

(19)



(11)

EP 2 791 298 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

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

06.10.2021 Bulletin 2021/40

(21) Numéro de dépôt: **12801611.0**

(22) Date de dépôt: **14.12.2012**

(51) Int Cl.:

C10M 169/02 (2006.01)	C10M 169/06 (2006.01)
C10N 10/02 (2006.01)	C10N 10/04 (2006.01)
C10N 20/02 (2006.01)	C10N 30/00 (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01)	C10N 30/12 (2006.01)
C10N 40/08 (2006.01)	C10N 40/25 (2006.01)
C10N 50/10 (2006.01)	

(86) Numéro de dépôt international:

PCT/EP2012/075654

(87) Numéro de publication internationale:

WO 2013/087896 (20.06.2013 Gazette 2013/25)

(54) **COMPOSITION DE GRAISSE**

SCHMIERFETTZUSAMMENSETZUNG

GREASE 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: **16.12.2011 FR 1161861**

(43) Date de publication de la demande:

22.10.2014 Bulletin 2014/43

(73) Titulaire: **Total Raffinage Marketing**

92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:

- **BARC, Xavier**
38200 Villette de Vienne (FR)

- **GENET, Nicole**
69100 Villeurbanne (FR)

(74) Mandataire: **Nony**

11 rue Saint-Georges
75009 Paris (FR)

(56) Documents cités:

US-A- 5 595 965 US-A1- 2003 139 302
US-A1- 2006 025 314

- **None**

EP 2 791 298 B1

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**Domaine de l'invention**

- 5 **[0001]** La présente invention est relative à des compositions de graisse, en particulier à des compositions de graisse ayant un impact réduit sur l'environnement et qui présentent de bonnes propriétés extrême-pressure et de corrosion, notamment vis-à-vis des métaux ou alliages métalliques.

Arrière plan technologique de l'invention

- 10 **[0002]** La période récente a vu la montée en puissance des problèmes environnementaux d'échelle planétaire et l'imposition de la protection de la biosphère terrestre comme une problématique majeure dans tous les secteurs de l'industrie. Le domaine des graisses n'échappe pas à la règle, et le risque de pollution des eaux et des sols que représente notamment le rejet dans la nature des huiles de base, ingrédients principaux de ces produits, justifie qu'on attende
15 aujourd'hui de ces dernières qu'elles progressent sur le terrain notamment de la biodégradabilité pour les usages qui comportent des risques de fuites extérieures de graisses. Dans le même temps, les machines, toujours plus puissantes, sont sollicitées dans des conditions de plus en plus sévères et exigent de la part de leurs produits de graissage, en plus par exemple de la biodégradabilité, des gains de performances significatifs en termes de propriétés extrême-pressure et de corrosion.

- 20 **[0003]** La présente invention a pour objet une composition de graisse utilisable dans les dispositifs comportant des risques de fuites extérieures de graisse tels que les automobiles, les engins de construction ou les matériels agricoles, et qui a à la fois un impact réduit sur l'environnement, de bonnes performances en extrême-pressure et une corrosion faible vis-à-vis des métaux ou des alliages métalliques.

- 25 **[0004]** De façon surprenante, la demanderesse a constaté qu'une composition de graisse présentant une combinaison d'au moins un ester d'acide gras soufré, ledit ester apportant une certaine quantité de soufre actif à 150°C selon la norme ASTM D1662 et d'au moins un dérivé du dimercaptothiadiazole, dans une huile de base de type polyol ester, présente de très bonnes propriétés extrême-pressure, n'est pas corrosive notamment vis-à-vis des métaux ou alliages métalliques, notamment du cuivre, tout en ayant un impact réduit sur l'environnement.

- 30 **[0005]** La demande US 2006/025314 a trait à des compositions lubrifiantes fluides, pour des applications comme fluides de transmission, formées majoritairement d'une huile de base et comprenant, comme additifs, au moins une huile grasse soufrée en quantité suffisante pour apporter au moins 1000 ppm de soufre à la composition fluide et un composé de type dialcyle thiadiazole en quantité suffisante pour apporter au moins 500 ppm de soufre à la composition.

- 35 **[0006]** La demande US 2003/139302 divulgue une composition de graisse contenant, dans une huile de base lubrifiante, par rapport à la masse totale de la composition : 0,01 à 10 % massique d'un sel d'acide gras ; 0,01 à 10 % massique de carbonate ; 2 à 30 % massique d'un épaississant et 0,1 à 20 % massique d'un agent extrême-pressure soufré.

Brève description de l'invention

- 40 **[0007]** Le présent texte décrit une composition de graisse comprenant au moins une huile de base de type ester de polyol, au moins un savon métallique d'acide gras, au moins un dérivé du dimercaptothiadiazole et au moins un ester d'acide gras soufré, la quantité de soufre actif à 150°C selon la norme ASTM D1662 en masse apportée par l'ester d'acide gras soufré, par rapport à la masse totale de composition de graisse, étant supérieure ou égale à 0,18%.

- 45 **[0008]** L'invention concerne une composition de graisse comprenant au moins une huile de base de type ester de polyol, au moins un savon métallique d'acide gras, de 0,1 à 5 % en masse, par rapport à la masse totale de composition de graisse, d'au moins un dérivé du dimercaptothiadiazole choisi parmi les dérivés du 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole de formule générale (I) ou (II), pris seuls ou en mélange; et au moins un ester d'acide gras soufré, la quantité de soufre actif à 150°C selon la norme ASTM D1662 en masse apportée par l'ester d'acide gras soufré, par rapport à la masse totale de composition de graisse, étant supérieure ou égale à 0,18%.

- 50 **[0009]** De préférence, l'ester de polyol est choisi parmi les esters de néopentylglycol, les esters de triméthyloléthane, les esters de triméthylolpropane, les esters de pentaérythritol et/ou les esters de dipentaérythritol pris seuls ou en mélange.

- [0010]** De préférence, la composition comprend de 50 à 95% en masse, par rapport à la masse totale de composition de graisse, d'une huile de base de type ester de polyol, de préférence de 60 à 90%, plus préférentiellement de 70 à 80%.

- 55 **[0011]** De préférence, la composition comprend de 0,2 à 2%, en masse de dérivé du dimercaptothiadiazole, par rapport à la masse totale de composition de graisse, plus préférentiellement de 0,5 à 1%.

- [0012]** De préférence, l'ester d'acide gras soufré est un triglycéride d'acide gras et/ou un ester méthylique d'acide gras, pris seul ou en mélange.

[0013] De préférence, la composition comprend de 0,5 à 5% en masse d'ester d'acide gras soufré, par rapport à la masse totale de composition de graisse, de préférence de 1 à 4%, plus préférentiellement de 2 à 3%.

[0014] De préférence, le savon métallique d'acide gras est un savon métallique simple d'acide gras, de préférence de lithium ou de calcium.

[0015] De préférence, le savon métallique d'acide gras est le 12-hydroxystéarate de lithium.

[0016] De préférence, la composition comprend de 1 à 20 % en masse, par rapport à la masse totale de la composition de graisse, de savon métallique d'acide gras, de préférence de 2 à 15%, préférentiellement de 4 à 12%.

[0017] De préférence, l'ester de polyol, ou le mélange d'esters de polyol, a une viscosité cinématique à 40°C, mesurée selon la norme ASTM D 445, comprise entre 3 et 2000 cSt, de préférence entre 10 et 1500 cSt, plus préférentiellement entre 40 et 500 cSt, encore plus préférentiellement entre 50 et 200 cSt.

[0018] De préférence, la composition a une consistance selon la norme ASTM D217 comprise entre 220 et 430 dixièmes de millimètres, de préférence entre 265 et 295 dixièmes de millimètres.

