选具有 10-200nm、优选具有 20-40nm 的直径的纳米球体。

[0044] 优选地,所述芯进一步包含油性分散剂,所述油性分散剂优选选自单独或混合物形式的以下物质:磺酸盐,优选聚异丁烯基磺酸盐;硫化或未经硫化的水杨酸盐;环烷酸盐;硫化或未经硫化的苯酚盐;聚亚烷基琥珀酰亚胺,优选聚异丁烯基琥珀酰亚胺;胺;或者季铵。

[0045] 本发明的进一步主题是包含如前所述的微胶囊的润滑油。

[0046] 优选地,所述润滑油具有 500-5000ppm 的硼元素重量含量,所述硼元素重量含量根据标准 NFT 60-106 测得。

[0047] 该润滑油可进一步包含:

[0048] - 一种或多种耐磨和耐极压添加剂,所述耐磨和耐极压添加剂优选选自有机多硫化物、磷酸盐或磷酸酯、亚磷酸盐或亚磷酸酯、二巯基噻二唑、苯并三唑,和 / 或

[0049] - 一种或多种摩擦改进剂,所述摩擦改进剂优选选自多元醇与脂肪酸的单酯。

[0050] 本发明的进一步主题是如前所述的润滑油作为传动装置润滑剂、优选作为用于齿轮箱或轮轴的润滑剂的用途。

[0051] 本发明的进一步主题是经由界面聚合制备微胶囊的方法,其中,将含有以 M1 表示的第一单体及一种或多种添加剂的以 S1 表示的疏水相分散在连续相中,该连续相由不与所述疏水相溶混的由 S2 表示的非水有机溶剂形成,而且,包含允许 M1 链聚合的引发剂或导致与 M1 的缩聚反应的单体 M2 以形成作为所述微胶囊的壳成分的聚合物或共聚物。

[0052] 优选地,所述微胶囊生产方法包括以下步骤:

[0053] (1) 将单体 M1 溶解在包含一种或多种矿物、合成或天然来源的油、蜡或油脂以及一种或多种添加剂的疏水相 S1 中,

[0054] (2) 在包含溶剂 S2 并且任选地包含一种或多种表面活性剂的连续相中,形成得自步骤 (1) 的混合物的分散体,

[0055] (3) 向所述连续相中加入允许 M1 链聚合的引发剂或导致与 M1 的缩聚反应的单体 M2,以形成作为所述微胶囊的壳成分的聚合物或共聚物。

[0056] 根据一个实施方案,所述溶剂 S2 为具有高于 25、优选高于 30 的介电常数的极性非质子溶剂。

[0057] 优选地,所述溶剂 S2 选自二甲基亚砜 (DMSO)、1-甲基-2-吡咯烷酮、乙腈、甲酰胺、甲基甲酰胺、二甲基甲酰胺、乙酰胺、甲基乙酰胺、二甲基乙酰胺。

[0058] 根据一个实施方案,使用一种或多种表面活性剂进行所述疏水相在所述连续相中的分散,优选地,所述表面活性剂包含在所述溶剂 S2 中。

[0059] 优选地,所述表面活性剂为具有 10-15 的 HLB 的非离子型表面活性剂。它们优选选自脂肪醇、脂肪胺、脂肪酸、脂肪酸与一元醇或多元醇的酯,这些化合物经过或未经乙氧基化 (ethoylated),优选乙氧基化的油酸、乙氧基化的三苯乙烯基苯酚、聚氧化乙烯山梨糖醇六油酸酯。

[0060] 根据一个实施方案,所述疏水相 S1 包含分散在一种或多种矿物、合成或天然来源的润滑油中的任选水合的碱金属硼酸盐。

[0061] 所述单体 M1 并且任选地 M2 优选为至少双官能的单体,优选双官能或三官能的。

[0062] 根据一个实施方案,在步骤 (3) 溶解允许 M1 链聚合的引发剂。

[0063] 根据另一实施方案,在步骤 (3) 溶解单体 M2。在该后一实施方案中,优选地, M1 为酰二氯或二异氰酸酯,且 M2 为二元醇或二元胺。

[0064] 本发明的进一步主题是用于生产本发明微胶囊的如前所述的方法。

[0065] 本发明的进一步主题是如前所述的微胶囊作为用于润滑组合物的耐磨和 / 或耐极压添加剂的用途。

具体实施方式

[0066] 微胶囊

[0067] 术语“微胶囊”是指这样的空心微胶囊,其包括包封固体或液体芯的壳或膜 (典型地为聚合物型的壳或膜),所述芯含有要保护并将以受控方式释放的活性物质。这些直径典型地低于 1000 μm 、特别是 0.1-1000 μm 的微粒称为微胶囊。

