



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2010/09/10  
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2011/03/17  
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2018/07/24  
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2012/02/21  
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: IB 2010/054099  
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2011/030315  
(30) Priorité/Priority: 2009/09/10 (FR0904326)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C10M 125/00* (2006.01),  
*C10M 125/22* (2006.01), *C10M 169/06* (2006.01)  
(72) Inventeur/Inventor:  
BARDIN, FRANCK, FR  
(73) Propriétaire/Owner:  
TOTAL RAFFINAGE MARKETING, FR  
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSITION DE GRAISSE  
(54) Title: FAT COMPOSITION

(57) **Abrégé/Abstract:**

Composition de graisse comprenant : (a) une ou plusieurs huiles de base minérales, synthétiques ou naturelles, (b) un épaississant, (c) au moins un lubrifiant solide constitué d'un ou plusieurs chalcogénures de métaux de transition à structure de fullerène inorganique, (d) un ou plusieurs additifs anti usure et/ ou extrême pression organophosphorés et/ou organo phospho soufrés. Utilisation d'une composition de graisse telle que définie ci-dessus dans les joints homocinétiques des transmissions de véhicules à moteur. Joint homocinétique contenant une graisse telle que définie ci-dessus.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
17 mars 2011 (17.03.2011)

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2011/030315 A1**

(51) Classification internationale des brevets :

*C10M 125/00* (2006.01)    *C10N 50/10* (2006.01)  
*C10M 125/22* (2006.01)    *C10N 40/04* (2006.01)  
*C10M 169/06* (2006.01)    *C10N 10/12* (2006.01)  
*C10N 30/06* (2006.01)

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/IB2010/054099

(22) Date de dépôt international :

10 septembre 2010 (10.09.2010)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0904326    10 septembre 2009 (10.09.2009)    FR

(71) **Déposant** (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
**TOTAL RAFFINAGE MARKETING** [FR/FR]; 24,  
Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasienn (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) **Inventeur; et**

(75) **Inventeur/Déposant** (*pour US seulement*) : **BARDIN, Franck** [FR/FR]; Domaine des Muses, 70A rue Vimaine, F-38200 Vienne (FR).

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))*

**Publiée :**

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))*

(74) **Mandataires** : **POCHART François** et al.; Cabinet HIRSCH-POCHART & ASSOCIES, 58 avenue Marceau, F-75008 Paris (FR).

(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM,

(54) **Title** : FAT COMPOSITION

(54) **Titre** : COMPOSITION DE GRAISSE

(57) **Abstract** : The invention relates to a fat composition comprising: (a) at least one synthetic or natural mineral-based oil, (b) a thickener, (c) at least one solid lubricant consisting of at least one transition metal chalcogenide having an inorganic fullerene structure, and (d) at least one anti-wear and/or extreme pressure organophosphate and/or organophosphosulfate additive. The invention also relates to the use of a fat composition as defined above in homokinetic joints of motor vehicle transmissions. The invention relates to a homokinetic joint containing such a fat.

(57) **Abrégé** : Composition de graisse comprenant : (a) une ou plusieurs huiles de base minérales, synthétiques ou naturelles, (b) un épaississant, (c) au moins un lubrifiant solide constitué d'un ou plusieurs chalcogénures de métaux de transition à structure de fullerène inorganique, (d) un ou plusieurs additifs anti usure et/ ou extrême pression organophosphorés et/ou organo phospho soufrés. Utilisation d'une composition de graisse telle que définie ci-dessus dans les joints homocinétiques des transmissions de véhicules à moteur. Joint homocinétique contenant une graisse telle que définie ci-dessus.



WO 2011/030315 A1

## COMPOSITION DE GRAISSE

La présente invention est relative à des compositions de graisse à bas coefficient de friction, notamment utilisables dans les joints homocinétiques qui sont utilisés dans les lignes de transmission des véhicules à moteur.

5 Un joint de transmission ou accouplement mécanique est un système mécanique composé de plusieurs pièces mobiles les unes par rapport aux autres, ou déformables, qui permet l'entraînement mutuel de deux pièces tournantes dont les axes de rotation occupent des positions relatives variables pendant le fonctionnement. En d'autres termes, c'est une liaison qui permet de transmettre la rotation d'un axe à un autre axe mobile par  
10 rapport au premier. Un joint de transmission est dit homocinétique si, à tout instant, les vitesses de rotation des deux arbres sont égales.

Les mouvements à l'intérieur des joints homocinétiques sont complexes, avec une combinaison de roulement, de glissement et de rotations. Il s'y produit une usure sur les surfaces de contact des composants, mais également des forces de friction  
15 significatives entre les surfaces. L'usure peut avoir pour résultats une défaillance des joints et les forces de friction peuvent entraîner du bruit, des vibrations et des à coup dans la ligne de transmission.

Ainsi, les graisses utilisées dans les joints homocinétiques doivent non seulement avoir un effet anti usure, mais également avoir un faible coefficient de friction afin de  
20 réduire ou empêcher les bruits, les vibrations et les à-coups.

Différents additifs connus et aident à réduire l'usure et/ou la friction. Ainsi, les graisses pour joint homocinétiques connues contiennent fréquemment des additifs anti usure, qui sont par exemple des composés phosphorés ou phosphosoufrés, et des modificateurs de friction, par exemple des composés organiques contenant du  
25 molybdène, qui peuvent avoir des effets sur l'une ou l'autre de ces propriétés, voire les deux.

La demande EP 0435 745 décrit, par exemple, une graisse pour joints homocinétiques comprenant une huile minérale, un épaississant de type polyurée, de 0,5 à 5 % en masse de dithiophosphate de molybdène ( MoDTP) et 0,5 à 5 % en masse de

dithiocarbamate de molybdène (MoDTC) à titre de modificateur de friction ( MF), et 0,5 à 10 % en masse de ZnDTP comme agent EP, et 0,5 à 60 % d'un copolymère d'éthylène et d'alpha oléfine branchée.

5 Le brevet EP 0708 172 décrit également une graisse à bas coefficient de frottement pour joints homocinétiques comprenant une huile de base, un épaississant savon de Lithium simple ou complexe, un ou plusieurs composants organiques contenant du molybdène, de type MoDTC ou MoDTP, au moins un dithiophosphate de zinc, un agent extrême pression phospho soufré exempt de métal, un sel de calcium de cire oxydée, de sulfonate de pétrole ou d'alkylsulfonates aromatiques.

