

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 594 764**

51 Int. Cl.:

**B01J 13/16** (2006.01)

**B01J 13/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.05.2010 PCT/IB2010/052248**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.11.2010 WO10134044**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2010 E 10727895 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2016 EP 2432585**

54 Título: **Nuevos aditivos para aceites para transmisión**

30 Prioridad:

**20.05.2009 FR 0902469**

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

**22.12.2016**

73 Titular/es:

**TOTAL MARKETING SERVICES (100.0%)**

**24, Cours Michelet**

**92800 Puteaux, FR**

72 Inventor/es:

**MATRAY, EMMANUEL;**

**BOUFFET, ALAIN y**

**GONNEAUD, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

ES 2 594 764 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**Nuevos aditivos para aceites para transmisión**

**Descripción**

5 **Ámbito técnico**

La presente invención tiene por objeto nuevos aditivos de extrema presión a base de borato que pueden usarse, por ejemplo, en lubricantes para transmisiones. Estos aditivos brindan una protección muy eficaz de los engranajes contra el fenómeno de desconchado y presentan una resistencia mejorada al agua.

10

**Encuadre tecnológico**

Las transmisiones automotrices suelen estar sometidas a cargas severas, por ello, los lubricantes para transmisiones contienen aditivos de extrema presión (EP) que protegen las superficies de frotación mediante la formación química de una película protectora adsorbida en las superficies.

15

Particularmente, los lubricantes para cajas de cambio tienen la función de aumentar la resistencia de los dientes de engranaje al desconchado (también llamado "pitting"), una causa de deterioro típico por fatiga y que se produce por esfuerzos repetidos bajo cargas pesadas.

20

El desconchado se produce después de un largo periodo de envejecimiento y es anterior a los deterioros visibles.

Los mecanismos no son muy conocidos, pero el fenómeno comienza con fisuras a cierta profundidad bajo la superficie, estas fisuras se propagan y, cuando se crean fisuras normales en la superficie, se desprenden escamas bruscamente. El modo de prevenir este fenómeno es disminuir los esfuerzos de contacto gracias a una geometría apropiada de las piezas, y reducir las fricciones, evitando la adhesión.

25

El lubricante interviene en este proceso de prevención, por su viscosidad y por la reactividad fisicoquímica de sus aditivos. Los pliegos de condiciones de los lubricantes para cajas de cambio son extremadamente exigentes respecto de la resistencia al desconchado.

30

Los aditivos de extrema presión utilizados en las formulaciones para transmisiones pueden ser compuestos azufrados, fosforados, azufre-fósforo, nitrogenados y azufrados, clorados, borados tales como, por ejemplo, olefinas azufradas, fosfatos, ditioposfatos, ditiocarbonatos, boratos de metales alcalinos hidratados.

35

Los aditivos de extrema presión que se utilizan con mayor frecuencia son los compuestos azufrados, fosforados o azufre-fósforo. No obstante, también se utilizan los boratos de metales alcalinos hidratados en las composiciones lubricantes para transmisiones como aditivos de extrema presión porque ofrecen una excelente capacidad de carga y una buena estabilidad térmica.

40

El rango de temperatura aceptable para los boratos es mucho mayor que para los compuestos azufre-fósforo (de 0 a 150°C) y, hasta el momento, ninguna tecnología a base de aditivos azufrados, fosforados o azufre-fósforo permitió alcanzar el nivel de rendimiento que se obtiene con los boratos en materia de protección contra el desconchado. De lo dicho se desprende que, si se utilizan aceites para transmisiones que contienen boratos como aditivos de EP en cajas de cambio, no es indispensable que los dientes de engranaje hayan sido sometidos a costosos tratamientos de superficie para reforzar su resistencia intrínseca al desconchado.

45

Los boratos actúan como una película no sacrificial sobre las superficies de fricción depositándose mediante electrodeposición. Además, puede formarse una película triboquímica de nitrato de boro (en condiciones extremas de presión y temperatura) mediante reacción de los boratos con su entorno succinimida o del nitrógeno presente en el material de los dientes de engranaje. La electrodeposición y la película triboquímica protegen las superficies en contacto de extrema presión.

50

Además de estas excelentes propiedades EP, los boratos también tienen una buena resistencia a la oxidación, son inodoros, no son tóxicos, no reaccionan con las juntas elastómeras (lo que permite evitar problemas de fuga) y no son agresivos respecto de los metales.

55

Los boratos utilizados como aditivos de extrema presión en los lubricantes se presentan, típicamente, en forma de nanoesferas sólidas cristalinas, de un diámetro generalmente comprendido entre 1 y 300 nm, dispersos en la matriz aceitosa por medio de tensoactivos.

60

A pesar de sus excelentes características de extrema presión y de sus numerosas ventajas, la utilización de boratos no es deseable cuando el lubricante corre el riesgo de contaminarse con agua. En efecto, como los boratos inorgánicos son parcialmente solubles en agua, la cantidad de agua presente en la molécula puede aumentar, con el consiguiente efecto de cambiar la estructura del borato. En presencia de una cantidad importante de agua en el

65

medio y, con la estructura de los boratos modificada, pueden cristalizarse y formar cristales en forma de cuchillos de tamaños superiores a 100 µm.

5 Cuando se inicia el fenómeno de cristalización, la proporción de boratos esféricos disminuye, la proporción de cristales y el tamaño de los cristales aumenta y, por consiguiente, disminuye la calidad de los boratos en términos de propiedad antidesgaste y de extrema presión. En este caso, los boratos pueden incluso bloquear los sistemas de sincronización en las cajas de cambio. Por lo tanto, resulta necesario proteger a los boratos del agua para garantizar plenamente sus propiedades mecánicas y evitar todo tipo de bloqueo de los engranajes.

10 Una solución puede ser, por ejemplo, adaptar las cajas de cambio elaborando sistemas de estanqueidad, lo que representa una complejidad adicional para los fabricantes.

Los problemas de sensibilidad al agua de los aceites boratados son muy conocidos por los expertos en la materia y nunca lograron resolverse completamente, a pesar de las mejoras.

