

(19)



(11)

**EP 3 592 833 B1**

(12)

**FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:

**08.01.2025 Bulletin 2025/02**(21) Numéro de dépôt: **18715492.7**(22) Date de dépôt: **12.03.2018**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):

**C10M 105/40** (2006.01) **C10M 105/38** (2006.01)**C10M 169/04** (2006.01) **C10N 30/00** (2006.01)**C10N 30/06** (2006.01) **C10N 40/04** (2006.01)

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):

**C10M 105/38; C10M 169/04; C10M 2207/026;****C10M 2207/2835; C10M 2223/043;****C10M 2223/047; C10M 2229/02; C10N 2030/06;****C10N 2030/36; C10N 2030/64; C10N 2040/04**

(86) Numéro de dépôt international:

**PCT/EP2018/056095**

(87) Numéro de publication internationale:

**WO 2018/162761 (13.09.2018 Gazette 2018/37)**(54) **COMPOSITION LUBRIFIANTE POUR ENGRENAGE****GETRIEBESCHMIERMITTELZUSAMMENSETZUNG****GEAR LUBRICANT COMPOSITION**

(84) Etats contractants désignés:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB  
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO  
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**(30) Priorité: **10.03.2017 FR 1751957**

(43) Date de publication de la demande:

**15.01.2020 Bulletin 2020/03**(73) Titulaire: **TotalEnergies OneTech****92400 Courbevoie (FR)**

(72) Inventeurs:

- **AMBLARD, Bénédicte**  
**69007 Lyon (FR)**
- **BREDON, Florence**  
**69600 Oullins (FR)**
- **ESPINOUX, Frédéric**  
**69390 Charly (FR)**

(74) Mandataire: **Lavoix****62, rue de Bonnel  
69448 Lyon Cedex 03 (FR)**

(56) Documents cités:

**EP-A1- 0 612 831 WO-A1-2004/106474****WO-A1-2017/217299 US-A- 5 022 492****US-A1- 2014 162 918**

- **ANONYMOUS: "Priolube 3999", INTERNET CITATION, 1 January 2011 (2011-01-01), XP002772118, Retrieved from the Internet <URL:https://www.crodalubricants.com/en-gb/technical-library/datasheet s-and-msds> [retrieved on 20170714]**
- **ANONYMOUS: "Priolube 3999", 2011, XP002772118, Retrieved from the Internet <URL:https://www.crodalubricants.com/en-gb/technical-library/datasheet s-and-msds> [retrieved on 20170714]**

Remarques:

Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## Description

**[0001]** La présente invention concerne des compositions lubrifiantes pour engrenage. Lesdites compositions selon l'invention sont biodégradables, ne présentent pas de bioaccumulations dans les organismes et ne présentent pas de toxicité pour l'environnement, plus particulièrement l'environnement aquatique.

**[0002]** Depuis décembre 2013, la réglementation américaine a été modifiée et impose notamment à tous les navires naviguant dans les eaux américaines d'utiliser des produits EAL (Environmental Acceptable Lubricant soit lubrifiant respectueux de l'environnement) et depuis 1992 en Europe, un label Ecolabel permet d'identifier dans le domaine des lubrifiants, les produits respectueux de l'environnement. Les composants de ces produits peuvent être issus de la LuSC liste (Lubricant Substance Classification) et répondent notamment aux exigences strictes de biodégradabilité, de bioaccumulation et de toxicité aquatique. Les lubrifiants Ecolabel sont considérés comme des lubrifiants remplissant les spécifications environnementales des lubrifiants EAL.

**[0003]** Ces lubrifiants Ecolabel ou EAL sont mis en oeuvre dans des équipements pouvant présenter des interfaces et/ou contacts avec un utilisateur, avec de l'air et/ou avec l'eau. Cela vaut en particulier pour les compositions lubrifiantes des engrenages qui peuvent être directement en contact avec l'eau et/ou l'air et/ou avec l'Homme et/ou tout autre contact nécessitant des produits biodégradables, non toxiques.

**[0004]** Par ailleurs, les compositions lubrifiantes pour engrenage à usage industriel ou marin doivent répondre à un cahier des charges très spécifique en matière de performances, notamment en terme de performances tribologiques, et de compatibilité joints. Il existe donc un intérêt à fournir des compositions lubrifiantes biodégradables, ne présentant pas de bioaccumulations dans les organismes, ne présentant pas de toxicité pour l'environnement, plus particulièrement l'environnement aquatique et répondant à tous les tests spécifiques aux compositions lubrifiantes pour engrenage.