10 Le brevet FR 1 421 105 décrit ainsi l'utilisation, pour abaisser le coefficient de friction des graisses, de produits solides lubrifiants à structure cristalline feuilletée en combinaison avec des sels métalliques d'acides oxygénés du phosphore.

La demande WO 2007/085643 décrit des compositions de graisse à bas coefficient de friction pour joints homocinétiques comprenant une huile de base, un ou plusieurs épaississants de type thiourée, 0,1 à 5% en poids de disulfure de tungstène sous forme de particules ayant une taille moyenne de moins de 10 µm (tanmikB commercialisé par Nippon Lubricant Ltd), et 0,1 à 5% en poids d'un ou plusieurs dithiophosphates de zinc et/ou dithiocarbamate de molybdène.

20 US-P-5,516,439 décrit une composition de graisse comprenant (a) une huile de base, (b) un épaississant à base de lithium, (c) un composé de molybdène qui est un dithiophosphate de molybdène ou un dithiocarbamate de molybdène, (d) un dithiophosphate de zinc, (e) un sel métallique.

Il est également connu d'employer, comme modificateurs de frottement, des lubrifiants solides tels que le bisulfure de molybdène (MoS<sub>2</sub>) ou de tungstène (WS<sub>2</sub>) sous forme de feuillet ou sous forme de fullerène pour abaisser le coefficient de frottement des graisses.

Certaines publications font état de l'utilisation de dichalcogénures métalliques sous forme de fullerènes inorganiques pour abaisser le coefficient de frottement et améliorer les propriétés anti usure d'huiles lubrifiantes et de graisse.

30 La publication « Fullerene like WS<sub>2</sub> Nanoparticles : superior lubricants for Harsh Conditions », par Lev Rapoport , Nieves Fleischer, Reshef Tenne *Adv. Mat.* **2003**,

15, 651-655 compare ainsi les propriétés de friction d'une graisse de référence constituée d'huile de base épaissie au Lithium, puis additivées de WS2 feuillet et enfin de WS2 fullerène.

La publication « Modification of contact surfaces by fullerene-like solid  
5 lubricant nanoparticules », par L. Rapoport, V. Leshchinski, Yu. Volovik, M. Lvovsky, O. Nepomnyashchy, Y. Feldman, R. Popovitz-Biro, R. Tenne, *Surface and Coating Technology* 163-164 (2003) 405-412, effectue des comparaisons des mêmes produits au titre de leurs propriétés anti usure.

Toutefois, aucune combinaison spécifique de dichalcogénures métalliques sous  
10 forme fullerène inorganique avec d'autres composants des graisses n'est divulguée. En particulier, les effets des interactions des chalcogénures métalliques de type fullerènes inorganiques avec les épaississants, et les additifs anti usure, et éventuellement extrême pression, nécessaires à la formulation des graisses commerciales ne sont pas divulgués dans l'art antérieur. Ces effets pourraient se révéler bénéfiques ou antagonistes.

15 Il existe donc toujours un besoin pour des graisses formulées ayant un coefficient de friction encore plus bas que les graisses de l'art antérieur. Il existe également un besoin pour de telles graisses à très bas coefficient de friction, présentant simultanément des propriétés anti usure équivalentes ou améliorées par rapport aux graisses de l'art antérieur.

20 De façon surprenante, la demanderesse a mis en évidence un effet synergique entre des modificateurs de frottement solides de chalcogénures de métaux de transition sous forme de fullerènes inorganiques, avec des composés anti usure et extrême pression de type organophospho soufrés, dans des graisses épaissies notamment aux savons de lithium.

25 La combinaison de ces composés dans des graisses permet d'abaisser le coefficient de frottement desdites graisses bien en dessous en dessous de celui des graisses contenant individuellement l'un ou l'autre de ces composés.

Les performances anti usure de ces graisses sont maintenues par rapport aux  
30 graisses connues contenant comme modificateurs de frottement des composés organiques au molybdène et comme additifs anti usure des composés organo phosphorés ou organophospho soufrés.

**Brève description de l'invention :**

La présente invention est relative à des compositions de graisse comprenant :

- (a) une ou plusieurs huiles de base minérales, synthétiques ou naturelles,
- (b) un épaississant,
- (c) au moins un lubrifiant solide constitué d'un ou plusieurs chalcogénures de métaux de transition à structure de fullerène inorganique,
- (d) un ou plusieurs additifs anti usure et/ou extrême pression organophosphorés et/ou organo phospho soufrés.

Une autre réalisation de l'invention concerne une composition de graisse comprenant :

- (a) au moins une huile de base minérale, synthétique ou naturelle,
- (b) un épaississant composé majoritairement d'au moins un savon métallique d'acide gras,
- (c) de 0,2 à 2% en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins un lubrifiant solide constitué d'un ou plusieurs chalcogénures de métaux de transition à structure de fullerène inorganique,
- (d) de 0,5 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins un additif anti usure et/ou extrême pression organophosphorés et/ou organo phospho soufrés choisi dans le groupe constitué par les dithiophosphates.

Encore plus préférentiellement, le(s) savon(s) métallique(s) d'acide gras constitue au moins 50 %, préférentiellement au moins 80 % en poids de l'épaississant (b) dans lesdites compositions.

Selon un mode de réalisation, un ou plusieurs chalcogénures de métaux de transition à structure de fullerène inorganique utilisés dans les compositions de graisse

## 4a

selon l'invention sont greffés en surface par des groupements phosphates inorganiques.

