



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2014/11/12  
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2015/05/21  
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2022/05/31  
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2016/05/11  
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2014/074410  
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2015/071331  
(30) Priorité/Priority: 2013/11/13 (FR1361087)

(51) Cl.Int./Int.Cl. C10M 177/00 (2006.01),  
C10M 121/04 (2006.01)  
(72) Inventeurs/Inventors:  
BARDIN, FRANCK, FR;  
BRUGGEMAN, RAPHAEL, FR  
(73) Propriétaire/Owner:  
TOTAL MARKETING SERVICES, FR  
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UNE GRAISSE SULFONATE DE CALCIUM COMPLEXE  
(54) Title: PROCESS FOR PREPARING A COMPLEX CALCIUM SULPHONATE GREASE

(57) Abrégé/Abstract:

La présente invention concerne un procédé de préparation en une phase d'une graisse sulfonate de calcium complexe. Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de préparation d'une graisse sulfonate de calcium complexe en une phase, en l'absence d'acide borique et comprenant la mise en œuvre d'au moins une étape sous pression.

## (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 mai 2015 (21.05.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale

WO 2015/071331 A1

## (51) Classification internationale des brevets :

*C10M 177/00* (2006.01) *C10N 30/06* (2006.01)  
*C10M 121/04* (2006.01) *C10N 30/08* (2006.01)  
*C10N 50/10* (2006.01) *C10N 30/10* (2006.01)  
*C10N 10/04* (2006.01) *C10N 30/12* (2006.01)  
*C10N 70/00* (2006.01) *C10N 30/18* (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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/EP2014/074410

## (22) Date de dépôt international :

12 novembre 2014 (12.11.2014)

## (25) Langue de dépôt :

français

## (26) Langue de publication :

français

## (30) Données relatives à la priorité :

1361087 13 novembre 2013 (13.11.2013) FR

(71) Déposant : TOTAL MARKETING SERVICES [FR/FR]; 24, Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs : BARDIN, Franck; 3 Rue de la Croisée Verte, Villa n° 9, F-78240 Chambourcy (FR). BRUGGEMAN, Raphael; Le Charamel, F-42520 Veranne (FR).

(74) Mandataire : HIRSCH & ASSOCIES; 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

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

## Publiée :

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



WO 2015/071331 A1

(54) Title : PROCESS FOR PREPARING A COMPLEX CALCIUM SULPHONATE GREASE

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UNE GRAISSE SULFONATE DE CALCIUM COMPLEXE

(57) Abstract : The present invention relates to a process for preparing a complex calcium sulphonate grease in one step. More particularly, the invention relates to a process for preparing a complex calcium sulphonate grease in one step, in the absence of boric acid and comprising the implementation of at least one stage under pressure.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation en une phase d'une graisse sulfonate de calcium complexe. Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de préparation d'une graisse sulfonate de calcium complexe en une phase, en l'absence d'acide borique et comprenant la mise en œuvre d'au moins une étape sous pression.

**Procédé de préparation d'une graisse sulfonate de calcium complexe****Domaine technique**

La présente invention est applicable au domaine des graisses, et plus particulièrement au 5 domaine des graisses épaissies par un savon sulfonate de calcium complexe. L'invention concerne un procédé de préparation en une phase d'une graisse sulfonate de calcium complexe. Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de préparation d'une graisse sulfonate de calcium complexe en une phase, en l'absence d'acide borique et comprenant la mise en œuvre d'au moins une étape sous pression. Le procédé selon 10 l'invention permet de réduire le temps de fabrication d'une graisse sulfonate de calcium complexe, tout en maintenant voire en améliorant le rendement de fabrication.

La présente invention concerne également une unité de production pour la mise en œuvre d'un tel procédé.

La présente invention concerne également une graisse sulfonate de calcium complexe 15 susceptible d'être obtenue par un procédé en une phase, en l'absence d'acide borique et comprenant la mise en œuvre d'au moins une étape sous pression. La graisse selon l'invention présente notamment de bonnes propriétés mécaniques ainsi qu'une tenue thermique et des propriétés extrême pression améliorées.

**Art antérieur**

Il existe de nombreuses applications où les lubrifiants liquides ne conviennent pas parce 25 qu'ils « dérivent » par rapport au point de graissage. Il s'agit en particulier des paliers à roulement et à glissement, des engrenages ouverts, des câbles métalliques et des entraînements par chaîne, et plus généralement des applications ne comportant pas de système d'étanchéité.

Pour ces applications, on utilise des graisses lubrifiantes, qui sont des substances solides ou semi fluides résultant de la dispersion d'un épaississant dans un lubrifiant liquide, intégrant éventuellement des additifs qui leur confèrent des propriétés particulières.

Les épaississants peuvent être des composés organiques ou inorganiques.

30 Parmi les épaississants organiques utilisés dans la fabrication des graisses, on peut notamment citer les sels métalliques d'acides gras et les polycarbamides (polyurées).

La très large majorité des graisses lubrifiantes est préparée avec des épaississants de type sels métalliques d'acides gras. On dissout l'acide gras dans l'huile de base à une température relativement élevée, et on ajoute ensuite un hydroxyde de métal approprié.

Après avoir fait évaporer par cuisson l'eau qui se forme lors de la réaction, on refroidit pendant un laps de temps défini, pour former le réseau de savon.

Des hydroxydes de lithium, sodium, calcium, baryum, titane ou aluminium, ou certains trimères d'aluminium, conviennent par exemple comme composés métalliques pour la 5 fabrication de la graisse. Les acides gras à chaîne longue, de l'ordre de C14 à C28, principalement C18, proviennent généralement d'huiles végétales (huile de ricin par exemple), ou animales (par exemple suif). Ils peuvent être hydrogénés ou hydroxylés. Le dérivé le plus connu est l'acide 12 hydroxystéarique provenant de l'acide ricinoléique.