[0019] De préférence, la quantité de soufre actif à 150°C selon la norme ASTM D1662 en masse apportée par l'ester d'acide gras soufré, par rapport à la masse totale de composition de graisse, supérieure ou égale à 0,19%, préférentiellement supérieure ou égale à 0,20%, plus préférentiellement supérieure ou égale à 0,21%.

[0020] De préférence, la composition a une charge de soudure selon la norme ASTM D2596 supérieure à 315 kg, de préférence supérieure ou égale à 400 kg.

[0021] De préférence, la composition a une charge de soudure selon la norme DIN 51350/4 supérieure à 300 daN, de préférence supérieure ou égale à 320 daN, plus préférentiellement supérieure ou égale à 340 daN, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 360 daN.

[0022] De préférence, la composition a un classement de corrosion vis-à-vis du cuivre selon la norme ASTM D4048 de 1 ou 2.

[0023] L'invention concerne aussi l'utilisation dans une composition de graisse comprenant au moins une huile de base de type ester de polyol et au moins un savon métallique d'acide gras, d'au moins un dérivé du dimercaptothiadiazole et d'au moins un ester d'acide gras soufré, la quantité de soufre actif à 150°C selon la norme ASTM D1662 en masse apportée par l'ester d'acide gras soufré étant supérieure ou égale à 0,18%, par rapport à la masse totale de composition de graisse, pour améliorer les performances extrême-pression selon les normes ASTM D2596 et/ou DIN 51350/4 de la composition de graisse.

[0024] Le présent texte décrit aussi une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base de type ester de polyol, au moins un dérivé du dimercaptothiadiazole et au moins un ester d'acide gras soufré, la quantité de soufre actif à 150°C selon la norme ASTM D1662 en masse apportée par l'ester d'acide gras soufré, par rapport à la masse totale de composition lubrifiante, étant supérieure ou égale à 0,18%.

[0025] L'invention concerne aussi une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base de type ester de polyol, de 0,1 à 5 % en masse, par rapport à la masse totale de composition de graisse, d'au moins un dérivé du dimercaptothiadiazole choisi parmi les dérivés du 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole de formule générale (I) ou (II), pris seuls ou en mélange ; et au moins un ester d'acide gras soufré, la quantité de soufre actif à 150°C selon la norme ASTM D1662 en masse apportée par l'ester d'acide gras soufré, par rapport à la masse totale de composition lubrifiante, étant supérieure ou égale à 0,18%.

Description détaillée

Ester d'acide gras soufré

[0026] La graisse selon l'invention comprend au moins un ester d'acide gras soufré.

[0027] Les esters d'acide gras soufrés sont obtenus en sulfurant des esters d'acide gras. Lesdits esters d'acide gras sont obtenus par réaction entre un ou plusieurs acides gras et des alcools de toutes sortes ou par transestérification entre un ou plusieurs esters d'acides gras et des alcools de toutes sortes. Par ester d'acide gras soufré, on entend un ester d'au moins un acide gras soufré, étant entendu qu'il s'agit la plupart du temps d'un ester d'un mélange d'acides gras soufrés.

[0028] Les acides gras utilisables pour former les esters d'acide gras soufrés, sont tous les acides gras comprenant de 6 à 24 atomes de carbone, de préférence de 14 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 20 atomes de carbone. Les acides gras comprenant 18 atomes de carbone sont les acides gras majoritaires, c'est-à-dire qu'ils sont présents à une concentration massique d'au moins 50% par rapport à la masse totale d'ester d'acide gras soufré.

[0029] Les esters d'acide gras soufrés pourront être des monoesters d'acide gras soufrés, des diesters d'acide gras soufrés, des triesters d'acide gras soufrés ou des polyesters d'acide gras soufrés pris seuls ou en mélange.

[0030] Des monoesters d'acide gras soufrés préférés sont des monoesters d'alkyle en C₁-C₄, tels que les monoesters de méthyle, les monoesters d'éthyle, les monoesters de *n*-propyle, les monoesters de *i*-propyle, les monoesters de *n*-butyle, les monoesters de *s*-butyle, les monoesters de *t*-butyle. De préférence, le monoester est un monoester de

méthyle. De préférence l'ester d'acide gras soufré est un ester méthylique d'acide gras soufré.

[0031] Comme exemple de triesters d'acide gras soufrés, on peut citer les triglycérides d'acide gras soufrés qui seront complètement ou partiellement estérifiés et comprendront donc éventuellement en plus des triesters, des diesters et/ou des monoesters.

[0032] Comme exemple de polyesters d'acide gras soufrés, on peut citer les esters de pentaérythritol d'acide gras soufrés.

[0033] Un avantage de l'invention est de fournir une composition de graisse exempte d'oléfines soufrées et/ou de polysulfures. En effet, les esters d'acide gras soufrés ont un impact réduit sur l'environnement, puisque ce sont des composés issus de ressources renouvelables (les corps gras et les acides gras) et contiennent un taux de carbone renouvelable important. Ceci n'est pas le cas des oléfines soufrées qui sont obtenues par sulfuration d'oléfines, produits d'origine hydrocarbonée et des polysulfures qui sont aussi obtenus par sulfuration de matières de départ hydrocarbonées. Il est remarquable de constater que de bonnes performances extrême-pression ont été obtenues en utilisant des esters d'acide gras soufrés plutôt que des oléfines soufrées ou des polysulfures, qui sont connus pour avoir de meilleures propriétés extrême-pression, ceci étant notamment possible grâce à la présence en plus d'un dérivé du dimercaptho-

[0034] On entend « par soufre actif » au sens de la présente invention, le soufre qu'un composé chimique est capable de céder ou de libérer lorsqu'on place ce composé dans les conditions de la norme ASTM D1662. La norme ASTM D-1662 définit un taux de soufre actif d'un composé à une température donnée comme une différence exprimé en pourcentage pondéral de teneur en soufre avant et après réaction d'un échantillon de ce composés soufré avec une quantité donnée de cuivre pendant un temps fixe.

[0035] La quantité de soufre actif à 150°C (ASTM D1662) dans la composition de graisse est un des paramètres importants pour obtenir de bonnes performances, notamment en extrême-pression. Cette quantité de soufre actif à 150°C (ASTM D1662) dans la composition de graisse ne doit pas être trop basse, sinon on ne peut obtenir un comportement extrême-pression satisfaisant. Elle ne doit pas être trop élevée, sinon c'est la corrosion de la graisse, notamment vis-à-vis à du cuivre, qui pose problème et par ailleurs une quantité de soufre actif à 150°C (ASTM D1662) trop élevée sans la présence du dérivé du dimercapthothiadiazole ne donnera pas non plus des bonnes performances notamment en extrême-pression.

[0036] De préférence, la quantité de soufre actif à 150°C selon la norme ASTM D 1662 apportée par l'ester d'acide gras soufré dans la composition de graisse est supérieure ou égale à 0,18% en masse, par rapport à la masse totale de composition de graisse, de préférence supérieure ou égale à 0,19%, plus préférentiellement supérieure ou égale à 0,20%, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 0,21%.

[0037] De préférence, la quantité de soufre actif à 150°C selon la norme ASTM D 1662 apportée par l'ester d'acide gras soufré dans la composition de graisse est inférieure ou égale à 5% en masse, par rapport à la masse totale de composition de graisse, de préférence inférieure ou égale à 4%, plus préférentiellement inférieure ou égale à 2%, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 1%.

[0038] De préférence, la quantité de soufre selon la norme D2622 apportée par l'ester d'acide gras soufré dans la composition de graisse est supérieure ou égale à 0,35% en masse, par rapport à la masse totale de composition de graisse, de préférence supérieure ou égale à 0,40%, plus préférentiellement supérieure ou égale à 0,45%.