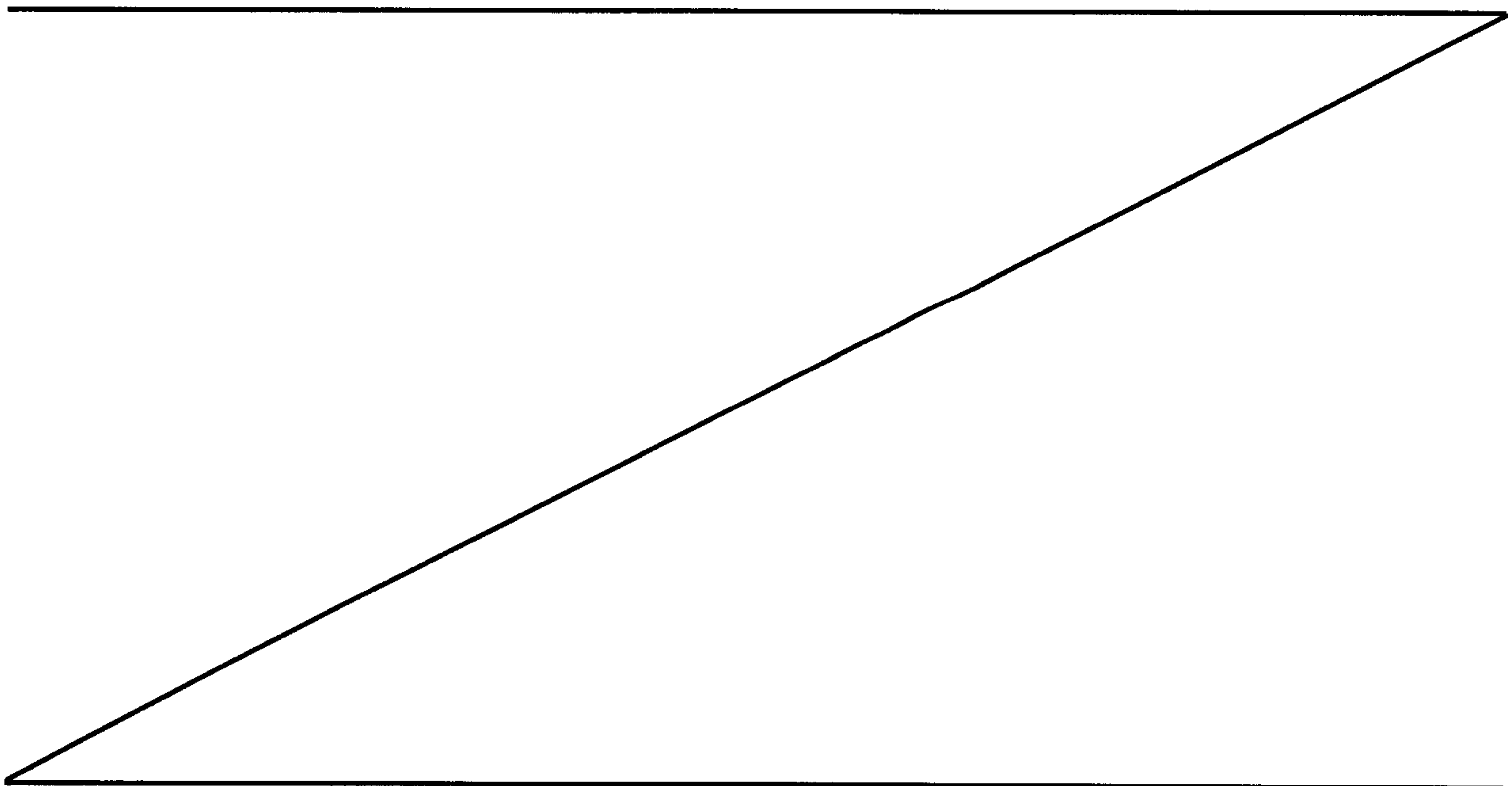
Préférentiellement, dans les compositions de graisse selon l'invention, le chalcogène d'au moins un lubrifiant solide (c) est choisi parmi S, Se, Te.

Préférentiellement, dans les compositions de graisse selon l'invention, les métaux de transition d'au moins un lubrifiant solide (c) sont choisis parmi Mo, W, Zr, Hf, Pt, Re, Ti, Ta, Nb, préférentiellement Mo et W.

Selon un mode particulièrement préféré, dans les compositions de graisse selon l'invention, au moins un lubrifiant solide (c) est un dichalcogénure de métaux de transition, préférentiellement le bisulfure de Molybdène MoS<sub>2</sub> ou le bisulfure de tungstène WS<sub>2</sub> à structure fullerène inorganique.

Préférentiellement, dans les compositions de graisse selon l'invention, les lubrifiants solides (c) sont constitués de particules de diamètre compris entre 80 et 220 nm, préférentiellement entre 100 et 200 nanomètres.

Les compositions de graisse selon l'invention contiennent avantageusement au moins un additif anti/usure et/ou extrême pression (d) qui est choisi parmi les esters des



acides phosphorique, phosphoreux, thiophosphorique ou thiophosphoreux, ou leurs dérivés, les dithiophosphates, préférentiellement les dithiophosphates de zinc ou de molybdène, les phosphorothionates, les phosphates d'amines

Selon un mode particulièrement préféré, les compositions de graisse selon l'invention contiennent au moins un additif anti/usure et/ou extrême pression (d) choisi parmi les dithiophosphates de Zinc de formule :



R1, R2, R3, R4 sont, indépendamment les uns des autres, des groupements alkyl linéaires ou ramifiés comprenant de 1 à 24, préférentiellement de 3 à 20 atomes de carbone ou des groupements aryl éventuellement substitués comportant de 6 à 30, préférentiellement de 8 à 18 atomes de carbone.

Selon un autre mode de réalisation, les compositions de graisse selon l'une des revendications l'invention contiennent où au moins un additif anti/usure et/ou extrême pression (d) est choisi parmi les dithiophosphates de Molybdène de formule :



R5, R6, R7, R8 sont, indépendamment les uns des autres, des groupements alkyl linéaires ou ramifiés comprenant de 1 à 24, préférentiellement de 3 à 20 atomes de carbone ou des groupements aryl éventuellement substitués comportant de 6 à 30, préférentiellement de 8 à 18 atomes de carbone, en combinaison éventuelle avec les un additif anti/usure et/ou extrême pression précités, en particulier les dithiophosphates de Zinc précités.

