

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 879 872 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**(43) Date de publication:  
**25.11.1998 Bulletin 1998/48**(21) Numéro de dépôt: **98401184.1**(22) Date de dépôt: **18.05.1998**(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C10M 105/38**, C10M 105/40,  
C10M 169/04  
// (C10M169/04, 105:38,  
105:40, 129:10, 129:16,  
129:20), C10N30:00(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**(30) Priorité: **20.05.1997 FR 9706110**(71) Demandeur: **Igol Industrie**  
**14061 Caen Cedex (FR)**(72) Inventeurs:  
• **Brasseur, Edmond**  
**64600 Anglet (FR)**  
• **Havet, Laurent**  
**62350 Busnes (FR)**  
• **Slomka, Daniel**  
**75018 Paris (FR)**(54) **Composition d'huile lubrifiante formée par un polyester de sucre biodégradable et non-toxique**

(57) Composition d'huile lubrifiante formée par un polyester de sucre biodégradable et non-toxique.

L'invention concerne un nouveau lubrifiant destiné à des matériels industriels élaborant des produits destinés aux organismes biologiquement vivants. La composition faisant l'objet de cette invention est comestible, non-toxique et biodégradable.

Cette composition est structurée par un polyol de sucre mono-, di-, trisaccharide ou d'un polymère du sucre. L'alcool de sucre est le produit de la réduction d'un sucre dans lequel le groupe aldéhyde ou cétone a été réduit en alcool.

Au moins 4 groupes du polyol sont estérifiés par des acides gras végétaux ou synthétiques, identiques ou différents, saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés et composés de 2 à 24 atomes de carbones. De préférence le nombre de carbones est compris entre C<sub>4</sub> et C<sub>18</sub>.

Sa formule chimique générale est :

$$S(OH)_m(OCOR)_n$$
**EP 0 879 872 A1**

## Description

La présente invention concerne de nouveaux lubrifiants pour des matériels d'élaboration de produits destinés aux organismes biologiquement vivants. De telles compositions sont exemptes de toxicité, biodégradables et possèdent d'excellentes propriétés rhéologiques et tribologiques. Ces nouvelles compositions lubrifiantes possèdent comme huile de base et comme épaississant un ou plusieurs esters de sucre.

## ARRIERE PLAN DE L'INVENTION

Dans toutes les phases de préparation d'aliments à partir de matières premières, comme par exemple, les produits agricoles, les produits du bétail et les produits marins, on utilise diverses machines de traitement de produits alimentaires. Des procédés très variés tels que le tri, le broyage, le mélange, la calcination, le chauffage, la fermentation, la cuisson, la condensation, le séchage, la congélation sont fréquemment utilisés.

L'utilisation des lubrifiants dans des machines de traitement d'aliments devrait être soumise à des conditions de non-toxicité, et de non-altération des propriétés organoleptiques des aliments. Le contact direct accidentel ne doit pas être contaminant.

Par conséquent du point de vue de la sécurité toxicologique, on utilise des huiles animales et végétales, ainsi que de la paraffine liquide, comme huile lubrifiante servant aux paliers, aux mécanismes, aux surfaces de guidage à coulisse, aux systèmes de pression d'huile, et dans les compresseurs des machines de traitement des produits alimentaires.

Cependant dans le cas où l'on utilise des huiles animales et végétales, des problèmes apparaissent comme le mauvais comportement rhéologique à basse température. Elles sont très sensibles à l'oxydation et à l'hydrolyse (présence d'eau dans les bains lubrifiants). Le problème de l'oxydation peut se régler en ajoutant des additifs adéquats, mais l'ajout d'additifs risque de rendre aléatoire la notion de non-toxicité ou de biodégradation.

Par ailleurs, les huiles de paraffine, ne sont guère lubrifiantes et pourraient contenir des traces de composés aromatiques susceptibles de remettre leur innocuité biologique en question.

Ce qui précède montre que les lubrifiants conventionnels utilisés dans les mécanismes destinés à fabriquer des produits de nature à entrer en contact sous toutes formes avec l'humain ou l'animal présentent les inconvénients qui suivent : toxicité potentielle envers les organismes et l'environnement, qualités rhéologiques et tribologiques parfois insuffisantes et variables selon les conditions de mise en oeuvre.

La présente invention est issue de recherches pour la conception d'huiles lubrifiantes non-toxiques et biodégradables, et présentant d'excellentes propriétés lors d'utilisation dans des machines de traitement de produits destinés aux organismes vivants.

Comme résultat de ces recherches, il a été découvert que les esters de sucre présentent diverses propriétés supérieures, comparées à celle des huiles animales ou végétales, ou de la paraffine liquide.

L'état des techniques antérieures a orienté la présente invention vers la chimie des polyesters de sucre. Les molécules de cette famille, ainsi que les réactifs susceptibles de les générer, présentant une très faible toxicité, il a paru intéressant de cibler ces structures pour rechercher et développer de nouvelles bases lubrifiantes.

La liaison ester est connue pour être très peu toxique. Les huiles consommées dans l'alimentation sont des esters naturels du glycérol (triacylglycérol). Par ailleurs, pour diminuer la quantité de calories apportée par la matière lipidique, les chimistes et biochimistes ont développé des substituts de matières grasses basés essentiellement sur la chimie des esters de polyols.

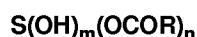
Les esters de sucre représentent la classe la plus importante de ces substituts. Le 24 janvier 1996, la FDA a autorisé la mise sur le marché de polyesters de saccharose comme additif alimentaire.

Le but de la présente invention est de réaliser des nouvelles compositions d'huiles lubrifiantes qui présentent une bonne stabilité thermique, une meilleure stabilité vis-à-vis de l'oxydation, de très bonnes propriétés lubrifiantes, et qui soient tout à fait inoffensives pour le corps humain, biodégradables pour l'environnement, et cela en comparaison aux huiles lubrifiantes usuelles.

## EXPOSE DE L'INVENTION

Les polyesters d'acides gras et de polyols, utilisés comme bases lubrifiantes, doivent contenir au moins quatre

groupes esters d'acides gras correspondant à la formule générale suivante:



5 dans laquelle S représente le squelette carboné du sucre ou de l'alcool de sucre, et R des groupes alcoyles identiques ou différents.

Les composés polyesters d'acides gras et de polyols, qui contiennent au moins quatre groupes esters d'acides gras ( $n=4$ ) sont essentiellement non-digestibles et, par conséquent, non-absorbables par le corps humain, donc très peu toxiques. Il n'est pas nécessaire que tous les groupes hydroxyles du polyol soient estérifiés avec des acides gras, 10 mais il est préférable que le polyol ne contienne pas plus de deux hydroxyles non estérifiés (avec  $m=2$ ). Les acides gras permettant l'estérification de la molécule de polyol peuvent être identiques ou différents.