On peut également utiliser, en combinaison avec les acides gras à longue chaîne, des 10 acides à chaîne courte, comprenant typiquement entre 6 et 12 atomes de carbone, comme par exemple l'acide azélaïque, l'acide benzoïque.

D'autres épaississants, notamment inorganiques comme par exemple, la bentonite, le gel de silice, peuvent être utilisés.

Pour les applications où la graisse se trouve dans une enceinte non confinée (par 15 exemple engrenages ouverts de cimenterie...), les graisses épaissies aux savons métalliques, et en particulier aux savons métalliques d'aluminium simples ou complexes sont bien supérieures aux autres graisses.

Les graisses épaissies aux polyurées n'ont pas une stabilité mécanique suffisante, notamment en raison de leur caractère thixotrope, qui les conduit à se déstructurer sous 20 contraintes mécaniques.

Les épaississants inorganiques présentent également des problèmes de tenue mécanique et de résistance à l'eau.

Les graisses épaissies à base d'un savon sulfonate de calcium complexe (ou graisses 25 sulfonate de calcium complexe) sont connues et utilisées depuis de nombreuses années, car elles présentent de nombreuses propriétés telles qu'extrême pression et anti-usure, résistance mécanique, résistance à la corrosion, tenue à l'eau et stabilité thermique, notamment à températures élevées. Ce type de graisse est obtenu à partir de la transformation d'un sulfonate de calcium surbasé en présence notamment d'au moins une huile de base, d'au moins deux acides distincts, dont l'un est un acide gras et d'au moins 30 une base (cf Gareth Fish ET AL, "Calcium Sulfonate Grease Formulation », 2012).

Elles trouvent leur application dans de nombreux domaines industriels, notamment l'automobile, la sidérurgie, l'exploitation des mines ou encore la papeterie.

35 Plusieurs procédés de préparation de graisses sulfonate de calcium complexe ont déjà été décrits ou mis en œuvre.

Des procédés de préparation de graisses sulfonate de calcium complexe en une phase ont notamment été décrits ; l'objectif étant de réduire le temps de préparation tout en maintenant, voire en améliorant le rendement.

5 Par procédé de préparation en une phase, on entend plus particulièrement un procédé de préparation d'une graisse sulfonate de calcium complexe comprenant une seule montée continue en température et une seule descente en température.

10 Le document US 5338467 décrit un procédé de préparation d'une graisse sulfonate de calcium complexe, les particules de carbonate de calcium se trouvant sous la forme de calcite, ledit procédé pouvant être mis en œuvre en une seule phase et pouvant inclure une mise sous pression du mélange constitutif de la graisse. Toutefois, les exemples de procédé cités dans ce document décrivent tous la présence d'acide borique. Il en est de même pour le document US 2013/220704.

15 Le document US 4560489 décrit un procédé de préparation d'une graisse sulfonate de calcium complexe pouvant être mis en œuvre en une phase et pouvant inclure une mise sous pression du mélange constitutif de la graisse. Par ailleurs, ce document décrit que ce procédé peut être mis en œuvre en l'absence d'acide borique. Toutefois, cette mise sous pression est effectuée par introduction de CO<sub>2</sub> dans le réacteur comprenant le mélange.

20 Par ailleurs, les exemples décrits dans ce document montrent l'importance de la présence d'acide borique sur les propriétés de stabilité thermique de la graisse obtenue à l'issue du procédé. En effet, en l'absence d'acide borique, la stabilité thermique de la graisse obtenue à l'issue du procédé est très faible, alors que cette stabilité s'améliore avec l'augmentation de la teneur en acide borique.

30 Le document CN 102703185 décrit un procédé de préparation d'une graisse sulfonate de calcium complexe en une phase et le mélange de différents composants dans un réacteur sous pression.

Toutefois, le procédé décrit dans ce document inclut la présence d'acide borique. De plus, la mise sous pression du mélange dans le réacteur est obtenue par ajout de CO<sub>2</sub>.

35 Par ailleurs, le procédé décrit dans ce document nécessite la présence d'un co-solvant de type méthanol ou éthanol, ces co-solvants pouvant émettre des composés organiques volatils (COV). Or, il est connu que ces composés peuvent représenter un danger potentiel pour la santé humaine

Il serait donc souhaitable de disposer d'un procédé de préparation d'une graisse sulfonate de calcium complexe, qui puisse à la fois être mis en œuvre en une seule phase et en l'absence d'acide borique. En effet, l'acide borique est un produit classé CMR (cancérogène, mutagène et reprotoxique) et représente donc un danger potentiel pour la 5 santé humaine.

Il serait également souhaitable de disposer d'un procédé de préparation d'une graisse sulfonate de calcium complexe en une phase permettant de réduire significativement le temps de préparation et de maintenir, voire d'accroître le rendement, tout en conservant 10 voire en améliorant les propriétés de la graisse.

Il serait également souhaitable de disposer d'un procédé de préparation d'une graisse sulfonate de calcium complexe en une phase et comprenant au moins une étape de mise sous pression du mélange constitutif de la graisse, cette mise sous pression ne 15 nécessitant pas l'ajout de gaz, et notamment pas de gaz carbonique.

Il serait également souhaitable de disposer d'un procédé de préparation d'une graisse sulfonate de calcium complexe en une phase ne nécessitant pas l'ajout de solvants ou co-solvants émetteurs de COV.

20

Un objectif de la présente invention est de fournir un procédé palliant tout ou en partie les inconvénients précités.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un procédé simple et qui puisse être 25 aisément mis en œuvre.

Un autre objectif de l'invention est de fournir une graisse sulfonate de calcium complexe dont la stabilité thermique est améliorée.

