

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication: **0 358 745 B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

- (45) Date de publication de fascicule du brevet: **28.07.93** (51) Int. Cl.⁵: **C10M 169/00, C10M 169/06, C10M 177/00, C10M 101/02, C10M 105/36, C10M 107/02, C10M 107/50, C10M 117/02, C10M 117/04**
- (21) Numéro de dépôt: **89902796.5**
- (22) Date de dépôt: **22.02.89**
- (86) Numéro de dépôt internationale :
PCT/FR89/00067
- (87) Numéro de publication internationale :
WO 89/08139 (08.09.89 89/21)

- (54) **PROCEDE DE SYNTHESE DES GRAISSES PERMETTANT UN BON CONTROLE DE LEUR COMPORTEMENT MECANIQUE.**

- | | |
|---|--|
| <p>(30) Priorité: 24.02.88 FR 8802205</p> <p>(43) Date de publication de la demande:
21.03.90 Bulletin 90/12</p> <p>(45) Mention de la délivrance du brevet:
28.07.93 Bulletin 93/30</p> <p>(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE</p> <p>(56) Documents cités:
GB-A- 648 763
GB-A- 758 493
GB-A- 1 508 281
US-A- 3 242 079</p> | <p>(73) Titulaire: ELF ANTAR FRANCE
Tour Elf 2, Place de la Coupole La Défense 6
F-92400 Courbevoie(FR)</p> <p>(72) Inventeur: TERECH, Pierre
9, rue de Tredieu
F-38120 Saint-Egrève(FR)
Inventeur: THIEBAUX, Jean-Marie
28, impasse des Ecureuils
F-69960 Corbas(FR)
Inventeur: SANVI, Pierre
112, chemin des Rivières
F-69380 Vernaison(FR)
Inventeur: GRUBNER, Charles
Le Tortigneux Commune d'Aveize
F-69610 Sainte-Foix-L'Argentière(FR)</p> <p>(74) Mandataire: Boillot, Marc
Elf Aquitaine Production Département Pro-
priété Industrielle Tour Elf Cédex 45
F-92078 Paris La Défense (FR)</p> |
|---|--|

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

Cette invention concerne un procédé de synthèse des graisses permettant un bon contrôle de leur comportement mécanique.

5 Les graisses sont des systèmes colloïdaux formés d'un réseau tridimensionnel de molécules épaississantes dans une huile.

Les épaississants utilisés pour former ce réseau, peuvent être par exemple des savons métalliques, seuls ou en mélange avec des polymères.

10 L'huile appartient à la famille des huiles lubrifiantes. Cette huile est piégée et maintenue à l'intérieur du réseau tridimensionnel de l'épaississant par une combinaison de forces capillaires, d'adsorption et d'interactions stériques.

Les graisses sont largement utilisées pour la lubrification de pièces mécaniques tournantes, dans des domaines aussi variés que les appareils ménagers, les automobiles ou l'aviation. Elles présentent l'avantage d'une grande facilité d'application et d'un entretien réduit.

15 Les propriétés des graisses peuvent être améliorées par l'utilisation d'additifs. Ainsi il est possible d'améliorer la résistance à l'oxydation, à l'usure et à la corrosion par addition aux graisses de sels d'amines, de sulfates métalliques, de naphthénates, d'esters et de surfactants non-ioniques.

Les propriétés extrême-pression peuvent être améliorées par l'addition de graphite, de disulfure de molybdène, d'oxyde de zinc ou de talc.

20 Il est également connu de moduler les propriétés mécaniques des graisses par variation du taux de savon métallique et du traitement thermique au cours de leur procédé de fabrication.

Les conditions d'utilisation des graisses font souvent appel à des propriétés contradictoires. Ainsi pour une consistance et une tenue au travail mécanique données il est parfois intéressant d'avoir des propriétés d'adhérence et/ou de fluidité accrues. Les moyens actuellement connus ne permettent pas de résoudre ce problème.

Nous avons trouvé maintenant un procédé qui permet d'une part un bon contrôle du comportement mécanique des graisses et d'autre part de moduler continûment des propriétés mécaniques contradictoires.

30 Ce procédé de synthèse des graisses consiste en l'addition au mélange de l'épaississant dans l'huile d'un cosurfactant, dès le stade initial de la formation du réseau filamentaire tridimensionnel de la graisse, à une température comprise entre les températures de transition cireuse ("waxy") et de fusion de l'épaississant caractérisé en ce que le cosurfactant est un sel alcalin d'un acide sulfonique renfermant au moins 4 atomes de carbone et représentant au moins 1,56% de la masse globale de la graisse et en ce que le rapport stoechiométrique épaississant/cosurfactant est compris entre 4 et 40.

