

(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
21 juin 2012 (21.06.2012)

(10) Numéro de publication internationale

WO 2012/080939 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C10M 169/06 (2006.01) **C10N 10/04** (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01) **C10N 40/04** (2006.01)
C10N 10/02 (2006.01)

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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/IB2011/055621(22) Date de dépôt international :
12 décembre 2011 (12.12.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1060441 13 décembre 2010 (13.12.2010) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR/FR]**; 24, Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **BARDIN, Franck [FR/FR]**; Domaine des Muses, 70A rue Vimaine, F-38200 Vienne (FR).(74) Mandataires : **VIEILLEFOSSE Jean Claude** et al.; Hirsch & Partners, 58 avenue Marceau, F-75008 Paris (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à des divulgations non opposables ou à des exceptions au défaut de nouveauté (règle 4.17.v))

Publiée :

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

(54) Title : GREASE COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION DE GRAISSE

(57) Abstract : The invention relates to a grease composition comprising: at least one mineral-based or synthetic-based oil, individually or in a mixture; at least one fatty acid simple or complex metal soap as a thickener; at least one molybdenum dithiocarbamate; and graphite. The invention can be used for constant velocity joints of motor vehicle transmissions.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une composition de graisse comprenant: une ou plusieurs huiles de base minérale ou synthétiques, seules ou en mélange, un ou plusieurs savons métalliques simples ou complexes d'acides gras à titre d'épaississant, au moins un dithiocarbamate de molybdène, du graphite. Utilisation pour joints homocinétiques des transmissions de véhicules automobiles.

COMPOSITION DE GRAISSE

La présente invention est relative à des compositions de graisse utilisables dans les joints homocinétiques des lignes de transmission des véhicules à moteur, ou 5 d'autres mécanismes d'engrenage pour lesquels des graisses à bas coefficient de friction sont recherchées.

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 10 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 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 15 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 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-coups dans la ligne de transmission.

20 Ainsi, les graisses utilisées dans les joints homocinétiques doivent avoir un effet anti usure, et préférentiellement un faible coefficient de friction afin de 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 25 graisses pour joint homocinétique 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 molybdène, qui peuvent avoir des effets sur l'une ou l'autre de ces propriétés, voire les deux. Il est également connu d'employer, comme modificateurs de frottement, des lubrifiants solides tels que le bisulfure de molybdène (MoS₂) ou de tungstène (WS₂), 30 ou le graphite.

La demande FR 2 723 747 divulgue des graisses haute température pour joints homocinétiques comprenant des huiles de base minérales et/ou synthétiques, des épaississants polyurées et du MoS₂ comme lubrifiant solide, ainsi que du graphite et au moins un composé organique du molybdène, préférentiellement dithiocarbamate de molybdène. Les lubrifiants solides graphite, MoDTC, PTFE, permettent d'abaisser la 35

teneur en lubrifiant solide coûteux MoS_2 , mais sans toutefois s'y substituer complètement.

Les lubrifiants solides de type MoS_2 ont un prix élevé et introduisent une teneur élevée de métal dans les formules, ce qui n'est pas souhaitable pour des raisons 5 environnementales. Rien dans cette demande ne suggère d'abaisser la teneur en métal (Mo) de la graisse en substituant totalement d'autres lubrifiants solides au MoS_2 . La teneur en molybdène des compositions divulguées est au moins de l'ordre de 5000 ppm.

Aucune mention n'est faite de teneurs spécifiques en molybdène et en graphite 10 permettant d'optimiser les performances des graisses en usure et/ou en friction. Rien dans cette demande ne suggère non plus de substituer les savons de lithium aux polyurées comme épaississants.

Les graisses épaissies aux polyurées sont plus compliquées techniquement à 15 fabriquer, en particulier parce que les composants entrant dans leur fabrication, telles que les isocyanates et les amines, sont très toxiques et peu stables au stockage. Les précautions à prendre rendent les procédés de fabrication plus complexes et plus coûteux. La disponibilité des matières premières est également moindre par rapport à celles des graisses épaissies aux savons métalliques, en particulier Lithium et Lithium complexe. Les polyurées sont supérieures en tenue thermique, mais leur caractère 20 thixotrope pose également des problèmes de déstructuration sous contrainte mécanique et de durcissement au stockage. On préférera donc, pour formuler des graisses pour joint homocinétique techniquement plus faciles, et plus économique à fabriquer, à partir de matières non toxiques et non dangereuses, utiliser des savons métalliques d'acides gras comme épaississants.

25 Certaines graisses commerciales pour joints homocinétiques sont par exemple formulées à partir d'huiles de bases minérales et/ou synthétiques, d'épaississants Lithium ou lithium complexe, et de bisulfure de molybdène MoS_2 , à hauteur d'environ 3% en masse, ce qui représente une teneur d'environ 18 000 ppm de Mo. En dessous de cette teneur en MoS_2 , les performances en usure et friction sont insuffisantes.

