

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 529 566

②1 N° d'enregistrement national :

83 10409

⑤1 Int Cl³ : C 10 M 5/20.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 23 juin 1983.
③0 Priorité US. 30 juin 1982, n° 06/393 903.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 1 du 6 janvier 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : CHEVRON RESEARCH
COMPANY, constituée selon les lois de l'Etat de Dela-
ware. — US.

⑦2 Inventeur(s) : Jeffrey E. Stemke.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Rinuy, Santarelli.

⑤4 Composition de graisse contenant une polyurée.

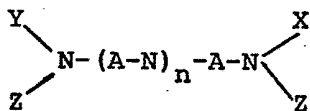
⑤7 L'invention concerne une composition de graisse.
La composition de l'invention contient une quantité domi-
nante d'une huile lubrifiante constituant le véhicule de base,
une polyurée constituant le gélifiant en une quantité suffisante
pour épaissir le véhicule de base jusqu'à la consistance d'une
graisse, et une quantité secondaire d'un polymère de pKa
supérieur à 5,0.
Applications des graisses lubrifiantes.

Une lubrification correcte à haute température pendant des périodes prolongées est une qualité exigée de compositions de graisse qui prend une importance croissante. Pour cette raison, on a mis au point des compositions de graisse contenant divers agents épais-
5 sants organiques, tels que ceux qui portent de multiples groupes fonctionnels uréido ou urée. Par exemple, les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3 242 210, N° 3 243 372 et N° 3 401 027 font connaître des épais-
10 sissants de type polyurée pour graisses, obtenus par réaction d'un mélange réactionnel à trois composants comprenant une mono-amine, une diamine et un diisocyanate, ou bien un mono-isocyanate, un diisocyanate et une diamine. En règle générale, le produit réactionnel est formé d'un
15 mélange de composés contenant des groupes urée, dont la longueur de chaîne et la teneur en groupes urée sont variables. Toutefois, en réglant avec soin les variables réactionnelles telles que, par exemple, les quantités relatives de corps réactionnels utilisés, la température
20 et la vitesse de réaction et l'ordre d'addition des corps réactionnels, on peut normalement obtenir un produit dans lequel une polyurée prédomine. La réaction de formation d'une polyurée est avantageusement conduite in situ dans le support de la graisse, et le produit de réaction peut
25 être utilisé directement comme épaisissant d'une graisse.

Bien que des graisses épaissies avec des épais-
sissants de type polyurée soient supérieures, sous de nombreux rapports, à des lubrifiants antérieurs dans des conditions sévères d'utilisation, notamment en ce qui
30 concerne le maintien de la consistance des graisses aux hautes températures, ces graisses présentent divers inconvénients qui limitent leur intérêt dans des conditions pratiques d'utilisation. Par exemple, bien que des graisses épaissies par une polyurée présentent une excellente réten-
35 tion des propriétés mécaniques à haute température (70°C ou au-dessus) et sous un fort cisaillement, elles tendent à se ramollir considérablement lorsqu'elles sont soumises à un faible cisaillement. En fait, la tendance au ramollis-

sement sous faible cisaillement peut être si grande que la graisse peut, lorsqu'elle est exposée à un travail mécanique dans ces conditions, subir une variation du degré de pénétration, en passant, par exemple, d'un degré de pénétration NLGI N° 2 à un degré de pénétration NLGI N° 1. Cette modification du degré de pénétration sous faible cisaillement est particulièrement gênante, parce qu'elle peut se manifester dans des conditions d'utilisation pratiques lorsque la graisse est transférée de son récipient d'origine ou est agitée ou manipulée d'une autre façon. En conséquence, une manipulation normale de la graisse pour la rendre disponible à l'utilisateur final peut modifier sa consistance à un point tel qu'elle ne présente plus le degré désiré de pénétration pour l'application à laquelle on la destine. Bien qu'il soit vrai que la variation de consistance est réversible du fait que la graisse ramollie peut être exposée à un fort cisaillement pour la ramener à sa consistance initiale, cette inversion nécessite souvent que la graisse ramollie soit réexpédiée au fabricant en vue d'un nouveau traitement.

Les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 4 104 177 et N° 4 111 822 décrivent des graisses épaissies par une polyurée, contenant certaines alkylènepolyamines acylées de formule :



dans laquelle A est un groupe alkylène de 2 à 4 atomes de carbone et n est un nombre entier de 0 à 3 ; X représente H ou Z ; Y est choisi entre H, un groupe alkyle contenant 12 à 22 atomes de carbone ; et Z est un groupe acyle. Ces additifs sont considérés comme offrant une meilleure stabilité mécanique à la température ambiante et une meilleure protection contre la rouille à des graisses épaissies par une polyurée. Comme cela est évident pour l'homme de l'art, la polyamine ci-dessus n'est pas un polymère à cause de son bas poids moléculaire et du nombre limité de motifs

monomériques (5).