15 Las principales mejoras versaron sobre el entorno de los boratos (dispersantes, detergentes, modificadores de fricción, etc.) para limitar la penetración de agua en el aditivo o modificar su cinética de degradación.

20 La solicitud EP 0 976 813 también describe composiciones aditivas EP para lubricantes para transmisiones que contienen del 30 al 70% en peso de boratos de metales alcalinos hidratados, del 10 al 30% de polisulfidas orgánicas, del 1 al 20% de un éster de ácido succínico y de poliol, del 0,5 al 20% de un detergente salicilato sulfurizado sobrepasado o de una mezcla de salicilato/fenato sulfurizados sobrepasados y, eventualmente, hasta el 20% de un éster de ácido graso y de poliol.

25 La solicitud EP 1 298 191 describe composiciones lubricantes que contienen boratos de metales alcalinos hidratados dispersos en un aceite de base, y una mezcla de dispersantes que contiene un dispersante polialquilenol succínico y una sal metálica de poliisobutenil sulfonato.

30 El documento US2007/145326 describe composiciones destinadas a liberar calor, que contienen una capa de encapsulación y un núcleo con una matriz y un agente calentador, el agente calentador está rodeado por una cera hidrófoba.

Sin embargo, rodear a los boratos con dispersantes y modificadores de fricción específicos no permite que desaparezca completamente la formación de cristales en forma de cuchillos en presencia de agua, lo que tampoco permite su uso en las cajas de cambio desprovistas de sistemas de estanqueidad. Por lo tanto, es necesario encontrar nuevas soluciones que permitan proteger a los boratos del agua en las composiciones lubricantes.

35 La presente invención tiene por objeto resolver este problema mediante la microencapsulación de boratos en micropartículas con una cubierta protectora.

40 La microencapsulación es un procedimiento por el cual se encierra un producto en micropartículas huecas con una cubierta o membrana (típicamente polimérica) que aloja un núcleo sólido o líquido que contiene dicho producto. Estas micropartículas, cuyo diámetro suele estar comprendido entre 0,1 y 1000 µm, se designan con el término microcápsulas.

45 Según las moléculas encapsuladas, pueden utilizarse en el ámbito de la agricultura (abono, pesticidas), de la salud (medicamentos), de la cosmética, del textil.

La solicitud WO 2008/151941 describe, por ejemplo, un procedimiento de producción de microcápsulas con un núcleo compuesto por un hidrocarburo líquido y una cera, rodeado de una membrana polimérica de tipo resina acrílica o aminoplástica. Esta solicitud también menciona numerosas aplicaciones posibles de las microcápsulas.

50 M Masuko et al/Tribology International 41 (2008), 1097-1102 también describe la preparación de microcápsulas que contienen un aditivo antidesgaste utilizado en lubricantes, el dialquili ditiofosfato de zinc, para mejorar la resistencia de este aditivo a la oxidación.

55 La patente US 5 112 541 también describe la microencapsulación de lubricantes y aditivos liposolubles.

60 El documento EP1359210 describe las dispersiones de borato de potasio hidratados en composiciones los aceites lubricantes que se utilizan en las cajas de engranajes. Sin embargo, todos los procedimientos de la técnica anterior que permiten obtener estas microcápsulas requieren la formación de una emulsión de una fase aceitosa hidrófoba, por ejemplo, aceite lubricante que contiene, eventualmente, aditivos, dispersa en un medio acuoso, seguida de una polimerización en la interfaz aceite/agua.

65 No es deseable realizar microcápsulas que contengan boratos mediante los procedimientos de la técnica anterior, ya que justamente el objetivo de la microencapsulación es proteger a los boratos del agua. La aplicación de los procedimientos de la técnica anterior llevaría, en nuestro caso, a una modificación de la estructura de los cristales de borato al contactarse con el agua que resultaría inadecuada para utilizarlos como aditivos de extrema presión en lubricantes, especialmente para transmisiones.

De modo general, las técnicas de polimerización interfacial de la técnica anterior no resultan convenientes para preparar microcápsulas que contengan:

- 5
- un núcleo con una fase hidrófoba y aditivos, y
  - una cubierta polimérica,

cuando las características de dichos aditivos se degradan con el agua.

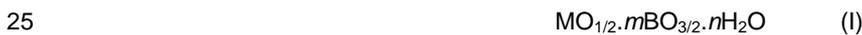
10 Por lo tanto, se necesitan procedimientos que permitan producir microcápsulas con una membrana polimérica y un núcleo que contenga una fase hidrófoba y aditivos, sin utilizar fase acuosa, para evitar que dichos aditivos se degraden con el agua. La presente invención también tiene por objeto un procedimiento de ese tipo.

**Breve descripción de la invención:**

15 La presente invención tiene por objeto microcápsulas que contienen:

- un núcleo con uno o varios boratos de metales alcalinos, eventualmente hidratados, dispersos en uno o varios aceites de base lubricantes de origen mineral, sintético o natural, y
  - una cubierta polimérica.
- 20

Preferentemente, los boratos de metales alcalinos contenidos en el núcleo de estas microcápsulas son compuestos de fórmula general:



en la que M es un metal alcalino, preferentemente sodio o potasio, m es un número comprendido entre 2,5 y 4,5, y n es un número comprendido entre 0,50 y 2,40, pudiendo repetirse varias veces la unidad monomérica de fórmula (I).

30 De preferencia, el polímero de la cubierta se elige entre poliésteres, poliuretanos, poliamidas, poliureas, o sus copolímeros, poliacrilonitrilos, resinas vinílicas o resinas aminoplásticas, preferentemente entre poliureas.

Según un modo de realización, el diámetro de estas microcápsulas está comprendido entre 0,1 µm y 50 µm, preferentemente entre 0,1 µm y 1 µm.

35

De preferencia, los boratos contenidos en el núcleo de las microcápsulas son nanoesferas cuyo diámetro está comprendido entre 1 y 300 nm, preferentemente entre 10 y 200 nm, preferentemente entre 20 y 40 nm.

40 De preferencia, el núcleo contiene, además, dispersantes liposolubles, preferentemente elegidos entre los sulfonatos, preferentemente poliisobutenil sulfonatos, los salicilatos sulfurizados o no, los naftenatos, los fenatos sulfurizados o no, las polialquilenos succinimidas, preferentemente poliisobutenil succinimidas, las aminas o amonios cuaternarios, solos o mezclados.