30 Le brevet EP 0708 172 décrit 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 35 sulfonate de pétrole ou d'alkylsulfonates aromatiques. Les exemples de compositions

divulguées ont soit une haute teneur en molybdène (environ 8500 ppm) et/ou une haute teneur en phosphore (environ 2000 ppm de phosphore), ce qui pose des problèmes environnementaux.

5 Aucune mention n'est faite de la possibilité de substituer en partie les composés comprenant du molybdène et/ou du phosphore par d'autres additifs pour abaisser la teneur en métal des compositions, ni d'une teneur optimale en molybdène permettant de conserver ou améliorer les propriétés de ces graisses, notamment en usure et en friction.

La publication «*Effect of graphite on friction and wear characteristics of molybdenum dithiocarbamate*», Y. Yamamoto et al. , *Tribology Letters*, Vol 17, N°1, July 2004, divulgue l'effet booster du graphite sur les performances du MoDTC, dans une huile lubrifiante spécifique, le squalane. Cette amélioration est surtout notable en présence de dispersant succinimide. Ce document ne concerne pas le domaine des graisses. Cette étude est limitée à une seule huile lubrifiante naturelle et n'aborde pas 10 le domaine des graisses. Aucune combinaison spécifique d'huile de base, de graphite et de MoDTC avec d'autres composants nécessaires à la formulation des graisses, en particulier les épaississants n'est divulguée. Il n'est donc absolument pas possible de déduire de cette publication si l'effet booster du graphite sur les performances friction et usure du MoDTC sera reproduit dans une graisse comprenant tel ou tel épaississant. 15 20 Aucune optimisation des teneurs en molybdène et graphite n'est effectuée.

La demande WO 2007/085643 divulgue des compositions de graisse pour joints homocinétiques épaissie aux polyurées, comprenant de 0,1 à 5% en poids de WS₂, et de 0,1 à 5 % en poids de dithiophosphate de zinc et/ou dithiocarbamate de molybdène. Cette demande divulgue également la possibilité d'utiliser comme additif dans les 25 graisses du graphite ou du MoS₂. Toutefois, l'utilisation du graphite (ou du MoS₂) en combinaison avec du MoDTC est déconseillée, car cette association a, selon cette demande, un effet adverse sur les propriétés anti usure et le coefficient de friction des graisses.

Il existe donc un besoin pour des graisses pour joints homocinétiques, 30 contenant des matières premières non toxiques, disponibles et peu coûteuses, simples à fabriquer, présentant un taux réduit en molybdène (Mo) et en phosphore (P), et présentant des propriétés anti usure et des propriétés en friction (bas coefficient de friction) adéquates pour cette application.

La demanderesse a mis en évidence que des graisses pour joints homocinétiques épaissies aux savons métalliques d'acide gras et comprenant du 35

graphite en combinaison avec du dithiocarbamate de molybdène permettent de répondre au besoin exposé ci-dessus.

- Ces graisses selon l'invention présentent des propriétés antiusure améliorées par rapport aux graisses pour joints homocinétiques connues à base de savon lithium.
- 5 Les propriétés de friction sont équivalentes à celles des graisses connues. Ces graisses peuvent par ailleurs atteindre ces performances avec un taux de molybdène et éventuellement de phosphore inférieur aux graisses de l'art antérieur.

Brève description de l'invention :

- 10 La présente invention est relative à des compositions de graisse comprenant
- Une ou plusieurs huiles de base minérale ou synthétiques, seules ou en mélange
 - Un ou plusieurs savons métalliques simples ou complexes d'acides gras à titre d'épaississant,
- 15 c. Au moins un dithiocarbamate de molybdène,
- Du graphite.

Préférentiellement, les compositions de graisse selon l'invention ont une teneur en molybdène comprise entre 1000 et 2800 ppm, préférentiellement comprise entre 20 1500 et 2500 ppm, préférentiellement entre 1700 et 2300, préférentiellement entre 2000 et 2200 ppm.

Préférentiellement, les compositions de graisse selon l'invention comprennent entre 0,5 et 3,0 % en masse de graphite, préférentiellement entre 0,7 et 2,0%.

De façon particulièrement préférée, les compositions de graisse selon l'invention ont un rapport Mo/[graphite], entre la teneur en molybdène, en ppm, et le pourcentage massique de graphite dans lesdites compositions, compris entre 1250 et 1550, préférentiellement entre 1300 et 1500.

Selon un mode de réalisation, les compositions de graisse selon l'invention comprennent du phosphore, à une teneur inférieure à 1500 ppm, préférentiellement inférieure à 1200 ppm.

Selon un mode de réalisation, les compositions de graisse selon l'invention comprennent du zinc, à une teneur inférieure à 1500 ppm.

Selon un mode préféré, les compositions de graisse selon l'invention sont exemptes de lubrifiant solide MoS_2 .