[0039] De préférence, la composition de graisse comprend de 0,5 à 5% en masse, par rapport à la masse totale de composition de graisse, d'ester d'acide gras soufré, de préférence de 1 à 4%, plus préférentiellement de 2 à 3%.

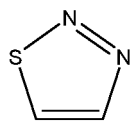
[0040] De préférence, la composition de graisse selon l'invention comprend au moins deux esters d'acide gras soufrés différents, pour améliorer les performances extrême-pression, préférentiellement au moins un ester méthylique d'acide gras soufré et au moins un triglycéride d'acide gras soufré. A une quantité donnée de soufre actif à 150°C, l'association de deux esters d'acide gras soufrés différents, notamment d'un ester méthylique d'acide gras soufré et d'un triglycéride d'acide gras soufré, permet d'améliorer les performances extrême-pression car le soufre n'est pas libéré de la même manière. L'ester le moins encombré, tel que l'ester méthylique d'acide gras soufré, libérera plus vite le soufre actif, puis l'ester le plus encombré, tel que le triglycéride d'acide gras soufré prendra le relais.

[0041] Les esters d'acide gras soufrés utilisés dans la présente invention sont des produits disponibles commercialement, par exemple auprès des fournisseurs PCAS, King Industries, Dover, Magna, Arkema, Rhein Chemie.

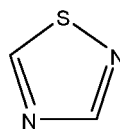
Dérivé du dimercapthothiadiazole

[0042] Les compositions de graisse selon l'invention comprennent au moins un dérivé du dimercapthothiadiazole tel que défini en revendication 1, élément essentiel de l'invention pour obtenir de bonnes performances extrême-pression.

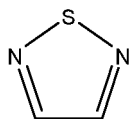
[0043] Les thiadiazoles sont des composés hétérocycliques comprenant deux atomes d'azote, un atome de soufre, deux atomes de carbones et deux doubles liaisons, de formule générale $C_2N_2SH_2$, pouvant exister sous les formes suivantes, respectivement : 1,2,3-thiadiazole ; 1,2,4-thiadiazole ; 1,2,5-thiadiazole ; 1,3,4-thiadiazole :



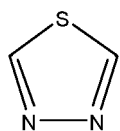
1, 2, 3 -thiadiazole



1, 2, 4 -thiadiazole

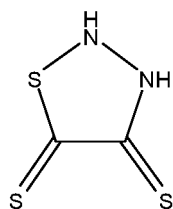


1, 2, 5 -thiadiazole

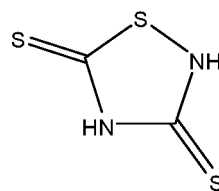


1, 3, 4 -thiadiazole

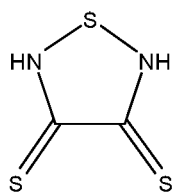
[0044] Les dérivés du dimercaptothiadiazole sont des composés chimiques dérivés des quatre molécules dimercaptothiadiazoles suivantes, ci-dessous: 4,5-dimercapto-1,2,3-thiadiazole, 3,5-dimercapto-1,2,4-thiadiazole, 3,4-dimercapto-1,2,5-thiadiazole, 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole, pris seules ou en mélange :



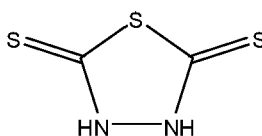
4, 5-dimercapto-1, 2, 3 -thiadiazole



3, 5-dimercapto-1, 2, 4 -thiadiazole

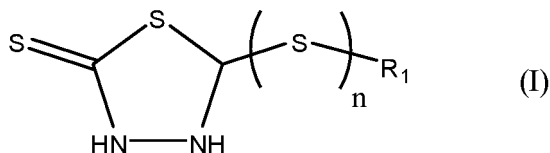


3, 4-dimercapto-1, 2, 5 -thiadiazole

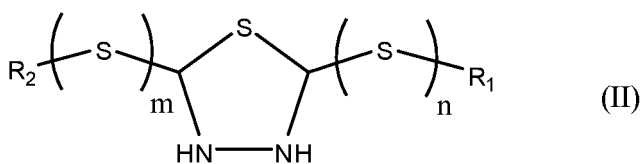


2, 5-dimercapto-1, 3, 4 -thiadiazole

[0045] Selon l'invention, le dérivé du dimercaptothiadiazole est choisi parmi les dérivés du 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole de formule générale (I) ou (II) prises seules ou en mélange :



(I)



(II)

dans lesquelles, R_1 et R_2 sont indépendamment l'un de l'autre, des atomes d'hydrogène, des groupes alkyles linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, comprenant de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence de 2 à 18, plus préféren-

tiellement de 4 à 16, encore plus préférentiellement de 8 à 12 ou des substituants aromatiques, n et m étant indépendamment l'un de l'autre des entiers égaux à 1, 2, 3 ou 4.

[0046] Les dérivés précités du dimercaptothiadiazole sont des composés qui comprennent du soufre comme les esters d'acide gras soufrés, mais ce soufre est stabilisé dans le cycle et ne va se libérer comme le soufre présent dans les esters d'acide gras soufrés. Ainsi les dérivés du dimercaptothiadiazole ne contiennent pas de soufre actif à 150°C contrairement aux esters d'acide gras soufrés. Le soufre actif à 150°C est donc apporté uniquement par l'ester d'acide gras soufré.

[0047] De préférence, la quantité de soufre selon la norme D2622 apportée par le dérivé du dimercaptothiadiazole dans la composition de graisse est comprise entre 0,05 et 0,50% en masse, par rapport à la masse totale de composition de graisse, de préférence entre 0,10 et 0,30%, plus préférentiellement entre 0,15 et 0,20%.

[0048] De préférence, les compositions de graisse selon l'invention comprennent de 0,1 à 5% en masse de dérivé de dimercaptothiadiazole, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, de préférence de 0,2 à 4%, plus préférentiellement de 0,3 à 2%, encore plus préférentiellement de 0,5 à 1%.

[0049] Les dérivés du dimercaptothiadiazole utilisés dans la présente invention sont des produits disponibles commercialement, par exemple auprès des fournisseurs Vanderbilt, Rhein Chemie, Afton.

Huile de base de type ester de polyol

[0050] La composition de graisse selon l'invention comprend au moins une huile de base d'origine renouvelable à base d'un ester de polyol.

[0051] Les esters de polyols, utilisables comme huile de base, sont des diesters, des triesters, des tétraesters ou des esters complexes comprenant plus de quatre fonctions esters.

[0052] Les acides utilisables pour former les esters sont des acides monocarboxyliques ou des acides dicarboxyliques.

[0053] De préférence, les acides monocarboxyliques ont de 3 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement de 4 à 20, encore plus préférentiellement de 6 à 18, encore plus préférentiellement de 8 à 16, encore plus préférentiellement de 10 à 12.

[0054] On peut citer par exemple les acides hexanoïques, octanoïques, 2-éthylhexanoïques, isooctanoïques, nonanoïques, décanoïques, isodécanoïques, oléiques, stéariques. On utilise de préférence des acides saturés ne comportant pas d'insaturations.

[0055] De préférence, les acides dicarboxyliques ont de 3 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement de 4 à 20, encore plus préférentiellement de 6 à 18, encore plus préférentiellement de 8 à 16, encore plus préférentiellement de 10 à 12. On peut citer par exemple les acides succiniques, adipiques, azélaïques, sébaciques.

[0056] Les alcools utilisables pour former les esters sont des monoalcools (formation de diesters avec des acides dicarboxyliques), des dialcools, des trialcools ou des tétraalcools. Les alcools préférés sont des polyols tels que le néopentylglycol, le triméthylolpropane, le pentaérythritol.