La presente invención también tiene por objeto un aceite lubricante que contiene microcápsulas como las que se describieron anteriormente.

45

De preferencia, el aceite lubricante tiene una concentración másica de elemento boro, medida conforme a la norma NFT 60-106, comprendida entre 500 y 5000 ppm.

50 Este aceite lubricante puede contener, además:

- uno o varios aditivos antidesgaste y de extrema presión, preferentemente elegidos entre las polisulfidas orgánicas, los fosfatos, los fosfitos, los dimercaptotiadiazoles, los benzotriazoles, y/o
  - uno o varios modificadores de fricción, preferentemente elegidos entre los monoésteres de polioles y ácidos grasos.
- 55

La presente invención también tiene por objeto la utilización de un aceite lubricante como el que se describió anteriormente, como lubricante para transmisiones, preferentemente como lubricante para cajas de cambio o puentes.

60

La presente invención también tiene por objeto un procedimiento de preparación de microcápsulas mediante polimerización interfacial, en el que se dispersa una fase hidrófoba señalada S1, que contiene un primer monómero señalado M1, y uno o varios aditivos, en una fase continua formada por un solvente orgánico no acuoso señalado S2, no miscible con dicha fase hidrófoba y que contiene un iniciador que permite la polimerización en cadena de M1

o un monómero M2, que conduce a una reacción de policondensación con M1, para formar polímeros o copolímeros que constituyen la cubierta de las microcápsulas.

Preferentemente, el procedimiento de producción de microcápsulas incluye las etapas de:

- 5
- (1) Disolución de un monómero M1 en una fase hidrófoba S1 que contiene uno o varios aceites, ceras o grasas de origen mineral, sintético o natural, y uno o varios aditivos,
  - (2) Formación de una dispersión de la mezcla derivada de la etapa (1) en una fase continua que contiene un solvente S2 y, opcionalmente, uno o varios tensioactivos,
  - 10 (3) Incorporación de un iniciador en dicha fase continua que permita la polimerización en cadena de M1, o de un monómero M2, generando una reacción de policondensación con M1, para formar polímeros o copolímeros que constituyen la cubierta de las microcápsulas.

15 Según un modo de realización, el solvente S2 es un solvente aprótico polar de constante dieléctrica superior a 25, preferentemente superior a 30.

Preferentemente, el solvente S2 se elige entre la dimetilsulfoxida (DMSO), la 1 metil 2 pirrolidona, el acetonitrilo, la formamida, la metilmetanamida, la dimetilmetanamida, la acetamida, la metilacetamida, la dimetilacetamida.

20 Según un modo de realización, la dispersión de la fase hidrófoba en la fase continua se realiza con uno o varios tensioactivos, preferentemente contenidos en el solvente S2.

25 Preferentemente, dichos tensioactivos son tensioactivos no iónicos, de HLB comprendido entre 10 y 15. De preferencia, se eligen entre los alcoholes grasos, las aminas grasas, los ácidos grasos, los ésteres de ácidos grasos y de monoalcoholes o polioles, etiolados o no, preferentemente ácido oleico etiolado, tristirilfenol etoilado, hexaoleato de polioxietileno sorbitol.

Según un modo de realización, la fase hidrófoba S1 contiene boratos de metales alcalinos, eventualmente hidratados, dispersos en uno o varios aceites lubricantes de origen mineral, sintético o natural.

30 De preferencia, los monómeros M1 y, opcionalmente, M2 son monómeros al menos disfuncionales, preferentemente di o trifuncionales.

Según un modo de realización, se disuelve un iniciador que permite la polimerización en cadena de M1 en la etapa (3).

35 Según otro modo de realización, se disuelve un monómero M2 en la etapa (3). En este último modo de realización, preferentemente, M1 es un dicloruro de ácido o un diisocianato y M2 es un diol o una diamina.

40 La presente invención también tiene por objeto un procedimiento como el que se describió anteriormente para la producción de microcápsulas según la invención.

La presente invención también tiene por objeto la utilización de microcápsulas como las que se describieron anteriormente como aditivos antidesgaste y/o de extrema presión para composiciones lubricantes.

## 45 Descripción detallada

### Microcápsulas

50 Llamamos microcápsulas a las micropartículas huecas que contienen una cubierta o membrana (típicamente polimérica) que aloja un núcleo sólido o líquido, que contiene una sustancia activa que se desea proteger y liberar de modo controlado. Estas micropartículas, cuyo diámetro es típicamente inferior a 1000  $\mu\text{m}$ , en particular, comprendido entre 0,1 y 1000  $\mu\text{m}$ , se designan con el término microcápsulas.

55 Las microcápsulas según la invención tienen una forma más o menos esférica. Cuando hablamos de diámetro o tamaño de las microcápsulas, nos referimos a su mayor dimensión. El tamaño de las microcápsulas según la invención está comprendido, preferentemente, entre 0,1 y 50  $\mu\text{m}$ , más preferentemente entre 0,2 y 10  $\mu\text{m}$ , o entre 0,2 y 1,5  $\mu\text{m}$ , o entre 0,3 y 4 o entre 0,4 y 3 o entre 0,1 y 1  $\mu\text{m}$ . Es deseable que las microcápsulas tengan un tamaño homogéneo. También es deseable que el tamaño, de preferencia homogéneo, sea del orden de unos cientos de nanómetros, típicamente inferior a 4 micrones, por ejemplo inferior a 3 micrones, especialmente inferior a 60 1 ó 2 micrones, para facilitar su suspensión en el aceite lubricante al que se incorporarán como aditivos.

En virtud del tamaño de las esferas de borato que se encapsularán, del orden al menos de algunas decenas de nanómetros, incluso algunas centenas de nanómetros, es difícil obtener microcápsulas de menos de 0,1  $\mu\text{m}$ , incluso de menos de 0,2  $\mu\text{m}$  que, efectivamente, alojen boratos.