Selon un autre mode préféré, les compositions de graisse selon l'invention sont exemptes de lubrifiant solide polytetrafluoroéthylène.

Préférentiellement, les compositions de graisse selon l'invention comprennent exclusivement un ou plusieurs savons métalliques simples ou complexes d'acides gras à titre d'épaississant.

Préférentiellement, les compositions de graisses selon l'invention comprennent au moins un savon simple ou complexe de lithium, sodium, calcium, baryum, ou titane, seuls ou en mélange, à titre d'épaississant.

Encore plus préférentiellement, les compositions de graisse selon l'invention comprennent un ou plusieurs savons de lithium simples ou complexes à titre d'épaississant.

Selon un mode de réalisation, les compositions de graisse selon l'invention comprennent une huile de base (a) minérale, et une huile de base (a) synthétique, préférentiellement choisie parmi les polyalphaoléfines.

Selon un mode préféré, les compositions de graisse selon l'invention comprennent en outre un polymère (e) préférentiellement choisi parmi les polyisobutènes, les oléfines copolymères, les polyméthacrylates, les polyalphaoléfines, préférentiellement les polyisobutènes

Les compositions de graisse selon l'invention peuvent comprendre en outre un ou plusieurs additifs antiusure et/ou extrême pression phosphosoufrés (f), préférentiellement choisis parmi les dithiophosphates de Zinc.

Préférentiellement, les Compositions de graisse selon l'invention ont une teneur en phosphore comprise entre 300 et 1200 ppm, préférentiellement entre 400 et 1000 ppm, préférentiellement entre 500 et 900 ppm.

Préférentiellement, les compositions selon l'invention ont une teneur en zinc comprise entre 500 et 1400 ppm, préférentiellement entre 600 et 1300 ppm, préférentiellement entre 800 et 1000 ppm.

Selon un mode de réalisation, les compositions de graisse selon l'invention comprennent :

- 30 • De 70 à 94 % d'huiles de base (a),
- De 5 à 25 % d'épaississant (b),
- De 1 à 5 % du mélange MoDTC (c) et graphite (d).

Selon un autre mode de réalisation, les compositions de graisse selon l'invention comprennent :

- De 70 à 94 % d'huiles de base (a),
- De 5 à 25 % d'épaississant (b),
- De 1 à 5 % du mélange MoDTC (c) et graphite (d),
- Le reste éventuel étant constitué d'un ou plusieurs polymères (e) choisis 5 parmi les polyisobutenes, les oléfines copolymères, les polyméthacrylates, les polyalphaoléfines, préférentiellement les polyisobutenes.

Selon un mode préféré, les compositions de graisse selon l'invention comprennent :

- De 70 à 93,9 % d'huiles de base (a),
- De 5 à 23,5 % d'épaississant (b),
- De 1 à 5 % du mélange MoDTC et graphite (c) et (d),
- De 0,1 à 1,5 % d'un ou plusieurs additifs antiusure et/ou extrême pression phosphosoufrés (f), préférentiellement choisis parmi les dithiophosphates de 15 zinc.

Selon un autre mode préféré, les compositions de graisse selon l'invention comprennent :

- De 70 à 93,9 % d'huiles de base (a),
- De 5 à 23,5 % d'épaississant (b),
- De 1 à 5 % du mélange MoDTC et graphite (c) et (d),
- De 0,1 à 1,5 % d'un ou plusieurs additifs antiusure phosphorés ou phosphosoufrés (f), préférentiellement choisis parmi les dithiophosphates de zinc.
- Le reste éventuel étant constitué d'un ou plusieurs polymères (e) choisis 25 parmi les polyisobutenes, les oléfines copolymères, les polyméthacrylates, les polyalphaoléfines, préférentiellement les polyisobutènes.

La présente invention est également relative à l'utilisation de compositions de 30 graisse telles que décrites ci-dessus comme graisses pour joints homocinétiques des transmissions de véhicules automobiles.

La présente invention est également relative à un des joints homocinétiques remplis de compositions de graisse telles que décrites ci dessus.

DESCRIPTION DETAILLEE :**Huiles de base lubrifiantes (a)**

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 V 5 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, désalphatage, déparaffinage au solvant, hydrotraitement, hydrocraquage et hydroisomérisation, hydrofinition.

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

15 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 en combinaison avec des huiles minérales. Les polyalphaoléfines sont par exemple obtenues à partir de 20 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 30 et 140 cSt, préférentiellement entre 50 et 100 cSt. A cet effet, on peut utiliser une large gamme de polyalphaoléfines, 25 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 (b)

Les graisses selon la présente invention sont épaissies aux savons métalliques 30 d'acides gras.

