

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 04.05.01.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 08.11.02 Bulletin 02/45.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION
SA Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : BELOT PIERRE et PINOCHE JEAN
MARIE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET HIRSCH.

⑤④ **GRAISSE LUBRIFIANTE, SA PREPARATION ET SON UTILISATION, NOTAMMENT POUR LA LUBRIFICATION
DES CONTACTS FAISANT INTERVENIR DES ELASTOMERES.**

⑤⑦ L'invention a pour objet une graisse lubrifiante, caractérisée en ce qu'elle comprend:

- de 70 à 95% en poids d'un mélange comprenant au moins un premier ester d'acide gras et de sorbitan et au moins un deuxième ester d'acide gras et de sorbitan poly-oxyalkylé, ces esters étant présents en des quantités en poids, par rapport au poids dudit mélange, de 10 à 90% et 90 à 10%, respectivement; et

- de 5 à 30% en poids d'au moins un agent épaississant.

L'invention a aussi pour objet un procédé de préparation d'une graisse selon l'invention, ainsi que l'utilisation en tant que lubrifiant d'une telle graisse.

L'invention a aussi pour objet une roue de véhicule comprenant une graisse selon l'invention.



5 **Graisse lubrifiante, sa préparation et son utilisation, notamment pour la lubrification**
 des contacts faisant intervenir des élastomères.

10 La présente invention concerne une graisse lubrifiante, c'est à dire une composition lubrifiante solide à semi-fluide à température et pression ambiantes. Plus précisément, la présente invention concerne une graisse particulièrement appropriée pour la lubrification des contacts dans lesquels se produit un frottement entre un métal et un élastomère tel que par exemple du caoutchouc.

15 La présente invention vise également à proposer des procédés de préparation d'une telle graisse lubrifiante, ainsi que des utilisations de cette graisse dans des applications dans lesquelles elle s'avère particulièrement performante.

 L'utilisation de graisses lubrifiantes est largement répandue, et de très nombreuses compositions ont été décrites dans l'art antérieur.

20 Ainsi, le brevet US 4.298.481 décrit une graisse comprenant de 80 à 94% en poids d'une huile de base constituée d'un diester (obtenu à partir d'alcools en C5 à C16 et d'acides dimériques hydrogénés en C32 à C52), de 0,2 à 6% en poids d'un mélange d'additifs dont, entre autres, de 0,08 à 2% d'un agent anti-rouille (de préférence du monooléate de sorbitan) et de 5 à 20% en poids d'un agent épaississant à base d'argile modifiée (de préférence de la
25 bentonite) greffée par des groupements organiques. Cette graisse présente l'avantage de conserver ses propriétés en cas d'utilisation prolongée à des températures élevées (supérieures à 200°C), et elle est particulièrement appropriée pour une utilisation dans des moteurs d'avions ou de fusées.

 Le brevet US 3.647.690 décrit une graisse lubrifiante constituée d'une huile de base
30 naturelle ou synthétique, épaissie par un savon au lithium, et dont les propriétés anti-rouille sont améliorées par incorporation de 2 à 5% en poids d'un agent anti-corrosion constitué d'un sel métallique d'acide naphénique ou aromatique combiné avec un surfactant de coefficient HLB ("hydrophile-lipophile balance") compris entre 1 et 6. Comme surfactant, il est

particulièrement recommandé d'employer des phénols alkylés et éthoxylés, ou des esters d'acides gras et de sorbitol (en particulier le monooléate de sorbitol).

Ainsi, il ressort des documents décrits ci-avant qu'il est connu d'incorporer dans des graisses de faibles quantités d'esters d'acides gras et du sorbitan, avec une fonction d'additifs anti-corrosion.

Par ailleurs, les formulations de graisses décrites ci-avant ont été optimisées en vue d'améliorer certaines propriétés classiques de graisses essentiellement destinées à lubrifier des contacts entre des métaux. Aucune ne répond aux problèmes spécifiques posés par la lubrification des contacts mettant en jeu des élastomères.