30 **Résumé de l'invention**

L'invention a ainsi pour objet un procédé de préparation d'une graisse sulfonate de calcium complexe comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) préparation, dans un réacteur, d'un savon sulfonate de calcium complexe comprenant du carbonate de calcium, le carbonate de calcium se présentant sous la forme de calcite,
- b) fermeture du réacteur,
- c) montée en température dans le réacteur jusqu'à une température d'au moins 130°C et sous une pression d'au moins 400 kPa,
- d) décompression et élimination de l'eau contenue dans le réacteur,
- e) refroidissement du réacteur,

ledit procédé ne comprenant pas l'ajout d'acide borique ou de dérivé d'acide borique.

10 De manière surprenante, la demanderesse a constaté qu'il est possible de préparer une graisse sulfonate de calcium complexe par un procédé en une phase incluant une étape de mise sous pression du mélange constitutif de la graisse et sans ajout d'acide borique ou de co-solvant.

15 Ainsi, la présente invention permet de mettre en œuvre un procédé de préparation d'une graisse sulfonate de calcium complexe permettant de maintenir, voire d'améliorer le rendement, tout en diminuant le temps de préparation.

Avantageusement, le procédé selon l'invention permet de diminuer voire de supprimer les risques pour la santé humaine.

20 Avantageusement, le procédé selon l'invention permet de diminuer voire de supprimer les risques de phénomène de moussage.

25 Avantageusement, la graisse sulfonate de calcium complexe obtenue à l'issue du procédé selon l'invention présente des propriétés équivalentes, notamment de stabilité mécanique et d'anti-usure, par rapport aux graisses sulfonate de calcium complexe existantes.

30 Avantageusement, la graisse sulfonate de calcium complexe obtenue à l'issue du procédé selon l'invention présente des propriétés améliorées, notamment de tenue thermique et extrême pression, par rapport aux graisses sulfonate de calcium complexe existantes.

Ainsi, l'invention concerne également une graisse sulfonate de calcium complexe susceptible d'être obtenue par un procédé comprenant au moins les étapes suivantes:

- a) préparation, dans un réacteur, d'un savon sulfonate de calcium complexe comprenant du carbonate de calcium, le carbonate de calcium se présentant sous la forme de calcite,
- 5 b) fermeture du réacteur,
- c) montée en température dans le réacteur jusqu'à une température d'au moins 130°C et sous une pression d'au moins 400 kPa,
- d) décompression et élimination de l'eau contenue dans le réacteur,
- e) refroidissement du réacteur,
- ledit procédé ne comprenant pas l'ajout d'acide borique.

10

L'invention concerne également une unité de production pour la mise en œuvre d'un procédé décrit ci-dessus comportant :

15

- un réacteur (1) muni d'au moins un dispositif d'agitation (2) et d'au moins un moyen de mise sous pression (3) et de chauffage (4),
- une cuve réceptrice (5) de ladite graisse sulfonate de calcium complexe,
- au moins un moyen de transfert (6) de ladite graisse sulfonate de calcium complexe du réacteur (1) à la cuve réceptrice (5).

### Description détaillée

20

Les pourcentages indiqués ci-dessous correspondent à des pourcentages en masse de matière active par rapport à la masse des réactifs de départ.

25

Le procédé de préparation d'une graisse sulfonate de calcium complexe selon l'invention comprend au moins les étapes suivantes :

30

- a) préparation, dans un réacteur, d'un savon sulfonate de calcium complexe comprenant du carbonate de calcium, le carbonate de calcium se présentant sous la forme de calcite,
- b) fermeture du réacteur,
- c) montée en température dans le réacteur jusqu'à une température d'au moins 130°C et sous une pression d'au moins 400 kPa,
- d) décompression et élimination de l'eau contenue dans le réacteur,
- e) refroidissement du réacteur,
- ledit procédé ne comprenant pas l'ajout d'acide borique.

35

Dans un mode de réalisation de l'invention, l'étape a) comprend les étapes :

- a.i) mélange, dans le réacteur, d'au moins une huile de base et d'au moins un sulfonate de calcium surbasé,
- 5 a.ii) ajout d'au moins un premier acide carboxylique comprenant au moins 12 atomes de carbone, et optionnellement au moins un groupement –OH, à une température d'au moins 20°C,
- a.iii) ajout d'au moins un acide sulfonique comprenant au moins 12 atomes de carbone à une température d'au moins 50°C,
- 10 a.iv) ajout d'eau à une température d'au moins 50°C,
- a.v) ajout d'au moins un second acide carboxylique comprenant au moins 2 atomes de carbone à une température d'au moins 50°C,
- a.vi) fermeture du réacteur,
- a.vii) montée en température jusqu'à une température d'au moins 80°C,
- 15 a.viii) ouverture du réacteur,
- a.ix) ajout de chaux à une température d'au moins 90°C.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, les étapes a.i) à a.iii) peuvent être mises en œuvre dans un ordre différent.

Ainsi, au mélange de l'étape a.i) peut être d'abord ajouté l'acide sulfonique comprenant au moins 12 atomes de carbone à une température d'au moins 50°C puis au mélange 20 ainsi obtenu peut y être ajouté l'acide carboxylique comprenant au moins 12 atomes de carbone, et optionnellement au moins un groupement –OH.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'ordre de mise en œuvre des étapes a.iv) à a.ix) est fixé et ne peut donc être modifié.

25 De manière surprenante, la demanderesse a constaté qu'il est possible de réduire, voire de supprimer les risques de mouillage dans le réacteur lorsque l'ordre de mise en œuvre des étapes a.iv) à a.ix) est strictement respecté.

Ainsi, par cette limitation, voire cette suppression des risques de mouillage, le procédé selon l'invention permet de limiter les risques de perte de produit au cours de sa mise en 30 œuvre et donc d'optimiser son rendement.

### **Etape a.i)**

L'huile de base de l'étape a.i) selon la présente invention peut être choisie parmi les huiles d'origine minérale, synthétique ou naturelle ainsi que leurs mélanges.