[0068] 本发明的微胶囊近似为球形。当提到微胶囊的直径或尺寸时,指的是微胶囊的最

大尺寸。本发明的微胶囊的直径优选为 0.1-50 μm 、更优选 0.2-10 μm ，或者 0.1-1.5 μm 、或者 0.3-4 μm 、或者 0.4-3 μm 、或者 0.1-1 μm 。合乎期望的是，微胶囊应当为均匀的尺寸。同样，合乎期望的是，所述优选均匀的尺寸为约几百纳米，典型地低于 4 微米，例如低于 3 微米，尤其是低于 1 或 2 微米，以便促进微胶囊在润滑油中的悬浮放置，在所述润滑油中，所述微胶囊作为添加剂加入。

[0069] 考虑到待装入胶囊的硼酸盐球的尺寸（为约至少几十纳米、甚至几百纳米），难以获得有效地包含硼酸盐的低于 0.1 μm 、甚至低于 0.2 μm 的微胶囊。

[0070] 微胶囊的尺寸可以通过如下测得：在放大倍数约为 1000 的光学显微镜下观测；或者使用本领域技术人员已知的任何其它技术。

[0071] 芯：

[0072] 本发明微粒的芯包含任选水合的碱金属硼酸盐，所述碱金属硼酸盐典型地为分散在一种或多种润滑基础油中的固体纳米球形式。

[0073] ● 硼酸盐：

[0074] 硼酸盐为具有硼和氧化合物的电正性化合物的盐，其任选地被水合。可以提及，例如，硼酸根离子 BO_3^{3-} 和偏硼酸根离子 BO_2^- 的盐。硼酸根离子 BO_3^{3-} 可形成各种多聚体离子，例如，三硼酸根离子 B_3O_5^- 、四硼酸根离子 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 、五硼酸根等。

[0075] 在本申请中，术语硼酸盐是指任选地水合的碱金属硼酸盐。这些优选为可由以下通式表示的化合物：

[0076] $\text{MO}_{1/2} \cdot m\text{BO}_{3/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (I)

[0077] 其中，M 为碱金属、优选为钠或钾，m 为 2.5-4.5 的数值且 n 为 0.5-2.4 的数值。式 (I) 的该单体重单元可任选地重复数次。

[0078] 在齿轮箱应用中，钠或钾的硼酸盐是优选的，因为它们具有较好的耐水性。特别地，优选具有约 1 : 2.5-1 : 4.5、或 1 : 2.75-1 : 3.25、优选约 1 : 3 的元素金属 / 硼之比的钠或钾的硼酸盐，而且，尤其优选式 $\text{KB}_3\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的三硼酸钾。

[0079] 为了制备能够容易地用于润滑组合物中的添加剂形式的硼酸盐，形成无定形硼酸盐的固体纳米球体的分散体，所述无定形硼酸盐的固体纳米球体例如具有约 1-300nm 的平均直径，其通过可为琥珀酰亚胺、磺酸盐等的分散剂分散在润滑基物中。

[0080] 典型地，这些球体具有约 10-200nm、典型地低于 100nm 或低于 50nm、优选 20-40nm 的直径。

[0081] 这些尺寸可以例如如下测得：在放大倍数约为 1000 的光学显微镜下；或者使用本领域技术人员已知的任何其它技术。

[0082] 包含三硼酸盐球体的传动装置润滑剂用添加剂可例如通过如下制备：在以琥珀酰亚胺和磺酸钙分散剂稳定的矿物油中，使 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的含水溶液乳化。