Le terme "sucre" est employé ici dans son sens générique pour nommer les mono-, di-, trisaccharides et les hydrolysats de l'amidon. Le terme "alcool de sucre" est aussi utilisé ici dans son sens classique, comme terme générique pour nommer le produit de réduction d'un sucre dans lequel le groupe aldéhyde ou cétone a été réduit en alcool. Des 15 monosaccharides tels que xylose, arabinose, ribose, érythritol, sorbitanne, glucose, mannose, galactose, sorbose, fructose, xylitol, sorbitol, des disaccharides tels que maltose, lactose, saccharose, des trisaccharides tels que raffinose, maltotriose hydrogéné, des hydrolysats de l'amidon (poly- $\alpha$ -D-glucoside) et des hydrolysats hydrogénés de l'amidon, sont des exemples convenables de sucres ou d'alcools de sucre.

Les polyols préférés pour préparer les polyesters à utiliser dans la présente invention compte-tenu de leurs prix de revient sont l'érythritol, le sorbitanne, le glucose, le xylitol, le sorbitol, le saccharose, les hydrolysats de l'amidon et les 20 hydrolysats hydrogénés de l'amidon.

Les sucres et alcools de sucre sont des additifs alimentaires, et sont employés pour leur pouvoir sucrant, aucun sucre toxique n'est connu à ce jour.

Le polyol formant la matière première, comportant au moins 4 groupes hydroxyles, doit avoir au moins 4 de ces 25 groupes estérifiés avec un acide gras contenant de 2 à 24 atomes de carbone, de préférence de 4 à 18 atomes de carbone. Les acides gras peuvent être saturés, insaturés, linéaires ou ramifiés, englober les isomères de position ou géométriques, par exemple les isomères cis ou trans. Les acides gras choisis pour estérifier les polyols proviennent du règne végétal ou du domaine synthétique. Des exemples de ces acides gras englobent les acides acétique, butyrique, isobutyrique, valérique, isovalérique, caproïque, énanthique, caprylique, 2-éthylcapronique, pélargonique, caprique, 30 laurique, myristique, myristoléique, palmitique, palmitoléique, stéarique, oléique, élaïdique, ricinoléique, linoléique, linoléique, éléostéarique, arachidonique, béhénique et érucique, et des mélanges de ces acides.

Ces acides gras sont tout à fait inoffensifs pour le corps humain, la preuve en est qu'ils sont appelés additifs aromatiques pour des denrées alimentaires, et on les a proposés aussi comme éléments types de matières premières pour des produits cosmétiques.

En résumé, on cherche à réduire la toxicité des molécules grâce à des modifications de structure réduisant l'accessibilité aux enzymes lipases responsables de la digestion (les "gros morceaux" ne peuvent pas être absorbés par les entérocytes). Il suffit ainsi de gêner l'action hydrolytique de la lipase pancréatique par des molécules "encombrantes", pour supprimer leur absorption intestinale. La non-métabolisation est responsable du caractère très peu toxique de ces 35 molécules puisqu'aucun métabolite ne peut passer la barrière intestinale. De plus, ces molécules sont issues de constituants non-toxiques pour l'homme telles que les sucres, les alcools de sucre, et les acides gras.

Les compositions lubrifiantes que l'on utilise dans la présente invention comprennent un polyester d'acide gras et de polyol comestible, essentiellement non-toxique, dans lequel ledit polyol est choisi dans le groupe constitué par les sucres et les alcools de sucres et leurs mélanges, de préférence l'érythritol, le sorbitanne, le glucose, le xylitol, le sorbitol, le saccharose, les hydrolysats de l'amidon et les hydrolysats de l'amidon hydrogénés, comportant au moins 4 groupes 45 esters d'acide gras dérivant d'un acide gras comportant un nombre de 2 à 24, de préférence de 4 à 18 atomes de carbones, les acides gras estérifiés à la molécule de polyol peuvent être identiques ou différents. Un groupe alcoyle à chaîne ramifiée ou insaturée donnera une composition d'huile résultante qui sera défavorable en ce qui concerne la stabilité thermique et la stabilité à l'oxydation.

Les polyesters d'acides gras et de polyols dont l'utilisation convient dans la présente invention peuvent être préparés selon divers procédés connus du chimiste. Parmi ces procédés, on peut citer : la transestérification du polyol avec des esters méthyliques, à l'aide d'une variété de catalyseurs ; l'acylation du polyol avec un chlorure d'acide gras ; l'acylation du polyol avec un anhydride d'acide gras ; et l'acylation du polyol avec un acide gras proprement dit.

On obtient ainsi une composition d'huile lubrifiante qui est excellente du point de vue des caractéristiques physico-chimiques, et des propriétés rhéologiques et tribologiques. On peut ajouter d'autres additifs à la composition de l'huile, 50 pour augmenter les performances de la composition en tant que telle.

Cependant, de tels additifs choisis doivent être inoffensifs pour le corps humain. Des agents anti-oxydants comme le butylhydroxyanisole (BHA), le dibutylhydroxytoluène (BHT), l'alpha-tocophérol, le bêta-tocophérol, le gamma-tocophérol, le delta-tocophérol, et des mélanges de ceux-ci peuvent être employés dans des denrées alimentaires.

Ces composés ont été certifiés en tant qu'additifs anti-oxydants pour des denrées alimentaires, et sont tout à fait inoffensifs pour le corps humain.

Les lubrifiants tels que décrits précédemment conviendront particulièrement aux industries agro-alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques et parapharmaceutiques, chaque fois qu'il sera nécessaire de lubrifier une machine avec contact direct, ou risque de contact indirect avec le produit fabriqué.

### **DESCRIPTION SUCCINCTE DES DESSINS**

La figure 1 représente graphiquement la comparaison tribologique entre un ester de sorbitol, une huile Codex 70 et une huile de tournesol oléique distillée (TOD 18-80).

La figure 2 représente graphiquement l'influence de la longueur de la chaîne carbonée des acides gras sur le frottement limite des esters de sorbitol.

La figure 3 représente graphiquement le frictiogramme de trois essais d'usure (codex 70, TOD18-80, ester de sorbitol). La figure 4 représente graphiquement l'influence de la longueur de chaîne carbonée des acides gras sur la viscosité cinématique et sur l'usure.

La figure 5 représente graphiquement la variation des taux d'usure de différents esters en fonction de la viscosité cinématique à 80°C et sous une charge de 314N.

La figure 6 représente graphiquement l'effet de l'additivation d'une huile de polyalphaoléfine (PAO) par 1% d'ester de sorbitol.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris grâce à l'exemple, et aux exemples comparatifs suivants, mais la présente invention n'est pas limitée aux applications décrites dans cet exemple.