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, 35 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 5 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, bénétique, oléiques, linoléique, éruciques, et leurs dérivés hydroxylés. L'acide 12 hydroxystéarique est le dérivé le plus connu de cette catégorie, 10 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 15 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 20 métallique de Lithium, Sodium, Calcium, Baryum, Titane, Aluminium, préférentiellement Lithium et Calcium, et de préférence un hydroxyde, oxyde ou un carbonate de ces métaux. Les savons métalliques, en particulier de Lithium, Sodium, Calcium, Baryum, Titane, forment une structure fibreuse, à l'exception des savons d'aluminium, simples ou complexes, qui ont une structure de gel sphérique.

25 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. 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 30 poids, préférentiellement de 8 à 15 % en poids, préférentiellement de 10 à 12 %, typiquement 11 % 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 00, de grade 0, de grade 1 ou de grade 2 selon la classification NLGI.

Préférentiellement, les graisses selon l'invention contiennent majoritairement 35 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, les graisses selon l'invention contiennent majoritairement 5 des savons de Lithium simples ou complexes à titre d'épaississant. On entend par là que les savons de lithium, 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, 10 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.

Préférentiellement, la quantité de savons de lithium, simples ou complexes, 15 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 20 des épaississants inorganiques, type bentonite ou alumino silicates.

Préférentiellement, les graisses selon l'invention sont exemptes d'épaississants de type polyurées, qui sont plus compliqués techniquement à fabriquer, en particulier parce que les composants entrant dans leur fabrication, telles que les isocyanates et les amines, sont très toxiques et peu stables au stockage.

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

Encore plus préférentiellement, les graisses selon l'invention contiennent 30 exclusivement des savons métalliques d'acides gras simples ou complexes de Lithium à titre d'épaississant.

Dithiocarbamate de molybdène et graphite :

Les compositions de graisse selon l'invention contiennent du graphite et du dithiocarbamate de molybdène, ce qui leur confère des propriétés antiusure

améliorées par rapport aux graisses commerciales connues. Ces propriétés peuvent être atteintes avec une teneur en molybdène inférieur à celui des graisses connues.

Préférentiellement, la teneur en molybdène des graisses selon l'invention est comprise entre 1000 et 2800 ppm.

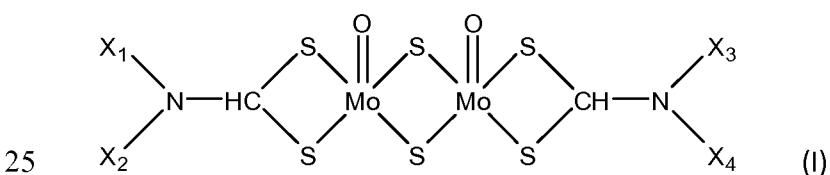
5 Préférentiellement, le rapport Mo/[graphite], entre la teneur en molybdène, en ppm, et le pourcentage massique de graphite dans lesdites composition, est compris entre 1250 et 1550. En effet constaté que, lorsque ces composés sont présents dans les proportions mentionnées ci-dessus, les compositions de graisse ont également de très bonnes propriétés antiusure et friction, équivalentes à celles des graisses commerciales
10 connues. Ces bonnes propriétés sont par ailleurs atteintes avec un taux de molybdène, et éventuellement un taux d'autres éléments métalliques tels que le zinc ou un taux d'élément phosphore, inférieur à ceux des graisses connues.

15 Ces performances peuvent être atteintes sans qu'il soit besoin d'ajouter aux compositions de graisse selon l'invention des additifs lubrifiants solides tels que des poudres de MoS₂, ou de polytetrafluoroethylene (PTFE). Les teneurs éventuelles en additifs phosphorés, notamment antiusure, peuvent également être faibles.

Dithiocarbamate de molybdène (DTCMo) (c)

20 Les compositions selon l'invention contiennent des dithiocarbamates de molybdène, additifs modificateurs de friction bien connus de l'homme du métier.

Ces modificateurs de frottement organométalliques dithiocarbamate de molybdène peuvent par exemple être des dialkyldithiocarbamates de molybdène répondant à la formule (I) :



Où X₁, X₂, X₃, X₄ sont des chaînes alkyl, comportant préférentiellement de 2 à 13 atomes de carbone, préférentiellement de 2 à 6 atomes de carbone.

La quantité de MoDTc des compositions selon l'invention est ajustée de 30 manière à ce que leur teneur en molybdène soit comprise entre 1000 et 2800 ppm, préférentiellement entre 1500 et 2500 ppm, préférentiellement entre 1700 et 2300, préférentiellement entre 2000 et 2200 ppm.

Cette teneur peut être mesurée selon les techniques usuelles, plasma, absorption atomique, fluorescence X.

Il n'est pas souhaitable d'utiliser le MoDTC comme seul additif (antiusure), dans une composition de graisse. En effet, il est connu que le MoDTC nécessite une température minimale d'activation et la présence d'autres additifs (antiusure, extrême pression) pour être efficace.

Des graisses comprenant du MoDTC sans autre additif antiusure et/ou extrême pression ne seraient pas efficaces, en particulier à basse température. Dans les graisses de l'art antérieur, le MoDTC est ainsi associé à des additifs phosphorés, par exemple dithiophosphates.

