

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
**INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
—  
COURBEVOIE  
—

①1 N° de publication : **3 060 604**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **17 61784**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 10 M 119/24** (2018.01), C 10 N 40/02, C 10 N 50/  
10, C 10 N 70/00

⑫

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤4 COMPOSITIONS DE GRAISSE ET LEUR PROCÉDE DE FABRICATION.

②2 Date de dépôt : 07.12.17.

③0 Priorité : 15.12.16 IN 201641042772.

④3 Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 22.06.18 Bulletin 18/25.

④5 Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 28.05.21 Bulletin 21/21.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *AKTIEBOLAGET SKF — SE.*

⑦2 Inventeur(s) : *CHATRA SATHWIK, MEIJER DICK et  
MULLER DRIES.*

⑦3 Titulaire(s) : *AKTIEBOLAGET SKF.*

⑦4 Mandataire(s) : *CASALONGA.*

**FR 3 060 604 - B1**



## COMPOSITIONS DE GRAISSE ET LEUR PROCÉDÉ DE FABRICATION

- La présente invention concerne une composition de graisse et un procédé de préparation de la composition de graisse. L'invention concerne également l'utilisation de la composition de graisse pour la lubrification d'un composant mécanique comportant une surface métallique, ainsi que l'utilisation de la composition de graisse pour protéger un composant mécanique comportant une surface métallique contre la corrosion, l'usure et/ou l'usure de contact.
- 5
- 10 Les compositions de graisse sont amplement utilisées pour la lubrification de paliers à roulement, et autres composants structurels. Une graisse est un produit essentiel pour réduire, par exemple, l'usure, le frottement, la corrosion, les températures de fonctionnement et les pertes d'énergie.
- 15 Les graisses sont des substances qui comprennent une huile de base qui est épaissie, par exemple à l'aide d'un savon métallique ou de sulfonate de calcium en tant qu'épaississant. Ceci donne aux graisses la structure physique et chimique souhaitée, nécessaire à une lubrification continue d'éléments de machine dans des conditions de roulement ou de glissement, comme dans le cas des paliers à roulement. Un certain nombre d'épaississants pour graisse sont disponibles, chacun présentant des points forts et des points faibles respectifs. De manière succincte, les graisses à base de lithium classiques (les plus courantes) sont composées d'un acide gras, habituellement l'acide 12-hydroxystéarique, et d'une base de lithium de façon à produire un savon simple qui agit en tant qu'épaississant pour graisse. Dans les graisses complexes au lithium, une partie de l'acide gras est remplacée par un autre acide (habituellement un diacide), ce qui donne un savon complexe. Les graisses au sulfonate de calcium peuvent être utilisées à la place des graisses à base de savon. Elles ont le potentiel d'offrir un niveau de performance élevé sans additifs.
- 20
- 25
- 30 Des composants sont ajoutés à la graisse afin d'obtenir une performance sous pression extrême/anti-usure essentielle, et d'autres propriétés souhaitables qui permettent à un équipement d'offrir une performance optimale. La fonction de tels additifs est de minimiser l'usure et d'empêcher l'abrasion et la soudure entre les surfaces de contact. Les additifs peuvent également former un film de réduction du frottement à la suite de la réaction physico-chimique des additifs sur la surface métallique lubrifiée, produisant les propriétés souhaitées de réduction du frottement et de la température de service.
- 35

Un avantage important des compositions de graisse du point de vue de la performance réside dans l'utilisation de composants synergiques. Il est particulièrement souhaitable que les additifs incorporés, mais également l'épaississant, (i) produisent une amélioration synergique de diverses propriétés telles que les propriétés sous pression extrême/anti-usure, la réduction du frottement et la protection contre la corrosion ; (ii) empêchent un effet négatif sur d'autres propriétés, par exemple sur la formation d'un film lubrifiant, la stabilité mécanique de la graisse ou la performance à basse température ; et (iii) permettent d'obtenir la performance souhaitée avec une concentration totale en additifs la plus basse possible.

10

Dans de nombreuses applications, l'exposition à l'eau ou des niveaux d'humidité élevés nécessite l'utilisation de graisses qui sont particulièrement efficaces dans la protection contre la corrosion. Les additifs anti-corrosion sont souvent des tensioactifs qui neutralisent les acides sur la surface du métal. Ceux-ci peuvent également repousser l'eau en créant une absorption de façon à former une surface huileuse, ou en formant une barrière par incorporation dans un film superficiel physico-chimique.

15

En raison de la forte interaction polaire entre l'épaississant et la surface lubrifiée dans le cas des graisses conventionnelles telles que les compositions de graisse à base de 12-hydroxystéarate de lithium, l'efficacité des additifs pour graisse est réduite, ou il n'est possible d'obtenir une bonne performance qu'en augmentant la concentration en additifs.

20

Les graisses épaissies au sulfonate de calcium peuvent être utilisées à la place des graisses à base de savon. Elles ont le potentiel d'offrir un niveau de performance élevé sans additifs supplémentaires du fait de l'interaction avec la surface métallique, et de la capacité de neutralisation de l'épaississant de sulfonate de calcium. Elles combinent les propriétés d'une bonne stabilité mécanique, une très haute performance sous pression extrême/anti-usure et une excellente protection contre la corrosion. Bien que les graisses au sulfonate de calcium présentent des propriétés souhaitables, l'inconvénient est la concentration élevée en sulfonate de calcium nécessaire pour épaissir la graisse, ainsi que le coût des matières premières. La concentration en épaississant peut varier jusqu'à des valeurs pouvant atteindre 20 à 50 pour cent dans les graisses.