Préférentiellement, dans les compositions de graisse selon l'invention épaissies aux savons métalliques d'acide gras, lesdits savons métalliques sont des savons métalliques simples d'acides gras comprenant de 14 à 28 atomes de carbone, saturés ou non, hydroxylés ou non, et/ou des savons métalliques complexes d'un ou plusieurs acides gras comprenant de 14 à 28 atomes de carbone, saturés ou non, hydroxylés ou non, en combinaison avec un ou plusieurs acides carboxyliques à chaîne hydrocarbonée courte comprenant au de 6 à 12 atomes de carbone.

Préférentiellement dans lesdites compositions de graisse selon l'invention, les savons métalliques d'acides gras sont choisis parmi les savons de titane, d'aluminium,

ou de métaux alcalins et alcalino terreux, de préférence le lithium, le calcium, le sodium, le baryum.

Selon un mode préféré, les composition de graisse selon l'invention contiennent au moins une huile de base (a) est une huile d'origine synthétique, préférentiellement choisie parmi les polyalphaoléfines

Préférentiellement, l'huile de base ou le mélange d'huiles de base (a) des compositions de graisse selon l'invention, a une viscosité cinématique à 40 °C selon la norme ASTM D 445 comprise entre 70 et 140 cSt, préférentiellement entre 90 et 100 cSt.

On préférera formuler des composition de graisse selon l'invention dont la consistance selon la norme ASTM D217, est comprise entre 265 et 385 dixièmes de millimètres, préférentiellement entre 265 et 295, ou entre 310 et 340, ou entre 335 et 385 dixièmes de millimètres, préférentiellement comprise entre 310 et 340 dixièmes de millimètres.

Préférentiellement, les compositions de graisse selon l'invention comprennent :

- de 70 à 94,8 % en masse d'une ou plusieurs huiles de base (a)
- de 5 à 20 % en masse d'un ou plusieurs épaississants (b)
- de 0,1 à 5 % d'un ou plusieurs lubrifiant solide (c)
- de 0,1 à 5% d'un ou plusieurs additifs anti usure et/ou extrême pression organophosphorés et/ou organo phospho soufrés (d).

La présente invention est également relative à l'utilisation des compositions de graisse précitées dans les joints homocinétiques des transmissions de véhicules à moteur.

La présente invention est également relative à joint homocinétique contenant une composition de graisse telle que décrite précédemment.

**DESCRIPTION DETAILLEE :****Huile de base lubrifiantes**

La ou les autres huiles de base utilisées dans les compositions selon la présente invention peuvent être des huiles d'origine minérales ou synthétiques des groupes I à VI selon les classes définies dans la classification API (American Petroleum Institute).

Les huiles de base minérales selon l'invention incluent tous types de bases obtenues par distillation atmosphérique et sous vide du pétrole brut, suivies d'opérations de raffinage tels qu'extraction au solvant, désalphaltage, déparaffinage au solvant, hydrotraitement, hydrocraquage et hydroisomérisation, hydrofinition.

Les huiles de bases des compositions de graisses selon la présente invention peuvent également être des huiles synthétiques, tels certains esters, silicones, glycols, polybutène, polyalphaoléfines (PAO).

Les huiles de bases peuvent également être des huiles d'origine naturelle, par exemple des esters d'alcool et d'acides carboxyliques, pouvant être obtenus à partir de ressources naturelles telles qu l'huile de tournesol, de colza, de palme, ....

Préférentiellement, dans les compositions selon l'invention, des huiles synthétiques de type polyalphaoléfines (PAO) sont présentes. Les polyalphaoléfines sont par exemple obtenues à partir de monomères ayant de 4 à 32 atomes de carbone (par exemple octène, decène). Leur masse moléculaire moyenne en poids est typiquement comprise entre 250 et 3000.

Le mélange d'huiles de bases est calé de façon à ce que sa viscosité à 40 °C selon la norme ASTM D 445 soit comprise entre 40 et 140 cSt, préférentiellement entre 90 et 100 cSt. A cet effet, on peut utiliser une large gamme de polyalphaoléfines, légères, comme par exemple la PAO 6 (31 cSt à 40°C), la PAO 8 (48 cSt à 40°C), ou lourdes, comme la PAO 40 (400 cSt à 40°C), ou la PAO 100 (1000 cSt à 40°C).

**Epaississants**

Les graisses selon l'invention peuvent être épaissies avec les épaississants utilisés conventionnellement dans l'industrie des graisses, à savoir principalement les

savons métalliques d'acides gras, et éventuellement des épaississants inorganiques tels que la bentonite ou les alumino silicates, ou encore les polyurées.

Les savons métalliques d'acides gras peuvent être préparés séparément, ou in situ lors de la fabrication de la graisse (dans ce dernier cas, on dissout le ou les acides gras dans l'huile de base, puis on ajoute l'hydroxyde de métal approprié). Ces épaississants sont des produits couramment employés dans le domaine des graisses, facilement disponibles et bon marché. Ils présentent le meilleur compromis technique, en réunissant à la fois de bonnes propriétés mécaniques, une bonne tenue thermique, et une bonne tenue à l'eau.

On utilise préférentiellement des acides gras à chaîne longue comprenant typiquement de 10 à 28 atomes de carbone, saturée ou insaturée, éventuellement hydroxylée.

Les acides gras à chaîne longue (comprenant typiquement de 10 à 28 atomes de carbone), sont par exemple les acides capriques, laurique, myristiques, palmitiques, stéarique, arachidique, béhénique, oléiques, linoléique, éruciques, et leurs dérivés hydroxylés. L'acide 12 hydroxystéarique est le dérivé le plus connu de cette catégorie, et préféré.

Ces acides gras à chaîne longue proviennent généralement d'huiles végétales, par exemple huile de palme, de ricin, de colza, de tournesol,... ou de graisses animales (suif, huile de baleine...).

On peut former des savons dits simples en utilisant un ou plusieurs acides gras à chaîne longue.

On peut également former des savons dits complexes en utilisant un ou plusieurs acides gras à chaîne longue en combinaison avec un ou plusieurs acides carboxyliques à chaîne hydrocarbonée courte comprenant au plus 8 atomes de carbone.

L'agent de saponification utilisé pour faire le savon peut être un composé métallique de Lithium, Sodium, Calcium, Baryum, Titane, Aluminium, préférentiellement Lithium et Calcium, et de préférence un hydroxyde, oxyde ou un carbonate de ces métaux.