35 Le réseau tridimensionnel se forme quand la température du mélange épaississant, l'huile et cosurfactant est entre les températures de transition cireuse ("waxy") et de fusion de l'épaississant.

La température de transition cireuse est définie comme étant la première étape de désorganisation structurale que subit le solide cristallin par l'augmentation de la température (M.J.VOLD et coll. J.Colloid Sci.,5,1(1950) et R.M. SUGGITT NLGI Meeting XXIV,9,367 (1960)).

40 En introduisant le cosurfactant au stade initial de la formation du réseau tridimensionnel de l'épaississant, le cosurfactant et l'épaississant sont en compétition structurale. L'incorporation du cosurfactant dans le réseau permet de contrôler le comportement mécanique de la graisse.

L'huile utilisée pour la fabrication des graisses est une huile lubrifiante d'origine naturelle comme des huiles paraffiniques et naphthéniques ou bien une huile synthétique. Parmi les huiles synthétiques on peut mentionner les diesters, les polymères d'alpha-oléfinés et les huiles silicones.

45 Les épaississants qui entrent dans la composition des graisses sont le plus souvent des savons métalliques. On utilise de préférence les acides gras sous forme de sel de lithium, de sodium, de calcium, de baryum ou d'aluminium. Les sels de lithium sont les plus couramment utilisés, et plus particulièrement le sel de lithium de l'acide 12-hydroxy-stéarique.

50 Dans ce cas, par exemple, la température de transition cireuse ou "waxy" est de 163 °C alors que la température de fusion est de 215 °C.

Le cosurfactant est un sel alcalin d'un acide sulfonique renfermant au moins 4 atomes de carbone.

La partie hydrocarbonée des cosurfactants est généralement de structure aliphatique ou alicyclique.

55 On utilise en général des cosurfactants dont la chaîne comporte entre 4 et 18 atomes et de préférence entre 8 et 12 atomes de carbone dans leur chaîne principale. L'encombrement stérique étant une caractéristique importante des cosurfactants, la chaîne aliphatique doit être linéaire ou peu ramifiée.

Parmi les dérivés alicycliques les dérivés du cyclohexane conviennent particulièrement. Le noyau cyclohexane peut être substitué par une chaîne aliphatique de C₁ à environ C₁₂.

Parmi les cosurfactants, le sulfate de dodécyl sodium convient particulièrement à cause de sa faible tension de vapeur aux températures usuelles de préparation des graisses. De surcroît, ce produit utilisé comme agent de dispersion, est largement accessible et son prix de revient est compatible avec cette utilisation.

Le rapport stoechiométrique de l'épaississant au cosurfactant entrant dans la composition de la graisse est fonction de l'efficacité du cosurfactant utilisé. Cette dernière est liée à la capacité du cosurfactant à solubiliser ou à micelliser les structures filamenteuses des agrégats de savon.

Cette propriété peut être appréciée, par mesure de la diminution de viscosité apparente à un taux de cisaillement donné (par exemple 5 sec^{-1}) pour des teneurs croissantes en cosurfactant.

Nos graisses sont caractérisées par le rapport stoechiométrique épaississant/cosurfactant (K). On fixe la valeur du rapport (K) selon l'importance des effets souhaités sur les propriétés mécaniques des graisses, telles que tenue au travail, viscosité apparente, thixotropie et adhérence. Le rapport (K) est fonction de la nature du système étudié et caractérise l'efficacité du cosurfactant pour un couple épaississant/huile donné.

La valeur de (K) est comprise entre 4 et 10.

Pour les valeurs de (K) très basses autour de 2, on tend vers le comportement mécanique de liquides newtoniens. Pour les valeurs de (K) très élevées, ≥ 12 , la répercussion sur les propriétés mécaniques n'est pas appréciable.

En cas d'utilisation du sulfate de dodécylsodium comme cosurfactant et d'un savon métallique épaississant (stéarate ou hydroxystéarate de Li, Na, Ca, Ba, Mg, Al) le rapport (K) est de préférence autour de 6. Dans ces conditions la viscosité chute d'un facteur de 2, alors que les modifications des propriétés mécaniques sont détaillées dans les exemples, où le rapport (K) est de 6,1.

Nous appellerons graisses "cosurfactées" les graisses dont le réseau tridimensionnel renferme des molécules d'épaississant et des molécules de cosurfactant.

