



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102348790 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 08

(21) 申请号	201080009663. X	C10N 10/06 (2006. 01)
(22) 申请日	2010. 02. 26	C10N 10/08 (2006. 01)
(30) 优先权数据		C10N 20/02 (2006. 01)
	09/00898 2009. 02. 27 FR	C10N 20/06 (2006. 01)
		C10N 20/04 (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日		C10N 30/06 (2006. 01)
	2011. 08. 26	C10N 40/02 (2006. 01)
(86) PCT申请的申请数据		C10N 40/04 (2006. 01)
	PCT/IB2010/050851 2010. 02. 26	
(87) PCT申请的公布数据		
	W02010/097778 FR 2010. 09. 02	
(71) 申请人	道达尔炼油与销售部	
	地址 法国皮托	
(72) 发明人	阿拉因·布费 弗兰克·巴尔金	
(74) 专利代理机构	北京集佳知识产权代理有限公司 11227	
	代理人 顾晋伟 董文国	
(51) Int. Cl.		
	C10M 169/02 (2006. 01)	
	C10M 169/06 (2006. 01)	
	C10N 10/02 (2006. 01)	
	C10N 10/04 (2006. 01)	

权利要求书 2 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

润滑脂组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种润滑脂组合物, 包含:(A) 主要由一种或更多种烷基芳族化合物 (A1) 组成的合成基础油, (B) 主要由至少一种脂肪酸的金属皂组成的增稠剂, (C) 主要由纳米颗粒聚四氟乙烯组成的固体润滑剂, 其中所述固体润滑剂的至少 85% 的颗粒具有小于 1 微米的尺寸。

1. 一种润滑脂组合物, 包含:
 - (A) 主要由一种或更多种烷基芳族化合物 (A1) 组成的合成基础油,
 - (B) 主要由至少一种脂肪酸的金属皂组成的增稠剂,
 - (C) 主要由纳米颗粒聚四氟乙烯组成的固体润滑剂, 所述固体润滑剂的至少 85% 的所述颗粒具有小于 1 微米的尺寸。
2. 根据前述权利要求所述的组合物, 其特征在于, 烷基芳族化合物 (A1) 形式的油占所述组合物中的所述基础油 (A) 的至少 80wt%。
3. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其特征在于, 一种或更多种所述金属皂 (B) 占所述组合物中的所述增稠剂 (B) 的至少 80wt%。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其特征在于, 所述固体润滑剂 (C) 由至少 80wt%、特别是至少 90wt% 的纳米颗粒聚四氟乙烯组成。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其特征在于, 所述固体润滑剂 (C) 仅由纳米颗粒聚四氟乙烯组成。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其特征在于, 所述增稠剂 (B) 不含脲化合物。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其特征在于, 所述组合物不含碳酸钙。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其特征在于, 所述组合物包含 0.1 ~ 10wt%、特别是 2 ~ 7wt% 的纳米颗粒聚四氟乙烯形式的固体润滑剂。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其特征在于, 所述聚四氟乙烯颗粒具有 150 ~ 800nm 的平均尺寸。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其特征在于, 所述合成基础油选自烷基苯类或烷基萘类的油。
11. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其特征在于, 所述合成基础油 (A) 包含至少一种其它的矿物、合成或天然基础油 (A2), 优选选自聚 α 烯烃的合成油。
12. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其特征在于, 所述皂为饱和或不饱和的、羟基化或非羟基化的、含 14 ~ 28 个碳原子的脂肪酸的简单金属皂, 或一种或更多种饱和或不饱和的、羟基化或非羟基化的、含 14 ~ 28 个碳原子的脂肪酸与一种或更多种含 6 ~ 12 个碳原子的短烃链羧酸的组合的复合金属皂。
13. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其特征在于, 所述脂肪酸的金属皂选自钛皂、铝皂、碱金属皂和碱土金属皂, 优选为锂皂、钙皂、钠皂、钡皂。
14. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其特征在于, 所述组合物包含一种或更多种抗磨损和 / 或极端压力的试剂。
15. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其特征在于, 所述组合物包含, 基于所述组合物的总重量:
 - 50 ~ 90wt% 的所述合成基础油 (A) ;
 - 1 ~ 15wt% 的主要由至少一种脂肪酸的金属皂组成的所述增稠剂 (B) ;
 - 0.1 ~ 10wt% 的纳米颗粒聚四氟乙烯粉末形式的固体润滑剂 (C), 其中至少 85% 的所述颗粒具有小于 1 微米的尺寸 ;
 - 0 ~ 10% 的一种或更多种抗磨损和 / 或极端压力的添加剂。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,所述组合物包含基于所述组合物的总重量 5 ~ 15wt% 的聚 α 烯烃类合成油 (A2)。

17. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,所述组合物包含根据 ASTM D445 标准测量的 40℃ 运动粘度为 10 ~ 120mm²/s 的基础油 (A)。