Les huiles minérales ou synthétiques généralement utilisées pour la préparation de graisse appartiennent à l'un des groupes I à V selon les classes définies dans la classification API (ou leurs équivalents selon la classification ATIEL) telle que résumée dans le tableau I ci-dessous. La classification API est définie dans American Petroleum 5 Institute 1509 "Engine oil Licensing and Certification System" 17ieme édition, Septembre 2012.

La classification ATIEL est définie dans "The ATIEL Code of Practice", numéro 18, Novembre 2012.

Tableau I

|                                                      | Teneur en saturés                                             | Teneur en soufre | Indice de viscosité |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------|---------------------|
| Groupe I Huiles minérales                            | < 90 %                                                        | > 0,03 %         | 80 ≤ VI < 120       |
| Groupe II Huiles hydrocraquées                       | ≥ 90 %                                                        | ≤ 0,03 %         | 80 ≤ VI < 120       |
| Groupe III Huiles hydrocraquées ou hydro-isomérisées | ≥ 90 %                                                        | ≤ 0,03 %         | ≥ 120               |
| Groupe IV                                            | PAO (Poly alpha olefins)                                      |                  |                     |
| Groupe V                                             | Esters et autres bases non incluses dans bases groupes I à IV |                  |                     |

10

Les huiles de base minérales incluent tout type de bases obtenues par distillation atmosphérique et sous vide du pétrole brut, suivies d'opérations de raffinage tels qu'extraction au solvant, désasphaltage, déparaffinage au solvant, hydrotraitement, hydrocraquage et hydroisomérisation, hydrofinition.

15

Les huiles de base synthétiques peuvent être choisies parmi les esters, les silicones, les glycols, le polybutène, les polyalphaoléfines (PAO), l'alkylbenzène ou l'alkylnaphthalène. Les huiles de base peuvent également être des huiles d'origine naturelle, par exemple des esters d'alcools et d'acides carboxyliques, pouvant être obtenus à partir de ressources naturelles telles que l'huile de tournesol, de colza, de palme, de soja....

20

Dans un mode de réalisation de l'invention, l'huile de base de l'étape a.i) est choisie parmi les huiles de base de groupe I.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'huile de base de l'étape a.i) est choisie parmi les huiles de base de groupe I de type Bright Stocks (BSS) (résidu de distillation, de viscosité cinématique à 100°C voisine de 30 mm<sup>2</sup>/s mesurée selon la norme D-

25

445, typiquement de 28 à 32 mm<sup>2</sup>/s, et de masse volumique à 15°C allant de 895 à 915 kg/m<sup>3</sup>), les huiles de base de groupe I de type 330 NS (distillat, de masse volumique à 15°C allant de 880 à 900 kg/m<sup>3</sup>, de viscosité cinématique à 100°C voisine de 12 mm<sup>2</sup>/s mesurée

selon la norme D-445), les huiles de base de groupe I naphténiques (viscosité de 100 cSt à 40°C mesurée selon la norme D-445) ou leurs mélanges.

Dans un mode de réalisation plus préféré de l'invention, l'huile de base de l'étape a.i) est un mélange d'au moins une huile de base de groupe I de type BSS, d'une huile de base de groupe I de type 330 NS et d'une huile de base de groupe I naphténique.

Dans l'étape a.i) du procédé selon l'invention, à l'huile de base présente dans le réacteur est mélangé au moins un sulfonate de calcium surbasé.

Ce composé est connu de l'homme du métier en tant que détergent et est constitué d'un sel de calcium d'un sulfonate.

Lorsque le métal, *i.e.* le calcium, est en excès (en quantité supérieure à la quantité stœchiométrique par rapport au(x) groupements(s) anionique(s) du détergent), on a affaire à des détergents dits surbasés.

Le métal en excès apportant le caractère surbasé au détergent se présente sous la forme de sels métalliques insolubles dans l'huile, par exemple carbonate, hydroxyde, oxalate, acétate, glutamate, préférentiellement carbonate.

Dans un même détergent surbasé, les métaux de ces sels insolubles peuvent être les mêmes que ceux des détergents solubles dans l'huile de base ou bien être différents. Ils sont préférentiellement choisis parmi le calcium, le magnésium, le sodium ou le baryum.

Les détergents surbasés se présentent ainsi sous forme de micelles composées de sels métalliques insolubles maintenues en suspension dans l'huile de base par les détergents sous forme de sels métalliques solubles dans l'huile.

De préférence, le sulfonate de calcium surbasé est un sulfonate de calcium surbasé avec du carbonate de calcium.

25

Il est connu que le BN (Base Number) des sulfonates de calcium surbasés est élevé, de préférence supérieur à 150 mg KOH/g de détergent.

Le BN est mesuré selon la norme ASTM D-2896.

30 Dans un mode de réalisation de l'invention, le sulfonate de calcium surbasé de l'étape a.i) a un BN d'au moins 300 mg KOH/g de détergent, de préférence allant de 300 à 500 mg KOH/g de détergent, avantageusement de 350 à 450 mg KOH/g de détergent.

35 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la teneur en poids de sulfonate de calcium va de 35 à 55%, de préférence de 40 à 50% par rapport au poids total des réactifs de départ.

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, la teneur en poids d'huile de base va de 45 à 65%, de préférence de 50 à 60% par rapport au poids total des réactifs de départ.

- 5 Dans un mode de réalisation de l'invention, le mélange de l'étape a.i) peut être chauffé à une température d'au moins 60°C, de préférence d'au moins 70°C, avantageusement de 70 à 80°C.

**Etape a.ii)**

10

Dans l'étape a.ii) du procédé selon l'invention est ajouté au moins un acide carboxylique comprenant au moins 12 atomes de carbone, et optionnellement au moins un groupement –OH, à une température d'au moins 20°C.