D'une manière très générale, le brevet ES 8801941 décrit un procédé pour la fabrication de graisses à haut point de goutte, par épaissement de divers fluides classiques auxquels sont ajoutés, à une température comprise entre 5 et 100°C, de 3 à 20% en poids d'un épaississant à base de silice et de 0,3 à 6% en poids d'un agent stabilisant. Les fluides de base peuvent être choisis parmi neuf grandes familles d'huiles, dont, entre autres, une famille d'huiles à base d'esters de polyols (comprenant de 1 à 4 groupements hydroxyle) et de monoacides (comprenant de 4 à 20 atomes de carbone). L'exemple correspondant (exemple 4) décrit la fabrication d'une graisse à partir d'un ester de pentaérythritol, qui est un composé particulièrement agressif vis à vis des caoutchoucs. Une telle graisse n'est donc absolument pas utilisable pour la lubrification des contacts dans lesquels intervient un élastomère.

D'une manière générale, les graisses connues dans l'art antérieur sont très peu adaptées à la lubrification des contacts de frottement entre un métal et un élastomère. La formulation d'une graisse adaptée à ce type d'application représente un problème d'autant plus délicat que cette graisse doit présenter non seulement des propriétés classiques (telles que la lubrifiante, la stabilité mécanique, la stabilité thermique), mais également des propriétés supplémentaires dont notamment une bonne compatibilité avec les élastomères voire même, pour certaines applications, une absence de toxicité et une biodégradabilité.

Poursuivant ses recherches en matière de formulation de nouvelles graisses lubrifiantes, la Demanderesse a mis au point une composition qui permette de répondre au problème précité. En particulier, la Demanderesse a mis au point de nouvelles compositions de graisses à base d'un mélange de deux types d'esters de sorbitan auquel est incorporé un agent épaississant, lesquelles se sont avérées constituer des produits particulièrement intéressants, possédant d'excellentes propriétés tant de lubrifiante que de stabilité mécanique et thermique.

Ainsi, la Demanderesse a mis au point une graisse lubrifiante, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- de 70 à 95% en poids d'un mélange comprenant au moins un premier ester d'acide gras et de sorbitan et au moins un deuxième ester d'acide gras et de sorbitan polyoxyalkylé, ces esters étant présents en des quantités en poids, par rapport au poids dudit mélange, de 10 à 90% et 90 à 10%, respectivement; et
- de 5 à 30% en poids d'au moins un agent épaississant.

La graisse selon la présente invention présente l'avantage substantiel d'être parfaitement compatible avec les élastomères et les matières plastiques. Elle est même particulièrement appropriée pour lubrifier des contacts faisant intervenir ce type de matériaux, par exemple des contacts entre des métaux et des élastomères, ou entre divers types d'élastomères ou de matières plastiques.

En plus de cette propriété particulière, la graisse selon la présente invention présente toutes les propriétés classiques usuellement requises pour les graisses, dont notamment d'excellentes propriétés lubrifiantes, une très bonne stabilité mécanique, un point de goutte élevé, une consistance stable sur un large domaine de températures. Il en résulte que cette graisse peut être utilisée pour lubrifier des contacts entre des matériaux très divers, et que son usage ne saurait être limité à la lubrification des contacts dans lesquels interviennent des élastomères.

D'autres avantages de la présente invention ressortiront à la lecture des modes préférés de réalisation décrits plus en détail ci-après.

La graisse selon la présente invention est en majeure partie constituée d'un mélange d'au moins deux types d'esters dérivés du sorbitan. Le terme sorbitan, bien connu de l'homme du métier, désigne un tétraol cyclique qui est un anhydride du sorbitol et peut être obtenu par déshydratation de ce dernier. Par tétraol, on désigne un polyol comprenant 4 groupements hydroxyle.

Le premier ester est obtenu par estérification d'un ou plusieurs acides gras et du sorbitan.

Le deuxième ester est obtenu soit par estérification d'un ou plusieurs acides gras et d'un ou plusieurs dérivés polyoxyalkylés du sorbitan, soit par polyoxyalkylation d'esters d'un ou plusieurs acides gras et du sorbitan. De façon générale, le groupe polyoxyalkyle comprend de 1 à 50, de préférence 1 à 30 unités. De façon générale, l'unité alkyle comprend de 1 à 6, de préférence 2 à 4 atomes de carbone. De préférence, les groupements polyoxyalkyle présents dans le deuxième ester comprennent au moins un groupement polyéthoxy.