### **EXEMPLE**

L'hexaester de sorbitol a été retenu pour cet exemple et les bases lubrifiantes 1 à 6 présentées dans le tableau 1, et appartenant à cette famille, ont été synthétisées. Les propriétés de ces huiles ont été mesurées (viscosité cinématique, stabilité thermique, stabilité à l'oxydation) selon les méthodes suivantes, et les résultats sont exposés dans le tableau 1. En comparaison, on a analysé les caractéristiques et les performances d'une huile végétale (exemple comparatif 1 : huile végétale de tournesol oléique distillée), et d'une paraffine liquide (exemple comparatif 2 : huile Codex 70), les résultats sont indiqués dans le tableau 1 ci-après:

Tableau 1

base	polyol	acide gras	degré d'estérification	type de base	viscosité à 40°C en mm <sup>2</sup> /s	stabilité therm. °C	stabilité à l'oxydation mn
1	sorbitol	valérique	6	polyester de sucre	52.7	326	17
2	sorbitol	caproïque	6	polyester de sucre	63.3	333	6.8
3	sorbitol	éнанthique	6	polyester de sucre	48.6	364	7
4	sorbitol	caprylique	6	polyester de sucre	59.4	394	5.6
5	sorbitol	pélargonique	6	polyester de sucre	60.6	403	5.4
6	sorbitol	oléique	6	polyester de sucre	107.3	412	≈ 0
comparatif 1				huile de tournesol	40	424	≈ 0
comparatif 2				huile Codex	68	320	≈ 0

- mesure de la viscosité cinématique

La mesure de la viscosité a été déterminée à l'aide de la méthode Houillon. Il s'agit de déterminer la viscosité cinématique à 40°C en mesurant le temps d'écoulement du produit dans un tube capillaire.

- stabilité thermique

L'analyse thermogravimétrique permet de déterminer la stabilité thermique des bases lubrifiantes sans additif, à des températures pouvant atteindre 600°C sous une atmosphère neutre (N<sub>2</sub>). Cette technique est basée sur la mesure de perte de masse à différentes températures selon les conditions opératoires suivantes (10 mg de produit sont introduits dans une coupelle d'une balance et sont chauffés suivant un gradient de 10°C/min). Le point d'inflexion de cette courbe représente la stabilité thermique de l'huile considérée.

- stabilité à l'oxydation

Les lubrifiants sont attaqués par l'oxygène de l'air lors d'une utilisation à de hautes températures. Cette thermo-oxydation peut être retardée par l'addition d'un antioxydant. La température du début d'oxydation dépend de la composition chimique de l'huile. La mesure de la stabilité à l'oxydation à température élevée est un paramètre important pour la durée de vie de l'huile. Pour prédire l'oxydation dans des conditions très sévères, on utilise un appareil du type Differential Scanning Calorimeter (DSC). Toutefois, afin d'éviter l'évaporation du lubrifiant lors de l'analyse, on préfère employer un appareil du type Pressure Differential Scanning Calorimeter (PDSC). Cette méthode est utilisée pour déterminer la tension de vapeur et la stabilité à l'oxydation des lubrifiants. Il est possible de travailler en mode "variation de température", suivant un gradient de 10°C/min, on observera alors une température d'induction. Pour les essais se déroulant en mode isotherme, l'oxydation sera traduite par un temps d'induction.

Un appareil du type Differential Scanning Calorimeter (DSC) a été utilisé afin de déterminer la stabilité à oxydation. Les courbes d'oxydation ont été enregistrées en mode isotherme dans le cas d'un ester additivé, d'une huile de tournesol oléique distillée (TOD 18-80), et d'une base Codex. L'additif, un antioxydant de la famille des diphenyl amines alkylées (additif FDA), est utilisé à la hauteur de 1 %. La durée de la stabilité à l'oxydation (min.) de chacune des huiles à l'essai a été mesurée à 250°C sous air.

D'après les résultats exposés dans le tableau 1, les polyesters de sucre possèdent une très bonne stabilité thermique. La stabilité à l'oxydation à haute température est excellente, et est comparable aux esters de néopentylpolyol considérés comme des lubrifiants très peu oxydables. Pour des molécules insaturées telles que l'huile Codex, l'huile de tournesol oléique distillée, et l'hexaoléate de sorbitol, la mesure de la stabilité à l'oxydation à 250°C n'est pas fiable. En effet, à cette température ces molécules s'oxydent presque instantanément.

- mesure de la biodégradabilité

La biodégradabilité de l'hexaheptanoate de sorbitol (H7S) a été mesurée par le test OCDE 301B (modified Sturm test). Le principe de cette méthode consiste à aérer dans l'obscurité ou sous lumière diffuse, par passage d'air exempt de dioxyde de carbone, un volume mesuré de milieu minéral ensemencé, contenant une concentration connue de substance à tester comme unique source nominale de carbone organique. La dégradation est suivie par l'analyse du dioxyde de carbone produit pendant une période de 28 jours. La biodégradabilité d'un produit est admise si le résultat du test après 28 jours est d'au moins 60 %.

Les résultats obtenus pour l'hexaheptanoate de sorbitol (H7S) après 5 jours et 9 jours sont respectivement de 36,2 % et de 96,7 %.

- mesure du frottement et de l'usure

Les caractères lubrifiants (anti-usure, anti-friction) des molécules synthétisées ont été étudiés sur une machine de type Pion-Disque (Pin on Disc machine).

Le principe de fonctionnement de la machine consiste à faire glisser un pion de forme plane ou hémisphérique sur un disque en rotation en appliquant une force connue. Le pion est immergé dans le fluide d'étude et la nature de ce fluide influe sur la force de frottement existant entre le pion et le disque.

Le pion est appuyé sur le disque par l'intermédiaire d'un bras articulé monté sur liaison rotule. La force tangentielle de frottement est mesurée à l'aide d'un capteur de force extensométrique. Le signal issu du capteur de force est amplifié et envoyé sur une table traçante.

La force normale est appliquée grâce à des masses «mortes» et peut varier de 10 à 600N. Cette gamme de charge permet d'obtenir des pressions de contact comprises entre 1 et 100 MPa suivant la surface des pions plans et

des pressions de contact herziennes comprises entre 0,800 et 1,5 GPa avec des billes de diamètre 12,7 mm.

Une cuve thermostatée à double paroi dans laquelle circule un fluide caloporteur, s'adapte sur la machine et permet de maintenir le lubrifiant de l'étude à une température moyenne constante. Le cryothermostat auquel la cuve thermostatée est reliée, autorise des températures de travail de -50°C à 150°C.

La gamme de vitesse de glissement admissible est comprise entre 7 m/s et 0,5 mm/s. Cette gamme de vitesse très étendue ( $\times 10\,000$ ), permet de balayer le spectre des différents régimes de lubrification (hydrodynamique à limite). Un tachymètre électronique couplé à un capteur inductif permet de contrôler de façon précise la vitesse de rotation du disque.

Les essais ont été réalisés avec des disques en acier 100C6 (acier à roulement 1% de carbone et 1,5% de chrome) et des pions plans en bronze (UE12P : 88% de cuivre, 12% d'étain et du phosphore).