65

El tamaño de las microcápsulas puede determinarse observando al microscopio óptico con un aumento del orden de 1000, o por cualquier otra de las técnicas conocidas por el experto en la materia.

#### Núcleo:

5 El núcleo de las micropartículas según la invención contiene boratos de metales alcalinos, eventualmente hidratados, típicamente en forma de nanoesferas sólidas dispersas en uno o varios aceites de bases lubricantes.

- *Boratos:*

10 Un borato es una sal de un compuesto electropositivo con un compuesto del boro y del oxígeno, eventualmente hidratado. A título de ejemplo, podemos mencionar las sales de los iones boratos  $\text{BO}_3^{3-}$  y metaboratos  $\text{BO}_2^-$ . El ión borato  $\text{BO}_3^-$  puede formar diversos iones poliméricos, por ejemplo, el ión triborato,  $\text{B}_3\text{O}_5^-$ , el ión tetraborato  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ , pentaborato, etc.

15 En la presente solicitud, el término boratos designa a los boratos de metales alcalinos, eventualmente hidratados. Preferentemente, son compuestos que pueden representarse con la fórmula general:



20 en la que M es un metal alcalino, preferentemente sodio o potasio, m es un número comprendido entre 2,5 y 4,5, y n es un número comprendido entre 0,5 y 2,4. Esta unidad monomérica de fórmula (I) puede, eventualmente, repetirse varias veces.

25 Los boratos de sodio o potasio son los preferidos para las cajas de cambio porque tienen mejor tolerancia al agua. En particular, se prefieren los boratos de sodio o potasio que tienen un índice elemental de metal: boro comprendido entre 1:2,5 y 1:4,5 aproximadamente, o 1:2,75 a 1:3,25, preferentemente del orden de 1:3. y, en particular, los triboratos de potasio de fórmula  $\text{KB}_3\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

30 Para preparar boratos en forma de aditivos que puedan utilizarse fácilmente en las composiciones lubricantes, se realiza una dispersión de nanoesferas sólidas de borato amorfo, por ejemplo, con un diámetro medio comprendido entre 1 y 300 nm aproximadamente, dispersas en una base lubricante mediante dispersantes que pueden ser succinimidas, sulfonatos, etc.

35 Típicamente, estas esferas tienen un diámetro comprendido entre 10 y 200 nm, típicamente inferior a 100 nm o incluso a 50 nm, preferentemente comprendido entre 20 y 40 nm.

Estas dimensiones pueden medirse, por ejemplo, al microscopio óptico, con un aumento del orden de 1000 o mediante cualquier otra técnica conocida por el experto en la materia.

40 Por ejemplo, un aditivo para lubricantes para transmisiones con esferas de triboratos puede prepararse mediante emulsión de una solución acuosa de  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en un aceite mineral, estabilizado por dispersantes succinimidas y sulfonatos de calcio.

45 La evaporación del agua a 150°C da a los boratos su forma sólida. La viscosidad y la polaridad del aditivo obtenido equivalen a la viscosidad y a la polaridad del medio aceitoso en el que se realiza la dispersión.

La preparación de dispersiones de boratos que pueden constituir el núcleo de microcápsulas según la invención se describe, por ejemplo, en la solicitud EP 1 298 191, párrafos [0064] a [0066].

50 Típicamente, estas dispersiones contienen entre el 5 y el 10%, incluso el 15% en peso de elemento boro, medido conforme a la norma NFT 60-106.

- *Dispersantes:*

55 El núcleo de las microcápsulas según la invención contiene boratos dispersos en uno o varios aceites de base de origen mineral, sintético o natural. Para dispersar los boratos en las microcápsulas según la invención, puede utilizarse cualquier dispersante conocido por el experto en la materia en el campo de los lubricantes.

60 Ejemplos de dispersantes utilizables en la presente invención se describen, con el nombre de "surface active agents", en la patente US 2 987 476 (columna 3, línea 35 a columna 9, línea 12). Por ejemplo, son compuestos aniónicos tales como sales liposolubles de ácidos orgánicos con al menos 8 átomos de carbono, sulfonatos, fenatos, salicilatos, naftenatos, preferentemente sales de metales alcalinos o alcalinoterrosos o sales de aminas. También son compuestos catiónicos tales como aminas orgánicas, imidas o amonios cuaternarios. Estos compuestos pueden usarse solos o mezclados.

65

Los compuestos que contienen nitrógeno, en particular de tipo succinimidas, presentan un efecto sinérgico con los boratos porque contribuyen a la formación de un tribofilm de nitruro de boro, lo que refuerza la actividad de los boratos en materia de reducción de fricciones y extrema presión. En la presente invención, preferimos las microcápsulas cuyo núcleo contenga al menos un dispersante de tipo succinimida.

5 La solicitud EP 1 298 191 describe, por ejemplo, dispersiones de borato en un aceite lubricante realizadas con una mezcla de dispersante de tipo polialquileno succinimida, en particular poliisobuteno succinimida (PIB succinimida), y una sal metálica de poliisobutenil sulfonato.

10 La solicitud EP 0976813 describe composiciones de boratos en un aceite lubricante que contienen, como dispersantes, el producto de reacción de un polialcohol, el pentaeritritol, con un PIB succinimida, y alquilsalicilatos y alquifenatos sulfurizados.

15 Este tipo de mezclas también pueden usarse como dispersantes en los núcleos de las microcápsulas según la invención.

- *Aceite lubricante:*

20 El aceite lubricante que sirve de medio para preparar nanoesferas de boratos puede ser cualquier aceite de base lubricante, de origen mineral, sintético o natural. Las dispersiones disponibles en el comercio suelen prepararse en aceites de bases minerales de grupo I, por ejemplo de tipo 150 NS, pero también pueden usarse, por ejemplo, bases minerales de grupo II o III, bases sintéticas tipo polialfaolefina o ésteres, bases de origen natural, por ejemplo, a base de ésteres metílicos de ácidos grasos o cualquier otra base adaptada a su utilización.

25 A los fines de la microencapsulación, se prefieren dispersiones con la menor cantidad de aceite de base para aumentar la eficacia de los aditivos producidos. Las dispersiones comerciales contienen un 35% en peso de aceite de base. Se prefieren las dispersiones con el 35% en peso como máximo de uno o varios aceites de base, preferentemente con el 25% como máximo, más preferentemente con el 20 o el 15% en peso de aceite de base, como máximo.