Chacun des deux types d'ester peut comprendre des monoesters ou des polyesters. De préférence, lesdits esters sont choisis de manière à ce que le mélange des deux types d'esters soit liquide à 25°C et pression atmosphérique.

Divers acides gras peuvent entrer dans la composition desdits esters. Par ailleurs, les
5 acides gras entrant dans la composition dudit premier ester peuvent être identiques, ou différents de ceux entrant dans la composition dudit deuxième ester. Ces acides gras, qui peuvent être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, comprennent avantageusement de 6 à 18 atomes de carbone, et de préférence de 12 à 18 atomes de carbone. Par exemple, et de manière non limitative, lesdits acides gras peuvent être choisis parmi les acides laurique,
10 palmitique, stéarique, oléique.

De préférence, ledit premier ester comprend du monooléate de sorbitan. De manière également préférée, ledit deuxième ester comprend du monooléate de sorbitan polyéthoxylé.

Le mélange des deux types d'esters comprend par exemple de 20 à 80% en poids, avantageusement de 30 à 70% en poids, et de préférence de 40 à 60 % en poids dudit premier
15 ester (ester d'acide gras et de sorbitan), et par exemple de 20 à 80%, avantageusement de 30 à 70% en poids et de préférence de 40 à 60 % en poids dudit deuxième ester (ester d'acide gras et de sorbitan polyoxyalkylé). De manière encore plus préférée, les quantités en poids, dans le mélange, de chacun des deux types d'esters, sont sensiblement égales.

La graisse selon la présente invention comprend également au moins un agent
20 épaississant, dont la fonction est de lui conférer sa texture solide. La teneur en agent épaississant dépend de la dureté souhaitée pour la graisse, et est comprise entre 5 et 30% en poids, et de préférence entre 10 et 20% en poids. L'homme du métier saura parfaitement, à l'intérieur de cette gamme, optimiser la teneur en agent épaississant pour obtenir le degré de dureté requis.

25 Divers agents épaississants, organiques ou inorganiques peuvent être employés. A titre d'exemple non limitatif, l'agent épaississant peut être choisi parmi les savons lithiques, les savons calciques, les épaississants à base de polyurée, de silice, d'argile.

Selon un premier mode préférentiel de réalisation, l'agent épaississant comprend au moins une argile greffée par des groupements organiques. De préférence, cette argile est de la
30 bentonite. Le terme bentonite désigne, de manière connue en soi, un matériau argileux comprenant essentiellement des argiles du groupe des smectites (voir à cet effet « Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry », 1986, Vol A7, Chap 2.2, p.116).

Ce type d'argiles présente la propriété de gonfler en milieu aqueux, et il est usuel de modifier ces argiles par greffage de groupement organiques, afin d'obtenir des matériaux

susceptibles d'être dispersées en milieu organique. Le greffage est généralement réalisé par échange d'ions, en remplaçant les ions inorganiques naturellement présents à la surface de l'argile par des ions de type alkyl-ammonium.

Selon un second mode préférentiel de réalisation, l'agent épaississant comprend de 70
5 à 100% en poids de silice. Le terme silice désigne, de manière connue en soi, l'oxyde de silicium. La silice employée présente avantageusement une surface spécifique élevée, de préférence supérieure ou égale à 150 m²/g. Il est particulièrement avantageux d'employer une silice colloïdale, telle que celle qui est obtenue par hydrolyse à la flamme du chlorure de silicium (SiCl₄) en phase gazeuse.

10 De manière préférentielle, on utilise une silice dont la composition est adaptée aux milieux polaires. L'épaississant à base de silice peut ainsi comprendre jusqu'à 30% d'autres composants, qui sont de préférence d'autres oxydes. Ceux-ci comprennent de préférence de l'oxyde d'aluminium.