25

30

Les compositions de graisse conventionnelles présentent le désavantage supplémentaire que, du fait du cisaillement mécanique, elles adoptent au fil du temps un état liquide permanent, se traduisant par une détérioration de leur performance de lubrification.

35

Dans les paliers lubrifiés à la graisse, les conditions de lubrification se détériorent au fil du temps en raison d'une solidification de la graisse, d'un vieillissement de la graisse et d'une perte d'huile des fractions de graisse stockées à proximité du contact de roulement. Il est généralement reconnu que les graisses sont sensibles au vieillissement physique et chimique, et qu'il s'agit d'un processus irréversible. Les graisses ont donc en tant que propriété inhérente une perte d'efficacité du point de vue du réapprovisionnement du contact de roulement.

Dans les paliers à roulement, les graisses sont distribuées de manière (relativement) défavorable, une petite fraction positionnée à proximité du contact de roulement assure la performance de lubrification, tandis qu'une importante fraction de graisse est inactive dans le processus de lubrification. Avec le temps, ceci mène essentiellement à un réapprovisionnement en graisse/huile insuffisant dans les applications. En raison du vieillissement/de la solidification de la graisse, un réapprovisionnement de la graisse par re-lubrification peut être difficile.

La présente invention a pour objectif de proposer une composition de graisse qui présente des propriétés réversibles à différents taux de cisaillement.

Cet objectif peut être atteint lorsque la composition de graisse comprend un épaississant particulier conformément à la présente invention.

Par conséquent, la présente invention concerne une composition de graisse comprenant un épaississant et une huile de base lubrifiante, dans laquelle l'huile de base lubrifiante présente une viscosité située dans la plage de 5 à 1000 cSt (à 40 °C), l'épaississant étant présent à une teneur de 5 à 40 % en poids, sur la base du poids total de la composition de graisse, l'épaississant comprenant un oligomère à terminaison ester présentant la formule générale  $R^1-O-[CO-R^2-CO-NH-R^3-NH-CO-R^2-CO]_n-O-R^1$ ;  $R^1$  représentant respectivement et indépendamment un groupe hydrocarboné contenant 4 à 22 atomes de carbone ;  $R^2$  représentant un groupe hydrocarboné contenant 4 à 42 atomes de carbone, en notant qu'au moins 50 % des groupes  $R^2$  comportent 30 à 42 atomes de carbone ;  $R^3$  représentant un groupe hydrocarboné contenant 2 à 9 atomes de carbone, outre des atomes d'hydrogène, et contenant éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène et d'azote ; et n représentant un nombre entier compris entre 1 et 20, et le rapport de poids entre l'huile de base lubrifiante et l'oligomère à terminaison ester (huile/oligomère) étant supérieur à 1.

Les compositions de graisse selon la présente invention ont pour avantage de présenter des propriétés réversibles à différents taux de cisaillement. Cette amélioration est obtenue par le biais des propriétés mécaniques de l'épaississant qui donnent lieu à un vieillissement moindre de la graisse. L'épaississant a pour avantage qu'il devient liquide à un taux de cisaillement élevé, tandis qu'il reprend sa forme solide à un taux de cisaillement faible, ceci se traduisant par une performance de lubrification appropriée sur une période prolongée. Par conséquent, un réapprovisionnement en graisse moindre est requis, ce qui rend le procédé de lubrification bien plus rentable, tandis qu'en même temps le risque de défaillance mécanique précoce est considérablement réduit. De plus, l'épaississant destiné à être utilisé conformément à la présente invention présente une excellente solubilité dans l'huile de base lubrifiante. En outre, les compositions de graisse selon la présente invention ont pour avantage considérable qu'elles peuvent être utilisées pour le remplissage d'un réservoir de lubrifiant ou de l'espace non balayé dans un palier à roulement sans nécessiter de période de rodage normalement requise pour éviter de fortes hausses de température.

La composition selon la présente invention comprend une huile de base lubrifiante et un épaississant qui comprend un oligomère à terminaison ester.

De préférence, les compositions de graisse divulguées ici comprennent :

- (a) 75 à 90 % en poids de l'huile de base lubrifiante ; et
- (b) 10 à 25 % en poids de l'oligomère à terminaison ester ; tous les poids étant basés sur le poids total de la composition de graisse.

Plus préférablement, les compositions de graisses divulguées ici comprennent :

- (a) 78 à 82 % en poids de l'huile de base lubrifiante ; et
- (b) 18 à 22 % en poids de l'oligomère à terminaison ester, tous les poids étant basés sur le poids total de la composition de graisse.

Les compositions de graisse divulguées ici contiennent une huile de base lubrifiante présentant une viscosité située dans la plage de 5 à 1000 cSt (à 40 °C). De préférence, les compositions de graisse divulguées ici contiennent une huile de base lubrifiante présentant une viscosité située dans la plage de 20 à 600 cSt (à 40 °C), plus préférablement une viscosité située dans la plage de 40 à 400 cSt (à 40 °C).

L'épaississant est présent à une teneur de 5 à 40 % en poids, sur la base du poids total de la composition de graisse. De préférence, l'épaississant est présent à une teneur de

10 à 30 % en poids, plus préférablement à une teneur de 18 à 22 % en poids, sur la base du poids total de la composition de graisse.