18. 根据前述权利要求中任一项所述的润滑脂组合物,其特征在于,所述组合物的根据 ASTM D217 标准的稠度为大于 265、优选为 265 ~ 475 或 265 ~ 295 或 310 ~ 340 或 335 ~ 385 十分之一毫米,并且其中所述组合物的根据 ASTM D217 D217 标准的稠度为大于 400 十分之一毫米、优选为 400 ~ 475 或 445 ~ 475 十分之一毫米。

19. 一种用于制备根据前述权利要求中任一项所述的润滑脂的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

- 在基础油混合物或基础油的一部分中溶解一种或更多种脂肪酸,
- 加入金属化合物,优选以下类型:金属氧化物、金属氢氧化物或金属碳酸盐或石灰,
- 利用所述金属化合物使所述脂肪酸皂化,
- 引入纳米颗粒聚四氟乙烯,其中至少 85% 的所述颗粒具有小于 1 微米的尺寸。

20. 根据权利要求 1 ~ 18 中任一项所述的润滑脂组合物作为用于传动装置、特别是机动车传动装置的润滑脂的用途。

21. 根据权利要求 1 ~ 18 中任一项所述的润滑脂组合物作为用于润滑滚动轴承、机床滑轨或机动车集中润滑系统中的润滑脂的用途。

润滑脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及润滑脂组合物,特别是可用于润滑滚动轴承的润滑脂组合物。

背景技术

[0002] 因为液体润滑剂相对于润滑点的“漂离”,所以液体润滑剂对于许多应用并不适合。这些应用特别是滚动和滑动轴承、开式齿轮、金属缆和链传动,更通常是不包括任何密封系统的应用。

[0003] 对于这些应用而言,使用润滑脂,其为通过将增稠剂分散于液体润滑剂中获得的固体或半流体物质,其结合有赋予其特殊性能的添加剂。

[0004] 绝大多数的润滑脂是利用脂肪酸金属盐类型的增稠剂制备的。在相对高的温度下将脂肪酸溶解在基础油中,随后加入合适的金属氢氧化物。在经烘烤蒸发掉在反应过程中形成的水之后,使其冷却限定的时间段以形成皂格 (soap lattice)。

[0005] 锂、钠、钙、钡、钛或铝的氢氧化物适合用作制备该润滑脂的金属化合物。具有约 $C_{14} \sim C_{28}$ 、主要是 C_{18} 长链的脂肪酸通常得自植物油 (例如蓖麻油) 或动物油 (例如牛油)。它们可以是氢化的。最熟知的衍生物是得自蓖麻油酸的 12- 羟基硬脂酸。

[0006] 还可以将长链脂肪酸、短链酸 (通常包含 6 ~ 12 个碳原子,例如壬二酸) 等组合使用,然后形成所谓的复合润滑脂。

[0007] 所述皂形成保留润滑油的纤维结构。其中铝皂具有球形凝胶结构。

[0008] 也可使用其它的无机增稠剂例如膨润土、硅胶。所述增稠剂还包括聚碳酸酯二胺 (聚脲)。

[0009] 这些增稠剂通常用于特殊应用,例如高温润滑脂。

[0010] 对于特定应用,例如对于润滑滚动轴承以及对于机床滑轨或对于机动车、传动装置中的集中润滑系统,期望润滑脂具有低摩擦系数,以增加系统的收益并且可能产生燃料节省 (所谓的“经济燃料 (ecofuel)”或“燃料节约”性能)。这些润滑脂还应该保持足够的稠度以防止偏离润滑点并且起到它们的减少磨损和防抱死 (seizing) 的作用。

[0011] 专利申请 JP 55082196 公开了特定的润滑脂组合物,其引入特定形式的固体润滑剂作为添加剂以改善摩擦系数和防止系统抱死。

[0012] 已知应在润滑脂中以高的含量 (高于 5wt%、甚至高于 10wt%、有时高至 40wt%) 引入固体润滑剂,特别是聚四氟乙烯 (PTFE),使得作用显著。

[0013] 还已知这些特定固体的抗磨擦和抗磨损性能在其颗粒为纳米尺寸时得以改善。专利申请 WO 2008/069936 因而公开了将直径小于 500nm 的纳米颗粒形式的固体润滑剂用于液体润滑剂或润滑脂中,以改善其抗磨损和润滑性能。但是,获得显著效果所需的固体润滑剂量仍然非常高,在 20wt% 级别,大于 15wt%。

[0014] 这产生制剂成本的问题,并且这么大的含量也可能损害润滑剂和润滑脂的其它性能,尤其是对其粘度有显著影响或者在考虑到润滑脂时对其稠度有显著影响。

[0015] 这样的纳米颗粒固体润滑剂例如聚四氟乙烯 (PTFE) 也可以引入到发动机油中以

增加其润滑能力,例如含量为 0.01 ~ 10wt%,并与有机钼化合物、二硫代磷酸锌、硼化合物类等组合使用,如专利申请 US2005/0124504 所述。

[0016] 但是,在现有技术中似乎还没有将全部参数(特别是决定这些颗粒固体在所述润滑剂或润滑脂中的大致合适分散的参数)调节至可以达到固体纳米颗粒在润滑剂或润滑脂中的最大抗摩擦效果。这些参数可以证明基本上随介质不同而不同,例如在润滑脂和液体润滑剂之间不同,并且取决于所用增稠剂(基础)的颗粒的各自特性。