[0057] Pour obtenir une biodégradabilité suffisante, la composition de graisse selon l'invention comprend de 50 à 95% en masse, par rapport à la masse totale de composition de graisse, d'ester de polyol, de préférence de 60 à 90%, plus préférentiellement de 70 à 80%.

[0058] Ces huiles de base de type ester sont choisies pour leur impact négligeable sur l'environnement contrairement aux huiles de bases issues du pétrole classiquement utilisées. Cependant l'emploi de telles huiles de bases de type polyol ester a un impact négatif sur les propriétés extrême-pression, puisque ces huiles de bases de type polyol ester ont tendance à aller elles aussi à la surface des pièces lubrifiées et sont en compétition avec les autres additifs, d'où l'emploi de la combinaison spécifique du dérivé du dimercaptothiadiazole et de l'ester d'acide gras soufré.

[0059] L'huile de base de type ester de polyol ou le mélange d'huiles de base de type ester de polyol, a une viscosité cinématique à 40°C comprise entre 3 et 2000 cSt (mesurée selon la norme ASTM D445), de préférence entre 10 et 1500 cSt, plus préférentiellement entre 20 et 1000 cSt, encore plus préférentiellement entre 40 et 500 cSt, encore plus préférentiellement entre 50 et 200 cSt. Ces gammes de viscosité, en particulier de 50 à 200 cSt, permettent d'obtenir un bon compromis entre les performances extrême-pression et la biodégradabilité.

[0060] Les huiles de base utilisées dans la présente invention sont des produits disponibles commercialement, par exemple auprès des fournisseurs Uniqema, Croda, Oléon, Akzo, Nyco.

Savons

[0061] Les compositions de graisse selon l'invention sont épaissies avec des savons métalliques d'acide gras, qui peuvent être préparés séparément, ou in situ lors de la fabrication de la graisse (dans ce dernier cas, on dissout l'acide gras dans l'huile de base, puis on ajoute l'hydroxyde de métal approprié).

[0062] Ces épaississants sont des produits couramment employés dans le domaine des graisses, facilement disponibles et bon marché. Les graisses épaissies avec des savons métalliques d'acide gras présentent une très bonne

stabilité mécanique, comparativement, par exemple, aux graisses comprenant des épaississants à base de polyurées, ce qui permet une utilisation aisée dans les applications où la graisse se trouve dans une enceinte non confinée. Par ailleurs les polyurées sont préparées à partir d'isocyanate, composé extrêmement toxique, qu'il n'est donc pas souhaitable d'utiliser des épaississants à base de polyurées pour obtenir une graisse biodégradable, non toxique et exempte de produits classifiés selon le règlement CLP (CE n°1272/2008). La graisse selon l'invention est donc exempte d'épaississants à base de polyurée et comprend donc uniquement des épaississants de type savons métalliques d'acide gras.

[0063] On utilise préférentiellement des acides gras à chaîne longue, comprenant typiquement de 10 à 28 atomes de carbone, saturée ou insaturée, éventuellement hydroxylée.

[0064] Les acides gras à chaîne longue (comprenant typiquement de 10 à 28 atomes de carbone), sont par exemple les acides caprique, laurique, myristique, palmitique, stéarique, arachidique, béhénique, oléique, linoléique, érucique, et leurs dérivés hydroxylés. L'acide 12 hydroxystéarique est le dérivé le plus connu de cette catégorie, est préféré. Le 12-hydroxystéarate de lithium est l'épaississant préféré.

[0065] 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...).

[0066] On peut former des savons dits simples en utilisant un ou plusieurs acides gras à chaîne longue. Les savons simples sont préférés aux savons complexes, car plus facilement biodégradables et non bioaccumulatifs.

[0067] 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 maximum 8 atomes de carbone.

[0068] L'agent de saponification utilisé pour faire le savon peut être un composé métallique de lithium, sodium, calcium, aluminium, préférentiellement lithium et calcium, et de préférence un hydroxyde, oxyde ou un carbonate de ces métaux.

[0069] On peut employer un ou plusieurs composés métalliques, ayant ou non le 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.

[0070] Les savons métalliques sont employés à des teneurs de l'ordre de 1 à 20 % en masse, par rapport à la masse totale de la composition de graisse, de préférence de 2 à 15%, préférentiellement de 4 à 10%.

Procédé de préparation des graisses

[0071] Les graisses selon l'invention sont fabriquées en formant le savon métallique in situ ou en utilisant un savon préformé.

[0072] Le procédé de préparation de la graisse en formant le savon métallique in situ est le suivant.

[0073] On dissout un ou plusieurs acides gras, à chaîne longue ou à chaîne courte, dans une fraction de l'huile de base ou du mélange d'huile de base à une température comprise entre 80°C et 90°C. Cette fraction est généralement de l'ordre de 40 % à 60% en masse de la quantité totale d'huile contenue dans la graisse finale.

[0074] On ajoute, ensuite à la même température, des composés métalliques, préférentiellement de type oxyde, hydroxyde ou carbonate métallique.

[0075] 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.

[0076] On laisse se dérouler la réaction de saponification des acides gras à chaîne longue ou à chaîne courte par le ou les composés métalliques à une température entre 80°C et 90°C.

[0077] L'eau formée est ensuite évaporée par cuisson du mélange à une température d'environ 100°C à 200°C.

[0078] La graisse est ensuite refroidie par la fraction restante d'huile de base.

[0079] On incorpore ensuite, à environ 80 °C, le dérivé du dimercaptothiadazole et l'ester d'acide gras soufré, et d'éventuels autres additifs.

[0080] On malaxe ensuite pendant un temps suffisant pour obtenir une composition de graisse, qui est ensuite broyée pour la rendre plus homogène.

[0081] Le procédé de préparation de la graisse avec le savon métallique préformé est identique, à ceci près qu'il n'y a pas de réaction de saponification puisque le savon est déjà formé. Ces procédés de préparation sont bien connus de l'homme du métier.

Consistance des graisses

[0082] 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.

[0083] Selon leur consistance, les graisses sont réparties en 9 classes ou 9 grades NLGI (National Lubricating Grease Institute) couramment utilisés dans le domaine des graisses. Ces grades sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

EP 2 791 298 B1

Grade de NLGI	Consistance selon ASTM D 217 (dixième de millimètres)
000	445 - 475
00	400 - 430
0	355 - 385
1	310 - 340
2	265 - 295
3	220 - 250
4	175 - 205
5	130 - 160
6	85 - 115

[0084] De préférence, les graisses selon l'invention ont une consistance comprise entre 220 et 430 dixièmes de millimètres selon la norme ASTM D217, pour couvrir les grades 00, 0, 1, 2 et 3.

[0085] De préférence, les graisses selon l'invention ont une consistance comprise entre 265 et 295 dixièmes de millimètres selon la norme ASTM D217, pour couvrir le grade 2.

Autres additifs

[0086] Les compositions de graisse selon l'invention peuvent également contenir des additifs anti-oxydants, par exemple des anti-oxydants de type phénolique, des additifs anti-rouille, comme par exemple les cires oxydées ou les phosphates d'amines, des additifs anti-corrosion tels que des tolyltriazaolés.

Performances techniques des graisses

[0087] Les compositions de graisse selon l'invention ont de bonnes performances extrême-pression. En particulier, les compositions de graisse selon l'invention ont une charge de soudure mesurée selon la norme ASTM D2596 supérieure à 315 kg, de préférence supérieure ou égale à 400 kg. En particulier, les compositions de graisse selon l'invention ont une charge de soudure mesurée selon la norme DIN 51350/4 supérieure à 300 daN, de préférence supérieure ou égale à 320 daN, plus préférentiellement supérieure ou égale à 340 daN.