Les graisses cosurfactées sont obtenues par incorporation dans l'huile de l'épaississant, en général un savon, et du cosurfactant à une température comprise entre les températures de transition cireuse ou "waxy" et de fusion de l'épaississant. Le mélange homogénéisé par agitation est soumis au traitement thermique choisi pour la préparation de la graisse. Dans l'exemple décrit, ce traitement consiste en un refroidissement rapide du mélange liquide, de la température de fusion de l'épaississant (215°C) à la température ambiante.

Pour augmenter l'éventail des propriétés mécaniques, les graisses cosurfactées peuvent être mélangées avec des graisses simples. Nous appellerons ces mélanges "graisses mixtes".

Nous avons effectué de nombreuses mesures pour caractériser ces graisses cosurfactées et mixtes et pour comparer leur comportement mécanique avec une graisse simple. Une des premières mesures évalue la consistance de la graisse à 25°C par la détermination de la "pénétration au cône" suivant les normes AFNOR NF.T.60.132 et ASTM D 217.

Cette détermination consiste à mesurer l'enfoncement, en 10^{-4}m pendant 5 secondes dans la graisse maintenue à 25°C , d'un cône normalisé.

Cette mesure se fait soit sur graisse "vierge" (pénétration non travaillée : PNT), soit sur graisse ayant subi un travail mécanique défini (pénétration dite travaillée). Ce travail consiste à déplacer au sein de la graisse un piston perforé, à raison de 60 allers et retours en 60 secondes, dans un appareil normalisé appelé worker (P_{60}).

Pour évaluer la tenue de la graisse au travail mécanique, la graisse peut être "travaillée" 100 000 coups dans le worker. Après ce travail, la pénétration (P_{105}) est déterminée comme précédemment suivant les normes AFNOR NF.T.60 132 et ASTM D 217.

La thixotropie (T) est exprimée en unités arbitraires par l'aire des rhéogrammes contrainte-gradient de cisaillement entre 100 et 1000 sec^{-1} déterminés au viscosimètre cône-plan RHEOMAT 135 Contraves.

La viscosité apparente à 20°C est mesurée à des gradients de cisaillement de 5 et 1000 sec^{-1} sur le même appareil RHEOMAT 135 Contraves.

L'adhérence est évaluée par mesure de la quantité de graisse restant sur un tambour cylindrique en rotation. On exprime ainsi un pourcentage massique de graisse adhérent au tambour pour une force centrifuge équivalente de 475g appliquée pendant 300 sec.

Ce test a été mis au point aux laboratoires ELF FRANCE à SOLAIZE.

Les graisses obtenues selon la présente invention présentent une tenue particulière au travail.

Les analyses effectuées permettent de constater 3 types de comportements mécaniques spécifiques et qui constituent l'intérêt de l'invention :

1) Habituellement, les graisses travaillées se ramollissent dans des proportions qui sont données par l'écart de pénétration = $P_{105} - P_{60}$ pour la graisse simple dite de référence (voir exemple 1, Tableaux I et II). Or, si on compare des graisses présentant le même taux de savon global on constate que cet écart

peut être divisé au moins par 2 (exemple 6) ou même inversé (exemple 2). Cette dernière situation est remarquable et correspond à une graisse dont la consistance n'est pas détériorée ou même s'améliore en fonction du temps de travail.

2) Le rapport stoechiométrique K épaississant/cosurfactant permet de moduler la thixotropie des graisses. Ainsi il est même possible de fabriquer des graisses non-thixotropes pour lesquelles aucune hystérésis n'est mesurée dans les rhéogrammes contrainte-gradient de cisaillement (exemple 6).

3) Si les graisses cosurfactées sont moins adhérentes que les graisses simples pour un même taux de savon (exemples 1 et 2, tableau II), elles sont pourtant aussi adhérentes que les graisses simples de même consistance définie par P_{60} (exemples 4 et 1, tableau II). L'exemple 3 montre que l'adhérence peut même être très améliorée, pour un taux de savon adapté à K donné. Le tableau II met clairement en évidence l'existence d'une corrélation adhérence-thixotropie = les graisses particulièrement adhérentes sont aussi thixotropes (exemple 3). Cette corrélation est maîtrisée par le taux de savon absolu et le rapport K savon/cosurfactant.

Ces résultats s'obtiennent pour un rapport K épaississant/cosurfactant adapté. Tous les résultats intermédiaires peuvent être obtenus en variant ce rapport où le mode opératoire de dilution utilisé pour obtenir le taux de savon final de la graisse. Ainsi il n'est pas équivalent de partir d'un taux de savon élevé et de diluer le système cosurfacté (exemple 2) ou de considérer le système cosurfacté directement à la teneur voulue en épaississant (exemple 1).