L'invention concerne une composition de graisse comprenant une quantité dominante d'une huile lubrifiante comme véhicule de base, une polyurée comme gélifiant en
5 une quantité suffisante pour épaissir le véhicule de base en lui donnant la consistance d'une graisse, et une petite quantité d'un polymère de pKa supérieur à 5,0.

La composition de graisse de la présente invention comprend en association au moins trois composants :
10 (1) un véhicule de base consistant en une huile lubrifiante, (2) un gélifiant du type polyurée et (3) un polymère. D'autres additifs peuvent aussi être présents, mais les trois composants indiqués ci-dessus sont seuls absolument essentiels.

15 L'huile lubrifiante utilisée comme véhicule de base et la polyurée utilisée comme gélifiant sont bien connues dans l'art antérieur. On peut utiliser comme véhicule de base toute huile lubrifiante couramment utilisée dans des graisses. En général, le véhicule de base représente
20 50 à 99 % en poids de la composition finale de graisse. Les véhicules de base sont le plus souvent des huiles de pétrole ou des huiles de base synthétiques.

La polyurée utilisée comme gélifiant dans l'association selon l'invention est également bien connue dans
25 le domaine des graisses et peut être préparée par des moyens classiques. Par exemple, le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 242 210 précité décrit la préparation de graisses épaissies par des polyurées aptes à être utilisées dans l'association selon la présente invention, et ce brevet
30 est cité dans le présent mémoire à titre de référence. La polyurée est utilisée en une quantité suffisante pour épaissir le véhicule de base jusqu'à la consistance d'une graisse. Lorsqu'on les utilise comme gélifiant, les polyurées sont normalement présentes en une quantité d'au moins
35 environ 0,5 % en poids et notamment d'environ 1 à 25 ou plus de 25 % en poids.

Le troisième composant essentiel de la graisse de la présente invention est un polymère (différent de la

polyurée utilisée comme gélifiant) ayant un pKa de plus de 5,0.

Le terme "polymère" utilisé dans le présent mémoire désigne une macromolécule composée d'un nombre indéfini de monomères, par opposition à un "oligomère" qui est une molécule formée seulement de quelques motifs monomériques, par exemple dimère, trimère, tétramère, etc. Pour la clarté de la présente invention, le terme "oligomère" est défini ici comme représentant des molécules contenant moins de 6 motifs monomériques et le terme "polymère" est défini comme représentant des molécules qui contiennent 6 ou plus de 6 motifs monomériques. En général, les polymères qui peuvent être utilisés dans la présente invention ont des poids moléculaires supérieurs à 1000 et il s'agit de préférence de polymères de haut poids moléculaire, dont les poids moléculaires vont de 2000 à 5 000 000 ou davantage et sont notamment compris dans l'intervalle de 5000 à 100 000.

L'addition du polymère à la composition de graisse contenant une polyurée améliore notablement la stabilité sous faible cisaillement de la composition. La raison pour laquelle les polymères améliorent la stabilité sous faible cisaillement de graisses épaissies par des polyurées n'est pas entièrement élucidée. Toutefois, on considère que des interactions par liaison hydrogène entre les molécules de polyurée ou des fibres et le polymère peuvent être responsables de l'amélioration de la stabilité sous faible cisaillement. Ainsi, il est préconisé d'utiliser des polymères qui sont susceptibles d'interactions par liaison hydrogène avec les molécules de polyurée. Généralement, ces polymères ont une valeur de pKa supérieure à 5,0 et notamment supérieure à 7,0. Le "pKa" est le logarithme négatif de la constante de dissociation d'un acide, comme cela est bien connu dans l'art antérieur. Ces polymères sont caractérisés par la présence de groupes donneurs de liaisons hydrogène et/ou de groupes accepteurs de liaisons hydrogène. Les plus courants de ces polymères contiennent généralement de l'oxygène et/ou de l'azote.

Des classes représentatives de polymères que l'on peut utiliser dans la présente invention comprennent les polyesters, polyamides, polyuréthanes, polyoxydes, polysulfures et polyamines.

5 Des exemples représentatifs de polyesters comprennent : le poly(téréphtalate d'éthylène), le poly(4,4'-dibenzoate d'éthylène), le poly(p-phénylènediacétate d'éthylène), le poly(4,4-isopropylidènedibenzoate d'éthylène), le poly(4,4'-sulfonyldibenzoate d'éthylène) et
10 l'acétate de polyvinyle.