[0083] 水在 150°C 下的蒸发产生了固体形式的硼酸盐。如此获得的添加剂的粘度和极性与在其中制得分散体的油介质的粘度和极性相当。

[0084] 能够形成本发明微胶囊的芯的硼酸盐分散体的制备描述于例如申请 EP1298191 的第 [0064]-[0066] 段中。

[0085] 典型地，这些分散体包含 5-10 重量%、甚至 15 重量%的硼元素，其按照标准 NFT 60-106 测得。

[0086] ●分散剂：

[0087] 本发明微胶囊的芯包含分散在一种或多种矿物、合成或天然基础油中的硼酸盐。润滑剂领域的技术人员已知的任何分散剂均可用于分散本发明微胶囊中的硼酸盐。

[0088] 可用于本发明的分散剂的实例以名称“surface active agent”描述于专利 US2987476(第3栏第35行至第9栏第12行)中。这些是阴离子型化合物,例如,具有至少8个碳原子的有机酸的油溶性盐、磺酸盐、苯酚盐、水杨酸盐、环烷酸盐,优选碱或碱土金属的盐或者胺的盐。它们也为阳离子型化合物,例如,有机胺、酰亚胺或季铵。这些化合物能够单独或者以混合物的形式使用。

[0089] 含氮(尤其是琥珀酰亚胺型)化合物具有与硼酸盐的协同效应,因为它们有利于形成硼氮化物摩擦膜(tribofilm),该膜增强了硼酸盐在降低摩擦和极压方面的功能(activity)。在本发明中,优选其芯含有至少一种琥珀酰亚胺型分散剂的微胶囊。

[0090] 例如,申请 EP1298191 描述了硼酸盐在由聚亚烷基琥珀酰亚胺型分散剂(尤其是聚异丁烯琥珀酰亚胺(PIB琥珀酰亚胺))与聚异丁烯基磺酸盐的金属盐的混合物制得的润滑油中的分散体。

[0091] 申请 EP0976813 描述了在润滑油中的硼酸盐组合物,其中,所述润滑油包含以下作为分散剂:多元醇(季戊四醇)与 PIB 琥珀酰亚胺的反应产物;烷基水杨酸盐;以及硫化的烷基苯酚盐。

[0092] 所述混合物也可用作本发明微胶囊的芯中的分散剂。

[0093] ●润滑油：

[0094] 作为用于制备硼酸盐纳米球体的介质的润滑油可为矿物、合成或天然来源的任何润滑基础油。市售的分散体典型地在第 I 类矿物基础油(例如 150NS 型)中制备,但是,也可能使用例如第 II 或 III 类矿物基物、聚 α 烯烃型的合成基物或酯、天然来源的基物(例如含有脂肪酸甲酯的天然来源的基物)等、或者适用于这样的应用的任何其它基物。

[0095] 为了微胶囊化的目的,优选其中基础油的量最小的分散体,以提高如此制得的添加剂的效能。市售分散体包含 35 重量%范围内的基础油。优选含有不超过 35 重量%的一种或多种基础油的分散体,所述基础油优选不超过 25 重量%、更优选不超过 20 重量%、且进一步优选不超过 15 重量%。

[0096] 聚合物壳

[0097] 微胶囊的优点是存在将活性物质与外部环境分隔开的保护壳,其提供了活性物质的受控释放,尤其是通过该保护壳的破裂来提供。

[0098] 本发明的微胶囊的壳旨在使硼酸盐不受水(在使用时水可最终存在于传动装置润滑油中)。

[0099] 在本发明微胶囊中,不期望获得硼酸盐通过壳壁的渐进扩散,而是期望获得硼酸盐在金属-金属接触时的释放。因此,不合乎期望的是:通过除了在接触处所存在的约 GPa 级的强压力下的微胶囊破裂以外的其它方式释放硼酸盐。

[0100] 因此,期望的是:微胶囊壁应当稍微多孔,其由强交联聚合物形成。这就是优选将双官能或三官能的单体(即,具有若干个在聚合反应中涉及的化学官能团的单体)用于制造本发明的微胶囊的原因。

[0101] 此外,期望的是:本发明微胶囊壳的组成聚合物应当具有良好的耐热性(即,在使

用时可遇到的极端温度（即约 150–160℃）下不发生降解）和良好的机械强度，使它们能够经受在齿轮箱中所遇到的高剪切水平。

[0102] 本发明的微粒的壳可例如由以下聚合物形成：聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚脲型聚合物、或者它们的共聚物（任选地具有其它单体）、聚丙烯腈、乙烯基树脂、或者通过脲（ureas）与甲醛的缩合获得的氨基塑料树脂等。

[0103] 由于作为防水阻挡物的良好性能而知名的聚脲是尤其优选的。此外，聚脲具有良好的机械耐受性和良好的耐热性。

[0104] 如果本发明的微胶囊壳由具有水不溶性或疏水性的聚合物材料形成，则本发明的微胶囊壳将更加有效。所述化合物不具有与水互相作用的能力，并尤其不具有与水产生氢键的能力。使用前述聚合物和使用由烃衍生物获得的大部分聚合物时更是如此。要避免不饱和羧酸的某些聚合物（尤其是丙烯酸和甲基丙烯酸的聚合物），这是因为它们具有与水形成凝胶的能力。因此，优选其壳包含至少一种疏水性聚合物的微胶囊。