5 Dans les compositions de graisse divulguées ici, le rapport de poids entre l'huile de base lubrifiante et l'oligomère à terminaison ester (huile/oligomère) est supérieur à 1. De préférence, le rapport de poids entre l'huile de base lubrifiante et l'oligomère à terminaison ester (huile/oligomère) se situe dans la plage de 1 à 8, plus préférablement dans la plage de 1 à 4.

10 R<sup>1</sup> représente un groupe hydrocarboné contenant 4 à 22 atomes de carbone. Le groupe hydrocarboné peut être un groupe hydrocarboné droit ou ramifié, le groupe hydrocarboné peut être un groupe hydrocarboné à chaîne simple ou un groupe hydrocarboné à chaîne multiple ; le groupe hydrocarboné peut être un groupe hydrocarboné saturé ou insaturé ;  
15 et/ou le groupe hydrocarboné peut être un groupe hydrocarboné substitué ou non-substitué. Si le groupe hydrocarboné est un groupe hydrocarboné substitué, le groupe hydrocarboné peut contenir un groupe fonctionnel supplémentaire tel que, par exemple, un groupe alcool ou acide. De préférence, R<sup>1</sup> représente un groupe hydrocarboné non-substitué.

20 De préférence, R<sup>1</sup> représente un groupe hydrocarboné qui est dérivé d'un monoalcool. Des exemples appropriés de monoalcools à partir desquels R<sup>1</sup> peut être dérivé de manière appropriée comprennent l'alcool stéarique, l'alcool palmitique, l'alcool laurique et l'alcool oléylique. Le monoalcool est de préférence l'alcool stéarique ou l'alcool oléylique. Plus préférablement, R<sup>1</sup> est dérivé de l'alcool stéarique. De manière appropriée, R<sup>1</sup>  
25 représente un groupe hydrocarboné qui contient 4 à 22 atomes de carbone, de préférence 4 à 20 atomes de carbone et plus préférablement 4 à 18 atomes de carbone. R<sup>2</sup> représente un groupe hydrocarboné contenant 4 à 42 atomes de carbone. Le groupe hydrocarboné peut être un groupe hydrocarboné droit ou ramifié ; le groupe hydrocarboné peut être un groupe hydrocarboné à chaîne simple ou un groupe hydrocarboné à chaîne  
30 multiple ; le groupe hydrocarboné peut être un groupe hydrocarboné saturé ou insaturé ; et/ou le groupe hydrocarboné peut être un groupe hydrocarboné substitué ou non-substitué. Si le groupe hydrocarboné est un groupe hydrocarboné substitué, le groupe hydrocarboné peut contenir un groupe fonctionnel supplémentaire tel que, par exemple, un groupe alcool, éther et/ou acide carboxylique. De manière appropriée, R<sup>2</sup> représente  
35 un groupe hydrocarboné substitué avec un groupe acide carboxylique.

De préférence, R<sup>2</sup> représente un groupe hydrocarboné qui est dérivé d'un diacide, d'un

triacide, d'un acide dimère ou d'un acide trimère. De préférence,  $R^2$  représente un groupe hydrocarboné qui est dérivé d'un diacide. Des exemples appropriés de diacides à partir desquels  $R^2$  peut être dérivé de manière appropriée comprennent l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique ou l'acide brassylique. De préférence,  $R^2$  est dérivé de l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique ou l'acide brassylique. Plus préférablement, le diacide est dérivé de l'acide azélaïque ou l'acide sébacique. L'acide dimère est de préférence dérivé de deux molécules d'acide stéarique ou d'acide oléique. De manière appropriée,  $R^2$  représente un groupe hydrocarboné qui contient 4 à 42 atomes de carbone, de préférence 4 à 40 atomes de carbone et plus préférablement 4 à 36 atomes de carbone.

Des exemples appropriés d'acides dimères comprennent des acides dicarboxyliques qui ont été dérivés de deux monomères d'acides gras qui contiennent chacun 14 à 22 atomes de carbone tels que l'acide oléique, l'acide béhénique, l'acide palmitoléique, l'acide linoléique, l'acide stéarique ou l'acide linoléique. De préférence, l'acide dimère a été dérivé de deux monomères d'acide oléique, d'acide béhénique, d'acide palmitoléique, d'acide linoléique, d'acide stéarique, d'acide linoléique et de toute combinaison de ceux-ci. De préférence, l'acide dimère a été dérivé d'acide stéarique ou d'acide oléique. Plus préférablement, l'acide dimère est de préférence dérivé de deux molécules d'acide stéarique ou d'acide oléique. Le diacide est sélectionné, de manière appropriée, dans le groupe constitué de l'acide subérique, l'acide pimélique, l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique et l'acide brassylique. Le diacide est dans ce cas, de préférence, l'acide adipique, l'acide azélaïque ou l'acide sébacique.

De manière appropriée, on emploie des acides dimères et des acides trimères qui sont obtenus par polymérisation d'acides gras. Les acides gras polymérisés sont généralement un mélange de structures, où des molécules individuelles peuvent être saturées, insaturées ou cycliques. Normalement, des acides gras insaturés sont utilisés pour former les acides dimères, et ceux-ci comprennent l'acide oléique, l'acide linoléique et l'acide linoléique. À la suite du procédé de polymérisation, les acides dimères peuvent être hydrogénés afin d'éliminer l'insaturation restante de la chaîne hydrocarbonée. Dans les acides dimères et les acides trimères destinés à être utilisés selon la présente invention, les deux ou trois groupes acide carboxylique sont présents dans les différentes chaînes d'acides gras dont est constitué l'acide dimère ou l'acide trimère. Par conséquent, ces acides dimères et acides trimères diffèrent essentiellement de diacides ou de triacides dans lesquels deux ou trois groupes acide carboxylique sont respectivement présents dans une seule chaîne.