Dans les graisses selon l'invention, le MoDTC est combiné à du graphite, ce qui permet de produire des graisses ayant de très bonnes propriétés en usure et friction, avec un taux de molybdène et de phosphore faible.

Lorsque la teneur en Mo est trop faible, les propriétés anti usure (notamment sous forte charge), seront insuffisantes pour les applications joints homocinétiques.

Lorsque la teneur en MoDTC est trop élevée (au détriment du graphite), on constate que les performances des graisses en friction sont dégradées.

Par ailleurs, il n'est pas souhaitable, pour des raisons environnementales, d'avoir de trop fortes teneurs en élément Mo dans les graisses. Au-delà des seuils en Mo mentionnés ci-dessus, on n'observe pas de gain en usure significatif.

Graphite (d)

Les compositions de graisse selon l'invention contiennent du graphite. La présence de graphite, connu pour ses propriétés comme lubrifiant solide, permet de diminuer la teneur en additifs modificateur de frottement et antiusure contenant du molybdène (et éventuellement du phosphore), sans apporter d'élément métallique, et en maintenant les propriétés d'usure et de friction convenant à l'application joints homocinétiques.

La substitution intégrale de ces additifs au molybdène par le graphite n'est toutefois pas souhaitable, car le graphite n'est pas très efficace sous forte charge et des problèmes d'usure pourraient survenir dans de telles graisses. On constate de même une augmentation de l'usure lorsque la quantité de graphite est trop importante au détriment du molybdène.

Préférentiellement, le graphite employé dans les compositions selon l'invention est une poudre de taille micrométrique, avec des tailles de particules comprises

environ entre 1 et 15 μm , et par exemple une distribution de taille caractérisée par un diamètre D50 compris entre 3 et 8 μm , préférentiellement entre 5 et 7 μm .

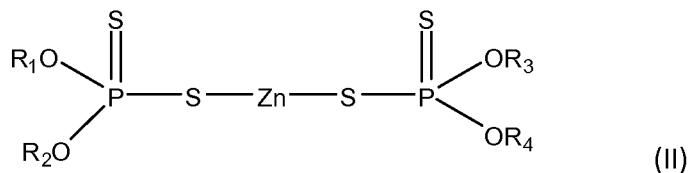
Les Compositions de graisse selon l'invention comprennent préférentiellement entre 0,5 et 3,0 % en masse de graphite, préférentiellement entre 0,7 et 2,0%, 5 préférentiellement entre 0,75 et 1,7 %, préférentiellement entre 1,0 et 1,5% en masse de graphite.

Composés phospho soufrés (f)

Les graisses selon l'invention contiennent optionnellement des additifs anti 10 usure et extrême pression phospho soufrés utilisés couramment 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.

15 On préférera en particulier les dithiophosphates de Zinc de formule (II) :



Où R_1 , R_2 , R_3 , R_4 sont, indépendamment les uns des autres, des groupements 20 alkyl linéaires ou ramifiés comprenant de 1 à 24, préférentiellement de 3 à 14 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 pourcentage massique dans les 25 compositions selon l'invention est préférentiellement 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. Leur quantité sera ajustée de manière à respecter les teneurs limites en éléments molybdène et phosphore des compositions selon l'invention.

30 La teneur en molybdène (Mo) des compositions selon l'invention est préférentiellement comprise entre 1000 et 2800 ppm préférentiellement entre 1500 et

2500 ppm, préférentiellement entre 1700 et 2300, préférentiellement entre 2000 et 2200 ppm.

La teneur en phosphore (P) des compositions selon l'invention est préférentiellement inférieure à 1500 ppm, préférentiellement inférieure à 1200 ppm, préférentiellement comprise entre 300 et 1200 ppm, préférentiellement entre 400 et 1000 ppm, préférentiellement entre 500 et 900 ppm.

Cette teneur peut être mesurée selon les techniques usuelles, plasma, absorption atomique.

Préférentiellement, lorsque les compositions comprennent du dithiophosphate de Zinc, la teneur en zinc des compositions selon l'invention est inférieure à 1500 ppm, préférentiellement comprise entre 500 et 1400 ppm, préférentiellement entre 600 et 1300 ppm, préférentiellement entre 700 et 1200 ppm, préférentiellement entre 800 et 1000 ppm.

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

Les compositions lubrifiantes selon la présente invention peuvent également contenir des additifs anti usure et extrême- pression soufrés, tels que les dithiocarbamates, thiadiazoles et benzothiazoles, les oléfines soufrées.

Autres 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 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 (e), par exemple des polyoléfines, polyisobutène (PIB), des polyethylenes, polypropylène, des PAO lourdes, des oléfines copolymères (OCP) par exemple diène – styrene hydrogéné, des polyméthacrylates (PMA), à des teneurs généralement comprises entre 1 et 35%. On utilisera par exemple des PIB de masse molaire comprise entre

15 000 et 25 000 dalton à des teneurs généralement comprises entre 2 et 15% en masse, ou entre 5 et 10% en masse.