[0088] Les compositions de graisse selon l'invention sont aussi très peu corrosives, notamment vis-à-vis des métaux ou alliages métalliques, et plus particulièrement vis-à-vis du cuivre. En particulier, les compositions de graisse selon l'invention ne ternissent que légèrement les lames de cuivre (classement 1 selon la norme ASTM D4048) ou ne ternissent que modérément les lames de cuivre (classement 2 selon la norme ASTM D4048).

[0089] Les compositions de graisse selon l'invention en plus de présenter de bonnes propriétés extrême-pression et de ne pas être corrosives vis-à-vis des métaux et des alliages métalliques, et plus particulièrement vis-à-vis du cuivre, ont un impact réduit sur l'environnement. En particulier, les graisses selon l'invention sont biodégradables, non bio-accumulables, non toxiques pour les milieux aquatiques et sont renouvelables.

[0090] De préférence, les compositions de graisse selon l'invention contiennent des additifs qui ne présentent pas un danger pour l'environnement et la santé humaine.

[0091] De préférence, les compositions de graisse selon l'invention sont exemptes de composés organiques halogénés, de composés de type nitrite, de métaux ou de composés métalliques autre que le sodium, le potassium, le magnésium, le calcium, le lithium et/ou l'aluminium.

[0092] De préférence, les compositions de graisse selon l'invention ne sont pas toxiques pour l'environnement aquatique.

[0093] En particulier les compositions de graisse selon l'invention ont une toxicité aquatique d'au moins 1000 mg/l sur les algues, les daphnies et les poissons selon les normes OCDE 201, 202 et 203.

[0094] De même, les constituants principaux de la graisse, c'est-à-dire ceux présents à plus de 5% en masse, par rapport à la masse totale de la composition de graisse, tels que l'huile de base, et le savon, ont une toxicité aquatique d'au moins 100 mg/l sur les algues et les daphnies selon les normes OCDE 201 et 202.

[0095] De même, lorsqu'un constituant a une toxicité aquatique d'au moins 100 mg/l sur les algues et les daphnies selon les normes OCDE 201 et 202 (catégorie D), ledit constituant peut être présent dans la graisse à n'importe quelle concentration. Les compositions de graisse selon l'invention ont une concentration massique de constituants ayant une

toxicité aquatique comprise entre 10 mg/l et 100 mg/l sur les algues et les daphnies selon les normes OCDE 201 et 202 (catégorie E), inférieure ou égale à 25%. Les compositions de graisse selon l'invention ont une concentration massique de constituants ayant une toxicité aquatique comprise entre 1 mg/l et 10 mg/l sur les algues et les daphnies selon les normes OCDE 201 et 202 (catégorie F), inférieure ou égale à 2%, de préférence inférieure ou égale à 1%. Ceci ne concerne que les constituants de la graisse dont la concentration massique dans la graisse est supérieure ou égale à 0,1%.

[0096] Les compositions de graisse selon l'invention sont biodégradables et non bio-accumulables. En particulier, les compositions de graisse selon l'invention ont une concentration massique de constituants ultimement biodégradables en milieu aérobie (catégorie A selon les normes OCDE 301A-F, OCDE 306, OCDE 301) supérieure à 75%, une concentration massique de constituants intrinsèquement biodégradables en milieu aérobie (catégorie B selon les normes OCDE 302B, OCDE 302C) ou de constituants non biodégradables et non bio-accumulables (catégorie C) inférieure ou égale à 25%, et une concentration massique de constituants non biodégradables et accumulables (catégorie X) inférieure ou égale à 0,1%. Ceci ne concerne que les constituants de la graisse dont la concentration massique dans la graisse est supérieure ou égale à 0,1%.

[0097] Les compositions de graisse selon l'invention contiennent au moins 45% en masse, par rapport à la masse totale de composition de graisse, de carbone provenant de matières premières renouvelables.

[0098] L'invention concerne aussi un procédé de lubrification à l'aide des compositions de graisse décrites ci-dessus, ledit procédé consistant à mettre en contact les pièces à lubrifier avec les compositions de graisse décrites ci-dessus.

[0099] L'invention concerne enfin une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base de type ester de polyol, au moins un dérivé du dimercaptothiadiazole et au moins un ester d'acide gras soufré, la quantité de soufre actif à 150°C selon la norme ASTM D1662 en masse apportée par l'ester d'acide gras soufré, par rapport à la masse totale de composition de graisse, étant supérieure ou égale à 0,17%. L'huile de base de type ester de polyol possède toutes les caractéristiques données ci-dessus. Il en est de même pour le dérivé du dimercaptothiadiazole et l'ester d'acide gras. Les quantités utilisées sont celles décrites dans la présente demande et sont exprimées par rapport à la masse totale de composition lubrifiante plutôt que de composition de graisse. Les compositions lubrifiantes comprennent donc les mêmes additifs que les compositions de graisse excepté le savon. La viscosité des compositions lubrifiantes est celle des huiles de base. Les compositions lubrifiantes présentent aussi de bonnes propriétés extrême-pressure et anti-corrosion, tout en ayant un impact réduit sur l'environnement.

Exemples

[0100] On prépare différentes compositions de graisse à partir de :

- 12-hydroxystéarate de lithium (épaississant). Sa toxicité aquatique est supérieure à 100 mg/l sur les algues et les daphnies selon les normes OCDE 201 et 202 (catégorie D). Sa biodégradabilité est égale à 83,8% selon la norme OCDE 301B (catégorie A).

- d'un dérivé du dimercaptothiadiazole qui est un mélange des produits de formule générale (I) et (II), avec R₁ et R₂ des groupes alkyles linéaires comprenant un nombre moyen de carbone de 12, n étant égal à 1. Sa toxicité aquatique est de catégorie E sur les algues et les daphnies selon les normes OCDE 201 et 202, sa biodégradabilité est de catégorie C selon la norme OCDE 301B.

- ester méthylque d'acide gras soufré (ester soufré 1), comprenant 17% en masse, par rapport à la masse totale d'ester soufré, de soufre et 48% en masse de soufre actif à 150°C par rapport à la masse totale d'ester soufré. Sa toxicité aquatique est comprise entre 10 mg/l et 100 mg/l sur les algues et les daphnies selon les normes OCDE 201 et 202 (catégorie E). Sa biodégradabilité est de catégorie C selon la norme OCDE 301B. Il comprend 95% en masse de carbone renouvelable, par rapport à la masse totale d'ester soufré.

- triglycérides d'acide gras soufré (ester soufré 2), comprenant 15% en masse, par rapport à la masse totale d'ester soufré, de soufre et 33% en masse de soufre actif à 150°C par rapport à la masse totale d'ester soufré. 60% en masse de l'ester soufré, par rapport à la masse totale d'ester soufré, a une toxicité aquatique comprise entre 10 mg/l et 100 mg/l sur les algues et les daphnies selon les normes OCDE 201 et 202 (catégorie E) et 40% en masse de l'ester soufré a une toxicité aquatique comprise entre 1 mg/l et 10 mg/l sur les algues et les daphnies selon les normes OCDE 201 et 202 (catégorie E). Sa biodégradabilité est de catégorie C selon la norme OCDE 301B. Il comprend 95% en masse de carbone renouvelable, par rapport à la masse totale d'ester soufré.

- ester de triméthylolpropane et d'acides gras saturés (huile de base 1). Sa viscosité cinématique à 100°C (ASTM D445) est de 4,4 cSt, sa viscosité cinématique à 40°C (ASTM D445) est de 19,6 cSt. Sa toxicité aquatique est supérieure à 100 mg/l sur les algues et les daphnies selon les normes OCDE 201 et 202 (catégorie D). Sa biodégradabilité est égale à 79% selon la norme OCDE 301B (catégorie A). Il comprend 81% en masse de carbone renouvelable, par rapport à la masse totale d'ester soufré.