Les disques sont rectifiés tangentiellement et leur rugosité moyenne est comprise entre 0,2 et 0,3 microns. Les pions sont dans la mesure du possible, tournés fins, et leur rugosité est comprise entre 0,5 et 1 micron.

- les essais

La méthodologie développée pour caractériser nos lubrifiants s'articule autour de 2 types d'essais.

- a) essais d'usure
- b) essais de vitesse

### Les essais de vitesse.

Pour ce type d'essai, on fait varier de façon semi-continue la vitesse de glissement. Ce type d'essai permet d'obtenir de façon expérimentale la variation du coefficient de frottement avec la vitesse. Ces courbes sont analogues aux courbes de STRIBECK obtenues pour les paliers.

Pour ce faire, on effectue des paliers de durée prédéterminée et à vitesse constante. Les durées des paliers (tableau 2) ont été fixées de façon semi-empirique pour stabiliser la valeur du frottement et limiter la durée de l'essai.

Vitesse m/s	3	2.5	2	1.5	1	0.75	0.5	0.3	0.2	0.15
Durée minimale mn	2	2	2	2	2	2	2	2	2	4
Distance minimale m	360	300	240	180	120	90	60	36	24	18
Vitesse m/s	0.1	0.06	0.04	0.02	.01	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	
Durée minimale mn	3	3	3	6	6	9	12	21	42	
Distance minimale m	1.8	10.8	7.2	7.2	3.6	2.7	1.44	1.26	1.26	

**Tableau 2: les paliers de vitesse et leur durée pour les essais plan/plan**

Les essais de vitesses sont réalisés à 40°C.

Pour les essais plan/plan, les pressions de contacts habituelles sont de 25 MPa.

### Les essais d'usure

Les essais d'usure permettent d'apprécier les qualités anti-usure d'une molécule lubrifiante. Pour cela on fixe tous les paramètres (vitesse, charge, distance de glissement) et on mesure la perte de masse du pion pour les essais plan/plan. Cette mesure permet de calculer le taux d'usure en g/m/N.

- charges appliquées : 314N et 176N.
- vitesse : 15 cm/s, distance de glissement : 1000 mètres.
- température du lubrifiant : 80°C.

Ces paramètres assurent le régime limite pour les huiles minérales ou les polyalphaoléfinés.

La liste des produits testés est donné ci-après tableau 3 et tableau 4 :

produit commercial	nom ou propriété	code du produit	viscosité 40° (mm <sup>2</sup> /s)	viscosité 100° (mm <sup>2</sup> /s)
huile paraffinique	Codex 70	Codex 70	68	8
polyalphaoléfinés (huiles synthétiques)	ISO 46	PEX 584	46	8.1
	ISO 150	PEX 584A	148.9	20.3
ester de pentaérythritol (esters de synthèse)	monooléate de pentaérythritol (Société OLEOFINA)	1C18PEL	104	13
	tétraoléate de pentaérythritol (Société OLEOFINA)	4C18PEL	70	12
	pentaérythritol en C8-C10 (Société OLEOFINA)	4C8PEL	31	6
ester de glycérol (esters de synthèse)	trioléate de glycérol (Société DUBOIS)	TOG	45	9
	triglycérides en C8-C10 (Société DUBOIS)	TG8-10	13	3
ester de triméthylolpropane (esters de synthèse)	triméthylolpropane en C18 (Société OLEOFINA)	TMP18	45	8
	triméthylolpropane en C8-C10 (Société OLEOFINA)	TMP8-10	20	4.5
divers	huile de colza	colza	37	8.1
	tournesol oléique distillé (Société ROBBE)	TOD	40	8.7

**Tableau 3 : Liste des produits commerciaux et de leurs propriétés rhéologiques**

produit développé dans l'invention	nom ou propriété	code du produit	viscosité 40° (mm <sup>2</sup> /s)	viscosité 100° (mm <sup>2</sup> /s)
polyester de sorbitol	hexapentanoate de sorbitol	H5S	52.7	7.1
polyester de sorbitol	hexahexanoate de sorbitol	H6S	63.3	8.54
polyester de sorbitol	hexaheptanoate de sorbitol	H7S	48.6	7.3
polyester de sorbitol	hexaoctanoate de sorbitol	H8S	59.4	8.4
polyester de sorbitol	hexanonanoate de sorbitol	H9S	60.6	8.9
polyester de sorbitol	hexaoaté de sorbitol	H18S	107.3	15.7

**Tableau 4: liste des produits synthétisés et testés en tribologie**

Les molécules synthétisées pour la présente invention ont été testées tribologiquement avec la machine pion dis- que. Dans un premier temps, on a étudié l'influence de la longueur de chaîne estérifiée sur le frottement et l'usure. Dans un deuxième temps, ces produits ont été comparés en usure avec des esters commerciaux de structure compa- rable : esters de néopentylpolyol, esters de glycérol, triglycérides naturels.

Les molécules synthétisées sont des hexaesters de sorbitol estérifiés par les acides gras valérique, caproïque, énanthique, caprylique, pélargonique, et oléique.

La Figure 1 montre que ces produits présentent un coefficient de flottement limite plus faible par rapport à celui de l'huile Codex. Le coefficient de frottement limite dans les cas d'une polyalphaoléfine et d'une huile minérale sont de l'ordre de celui de la base Codex. C'est à dire que dans des conditions d'états de surfaces semblables, de vitesses et

pression de contact comparable, la courbe donnant le frottement en fonction de la vitesse se situe pour les esters sous celle des huiles (<minérales>). Ceci est en grande partie due à leur polarité et à leur faculté à former des films protecteurs.

Cette réduction du frottement réduit la consommation énergétique des mécanismes lubrifiés, et contribue de ce fait à limiter la pollution. De plus, lors des démarrages ou des arrêts des machines, ce coefficient limite faible diminue les risques de grippage des organes mécaniques.

Le frottement limite des bases végétales et des esters de sorbitol est très voisin, mais la plus grande résistance à l'oxydation des esters de sorbitol leur confère en l'absence d'une possible additivation une très nette supériorité. En effet, l'huile de tournesol distillée ou l'huile de colza présentent très rapidement des phénomènes de dégradations tribochimiques, notamment un noircissement rapide du liquide.

La figure 2 montre que le frottement limite des esters de sorbitol testés dépend de la longueur des chaînes carbonées portées par le sorbitol. L'encombrement croissant des chaînes grasses autour du noyau de la molécule permet de former des films adsorbés de plus en plus épais, ce qui est traduit par une diminution du cisaillement.

Le taux d'usure du pion en présence d'esters de sorbitol est 10 à 20 fois plus faible que le taux d'usure du pion en présence de polyalphaoléfine ou d'huile Codex. La figure 3 montre que la base Codex 70 (et les PAO non représentées ici) présentent un coefficient de frottement élevé (supérieur à 0,15). L'huile Codex 70 contrairement aux polyalphaoléfines, présente un frottement relativement stable tout au long de l'essai (figures 3 et 6).