5 Ces polymères sont utilisés pour améliorer la cohésivité des 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.

Procédé de préparation des graisses :

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

15 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 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 simple, 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, préférentiellement de type hydroxyde métallique.

20 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 composés métalliques à une température d'environ 100 à 110°C.

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

30 **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 graisses. Ces grades sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

Les graisses selon l'invention sont préférentiellement des graisses de 5 consistance comprise entre et 265 et 430, préférentiellement entre 265 et 385, préférentiellement entre 265 et 340 dixièmes de millimètre selon ASTM D217. Préférentiellement, elles sont de grade NLGI 00, 0, 1 ou 2, c'est-à-dire que leur consistance est respectivement comprise entre 400 et 430, ou 335 et 385, ou 310 et 340, ou 265 et 295 dixièmes de millimètres selon ASTM D217.

10

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

Grade des graisses.

Exemples :

1. préparation des compositions de graisses

On prépare des compositions de graisse contenant divers additifs, notamment graphite et dithiocarbamate de molybdène, à partir d'un même pied de graisse 15 comprenant des huiles de bases minérales et synthétiques, épaissies par un savon de Lithium simple préparé à partir de lithine (LiOH, H₂O), et d'acide 12 hydroxystéarique. La composition du 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 20 graisse ne contenant que des huiles de base et des épaississants, et pas d'additif.

Composé	% massique
Huiles minérales	80,85
Huiles synthétiques (PAO)	9,00
Savon de lithium simple	10,15

Tableau 1 : composition du pied de graisse

5 A partir de ce pied de graisse, on ajoute divers additifs : un polymère (PIB), pour améliorer la cohésivité et l'adhésivité, un anti usure (DTPZn), et divers lubrifiants solides : MoS₂, graphite, MoDTC.

- Le graphite employé est une poudre micrométrique, de diamètre D50 = 6 µm
- Le MoDTC employé est du di-n butyldithiocarbamate de molybdène, contenant 28% en masse de molybdène
- 10 • Le MoS₂ employé est une poudre micrométrique constituée de particules de taille comprise entre 0,5 et 8 µm, de D50 environ 2 µm.

Toutes les graisses préparées sont de grade 2 selon la classification NLGI.

15 La graisse A est une graisse commerciale pour joints homocinétiques, les graisses E, I et J sont selon l'invention.

Les compositions massiques des graisses sont données dans le **tableau 2**, ainsi que leurs propriétés en usure et en friction.

20 Les propriétés en usure ont été évaluées en mesurant le diamètre d'usure (en mm) après le test 4 billes usure selon la norme ASTM D2266 (1 heure, charge 40 kg, 75 °C). Selon la spécification STL S71 3100, les graisses pour joint homocinétique doivent conduire à un diamètre d'usure inférieur à 50 mm.

Les propriétés de friction ont été évaluées en mesurant le coefficient de friction moyen sur tribomètre Cameron Plint cylindre-plan, dans les conditions ci après :

- 25 - Pion mobile : cylindre SKF100C6(diamètre 7mm x longueur 7 mm)
- Plan fixe : XC38 sans TTH polissage circulaire (Ra 0,8 µm)
- Course : 2,5 mm
- Fréquence : 5 niveaux entre 2,5 et 40 Hz, + réducteur 1/20
- Charge : 3 niveaux, 10, 50, 110 N
- 30 - Durée : 20 séquences, 1786 secondes au total

- 16 paliers stabilisés de 80 secondes avec moyenne de frottement calculée sur les 40 dernières secondes
 - 2 acquisitions rapides sur 3 cycles de frottement instantané
 - 2 étapes fonctionnelles (rodage initial + changement de température)
- 5 - Température : 2 phases : basse (50°C) puis haute température (100 °C)
- Volume de graisse : 1g réparti en film mince et continu avant essai

10 Toutes les graisses contenant du MoDTC combiné à du graphite ont une teneur en molybdène très inférieure à celle de la graisse commerciale A, pour des performances en usure améliorées.