[0017] 因此,尤其需要其中固体纳米颗粒的抗摩擦效果得以改善的润滑脂组合物。此外,需要还具有改善的抗磨损效果的这种润滑脂。

[0018] 出乎意料的是,本申请人注意到具有合成基础油、脂肪酸的金属皂和纳米颗粒形式的固体润滑剂类添加剂的特定组合的润滑脂具有非常低的摩擦系数,其表现为润滑滚动轴承系统的极高收益。

发明内容

[0019] 本发明涉及润滑脂组合物,其包含:

[0020] - 至少一种烷基芳族化合物类型合成基础油,

[0021] - 一种或更多种脂肪酸的金属皂,

[0022] - 固体润滑剂,其由纳米颗粒聚四氟乙烯组成,其中至少 80% 的颗粒的尺寸小于 1 微米。

[0023] 本发明的一个优点在于利用低的固体纳米颗粒用量得到显著的抗摩擦效果,其中所述纳米颗粒的用量通常低于或等于 10wt%,或进一步低于或等于 5wt%,以组合物的总重量计。因此,发现了生产具有低摩擦系数的润滑脂组合物的经济的方式,这可因此得到滚动系统的高收益或使得各种系统(例如传动装置,特别是机动车传动装置或恒速万向节)能够节能。

[0024] 本发明的另一优点在于该效果可利用廉价且可得的作为脂肪酸的金属皂的常规增稠剂来得到。特定的增稠剂例如聚脲不仅昂贵,而且难以制备且不能大量获取。

[0025] 这些皂的其它优点还在于相对于其它增稠剂如聚脲具有极好的机械强度。因此,根据本发明的润滑脂不仅在经受机械应力时其结构不会被破坏,而且可以用于未提供密封系统的应用中,而无需担心从润滑点漏出。

[0026] 本发明涉及一种润滑脂组合物,包含:

[0027] - (A) 主要由一种或更多种烷基芳族化合物 (A1) 组成的合成基础油,

[0028] - (B) 主要由至少一种脂肪酸的金属皂组成的增稠剂,

[0029] - (C) 主要由纳米颗粒聚四氟乙烯组成的固体润滑剂,其中所述固体润滑剂的至少 85% 的颗粒具有小于 1 微米的尺寸。

[0030] 烷基芳族化合物 (A1) 形式的油优选占所述组合物中基础油 (A) 的至少 80wt%。

[0031] 一种或更多种金属皂 (B) 优选占所述组合物中的增稠剂的至少 80wt%。

[0032] 固体润滑剂 (C) 优选包含至少 80wt%、特别是至少 90wt% 的纳米颗粒聚四氟乙烯。

[0033] 根据一个实施方案,固体润滑剂 (C) 仅由纳米颗粒聚四氟乙烯组成。

[0034] 优选地,增稠剂 (B) 不含脲化合物。

- [0035] 优选地,所述组合物不含碳酸钙。
- [0036] 优选地,所述组合物包含 0.1 ~ 10wt%、特别是 2 ~ 7wt% 的纳米颗粒聚四氟乙烯形式的固体润滑剂。
- [0037] 优选地,所述聚四氟乙烯颗粒的平均尺寸为 150 ~ 800nm。
- [0038] 合成基础油可选自烷基苯类或烷基萘类的油。
- [0039] 根据一个实施方案,合成基础油 (A) 包含至少一种其它的矿物基础油、合成基础油或天然基础油 (A2),优选选自聚 α 烯烃的合成油。
- [0040] 优选地,所述皂是饱和或不饱和、羟基化或非羟基化的含 14 ~ 28 个碳原子的脂肪酸的简单金属皂、或一种或更多种饱和或不饱和、羟基化或非羟基化的含 14 ~ 28 个碳原子的脂肪酸与一种或更多种具有含 6 ~ 12 个碳原子的短烃链的羧酸的复合金属皂。
- [0041] 脂肪酸的金属皂可选自钛皂、铝皂或选自碱金属皂和碱土金属皂,优选为锂皂、钙皂、钠皂、钡皂。
- [0042] 根据本发明的组合物可包含一种或更多种抗磨损和 / 或极端压力的试剂。
- [0043] 本发明还涉及一种润滑脂组合物,其基于所述组合物的总重量包含:-50 ~ 90wt% 的合成基础油 (A) ;
- [0044] -1 ~ 15wt% 的增稠剂 (B),其主要由至少一种脂肪酸的金属皂组成 ;
- [0045] -0.1 ~ 10wt% 的纳米颗粒聚四氟乙烯粉末形式的固体润滑剂 (C),其中至少 85% 的颗粒具有小于 1 微米的尺寸 ;
- [0046] -0 ~ 10% 的一种或更多种抗磨损和 / 或极端压力的试剂。
- [0047] 优选地,所述组合物包含 :基于所述组合物的总重量的 5 ~ 15wt% 的聚 α 烯烃类的合成油 (A2)。
- [0048] 优选地,所述组合物具有 :根据 ASTM D445 标准测量的 40℃ 运动粘度为 10 ~ 120mm²/s 的基础油 (A)。
- [0049] 优选地,所述组合物的根据 ASTM D217 标准的稠度为大于 265、优选为 265 ~ 475 或 265 ~ 295 或 310 ~ 340 或 335 ~ 385 十分之一毫米 (tenths of millimeter),或者其根据 ASTM D217 D217 标准的稠度为大于 400 十分之一毫米、优选为 400 ~ 475 或 445 ~ 475 十分之一毫米。
- [0050] 本发明还涉及一种制备如上所限定的润滑脂的方法,所述方法包括以下步骤 :
- [0051] - 在基础油混合物或基础油的一部分中溶解一种或更多种脂肪酸,
- [0052] - 加入金属化合物,优选以下类型 :金属氧化物、金属氢氧化物或金属碳酸盐或石灰,
- [0053] - 利用所述金属化合物使所述脂肪酸皂化,
- [0054] - 引入纳米颗粒聚四氟乙烯,其中至少 85% 的颗粒具有小于 1 微米的尺寸。
- [0055] 本发明还涉及上述润滑脂组合物作为用于传动装置、特别是机动车传动装置的润滑脂的用途。
- [0056] 本发明还涉及上述润滑脂组合物作为用于润滑滚动轴承、机床滑轨或机动车集中润滑系统中的润滑脂的用途。
- [0057] “主要由... 组成”在本文中是指该化合物的含量为目标混合物的至少 50wt%。
- [0058] 所提及的含量也可以达到目标混合物的至少 80wt%, 优选至少 85 或 90 或