[0105] 本发明的微胶囊可用作润滑组合物（尤其是用于传动装置（特别是齿轮箱和轮轴，优选手动齿轮箱和重型车辆轮轴）的润滑剂）中的耐磨和耐极压添加剂。当使用时，微胶囊的壳使硼酸盐不受可存在于油介质中的水。硼酸盐在压力非常高（GPa）的金属-金属接触处释放，然后，通过在摩擦部件的表面上形成膜而起到作为耐极压添加剂的常规作用。

[0106] 润滑传动油：

[0107] 本发明的进一步主题涉及包含前述微胶囊的润滑剂。

[0108] 本发明的微胶囊能够以可变的量结合到润滑组合物中，所述量取决于微胶囊中所含的水合硼酸盐的使用和数量。

[0109] 包含本发明微胶囊的润滑组合物尤其用作用于传动装置（不管是用于轻型还是重型车辆），更优选地用于齿轮箱、轮轴，以及进一步优选地用于手动齿轮箱和重型车辆轮轴的润滑剂。

[0110] 典型地，在用于齿轮箱的润滑组合物中，调节所述微胶囊的重量百分数，以使得根据 NFT 60-106 测得的齿轮箱油中的硼元素重量含量为 500–5000ppm、优选为 1000–3000ppm、或者为 1500–2800ppm、优选为约 2500ppm。

[0111] 其它添加剂：

[0112] 本发明的润滑组合物还可包含适于其使用的任何类型添加剂，尤其是其它耐磨和耐极压添加剂、摩擦改进剂、抗氧化剂、清洁剂、分散剂、腐蚀抑制剂等。

[0113] ●耐磨和耐极压添加剂

[0114] 这些添加剂最经常地为硫、磷、或者硫-磷化合物，例如，二硫代氨基甲酸盐/酯、噻二唑、二巯基噻二唑、苯并噻唑、有机多硫化物（尤其是硫化烯烃），特别是：三硫化物；烷基磷酸酯/盐或烷基膦酸酯/盐；磷酸；亚磷酸；亚磷酸和磷酸的单酯、二酯和三酯、以及它们的盐；硫代磷酸、硫代亚磷酸、这些酸的酯以及它们的盐；以及二硫代磷酸酯/盐等。

[0115] 所有这些化合物均能够单独或以混合物的形式用于本发明润滑组合物中。

[0116] ●摩擦改进剂：

[0117] 举例来说，这些为脂肪醇、脂肪酸、脂肪胺、酯（尤其是脂肪酸与多元醇的酯，如季戊四醇单油酸酯）、前面已经作为耐磨和耐极压添加剂列举的亚磷酸酯/盐或磷酸酯/盐。

[0118] 本发明的传动油还可包含粘度指数改进剂（如聚甲基丙烯酸酯，尤其是低分子量

的聚甲基丙烯酸酯)、增稠剂(如聚异丁烯型增稠剂)、抗氧化剂(如氨基或酚类抗氧化剂)等。

[0119] 微胶囊的生产方法:

[0120] 已知许多种用于生产包含聚合物壳和固体或液体芯的微胶囊的方法:通过涂覆或者通过流化床喷射;通过在分散介质中的界面聚合,无论是通过自由基聚合还是通过缩聚。对于自由基聚合,其中的一相包含溶解的单体且另一相包含引发剂,而且,对于缩聚,单体之一溶解在连续相中且另一单体溶解在分散相中。

[0121] 用于通过在分散介质中的界面聚合来制备微胶囊的已知技术涉及水包油乳液。这些技术无法适用于此,因为向介质中加入水将导致硼酸盐的劣化(这正是期望通过包封在聚合物壳内来避免的现象)。由硼酸盐的含水溶液制备分散在润滑油中的水合碱金属硼酸盐的方式包括对水进行受控蒸发的步骤。在用于对这些硼酸盐进行包封的方法中重新加入水将导致最初形成的晶体的不期望的变化。