- 15 Dans un mode de réalisation de l'invention, l'acide carboxylique de l'étape a.ii) est choisi parmi les acides carboxyliques ou les acides hydroxycarboxyliques comprenant de 12 à 24 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes de carbone.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'acide carboxylique de l'étape a.ii) est choisi parmi les acides hydroxycarboxyliques comprenant de 12 à 24 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes de carbone.

Avantageusement, l'acide carboxylique de l'étape a.ii) est l'acide 12-hydroxystéarique.

- 25 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la teneur en poids d'acide carboxylique va de 1 à 4%, de préférence de 1,5 à 3% par rapport au poids total des réactifs de départ.

Dans un autre mode de réalisation, l'étape a.ii) comprend en outre l'ajout d'un additif anti mousse.

Les additifs anti mousse utilisés dans les graisses sont bien connus de l'homme du métier et peuvent être notamment choisis parmi les composés siliconés.

- 35 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la teneur en poids d'additif anti mousse va de 0,01 à 1% par rapport au poids total des réactifs de départ.

Dans un mode de réalisation de l'invention, l'étape a.ii) est mise en œuvre à une température allant de 20 à 60°C, de préférence de 40 à 60°C.

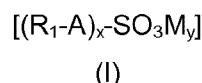
**Etape a.iii)**

5

Dans l'étape a.iii) du procédé selon l'invention est ajouté au moins un acide sulfonique comprenant au moins 12 atomes de carbone à une température d'au moins 50°C.

10 Les acides sulfoniques oléosolubles pouvant être utilisés dans le procédé selon l'invention sont bien connus pour préparer des compositions thixotropes épaissies par un sulfonate de calcium complexe et dans lesquelles le carbonate de calcium est sous la forme de cristaux de calcite.

15 Dans un mode de réalisation de l'invention, l'acide sulfonique de l'étape a.iii) peut être choisi parmi les acides sulfoniques de formule (I) :



dans laquelle :

- R<sub>1</sub> représente un groupement alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, 20 comprenant au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone, avantageusement de 10 à 15 atomes de carbone ;
- A représente un groupement hydrocarboné aromatique, de préférence un groupement choisi parmi le benzène, le naphtalène ou le phénanthrène ;
- M représente un atome d'hydrogène ou un atome de calcium ;
- x représente 1 ou 2 ;
- y représente 1 ou 2 ;
- lorsque M représente un atome de calcium, y représente 2,
- lorsque M représente un atome d'hydrogène, y représente 1.

30 Dans un mode de réalisation de l'invention, R<sub>1</sub> représente un groupement alkyle linéaire ou ramifié, saturé comprenant au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone, plus préférentiellement de 10 à 15 atomes de carbone, avantageusement 12 atomes de carbone.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, A représente un groupement benzène.

35 Dans un autre mode de réalisation de l'invention, x est égal à 1.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, M représente un atome d'hydrogène et y est égal à 1.

5 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'acide sulfonique de l'étape a.iii) est l'acide dodecylbenzène sulfonique.

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, la teneur en poids d'acide sulfonique va de 0,5 à 4%, de préférence de 1 à 3% par rapport au poids total des réactifs de départ.

10

Dans un mode de réalisation de l'invention, l'étape a.iii) est mise en œuvre à une température allant de 50 à 60°C, de préférence de 50 à 55°C.

**Etape a.iv)**

15

Dans l'étape a.iv) du procédé selon l'invention est ajouté de l'eau.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la teneur en poids d'eau va de 1 à 10%, de préférence de 3 à 8% par rapport au poids total des réactifs de départ.

20

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, l'étape a.iv) est mise en œuvre à une température allant de 50 à 60°C.

**Etape a.v)**

25

Dans l'étape a.v) du procédé selon l'invention est ajouté au moins un acide carboxylique comprenant au moins 2 atomes de carbone à une température d'au moins 50°C.

30

Dans un mode de réalisation de l'invention, l'acide carboxylique de l'étape a.v) peut être choisi parmi les acides carboxyliques comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence de 2 à 4 atomes de carbone.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'acide carboxylique de l'étape a.v) est l'acide acétique.

35

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, la teneur en poids d'acide carboxylique va de 0,1 à 1%, de préférence de 0,4 à 0,8% par rapport au poids total des réactifs de départ.

- 5 Dans un mode de réalisation de l'invention, l'étape a.v) est mise en œuvre à une température d'au moins 60°C, de préférence allant de 60 à 65°C.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'acide carboxylique comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence de 2 à 4 atomes de carbone est ajouté lentement au mélange présent dans le réacteur.

10 Par ajout lent selon l'invention, on entend le fait de ne pas ajouter toute la quantité d'acide carboxylique au mélange présent dans le réacteur en une seule fois et/ou sur un temps très court.

En effet, la demanderesse a constaté que le fait d'ajouter lentement l'acide carboxylique 15 comprenant au moins 2 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 à 4 atomes de carbone, au mélange présent dans le réacteur permet de réduire voire de supprimer le phénomène de mouillage du mélange présent dans le réacteur.

#### **Etape a.vii)**

20

Dans l'étape a.vii) du procédé selon l'invention est effectuée une montée en température jusqu'à une température d'au moins 80°C.

Dans un mode de réalisation de l'invention, l'étape a.vii) est mise en œuvre à une 25 température d'au moins 85°C, de préférence de 85 à 95°C.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la température est maintenue à 90°C pendant une durée d'au moins 15 min, de préférence allant de 15 min à 1 h.

#### **Etape a. ix)**

Dans l'étape a. ix) du procédé selon l'invention est ajouté de la chaux à une température d'au moins 90°C.

Par chaux selon l'invention, on entend plus particulièrement de l'hydroxyde de calcium.

35

La chaux peut se présenter sous forme solide, telle qu'une poudre ou sous forme liquide, telle qu'une solution aqueuse de chaux.

5 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la chaux se présente sous la forme d'une poudre.

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, la teneur en poids de chaux ajoutée va de 0,1 à 4%, de préférence de 0,5 à 2,5% par rapport au poids total des réactifs de départ.