Il est d'usage d'adjoindre à la silice, lorsque celle-ci est utilisée comme épaississant de
15 graisses, un adjuvant dont la fonction est d'augmenter le pouvoir épaississant de la silice, en formant des liaisons hydrogène entre les groupements silanols présents à la surface des particules de silice. La graisse selon l'invention comprend avantageusement un tel adjuvant, avec une teneur comprise entre 0,5 et 2 % en poids par rapport au poids total de la graisse. A titre d'exemple non limitatif, cet adjuvant peut être choisi parmi l'eau, le glycérol, l'éthylène-glycérol, le glycol, l'éthylène-glycol. Les stéarates ou les polystéarates de sorbitan
20 polyéthoxylés, adjuvants connus pour une telle application, peuvent avantageusement remplir cette fonction d'adjuvant tout en formant le cas échéant une partie du mélange d'esters constituant la base de la graisse (seuls ou en mélange avec d'autres esters d'acides gras polyalkoxylés).

25 Dans les deux modes de réalisation préférentiels décrits ci-avant, la graisse présente l'avantage supplémentaire d'être parfaitement respectueuse de l'environnement. En effet, ces deux formulations de graisses sont biodégradables, et surtout n'entraînent pas de risque de pollution des nappes phréatiques.

Le caractère polluant vis à vis des nappes phréatiques peut être quantifié au moyen de
30 l'indice dit WGK (de l'allemand « Wasser Gefährdungsklasse »), tel que défini dans la directive ministérielle allemande du 18 avril 1996 (Bundesministerium der Innen, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit; Verwaltung Vorschrift Wassergefährdende Stoffe, 18 April 1996). Les deux formules de graisses décrites ci-avant,

dans lesquelles l'épaississant est à base de bentonite organique ou de silice, présentent un indice WGK égal à 1, ce qui traduit leur caractère non-polluant .

Si nécessaire, la graisse selon la présente invention peut également comprendre, en plus du mélange d'esters et de l'agent épaississant, un certain nombre d'additifs usuellement employés dans les compositions lubrifiantes. Ces additifs sont généralement incorporés en faible quantité, afin d'améliorer certaines propriétés particulières, en fonction de l'application à laquelle la graisse est destinée.

Par exemple, la graisse peut avantageusement comprendre de 0,25 à 1,5 % en poids d'un additif antioxydant, qui peut être choisi entre autres parmi les additifs antioxydants classiques qui sont des composés phénoliques ou aminés, des dithiocarbamates métalliques, des dithiophosphates métalliques.

D'autres types d'additifs sont susceptibles d'être incorporés à la graisse selon l'invention, notamment des additifs anti-corrosion, des additifs anti-rouille, des passivants de métaux, des modificateurs de friction, des agents d'adhérence, des additifs d'amélioration du point d'écoulement.

La graisse selon la présente invention présente un grade qui dépend bien entendu de l'application envisagée. Le grade d'une graisse est, de manière bien connue des spécialistes, usuellement déterminée au moyen d'un test dit "test de pénétrabilité au cône", réalisé conformément à la norme ASTM D-217. La graisse selon l'invention présente avantageusement une pénétrabilité au cône comprise entre 265 et 340 1/10^{ème} mm.

Par ailleurs, le point de goutte de la graisse est de préférence suffisamment élevé pour lui permettre de ne pas se liquéfier et continuer à assurer sa fonction lorsque la température augmente. Par exemple, la graisse résiste de préférence à des augmentations locales de température qui sont parfois importantes, et qui sont dues aux phénomènes d'échauffement liés aux frottements entre les matériaux en contact.

Ainsi, la graisse selon l'invention présente avantageusement un point de goutte supérieur ou égal à 200°C, et qui peut être par exemple de l'ordre de 260°C. Dans le présent exposé, les points de goutte cités sont mesurés conformément à la norme IP-396.

Les graisses selon la présente invention peuvent être préparées de diverses manières. On procède avantageusement en effectuant une première étape de mélange desdits premier et deuxième esters (ester d'acide gras et de sorbitan et ester d'acide gras et de sorbitan polyoxyalkylé), suivie d'une seconde étape d'épaississement comportant l'incorporation de l'agent épaississant et le mélange dans des conditions propres à provoquer l'épaississement.

Les conditions dans lesquelles est réalisée la deuxième étape d'épaississement dépend du type d'épaississant employé et du grade requis.