Les graisses E et I ont l'avantage supplémentaire de présenter des coefficients de friction faibles, de l'ordre de grandeur de ceux de la graisse commerciale A.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
% massiques	% pied de graisse	89,80	90,54	90,54	90,55	90,55	90,55	90,55	91,67	89,80
	% MoS ₂	3,00								
	% MoDTC		1,13	0,97	0,90	0,75	0,64	0,56	0,45	0,38
	% graphite		1,13	1,29	1,35	1,50	1,61	1,69	1,80	0,75
	% DTPZn	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
	% Polymère (PIB)	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
	teneur en Mo (ppm)	18000	3164	2716	2520	2100	1792	1568	1260	1064
	Teneur en P (ppm)	1140	1140	1140	1150	1140	1140	1140	1140	1140
	Teneur en Zn (ppm)	1272	1272	1272	1272	1272	1272	1272	1272	1272
	%graphite/%MoDTC	0	1,00	1,33	1,50	2,00	2,52	3,02	4,00	1,97
4 billes usure ASTM D2266 1h/40 kg, 75°C	%MoDTC/%graphite	1,00	0,75	0,67	0,50	0,40	0,33	0,25	0,51	0,50
	ppm Mo/%graphite	2800	2105	1867	1400	1113	928	700	1419	1400
	4 billes usure ASTM D2266 1h/40 kg, 75°C	0,42	0,44	0,47	0,4	0,41	0,43	0,42	0,48	0,46
	Cameron Plint									
Coefficient friction moyen	Cameron Plint	0,093	0,143	0,14	0,149	0,096	0,147	0,141	0,155	0,113
	Coefficient friction moyen									0,125

Tableau 2 : composition et propriétés des graisses

Revendications

1. Composition de graisse comprenant
 - 5 a) Une ou plusieurs huiles de base minérale ou synthétiques, seules ou en mélange
 - b) Un ou plusieurs savons métalliques simples ou complexes d'acides gras à titre d'épaississant,
 - c) Au moins un dithiocarbamate de molybdène,
 - d) Du graphite.
- 10 2. Composition de graisse selon la revendication 1 ayant une teneur en molybdène comprise entre 1000 et 2800 ppm, préférentiellement comprise entre 1500 et 2500 ppm, préférentiellement entre 1700 et 2300, préférentiellement entre 2000 et 2200 ppm.
- 15 3. Composition de graisse selon l'une des revendications 1 à 2 comprenant entre 0,5 et 3,0 % en masse de graphite, préférentiellement entre 0,7 et 2,0%.
- 20 4. Composition de graisse selon l'une des revendications 1 à 3 où le rapport Mo/[graphite], entre la teneur en molybdène, en ppm, et le pourcentage massique de graphite dans ladite composition, est compris entre 1250 et 1550, préférentiellement entre 1300 et 1500.
- 25 5. Composition de graisse selon l'une des revendications 1 à 4 comprenant du phosphore, à une teneur inférieure à 1500 ppm, préférentiellement inférieure à 1200 ppm.
- 30 6. Composition de graisses selon l'une des revendications 1 à 5 comprenant du zinc, à une teneur inférieure à 1500 ppm.
7. Composition de graisse selon l'une des revendications 1 à 6 exempte de lubrifiant solide MoS_2 .
- 35 8. Composition de graisse selon l'une des revendications 1 à 7 exempte de lubrifiant solide polytetrafluoroethylene.

9. Composition de graisse selon l'une des revendications 1 à 8 comprenant exclusivement un ou plusieurs savons métalliques simples ou complexes d'acides gras à titre d'épaississant.
- 5 10. Composition de graisse selon l'une des revendications 1 à 9 comprenant au moins un savon simple ou complexe de lithium, sodium, calcium, baryum, ou titane, seuls ou en mélange, à titre d'épaississant.
- 10 11. Composition de graisse selon l'une des revendications 1 à 10 comprenant un ou plusieurs savons de lithium simples ou complexes à titre d'épaississant.
- 15 12. Composition de graisse selon l'une des revendications 1 à 11 comprenant une huile de base (a) minérale, et une huile de base (a) synthétique, préférentiellement choisie parmi les polyalphaoléfines.
- 20 13. Composition de graisse selon l'une des revendications 1 à 12 comprenant en outre un polymère (e) préférentiellement choisi parmi les polyisobutènes, les oléfines copolymères, les polyméthacrylates, les polyalphaoléfines, préférentiellement les polyisobutènes.
14. Composition de graisse selon l'une des revendications 1 à 13 comprenant en outre un ou plusieurs additifs antiusure et/ou extrême pression phosphosoufrés (f), préférentiellement choisis parmi les dithiophosphates de Zinc.
- 25 15. Composition de graisse la revendication 14 où la teneur en phosphore est comprise entre 300 et 1200 ppm, préférentiellement entre 400 et 1000 ppm, préférentiellement entre 500 et 900 ppm.
- 30 16. Composition de graisse selon l'une des revendications 14 à 15 où la teneur en Zinc est comprise entre 500 et 1400 ppm, préférentiellement entre 600 et 1300 ppm, préférentiellement entre 800 et 1000 ppm.
17. Composition de graisse selon l'une des revendications 1 à 16 comprenant :
 - De 70 à 94 % d'huiles de base (a),
 - De 5 à 25 % d'épaississant (b),
 - De 1 à 5 % du mélange MoDTC (c) et graphite (d).