95wt%，或甚至为基本上 100wt%。

具体实施方式

[0059] 基础油

[0060] 根据本发明的润滑脂组合物含有至少一种烷基芳族化合物类型的合成基础油。该油是通过芳族化合物与诸如烯烃、单卤代或单羟基化石蜡或其它的烷基化试剂的化合物在酸催化剂例如 Friedel-Craft 类或沸石类催化剂的存在下进行烷基化反应得到的。

[0061] 所述芳族化合物可为例如苯、萘或蒽，其任选被取代。优选烷基苯或烷基萘基础油。

[0062] 所得的烷基芳族化合物合成基础油可以是单或多烷基芳族化合物，例如二或三烷基芳族化合物（例如单、二、三或多烷基苯或萘或蒽）。烷基取代基可以为直链或支链的，并且优选包含 9 ~ 24 个碳原子，优选 12 ~ 24 个碳原子。

[0063] 存在含少于 9 个或少于 12 个碳原子的取代基可在烷基苯类基础油中显著产生挥发性过高的化合物，含多于 24 个碳原子的取代基对目标应用而言提供过高的粘度。

[0064] 这些不同的化合物在根据本发明的润滑脂中可单独存在或作为混合物存在。它们具有强溶剂能力，应有助于优化添加剂在根据本发明的组合物中的分散。

[0065] 这些烷基芳族化合物合成基础油的根据 ASTM D445 的 40℃ 运动粘度优选为 10 ~ 120cSt。

[0066] 当目标应用为例如润滑轴承或机动车集中润滑时，优选基础油的根据 ASTM D445 的 40℃ 运动粘度为 10 ~ 80cSt，优选 10 ~ 50cSt，优选 20 ~ 40cSt，以保证良好的操作性、良好的可泵送性以及良好的低温性能，以使其可在低至 -20℃、甚至低至 -40℃ 下使用。

[0067] 当目标应用为例如传动装置时，优选基础油的根据 ASTM D445 的 40℃ 运动粘度为 70 ~ 110cSt，优选 30 ~ 40cSt，优选 35 ~ 37cSt，以保证在较高负荷下足够的油膜。

[0068] 这些烷基芳族化合物基础油在根据本发明的润滑脂组合物中的含量优选为 50 ~ 90wt%，优选 65 ~ 85wt% 或 70 ~ 80wt%。

[0069] 其它基础油：

[0070] 根据本发明的润滑脂组合物除上述烷基芳族化合物合成基础油外还可包含较少量的其它基础油。

[0071] 用于根据本发明的组合物中的一种或更多种其它基础油可以是根据 API（美国石油研究院）分类中限定类别的 I ~ VI 类的合成来源的油或矿物油。

[0072] 根据本发明的矿物基础油包括通过原油的常压和真空蒸馏，随后进行精炼操作例如溶剂萃取、脱沥青、溶剂脱蜡、加氢处理、加氢裂解和加氢异构化、加氢精制得到的所有类型的基础油。

[0073] 根据本发明的润滑脂组合物的基础油也可以是合成油，例如特定的酯、聚硅氧烷、二醇、聚丁烯、聚 α 烯烃 (PAO)。

[0074] 基础油也可以是天然来源的油，例如可得自天然来源的醇和羧酸的酯，例如葵花油、菜籽油、棕榈油等。

[0075] 优选地，在根据本发明的组合物中组合使用聚 α 烯烃 (PAO) 类基础油与上述烷基芳族化合物合成基础油。聚 α 烯烃例如由 4 ~ 32 个碳原子的单体（例如辛烯、庚烯）得