30 Cubierta polimérica

Lo interesante de las microcápsulas es la presencia de cubierta protectora que aísla las sustancias activas del medio exterior para liberarlas de modo controlado, especialmente mediante la ruptura de la cubierta.

35 La cubierta de las microcápsulas según la invención tiene el objetivo de proteger a los boratos del agua eventualmente presente en un aceite lubricante para transmisiones en funcionamiento.

40 En las microcápsulas según la invención, no es deseable la difusión progresiva de los boratos a través de la pared de la cubierta, sino una liberación de los boratos a nivel del contacto metal-metal. Por lo tanto, no es deseable que los boratos se liberen de otro modo que no sea la ruptura de la microcápsulas bajo presiones fuertes, del orden del GPa, existentes a nivel del contacto.

45 De este modo, es deseable que las paredes de las microcápsulas no sean muy porosas y estén compuestas por polímero altamente reticulado. Por ello, en la fabricación de las microcápsulas según la invención, preferimos utilizar monómeros di o trifuncionales, es decir, monómeros que tengan varias veces la función química implicada en la reacción de polimerización.

50 También es deseable que los polímeros que constituyen la cubierta de las microcápsulas según la invención tengan buena resistencia térmica (es decir, que no se degraden con temperaturas extremas que pueden aparecer durante el funcionamiento, del orden de los 150 a 160°C), y una buena resistencia mecánica para resistir a niveles elevados de cizallamiento que aparecen en una caja de cambios.

55 La cubierta de las micropartículas según la invención puede estar compuesta, por ejemplo, por polímeros de tipo poliésteres, poliamidas, poliuretano poliureas, o sus copolímeros, eventualmente con otros monómeros, poliacrilonitrilos, resinas vinílicas o resinas aminoplásticas obtenidas por condensación de ureas y formol, etc. Las poliureas, conocidas por ser excelentes barreras contra el agua, son las preferidas. También tienen una buena resistencia mecánica y una buena resistencia térmica.

60 La cubierta de las microcápsulas según la invención será más eficaz si está compuesta por un material polímero con carácter insoluble en agua o hidrófobo. Dicho compuesto no tiene la capacidad de interactuar con el agua, en particular, de crear uniones hidrógeno con el agua. Es el caso de los polímeros anteriormente mencionados y de la mayoría de los polímeros obtenidos a partir de derivados de hidrocarburos. Deben evitarse algunos polímeros de ácido carboxílico insaturado, en particular los polímeros de ácido acrílico y metacrílico por su capacidad para formar geles con el agua. Por lo tanto, son preferibles las microcápsulas cuya cubierta contenga al menos un polímero hidrófobo.

Las microcápsulas según la invención pueden utilizarse como aditivos antidesgaste y de extrema presión en composiciones lubricantes, en particular, lubricantes para transmisiones, en particular, cajas de cambio y puentes, preferentemente cajas de cambio manuales y puentes para vehículos pesados. En funcionamiento, la cubierta de las microcápsulas protege a los boratos del agua que puede estar presente en el medio aceitoso. Los boratos se liberan a nivel del contacto metal-metal donde las presiones son muy altas (GPa), y actúan como aditivos de extrema presión mediante la formación de una película en la superficie de las piezas durante la fricción.

#### **Aceite lubricante para transmisiones:**

La presente invención también tiene por objeto lubricantes que contienen las microcápsulas descritas anteriormente.

Las microcápsulas según la invención pueden incorporarse en composiciones lubricantes, en cantidades variables, en función del uso y de la cantidad de boratos hidratados que contienen.

Las composiciones lubricantes que contienen las microcápsulas según la invención se utilizan, particularmente, como lubricantes para transmisiones, para vehículos livianos o pesados, más preferentemente para las cajas de cambio, los puentes, más preferentemente para cajas de cambio manuales y puentes para vehículos pesados.

Típicamente, en las composiciones lubricantes para cajas de cambio, el porcentaje másico de dichas microcápsulas se ajustará para que la concentración másica de elemento boro del aceite para la caja de cambio, medido conforme a NFT 60-106, esté comprendida entre 500 y 5000 ppm, preferentemente entre 1000 y 3000 ppm, o entre 1500 y 2800 ppm, preferentemente del orden de 2500 ppm.

#### **Otros aditivos:**

Las composiciones lubricantes según la invención también pueden contener cualquier tipo de aditivo adaptado a su uso, especialmente otros aditivos antidesgaste y de extrema presión, modificadores de fricción, antioxidantes, detergentes, dispersantes, inhibidores de corrosión, etc.

- *Aditivos antidesgaste y de extrema presión:*

Estos aditivos suelen ser compuestos azufrados, fosforados o azufre-fósforo, por ejemplo ditiocarbamatos, tiadiazoles, los dimercaptotiadiazoles, benzotiazoles, polisulfidas orgánicas, en particular olefinas azufradas, en particular trisulfidas, los fosfatos de alquilo o fosfonatos de alquilo, el ácido fosfórico, el ácido fosforoso, los mono, di y triésteres del ácido fosforoso y del ácido fosfórico, y sus sales, el ácido tiofosfórico, el ácido tiofosforoso, los ésteres de estos ácidos, sus sales, y los ditiofosfatos, etc.

Todos estos compuestos pueden utilizarse solos o mezclados en las composiciones lubricantes según la invención.

- *Modificadores de fricción:*

Son, por ejemplo, alcoholes grasos, ácidos grasos, aminas grasas, ésteres, en particular ésteres de ácidos grasos y de polioles, por ejemplo, monooleato de pentaeritritol, fosfitos o fosfatos mencionados anteriormente como aditivos antidesgaste y de extrema presión.

Los aceites para transmisiones según la invención también pueden contener mejoradores del índice de viscosidad, por ejemplo, polimetacrilatos, en particular de bajo peso molecular, espesantes, por ejemplo de tipo poliisobuteno, antioxidantes, por ejemplo aminados o fenólicos, etc.