Dans un mode de réalisation particulièrement intéressant de la présente invention, l'oligomère à terminaison ester contient des groupes hydrocarbonés  $R^2$  qui sont dérivés à la fois d'un ou de plusieurs acides dimères et d'un ou de plusieurs diacides, et le rapport molaire (A/B) entre les groupes hydrocarbonés  $R^2$  qui sont dérivés d'acides dimères (A) et les groupes hydrocarbonés qui sont dérivés de diacides (B) est supérieur à 1, de préférence supérieur à 2, et plus préférablement se situe dans la plage de 2,5 à 2,9.

De préférence, l'oligomère à terminaison ester contient un type d'acide dimère et un type de diacide.

De préférence, au moins 50 % des groupes hydrocarbonés  $R^2$  sont dérivés d'un dimère ou d'un trimère. Un aspect important de l'oligomère à terminaison ester employé ici est son utilisation dans des compositions lubrifiantes contenant des huiles de base lubrifiante à faible polarité.

De manière appropriée,  $R^2$  représente un groupe hydrocarboné contenant 4 à 44 atomes de carbone.  $R^2$  est de préférence sélectionné parmi un groupe hydrocarboné en  $C_4$ - $C_{42}$ . De préférence,  $R^2$  représente un groupe hydrocarboné contenant 28 à 44 atomes de carbone. De préférence, au moins 50 % des groupes hydrocarbonés  $R^2$  présents dans l'oligomère à terminaison ester comportent 30 à 42 atomes de carbone.

Les oligomères à terminaison ester peuvent également être dérivés d'acides carboxyliques qui contiennent moins de 28 atomes de carbone. Des compositions de graisse de la présente invention comprennent des oligomères qui peuvent être dérivés d'acides carboxyliques qui contiennent 4 à 16 atomes de carbone, de préférence 4 à 12 atomes de carbone, et plus préférablement 6 à 9 atomes de carbone. De préférence, l'acide carboxylique à partir duquel est dérivé l'oligomère à terminaison ester est constitué de moins de 50 % en poids, plus préférablement moins de 30 %, et plus préférablement moins de 12 % en poids de ces acides carboxyliques plus courts.

$R^3$  représente un groupe hydrocarboné contenant 2 à 9 atomes de carbone. Le groupe hydrocarboné peut être un groupe hydrocarboné droit ou ramifié ; le groupe hydrocarboné peut être un groupe hydrocarboné à chaîne simple ou un groupe hydrocarboné à chaîne multiple ; le groupe hydrocarboné peut être un groupe hydrocarboné saturé ou insaturé ; et/ou le groupe hydrocarboné peut être un groupe hydrocarboné substitué ou non-substitué. Si le groupe hydrocarboné est un groupe hydrocarboné substitué, le groupe

hydrocarboné peut contenir un groupe fonctionnel supplémentaire tel que, par exemple, un groupe alcool ou acide et/ou amine. De préférence, R<sup>3</sup> représente un groupe hydrocarboné non-substitué. De préférence, R<sup>3</sup> représente un groupe hydrocarboné qui est dérivé d'une diamine ou d'une triamine. R<sup>3</sup> est sélectionné indépendamment parmi  
5 des groupes organiques contenant au moins 2 atomes de carbone, outre des atomes d'hydrogène, et contenant éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote.

Des exemples appropriés de diamines comprennent l'éthylènediamine, la 1,2- et la 1,3-  
10 propylènediamine, la tétraméthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, l'octaméthylènediamine, le 1,2-diaminocyclohexane, le 1,3-bis(aminométhyl)cyclohexane, la diphenyléthylènediamine, l'ortho-, la métaphénylènediamine, la 2,5-  
diaminotoluènediméthyl-4-phénylènediamine, la N, N'-dibutyl-1,4-phénylènediamine, le 4,4-diaminobiphényle et le 1,8-diaminonaphtalène, et toute combinaison de ceux-ci. De  
15 préférence, la diamine est l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la 1,2- et la 1,3-  
propylènediamine ou l'o-/la m-phénylènediamine, et toute combinaison de celles-ci. Plus  
préférentiellement, la diamine est l'éthylènediamine ou l'hexaméthylènediamine.

Des exemples appropriés de triamines comprennent la polyoxypropylènetriamine  
polyétheramine et les glycérylpoly(oxypropylène)triamine polyétheramines, avec des  
20 moyennes en poids du poids moléculaire de 3000 à 5000 Dalton, ou toute combinaison  
de celles-ci.

De manière appropriée, R<sup>3</sup> représente un groupe hydrocarboné qui contient 2 à 9 atomes  
de carbone, de préférence 2 à 6 atomes de carbone et plus préférentiellement 2 ou 3 atomes  
25 de carbone.

L'oligomère à terminaison ester destiné à être employé selon la présente invention  
présente, de manière appropriée, un indice d'acide inférieur à 50, de préférence inférieur  
à 30, et plus préférentiellement inférieur à 15.  
30

Le poids moléculaire de l'oligomère à terminaison ester se situe, de manière appropriée,  
dans la plage de 900 à 23 300 Dalton, de préférence dans la plage de 920 à 23 250  
Dalton, et plus préférentiellement dans la plage de 934 à 23 221 Dalton.