On peut employer un ou plusieurs composés métalliques, ayant ou non la même cation métallique, dans les graisses selon l'invention. On peut ainsi associer des savons

au lithium, combinés avec des savons au calcium dans une moindre proportion. Ceci présente l'avantage d'améliorer la tenue à l'eau des graisses.

Les savons métalliques sont employés à des teneurs de l'ordre de 5 à 20 % en poids, préférentiellement de 8 à 15 % en poids, typiquement 12 % en poids dans les graisses selon l'invention. La quantité de savon(s) métallique(s) est généralement ajustée de manière à obtenir des graisses de grade 0, de grade 1 ou de grade 2 selon la classification NLGI.

Préférentiellement, les graisses selon l'invention contiennent majoritairement des savons métalliques d'acides gras à titre d'épaississant. On entend par là que les savons métalliques d'acides gras, simples ou complexes, représentent ensemble le plus fort pourcentage en poids dans les graisses selon l'invention, comparé au pourcentage en poids des autres matières épaississantes.

Préférentiellement, la quantité du ou des savons métalliques d'acides gras, simples ou complexes, constitue au moins 50 %, encore plus préférentiellement au moins 80 % en poids par rapport au poids total de matières épaississantes, dans les compositions de graisse selon l'invention.

Selon un mode de réalisation, les graisses selon l'invention peuvent contenir comme épaississant majoritaire des savons métalliques d'acides gras simples ou complexes, et de moindres quantités d'autres épaississants, tels que les polyurées, ou des épaississants inorganiques, type bentonite ou alumino silicates.

Préférentiellement, les graisses selon l'invention sont exemptes d'épaississants de type polyurée. L'amélioration des propriétés de frottement constatée lors de l'introduction de modificateurs de frottement de type fullerène inorganique dans les graisses épaissies aux polyurées est moindre.

Encore plus préférentiellement, les graisses selon l'invention contiennent exclusivement des savons métalliques d'acides gras simples ou complexes à titre d'épaississant.

### **Lubrifiant solide**

Les lubrifiants solides utilisés dans les graisses selon l'invention sont des chalcogénures de métaux de transition à structure fullerène inorganique.

Initialement, le terme fullerène désigne une nanostructure de polyèdre convexe fermé, composée d'atomes de carbone. Les fullerènes sont similaires au graphite, composé de feuilles d'anneaux hexagonaux liées, mais ils contiennent des anneaux pentagonaux, et parfois heptagonaux, qui empêchent la structure d'être plate.

5 Dans la présente demande, on distingue les fullerènes, structures fermées, des nanotubes, structures ouvertes formées sur le même principe.

Des études sur les structures de type fullerène ont montré que cette structure n'était pas limitée aux matériaux carbonés, mais était susceptible de se produire dans toutes les nanoparticules de matériaux sous forme de feuillets, en particulier les  
10 chalcogénures de métaux de transition.

Ces structures sont analogues à celle des fullerènes de carbone et sont nommées fullerènes inorganiques ou « Inorganic Fullerene like materials », encore désignés par « IF ».

Il existe une abondante littérature décrivant la structure et les procédés de  
15 synthèse de ces fullerènes inorganiques, notamment :

- Tenne, R., Margulis, L., Genut M. Hodes, G. *Nature* **1992**, 360, 444,
- Feldman, Y., Wasserman, E., Srolovitz, D.J. & Tenne, R. *Science* **1995**, 267, 222,
- Tenne, R. *Nature Nanotech.* **2006**, 1, 103.

Le brevet EP 0580 019 décrit également ces structures et leur procédé de  
20 synthèse.

Ces structures fermées ont le plus souvent une forme rappelant celle d'une sphère, plus ou moins parfaite selon les procédés de synthèse utilisés, constituées de plusieurs couches concentriques (structure en « oignons » ou « polyèdre emboité »).

Les propriétés tribologiques des fullerènes inorganiques sont généralement  
25 attribuables à leur structure quasi sphérique et en oignons, ce qui leur permet, au lieu d'adhérer aux contacts lors de frottements, comme les structures en feuillet, de s'exfolier petit à petit ou de se déformer mécaniquement, d'où leur préconisation comme lubrifiants solides. Cette structure sphérique en oignon existe chez tous les chalcogénures de métaux de transition à structure fullerène inorganique (voir par  
30 exemple Tenne, R. *Nature Nanotech.* **2006**, 1, 103 cité supra).

Les fullerenes inorganiques à structure oignons sont ainsi préférées dans le domaine de la lubrification et dans les graisses selon l'invention. Ce sont typiquement des sphères de l'ordre de 80 à 220 nm, et contenant quelques dizaines de couches concentriques, typiquement de 25 à 100 ou 150 couches, ou au-delà.

5 Les lubrifiants solides utilisés dans les graisses selon l'invention sont des chalcogénures de métaux de transition.

Les métaux de transition peuvent être par exemple le tungstène, le molybdène, zirconium, hafnium, platine, rhénium, titane, tantale, niobium, préférentiellement le molybdène ou le tungstène, et le chalcogène peut être par exemple le soufre, le selenium,  
10 le tellure, préférentiellement le soufre ou le tellure.

Les chalcogénures de métaux de transition peuvent être par exemple MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, MoTe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, ZrS<sub>2</sub>, ZrSe<sub>2</sub>, HfS<sub>2</sub>, HfSe<sub>2</sub>, PtS<sub>2</sub>, ReS<sub>2</sub>, ReSe<sub>2</sub>, TiS<sub>3</sub>, ZrS<sub>3</sub>, ZrSe<sub>3</sub>, HfS<sub>3</sub>, HfSe<sub>3</sub>, TiS<sub>2</sub>, TaS<sub>2</sub>, TaSe<sub>2</sub>, NbS<sub>2</sub>, NbSe<sub>2</sub>, NbTe<sub>2</sub>, étudiés pour leurs propriétés tribologiques.

15 Préférentiellement, ce sont des dichalcogénures, préférentiellement WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>.

Ces chalcogénures peuvent également contenir plusieurs métaux de transition, tels que par exemple les composés décrits dans la demande WO 2009/034572.

Ils peuvent également être greffés en surface par des polymères, par exemple  
20 polystyrène, polyméthacrylate de méthyle ... pour améliorer leur dispersion, ou des groupements phosphate, de manière à renforcer leur action antiusure.