18. Composition de graisse selon l'une des revendications 1 à 4 ou 7 à 13 comprenant :

- De 70 à 94 % d'huiles de base (a),
- De 5 à 25 % d'épaississant (b),
- De 1 à 5 % du mélange MoDTC (c) et graphite (d),
- Le reste éventuel étant constitué d'un ou plusieurs polymères (e) choisis parmi les polyisobutènes, les oléfines copolymères, les polyméthacrylates, les polyalphaoléfines, préférentiellement les polyisobutènes.

10 19. Composition de graisse selon l'une des revendications 14 à 17 comprenant :

- De 70 à 93,9 % d'huiles de base (a),
- De 5 à 23,5 % d'épaississant (b),
- De 1 à 5 % du mélange MoDTC et graphite (c) et (d),
- De 0,1 à 1,5 % d'un ou plusieurs additifs antiusure et/ou extrême pression phosphosoufrés (f), préférentiellement choisis parmi les dithiophosphates de zinc.

20. Composition de graisse selon l'une des revendications 14 à 17 comprenant :

- De 70 à 93,9 % d'huiles de base (a),
- De 5 à 23,5 % d'épaississant (b),
- De 1 à 5 % du mélange MoDTC et graphite (c) et (d),
- De 0,1 à 1,5 % d'un ou plusieurs additifs anti-usure phosphorés ou phosphosoufrés (f), préférentiellement choisis parmi les dithiophosphates de zinc,
- Le reste éventuel étant constitué d'un ou plusieurs polymères (e) choisis parmi les polyisobutènes, les oléfines copolymères, les polyméthacrylates, les polyalphaoléfines, préférentiellement les polyisobutènes.

21. Utilisation d'une composition de graisse selon l'une des revendications 1 à 20 comme graisse pour joints homocinétiques des transmissions de véhicules automobiles.

22. Joint homocinétique rempli d'une graisse selon l'une des revendications 1 à 20.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2011/055621

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C10M169/06

ADD. C10N30/06 C10N10/02 C10N10/04 C10N40/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/114209 A1 (CHANG AM LS CO LTD [KR]; CHO WON OH [KR]; JEON IN SIK [KR]; YUN HYUK C) 7 October 2010 (2010-10-07) abstract ----- JP 2009 138055 A (NTN TOYO BEARING CO LTD) 25 June 2009 (2009-06-25) abstract; claims ----- US 5 670 461 A (SCHREIBER HANS [DE] ET AL) 23 September 1997 (1997-09-23) column 3, lines 7-21 column 5, lines 1-10 ----- -/-	1-22
X		1,3,9, 10,12, 13,17, 18,21,22

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

7 February 2012

28/02/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, Samuel

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No
PCT/IB2011/055621

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Week 200923 Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-F26842 XP002631038, & CN 101 353 606 A (WEIHAI TONGTAI LUBRICATION SCI TECH CO LTD) 28 January 2009 (2009-01-28) abstract; example 8</p> <p>-----</p>	1,7-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2011/055621

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 2010114209	A1 07-10-2010	KR WO	20100108905 2010114209	A A1	08-10-2010 07-10-2010
JP 2009138055	A 25-06-2009		NONE		
US 5670461	A 23-09-1997	DE ES FR JP JP US	19530504 2106681 2723747 2911789 8170091 5670461	A1 A1 A1 B2 A A	14-03-1996 01-11-1997 23-02-1996 23-06-1999 02-07-1996 23-09-1997
CN 101353606	A 28-01-2009		NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2011/055621

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C10M169/06

ADD. C10N30/06

C10N10/02

C10N10/04

C10N40/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

C10M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2010/114209 A1 (CHANG AM LS CO LTD [KR]; CHO WON OH [KR]; JEON IN SIK [KR]; YUN HYUK C) 7 octobre 2010 (2010-10-07) abrégé ----- JP 2009 138055 A (NTN TOYO BEARING CO LTD) 25 juin 2009 (2009-06-25) abrégé; revendications ----- US 5 670 461 A (SCHREIBER HANS [DE] ET AL) 23 septembre 1997 (1997-09-23) colonne 3, ligne 7-21 colonne 5, ligne 1-10 ----- -/-	1-22
X		1,3,9, 10,12, 13,17, 18,21,22



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 février 2012

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/02/2012

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bertrand, Samuel

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2011/055621

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Week 200923 Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-F26842 XP002631038, & CN 101 353 606 A (WEIHAI TONGTAI LUBRICATION SCI TECH CO LTD) 28 janvier 2009 (2009-01-28) abrégé; exemple 8 -----	1,7-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2011/055621

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
WO 2010114209	A1	07-10-2010	KR	20100108905 A	08-10-2010
			WO	2010114209 A1	07-10-2010
JP 2009138055	A	25-06-2009	AUCUN		
US 5670461	A	23-09-1997	DE	19530504 A1	14-03-1996
			ES	2106681 A1	01-11-1997
			FR	2723747 A1	23-02-1996
			JP	2911789 B2	23-06-1999
			JP	8170091 A	02-07-1996
			US	5670461 A	23-09-1997
CN 101353606	A	28-01-2009	AUCUN		