35 L'oligomère à terminaison ester selon la présente invention est un oligomère comportant  
des groupes terminaux ester. Le polymère à terminaison ester destiné à être employé  
selon la présente invention peut, de manière appropriée, être obtenu par un procédé en

deux étapes dans lequel, dans une première étape, un excès d'acide carboxylique sélectionné dans le groupe constitué de diacides, de triacides, d'acide dimère et d'acides trimères, est mis en réaction avec une amine sélectionnée dans le groupe constitué de diamines et de triamines, de façon à former un oligomère à terminaison acide. À cette fin, on emploie un excès molaire des acides. Dans une seconde étape, le produit obtenu à la première étape est ensuite mis en réaction avec un monoalcool de façon à former le polyamide à terminaison ester.

Le procédé de préparation d'oligomères à terminaison ester comprend la mise en réaction d'un excès molaire d'acide carboxylique avec une amine telle qu'une diamine ou une triamine. La réaction de condensation ainsi créée est alors mise en réaction avec un monoalcool.

De préférence, les oligomères à terminaison ester sont formés par la réaction d'un acide dimère, d'un diacide, d'une diamine et d'un monoalcool. L'acide dimère, le diacide et la diamine réagiront tout d'abord, puis le produit obtenu sera mis en réaction avec le monoalcool. Afin de garantir que les groupes terminaux acide réagiront avec le monoalcool, un excès molaire d'acides est utilisé dans la première étape.

Dans un tel mode de réalisation, les unités constitutives de l'oligomère seront des combinaisons de monomères du diacide, de l'acide dimère et de la diamine, et le groupe terminal ester est dérivé de groupes terminaux acide et du monoalcool. Dans un tel mode de réalisation, les monomères de la diamine sont présents, de manière appropriée, dans une quantité se situant dans la plage de 1 à 20 % en poids, de préférence dans la plage de 4 à 8 % en poids, sur la base du poids total de l'oligomère à terminaison ester. Les monomères de l'acide dimère sont présents, de manière appropriée, dans une quantité se situant dans la plage de 35 à 75 % en poids, de préférence dans la plage de 55 à 70 % en poids, sur la base du poids total de l'oligomère à terminaison ester ; et les monomères du diacide sont présents, de manière appropriée, dans une quantité se situant dans la plage de 2 à 40 % en poids, de préférence dans la plage de 2,5 à 9,5 % en poids, sur la base du poids total de l'oligomère à terminaison ester.

Lorsque à la fois des monomères d'un acide dimère et d'un diacide sont présents, le nombre de monomères de l'acide dimère sera, de manière appropriée, supérieur au nombre de monomères du diacide.

L'oligomère à terminaison ester destiné à être employé selon la présente invention

comprend un certain nombre d'unités constitutives qui sont obtenues par la réaction de condensation d'un acide carboxylique et d'une amine. Le nombre d'unités constitutives se situe dans la plage de 1 à 20. De préférence, n est un nombre entier se situant dans la plage de 2 à 14, plus préférablement un nombre entier se situant dans la plage de 2 à 10, et encore plus préférablement dans la plage de 2 à 8.

Le rapport de moyenne en poids du poids moléculaire entre les groupes R<sup>1</sup>-O utilisés et le produit de condensation final obtenu est au moins compris entre 0,010 et 0,50, et de préférence se situe dans la plage de 0,011 à 0,30.

Le rapport molaire entre les groupes hydrocarbonés R<sup>2</sup> qui sont dérivés d'un diacide et les groupes hydrocarbonés R<sup>3</sup> qui sont dérivés d'une diamine est de préférence au moins compris entre 0,30 et 0,40 et plus préférablement se situe dans la plage de 0,36 à 0,38.

De plus, la présente invention concerne un procédé de préparation de la composition de graisse selon la présente invention, comprenant les étapes suivantes :

- (a) mélanger l'oligomère à terminaison ester et l'huile de base lubrifiante dans n'importe quel ordre possible à une température supérieure aux points de fusion de l'oligomère ; et
- (b) refroidir le mélange obtenu dans l'étape (a) jusqu'à une température située dans la plage de 0 à 120 °C en moins de 3 minutes.

L'étape (a) peut être réalisée, de manière appropriée, à une température située dans la plage de 150 à 250 °C, de préférence dans la plage de 170 à 230 °C, plus préférablement dans la plage de 190 à 210 °C. L'étape (a) peut être réalisée en mélangeant l'oligomère, l'huile de base lubrifiante et éventuellement le polymère d'une manière connue en soi, qui peut éventuellement comprendre l'utilisation de solvants appropriés.

L'oligomère à terminaison ester est mélangé avec l'huile de base lubrifiante et éventuellement un ou plusieurs additifs. Une fois que l'oligomère à terminaison ester est dissous dans l'huile de base lubrifiante et éventuellement que les additifs ont été ajoutés, le mélange ainsi obtenu est refroidi de la température de mélange à une température située dans la plage de 0 à 120 °C en moins de 3 minutes. De préférence, le mélange obtenu dans l'étape (a) est refroidi dans l'étape (b) jusqu'à une température située dans la plage de 10 à 100 °C, plus préférablement dans la plage de 15 à 35 °C, encore plus préférablement jusqu'à la température ambiante. De manière appropriée, le refroidissement dans l'étape (b) est réalisé au sein d'une période comprise entre 1 sec. et

2 min., de préférence entre 10 sec. et 1 min., plus préférablement entre environ 5 et 15 sec. Ce procédé de refroidissement rapide, qui forme un aspect important de la formation de la composition de graisse, sera désigné ci-après « refroidissement rapide ». Le refroidissement rapide du mélange obtenu à l'étape (a) peut être effectué, par exemple, en versant la composition de graisse sur une plaque de métal, bien que tout autre procédé de refroidissement rapide approprié puisse être également utilisé, comme la pulvérisation. Le procédé de refroidissement rapide a une influence majeure sur la structure de la composition de graisse, donnant une amélioration considérable des propriétés des compositions d'huile lubrifiante liquides finales par comparaison avec les deux compositions d'huile lubrifiante conventionnelles. Le procédé de mélange est de préférence effectué sous une atmosphère protectrice, telle qu'un écoulement d'azote gazeux, afin d'éviter une oxydation des composants polymères et des huiles lors du chauffage.