Commercialement, ces composés se présentent souvent sous forme de pâtes contenant environ 75 % en poids de chalcogénures métalliques de structure fullerène et environ 25 % en poids d'huile lubrifiante. Les pourcentages massiques indiqués dans la  
25 présente demande se réfèrent, sauf précision contraire, aux chalcogénures métalliques seuls.

Les compositions de graisse selon l'invention comprennent préférentiellement de 0,1 à 5% en poids de chalcogénures de métaux de transition de structure fullerène, préférentiellement de 0,2 à 2 % en poids.

30 **Composés organo phospho soufrés et/ou organophosphorés**

Les composés phospho soufrés et/ou phosphorés utilisés dans les graisses selon l'invention sont préférentiellement choisis parmi les additifs anti usure et extrême pression phospho soufrés utilisés dans la formulation de graisses et de lubrifiants.

Ce sont par exemple et non limitativement l'acide thiophosphorique, l'acide thiophosphoreux, les esters de ces acides, leurs sels, et les dithiophosphates, particulièrement les dithiophosphates de Zinc ou de Molybdène.

Dans les graisses selon l'invention, on ne retiendra, notamment parmi les composés cités cidessus, comme additif anti usure, et éventuellement extrême pression, que les composés organo phospho soufrés et organophosphorés, mieux dispersés dans le milieu huileux et plus efficaces. Les composés inorganiques, tels que par exemple les phosphates de calcium, peuvent être également employés dans les graisses, mais plutôt en tant qu'épaississants.

On peut citer, à titre d'exemples d'additifs anti usure et extrême pression phospho soufrés, ceux qui comportent de 1 à 3 atomes de soufre, tels que le monobutylthiophosphate, monoocetylthiophosphate, monolaurylthiophosphate, dibutylthiophosphate, dilaurylthiophosphate, tributylthiophosphate, trioctylthiophosphate, triphenylthiophosphate, trilaurylthiophosphate, monobutylthiophosphite, monoocetylthiophosphite, monolaurylthiophosphite, dibutylthiophosphite, dilaurylthiophosphite, tributylthiophosphite, trioctylthiophosphite, triphenylthiophosphite, trilaurylthiophosphite et leurs sels.

Des exemples de sels des esters de l'acide thiophosphorique et de l'acide thiophosphoreux sont ceux obtenus par réaction avec un composé azoté tels que l'ammoniac ou une amine, par exemple les phosphate d'amine, ou l'oxyde de zinc ou le chlorure de zinc.

On pourra également employer, à titre de composé anti usure organophosphosoufré, les phosphorothionates, par exemple les triphenyl phosphorothionates, plus préférentiellement ceux où les groupements phenyls sont substitués par des groupements alkyl.

Les composés anti usure organophospho soufrés seront préférés dans les graisses selon l'invention, car la présence de soufre favorise les propriétés extrême pression des graisses.

Les compositions lubrifiantes selon la présente invention peuvent également contenir des additifs anti usure et extrême- pression organophosphorés, tels que par exemple les phosphates d'alkyle ou phosphonates d'alkyle, les mono, di et triesters de l'acide phosphoreux et de l'acide phosphorique, et leurs sels.

5 On préférera en particulier les dithiophosphates de Zinc de formule :

(R1O)(R2O)PS<sub>2</sub>ZnS<sub>2</sub>P(R3O)(R4O), où

R1, R2, R3, R4 sont, indépendamment les uns des autres, des groupements alkyl linéaires ou ramifiés comprenant de 1 à 24, préférentiellement de 3 à 20 atomes de carbone ou des groupements aryl éventuellement substitués comportant de 6 à 30, 10 préférentiellement de 8 à 18 atomes de carbone.

Une autre classe de composés préférés sont les dithiophosphates de Molybdène de formule :

(R5O)(R6O)SPS(MoS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SPS(R7O)(R8O), où

R5, R6, R7, R8 sont, indépendamment les uns des autres, des groupements alkyl 15 linéaires ou ramifiés comprenant de 1 à 24, préférentiellement de 3 à 20 atomes de carbone ou des groupements aryl éventuellement substitués comportant de 6 à 30, préférentiellement de 8 à 18 atomes de carbone.

Ces différents composés peuvent être employés seuls ou en mélange dans les compositions de graisse selon l'invention. Leur % massique est préférentiellement 20 compris entre 0,5 et 5 % en poids, préférentiellement entre 0,7 et 2 % en poids, ou encore entre 0,8 et 1,5 % en poids par rapport au poids total de la composition

#### **Autre additifs :**

Les graisses selon l'invention peuvent également contenir tous type d'additifs adaptés à leur utilisation, par exemple des antioxydants, tels que les aminés ou 25 phénoliques, des antirouille qui peuvent être des composés oxygénés tels que les esters, des passivants cuivre.

Ces différents composés sont généralement présents à des teneurs inférieures à 1%, ou encore à 0,5% en masse dans les graisses.

Les graisses selon l'invention peuvent également contenir des polymères, par 30 exemple des polyisobutène (PIB), à des teneurs généralement comprises entre 5 et 10%,

qui confèrent une cohésivité améliorée aux graisses, qui résistent ainsi mieux à la centrifugation. Ces polymères entraînent également une meilleure adhésivité de la graisse aux surfaces, et augmentent la viscosité de la fraction huile de base, donc l'épaisseur du film d'huile entre les pièces en frottement.

#### 5 **Procédé de préparation des graisses :**

Les graisses selon l'invention sont préférentiellement fabriquées en formant le savon métallique in situ.

On dissout ou plusieurs acides gras dans une fraction de l'huile de base ou du mélange d'huile de base à température ambiante. Cette fraction est généralement de  
10 l'ordre de 50 % de la quantité totale d'huile contenue dans la graisse finale. Les acides gras peuvent être des acides longs, comprenant de 14 à 28 atomes de carbone, pour former un savon simples, éventuellement combinés à des acides gras courts, comprenant de 6 à 12 atomes de carbone, pour former des savons complexes.

On ajoute, à une température d'environ 60 à 80 °C, des composés métalliques,  
15 préférentiellement de type hydroxyde métallique.