En particulier, lorsque l'agent épaississant est à base de bentonite greffée par des groupements organiques, il est d'usage de recourir à un agent gonflant de type polaire, qui
5 permet de faciliter le gonflement de la bentonite par déploiement des chaînes organiques greffées à sa surface. Divers composés peuvent être employés à cet effet, par exemple de l'eau, un alcool, de l'acétone, du propylène-carbonate. La quantité d'agent gonflant employée est de préférence de l'ordre de 10% environ par rapport au poids de bentonite greffée.

L'étape d'épaississement peut alors être réalisée de la manière suivante :

- 10 - dispersion de la bentonite greffée dans le mélange liquide des deux esters, à une température de 30 à 60°C et sous agitation,
- chauffage à une température de 30 à 60°C, et, à cette température, ajout d'un agent gonflant en une quantité comprise entre 5 et 20% en poids par rapport au poids de bentonite,
- 15 - agitation à une température de 30 à 60°C sous un fort taux de cisaillement, pendant 1 à 4 heures,
- incorporation des additifs éventuels,
- mélange final par broyage dans un moulin colloïdal.

D'autre part, lorsque l'agent épaississant est à base de silice, l'étape d'épaississement peut
20 être réalisée de la manière suivante :

- dispersion de la silice dans le mélange liquide des deux esters, à une température de 30 à 80°C et sous agitation ;
- incorporation d'un éventuel adjuvant en une quantité de 0.5 à 2% en poids par rapport au poids de la graisse ;
- 25 - mélange à une température de 30 à 80°C sous un fort taux de cisaillement, pendant 1 à 4 heures,
- incorporation des additifs éventuels et mélange final.

L'homme du métier saura aisément déterminer les conditions optimales de cisaillement et de broyage, en fonction des composants et du matériel employé, de la dureté finale
30 recherchée, etc., sur la base de ses connaissances générales.

Grâce à ses excellentes propriétés, la graisse objet de la présente invention peut être utilisée en tant que lubrifiant dans des applications extrêmement diverses. Elle permet de lubrifier avec une très bonne efficacité des contacts dans lesquels peuvent intervenir des matériaux très divers, métalliques ou non.

Grâce à sa compatibilité avec les élastomères, la graisse selon l'invention est particulièrement appropriée pour la lubrification des contacts faisant intervenir un ou plusieurs matériaux à base d'élastomères, synthétiques ou naturels (par exemple du caoutchouc), voire de matières plastiques.

5 Un exemple d'application dans lequel la graisse selon l'invention est particulièrement performante concerne la lubrification des contacts de frottement métal-caoutchouc susceptibles de se produire dans les systèmes antidéjantage pour pneus. Certains de ces systèmes sont basés sur la présence, entre le pneu et la jante, d'un bossage en acier, sur lequel le pneu vient s'appuyer en cas de crevaison, ce qui permet d'une part d'éviter le déjantage, et
10 d'autre part de continuer à rouler sans qu'il soit nécessaire de changer immédiatement la roue. Le véhicule peut ainsi parcourir une distance supplémentaire allant jusqu'à 200 km, à une vitesse maximale de 80 km.h⁻¹.

Toutefois, un tel système n'est efficace que dans la mesure où le contact entre le bossage métallique et le pneu en caoutchouc est suffisamment lubrifié, afin d'éviter une
15 destruction trop rapide du pneu par frottement et échauffement au contact du bossage. La graisse selon l'invention représente une solution particulièrement adaptée à ce problème : compatible avec les caoutchoucs dont sont constitués les pneus, elle permet d'assurer une lubrification efficace entre le pneu et le bossage. Il suffit donc de placer une couche de graisse sur la surface externe du bossage anti-déjantage et/ou sur la surface interne du pneu. Puisque
20 la graisse selon l'invention peut posséder un point de goutte élevé, elle peut rester solide aux températures maximales (de l'ordre de 160°C) susceptibles d'être atteintes à l'intérieur d'un pneu en fonctionnement normal (c'est à dire non crevé). Ainsi, la couche de graisse ne se liquéfie pas, et reste en place sans se dégrader pendant toute la durée de vie du pneu jusqu'au moment d'une éventuelle crevaison (moment à partir duquel elle commence à assurer sa
25 fonction de lubrifiant).