[0122] 本发明的主题为通过界面聚合制备微胶囊的方法,其中,将包含以 M1 表示的第一单体及一种或多种添加剂的以 S1 表示的疏水相分散在连续相中,该连续相由不与所述疏水相溶混的由 S2 表示的非水有机溶剂形成,而且,包含允许 M1 链聚合的引发剂或导致与 M1 的缩聚反应的单体 M2 以形成作为所述微胶囊的壳成分的聚合物或共聚物。

[0123] 本发明微胶囊的制备方法优选包含以下步骤:

[0124] (1) 将油性单体 M1(所述微胶囊壳的组成聚合物的前体)溶解在包含一种或多种矿物、合成或天然来源的油、蜡或油脂并且任选地包含一种或多种添加剂(例如分散的水合碱金属的硼酸盐)的疏水相 S1 中,

[0125] (2) 在包含不与疏水相 S1 溶混的非水性溶剂 S2 的连续相中,形成得自步骤(1)的混合物的分散体(或乳液),

[0126] (3) 向所述连续相 S2 中加入允许 M1 链聚合的引发剂或导致与 M1 的缩聚反应的单体 M2,以形成作为所述微胶囊的壳成分的聚合物或共聚物。

[0127] 然后,可滤出所得微胶囊,并任选地使其经受一个或多个洗涤步骤。

[0128] ●疏水相 S1:

[0129] 疏水相 S1 可包含单独或混合物形式的一种或多种矿物、合成或天然来源的油、蜡、油脂。

[0130] S1 可例如包含单独或混合物形式的一种或多种矿物、合成或天然润滑剂基础油,例如,150NS 型的第 I 类矿物基础油、或者第 II 或 III 类矿物基础油、聚 α 烯烃型的合成基础油或酯、天然来源的基物(例如含有脂肪酸甲酯的天然来源的基物)等,或者适用于这样的应用的任何其它基物或润滑基物混合物。

[0131] S1 可包含矿物蜡(例如包含得自石油资源的正链烷烃)、或者费-托合成蜡或天然蜡(如蜂蜡)。

[0132] S1 还可含有通过增稠剂(其可例如为简单或复杂的脂肪酸金属皂、或者无机增稠剂)分散在在一种或多种润滑剂基物(例如前述那些)中而获得的油脂。

[0133] 该疏水相包含一种或多种添加剂,所述添加剂可通过分散剂分散或溶解在疏水相中。举例来说,这些添加剂为用于润滑组合物或油脂的添加剂,例如,用于汽车应用(如发动机或传动装置应用)、航海应用、工业应用的那些。作为实例,且特别地,这些添加剂为如

前所述的硼酸盐。

[0134] 本发明方法容许保护所述添加剂不受水。

[0135] 优选地,疏水相 S1 包含一种或多种矿物、合成或天然润滑剂基础油、以及分散在所述润滑剂油中的任选地水合的碱金属硼酸盐。

[0136] ●溶剂 S2 :

[0137] 在本发明方法中形成连续相的溶剂 S2 必须是不溶混于疏水相 S1 中的。

[0138] 这能够通过在本发明的界面聚合法中使用具有优选高于 25、更优选高于 30 的介电常数的极性溶剂作为溶剂 S2 而获得。

[0139] 所述极性性质使得与主要为非极性的疏水相(尤其是优选用作硼酸盐分散介质以形成本发明微胶囊的芯的润滑剂油)的相互作用最小化。

[0140] 具有高于 25 且优选高于 30 的介电常数的溶剂与油质疏水相形成最稳定的乳液。

[0141] 这些溶剂优选是非质子的。非质子的性质的效果在于——其不导致硼酸盐的劣化。

[0142] 适于本发明方法的溶剂 S2 的实例为二甲基亚砷(DMSO)、1-甲基-2-吡咯烷酮、乙腈、甲酰胺(甲烷酰胺)、甲基甲酰胺、二甲基甲烷酰胺(二甲基甲酰胺)、乙酰胺、甲基乙酰胺、二甲基乙酰胺。优选使用乙腈,因为其能够与油形成非常稳定的乳液。

[0143] ●单体 M1 和 M2 :

[0144] 通常,本发明方法为这样的方法,其中,使用可作为碳负离子或碳正离子或自由基的来源(如过氧化物)的引发剂经由链聚合机理进行聚合,或者,经由缩聚法进行聚合。

[0145] 单体 M1(以及在缩聚法中的任选地 M2) 优选为双官能或三官能的单体即,它们各自在每个分子包含两个或三个在聚合反应中涉及的反应性官能团,这些反应性官能团任选地是不同的,优选是相同的。