**[0005]** Un objectif de la présente invention est de fournir une composition lubrifiante, notamment pour engrenage, qui soit biodégradable, ne présentant pas de bioaccumulations dans les organismes et ne présentant pas de toxicité pour l'environnement, plus particulièrement l'environnement aquatique.

**[0006]** Un autre objectif de la présente invention est de fournir une telle composition qui réponde aux propriétés spécifiques relatives aux compositions pour engrenage, notamment en termes de propriétés tribologiques et de compatibilité joints.

**[0007]** D'autres objectifs encore apparaîtront à la lecture de la description de l'invention qui suit.

**[0008]** EP 0 612 831 A1 porte sur des huiles hydrauliques ignifugeantes, éventuellement utilisables pour lubrifier des engrenages, à base d'esters synthétiques.

**[0009]** La présente demande concerne une composition lubrifiante pour engrenage comprenant :

- 97 à 99,9% en poids d'un triester de triméthylolpropane qui est le tri-isostéarate de triméthylolpropane ; et
- 0,1 à 3 % en poids d'au moins un additif choisi parmi les additifs anti-usure, les additifs extrême-pression, les antioxydants, les additifs anticorrosion, les additifs désactivateur de métaux , les anti-mousse, et leurs mélanges.

**[0010]** Dans le cadre de la présente invention, on entend par « composition lubrifiante », une composition lubrifiante répondant aux critères du règlement CEE N°66/2010 du parlement européen et du conseil du 25 novembre 2009. Ce règlement permet d'établir le label écologique de l'Union européenne. Le référentiel de certification du label Ecologique de L'union Européenne pour les Lubrifiants (n°d'identification EC 511 révision 4 du 04/07/2016) détaille les critères pour les Lubrifiants. Les substances et mélanges faisant l'objet d'une limitation ou d'une exclusion sont définis dans ce référentiel. Les exigences supplémentaires en matière de toxicité aquatique sont précisées (méthodes OCDE 201 pour les algues, OCDE 202 pour les daphnies, OCDE 203 pour les poissons). Les critères de biodégradabilité et de potentiel de bioaccumulation sont définis dans ce même référentiel.

**[0011]** Le triester de triméthylolpropane est l'iso-stéarate de triméthylolpropane.

**[0012]** Les additifs utilisables dans les compositions selon l'invention sont des additifs de la LuSC-liste ou des additifs permettant d'obtenir une formule biodégradable répondant au référentiel Ecolabel ou aux spécifications américaines EAL.

**[0013]** Les additifs anti-usure et les additifs extrême pression protègent les surfaces du frottement par formation d'un film protecteur adsorbé sur ces surfaces. Il existe une grande variété d'additifs anti-usure. De manière préférée, certains additifs sont à la fois des additifs anti-usure et extrême pression.

**[0014]** De manière préférée pour la composition lubrifiante selon l'invention, les additifs anti-usure et extrême pression sont choisis parmi des additifs phosphorés ou phos-soufrés sans cendre comme par exemple les phosphates, les phosphorothionate, les phosphonates, les dithiophosphates et les thio phosphates tels que les dialkyl dithiophosphates.

**[0015]** Comme additif anti-usure on peut également citer, les triaryl thiophosphate, les carbamates et les thiocarbamates.

**[0016]** De manière également préférée, certains additifs sont à la fois des additifs anti-usure, extrême pression et anti-corrosion. Parmi ces additifs, on peut citer les phosphates d'amines qui peuvent être employés dans la composition lubrifiante selon l'invention.

**[0017]** De manière avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre au moins un additif anti-corrosion tel qu'un composé N-acyl sarcosine.

**[0018]** De manière avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre au moins un additif désactivateur de métaux tel qu'un dérivé de toluotriazole ou de di Mercapto Thiadiazole

**[0019]** De manière avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre au moins un additif anti-mousse tel qu'un composé siliconné ou un composé polyacrylate.

**[0020]** De manière avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre au moins un additif antioxydant.

**[0021]** L'additif antioxydant permet généralement de retarder la dégradation de la composition lubrifiante en service. Les additifs antioxydants agissent notamment comme inhibiteurs radicalaires ou destructeurs d'hydro peroxydes. Parmi les additifs antioxydants couramment employés, on peut citer les additifs antioxydants de type phénolique, les additifs antioxydants de type aminé.