Ainsi, l'invention fournit aussi une roue de véhicule comprenant un pneu et une jante, et entre ceux-ci un bossage métallique sur lequel le pneu vient s'appuyer en cas de crevaison, et comprenant en outre sur la surface externe du bossage et/ou sur la surface interne du pneu une graisse selon l'invention.

30 Les exemples ci-après, qui n'ont pas de caractère limitatif, sont uniquement destinés à illustrer la mise en œuvre de l'invention et les avantages de celle-ci.

EXEMPLES

Préparation de graisses selon l'invention :

5 Graisse 1 (épaissie au savon lithique) :

Dans un mélangeur, sont introduits 326 g de monooléate de sorbitan, et 326 g de monooléate de sorbitan polyéthoxylé (POE20). Sont alors ajoutés 180 g d'acide 12-hydrostéarique, et le mélange est chauffé jusqu'à fusion de l'acide, puis 144 g d'une solution à 10% d'hydroxyde de lithium sont ajoutés. Le mélange est alors chauffé jusqu'à 195°C, puis refroidi jusqu'à 10 80°C par ajout de 652 g du mélange de sorbitan / sorbitan polyéthoxylé 50/50 en poids. La graisse est ensuite broyée dans un moulin colloïdal Fryma.

Graisse 2 (épaissie à l'argile organique) :

Dans un mélangeur, sont introduits 582 g de monooléate de sorbitan, et 582 g de monooléate de sorbitan polyéthoxylé. Sont ajoutés 270 g de bentonite organomodifiée, que l'on disperse pendant 1 heure, à température ambiante, dans le mélange des deux esters de sorbitan. Sont ensuite ajoutés 30 g de propylène-carbonate, et le mélange est porté à une température de 15 45°C, en mélangeant sous un taux de cisaillement contrôlé. Le produit est mélangé à cette température jusqu'à épaississement, après quoi il est broyé dans un moulin colloïdal Fryma.

20

Graisse 3 (épaissie à la silice) :

Dans un mélangeur, sont introduits 652 g de monooléate de sorbitan, et 652 g de monooléate de sorbitan polyéthoxylé. Le mélange est porté à 65°C, et sont ajoutés 15 g de Tween 65 (agent stabilisant de la silice), puis, après 15 minutes, 180 g d'une silice de composition 25 adaptée aux milieux polaires. L'ensemble est mélangé à 65°C jusqu'à épaississement.

Propriétés et performances des graisses selon l'invention :

Le tableau I ci-dessous rassemble les propriétés caractéristiques des graisses 1 à 3 ci-avant.

30

Tableau I

	Graisse 1	Graisse 2	Graisse 3	Graisse 4
P0 (en $1/10^{\text{ème}}$ mm)	320	288	286	303
P60 (en $1/10^{\text{ème}}$ mm)	332	302	310	314
P100.000 – P60 (en $1/10^{\text{ème}}$ mm)	26	42	46	/
Point de goutte	195°C	> 300°C	> 300°C	195°C

Avec :

P0 = pénétrabilité au cône de la graisse non travaillée (norme ASTM-D 217)

5 P60 = pénétrabilité au cône de la graisse travaillée 60 coups (norme ASTM-D 217)

P100.000 = pénétrabilité au cône de la graisse travaillée 100.000 coups (norme ASTM-D 217)

La différence P100.000 – P60 caractérise la stabilité mécanique de la graisse. Le point de goutte est mesuré conformément à la norme IP-396.

10 La graisse 4 est une graisse commerciale mentionnée ici à titre de référence. Elle est constituée d'une base polyglycol épaissie au savon lithique, et est actuellement commercialisée entre autres pour la lubrification de contacts faisant intervenir des élastomères.

15 Les résultats ci-avant montrent que les graisses 1 à 3 conformes à l'invention présentent une bonne stabilité mécanique et un point de goutte élevé, avec des valeurs analogues à celles de la graisse de référence.