#### **Procedimiento de producción de microcápsulas:**

Se conocen numerosos procedimientos de preparación de microcápsulas con una cubierta polimérica y un núcleo sólido o líquido: encapsulado, o "spraying" en lecho fluidizado, polimerización interfacial en medio disperso, que puede ser una polimerización radical o una policondensación. En el caso de una polimerización radical, una de las fases contiene el monómero disuelto y la otra un iniciador y, en el caso de una policondensación, uno de los monómeros se disuelve en la fase continua y el otro en la fase dispersa.

Las técnicas conocidas de preparación de microcápsulas mediante polimerización interfacial en medio disperso utilizan emulsiones de aceite en agua. Estas técnicas no pueden aplicarse en el presente caso, en la medida en que la introducción de agua en el medio provocaría una degradación de los boratos, fenómeno que justamente queremos evitar mediante la encapsulación en una cubierta polimérica. El modo de preparación de boratos de metales alcalinos hidratados dispersos en el aceite lubricante, a partir de soluciones acuosas de boratos, incluye una etapa de evaporación controlada del agua. La reintroducción de agua en el procedimiento de encapsulación de estos boratos provocaría una modificación indeseable de los cristales formados inicialmente.

La presente invención también tiene por objeto un procedimiento de preparación de microcápsulas por polimerización interfacial, en el que se dispersa una fase hidrófoba señalada S1, que contiene un primer monómero señalado M1, y uno o varios aditivos, en una fase continua formada por un solvente orgánico no acuoso señalado S2, no miscible con dicha fase hidrófoba y que contiene un iniciador que permite la polimerización en cadena de M1 o un monómero M2, que conduce a una reacción de policondensación con M1, para formar polímeros o copolímeros que constituyen la cubierta de las microcápsulas.

Los procedimientos de preparación de microcápsulas según la invención incluyen, de preferencia, las siguientes etapas:

(1) Disolución de un monómero liposoluble M1, precursor de un polímero constitutivo de la cubierta de dichas microcápsulas, en una fase hidrófoba S1 que contiene uno o varios aceites, ceras o grasas de origen mineral, sintético o natural y, eventualmente, uno o varios aditivos, por ejemplo, boratos de metal alcalino hidratados dispersos,

(2) Formación de una dispersión (o emulsión) de la mezcla derivada de la etapa (1) en una fase continua que incluye un solvente S2, no acuoso, no miscible con la fase hidrófoba S1,

(3) incorporación en dicha fase continua S2 de un iniciador que permite la polimerización en cadena de M1, o de un monómero M2, que produce una reacción de policondensación con M1, para formar polímeros o copolímeros que constituyen la cubierta de las microcápsulas.

Las microcápsulas obtenidas pueden ser filtradas y, eventualmente, someterse a uno o varios lavados.

- *Fase hidrófoba S1:*

La fase hidrófoba S1 puede incluir uno o varios aceites, ceras, grasas, de origen mineral, sintético o natural, solos o mezclados.

Por ejemplo, S1 puede incluir uno o varios aceites de base lubricantes de origen mineral, sintética o natural, tales como aceites de bases minerales de grupo I, tipo 150 NS, o bases minerales de grupo II o III, bases sintéticas tipo polialfaolefina o ésteres, bases de origen natural, por ejemplo, a base de ésteres metílicos de ácidos grasos, solos o mezclados o cualquier otra base o mezcla de bases lubricantes adaptados para su utilización.

S1 puede incluir ceras de origen mineral que incluyen, por ejemplo, n parafinas procedentes de recursos petrolíferos, o ceras sintéticas Fisher Tropsh, o ceras naturales, por ejemplo, cera de abeja.

S1 también puede incluir grasas, obtenidas por dispersión de un espesante que puede ser, por ejemplo, un jabón metálico de ácidos grasos, simple o complejo, o un espesante inorgánico, en una o varias bases lubricantes como, por ejemplo, las que se describieron anteriormente.

Esta fase hidrófoba contiene uno o varios aditivos que pueden ser solubles, o bien, estar dispersos en la fase hidrófoba por medio de dispersantes. Son, por ejemplo, aditivos para composiciones lubricantes o grasas utilizados, por ejemplo, para aplicaciones automotrices como motores o transmisiones, aplicaciones marinas, aplicaciones industriales. Particularmente, son boratos como los descritos anteriormente.

El procedimiento según la invención permite proteger a dichos aditivos del agua.

Preferentemente, la fase hidrófoba S1 contendrá uno o varios aceites de base lubricantes de origen mineral, sintético o natural y boratos de metales alcalinos, eventualmente hidratados, dispersos en el o los aceites lubricantes.

- *Solvente S2:*

El solvente S2 que forma la fase continua en el procedimiento según la invención no debe ser miscible en la fase hidrófoba S1.

Esto puede realizarse utilizando, como solvente S2, solventes polares, preferentemente de constante dieléctrica superior a 25, preferentemente superior a 30, en los procedimientos de polimerización interfacial según la invención.

El carácter polar minimiza las interacciones con la fase hidrófoba, en particular los aceites lubricantes utilizados preferentemente como medio de dispersión de los boratos para formar el núcleo de las microcápsulas según la invención que, en su mayoría, son apolares.

Los solventes de constante dieléctrica superior a 25, preferentemente superior a 30, forman las emulsiones más estables con la fase hidrófoba aceitosa.

Estos solventes serán, de preferencia, apróticos. El carácter aprótico tiene el efecto de no provocar degradación de los boratos.

Ejemplos de solventes S2 adaptado al procedimiento según la invención son la dimetilsulfoxida (DMSO), la 1 metil 2 pirrolidona, el acetonitrilo, la formamida (metanamida), la metilmetanamida, la dimetilmetanamida (dimetilformamida), la etanamida, la metiletanamida, la dimetiletanamida. De preferencia, se usará el acetonitrilo ya que puede formar emulsiones muy estables con el aceite.

- *Monómeros M1 y M2:*

Los procedimientos según la invención suelen ser procedimientos en los que la polimerización se realiza mediante un mecanismo de polimerización en cadena, con un iniciador que puede ser una fuente de radicales libres (por ejemplo, peróxido) o un carbanión, o mediante un procedimiento de policondensación.