- ester de triméthylolpropane et d'acides gras saturés (huile de base 2). Sa viscosité cinématique à 100°C (ASTM D445) est de 32,2 cSt et sa viscosité cinématique à 40°C (ASTM D445) est de 316 cSt. Sa toxicité aquatique est supérieure

EP 2 791 298 B1

à 100 mg/l sur les algues et les daphnies selon les normes OCDE 201 et 202 (catégorie D). Sa biodégradabilité est égale à 67% selon la norme OCDE 301B (catégorie A). Il comprend 55% en masse de carbone renouvelable, par rapport à la masse totale d'ester soufré.

- 4,4'-méthylène bis 2,6-di-tertio-butylphénol (anti-oxydant 1),

- Octadécyl 3-(3,5-ditertiobutyl-4-hydroxyphényl) propanoate (anti-oxydant 2). Sa toxicité aquatique est supérieure à 100 mg/l sur les algues et les daphnies selon les normes OCDE 201 et 202 (catégorie D). Sa biodégradabilité est de catégorie B selon la norme OCDE 301B.

- Cires d'hydrocarbures oxydées (anti-corrosion 1). Sa toxicité aquatique est comprise entre 10 mg/l et 100 mg/l sur les algues et les daphnies selon les normes OCDE 201 et 202 (catégorie E). Sa biodégradabilité est égale à 55% selon la norme OCDE 301B (catégorie B).

- Tolyltriazole (anti-corrosion 2). Sa toxicité aquatique est comprise entre 1 mg/l et 10 mg/l sur les algues et les daphnies selon les normes OCDE 201 et 202 (catégorie F). Sa biodégradabilité est égale à 4% selon la norme OCDE 301B (catégorie C).

dans les proportions (% massiques) du Tableau I suivant :

Tableau I - Composition massique des graisses

	GT ₁	GT ₂	GT ₃	GT ₄	GI ₅	GI ₆	GT ₇	GT ₈
Huile de base 1	19,63	19,40	19,38	19,49	19,15	19,15	19,25	19,06
Huile de base 2	65,72	64,95	64,97	65,26	64,20	64,20	64,60	63,79
Epaississant	10,96	10,96	10,96	10,96	10,96	10,96	10,96	10,96
Anti-oxydant 1	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
Anti-oxydant 2	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Anti-corrosion 1	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Anti-corrosion 2	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Dérivé du dimercapthiadiazole	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	-	-
Ester soufré 1	1,00	-	1,00	2,00	1,00	2,00	1,00	-
Ester soufré 2	-	2,00	1,00	-	2,00	1,00	2,00	4,00

[0101] Les graisses témoins et selon l'invention ont les caractéristiques biochimiques suivantes (Tableau II) : Tableau II - Caractéristiques biochimiques des graisses

	GT ₁	GT ₂	GT ₃	GT ₄	GI ₅	GI ₆	GT ₇	GT ₈
Quantité de soufre ester d'acide gras	0,17	0,30	0,32	0,34	0,47	0,49	0,47	0,60
Quantité de soufre dimercapthiadiazole	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,00	0,00
Quantité de soufre actif à 150°C ester d'acide gras	0,082	0,010	0,131	0,163	0,181	0,213	0,181	0,199
Toxicité aquatique Catégorie E (%)	2,5	2,7	3,1	3,5	3,7	4,1	3,2	3,4
Toxicité aquatique Catégorie F (%)	0,1	0,9	0,5	0,2	0,9	0,5	0,9	1,7
Biodégradabilité Catégorie A (%)	96	95	95	96	94	94	95	94
Biodégradabilité Catégorie B + C (%)	3,6	4,6	4,6	4,6	5,6	5,6	5,1	6,1
Carbone renouvelable (%)	53	53	53	54	54	54	54	54

[0102] Ces compositions de graisse sont soumises à des tests d'extrême-pression et de corrosion (Tableau III).

[0103] Les graisses témoins et selon l'invention ont les performances suivantes (Tableau III) :

Tableau III - Performances extrême-pression et corrosion des graisses

	GT ₁	GT ₂	GT ₃	GT ₄	GI ₅	GI ₆	GT ₇	GT ₈
4 billes Extrême Pression Charge de soudure (kg) ⁽¹⁾	315	315	315	315	400	400	315	315
4 billes Extrême Pression Dernière charge avant soudure (daN) ⁽²⁾	260	260	280	280	300	320	260	280
4 billes Extrême Pression Charge de soudure (daN) ⁽²⁾	280	280	300	300	320	340	280	300
Corrosion cuivre ⁽³⁾	1b	1b	1b	1b	1b	1b	1b	1b
⁽¹⁾ ASTM D2596 ⁽²⁾ DIN 51350/4 ⁽³⁾ ASTM D4048								

[0104] Les compositions de graisse GT₁ à GT₄ sont des graisses témoin comprenant à la fois un dérivé du dimercaptothiadiazole et un ester d'acide gras soufré mais avec des teneurs en soufre actif à 150°C faibles. Les compositions de graisse GT₁ à GT₄ présentent une charge de soudure faible de 315 kg (ASTM D2596) ou de 280 voire 300 daN (DIN 51350/4).

[0105] Les compositions de graisse GI₅ et GI₆ sont des graisses selon l'invention comprenant à la fois un dérivé du dimercaptothiadiazole et un ester d'acide gras soufré mais avec des teneurs en soufre actif à 150°C plus importantes. Les compositions de graisse GI₅ et GI₆ présentent une charge de soudure améliorée de 400 kg (ASTM D2596) ou de 320 voire 340 daN (DIN 51350/4).

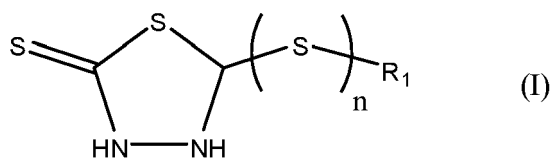
[0106] Les compositions de graisse GT₇ et GT₈ sont des graisses témoin ne comprenant pas de dérivé du dimercaptothiadiazole, comprenant uniquement un ester d'acide gras soufré avec des teneurs en soufre actif à 150°C élevées. Les compositions de graisse GT₅ et GT₆ présentent une charge de soudure faible de 315 kg (ASTM D2596) ou de 280 voire 300 daN (DIN 51350/4). La présence de l'ester d'acide gras soufré seul ne suffit pas pour obtenir de bonnes performances extrême-pression.

[0107] Ces compositions de graisse sont de plus très peu corrosives vis-à-vis du cuivre.

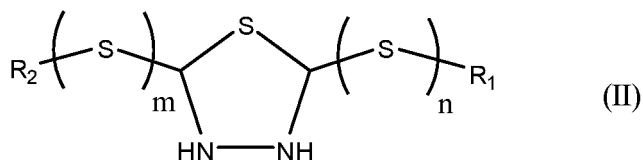
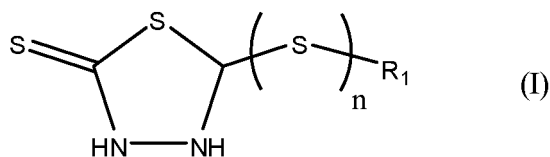
[0108] Ces résultats démontrent que l'obtention de performances extrême-pression élevées est due à la présence du dérivé dimercaptothiadiazole en association avec un ester d'acide gras soufré qui apporte dans la composition de graisse une quantité de soufre actif à 150°C supérieure ou égale à 0,18% en masse, par rapport à la masse totale de composition de graisse. Ces performances extrême-pression vont de pair avec une faible corrosion de la graisse et une graisse qui est biodégradable, non accumulable, non toxique, et issue de matières premières renouvelables.