**[0022]** Les additifs antioxydants phénoliques peuvent notamment être choisis parmi les phénols stériquement encombrés, les esters de phénol stériquement encombrés et les phénols stériquement encombrés comprenant un pont thioéther.

**[0023]** De préférence selon l'invention, les phénols stériquement encombrés sont choisis parmi les composés comprenant un groupement phénol dont au moins un carbone vicinal du carbone portant la fonction alcool est substitué par au moins un groupement alkyle en  $C_1-C_{10}$ , de préférence un groupement alkyle en  $C_1-C_6$ , de préférence un groupement alkyle en  $C_4$ , de préférence par le groupement ter-butyle.

**[0024]** Les additifs antioxydants aminés peuvent être choisis parmi les diphenylamines, les diphenylamines substituées par au moins un groupement alkyle en  $C_1-C_{12}$ , les N,N'-dialkyle-aryle-diamines, les octylphenyl naphtylamine et leurs mélanges.

**[0025]** Des exemples de composés aminés sont les amines aromatiques, par exemple les amines aromatiques de formule  $NR^4R^5R^6$  dans laquelle  $R^4$  représente un groupement aliphatique ou un groupement aromatique, éventuellement substitué,  $R^5$  représente un groupement aromatique, éventuellement substitué,  $R^6$  représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement aryle.

**[0026]** Les additifs antioxydants aminés peuvent être utilisés en combinaison avec les additifs antioxydants phénoliques.

**[0027]** De préférence, la composition de l'invention comprend en tant qu'additifs :

- 0,1 à 1% en poids d'un additif anti-usure de type phosphate d'amine ; et
- 0,1 à 1% en poids d'un additif antioxydant phénolique.

**[0028]** De préférence le phosphate d'amine est choisi parmi les alkyl phosphate d'amine.

**[0029]** De préférence, l'antioxydant phénolique est de préférence choisi parmi les phénols stériquement encombrés choisis, parmi les composés comprenant un groupement phénol dont au moins un carbone vicinal du carbone portant la fonction alcool est substitué par au moins un groupement alkyle en  $C_1-C_{10}$ , de préférence un groupement alkyle en  $C_1-C_6$ , de préférence un groupement alkyle en  $C_4$ , de préférence par le groupement ter-butyle. De préférence, le phénol est choisi parmi les composés phénoliques dont les deux carbones vicinaux du carbone portant la fonction alcool sont substitués par au moins un groupement alkyle en  $C_1-C_{10}$ , de préférence un groupement alkyle en  $C_1-C_6$ , de préférence un groupement alkyle en  $C_4$ , de préférence par le groupement ter-butyle, et dont un autre carbone est substitué par une groupe alkyl-ester.

**[0030]** De manière particulièrement avantageuse, la composition selon l'invention est biodégradable, ne présente pas de bioaccumulations dans les organismes et ne présente pas de toxicité pour l'environnement, plus particulièrement l'environnement aquatique et répond au label européen Ecolabel et aux spécifications américaines EAL. Par ailleurs, la composition selon l'invention répond aux différents tests caractéristiques des compositions lubrifiantes pour engrenage.

**[0031]** La présente invention concerne également l'utilisation de la composition lubrifiante selon l'invention pour la lubrification d'engrenage, notamment dans le domaine de la marine et dans les équipements ayant des engrenages pouvant être au contact avec l'environnement (eau, air, etc.) ou l'Homme.

**[0032]** La composition selon l'invention est également utile pour la lubrification des équipements comprenant des engrenages, notamment pour la lubrification du tube d'étambot.

**[0033]** Le tube d'étambot est le système permettant de faire traverser la coque à l'arbre d'hélice tout en conservant un maximum d'étanchéité.

**[0034]** La présente invention concerne également une méthode de lubrification des engrenages mettant en oeuvre la composition lubrifiante selon l'invention, c'est-à-dire comprenant la lubrification des pièces en contact avec une composition lubrifiante selon l'invention.

**[0035]** La présente invention concerne également une méthode de lubrification des équipements comprenant des engrenages, notamment du tube d'étambot, comprenant la mise en oeuvre d'une composition lubrifiante selon l'invention, c'est-à-dire la lubrification des parois internes des équipements comprenant des engrenages, notamment les parois internes du tube d'étambot, avec une composition lubrifiante selon l'invention.