20 Les performances en terme de pouvoir lubrifiant des graisses 1 à 4 ont été déterminées au moyen de tests effectués au moyen d'un tribomètre alternatif Cameron Plint TE77, dont le principe de fonctionnement est par exemple décrit dans la publication « Test Procedure for Rapid Assessment of Frictional Properties of Engine Oils at Elevated Temperature » _ A.G. Plint, M.A. Plint, Tribology International, Vol. 17, N°4, August 1984, pp 209-213.

Ces tests ont été effectués avec des éprouvettes réalisées dans des matériaux représentatifs de l'application de lubrification métal / élastomère, à vitesse de glissement et pression initiale constantes et représentatives du service, et pour diverses conditions de températures et de durées.

25 Le tableau II ci-dessous exprime, en terme de valeurs moyennes de coefficients de frottement (μ), pour des essais de longue durée à 80°C, le comportement relatif des 4 graisses choisies en exemple.

Plus le coefficient de frottement est bas, plus le pouvoir lubrifiant de la graisse est élevé.

Tableau II

5

	Graisse 1	Graisse 2	Graisse 3	Graisse 4
μ_{maximal} (début d'essai)	0.127	0.158	0.147	0.142
μ_{moyen} entre 4 ^{ème} et 14 ^{ème} minutes d'essai	0.038	0.031	0.035	0.054
μ_{moyen} au-delà 14 minutes d'essai	0.035	0.027	0.027	0.050

Ces résultats illustrent les excellentes performances des graisses objet de la présente invention. Les graisses 1 à 3 possèdent en effet un excellent pouvoir lubrifiant, qui au bout de quelques minutes d'essai se stabilise à un niveau nettement supérieur à celui de la graisse de

10 référence (graisse 4).

REVENDEICATIONS

1. Graisse lubrifiante, caractérisée en ce qu'elle comprend :
 - de 70 à 95% en poids d'un mélange comprenant au moins un premier ester d'acide gras et de sorbitan et au moins un deuxième ester d'acide gras et de sorbitan polyoxyalkylé, ces esters étant présents en des quantités en poids, par rapport au poids dudit mélange, de 10 à 90% et 90 à 10%, respectivement; et
 - de 5 à 30% en poids d'au moins un agent épaississant.
2. Graisse selon la revendication 1, caractérisée en ce que le mélange des deux types d'esters comprend de 30 à 70% en poids, de préférence de 40 à 60 % en poids, dudit premier ester, et de 70 à 30% en poids, de préférence de 60 à 40 % en poids, dudit deuxième ester.
3. Graisse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les quantités en poids dans le mélange de chacun des deux types d'esters sont sensiblement égales.
4. Graisse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que lesdits premier et deuxième esters sont choisis de manière à ce que le mélange des deux types d'esters soit liquide à 25°C et pression atmosphérique.
5. Graisse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les acides gras entrant dans la composition desdits premier et deuxième esters comprennent de 6 à 18 atomes de carbone et de préférence de 12 à 18 atomes de carbone.
6. Graisse selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les acides gras entrant dans la composition desdits premier et deuxième esters sont choisis parmi les acides laurique, palmitique, stéarique, oléique.
7. Graisse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les groupements polyoxyalkyle présents dans ledit deuxième ester comprennent au moins un groupement polyéthoxy.

8. Graisse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit premier ester comprend du monooléate de sorbitan.
9. Graisse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit deuxième ester comprend du monooléate de sorbitan polyéthoxylé.
10. Graisse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent épaississant comprend au moins une argile greffée par des groupements organiques.
- 10 11. Graisse selon la revendication précédente, caractérisée en ce que ladite argile est de la bentonite.
12. Graisse selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que l'agent épaississant comprend de 70 à 100% en poids de silice.
- 15 13. Graisse selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,5 à 2 % en poids d'un adjuvant, dont la fonction est d'augmenter le pouvoir épaississant de la silice.
- 20 14. Graisse selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'adjuvant est choisi parmi l'eau, le glycérol, l'éthylène-glycérol, le glycol, l'éthylène-glycol.
15. Graisse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que sa teneur en agent épaississant est comprise entre 10 et 20% en poids.
- 25 16. Graisse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend 0,25 à 1,5 % en poids d'un additif antioxydant.
17. Graisse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que sa pénétrabilité au cône est comprise entre 265 et 340 1/10^{ème} mm.
- 30 18. Procédé de préparation d'une graisse selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'il comprend une première étape de mélange desdits premier et

deuxième esters, suivie d'une seconde étape d'épaississement comportant l'incorporation de l'agent épaississant et le mélange dans des conditions propres à provoquer l'épaississement.

19. Procédé de préparation selon la revendication précédente, dans lequel l'agent épaississant est à base de bentonite greffée par des groupements organiques, caractérisé en ce que l'étape d'épaississement est réalisée de la manière suivante :

- dispersion de la bentonite greffée dans le mélange liquide des deux esters, à une température de 30 à 60°C et sous agitation,
- chauffage à une température de 30 à 60°C, et, à cette température, ajout d'un agent gonflant en une quantité comprise entre 5 et 20% en poids par rapport au poids de bentonite,
- agitation à une température de 30 à 60°C sous un fort taux de cisaillement, pendant 1 à 4 heures,
- incorporation des additifs éventuels,
- mélange final par broyage dans un moulin colloïdal.

20. Procédé de préparation selon la revendication 18, dans lequel l'agent épaississant est à base de silice, caractérisé en ce que l'étape d'épaississement est réalisée de la manière suivante :

- dispersion de la silice dans le mélange liquide des deux esters, à une température de 30 à 80°C et sous agitation ;
- incorporation d'un éventuel adjuvant en une quantité de 0.5 à 2% en poids par rapport au poids de la graisse ;
- mélange à une température de 30 à 80°C sous un fort taux de cisaillement, pendant 1 à 4 heures,
- incorporation des additifs éventuels et mélange final.

21. Utilisation en tant que lubrifiant d'une graisse selon l'une des revendications 1 à 17.

22. Utilisation d'une graisse selon l'une des revendications 1 à 17, pour la lubrification de contacts faisant intervenir un ou plusieurs matériaux à base d'élastomères, synthétiques ou naturels, et/ou des matières plastiques.

23. Utilisation d'une graisse selon l'une des revendications 1 à 17 dans un système antidéjantage pour pneus.

24. Roue de véhicule comprenant un pneu et une jante, et entre ceux-ci un bossage
5 métallique sur lequel le pneu vient s'appuyer en cas de crevaisson, et comprenant en outre sur la surface externe du bossage et/ou sur la surface interne du pneu une graisse selon l'une des revendications 1 à 17.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 602592
FR 0106079

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 2 652 361 A (BOLLINGER LOREN C ET AL) 15 septembre 1953 (1953-09-15) * colonne 2, ligne 15 - colonne 5, ligne 40 *	1-18,21	C10M105/38 C10M113/16
A	EP 0 626 420 A (TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION) 30 novembre 1994 (1994-11-30) * revendications 1,3 *	1,22	
A	EP 0 248 188 A (CONTINENTAL GUMMI WERKE AG) 9 décembre 1987 (1987-12-09) * revendication 1 *	1,23	
A	EP 0 210 356 A (CONTINENTAL GUMMI WERKE AG) 4 février 1987 (1987-02-04) * revendication 1 *	1,23	
A	US 5 236 606 A (RANGEL VICTOR D L) 17 août 1993 (1993-08-17) * revendications 1,2 *	1,20	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C10M B60C B29C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 janvier 2002		Rotsaert, L	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0106079 FA 602592**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 24-01-2002

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 2652361	A	15-09-1953	AUCUN		
EP 0626420	A	30-11-1994	FR	2705678 A1	02-12-1994
			AT	200688 T	15-05-2001
			DE	69427102 D1	23-05-2001
			EP	0626420 A1	30-11-1994
			ES	2157242 T3	16-08-2001
EP 0248188	A	09-12-1987	DE	3618998 A1	10-12-1987
			EP	0248188 A2	09-12-1987
			JP	62292894 A	19-12-1987
EP 0210356	A	04-02-1987	DE	3526429 A1	05-02-1987
			EP	0210356 A2	04-02-1987
			GR	861424 A1	25-06-1986
			JP	62027491 A	05-02-1987
US 5236606	A	17-08-1993	US	5614481 A	25-03-1997