On peut ajouter ainsi un seul type de métal ou combiner plusieurs métaux. Le métal préféré des compositions selon l'invention est le Lithium, éventuellement combiné, dans une moindre proportion, à du Calcium.

On laisse se dérouler la réaction de saponification des acides gras par le ou les  
20 composés métalliques à une température d'environ 100 à 110 °C.

L'eau formée est ensuite évaporée par cuisson du mélange à une température d'environ 200°C. La graisse est ensuite refroidie par la fraction restante d'huile de base.

On incorpore ensuite les additifs à environ 80 °C.

On malaxe ensuite pendant un temps suffisant pour obtenir une composition de  
25 graisse homogène.

#### **Grade des graisses :**

La consistance d'une graisse mesure sa dureté ou sa fluidité au repos. Elle est chiffrée par la profondeur de pénétration d'un cône de dimensions et de masse donnée.

La graisse est préalablement soumise à un malaxage. Les conditions de mesure de la consistance d'une graisse sont définies par la norme ASTM D 217.

Selon leur consistance, les graisses sont réparties en 9 classes ou 9 grades NLGI (National Lubricating Grease Institute) couramment utilisés dans le domaine des  
5 graisses. Ces grades sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

Grade de NLGI	Consistance selon ASTM D 217 (dixième de millimètres)
000	445 - 475
00	400 - 430
0	335 - 385
1	310 - 340
2	265 - 295
3	220 - 250
4	175 - 205
5	130 - 160
6	85 - 115

Les graisses selon l'invention sont préférentiellement des graisses fluides ou semi fluide, de consistance supérieure à 265 dixièmes de millimètre, préférentiellement comprises entre 265 et 385 dixièmes de millimètre selon ASTM D217. Préférentiellement, elles sont de grade NLGI 0, 1 ou 2, c'est-à-dire que leur consistance  
10 est respectivement comprise entre 335 et 385, ou 310 et 340, ou 265 et 295 dixièmes de millimètres selon ASTM D217.

## Exemples

### Exemple 1 : préparation des compositions de graisse

On prépare des compositions de graisse contenant divers modificateurs de friction et/ou composé organo phospho soufrés, à partir d'un pied de graisse comprenant des huiles de bases minérales et synthétiques, épaissies au savon de Lithium complexe. La composition du mélange conduisant à ce pied de graisse est indiquée dans le tableau 1 ce dessous. Le terme « pied de graisse » désigne couramment, pour l'homme du métier, une composition de graisse ne contenant que des huiles de base et des épaississants, et pas d'additif.

Composé	% massique
Huiles minérales (150 NS + naphénique)	78,34
Huiles synthétiques (PAO 6)	8,89
Acide 12 hydroxystéarique	8,99
Acide azélaïque	1,80
Chaux éteinte	0,24
Lithine	1,73

10

Tableau 1 : composition du pied de graisse

Le mélange d'huiles de bases est calé de façon à ce que sa viscosité à 40 °C selon la norme ASTM D 445 soit comprise entre 40 et 140 cSt, préférentiellement entre 90 et 100 cSt.

Les teneurs en acides gras et Lithine indiquées conduisent, après formation in situ, à des teneurs en savon dans le pied de graisse qui sont de 9,2 % en hydroxystéarate de Lithium et 1,91 % en azélaate de Lithium. Les compositions massiques des graisses sont données dans le tableau 2 :

15

	(A) <sup>1</sup>	(B)	(C)	(D) <sup>1</sup>	(E)
Pied de graisse	91,29	91,64	90,96	92,74	89,99
DTPZn	1,10	1,10	1,10	-	1,10
DTCMo	0,70	-	-	-	-
WS2 fullerene*	-	0,35	1,03	0,35	2,00
PIB	6,01	6,01	6,01	6,01	6,01
Antioxydant Antirouille Passivants Cu	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90
Teneur en élément Mo (calculée, en ppm)	2000	-	-	-	-
Teneur en élément W (calculée, en ppm)	0	2000	5886	2000	11428
Teneur en élément S (calculée, en ppm), apportée par les MF (WS2 ou DTCM0)	2000	680	2000	680	3886

**1: hors de l'invention**

\*le % massique indiqué est celui d'une pâte composée de 75 % en poids de fullerènes de WS2 nanométriques dispersés dans une huile de base synthétique (PAO 6).

**5 Exemple 2 : comparaison des propriétés en friction des graisses préparées.**

Les graisses préparées dans l'exemple 1 ont été évaluées en mesurant leur coefficient de friction sur tribomètre Cameron Plint cylindre/plan.

Les conditions d'essais sur le tribomètre sont les suivantes :

Charge : 50 – 100 – 150 – 200 N

10 Température de la graisse: 75 °C (représentatif des températures en service).

Pion mobile (cylindre) : acier C de rugosité 25 nm

Vitesse de déplacement : 5 et 15 mm/s

Paliers : 50 N, 400 secondes à 5 mm/s

50 N, 200 secondes à 15 mm/s

15 100 N, 100 secondes à 5 mm/s et 100 secondes à 15 mm/s

150 N, 100 secondes à 5 mm/s et 100 secondes à 15 mm/s

200 N, 100 secondes à 5 mm/s et 100 secondes à 15 mm/s

Les résultats de ces essais sont présentés dans le tableau 3 ci-dessous. Les valeurs de coefficient de frottement correspondent à la moyenne sur les 40 dernières secondes de chaque palier.

Coefficient de frottement	(A)	(B)	(C)	(D)
100 N à 5 mm/s	0,091	0,062	0,075	0,091
100 N à 15 mm/s	0,089	0,051	0,076	0,090
150 N à 5 mm/s	0,100	0,067	0,086	0,100
150 N à 15 mm/s	0,097	0,061	0,085	0,098
200 N à 5 mm/s	0,100	0,070	0,096	0,100
200 N à 15 mm/s	0,100	0,067	0,094	0,100

5 Tableau 3 : coefficient de frottement sur tribomètre Cameron Plint

L'ajout de WS2 comme modificateur de friction dans une graisse Li Complexe, en remplacement du Mo DTC et en l'absence de DTPZn, permet un abaissement du coefficient de friction (cf. comparaison des graisses A et D à iso teneur en métal).