La préparation de la composition de graisse divulguée ici est de préférence effectuée sous une atmosphère protectrice, telle qu'un écoulement d'azote gazeux, afin d'éviter une oxydation des huiles lors du chauffage.

La composition de graisse selon la présente invention présente des propriétés réversibles uniques à différents taux de cisaillement. Ceci est dû au fait que l'épaississant a pour avantage de devenir liquide à un taux de cisaillement élevé, tandis qu'il reprend sa forme solide à un taux de cisaillement faible, ceci se traduisant par une performance de lubrification appropriée sur une période prolongée.

Par conséquent, la présente invention concerne également une composition de graisse pouvant être obtenue par le biais du procédé selon la présente invention.

La présente invention concerne en outre l'utilisation d'une composition de graisse selon la présente invention pour lubrifier un composant mécanique comportant une surface métallique. De plus, la présente invention concerne l'utilisation de la composition d'huile lubrifiante liquide de la présente invention pour protéger un composant mécanique comportant une surface métallique contre la corrosion, l'usure et/ou l'usure de contact. De manière appropriée, le composant mécanique comprend un palier, un composant de palier ou un composant de boîte à engrenages. La présente invention concerne en outre une composition de graisse pouvant être obtenue conformément au procédé de l'invention.

L'huile de base lubrifiante destinée à être utilisée dans la composition de graisse

divulguée ici peut être sélectionnée dans le groupe constitué d'huiles de base minérales et d'huiles de base synthétiques. Les huiles de base minérales sont dérivées d'huiles brutes et sont formulées sur la base d'huile de base aromatiques, paraffiniques et/ou naphthéniques. En outre, une grande variété d'huiles de base synthétiques peuvent être  
5 utilisées et comprennent, par exemple, des esters, des poly-alpha-oléfines et des polysiloxanes.

L'huile de base lubrifiante destinée à être employée selon la présente invention peut également comprendre un mélange d'huiles de base. De manière appropriée, des  
10 mélanges d'huiles de base minérales et/ou d'huiles de base synthétiques peuvent être utilisés.

L'huile de base lubrifiante destinée à être employée dans la composition de graisse de l'invention est une huile qui peut ordinairement être utilisée en tant qu'huile de base d'une  
15 huile lubrifiante ou en tant qu'huile de base d'une graisse, mais présentera, de manière appropriée, une viscosité cinématique à 40 °C située dans la plage de 5 à 1000 cSt, de préférence dans la plage de 10 à 400 cSt.

Les huiles de base lubrifiantes peuvent également être n'importe quelles huiles  
20 lubrifiantes connues en soi telles que des huiles minérales, des hydrocarbures synthétiques, des huiles d'ester, des huiles végétales et des mélanges de celles-ci.

Dans le contexte de la présente demande, les mesures de viscosité cinématique à 40 °C ont été effectuées conformément à DIN 51562/1.

25 En outre, des additifs connus en soi peuvent être incorporés dans la composition de graisse divulguée ici. La composition de graisse peut également comprendre au moins un composant additif sélectionné dans le groupe constitué d'antioxydants, d'inhibiteurs de corrosion, d'agents anti-usure et d'additifs d'augmentation de la tolérance à la pression, et  
30 le ou les composants additifs peuvent être présents à une teneur totale située dans la plage de 0,1 à 15 % en poids, et de préférence de 0,5 à 10 % en poids, sur la base du poids total de la composition de graisse.

La présente invention concerne également la composition de graisse divulguée ici qui  
35 comprend en outre un ou plusieurs additifs anti-usure, anti-corrosion et/ou anti-usure de contact.

Un avantage de la composition de graisse divulguée ici est qu'il est possible de diminuer la quantité ou même d'éliminer de tels additifs, en particulier des additifs agressifs, tout en obtenant néanmoins des propriétés de lubrification très intéressantes.

## 5 Exemples

### Exemple 1 (selon l'invention)

Dans un réacteur, 20 grammes d'un polyamide oligomère à terminaison ester disponible dans le commerce ont été chauffés jusqu'au point de fusion d'environ 160 °C en présence  
10 d'azote sec et sous agitation continue. 80 grammes d'huile de base d'ester lubrifiante Priolube 1851 (disponible auprès de Croda Lubricants) ont ensuite été ajoutés lentement et on n'a pas laissé la température baisser en dessous de 145 °C. La température du mélange réactionnel a ensuite été élevée à 180 °C et maintenue sous azote sec et agitation continue pendant environ 60 minutes. La température a ensuite été encore  
15 élevée jusqu'à 205 °C et maintenue sous azote sec, tandis que le mélange était agité de façon continue pendant 30 minutes. Le mélange réactionnel ainsi obtenu a ensuite été refroidi jusqu'à la température ambiante en 10 secondes maximum par refroidissement rapide avec de l'eau à température ambiante. La graisse obtenue de cette manière présentait les propriétés suivantes :