10

Dans un mode de réalisation de l'invention, l'étape a. ix) est mise en œuvre à une température allant de 90 à 95°C.

15

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, l'étape a. ix) peut également comprendre en outre l'ajout d'au moins une huile de base.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'huile de base ajoutée à l'étape a. ix) est identique à l'huile de base de l'étape a. i)

20

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la teneur en poids d'huile de base ajoutée va de 1 à 20%, de préférence de 5 à 15% par rapport au poids total des réactifs de départ.

### **Etape c)**

25

Dans l'étape c) du procédé selon l'invention est effectuée une montée en température dans le réacteur jusqu'à une température d'au moins 130°C et sous une pression d'au moins 400 kPa.

30

Dans un mode de réalisation de l'invention, la température de l'étape c) va de 130 à 160°C, de préférence de 130 à 150°C, avantageusement de 140°C.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la montée en température de l'étape c) est effectuée selon un gradient de température allant de 1 à 3°C/min.

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, la pression de l'étape c) va de 400 à 700 kPa, de préférence de 500 à 650 kPa.

Dans un mode de réalisation plus préféré de l'invention, la pression dans le réacteur dans 5 l'étape c) est maintenue à une pression allant de 500 à 650 kPa, de préférence aux environs de 600 kPa, à un température allant de 130 à 150°C, de préférence aux environs de 140°C, pendant une durée d'au moins 15 min, de préférence allant de 15 à 80 min, avantageusement de 15 à 60 min.

10 De façon surprenante, la demanderesse a découvert que la mise en œuvre de l'étape c) du procédé selon l'invention dans de telles conditions permet une transformation optimale en calcite.

Par transformation optimale, on entend que la totalité du carbonate de calcium amorphe a été transformé en calcite et qu'il ne reste donc plus de carbonate de calcium sous forme 15 amorphe à l'issu du procédé.

Le suivi de la transformation du carbonate de calcium amorphe en calcite peut se faire par une méthode de mesure par spectrométrie infra-rouge.

Sans être liée par une théorie en particulier, cette transformation complète du carbonate de calcium amorphe en carbonate de calcium sous forme calcite pourrait s'expliquer par 20 la combinaison d'une première réaction effectuée en l'absence de pression, notamment à l'étape a.vi) et d'une seconde réaction effectuée à une pression d'au moins 400 kPa (après l'étape a. ix)).

De plus, la mise en œuvre de l'étape c) du procédé selon l'invention en l'absence de co- 25 solvants émetteurs de COV permet d'obtenir un procédé de préparation d'une graisse sulfonate de calcium complexe présentant très peu ou pas de danger pour la santé humaine, et plus particulièrement pour la santé des personnes dédiées à sa mise en œuvre.

30 **Etape d)**

Dans l'étape d) du procédé selon l'invention est effectuée une décompression et une élimination de l'eau contenue dans le réacteur.

La décompression peut être mise en œuvre par différents moyens bien connus de 35 l'homme du métier.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la décompression est mise en œuvre par l'ouverture du réacteur.

Dans un mode de réalisation préférée de l'invention, la durée de décompression est d'au moins 1 h, de préférence allant de 1 h à 3 h.

5

Dans un autre mode de réalisation préférée de l'invention, la décompression est mise en œuvre à une température d'au moins 130°C, de préférence allant de 130 à 150°C, avantageusement aux environs de 140°C.

10 Dans un mode de réalisation plus préféré de l'invention, la décompression est mise en œuvre pendant une durée d'au moins 1 h et à une température d'au moins 130°C, de préférence allant de 130 à 150°C, avantageusement aux environs de 140°C.

15 La mise en œuvre de la décompression dans de telles conditions de température et de temps permet notamment de mieux contrôler la consistance finale de la graisse dans l'objectif d'obtenir une graisse de grade 2.

Lors de la décompression, la totalité ou une partie de l'eau contenue dans le mélange présent dans le réacteur est éliminée.

20

Afin d'éliminer la totalité de l'eau contenue dans le mélange présent dans le réacteur, un tirage sous vide peut être appliqué au mélange présent dans le réacteur après la décompression.

25 Ainsi, dans un mode de réalisation préféré de l'invention, lors de la mise en œuvre de l'étape d), la décompression est suivie de l'application d'un tirage sous vide du mélange présent dans le réacteur.

30 Le tirage sous vide peut être mis en œuvre par différents moyens, par exemple à l'aide d'une pompe à vide ou d'un désaérateur.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le tirage sous vide est mis en œuvre à l'aide d'au moins un désaérateur.

35 Le procédé selon l'invention peut comprendre en outre une étape d.i) mise en œuvre après l'étape d) et avant l'étape e) et comprenant l'ajout supplémentaire d'au moins une huile de base.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'huile de base ajoutée à l'étape d.i) est identique à l'huile de base de l'étape a.i).

5 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la teneur en poids d'huile de base va de 1 à 20%, de préférence de 5 à 15% par rapport au poids total des réactifs de départ.

#### Etape e)

Dans l'étape e) du procédé selon l'invention est effectué un refroidissement du réacteur.

10

Le refroidissement du réacteur peut être mis en œuvre par différents moyens, par exemple par maintien du réacteur à température ambiante, par la mise en place d'un dispositif de refroidissement par circulation d'eau autour du réacteur, par la mise en place d'un dispositif réfrigérant autour du réacteur...

15

Dans un mode de réalisation de l'invention, le refroidissement est mis en œuvre par maintien du mélange présent dans le réacteur à température ambiante.

20

Dans un mode de réalisation de l'invention, le refroidissement de l'étape e) est mis en œuvre par l'abaissement de la température jusqu'à une température inférieure ou égale à 90°C, de préférence de 70 à 90°C.

25

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le refroidissement de l'étape e) est mis en œuvre selon une baisse allant de 1 à 3°C/min, de préférence aux environs de 2°C/min.

#### Autres étapes

30

Le procédé selon l'invention peut comprendre en outre une étape f) mise en œuvre après l'étape e) et comprenant l'ajout d'au moins un additif supplémentaire, optionnellement suivi d'une étape de broyage du produit obtenu.

35

L'additif peut être choisi parmi les additifs bien connus de l'homme du métier, tels que les additifs anti-oxydants, par exemple des anti-oxydants de type phénolique ou aminé, les additifs anti-rouille, comme par exemple l'acide dodecylsuccinique, les phénates de calcium, les salicylates de calcium, les cires oxydées ou les phosphates d'amines, les

additifs anti-corrosion tels que des tolyltriazoles ou des dérivés du dimercaptothiadiazole, les additifs anti mousse ou leurs mélanges.

5 Dans un mode de réalisation de l'invention, l'additif est choisi parmi les anti oxydants, les anti corrosion ou leurs mélanges.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, la teneur en poids d'additif va de 0,1 à 10%, de préférence de 0,1 à 5% par rapport au poids total des réactifs de départ.

10 Dans un mode de réalisation de l'invention, l'additif de l'étape f) est ajouté à une température d'eau plus 90°C, de préférence allant de 60 à 90°C, avantageusement de 70 à 90°C.

15 L'invention concerne également un procédé de préparation d'une graisse sulfonate de calcium complexe comprenant au moins les étapes suivantes :

a) préparation, dans un réacteur, d'un savon sulfonate de calcium complexe comprenant du carbonate de calcium, le carbonate de calcium se présentant sous la forme de calcite, ladite préparation comprenant les étapes :

20 a.i) mélange, dans le réacteur, d'au moins une huile de base et d'au moins un sulfonate de calcium surbasé,

a.ii) ajout d'au moins un acide carboxylique comprenant au moins 12 atomes de carbone, et optionnellement au moins un groupement -OH, à une température d'eau moins 20°C,

25 a.iii) ajout d'au moins un acide sulfonique comprenant au moins 12 atomes de carbone à une température d'eau moins 50°C,

a.iv) ajout d'eau à une température d'eau moins 50°C,

a.v) ajout d'au moins un acide carboxylique comprenant au moins 2 atomes de carbone à une température d'eau moins 50°C,

a.vi) fermeture du réacteur,

30 a.vii) montée en température jusqu'à une température d'eau moins 80°C,

a.viii) ouverture du réacteur,

a.ix) ajout de chaux à une température d'eau moins 90°C,

b) fermeture du réacteur,

35 c) montée en température dans le réacteur jusqu'à une température d'eau moins 130°C et sous une pression d'eau moins 400 kPa,

d) décompression et élimination de l'eau contenue dans le réacteur,

e) refroidissement du réacteur,  
ledit procédé ne comprenant pas l'ajout d'acide borique.

5 L'invention concerne également un procédé de préparation d'une graisse sulfonate de calcium complexe comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) préparation, dans un réacteur, d'un savon sulfonate de calcium complexe comprenant du carbonate de calcium, le carbonate de calcium se présentant sous la forme de calcite, ladite préparation comprenant les étapes :
    - 10 a.i) mélange, dans le réacteur, d'au moins une huile de base et d'au moins un sulfonate de calcium surbasé,
    - a.ii) ajout d'au moins un acide carboxylique comprenant au moins 12 atomes de carbone, et optionnellement au moins un groupement –OH, à une température d'au moins 20°C,
    - 15 a.iii) ajout d'au moins un acide sulfonique comprenant au moins 12 atomes de carbone à une température d'au moins 50°C,
    - a.iv) ajout d'eau à une température d'au moins 50°C,
    - a.v) ajout d'au moins un acide carboxylique comprenant au moins 2 atomes de carbone à une température d'au moins 50°C,
    - a.vi) fermeture du réacteur,
    - 20 a.vii) montée en température jusqu'à une température d'au moins 80°C,
    - a.viii) ouverture du réacteur,
    - a.ix) ajout de chaux à une température d'au moins 90°C,
  - b) fermeture du réacteur,
  - c) montée en température dans le réacteur jusqu'à une température d'au moins 25 130°C et sous une pression d'au moins 400 kPa,
  - d) décompression et élimination de l'eau contenue dans le réacteur,
  - e) refroidissement du réacteur,
  - f) ajout d'au moins un additif supplémentaire dans le réacteur,
- ledit procédé ne comprenant pas l'ajout d'acide borique.

30 L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour les étapes a), a.i), a.ii), a.iii), a.iv), a.v), a.vii), a.ix), b), c), d), e) et f) s'appliquent également aux procédés ci-dessus.

35 L'invention concerne également un procédé de préparation d'une graisse sulfonate de calcium complexe comprenant au moins les étapes suivantes :

a) préparation, dans un réacteur, d'un savon sulfonate de calcium complexe comprenant du carbonate de calcium, le carbonate de calcium se présentant sous la forme de calcite, ladite préparation comprenant les étapes :

- 5 a.i) mélange, dans le réacteur, de 45 à 65% en poids d'au moins une huile de base et de 35 à 55% en poids d'au moins un sulfonate de calcium surbasé, par rapport au poids total des réactifs de départ,
  - 10 a.ii) ajout de 1 à 4% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'au moins un acide carboxylique comprenant au moins 12 atomes de carbone, et optionnellement au moins un groupement -OH, à une température d'au moins 20°C,
  - 15 a.iii) ajout de 0,5 à 4% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'au moins un acide sulfonique comprenant au moins 12 atomes de carbone à une température d'au moins 50°C,
  - a.iv) ajout de 1 à 10% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'eau à une température d'au moins 50°C,
  - 20 a.v) ajout de 0,1 à 1% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'au moins un acide carboxylique comprenant au moins 2 atomes de carbone à une température d'au moins 50°C,
  - a.vi) fermeture du réacteur,
  - a.vii) montée en température jusqu'à une température d'au moins 80°C,
  - a.viii) ouverture du réacteur,
  - 25 a.ix) ajout de 0,1 à 4% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, de chaux à une température d'au moins 90°C,
  - b) fermeture du réacteur,
  - c) montée en température dans le réacteur jusqu'à une température d'au moins 130°C et sous une pression d'au moins 400 kPa,
  - d) décompression et élimination de l'eau contenue dans le réacteur,
  - e) refroidissement du réacteur,
- 30 ledit procédé ne comprenant pas l'ajout d'acide borique.