Les esters de sorbitol, les esters de néopentylpolyol, et les esters de glycérol présentent un coefficient de frottement qui croît fortement sur les 10 à 80 premiers mètres (frottement supérieur à 0,2) puis le frottement décroît plus ou moins rapidement selon les produits. Après 1000 mètres de glissement (fin du test), le frottement se situe entre 0,09 et 0,05 suivant les produits (Figure 3). Les esters sont des produits détergents qui ont tendance à "nettoyer" la surface métallique du disque des impuretés et à "gommer" les rugosités, ceci est traduit par une augmentation du coefficient de frottement dans les 10 à 80 premiers mètres de l'essai, ensuite le film de lubrifiant s'adsorbe sur le disque rodé.

Les huiles végétales (TOD) du fait de la similitude de structure avec les esters présentent un comportement en usure semblable, mais le <pic> de frottement est atténué (0,15 au lieu de 0,2 à 0,3) ; par contre les essais dégradent rapidement ces huiles.

La Figure 4 exprime que le taux d'usure diminue lorsque la longueur de chaîne carbonée portée par le sorbitol croît. On remarque toutefois un faux d'usure un petit peu plus important avec l'hexaheptanoate de sorbitol qu'avec l'hexapentanoate de sorbitol et l'hexahexanoate de sorbitol.

Toutefois il semble nécessaire de nuancer l'influence de la longueur de chaîne carbonée sur le taux d'usure. En effet, en fin d'essai on se retrouve en régime mixte, régime où le frottement dépend encore de la viscosité et où par extrapolation, cette dernière aura des répercussions sur l'usure du pion.

La variation du taux d'usure est inversement proportionnelle avec la viscosité : la viscosité engendre un film plus épais qui limite le contact entre les aspérités, ce qui diminue l'usure (figure 4).

La comparaison de la présente invention avec d'autres lubrifiants montre qu'à viscosité équivalente l'invention présente un meilleur comportement sur le facteur usure (Figure 5).

Par ailleurs, les produits de la présente invention sont miscibles dans les PAO et les bases minérales, et leur incorporation en faibles quantités permet de stabiliser le coefficient de frottement, et de limiter l'usure de ces mêmes bases (Figure 6).

## **Effet de l'invention**

D'après les résultats exposés dans le tableau 1 et dans la partie tribologique, il apparaît que les esters de sucre de la présente invention sont excellents du point de vue de la stabilité thermique, de la stabilité à l'oxydation, du coefficient de frottement limite, du faux d'usure, et des propriétés détergentes. De plus, ces compositions lubrifiantes sont tout à fait inoffensives pour l'organisme humain et son environnement puisqu'elles sont biodégradables.

La présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation qui ont été explicitement décrits, mais elle inclut les diverses variantes et généralisations contenues dans le domaine des revendications ci-après.

## **Revendications**

1. Composition d'huile lubrifiante caractérisée par un polyester de sucre et d'acides gras, biodégradable et non-toxique, pouvant être additivée ou non.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyester de sucre dérive d'un polyol de sucre choisi dans le groupe constitué par les sucres et les alcools de sucre et leurs mélanges.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le polyester de sucre dérive d'un mono-, di-, trisac-



charide, des hydrolysats de l'amidon et des hydrolysats hydrogénés de l'amidon. L'alcool de sucre est le produit de la réduction d'un sucre dans lequel le groupe aldéhyde ou cétone a été réduit en alcool.

- 5 4. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le polyester de sucre dérive des monosaccharides tels que : xylose, arabinose, ribose, érythritol, sorbitanne, glucose, mannose, galactose, sorbose fructose, xylitol, sorbitol, des disaccharides tels que maltose, lactose, saccharose, des trisaccharides tels que raffinose, maltotriose hydrogéné, des hydrolysats de l'amidon et des hydrolysats hydrogénés de l'amidon.
- 10 5. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le polyester de sucre dérive des polyols choisis de préférence parmi l'érythritol, le sorbitanne, le glucose, le xylitol, le sorbitol, le saccharose, les hydrolysats de l'amidon et les hydrolysats hydrogénés de l'amidon.
- 15 6. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyester de sucre dérive d'un polyol comportant au moins 4 groupes esters d'acides gras estérifiés avec des acide gras identiques ou différents et composés de 2 à 24 atomes de carbone provenant du domaine végétal ou du domaine synthétique.
- 20 7. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le polyester de sucre dérive d'acides gras linéaires ou ramifiés; saturés ou insaturés qui peuvent englober les isomères de position ou de géométrie cis ou trans.
- 25 8. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le polyester de sucre dérive notamment des acides acétique, butyrique, isobutyrique, valérique, isovalérique, caproïque, énanthique, caprylique, 2-éthylcapronique, pèlargonique, caprique, laurique, myristique, myristoléique, palmitique, palmitoléique, stéarique, oléique, élaïdique, ricinoléique, linoléique, linoléique, éléostéarique, arachidonique, béhénique et érucique et les mélanges de ces acides.
- 30 9. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le polyester de sucre dérive des acides gras ayant de préférence une longueur de chaîne comprise entre C<sub>4</sub> et C<sub>18</sub>
- 35 10. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyester de sucre est l'hexaheptanoate de sorbitol.
11. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyester de sucre peut-être additivé d'un ou plusieurs additifs antioxydants choisis parmi le butylhydroxyanisole (BHA), le dibutylhydroxytoluène (BHT), l'alpha-tocophérol, le bêta-tocophérol, le gamma-tocophérol, le delta-tocophérol.
12. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ses éléments constitutifs sont de nature comestibles, non-toxiques et biodégradables.
- 40 13. Utilisation de la composition selon la revendication 1, pour la lubrification des mécanismes utilisés dans la fabrication agro-alimentaire.
- 45 14. Utilisation de la composition selon la revendication 1, pour la lubrification des mécanismes utilisés dans les industries cosmétiques, pharmaceutiques et parapharmaceutiques.