20 Grade NLGI : 3 (237 mm<sup>-1</sup>, après 60 coups) [mesuré conformément à DIN 51804]

Point de goutte : 78 °C

Solubilité dans l'huile : Soluble dans l'huile (Aspect visuel)

Par la suite, la graisse ainsi obtenue a été soumise à un essai de stabilité à l'action  
25 mécanique d'un rouleau Shell à 80 °C pendant 50 heures, après quoi le grade NLGI a été de nouveau mesuré. Le grade mesuré par la suite correspondait très étroitement au grade NLGI de la graisse non travaillée. Cette découverte montre les propriétés réversibles très intéressantes de la composition de graisse de la présente invention

### 30 Exemple 2 (selon l'invention)

Dans un réacteur, 20 grammes d'un oligomère à terminaison ester tel qu'utilisé dans l'exemple 1 ont été chauffés jusqu'au point de fusion d'environ 160 °C en présence  
35 d'azote sec et sous agitation continue. Le polyamide oligomère à terminaison ester a été préparé en mélangeant 61 grammes d'un dimère dérivé d'acide gras avec 7,4 grammes d'acide azélaïque et 25,7 grammes d'alcool stéarique. La température du mélange réactionnel a été élevée à 95 °C. 5,9 grammes d'éthylènediamine ont ensuite été ajoutés lentement au mélange réactionnel goutte à goutte sous agitation constante sous apport

d'azote sec. Une fois l'ajout de diamine terminé, la température du mélange réactionnel a été élevée à 180 °C pendant 3 heures. Par la suite, la température du mélange réactionnel a été élevée à 205 °C et le mélange réactionnel a été maintenu sous apport d'azote sec constant et le mélange a été agité de façon constante pendant 30 minutes. À la fin des 30 minutes d'agitation, le mélange réactionnel a été versé sur une plaque de refroidissement rapide. 80 grammes d'huile de base d'ester lubrifiante Priolube 1851 (disponible auprès de Croda Lubricants) ont ensuite été ajoutés lentement au mélange réactionnel refroidi rapidement et on n'a pas laissé la température baisser en dessous de 145 °C. La température du mélange réactionnel a ensuite été élevée à 180 °C et maintenue sous azote sec et agitation continue pendant 60 minutes. La température a ensuite été encore élevée jusqu'à 205 °C et maintenue sous azote sec, tandis que le mélange était agité de façon continue pendant 30 minutes. Le mélange réactionnel ainsi obtenu a ensuite été refroidi jusqu'à la température ambiante en 10 secondes maximum par refroidissement rapide, avec de l'eau à température ambiante. La graisse obtenue de cette manière présentait les propriétés suivantes :

Grade NLGI : 2 (283 mm<sup>1</sup>, après 60 coups) [mesuré conformément à DIN 51804]

Point de goutte : 141 °C

Solubilité dans l'huile : Totalement soluble (aspect visuel)

Par la suite, la graisse ainsi obtenue a été soumise à un essai de stabilité à l'action mécanique d'un rouleau Shell à 80 °C pendant 50 heures, après quoi le grade NLGI a été de nouveau mesuré. Le grade mesuré par la suite correspondait très étroitement au grade NLGI de la graisse non travaillée. Cette découverte montre les propriétés réversibles très intéressantes de la composition de graisse de la présente invention.

#### Exemple 3 ( Exemple comparatif)

Dans un réacteur, 20 grammes du même oligomère à terminaison ester que celui utilisé dans l'exemple 2 ont été chauffés jusqu'au point de fusion d'environ 160 °C en présence d'azote sec et sous agitation continue. 80 grammes d'une huile de base d'ester lubrifiante Priolube 1851 ont été ajoutés lentement et on n'a pas laissé la température baisser en dessous de 145 °C. La température du mélange réactionnel a ensuite été élevée à 180 °C et maintenue sous azote sec et agitation continue pendant 60 minutes. La température a ensuite été encore élevée jusqu'à 205 °C et maintenue sous azote sec, tandis que le mélange était agité de façon continue pendant 30 minutes. Le mélange réactionnel ainsi obtenu a ensuite été refroidi jusqu'à la température ambiante sans refroidissement rapide et sans limite de temps (plus de 180 minutes). Aucune structure de graisse ne s'est toutefois formée, bien qu'une structure de gel se soit formée initialement. Ultérieurement,

le gel s'est séparé en huile et oligomère. Par conséquent, cet exemple montre que le refroidissement rapide à l'étape b) du procédé de la présente invention est primordial.