到。其平均分子量通常为 250 ~ 3000。

[0076] 也可使用合成油和矿物油的混合物。优选地,除上述烷基芳族化合物合成基础油外的基础油在根据本发明的组合物中的含量为 5 ~ 15%。

[0077] 根据本发明的组合物中使用的基础油或基础油混合物的根据 ASTM D445 的 40℃ 运动粘度优选为 10 ~ 120cSt。

[0078] 当目标应用为例如润滑轴承或机动车集中润滑时,优选基础油或基础油混合物的根据 ASTM D445 的 40℃ 运动粘度为 10 ~ 80cSt,优选 10 ~ 50cSt,优选 20 ~ 40cSt,以保证良好的操作性、良好的可泵送性以及良好的低温性能,以使其可在低至 -20℃、甚至低至 -40℃ 下使用。

[0079] 当目标应用为例如传动装置时,优选基础油或基础油混合物的根据 ASTM D445 的 40℃ 运动粘度为 70 ~ 110cSt,优选 30 ~ 40cSt,优选 35 ~ 37cSt,以保证在较高负荷下足够的油膜。

[0080] 增稠剂:

[0081] 根据本发明的润滑脂利用脂肪酸的金属皂增稠,所述脂肪酸的金属皂可单独或在制备润滑脂过程中原位制备(在后一种情况下,将脂肪酸溶解在基础油中并且随后加入合适的金属氢氧化物)。

[0082] 这些增稠剂是润滑脂领域中目前使用的易得且廉价的产品。此外,例如与基于聚脲的润滑脂相比,由此增稠的润滑脂具有极好的机械稳定性,这使得它们易于用于无封闭外壳中使用润滑脂的应用。

[0083] 优选使用长链脂肪酸,通常含有 10 ~ 28 个碳原子,其为饱和或不饱和的,任选为羟基化的。

[0084] 长链脂肪酸(通常含 10 ~ 28 个碳原子)为例如癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、二十二碳烷酸、油酸、亚油酸、芥酸及其羟基化衍生物。12-羟基硬脂酸是这类衍生物中最熟知的并且是优选的。

[0085] 这些长链脂肪酸通常得自植物油,例如棕榈油、蓖麻油、菜籽油、葵花油或得自动物油(牛油、鲸油等)。

[0086] 所谓的简单皂可利用一种或更多种长链脂肪酸得到。

[0087] 也可以利用一种或更多种长链脂肪酸与一种或更多种具有至多 8 个碳原子的短链羧酸组合形成所谓的复合皂。

[0088] 用于制备所述皂的皂化剂可为锂、钠、钙、钡、钛、铝的金属化合物,优选锂和钙的金属化合物,优选这些金属的氢氧化物、氧化物或碳酸盐。

[0089] 在根据本发明的润滑脂中可使用一种或更多种具有相同或不同的金属阳离子的金属化合物。由此,可以结合锂皂与较低比例的钙皂。

[0090] 在根据本发明的润滑脂中所用的金属皂的含量为 1 ~ 15wt% 的级别,优选 2 ~ 10wt% 或 4 ~ 10wt% 或 4.5 ~ 6wt%。

[0091] 当目标应用为例如润滑轴承或机动车集中润滑时,优选使用 1 ~ 6wt%、优选 2 ~ 5wt% 的一种或更多种金属皂,以得到根据 NLGI 分类为 000 或 00 级的流体或半流体润滑脂。

[0092] 当目标应用为例如传动装置时,优选使用 6.5 ~ 15wt%、优选 7 ~ 13wt% 或 8 ~

12wt%的一种或更多种金属皂,以得到根据 NLGI 分类为 0 级、1 级或 2 级的润滑脂。

[0093] 在各种情况下,这些增稠剂含量在根据本发明的润滑脂中均相对低,以得到稠度对应于根据 NLGI 分类为 000、00、0、1 或 2 级的润滑脂,并且例如对于诸如润滑滚动轴承、机动车集中润滑系统或传动装置促进收益提高、节能或经济燃料效果。

[0094] 制备润滑脂的方法:

[0095] 根据本发明的润滑脂优选通过原位形成金属皂制备。

[0096] 将一种或更多种脂肪酸在室温下溶解在部分基础油或基础油混合物中。所述部分通常为最终润滑脂中所含总油量的 40% 的级别。脂肪酸可以是含 14 ~ 28 个碳原子的长链酸,以形成简单皂,任选与含 6 ~ 12 个碳原子的短链脂肪酸组合形成复合皂。