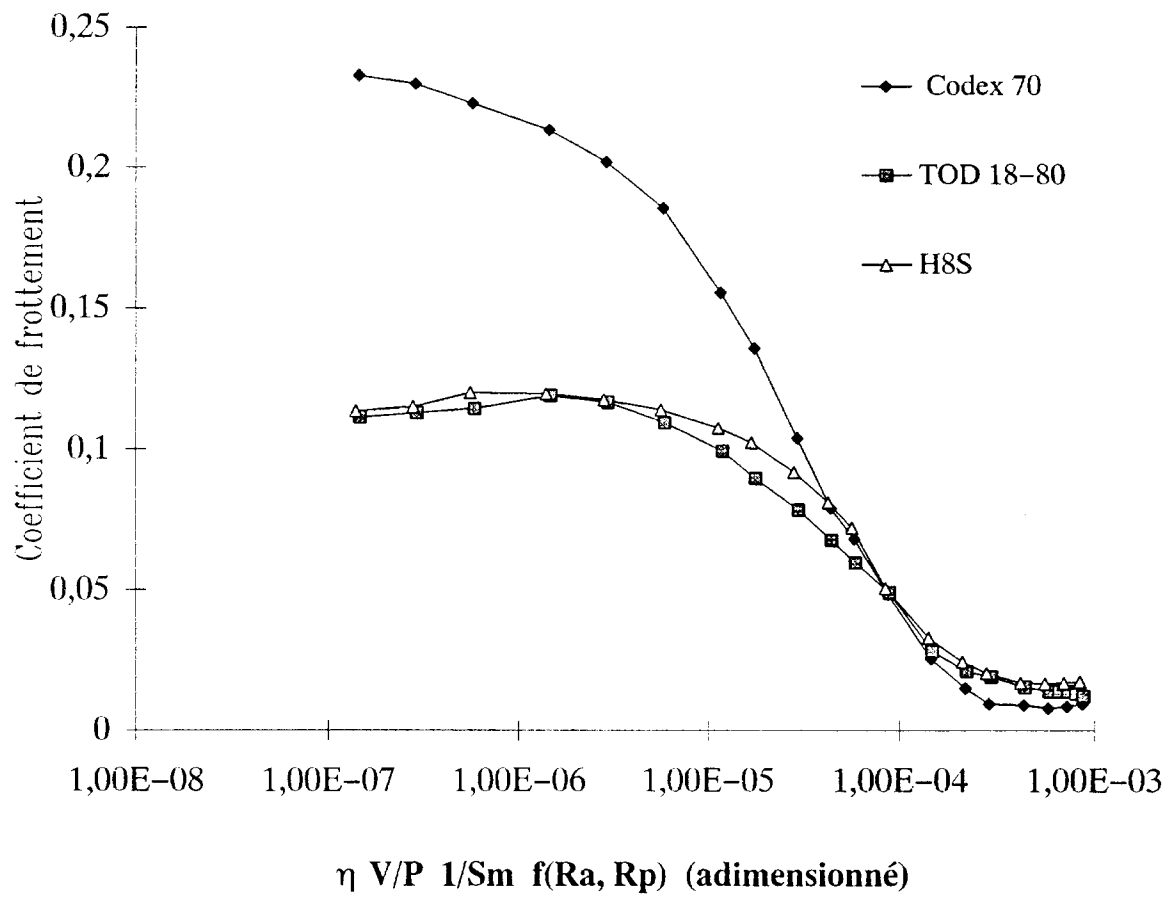


FIGURE 1

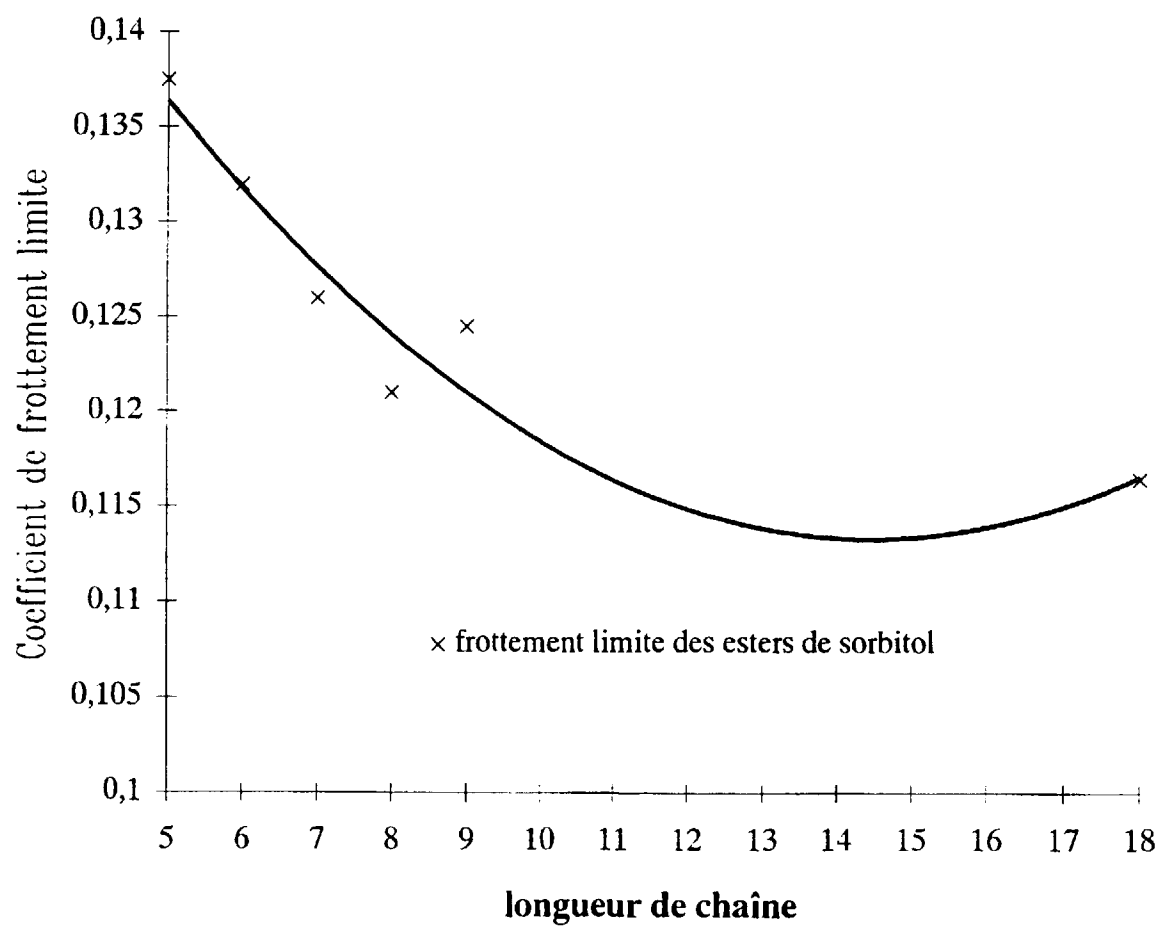


FIGURE 2

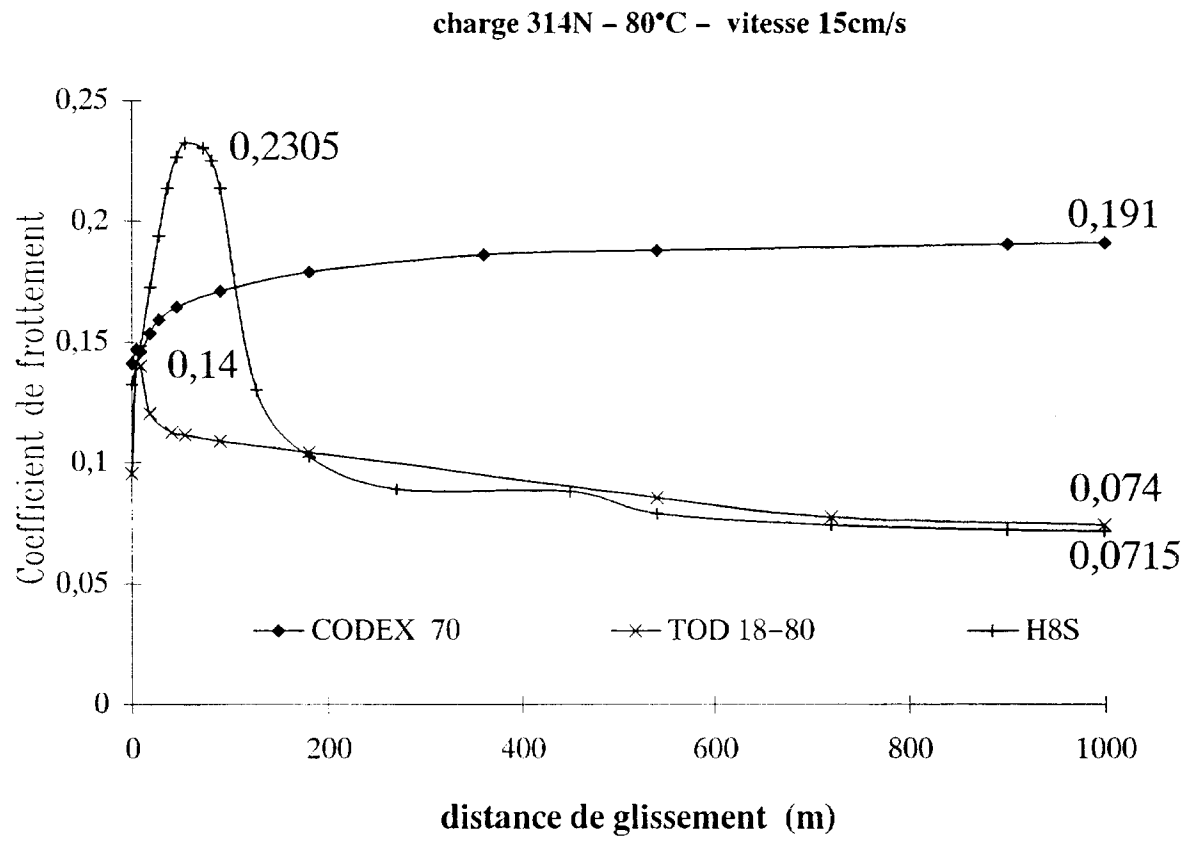


FIGURE 3

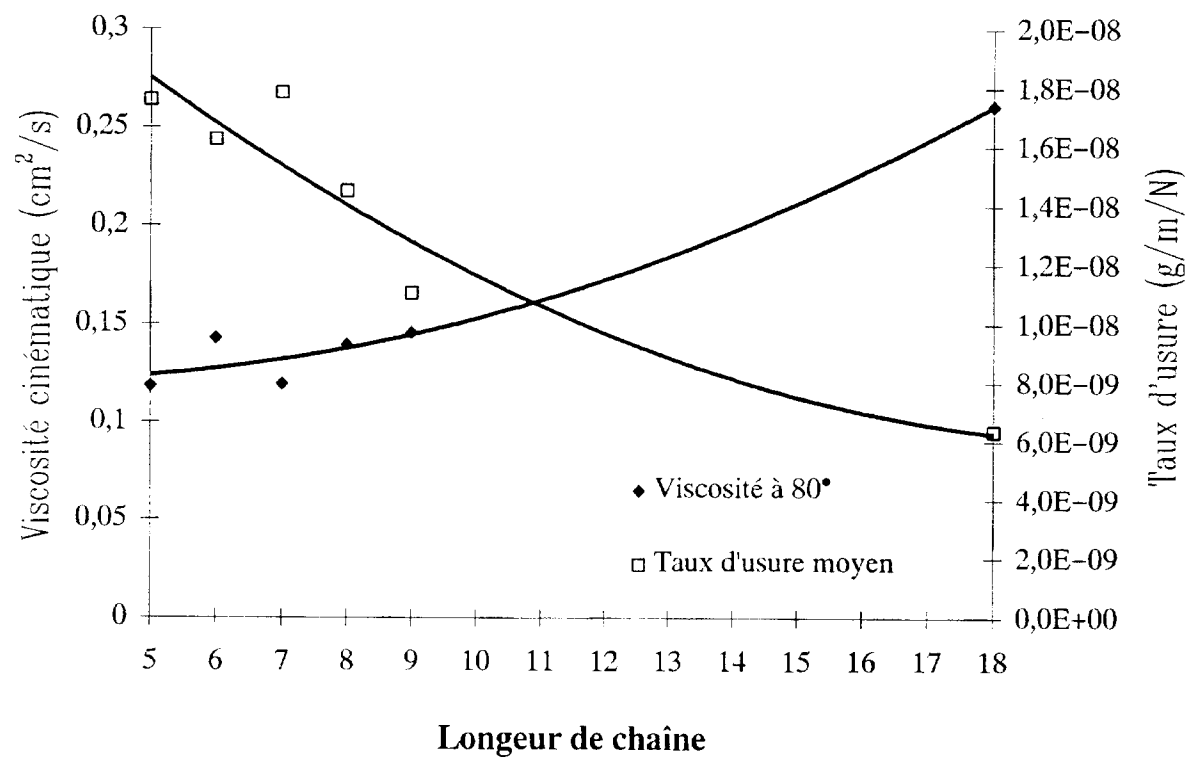


FIGURE 4

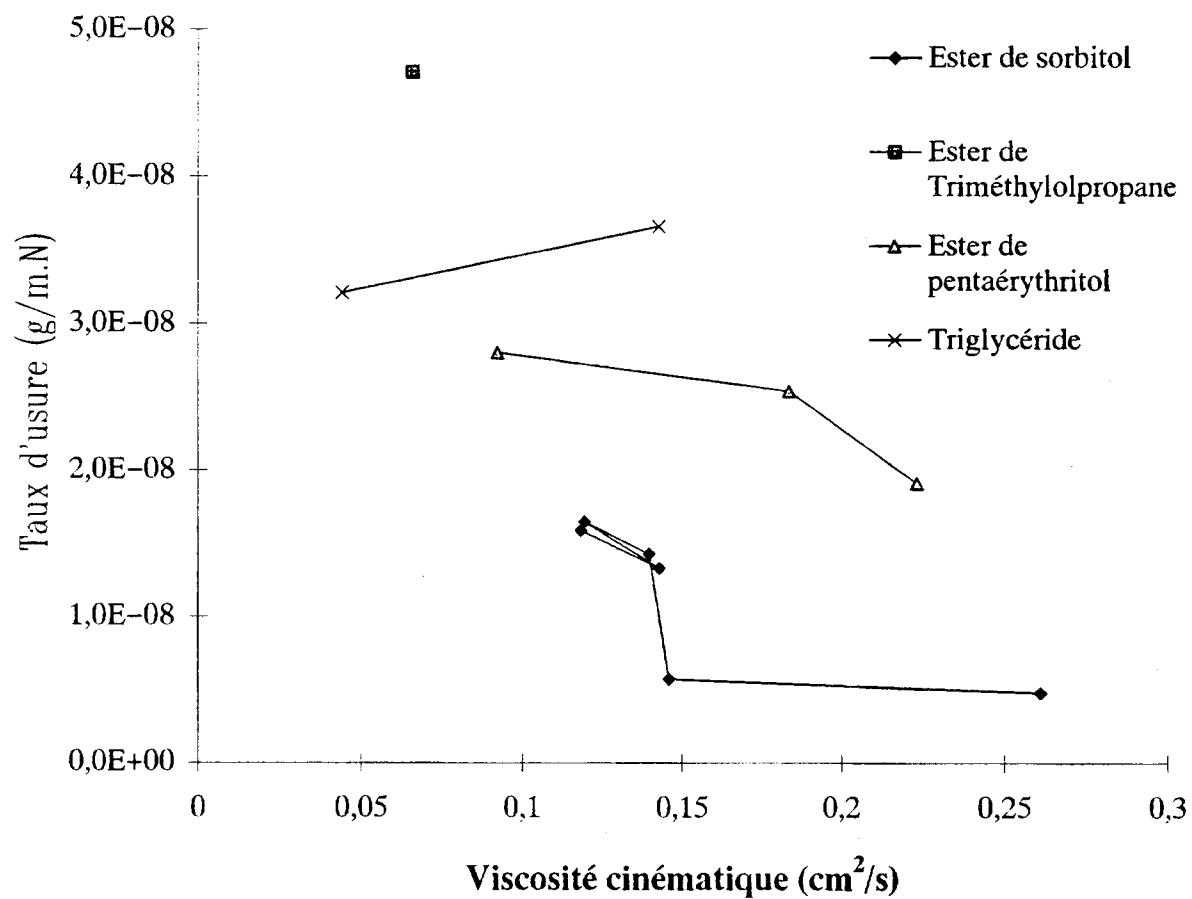


FIGURE 5

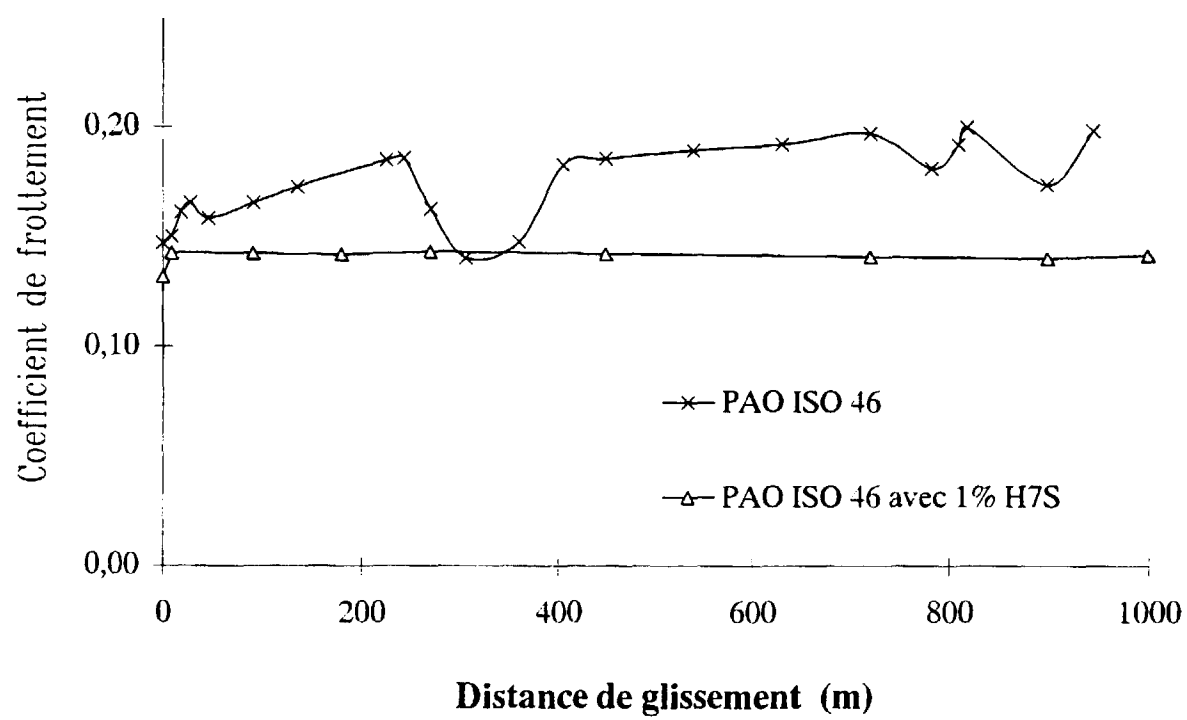


FIGURE 6



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 98 40 1184

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	EP 0 572 198 A (NIPPON OIL) 1 décembre 1993 * page 3, ligne 15 - ligne 32 * * page 4; exemple 4 * ---	1-9, 11-14	C10M105/38 