EXEMPLES Pour assurer une plus grande reproductibilité des exemples, un mode opératoire simplifié de préparation des graisses est utilisé. Nous décrivons les conditions générales de préparation de nos échantillons. Ces échantillons dont la masse totale comprenant l'huile, l'épaississant et le cosurfactant est de 1000g sont préparés à partir de 12-hydroxystéarate de lithium (pureté : 85 %). Le savon est dispersé dans une huile type 750 Pale par agitation mécanique.

La température du mélange est portée à 215 °C où le savon est intégralement fondu. La quantité adaptée du cosurfactant sulfate de dodécyl sodium (SDS) est ajoutée sous agitation. Une fois le mélange homogène et fondu le réacteur est rapidement refroidi jusqu'à la température ambiante (6 °C min⁻¹) en maintenant l'agitation mécanique. La graisse refroidie est homogénéisée par broyage puis maintenue à 25 °C avant d'être soumise aux tests mentionnés dans les tableaux I et II. L'introduction du cosurfactant (SDS) dès le stade initial de la préparation à température ambiante n'amène que peu de modifications dans le cas du processus thermique décrit ici.

EXEMPLE 1 (Comparatif)

900g d'huile et 100g de savon sont portés à 220 °C selon les conditions générales décrites ci-dessus.

EXEMPLE 2

A 884,4g d'huile et 100g de savon on ajoute à 15,6g de cosurfactant SDS selon le mode opératoire général.

EXEMPLE 3

A 833,5g d'huile et 144g de savon on ajoute 22,5g de SDS selon le mode opératoire général.

EXEMPLE 4

A 768,8g d'huile et 200g de savon on ajoute 31,2g de SDS selon le mode opératoire général.

EXEMPLE 5

A 783,8g d'huile et 187g de savon on ajoute 29,2g de SDS selon le mode opératoire général.

EXEMPLE 6

500g de l'échantillon obtenu dans l'exemple 5 est mélangé sous agitation à 500g d'huile à la température ambiante puis broyé selon le mode opératoire général.

EXEMPLE 7

500g de l'échantillon obtenu dans l'exemple 1 est mélangé sous agitation à 500g de l'échantillon obtenu dans l'exemple 5, à 50 °C, puis broyé selon le mode opératoire général.

L'exemple 1 constitue l'échantillon de référence, appelé graisse simple, et qui ne contient pas de cosurfactant. Les graisses cosurfactées utilisent le sulfate de dodécyl sodium dans un rapport stoechiométrique épaississant/cosurfactant = 6,1.

L'exemple 2 présente le même taux de savon que la graisse de référence simple.

L'exemple 6 présente le même taux de savon final que la graisse de référence simple mais obtenu par dilution dans l'huile d'une graisse cosurfactée deux fois plus concentrée en savon que celle de l'exemple 5.

L'exemple 3 présente une graisse de pénétration au cône comparable à celle de la graisse de référence simple.

L'exemple 7 est celui d'une graisse mixte présentant le même taux de savon que l'exemple 3 mais une pénétration comparable à celle de la graisse de référence simple. Cette graisse est obtenue par un mélange massique 1:1 de la graisse de référence simple (exemple 1) avec une graisse cosurfactée de même pénétration (exemple 4).

Le tableau I indique la teneur en savon et les pénétrations (P) au cône non travaillée, travaillée 60 coups, travaillée 10⁵ coups, définies ci-dessus.

TABLEAU I

	savon (%)	Cosurfactant (%)	P _{NT}	P ₆₀	P ₁₀₅
Exemple 1	10,0	0	230	228	304
Exemple 2	10,0	1,56	300	303	287
Exemple 3	14,4	2,25	237	241	223
Exemple 4	18,7	3,12	226	231	239
Exemple 5	20,0	2,92	189	199	
Exemple 6	10,0	1,46	306	304	335
Exemple 7	14,4	1,46	226	220	272

Le tableau II précise le comportement mécanique des graisses mentionnées ci-dessus. La tenue au travail, la viscosité apparente pour deux taux de cisaillement, la thixotropie et l'adhérence sont mesurées selon les méthodes déjà mentionnées.