#### Exemple 4 (Exemple comparatif)

5 Un polyamide oligomère à terminaison ester a été préparé en mélangeant 47,5 grammes d'un dimère dérivé d'acide gras avec 28 grammes d'acide azélaïque et 15 grammes d'alcool stéarique. La température du mélange réactionnel a ensuite été élevée à 95 °C. 9,5 grammes d'éthylènediamine ont ensuite été ajoutés lentement au mélange réactionnel goutte à goutte sous agitation constante et sous apport d'azote sec. Une fois l'ajout de  
10 diamine terminé, la température du mélange réactionnel a été élevée à 180 °C pendant 3 heures. La température du mélange réactionnel a ensuite été élevée à 205 °C en maintenant l'apport d'azote sec constant et une agitation constante pendant 30 minutes. À la fin des 30 minutes, le mélange réactionnel a été versé sur une plaque de refroidissement rapide. Dans un réacteur, 20 grammes de l'oligomère à terminaison ester  
15 ainsi obtenu ont été chauffés jusqu'au point de fusion d'environ 160 °C en présence d'azote sec et sous agitation continue. 80 grammes d'huile de base d'ester lubrifiante Priolube 1851 (disponible auprès de Croda) ont ensuite été ajoutés lentement et on n'a pas laissé la température baisser en dessous de 145 °C. La température du mélange réactionnel a ensuite été élevée à 180 °C et maintenue sous azote sec et agitation  
20 continue pendant 60 minutes. La température a ensuite été encore élevée jusqu'à 205 °C et maintenue sous azote sec, tandis que le mélange était agité de façon continue pendant 30 minutes. Le mélange réactionnel ainsi obtenu a ensuite été refroidi jusqu'à la température ambiante en 10 secondes maximum par refroidissement rapide, avec de l'eau à température ambiante.

25

Aucune graisse n'a été obtenue et l'huile était totalement insoluble suivant l'aspect visuel. Cette découverte montre que lorsque l'oligomère à terminaison ester contient des groupes hydrocarbonés  $R^2$  qui sont dérivés d'acides dimères et des groupes hydrocarbonés  $R^2$  qui sont dérivés de diacides, le rapport molaire entre les acides dimères et les diacides des groupes hydrocarbonés  $R^2$  est de préférence supérieur à 2 et  
30 plus préférentiellement compris entre 2,5 et 2,9.

## REVENDEICATIONS

1. Composition de graisse comprenant un épaississant et une huile de base lubrifiante, dans laquelle l'huile de base lubrifiante présente une viscosité située dans la plage de 5 à 1000 cSt (à 40 °C), l'épaississant étant présent à une teneur de 5 à 40 % en poids, sur la base du poids total de la composition de graisse, l'épaississant comprenant un oligomère à terminaison ester présentant la formule générale  $R^1-O-[CO-R^2-CO-NH-R^3-NH-CO-R^2-CO]_n-O-R^1$ ,  $R^1$  représentant respectivement et indépendamment un groupe hydrocarboné contenant 4 à 22 atomes de carbone ;  $R^2$  représentant un groupe hydrocarboné contenant 4 à 42 atomes de carbone ;  $R^3$  représentant un groupe hydrocarboné contenant 2 à 9 atomes de carbone ; et n représentant un nombre entier compris entre 1 et 20, et le rapport de poids entre l'huile de base lubrifiante et l'oligomère à terminaison ester (huile/oligomère) étant supérieur à 1.
2. Composition selon la revendication 1 comprenant :
- (a) 75 à 90 % en poids de l'huile de base lubrifiante ; et
  - (b) 10 à 25 % en poids de l'oligomère, tous les poids étant basés sur le poids total de la composition de graisse.
3. Composition de graisse selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'oligomère à terminaison ester contient à la fois des groupes hydrocarbonés  $R^2$  qui sont dérivés d'acides dimères ayant subi une réaction et de diacides, et le rapport molaire (A/B) entre les groupes hydrocarbonés  $R^2$  ayant subi une réaction qui sont dérivés d'acides dimères (A) et les groupes hydrocarbonés  $R^2$  qui sont dérivés de diacides (B) est supérieur à 1, de préférence supérieur à 2 et plus préférablement compris entre 2,5 et 2,9.
4. Composition de graisse selon la revendication 3, dans laquelle l'acide dimère est dérivé de deux molécules d'acides gras insaturés.
5. Composition de graisse selon l'une quelconque des revendications 3 ou 4, dans laquelle le diacide est l'acide adipique, l'acide azélaïque ou l'acide sébacique.
6. Composition de graisse selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle n est un nombre entier situé dans la plage de 2 à 14.
7. Procédé de préparation de la composition de graisse selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant les étapes suivantes :

- (a) mélanger l'oligomère et l'huile de base lubrifiante dans n'importe quel ordre possible à une température supérieure au point de fusion de l'oligomère ; et
- (b) refroidir le mélange obtenu dans l'étape (a) jusqu'à une température située dans la plage de 0 à 120 °C en moins de 3 minutes.

5

8. Utilisation d'une composition de graisse selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour lubrifier un composant mécanique comportant une surface métallique.

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN  
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

WO2015016259 A1 (FUJIFILM CORP [JP]) 05 février 2015 (2015/02/05)

\*cf traduction machine jointe\*

US5783657 A (PAVLIN MARK S [US] ET AL.) 21 juillet 1998 (1998/07/21)

US2003223943 A1 (UANG YUH-JYE [US] ET AL.) 04 décembre 2003 (2003/12/04)

US2006280763 A1 (YOSHIDA MARI [JP] ET AL.) 14 décembre 2006 (2006/12/14)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN  
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

EP2053073 A2 (ARIZONA CHEM [US]) 29 avril 2009 (2009/04/29)

EP2156821 A1 (KOKYU ALCOHOL KOGYO CO LTD [JP]) 24 février 2010 (2010/02/24)

FR2808281 A1 (BATH & BODY WORKS INC [US]) 02 novembre 2001 (2001/11/02)

WO03050164 A1 (ARIZONA CHEM [US]) 19 juin 2003 (2003/06/19)

WO2014065984 A1 (EXXONMOBIL RES & ENG CO [US]) 01 mai 2014 (2014/05/01)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND  
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT