



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 621 601 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
01.02.2006 Bulletin 2006/05

(51) Int Cl.:
C10M 117/04 (2006.01) **C10M 121/04** (2006.01)
C10M 177/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **05300622.7**

(22) Date de dépôt: **26.07.2005**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Etats d'extension désignés:
AL BA HR MK YU

(30) Priorité: **30.07.2004 FR 0451741**

(71) Demandeur: **Christol Grease
79000 Niort (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Grignou, Hervé**
17137 Nieul sur Mer (FR)
• **Hoang, Lê Chiên**
86340 Nouaille Maupertuis (FR)
• **Moigner, Lydia**
79270 Frontenay Rohan Rohan (FR)

(74) Mandataire: **Fantin, Laurent et al**
Société AQUINOV
12, rue Condorcet
33150 Cenon (FR)

(54) **Procédé de fabrication d'une graisse lubrifiante a partir d'huile végétale et graisse obtenue**

(57) L'objet de l'invention est un procédé de fabrication d'une graisse lubrifiante, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- phase d'époxydation d'une huile végétale,
- ajout d'un volume de cette huile végétale époxydée à une matrice à base d'huile d'origine pétrolière, végétale ou de synthèse,
- mélange et mise en température avec ajout d'une base neutralisante, et

- refroidissement après réaction complète de saponification.

L'invention couvre aussi la graisse obtenue.

EP 1 621 601 A1

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de fabrication d'une graisse lubrifiante à partir d'huile, notamment à partir d'huile de tournesol.

[0002] L'invention couvre aussi la graisse obtenue.

[0003] Les graisses lubrifiantes industrielles sont actuellement obtenues à partir d'acide 12-hydroxystéarique par une réaction de saponification en présence d'un hydroxyde de métal alcalin, choisi parmi le lithium, le calcium ou l'aluminium pour ne citer que ceux-là.

[0004] L'acide 12-hydroxystéarique est obtenu à partir d'huile de ricin par un procédé complexe avec trois étapes :

- hydrogénation totale de l'huile de ricin,
- transformation de l'huile hydrogénée en savon par la soude, et
- transformation du savon sodique en acide 12-hydroxystéarique par l'acide chlorhydrique.

[0005] Les approvisionnements de l'acide 12-hydroxystéarique, obtenu à partir de l'huile de ricin, sont liés à des productions dans des pays étrangers lointains avec les aléas de prix, de délai, de quantité. De plus, il faut tenir compte des paramètres de production liés aux conditions météorologiques qui conduisent à des quantités et à des qualités variables. De plus, un industriel se doit de disposer d'une diversification des sources d'approvisionnement.

[0006] La particularité de l'acide 12-hydroxystéarique, obtenu à partir de l'huile de ricin, est son nombre élevé de carbones dans sa chaîne hydrocarbonée et la présence d'un groupement hydroxyle sur le carbone 12 de la chaîne hydrocarbonée, qui conduit à des interactions supplémentaires par des liaisons hydrogènes, au niveau des fibres de savon obtenues qui provoquent la formation d'un gel.

[0007] On entend pour la suite de la description par "huile végétale" tout extrait de graines de plantes oléagineuses, les dérivés tels que les acides gras, les esters d'acide gras, quelles que soient la viscosité, la pureté et la composition chimique.

[0008] Le but de la présente invention est de trouver une autre huile végétale et un procédé permettant d'obtenir une graisse à partir de cette nouvelle huile végétale, apte à se substituer aux acides 12 issus de l'huile de ricin.

[0009] L'approvisionnement de cette nouvelle matière grasse doit permettre un approvisionnement stable, indépendant des conditions météorologiques, contrairement à l'approvisionnement en huile de ricin.

[0010] Les prix doivent aussi être plus stables.

[0011] La description qui va suivre explicite un exemple particulier, non limitatif, recourant à de l'huile de tournesol. En effet, il existe une variété dite "tournesol classique" dont les graines fournissent une huile riche en acide linoléique (C18:2). Cette variété est fortement répandue.

[0012] Des variétés de tournesols dites oléiques existent maintenant sur le marché dont les graines contiennent une huile riche en acide oléique 75% à 90% d'acide oléique (C18:1). L'acide oléique est un acide gras de 18 atomes de carbone avec une double liaison en position 9.

[0013] Dans le cadre de la présente invention, sans aucun caractère limitatif, il est utilisé une huile de tournesol oléique disponible auprès des grands fournisseurs d'huile ayant une teneur en acide oléique de 75 à 85%.

[0014] Le procédé d'obtention d'une graisse lubrifiante selon la présente invention est maintenant décrit en détail et les tableaux intégrés regroupent les différents résultats obtenus au cours de ce procédé.

[0015] La première étape est la transformation de l'huile de tournesol pour obtenir un produit intermédiaire apte à être associé à une matrice à base d'huile pour obtenir une graisse ayant des propriétés satisfaisantes, ceci par réaction de saponification en présence d'une base neutralisante.

[0016] La présente invention prévoit de réaliser un produit intermédiaire en faisant subir à l'huile végétale retenue une réaction d'époxydation.

[0017] Les deux huiles végétales utilisées ont, avant époxydation, les compositions en acides gras suivantes :

Acides gras	Huile Tournesol oléique	Huile Tournesol classique
Acide oléique	79,16 %	27,77 %
Acide linoléique	11,41 %	60,14 %
Autres *	9,43 %	12,09 %
* on entend par autres acides gras par exemple : acide palmitique, stéarique, linoléique, arachidique, acosénoïque ou béhénique.		

[0018] Un premier moyen pour l'époxydation est de recourir à un peracide tel que l'acide performique ou peracétique,

EP 1 621 601 A1

obtenu à partir de l'acide correspondant, traité au peroxyde d'hydrogène.

[0019] Cette réaction d'époxydation de l'huile, en présence de peracide formique fabriqué in situ, consiste en la succession des étapes suivantes :

- 5 - chauffage de cette huile de tournesol à une température comprise entre 45 et 65°C,
- ajout de 1 à 10% en poids d'acide formique de très grande pureté tout en homogénéisant sous agitation le mélange,
- addition progressive de l'agent peroxydant, dans le mode préféré de réalisation, l'eau oxygénée avec une concentration en peroxyde d'hydrogène situé entre 30 et 70% ; la température est maintenue à 70°C environ,
- maintien sous agitation jusqu'à époxydation complète,
- 10 - refroidissement, décantation des phases organique et huileuse, neutralisation, lavage et séchage de la phase huileuse constituée de l'huile de tournesol oléique époxydée,

ceci avec un rapport molaire constant de $H_2O_2/C=C$ compris entre 0,2 et 4, c'est-à-dire en faisant varier la quantité de peroxyde d'hydrogène en fonction du taux d'époxydation désiré.

15 **[0020]** Le taux d'époxydation varie ainsi de façon sensiblement proportionnelle à celui du rapport $H_2O_2/C=C$ 0,2 à 4 correspondant à une variation de 20 à 100% du taux d'époxydation.

[0021] Pour réaliser les essais comparatifs qui vont suivre, on reproduit cette réaction d'époxydation sur de l'huile de tournesol classique, sur de l'huile de tournesol oléique et sur les acides gras de ces deux huiles, classique et oléique, pour obtenir quatre composés selon l'invention :

20

- A. huile de tournesol classique époxydée,
- B. huile de tournesol oléique époxydée,
- C. acides gras époxydés de l'huile de tournesol classique,
- 25 D. acides gras époxydés de l'huile de tournesol oléique.

25

[0022] On obtient les caractéristiques suivantes pour ces composés intermédiaires :

30

Paramètres	A	B	C	D
Indice d'acide (mg KOH/g)	0,5	0,5	145	154
Indice saponification (mg KOH/g)	180	185	205	203
Indice d'iode (g I_2 /100g)	3,2	1,0	2,6	3,6

35

[0023] Les quatre composés intermédiaires selon l'invention ainsi obtenus montrent que les acides gras époxydés de l'huile de tournesol classique C et les acides gras époxydés de l'huile de tournesol oléique D ont des paramètres proches de ceux de l'acide 12-hydroxystéarique dont les indices d'acide, de saponification et d'iode sont respectivement de 175 mg de KOH/g, de 180 à 190 mg de KOH/g et de 5 g d' I_2 /100g

40

[0024] Les quatre composés intermédiaires selon l'invention sont testés pour la fabrication d'une graisse par une réaction de saponification suivant un procédé de fabrication donné.

[0025] Ce procédé consiste à utiliser une matrice composée d'huile d'origine pétrolière, végétale ou de synthèse. Dans le cas présent, l'exemple retenu requiert 90% environ pour la matrice, 8% de l'un des quatre produits intermédiaires selon l'invention A, B, C ou D et 2% d'une base neutralisante choisie parmi les hydroxydes de calcium ou de sodium, mais en l'occurrence il est choisi l'hydroxyde de lithium LiOH pour 2% environ.

45

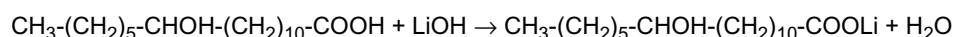
[0026] En témoin, une graisse est réalisée dans les mêmes conditions avec l'acide 12-hydroxystéarique comme produit intermédiaire.

[0027] Une partie de la matrice est introduite dans un cuiseur puis est ajoutée la quantité du composé intermédiaire A, B, C ou D selon l'invention ou la quantité d'acide 12 hydroxystéarique témoin, sous agitation avec montée en température adaptée.

50

[0028] Enfin, la base neutralisante est introduite dans le mélange en sorte de former un savon.

[0029] La réaction avec l'acide 12 est la suivante :



55

[0030] Il se produit la formation d'un savon et d'eau.

[0031] Le savon est de texture onctueuse et lisse avec un point de goutte supérieur à 190°C.

[0032] Les mesures de pénétration sont de l'ordre de 280 dixièmes de millimètres.

EP 1 621 601 A1

- phase d'époxydation d'une huile végétale,
- ajout d'un volume de cette huile végétale époxydée à une matrice à base d'huile d'origine pétrolière, végétale ou de synthèse,
- mélange et mise en température avec ajout d'une base neutralisante, et
- refroidissement après réaction complète de saponification.

2. Procédé de fabrication d'une graisse lubrifiante selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'huile est issue de tournesol.

3. Procédé de fabrication d'une graisse lubrifiante selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'huile est issue de tournesol oléique.

4. Procédé de fabrication d'une graisse lubrifiante selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** l'huile est issue de tournesol oléique comprenant au moins 75 à 85% d'acide oléique.

5. Procédé de fabrication d'une graisse lubrifiante selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'huile est issue de soja.

6. Procédé de fabrication d'une graisse lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la base neutralisante est un hydroxyde d'alcalin.

7. Procédé de fabrication d'une graisse lubrifiante selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** l'hydroxyde d'alcalin est l'hydroxyde de lithium.

8. Procédé de fabrication d'une graisse lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la phase d'époxydation de l'huile végétale comprend les étapes suivantes :

- chauffage de cette huile à une température comprise entre 45 et 65°C,
- ajout de 1 à 10% en poids d'un acide tout en homogénéisant sous agitation le mélange,
- addition progressive d'un agent peroxydant,
- maintien sous agitation jusqu'à époxydation complète,
- refroidissement, décantation des phases organique et huileuse, neutralisation, lavage et séchage de la phase huileuse.

9. Procédé de fabrication d'une graisse lubrifiante selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** l'acide ajouté est de l'acide formique.

10. Graisse lubrifiante obtenue par mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et 7, **caractérisée en ce qu'elle** présente les propriétés suivantes :

- point de goutte de 210°C environ, et
- mesures de pénétration de l'ordre de 280 dixièmes de millimètres.



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	US 3 009 878 A (ECKERT GEORGE W) 21 novembre 1961 (1961-11-21) * le document en entier *	1-10	C10M117/04 C10M121/04 C10M177/00
X	GB 987 573 A (OTTO HOESCH; RUDOLF HOESCH) 31 mars 1965 (1965-03-31) * le document en entier *	1-10	
A	DE 44 36 760 A1 (HENKEL KGAA, 40589 DUESSELDORF, DE) 18 avril 1996 (1996-04-18) * exemples *	8,9	
X	EP 0 806 470 A (THE LUBRIZOL CORPORATION) 12 novembre 1997 (1997-11-12) * colonne 7, ligne 34 - colonne 8, ligne 16; revendications 1,2,5,9; exemples *	10	
A		1-9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C10M
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 17 novembre 2005	Examineur Bertrand, S
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 05 30 0622

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

17-11-2005

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3009878	A	21-11-1961	CA 580342 A	

GB 987573	A	31-03-1965	BE 633058 A	
			CH 439552 A	15-07-1967
			CH 410250 A	31-03-1966
			DE 1122654 B	25-01-1962
			GB 1030700 A	25-05-1966
			NL 265504 A	
			NL 294075 A	

DE 4436760	A1	18-04-1996	WO 9611919 A1	25-04-1996
			EP 0785929 A1	30-07-1997
			ES 2133814 T3	16-09-1999

EP 0806470	A	12-11-1997	AU 727127 B2	30-11-2000
			AU 2006797 A	13-11-1997
			CA 2204334 A1	08-11-1997
			JP 10046181 A	17-02-1998
			US 5595965 A	21-01-1997

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82