## EP 3 592 833 B1

**[0036]** La présente invention va maintenant être décrite à l'aide des exemples non-limitatifs qui suivent.

### Exemple 1 : Exemple de Composition selon l'invention

**[0037]** Le tableau 1 décrit un exemple de composition selon l'invention

Tableau 1

Composants	Composition 1 teneur en % m/m
Tri iso-stéarate de triméthylolpropane	98,52
Anti-oxydant phénolique	0,5
Anti-usure phosphate d'amine	0,5
Anti-usure de type dialkyl dithiophosphate	0,09
Anti-corrosion	0,1
Désactivateur de métaux	0,09
Antimousse siliconé solution mère	0,2

### Exemple 2 : Essais tribologiques

**[0038]**

- Les essais tribologiques suivants ont été réalisés :
- FZG A/8.3/90°C selon la norme ISO 14635-1 (équivalent à CEC L-07-A-95)
- FZGA/8.3/60°C selon la norme ISO 14635-1 modifiée
- FZG A10 /16.6R/30 selon la norme ISO 14635-2 (équivalent à CEC L-84)
- FZG A10/16.6R/90 selon la norme ISO 14635-2 (équivalent à CEC L-84).
- Micropitting C-GF/8.3/90 selon FVA 54/I-IV
- FAG-FE8 D7,5/80-80 selon DIN51819-3
- FAG-FE8 D7,5/100-80 selon DIN51819-3

**[0039]** Les résultats sont indiqués dans le tableau 2 ci-dessous. Un + signifie que la composition passe le test classique mis en oeuvre pour déterminer l'usure ou le grippage des engrenages. Un - signifie que la composition ne passe pas ce test.

Tableau 2

	Paramètre mesuré	Performances à atteindre	Composition 1
FZG A/8.3/90°C	Grippage du pallier dégats	>12	>14
FZG A/8.3/60°C	Grippage du pallier dégats		+
FZG A10 /16.6R/30	Grippage du pallier dégats		+
FZG A10/16.6R/90	Grippage du pallier dégats	report	9
Micropitting C-GF/8.3/90 selon FVA 54/I-IV	Usure des engrenages	Minimum 10	Supérieur à 10
FAG-FE8 D7,5/80-80	Usure des éléments roulants	Maximum 20 mg	4 mg
FAG-FE8 D7,5/100-80	Usure des éléments roulants		+

## EP 3 592 833 B1

(suite)

	Paramètre mesuré	Performances à atteindre	Composition 1
5 FZG test d'usure à faible vitesse à 40-60°C, Méthode DGMK 377-01 (C/0,05/90 :120/12)	Usure totale des engrenages		+

10 **[0040]** Ces tests indiquent que la composition selon l'invention passe les tests mis en oeuvre pour mesurer l'usure et le grippage dans les engrenages, c'est à-dire que la composition selon l'invention mis en oeuvre dans des engrenages permet d'avoir un minimum d'usure et de grippage des éléments constituant les engrenages.

### Exemple 3 : Compatibilité joint

15 **[0041]** Des essais joints ont été réalisés de deux manières suivantes:

- FKM-2 - 168h/130°C et 168h/175°C,
- Essais Freudenberg selon la méthode décrite dans le document FB 73 11 008 « Static and dynamic oil compatibility tests for Freudenberg radial shafts seals to release the usage in Flender-gear units applications (Table T 7300) », Ed. 2013.

Tableau 3

Essais joints - FKM-2 - 168h/130°C	Limites acceptables en %	Composition 1
Variation volume	Inférieur à 7 /8	0.3
Variation dureté	report	0.3
Variation charge rupture	Inférieur à 25	-0.7
Variation elongation rupture	Inférieur à 25	5.4
Essais joints - FKM-2 - 168h/175°C	Limites acceptables en %	Composition 1
Variation volume	Inférieur à 7 /8	-1.2
Variation dureté	report	1.05
Variation charge rupture	Inférieur à 25	-7.8
Variation elongation rupture	Inférieur à 25	-2.5
Nd : non déterminé		

Essais Freudenberg	Limites acceptables en %	Composition 1
<b>Elastomère FKM 585</b>		
<b>130°C/1000h</b>		
Variation volume (%)	-2 / +5	2,1
Variation dureté	-5 / +5	-1,2
Variation charge rupture (%)	-50 / +20	12,9
Variation elongation rupture (%)	-60 / +20	-13,9
<b>Elastomère NBR 902</b>		
<b>95°C/1000h</b>		
Variation volume (%)	-2 / +5	1,8
Variation dureté	-5 / +5	-3,3
Variation charge rupture (%)	-50 / +20	-11,1