10 L'effet positif du WS2 fullerène sur le coefficient de frottement est moindre si on le substitue au DTCMo dans une graisse épaissie aux polyurées.

L'abaissement du coefficient de frottement constaté, dans une graisse Lithium complexe, avec un modificateur de frottement WS2 de type fullerène est toutefois nettement plus significatif lorsqu'il est utilisé en combinaison avec un additif organo phospho soufré, ici un DTPZn.

15

### Exemple 3 : comparaison des propriétés en usure des graisses préparées.

Les propriétés anti usure des graisses préparées dans l'exemple 1 ont été évaluées à l'aide du test 4 billes usure, selon la norme ASTM D2266.

Dans ce test, on mesure l'usure, en millimètres : plus la valeur est faible, meilleure sont les propriétés anti usure.

20

	(A) N 30730 (DTPZn + DTCMo)	(B) N09/11 (DTP Zn + WS2 full)	(C) N09/126 (DTP Zn + WS2 full)	(D) N09/127 (WS2 full)
4B usure, 40 kg, 1 heure (ASTM D2266)	0,36 mm	0,40 mm	0,39 mm	0,71 mm
DTPZn (% massique)	1,10	1,10	1,10	-
DTCMo (% massique)	0,70	-	-	-
WS2fullerene* (% massique*)	-	0,35	1,03	0,35
Teneur en élément W (calculée, en ppm)	0	2000	5886	2000
Teneur en élément S apportée par les MF, WS2full et DTCMo (calculée, en ppm)	2000	680	2000	

Tableau 4 : résultats en usure

\*le % massique indiqué est celui d'une pâte composée de 75 % en poids de  
5 fullerènes de WS2 nanométriques dispersés dans une huile de base synthétique (PAO 6)

On constate, que les performances de la graisse D, où des fullerènes inorganiques  
ont été substitués aux additifs anti usure et modificateurs de friction, a des performances  
en usure très médiocres. En revanche, les graisses B et C présentent des performances  
très bonnes.

## REVENDICATIONS

1. Composition de graisse comprenant :
  - (a) au moins une huile de base minérale, synthétique ou naturelle,
  - (b) un épaississant composé majoritairement d'au moins un savon métallique d'acide gras,
  - (c) de 0,2 à 2% en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins un lubrifiant solide constitué d'un ou plusieurs chalcogénures de métaux de transition à structure de fullerène inorganique,
  - (d) de 0,5 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins un additif anti usure et/ou extrême pression organophosphorés et/ou organo phospho soufrés choisi dans le groupe constitué par les dithiophosphates.
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle ledit au moins un savon métallique d'acide gras constitue au moins 50 % en poids de l'épaississant (b) dans ladite composition.
3. Composition de graisse selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le ou les chalcogénures de métaux de transition à structure de fullerène inorganique sont greffés en surface par des groupements phosphates inorganiques.
4. Composition de graisse selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le chalcogène du ou des chalcogénure est S, Se ou Te.
5. Composition de graisse selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle les métaux de transition d'au moins un lubrifiant solide (c) sont Mo, W, Zr, Hf, Pt, Re, Ti, Ta ou Nb.
6. Composition de graisse selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle ledit au moins un lubrifiant solide (c) est un dichalcogénure de métaux de transition.
7. Composition de graisse selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle ledit au moins un lubrifiant solide (c) est MoS<sub>2</sub> ou WS<sub>2</sub> à structure fullerène inorganique.

8. Composition de graisse selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle ledit au moins un lubrifiant solide (c) est constitué de particules de diamètre compris entre 80 et 220 nm.

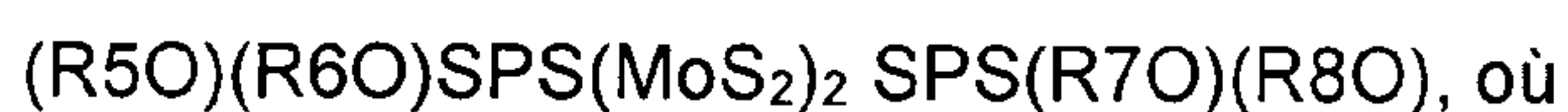
9. Composition de graisse selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle ledit au moins un additif anti/usure et/ou extrême pression (d) est un dithiophosphate de zinc ou un dithiophosphate de molybdène.

10. Composition de graisse selon la revendication 9, dans laquelle ledit au moins un additif anti/usure et/ou extrême pression (d) est un dithiophosphate de zinc de formule :



R1, R2, R3, R4 sont, indépendamment les uns des autres, un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 24 atomes de carbone ou un groupement aryle éventuellement substitué et comportant de 6 à 30 atomes de carbone.

11. Composition de graisse selon la revendication 9 ou 10, dans laquelle ledit au moins un additif anti/usure et/ou extrême pression (d) est un dithiophosphate de molybdène de formule:



R5, R6, R7, R8 sont, indépendamment les uns des autres, un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 24 atomes de carbone ou un groupement aryle éventuellement substitué comportant de 6 à 30.

12. Composition de graisse selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans laquelle ledit au moins un savon métallique est un savon métallique simple d'acides gras comprenant de 14 à 28 atomes de carbone, saturés ou non, hydroxylés ou non, et/ou un savon métallique complexe d'un ou plusieurs acides gras comprenant de 14 à 28 atomes de carbone, saturés ou non, hydroxylés ou non en combinaison avec un ou plusieurs acides carboxyliques à chaîne hydrocarbonée courte comprenant de 6 à 12 atomes de carbone.

13. Composition de graisse selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle ledit au moins un savon métallique d'acides gras est un savon de titane, d'aluminium, de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux.

14. Composition de graisse selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans laquelle ladite au moins une huile de base (a) est une huile d'origine synthétique.

15. Composition de graisse selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle ladite au moins une huile de base (a) a une viscosité cinématique à 40°C selon la norme ASTM D 445 comprise entre 70 et 140 cSt.

16. Composition de graisse selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, ayant une consistance selon la norme ASTM D217 comprise entre 265 et 385 dixièmes de millimètres.

17. Utilisation d'une composition de graisse telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans les joints homocinétiques des transmissions de véhicules à moteur.