Des exemples représentatifs de polyamides comprennent les suivants : polyglycine, poly(β -alanine) ou poly(acide 3-aminopropionique), poly(acide 4-aminobutyrique), poly(acide 5-aminovalérique), poly(acide 6-aminocaproïque), poly(acide 7-amino-éнанthique), poly(acide
15 8-aminocaprylique), poly(acide 9-aminopélargonique), poly(acide 10-aminocaprique), poly(acide 11-aminoundécanoïque) et poly(acide 12-aminolaurique).

Un polyuréthane représentatif est le poly(triméthylène-éthylène-uréthane).
20

Des exemples représentatifs de polyoxydes comprennent les suivants : polyformaldéhyde, polyacétaldéhyde, poly(oxyde d'éthylène), poly(oxyde de propylène) et poly(oxyde de triméthylène).

25 Des polysulfures représentatifs comprennent les suivants : poly(sulfure d'éthylènetriméthylène) et polysulfure d'éthylène.

Des polyamines représentatives comprennent les suivantes : poly(éthylènetriméthylène-amine) et polyvinylamine.

30 D'autres polymères représentatifs que l'on peut utiliser dans la présente invention comprennent l'alcool polyvinylique, des copolymères éthylène/acétate de vinyle, la polyvinylpyrrolidone et le polyacrylamide. On apprécie en particulier des copolymères éthylène/acétate de vinyle.

35 Une quantité faible mais efficace du polymère est utilisée pour améliorer la stabilité sous faible cisaillement de la graisse épaissie par une polyurée.

Généralement, une proportion de 0,1 à 20 % en poids ou davantage de la composition finale de graisse est formée par le polymère, cette proportion étant de préférence de 1 à 10 % en poids et notamment de 2 à 6 % en poids.

5 De plus amples détails de l'invention sont donnés par les exemples suivants.

Exemples 1-4

Graisse à la polyurée contenant de la polyvinylpyrrolidone

Un mélange de 85,76 g (0,32 mole) d'oléylamine
10 (Armeen O) et de 750,0 g d'huile a été chauffé à 75°C sous agitation dans un bécher en acier inoxydable de 3 litres. On a ensuite ajouté 9,6 g (0,16 mole) d'éthylènediamine, puis un mélange de 55,68 g (0,32 mole) de diisocyanato-
15 toluène dans 250 g d'huile. Le mélange réactionnel a ensuite été maintenu à 75°C pendant 30 minutes. 7,67 g de NaNO_2 dissous dans un minimum d'eau ont ensuite été ajoutés et la température du mélange réactionnel a été
20 élevée. A 120°C, on a ajouté 75 g de polyvinylpyrrolidone et 3,1 g d'un anti-oxydant aminé aromatique et la température a été élevée à 150°C. Le mélange réactionnel a ensuite été maintenu à 150°C pendant 30 minutes, puis refroidi à 100°C. On a ajouté 4,43 g d'un second anti-
25 oxydant classique et on a agité le mélange à 100°C pendant 15 minutes, puis on l'a laissé refroidir à 70°C. On a ajouté 78,22 g d'inhibiteurs de rouille classiques et encore de l'huile pour amener le poids total ajouté
30 d'huile à 1200 g. La graisse refroidie a été broyée trois fois dans un broyeur à trois rouleaux. L'huile utilisée était une huile minérale classique (huile neutre 115 de Chevron).

La stabilité de la graisse sous faible cisaillement a été déterminée par mesure du pourcentage de ramollissement en utilisant la méthode ASTM de Pénétration après Malaxage, après 60 courses (ASTM D-1403) et après
35 100 000 courses (ASTM D-217). Les graisses ont également été éprouvées dans l'Essai au Rouleau Shell (ASTM D-1831). L'amélioration de la stabilité sous faible cisaillement est mise en évidence par un plus faible pourcentage de

ramollissement. Les résultats sont reproduits sur le tableau. Le tableau montre également les résultats obtenus en utilisant d'autres additifs polymériques avec la base pour graisse épaissie par une polyurée décrite ci-dessus, que l'on appellera graisse de base "A" sur le tableau.

5 Exemples 5-12

Graisses à la polyurée préparées à partir d'une base hydrocarbonée synthétique

Un mélange de 1500 g d'oléylamine (Adogen 172) et de 10 750 g d'huile synthétique de base "MCP-151" Mobil a été chauffé et agité à 75°C. Lorsque le mélange a atteint 75°C, on a ajouté 168 g d'éthylènediamine. Lorsque la température s'est stabilisée à 75°C, on a ajouté 836 g de diisocyanatotoluène dans 3750 g de "MCP-151" Mobil . On a encore ajouté 500 g de "MCP-151" Mobil , puis on a agité le mélange et on l'a maintenu à 75°C pendant une demi-heure. 1425 g de ce mélange, seuls ou avec 75 g d'un polymère choisi dans la liste indiquée sur le tableau, ont ensuite été chauffés à 150°C sous agitation et maintenus à cette température pendant 30 minutes, puis refroidis à la température ambiante. La composition a été broyée par trois passages dans un broyeur à trois rouleaux. Les résultats des essais portant sur la graisse avec les divers additifs polymériques sont reproduits sur le tableau. La graisse de base préparée ci-dessus est appelée graisse de base "B" sur le tableau.