(suite)

<b>Elastomère NBR 902</b>		
	<b>95°C/1000h</b>	
Variation élongation rupture (%)	-60 / +20	-21,1
<b>Elastomère FKM 260466</b>		
	<b>130°C/1000h</b>	
Variation volume (%)	-2 / +5	0,9
Variation dureté	-5 / +5	-1
Variation charge rupture (%)	-50 / +20	9,5
Variation élongation rupture (%)	-60 / +20	5

**[0042]** Ces résultats montrent que la composition lubrifiante selon l'invention est compatible avec les différents joints étudiés et ne détériore pas les propriétés des joints.

## Revendications

### 1. Utilisation d'une composition comprenant :

- 97 à 99,9% en poids d'un triester de triméthylolpropane qui est le tri-isostéarate de triméthylolpropane ; et
- 0,1 à 3 % en poids d'au moins un additif choisi parmi les additifs anti-usure, les additifs extrême-pression, les antioxydants, les additifs anticorrosion, les additifs désactivateur métallique, les anti-mousse, et leurs mélanges,

pour la lubrification d'engrenages ou d'équipement comprenant des engrenages, notamment tube d'étambot.

### 2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle la composition comprend :

- 0,1 à 1% en poids d'un additif anti-usure phosphate d'amine ; et
- 0,1 à 1% en poids d'un additif antioxydant phénolique.

### 3. Utilisation selon la revendication 2 dans laquelle le phosphate d'amine est choisi parmi les alkyl phosphate d'amine.

### 4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle l'équipement comprenant des engrenages est le tube d'étambot.

### 5. Méthode de lubrification d'engrenage ou d'équipement comprenant des engrenages, notamment tube d'étambot, comprenant la mise en oeuvre de la composition telle que décrite selon l'une des revendications 1 à 3.

## Patentansprüche

### 1. Verwendung einer Zusammensetzung, umfassend:

- 97 bis 99,9 Gewichts-% eines Trimethylolpropantriesters, der Trimethylolpropantriisostearat ist; und
  - 0,1 bis 3 Gewichts-% mindestens eines Additivs, ausgewählt aus Verschleißschutzadditiven, Extremdruckadditiven, Antioxidantien, Antikorrosionsadditiven, Metalldeaktivierungsadditiven, Entschäumern und Gemischen davon,
- zur Schmierung von Zahnrädern oder Ausrüstungen, die Zahnräder umfassen, insbesondere Stevenrohr.

### 2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung folgendes umfasst:

- 0,1 bis 1 Gewichts-% eines Aminphosphat-Verschleißschutzadditivs; und
- 0,1 bis 1 Gewichts-% eines phenolischen Antioxidationszusatzes.

3. Verwendung nach Anspruch 2, wobei das Aminphosphatausgewählt ist aus Alkylaminphosphat.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Ausrüstung, umfassend Zahnräder, das Stevenrohr ist.
5. Verfahren zur Schmierung von Zahnrädern oder Ausrüstung, umfassend Zahnräder, insbesondere Stevenrohr, umfassend die Anwendung der Zusammensetzung wie beschrieben nach einem der Ansprüche 1 bis 3.

## Claims

1. Use of a composition comprising:

- 97 to 99.9% by weight of a trimethylolpropane triester which is trimethylolpropane tri-isostearate; and
- 0.1 to 3% by weight of at least one additive chosen from among anti-wear additives, extreme pressure additives, antioxidants, anticorrosive additives, metal deactivator additives, defoamers, and mixtures thereof,

for the lubrication of gears or equipment comprising gears, in particular the stern tube.

2. Use according to claim 1, wherein the composition comprises:

- 0.1 to 1% by weight of an anti-wear additive phosphate of amine; and
- 0.1 to 1% by weight of a phenolic antioxidant additive.

3. Use according to claim 2 wherein the amine phosphate is selected from amine alkyl phosphate.

4. Use according to any one of claims 1 to 3, wherein the equipment comprising gearing is the stern tube.

5. Method of lubricating gearing or equipment comprising gearing, in particular the stern tube, comprising the implementation of the composition as described according to one of claims 1 to 3.

**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

*Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.*

**Documents brevets cités dans la description**

- EP 0612831 A1 [0008]