Revendications

- Composition de graisse comprenant au moins une huile de base de type ester de polyol, au moins un savon métallique d'acide gras, de 0,1 à 5% en masse, par rapport à la masse totale de composition de graisse, d'au moins un dérivé du dimercaptothiadiazole et au moins un ester d'acide gras soufré, la quantité de soufre actif à 150°C selon la norme ASTM D1662 en masse apportée par l'ester d'acide gras soufré, par rapport à la masse totale de composition de graisse, étant supérieure ou égale à 0,18%, ledit dérivé du dimercaptothiadiazole étant choisi parmi les dérivés du 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole de formule générale (I) ou (II), pris seuls ou en mélange

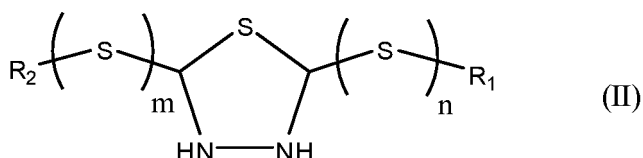
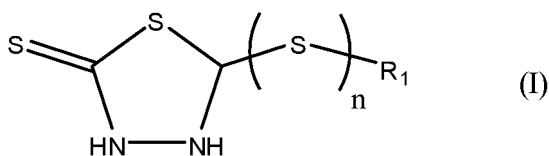


position de graisse, ledit dérivé du dimercaptothiadiazole étant choisi parmi les dérivés du 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole de formule générale (I) ou (II), pris seuls ou en mélange



dans lesquelles, R_1 et R_2 sont indépendamment l'un de l'autre, des atomes d'hydrogène, des groupes alkyles linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, comprenant de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence de 2 à 18, plus préférentiellement de 4 à 16, encore plus préférentiellement de 8 à 12 ou des substituants aromatiques, n et m étant indépendamment l'un de l'autre des entiers égaux à 1, 2, 3 ou 4.

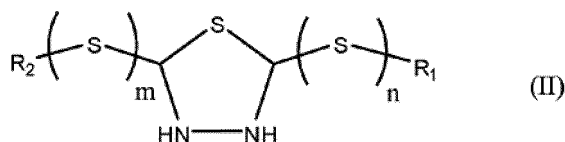
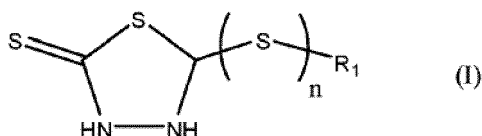
14. Composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base de type ester de polyol, de 0,1 à 5% en masse, par rapport à la masse totale de composition de graisse d'au moins un dérivé du dimercaptothiadiazole et au moins un ester d'acide gras soufré, la quantité de soufre actif à 150°C selon la norme ASTM D1662 en masse apportée par l'ester d'acide gras soufré, par rapport à la masse totale de composition lubrifiante, étant supérieure ou égale à 0,18%,
ledit dérivé du dimercaptothiadiazole étant choisi parmi les dérivés du 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole de formule générale (I) ou (II), pris seuls ou en mélange



dans lesquelles, R_1 et R_2 sont indépendamment l'un de l'autre, des atomes d'hydrogène, des groupes alkyles linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, comprenant de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence de 2 à 18, plus préférentiellement de 4 à 16, encore plus préférentiellement de 8 à 12 ou des substituants aromatiques, n et m étant indépendamment l'un de l'autre des entiers égaux à 1, 2, 3 ou 4.

Patentansprüche

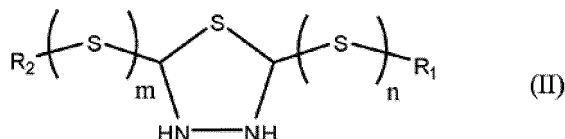
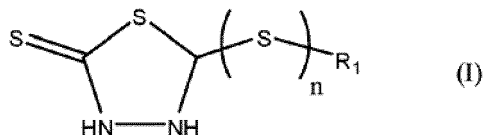
1. Schmierfettzusammensetzung, umfassend mindestens ein Polyolester-Grundöl, mindestens eine Fettsäuremetallseife, 0,1 bis 5 Massen-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Schmierfettzusammensetzung, mindestens eines Dimercaptothiadiazol-Derivats und mindestens einen schwefelhaltigen Fettsäureester, wobei die massenbezogene Menge an aktivem Schwefel bei 150 °C gemäß der ASTM-Norm D1662, die durch den schwefelhaltigen Fettsäureester bereitgestellt wird, bezogen auf die Gesamtmasse der Schmierfettzusammensetzung, größer oder gleich 0,18 % ist, wobei das Dimercaptothiadiazol-Derivat aus den 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol-Derivaten der allgemeinen Formel (I) oder (II) alleine oder als Mischung ausgewählt ist:



in denen R_1 und R_2 unabhängig voneinander für Wasserstoffatome, lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppen mit 1 bis 24, vorzugsweise 2 bis 18, weiter bevorzugt 4 bis 16 und noch weiter bevorzugt 8 bis 12 Kohlenstoffatomen oder aromatische Substituenten stehen, wobei n und m unabhängig voneinander für ganze Zahlen mit einem Wert von 1, 2, 3 oder 4 stehen.

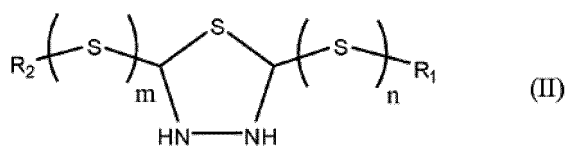
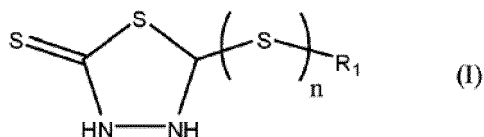
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Polyolester aus Neopentylglykolestern, Trimethylolethanestern, Trimethylolpropanestern, Pentaerythritolestern und/oder Dipentaerythritolestern alleine oder als Mischung ausgewählt ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, umfassend 50 bis 95 Massen-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Schmierfettzusammensetzung, eines Polyester-Grundöls, vorzugsweise 60 bis 90 %, weiter bevorzugt 70 bis 80 %.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, umfassend 0,2 bis 2 Massen-% Dimercaptiothiadiazol-Derivat, bezogen auf die Gesamtmasse der Schmierfettzusammensetzung, weiter bevorzugt 0,5 bis 1 %.
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei es sich bei dem schwefelhaltigen Fettsäureester um ein Fettsäuretriglycerid und/oder einen Fettsäuremethylester alleine oder als Mischung handelt.
6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, umfassend 0,5 bis 5 Massen-% schwefelhaltigen Fettsäureester, bezogen auf die Gesamtmasse der Schmierfettzusammensetzung, vorzugsweise 1 bis 4 %, weiter bevorzugt 2 bis 3 %.
7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei es sich bei der Fettsäuremetallseife um eine einfache Fettsäuremetallseife, vorzugsweise eine Lithium- oder Calciumseife, handelt.
8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei es sich bei der Fettsäuremetallseife um Lithium-12-hydroxystearat handelt.
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, umfassend 1 bis 20 Massen-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Schmierfettzusammensetzung, Fettsäuremetallseife, vorzugsweise 2 bis 15 %, bevorzugt 4 bis 12 %.
10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Polyolester oder die Mischung von Polyolestern eine gemäß der ASTM-Norm D445 gemessene kinematische Viskosität bei 40 °C zwischen 3 und 2000 cSt, vorzugsweise zwischen 10 und 1500 cSt, weiter bevorzugt zwischen 40 und 500 cSt und noch weiter bevorzugt zwischen 50 und 200 cSt aufweist.
11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 mit einer Konsistenz gemäß der ASTM-Norm D217 zwischen 220 und 430 Zehntelmillimeter, vorzugsweise zwischen 265 und 295 Zehntelmillimeter.
12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, umfassend eine massenbezogene Menge an aktivem Schwefel bei 150 °C gemäß der ASTM-Norm D1662, die durch den schwefelhaltigen Fettsäureester bereitgestellt wird, bezogen auf die Gesamtmasse der Schmierfettzusammensetzung, größer oder gleich 0,19 %, bevorzugt größer oder gleich 0,20 %, weiter bevorzugt größer oder gleich 0,21 %.
13. Verwendung mindestens eines Dimercaptiothiadiazol-Derivats und mindestens eines schwefelhaltigen Fettsäureesters in einer Schmierfettzusammensetzung, die mindestens ein Polyolester-Grundöl und mindestens eine Fett-