[0097] 在约 60℃ 的温度下加入优选为金属氧化物、氢氧化物或碳酸盐类的金属化合物。

[0098] 因此,可以加入单一类型的金属或组合的几种金属。根据本发明的组合物的优选金属为锂,任选与较低比例的钙组合。

[0099] 脂肪酸与金属化合物的皂化反应在约 80℃ 的温度下进行。

[0100] 随后通过在 100 ~ 200℃ 温度下烘烤混合物来蒸发所形成的水。

[0101] 随后通过其余的基础油部分来冷却润滑脂。

[0102] 随后在约 80℃ 下引入纳米颗粒聚四氟乙烯和其它任选的添加剂。

[0103] 然后进行足够时间的捏合以得到均匀的润滑脂组合物。

[0104] 润滑脂的级别:

[0105] 润滑脂的稠度是其静止时的硬度或流动性的量度。其通过给定尺寸和质量的圆锥的刺入深度进行评价。润滑脂事先进行捏合。润滑脂稠度的测量条件由 ASTM D217 标准限定。

[0106] 根据其稠度,润滑脂被分为润滑脂领域常用的 9NLGI (美国国家润滑脂研究院) 级或 9 级。这些级别示于下表。

[0107]

NLGI 级	根据 ASTM D 217 的稠度 (十分之一毫米)
000	445-475
00	400-430
0	335-385
1	310-340
2	265-295
3	220-250
4	175-205
5	130-160

6	85-115
---	--------

[0108] 根据本发明的润滑脂的根据 ASTM D217 标准的稠度为大于 265 十分之一毫米, 优选 275 ~ 475 十分之一毫米。优选它们具有 000、00、0、1 或 2 的 NLGI 级, 即其根据 ASTM D217 的稠度分别为 445 ~ 475、或 400 ~ 300、或 335 ~ 385、或 310 ~ 340、或 265 ~ 295 十分之一毫米。

[0109] 当目标应用为例如润滑轴承或机动车集中润滑时, 根据本发明的润滑脂优选为流体或半流体润滑脂, 其根据 ASTM D217 标准的稠度为大于 400 十分之一毫米, 优选为 400 ~ 475 十分之一毫米。优选地, 它们为 00 或 000NLGI 级, 即其根据 ASTM D217 的稠度分别为 400 ~ 430 或 445 ~ 475 十分之一毫米。

[0110] 当目标应用为例如传动装置、恒速万向节时, 根据本发明的润滑脂优选为流体或半流体润滑脂, 其根据 ASTM D217 标准的稠度为大于 265 十分之一毫米, 优选为 265 ~ 335 十分之一毫米。优选地, 它们为 0、1 或 2NLGI 级, 即其根据 ASTM D217 的稠度分别为 335 ~ 385、或 310 ~ 340 或 265 ~ 295 十分之一毫米。

[0111] 通常, 根据本发明的润滑脂与相关应用中所用的平均润滑脂更趋于流体, 以例如对于诸如润滑滚动轴承、机动车集中润滑系统或传动装置促进收益提高、节能或经济燃料效果。

[0112] PTFE 纳米颗粒:

[0113] 根据本发明的润滑脂包含纳米颗粒聚四氟乙烯 (PTFE)。

[0114] 这种 PTFE 可以干粉末条件或以浓缩分散体形式加入, 其中粉末分散在预稀释的润滑油 (例如上述的聚烷基芳族化合物油或 PAO 类合成油) 中。

[0115] 术语“纳米颗粒聚四氟乙烯”是指粉末或粉末在油中的分散体, 其中至少 85%、优选至少 90%、更优选至少 95% (以数量计) 的颗粒具有小于 1 微米的尺寸。更优选地, 100% 数量的颗粒具有小于 1 微米的尺寸。

[0116] 在整个本文中, PTFE 纳米颗粒尺寸的测量是根据专利申请 W02004/067608 (对应于专利申请 EP 1 594 682) 的教导完成的。申请 W02004/067608 中指出测量的说明的更具体引用如下:

[0117] - 关于干测量, 第 16 页 15 行~第 17 页 13 行;

[0118] - 关于在异丙醇 (IPA) 中测量, 第 17 页 14 行~第 20 页 4 行;

[0119] - 关于在油性介质中测量, 第 20 页 5 行~第 22 页 4 行, 该测量方法在本发明范围内优选;

[0120] - 关于在水中测量, 第 22 页 5 行~第 24 页 4 行。

[0121] 优选地, 在这些粉末或分散体中, 至少 80% 或至少 80% 或甚至 95% 数量或甚至更优选 100% 的 PTFE 颗粒具有大于 50nm、优选大于 100nm 的尺寸。存在过小颗粒会产生颗粒彼此再团聚以及不利于它们分散在润滑脂中的问题。

[0122] 根据本发明的润滑脂的纳米颗粒 PTFE 优选具有 150 ~ 800nm 或进一步的 200 ~ 700nm 或进一步的 400 ~ 600nm 的平均尺寸。平均尺寸是指颗粒尺寸的分布的平均。

[0123] 如上所述, 这种纳米级 PTFE 可由前述专利申请 EP 1 594 682 所述的方法制备。这种粉末或分散体由 Shamrock 以 Nanoflon® 系列销售。

[0124] 根据本发明的润滑脂组合物中所用的 PTFE 粉末或分散体的粒径分布利用 Malvern 式分析仪根据前述专利申请 WO 2004/067608 (EP 1594 682) 所述的合适方法进行测量。