TABLEAU II

	P ₁₀₅ -P ₆₀ (10 ⁻⁴ m)	(5sec ⁻¹) (Pa.sec)	(1000sec ⁻¹) (Pa.sec)	T (u.a)	Adhérence
EX.1	+ 76	207	3.1	138	74.6
EX.2	- 16	172	1.8	48	32.8
EX.3	- 18	333	1.4	345	94.0
EX.4	+ 8	272	3.2	132	77.3
EX.5	+ 31	55	1.8	0	10.0
EX.6	+ 52	209	1.9	68	55.9

Revendications

1. Procédé de synthèse des graisses par addition au mélange de l'épaississant dans l'huile d'un cosurfactant, dès le stade initial de la formation du réseau filamentaire tridimensionnel de la graisse à une température comprise entre les températures de transition cireuse ("waxy") et de fusion de

l'épaississant caractérisé en ce que le cosurfactant est un sel alcalin d'un acide sulfonique renfermant au moins 4 atomes de carbone et représentant au moins 1,56% de la masse globale de la graisse et en ce que le rapport stoechiométrique épaississant/cosurfactant est compris entre 4 et 10.

- 5 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'acide sulfonique a une structure aliphatique ou alicyclique.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la structure aliphatique peu ramifiée comporte une chaîne principale en C₄ à C₁₈ et de préférence en C₈ à C₁₂
- 10 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le sel de l'acide sulfonique est le sulfate de dodécylsodium.
- 15 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que l'huile est une huile lubrifiante d'origine naturelle comme des huiles paraffiniques et naphthéniques.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que l'huile est une huile lubrifiante synthétique comme les diesters, les polymères d'alpha-oléfines et les huiles silicones.
- 20 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que l'épaississant est un savon métallique.
- 25 8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que le savon métallique est un sel de lithium, de sodium, de calcium, de baryum ou d'aluminium d'un acide gras et notamment le sel de lithium de l'acide 12-hydroxystéarique.

Claims

- 30 1. Method for synthesising greases by adding a cosurfactant to the mixture of thickener in oil, in the initial stage of the formation of the three-dimensional filamentary network of the grease, at a temperature between the wax transition temperature and the melting point of the thickener, characterised in that the co-surfactant is an alkaline salt of a sulphonic acid which contains at least 4 carbon atoms and represents at least 1.56% of the total mass of the grease, and in that the stoichiometric ratio of thickener/ co-surfactant is between 4 and 10.
- 35 2. Method according to Claim 1, characterised in that the sulphonic acid has an aliphatic or alicyclic structure.
- 40 3. Method according to Claim 1 or 2, characterised in that the slightly branched aliphatic structure has a C₄ to C₁₈ and preferably a C₈ to C₁₂ main chain.
4. Method according to any one of Claims 1 to 3, characterised in that the sulphonic acid salt is dodecylsodium sulphate.
- 45 5. Method according to any one of Claims 1 to 4, characterised in that the oil is a lubricant oil of natural origin, such as paraffinic and naphthenic oils.
6. Method according to any one of Claims 1 to 5, characterised in that the oil is a synthetic lubricant oil, such as a diester, alpha-olefin polymers or silicone oils.
- 50 7. Method according to any one of Claims 1 to 6, characterised in that the thickener is a metallic soap.
8. Method according to Claim 7, characterised in that the metal soap is a lithium, sodium, calcium, barium or aluminium salt of a fatty acid, and in particular the lithium salt of 12-hydroxy-stearic acid.

55

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Synthese von Schmierfetten durch Zugabe eines Hilfstensids zum Gemisch aus Verdickungsmittel und Öl auf dem Anfangsstadium der Bildung des dreidimensionalen Gitters des Fetts bei einer Temperatur zwischen der Erweichungs- und Schmelztemperatur des Verdickungsmittels, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Hilfstensid ein Alkalimetallsalz einer Sulfonsäure mit mindestens 4 C-Atomen ist und wenigstens 1,56 % der Gesamtmasse des Schmierfetts ausmacht und das stöchiometrische Verhältnis zwischen Verdickungsmittel und Hilfstensid zwischen 4 und 10 liegt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Sulfonsäure eine aliphatische oder alicyclische Struktur aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch **gekennzeichnet**, daß die geringfügig verzweigte aliphatische Struktur eine Hauptkette mit 4 bis 18 und vorzugsweise 8 bis 12 C-Atomen aufweist.
- 15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Sulfonsäuresalz Dodecylnatriumsulfat ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Öl ein natürliches Schmieröl ist, wie Paraffin- und Naphthenöle.
- 20 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Öl ein synthetisches Schmieröl wie Diester, α -Olefinpolymere und Silikonöle ist.
- 25 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Verdickungsmittel eine Metallseife ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Metallseife ein Li-, Na-, Ca-, Ba- oder Al-Salz einer Fettsäure und insbesondere das Li-Salz der 12-Hydroxystearinsäure ist.

30

35

40

45

50

55