[0146] 这确保了高分子量、适于形成本发明微胶囊的聚合物的形成,并且提高了交联(其降低壳的孔隙率)。单官能单体可在聚合物链达到适于形成胶囊的长度之前减少甚至停止聚合物链的生长,而含有太大数量的反应性官能团的单体导致所形成的聚合物的分子量非常快速地提高,该所形成的聚合物可在形成胶囊之前沉淀。因此,本领域技术人员将根据这些原则来选择聚合物的官能度。

[0147] 在本发明中,优选经由缩聚的界面聚合法。这些界面聚合法尤其允许制备具有聚脲型聚合物壳的微胶囊。

[0148] 在通过缩聚的界面聚合法中,微胶囊的壳通常通过至少两种不相互溶混的单体(一种为 M2,其溶解在连续相 S2 中,另一种为 M1,其溶解在疏水性分散相中)的聚合而获得。所述单体是本领域技术人员公知的,且例如导致形成聚酰胺壳、聚酯壳、聚脲壳、聚氨酯壳、或者它们的共聚物(任选地具有其它单体)。优选地,在本发明方法中,使用导致这些聚合物的单体。

[0149] 胶囊膜的组成聚合物可以使用下表 1 中所列的单体对(M1、M2) 获得:

[0150] 表 1:可用于经由界面聚合制造微胶囊的单体

[0151]

| 可溶于连续相 S2 中的单体 M2 | 可溶于分散油相中的单体 M1 | 所获得的聚合物 |
|-------------------|----------------|---------|
| 二元醇 | 酰二氯 | 聚酯 |
| 二元醇 | 二异氰酸酯 | 聚氨酯 |
| 二元胺 | 酰二氯 | 聚酰胺 |
| 二元胺 | 二异氰酸酯 | 聚脲 |

[0152] 优选用于本发明方法中的油性单体 M1 例如选自：三异氰酸酯；二异氰酸酯，如二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)、4,4'-双环己基甲烷二异氰酸酯 (H12MDI)、甲苯二异氰酸酯 (TDI)、聚(1,4-丁二醇甲苯二异氰酸酯) (PBTDI)；以及多官能脂族多异氰酸酯；酰二氯，如对苯二甲酰二氯、间苯二甲酰二氯和邻苯二甲酰二氯；三官能酰氯，如三苯基 (trimestyl) 氯化物、1,3,5-苯三酰三氯、偏苯三酸酐酰氯、偏苯三酰基氯；琥珀酰二氯、己二酰二氯、癸烷二酰二氯、癸二酰二氯。

[0153] 优选用于本发明方法中的溶于连续相 S2 中的单体 M2 例如选自：烷烃二醇，如 1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、各种分子量的聚(氧化乙烯)二醇 (PEOG)；烷烃多元醇，如二羟甲基丙烷；二元或三元多元胺，如邻苯二胺、间苯二胺或对苯二胺、1,6-六亚甲基二胺 (HMDA) 或赖氨酸、1,2-乙二胺、亚丁基二胺、三(2-氨基乙基)胺、三亚乙基四胺。

[0154] 考虑到聚脲作为防水阻挡物的优异性能，在本发明方法中优选使用单独或混合物形式的二元胺或三元胺作为单体 M2、以及单独或混合物形式的二异氰酸酯或三异氰酸酯作为单体 M1，尤其是前面列举的那些。

[0155] ● 表面活性剂：

[0156] 本发明方法包括使含有待包封的硼酸盐和单体 M1 的油相在连续相 S2 中乳化并使该乳液稳定化的步骤。该乳化步骤优选使用表面活性剂（其优选存在于连续相中）进行。

[0157] 本领域技术人员已知的任何表面活性剂均可用于该目的。优选这样的表面活性剂：具有 10-15 的亲水-亲油平衡 (HLB)、适用于本发明微胶囊的芯内所含的油相（如润滑油）的分散。

[0158] 优选地，选择不与用于本发明方法的单体 M1（以及任选地 M2）相互作用的表面活性剂。

[0159] 优选的表面活性剂为源自脂肪的非离子型表面活性剂，例如脂肪醇、脂肪胺、脂肪酸、脂肪酸与一元醇或多元醇（如脱水山梨糖醇）的酯，无论这些化合物是否经过乙氧基化，优选乙氧基化的油酸、乙氧基化的三苯乙烯基苯酚、聚氧化乙烯山梨醇六油酸酯。