25 Exemple 13

Art antérieur

30 On a préparé une graisse à la polyurée contenant une alkylène-amine acylée, plus particulièrement l'additif A (tableau) du brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 104 177 précité. L'additif a été préparé conformément au mode opératoire indiqué dans ce brevet par réaction de "Duomeen T" et d'acide oléique à 190°C. L'additif a été soumis à l'essai de stabilité sous faible cisaillement à une concentration de 5 % en poids dans la même graisse de base contenant une polyurée que celle qui a été utilisée dans les exemples 5-12. Les résultats sont reproduits sur le tableau.

35

40

T A B L E A U

Exemple	Graisse de base à la polyurée	Additif polymérique	% en poids	P60	Pourcentage de ramollissement, rouilleau Shell	Pourcentage de ramollissement, P100 000
1	A	Néant	--	255	48,6	44,3
2	A	Polyvinylpyrrolidone	4,78	295	22,7	15,9
3	A	Polyacrylamide	4,12	281	0,0	37,0
4	A	Alcool polyvinylique	3,90	280	-2,5	28,9
5	B	Néant	--	265	14,3	46,8
6	B	Copolymère éthylène-acétate ¹ de vinyle	4,69	259	7,7	24,3
7	B	Copolymère éthylène-acétate ² de vinyle	4,17	281	2,1	20,3
8	B	Copolymère éthylène-acétate ³ de vinyle	4,69	275	5,1	16,0
9	B	C ₂ /acide acrylique à 15 % (pKa inférieur à 5,0)	4,55	295	45,4	--
10	B	C ₂ /acide acrylique à 5 % (pKa inférieur à 5,0)	4,17	263	30,0	--
11	B	Polyacrylamide	4,69	265	7,5	--
12	B	Alcool polyvinylique	4,69	261	3,8	--
13	B	Alkylène-amine acylée	5,00	279	12,1	--

1 "Elvax 410"

2 "Elvax 460"

3 "Elvax 210"

L'homme de l'art est à même de se rendre compte que les résultats du tableau démontrent l'efficacité des polymères de la présente invention dans l'amélioration de la stabilité sous faible cisaillement de graisses contenant une polyurée.

5

Les exemples 9 et 10 démontrent qu'un polymère ayant un pKa de valeur inférieure à 5,0 a été incapable d'améliorer la stabilité sous faible cisaillement de la graisse.

10

L'exemple 13 indique en outre que les polymères de la présente invention sont supérieurs à l'alkylène-amine acylée du brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 104 177 précité, en ce qui concerne l'amélioration de la stabilité sous faible cisaillement de la graisse.

REVENDEICATIONS

1. Composition de graisse, caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité dominante d'une huile lubrifiante constituant le véhicule de base, une polyurée constituant le gélifiant en une quantité suffisante pour épaisir le véhicule de base jusqu'à la consistance d'une graisse, et une quantité secondaire d'un polymère de pKa supérieur à 5,0.
2. Composition de graisse suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la graisse contient 0,1 à 20 % en poids dudit polymère.
3. Composition de graisse suivant la revendication 2, caractérisée en ce que ledit polymère a un poids moléculaire supérieur à 1000.
4. Composition de graisse suivant la revendication 3, caractérisée en ce que le polymère a un poids moléculaire compris dans l'intervalle de 2000 à 5 000 000 et un pKa de valeur supérieure à 7,0.
5. Composition de graisse suivant la revendication 4, caractérisée en ce que ledit polymère est un polymère contenant de l'oxygène.
6. Composition de graisse suivant la revendication 4, caractérisée en ce que ledit polymère est choisi entre des polyesters, des polyamides, des polyuréthanes, des polyamines ou des polyoxydes.
7. Composition de graisse suivant la revendication 4, caractérisée en ce que le polymère est choisi entre un polyacrylamide, un alcool polyvinylique, des copolymères éthylène-acétate de vinyle ou la polyvinylpyrrolidone.
8. Composition de graisse suivant l'une quelconque des revendications 3, 4 et 5, caractérisée en ce que ladite graisse contient 1 à 10 % en poids dudit polymère.