[0125] 为了促进混合物的应用,优选在烷基芳族化合物或 PAO 类合成油中优选引入作为分散体的 PTFE 纳米颗粒,如上所述。

[0126] 当使用分散体时,其形成浓缩物,其中 PTFE 颗粒优选占分散体重量的 20 ~ 50wt%,优选 25 ~ 35wt%或进一步优选 30wt%。

[0127] 纳米级 PTFE 在根据本发明的润滑脂组合物中的含量优选为 0.1 ~ 10%,优选 2 ~ 7%,甚至更优选 3 ~ 4.5%或进一步优选 3 ~ 5%。

[0128] 本发明的一个优点是允许利用少量纳米颗粒得到显著的抗磨擦效果。

[0129] PTFE 的抗磨擦性能是公知的。还已知此类固体润滑剂的性能在含有其的粉末或分散体由纳米颗粒组成时得到改善。但是,重要的还在于使得含有其的润滑剂和润滑脂具有改善的抗磨擦性能,其中所述纳米颗粒适当地分散。

[0130] 在根据本发明的润滑脂中组合应用 PTFE 纳米颗粒和烷基芳族化合物基础油以及脂肪酸的金属皂,似乎可以得到这种良好的分散和因此已在滚动系统中观察到的优异收益。

[0131] 其它性能添加剂:

[0132] 抗磨损和 / 或极端压力的添加剂

[0133] 根据本发明的润滑脂组合物可含有至少一种含硫、磷或磷 - 硫的抗磨损和 / 或极端压力的试剂,优选其含量为基于所述组合物总重量的 0.5 ~ 5wt%。

[0134] 作为含硫抗磨损和 / 或极端压力添加剂的例子,可提及二硫代氨基甲酸盐、噻二唑和苯并噻二唑、含硫烯烃。

[0135] 含磷 - 硫抗磨损和 / 或极端压力的添加剂可非限制性地为例如硫代磷酸、硫代亚磷酸、这些酸的酯、它们的盐以及二硫代磷酸盐 / 酯。

[0136] 根据本发明的润滑剂组合物还可含有含磷抗磨损和 / 或极端压力的添加剂,例如磷酸烷基酯或膦酸烷基酯、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。

[0137] 其它添加剂:根据本发明的润滑脂组合物还可含有抗锈剂例如磺酸盐等(例如磺酸钙、磺酸钠、磺酸钡)、羧酸盐(通常为羧酸锌)、水杨酸盐(通常为水杨酸钙)或氧化蜡、抗氧化剂或抗腐蚀添加剂等。

[0138] 这些添加剂的通常含量为基于所述组合物总重量的 0 ~ 10%,优选 0.5 ~ 2%。

[0139] 最后,根据本发明的组合物还可含有适合其用途的任意类型添加剂,例如着色剂,其含量为 0.05 ~ 0.5%的级别。

[0140] 实施例

[0141] 实施例 1

[0142] 考虑到本领域的高档消费市场,我们已经将包括用不同润滑脂润滑的轴承的自行车轮毂的性能与具有滚珠轴承的 Mavic 轮毂(例如安装在 Mavis Cosmic 型自行车轮上的那些)进行对比。所用的润滑轴承轮毂为专利申请 EP 1 719 641 所记载的类型。

[0143] 滚动轴承系统 Mavic 和润滑轴承系统的收益根据测试平台确定:

[0144] - 利用电动机驱动具有待测试轮毂的自行车轮（具有 Mavic 滚珠轴承的轮毂或具有用不同润滑脂润滑的轴承的轮毂），初始速度为 70km/ 小时，随后在 5 分钟加热时间段内为 50km/ 小时。

[0145] - 在整个测试持续时间内，对其施加 50kg 的负荷。

[0146] - 在初始瞬间，关闭电动机的电源，随后测量停止（或抱死）前经过的距离。

[0147] 停止前经过的距离是不同滚动轴承系统效能的相对量度。其还允许相对测量轮毂轴承润滑用的不同润滑脂的抗磨擦效能。

[0148] 所有测试轮胎的自行车轮均是相同的，其具有初始充气到 10 巴压力的柔性管 Hutchinson。

[0149] 所有测试的润滑脂均为根据 NLGI 分类为 000 级的润滑脂。

[0150] - 润滑脂 A 为含有 150NS 型 I 级矿物基础油的润滑脂，利用金属皂（12- 羟基硬脂酸锂）增稠，NLGI 000 级

[0151] - 润滑脂 B 为含有多元醇类基础油的润滑脂，也用 12- 羟基硬脂酸锂增稠，NLGI 000 级

[0152] - 润滑脂 C 为含有烷基苯类基础油的润滑脂，用 12- 羟基硬脂酸锂增稠，NLGI 000 级

[0153] - 润滑脂 D 为通过将聚四氟乙烯纳米颗粒引入润滑脂 C 中制备的根据本发明的润滑脂，也为 NLGI 000 级

[0154] - 润滑脂 D' 为通过将二硫化钨 WS₂ 纳米颗粒引入润滑脂 C 中制备的润滑脂，也为 NLGI 000 级。

[0155] 润滑脂 C、D 和 D' 的质量组成示于表 1 中。

[0156]