säuremetallseife umfasst, wobei die massenbezogene Menge an aktivem Schwefel bei 150 °C gemäß der ASTM-Norm D1662, die durch den schwefelhaltigen Fettsäureester bereitgestellt wird, bezogen auf die Gesamtmasse der Schmierfettzusammensetzung, größer oder gleich 0,18 % ist, zur Verbesserung der Extremdruck-Leistung der Schmierfettzusammensetzung gemäß ASTM-Norm D2596 und/oder DIN-Norm 51350/4, wobei das Dimercaptothiadiazol-Derivat aus den 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol-Derivaten der allgemeinen Formel (I) oder (II) alleine oder als Mischung ausgewählt ist:



in denen R_1 und R_2 unabhängig voneinander für Wasserstoffatome, lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppen mit 1 bis 24, vorzugsweise 2 bis 18, weiter bevorzugt 4 bis 16 und noch weiter bevorzugt 8 bis 12 Kohlenstoffatomen oder aromatische Substituenten stehen, wobei n und m unabhängig voneinander für ganze Zahlen mit einem Wert von 1, 2, 3 oder 4 stehen.

14. Schmierstoffzusammensetzung, umfassend mindestens ein Polyolester-Grundöl, 0,1 bis 5 Massen-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Schmierfettzusammensetzung, mindestens eines Dimercaptothiadiazol-Derivats und mindestens einen schwefelhaltigen Fettsäureester, wobei die massenbezogene Menge an aktivem Schwefel bei 150 °C gemäß der ASTM-Norm D1662, die durch den schwefelhaltigen Fettsäureester bereitgestellt wird, bezogen auf die Gesamtmasse der Schmierfettzusammensetzung, größer oder gleich 0,18 % ist, wobei das Dimercaptothiadiazol-Derivat aus den 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol-Derivaten der allgemeinen Formel (I) oder (II) alleine oder als Mischung ausgewählt ist:



in denen R_1 und R_2 unabhängig voneinander für Wasserstoffatome, lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppen mit 1 bis 24, vorzugsweise 2 bis 18, weiter bevorzugt 4 bis 16 und noch weiter bevorzugt 8 bis 12 Kohlenstoffatomen oder aromatische Substituenten stehen, wobei n und m unabhängig voneinander für ganze Zahlen mit einem Wert von 1, 2, 3 oder 4 stehen.

Claims

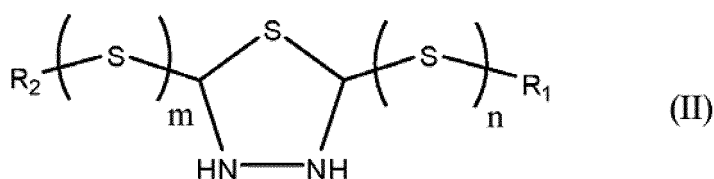
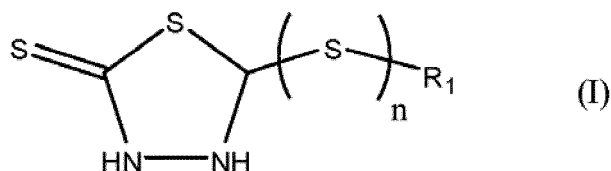
- Grease composition comprising at least one polyol ester base oil, at least one fatty acid metal soap, from 0.1% to 5% by weight, relative to the total weight of grease composition, of at least one dimercaptothiadiaazole derivative and at least one sulfur-containing fatty acid ester, the amount of active sulfur at 150°C according to the standard ASTM D1662 by weight provided by the sulfur-containing fatty acid ester, relative to the total weight of grease composition, being greater than or equal to 0.18%,
said dimercaptothiadiaazole derivative being chosen from the 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole derivatives of general



15

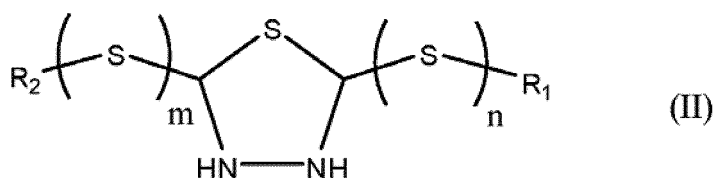
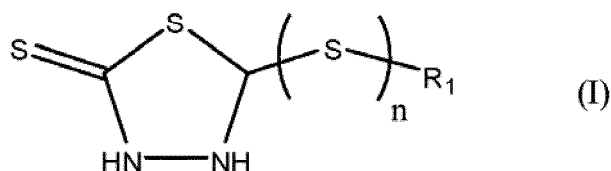
- 25

13. Use, in a grease composition comprising at least one polyol ester base oil and at least one fatty acid metal soap, of at least one dimercaptothiadiazo-
le derivative and of at least one sulfur-containing fatty acid ester, the amount of
active sulfur at 150°C according to the standard ASTM D1662 by weight provided by the sulfur-containing fatty acid
ester being greater than or equal to 0.18%, relative to the total weight of grease composition, in order to improve
the extreme pressure performance according to the standards ASTM D2596 and/or DIN 51350/4 of the grease
composition, said dimercaptothiadiazo-
le derivative being chosen from the 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole deriva-
tives of general formula (I) or (II), taken alone or as a mixture



in which, R_1 and R_2 are, independently of one another, hydrogen atoms, saturated or unsaturated, linear or branched, alkyl groups comprising from 1 to 24, preferably from 2 to 18, more preferentially from 4 to 16, more preferentially from 8 to 12 carbon atoms or aromatic substituents, n and m being, independently of one another, integers equal to 1, 2, 3 or 4.

14. Lubricant composition comprising at least one polyol ester base oil, from 0.1% to 5% by weight, relative to the total weight of grease composition, of at least one dimercaptothiadiazo-
le derivative and at least one sulfur-containing fatty acid ester, the amount of active sulfur at 150°C according to the standard ASTM D1662 by weight provided by the sulfur-containing fatty acid ester, relative to the total weight of lubricant composition, being greater than or equal to 0.18%,
said dimercaptothiadiazo-
le derivative being chosen from the 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole derivatives of general formula (I) or (II), taken alone or as a mixture



in which, R_1 and R_2 are, independently of one another, hydrogen atoms, saturated or unsaturated, linear or branched, alkyl groups comprising from 1 to 24, preferably from 2 to 18, more preferentially from 4 to 16, more preferentially from 8 to 12 carbon atoms or aromatic substituents, n and m being, independently of one another, integers equal to 1, 2, 3 or 4.

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

- US 2006025314 A [0005]
- US 2003139302 A [0006]