Los monómeros M1 (y, opcionalmente, M2 en los procedimientos de policondensación) son, de preferencia, monómeros di o trifuncionales, es decir que cada uno tiene dos o tres funciones reactivas implicadas en la reacción de polimerización, eventualmente diferentes, de preferencia idénticas, por molécula.

Esto garantiza la formación de polímeros de alto peso molecular adaptados a la formación de las microcápsulas según la invención y aumenta la reticulación, lo que disminuye la porosidad de la cubierta. Los monómeros monofuncionales pueden reducir, incluso detener el crecimiento de las cadenas poliméricas antes de que alcancen una longitud adaptada para la formación de las cápsulas, mientras que los monómeros con un número demasiado alto de funciones reactivas provoca un crecimiento muy rápido de la masa molecular del polímero formado, que puede precipitar antes de formar las cápsulas. Por lo tanto, el experto en la materia elegirá la funcionalidad del polímero en función de estos principios.

En la presente invención, se prefieren los procedimientos de polimerización interfacial mediante policondensación. En particular, permiten preparar microcápsulas con una cubierta polimérica de tipo poliurea.

En un procedimiento de polimerización interfacial mediante policondensación, la cubierta de las microcápsulas suele obtenerse mediante polimerización de al menos dos monómeros no miscibles entre ellos (uno, M2 disuelto en la fase continua S2, el otro, M1 en la fase dispersa hidrófoba). Estos monómeros son muy conocidos por el experto en la materia y conducen, por ejemplo, a la formación de cubiertas poliamidas, poliéster, poliurea, poliuretano o sus copolímeros, eventualmente con otros monómeros. En los procedimientos según la invención se utilizarán, preferentemente, monómeros que conduzcan a estos polímeros.

Los polímeros constitutivos de la membrana de las cápsulas pueden obtenerse con los pares de monómeros (M1, M2) que aparecen en el cuadro 1:

**Tabla 1: monómeros utilizables en la producción de microcápsulas por polimerización interfacial**

Monómero M2 soluble en la fase continua S2	Monómero M1 soluble en la fase aceitosa dispersa	Polímero obtenido
Diol	Dicloruro de ácido	Poliéster
Diol	Diisocianato	Poliuretano
Diamina	Dicloruro de ácido	Poliamida
Diamina	Diisocianato	Poliurea

Los monómeros liposolubles M1 que se utilizan preferentemente en el procedimiento según la invención se eligen, por ejemplo, entre los triisocianatos, los diisocianatos por ejemplo, el metileno difenilisocianato (DMI), el 4-4' dicitclohexilmetano-diisocianato (H12MDI), el tolueno diisocianato (TDI), el poli(1,4-butanoditolueno diisocianato) (PBTDI) y los poliisocianatos alifáticos polifuncionales, los dicloruros de ácido tales como el dicloruro de tereftaloilo, de isoftaloilo, de ftaloilo, los cloruros de acilo trifuncionales como el cloruro de trimestilo, el 1,3,5 tricloruro de benceno tricarbonilo, el cloruro de anhidro trimetilico, el cloruro de trimellitoilo, el dicloruro de succinilo, de adipoil, de decanedoilo, de sebacoilo.

Los monómeros M2 solubles en la fase continua S2 que se utilizan, preferentemente, en el procedimiento según la invención se eligen, por ejemplo, entre los alcanos dioles, como el 1,4 butanediol, el 1,5 pentanediol, los poli (óxido de etileno)glicol (POEG) de diversas masas moleculares, los alcanos polioles, tales como el dimetilolpropano, las di o tri poliaminas, tales como las orto, meta o para fenileno diamina, la 1,6 hexametilendiamina (HMDA) o la lisina, la 1,2 etileno diamina, la butileno diamina, la tri (2 aminoetil)amina, la trietileno tetramina.

En virtud de las excelentes propiedades de las poliureas como barreras contra el agua, se utilizarán, preferentemente, en el procedimiento según la invención, di o tri aminas, solas o mezcladas, como monómero M2 y di o triisocianatos, solos o mezclados, como monómero M1, en particular los mencionados anteriormente.

- *Tensioactivos:*

5 El procedimiento según la invención incluye una etapa de emulsión de la fase aceitosa que contiene los boratos que se encapsularán y el monómero M1 en la fase continua S2 y de estabilización de esta emulsión. Esta etapa de emulsión se realiza, de preferencia, con tensioactivos, preferentemente presentes en la fase continua.

10 Para ello, puede utilizarse cualquier tensioactivo conocido por el experto en la materia. Se prefieren los tensioactivos de balance hidrofílico lipofílico (HLB) comprendido entre 10 y 15, adaptados a la dispersión de fases aceitosas tales como el o los aceites lubricantes contenidos en el núcleo de las microcápsulas según la invención.

De preferencia, se elegirán tensioactivos que no interactúen con los monómeros M1 (y, opcionalmente, M2) utilizados en el procedimiento según la invención.

15 Los tensioactivos preferidos son los tensioactivos no iónicos procedentes de cuerpos grasos tales como los alcoholes grasos, las aminas grasas, los ácidos grasos, los ésteres de ácidos grasos y de monoalcoholes o polioles, por ejemplo, el sorbitán, estos compuestos pueden estar etoilados o no, preferentemente el ácido oleico etoilado, el tristirilfenol etoilado, el hexaoleato de polioxietileno sorbitol.

## 20 Ejemplos

### Ejemplo 1: preparación de las microcápsulas

25 El aditivo por encapsular es un triborato de potasio hidratado de fórmula  $KB_3O_5 \cdot H_2O$ , en forma de nanoesferas de 200 nm de diámetro medio, dispersas en un aceite de base mineral de grupo 1 de tipo 150 NS por una mezcla de dispersantes succinimida y sulfonato de calcio. Esta dispersión tiene una concentración de elemento boro del 6,66% en peso.

30 Se disuelven 10 gramos de de 4-4' metil difenil diisocianato (MDI, monómero M1), en 20 gramos de la dispersión de borato hidratado descrita anteriormente, para constituir la fase que se dispersará (solución 1).