	润滑脂 C Multi ZS EP 000	润滑脂 D 31665	润滑脂 D' 31663
烷基苯合成基础油，在 100℃下 5.53 cSt	89.8%	76.9%	87.8%
PAO 基础油，在 100℃下 10 cSt	-	10.0%	-
12-羟基硬脂酸锂	5.9%	5.1%	5.8%
抗磨损/极端压力的试剂	2.2%	1.9%	2.2%
抗磨损/抗氧化剂	0.8%	0.7%	0.8%
抗锈剂	1.2%	1.0%	1.2%
着色剂	0.1%	0.1%	0.1%
纳米级 PTFE	-	4.3%	-
纳米级 WS ₂	-	-	2.25%

[0157] 表 1：润滑脂的组成 (wt%)

[0158] 不同的测试轮毂的滚动距离（米）示于表 2 中。

[0159] 最后示出的距离 d 为停止前经过的距离。

[0160]

Mavic 轮毂		具有通过润滑脂润滑的轴承的轮毂									
		润滑脂 A		润滑脂 B		润滑脂 C		润滑脂 D		润滑脂 D'	
时间 (s)	d(m)	时间 (s)	d(m)	时间 (s)	d(m)	时间 (s)	d(m)	时间 (s)	d(m)	时间 (s)	d(m)
0.0	0	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0.0	0	0.0	0
3.3	61	3.5	61	3.5	61	3.5	61	3.3	61	3.4	61
7.1	122	7.0	122	7.0	122	7.0	122	6.7	122	6.9	122
10.6	183	10.8	183	10.7	183	10.7	183	10.4	183	10.6	183
14.8	244	15.0	244	14.8	244	14.8	244	14.5	244	14.6	244
19.2	305	19.7	305	19.3	305	19.3	305	18.8	305	19.2	305
24.2	366	25.0	366	24.2	366	24.2	366	23.7	366	24.2	366
30.1	427	31.5	427	30.0	427	29.8	427	29.0	427	29.7	427
36.6	488	39.5	488	36.8	488	36.4	488	35.4	488	36.2	488
44.9	549	52.0	549	45.4	549	44.6	549	42.9	549	44.2	549
57.4	610	67.0	579	58.0	610	56.7	610	52.9	610	55.4	610
75.8	649			76.0	643	74.8	650	77.0	674	73.7	650

[0161] 表 2 :滚动距离

[0162] 注意到具有润滑脂 A 润滑的轴承的轮毂的效能（停止前滚动的距离）显著较低。

[0163] 利用具有润滑脂 B 和 C 润滑的轴承的轮毂的效能具有 Mavic 参比的水平。

[0164] 在润滑脂 D' 中,引入 WS₂ 纳米颗粒相对于润滑脂 C 未提供任何改善。润滑脂 C 和 D' 的性能水平完全相同。

[0165] 利用具有根据本发明的润滑脂 D 润滑的轴承的轮毂得到优于 Mavic 参比（但其形成自行车领域的高端市场）并且优于润滑脂 C 的优异效能。

[0166] 在润滑脂 C 中引入 PTFE 纳米颗粒得到显著的性能改善。

[0167] 实施例 2 :基础油的影响

[0168] 在基于 PAO 类合成基础油的润滑脂 (E) 中加入与根据本发明的润滑脂 D 中所用相同的聚四氟乙烯纳米颗粒,润滑脂 E 用相同的锂金属皂 (12- 羟基硬脂酸锂) 增稠。

[0169] 将初始的 PAO+ 锂的润滑脂 (润滑脂 E) 与含有分别为 3wt% 和 5wt% 的纳米级 PTFE 的润滑脂 E (分别为润滑脂 F、G) 以及与含有 3wt% 的平均直径为 5 微米的微米级 PTFE 的润滑脂 E (润滑脂 H) 进行 4- 珠测试 ASTM D2266 的抗磨损性能对比。

[0170] 结果示于下表 3 中：

[0171]

	E	F	G	H
固体润滑剂	-	3 wt% 纳米级 PTFE	5 wt% 纳米级 PTFE	3 wt% 微米级 PTFE
磨损直径 ASTM D (μm)	830	790	810	530

[0172] 表 3 :抗磨损性能

[0173] 润滑脂 E 和 F、G 具有相同水平的性能 :在基于 PAO 的润滑脂中加入纳米级 PTFE 没有提供明显的抗磨损性能改善。在相当用量下,就磨损而言,微米级 PTFE 提供更大的增益。

[0174] 不希望受到任何理论的束缚,似乎在锂皂增稠的润滑脂中,基础油 - 纳米颗粒相互作用导致的纳米颗粒分散,其与烷基苯基础油 -PTFE 纳米颗粒对的情况相比较为不利,这可解释为它们的引入对于抗磨损或抗磨擦性能没有提供任何改善。