[0160] 实施例

[0161] 实施例 1：微胶囊的制备

[0162] 待包封的添加剂为式 $\text{KB}_3\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的水合三硼酸钾，为平均直径 200nm 的纳米球体形式，通过琥珀酰亚胺和磺酸钙分散剂的混合物而分散在 150NS 型的第 I 类矿物基础油中。该分散体具有 6.66 重量%的硼元素含量。

[0163] 将 10 克 4,4'-甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI, 单体 M1) 溶解在 20 克前述水合硼酸盐分散体中，以形成待分散的相（溶液 1）。

[0164] 将 160 克乙腈 (S2) 与 13.2 克表面活性剂 (聚氧化乙烯山梨醇六油酸酯) 混合以形成连续相的第一部分 (溶液 2)。

[0165] 将 4.6 克 1,6- 六亚甲基二胺 (HMDA, 单体 M2) 溶解在 20 克乙腈中, 以形成连续相的第二部分 (溶液 3)。

[0166] 将溶液 2 加入到反应器中并置于有力搅拌 (500-800rpm) 下。在仍在搅拌时, 加入溶液 1 以在由溶液 2 形成的连续相中形成含硼酸盐的溶液 1 的乳液。

[0167] 在该乳液稳定化之后, 在 200rpm 的搅拌速度下, 缓慢加入溶液 3。MDI 与 HMDA 的缩聚在环境温度下在分散相 / 连续相界面处在未提供任何额外的能量的情况下发生并持续 4 小时。

[0168] 形成由以下组成的微胶囊: 包含分散的硼酸盐纳米球体的基础油的液体芯; 以及聚脲壳。

[0169] 然后, 滤出所述胶囊并用乙腈对其进行连续洗涤。然后烘干所述胶囊。由此形成的胶囊为均匀的尺寸, 根据在光学显微镜 (放大倍数 1000 倍) 下所进行的观测, 其直径为约 100 μm 。

[0170] 使用 X 射线荧光对由此形成的胶囊进行的元素分析表明胶囊中存在元素钾, 这证明了三硼酸钾的有效包封。

[0171] 实施例 2:

[0172] 按照与实施例 1 相同的过程, 只是:

[0173] ● 溶液 1 由 3 克实施例 1 中所述的水合硼酸盐分散体形成, 其中溶解有 1 克 4, 4'- 甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI),

[0174] ● 溶液 2 由混合有 140 克表面活性剂 (具有乙氧基化长链的脂肪酸) 的 40 克乙腈形成,

[0175] ● 溶液 3 由 20 克乙腈形成, 其中溶解有 1 克 1,6- 六亚甲基二胺 (HMDA)。

[0176] 在所述显微镜下的观测表明: 已经形成了直径 0.5-10 μm 的胶囊。

[0177] 实施例 3: 耐水性

[0178] 通过模拟在使用中的齿轮箱中的油 / 水混合物, 测试实施例 1 和 2 中所制备的微胶囊的根据以下方案的耐水性。

[0179] 待测试的样品通过如下制备: 在洗涤、过滤并干燥之后, 将约 10 重量% 的这些微胶囊使用 PIB 琥珀酰亚胺分散剂再分散在 150NS 型的第 I 类基础油中,。

[0180] 对照产物通过如下形成: 在与用于形成实施例 1 和 2 中所制备的微胶囊芯的分散体相同组成的 150NS 基础油中, 分散水合三硼酸钠的纳米球体。

[0181] 在 20°C 下制备含有待测试的产物和 1 体积% 水的混合物。然后, 使用磁力搅拌器对混合物进行混合, 并以 10 分钟使温度从 20°C 达到 50°C, 在 50°C 的温度下再保持 20 分钟。然后, 在室温下储存混合物, 并测定起始时、储存 1 天后和储存 10 天后的清澈度 (limpidity)。

[0182] 清澈度测定没有显示出在微胶囊分散体与对照分散体之间的任何区别。

[0183] 但是, 在放大倍数为 1000 倍的光学显微镜下的观测证明: 在对照分散体中, 形成了约 100-200 的大尺寸的叶片状晶体。

[0184] 在微胶囊分散体中, 在起始时、储存 1 天后或储存 10 天后均未观察到这些晶体。

对于微胶囊来说,保护性聚合物壳的存在能够防止硼酸盐的晶体结构在水的存在下发生改变。