Se mezclan 160 gramos de acetonitrilo (S2) y 13,2 gramos de tensioactivo (polioxietileno sorbitol hexaoleato) para constituir una primera fracción de la fase continua (solución 2).

35 Se disuelven 4,6 gramos de 1,6 hexametildiamina (HMDA, monómero M2) en 20 gramos de acetonitrilo para constituir una segunda fracción de la fase continua (solución 3).

40 Se introduce la solución 2 en el reactor y se coloca bajo agitación alta (entre 500 y 800 vueltas por minuto). La solución 1 se agrega bajo agitación para formar una emulsión de la solución 1 que contiene el borato en la fase continua constituida por la solución 2.

Después de estabilizar la emulsión, se agrega lentamente la solución 3, a una velocidad de agitación de 200 vueltas por minuto. La policondensación del MDI y de la HMDA se produce en la interfaz fase dispersa /fase continua, sin aporte suplementario de energía, a temperatura ambiente, durante 4 horas.

45 Se forman microcápsulas constituidas por un núcleo líquido de aceite de base que contiene nanoesferas de borato dispersas y una cubierta de poliurea.

50 A continuación, las cápsulas se filtran y se someten a sucesivos lavados con acetonitrilo. Luego se secan en la estufa. Las cápsulas formadas son de tamaño homogéneo, del orden de 100  $\mu m$  de diámetro según las observaciones al microscopio óptico (aumento 1000 x).

El análisis elemental realizado mediante fluorescencia X sobre las cápsulas formadas revela la presencia del elemento potasio en las cápsulas, lo que demuestra la encapsulación efectiva de triborato de potasio.

### 55 Ejemplo 2:

Se procede de la misma manera que en el ejemplo 1, pero:

- la solución 1 está compuesta por 3 gramos de la dispersión de borato hidratado descrito en el ejemplo 1, en la que se disolvió 1 gramo de 4-4' metil difenil diisocianato (MDI),
- la solución 2 está compuesta por 40 gramos de acetonitrilo mezclado con 140 gramos de tensioactivo (alcohol graso de cadena larga etoilada),
- la solución 3 está compuesta por 20 gramos de acetonitrilo en el que se disolvió 1 gramo de 1,6 hexametildiamina (HMDA).

65

Las observaciones al microscopio muestran que se formaron cápsulas de un diámetro comprendido entre 0,5 et 10  $\mu\text{m}$ .

**Ejemplo 3: resistencia al agua**

5 Se probó la resistencia al agua de las microcápsulas preparadas en los ejemplos 1 y 2 según el siguiente protocolo, simulando una mezcla aceite/agua en una caja de cambios en funcionamiento.

10 Después del lavado, la filtración y el secado, se preparan las muestras que se probarán volviendo a dispersar aproximadamente el 10% en peso de estas microcápsulas en un aceite de base de grupo I de tipo 150 NS, con ayuda de dispersantes PIB succinimidas.

15 La referencia está compuesta por una dispersión de nanoesferas de triboratos de sodio hidratados en un aceite de base 150 NS de composición idéntica a la dispersión utilizada para constituir el núcleo de las microcápsulas preparadas en los ejemplos 1 y 2.

20 Se preparan mezclas, a 20°C, que contienen los productos que se probarán y el 1% de agua en volumen. Se agita con un agitador magnético, llevando la temperatura de 20 a 50°C en 10 minutos y manteniéndola a 50°C durante 20 minutos más. Las mezclas se almacenan a temperatura ambiente y se evalúa la nitidez al inicio, después de 1 día y después de 10 días de almacenamiento.

25 La evaluación de la limpidez no permite discriminar las dispersiones de microcápsulas de la dispersión de referencia. No obstante, las observaciones al microscopio óptico, con un aumento de x 1000, ponen en evidencia la formación de cristales en forma de cuchillos bastante grandes, del orden de 100 a 200 en el caso de la referencia.

Estos cristales no se observan en las dispersiones de microcápsulas ni al inicio, ni después de 1 día ni después de 10 días de almacenamiento. En el caso de las microcápsulas, la presencia de una cubierta protectora polimérica evita que se modifique la estructura cristalina de los boratos en presencia de agua.

30

35

40

45

50

55

60

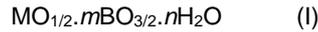
65

**Reivindicaciones**

1. Microcápsulas que contienen:

- 5
- un núcleo con uno o varios boratos de metales alcalinos, eventualmente hidratados, dispersos en uno o varios aceites de base lubricantes de origen mineral, sintético o natural, y
  - una cubierta polimérica.

10 2. Microcápsulas según la reivindicación 1, en la que los boratos de metales alcalinos son compuestos de fórmula general:



15 en la que M es un metal alcalino, preferentemente sodio o potasio, m es un número comprendido entre 2,5 y 4,5, y n es un número comprendido entre 0,50 y 2,40, pudiendo repetirse varias veces la unidad monomérica de fórmula (I).

20 3. Microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 2, en las que el polímero se elige entre poliésteres, poliuretanos, poliamidas, poliureas, o sus copolímeros, poliacrilonitrilos, resinas vinílicas o resinas aminoplásticas, preferentemente entre poliureas.

4. Microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 3 con un diámetro comprendido entre 0,1 µm y 50 µm, preferentemente entre 0,1 µm y 1 µm.

25 5. Microcápsulas según una de las reivindicaciones 1 a 4 en las que los boratos son nanoesferas cuyo diámetro está comprendido entre 1 y 300 nm; preferentemente entre 10 y 200 nm, preferentemente entre 20 y 40 nm.

6. Aceite lubricante que comprende microcápsulas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5.

30 7. Aceite lubricante según la reivindicación 6 con una concentración másica de elemento boro comprendida entre 500 y 5000 ppm, medida conforme a la norma NFT 60-106.

35 8. Utilización de un aceite lubricante según las reivindicaciones 6 a 7 como lubricante para transmisiones, preferentemente como lubricantes para cajas de cambio o puentes.

9. Utilización de microcápsulas según las reivindicaciones 1 a 5 como aditivo antidesgaste y/o de extrema presión para composiciones lubricantes.

40

45

50

55

60

65