C10M105/40 C10M169/04 //(C10M169/04, 105:38,105:40, 129:10,129:16, 129:20), C10N30:00
X	DE 42 29 383 A (TECHNOL MINERALÖL-VEREDLUNGS-GESELLSCHAFT) 10 mars 1994 * page 2, ligne 44 - ligne 54 * * page 3, ligne 24 * ---	1-9, 11-14	
X	WO 81 03293 A (NATIONAL CAN CORPORATION) 26 novembre 1981 * page 5, ligne 25 - ligne 29 * * page 6, ligne 14 - ligne 21 * ---	1-9,12, 13	
X	US 3 468 701 A (F.A. HUGHES) 23 septembre 1969 * colonne 1, ligne 59 - ligne 63 * * colonne 2, ligne 11 - ligne 35 * ---	1-9	
A	US 2 700 022 A (J.O.CLAYTON) 18 janvier 1955 * le document en entier * ---	1-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) C10M
A	EP 0 069 960 A (NISSAN MOTOR COMPANY LIMITED) 19 janvier 1983 * abrégé * ---	1-9	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9619 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D11, AN 96-182820 XP002050812 & JP 08 057 294 A (NIKKO CHEM CO LTD) , 5 mars 1996 * abrégé * -----	14	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>2 septembre 1998</b>	Examineur <b>Hilgenga, K</b>
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	

EPO FORM 1503 03.82 (P04.C02)