35 L'invention concerne également un procédé de préparation d'une graisse sulfonate de calcium complexe comprenant au moins les étapes suivantes :

- 35 a) préparation, dans un réacteur, d'un savon sulfonate de calcium complexe comprenant du carbonate de calcium, le carbonate de calcium se présentant sous la forme de calcite, ladite préparation comprenant les étapes :

- a.i) mélange, dans le réacteur, de 45 à 65% en poids d'au moins une huile de base et de 35 à 55% en poids d'au moins un sulfonate de calcium surbasé, par rapport au poids total des réactifs de départ,
  - 5 a.ii) ajout de 1 à 4% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'au moins un acide carboxylique comprenant au moins 12 atomes de carbone, et optionnellement au moins un groupement —OH, à une température d'au moins 20°C,
  - 10 a.iii) ajout de 0,5 à 4% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'au moins un acide sulfonique comprenant au moins 12 atomes de carbone à une température d'au moins 50°C,
  - a.iv) ajout de 1 à 10% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'eau à une température d'au moins 50°C,
  - 15 a.v) ajout de 0,1 à 1% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'au moins un acide carboxylique comprenant au moins 2 atomes de carbone à une température d'au moins 50°C,
  - a.vi) fermeture du réacteur,
  - a.vii) montée en température jusqu'à une température d'au moins 80°C,
  - a.viii) ouverture du réacteur,
  - 20 a.ix) ajout de 0,1 à 4% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, de chaux à une température d'au moins 90°C,
  - b) fermeture du réacteur,
  - c) montée en température dans le réacteur jusqu'à une température d'au moins 130°C et sous une pression d'au moins 400 kPa,
  - d) décompression et élimination de l'eau contenue dans le réacteur,
  - 25 e) refroidissement du réacteur,
  - f) ajout de 0,1 à 10% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'au moins un additif supplémentaire dans le réacteur,
- ledit procédé ne comprenant pas l'ajout d'acide borique.
- 30 L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour les étapes a), a.i), a.ii), a.iii), a.iv), a.v), a.vii), a.ix), b), c), d), e) et f) s'appliquent également aux procédés ci-dessus.

35 L'invention concerne également une graisse sulfonate de calcium susceptible d'être obtenue par un procédé décrit ci-dessus.

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.

Tableau II: Grade

| Grade NLGI | Consistance selon ASTM D217 (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                                             |

5

Dans un mode de réalisation, 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.

10 Dans un mode de réalisation préféré, 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.

#### Performances techniques des graisses

15 Les graisses selon l'invention ont une très bonne tenue thermique. En particulier, les graisses selon l'invention présentent un ressuage inférieur à 0,8% (pourcentage massique de perte d'huile) mesurée selon la norme ASTM D6184 (50 h, 100°C) et un ressuage inférieur à 0,5% (pourcentage massique de perte d'huile) mesuré selon la norme NF T60-191 (168 h, 40°C). Par ailleurs, les graisses selon l'invention sont plus stables à chaud, et 20 plus particulièrement au-delà de 140°C.

Les graisses selon l'invention ont de bonnes performances extrême-pression. En particulier, les graisses selon l'invention ont une charge de soudure mesurée selon la norme ASTM D2596 supérieure à 350 kg, de préférence supérieure ou égale à 400 kg.

25 En particulier, les compositions de graisse selon l'invention ont une charge de soudure

mesurée selon la norme DIN 51350/4 supérieure à 350 daN, de préférence supérieure ou égale à 360 daN, plus préférentiellement supérieure ou égale à 370 daN, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 380 daN (daN : décanewton). Par ailleurs, les graisses selon l'invention ont une usure billes, obtenue par le test FAG FE 8 selon la 5 norme DIN 51819, inférieure à 2.

Les graisses selon l'invention sont aussi très peu corrosives, notamment vis-à-vis des métaux et alliages métalliques, et plus particulièrement vis-à-vis du cuivre.

10 L'invention concerne également un procédé de lubrification d'une pièce mécanique, comprenant au moins la mise en contact de la pièce mécanique avec une graisse telle que définie ci-dessus.

L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour la graisse s'applique également au procédé de lubrification d'une pièce mécanique selon l'invention.

15 L'invention concerne également une unité de production d'une graisse sulfonate de calcium complexe pour la mise en œuvre d'un procédé décrit ci-dessus comportant :

- un réacteur (1) muni d'au moins un dispositif d'agitation (2) et d'au moins un moyen de mise sous pression (3) et de chauffage (4),
- 20 - une cuve réceptrice (5) de ladite graisse sulfonate de calcium complexe,
- au moins un moyen de transfert (6) de ladite graisse sulfonate de calcium complexe du réacteur (1) à la cuve réceptrice (5).

25 Dans un mode de réalisation de l'invention, le réacteur (1) a une capacité allant de 2 à 10 tonnes, de préférence de 3 à 6 tonnes.

Le dispositif d'agitation (2) présent dans le réacteur (1) peut être choisi parmi tout type de dispositif d'agitation connus de l'homme du métier et utilisés dans la préparation d'une graisse.

30 Par moyen de mise sous pression selon l'invention, on entend tout moyen permettant d'introduire et de maintenir une pression particulière à l'intérieur du réacteur.

35 Dans un mode de réalisation de l'invention, le moyen de mise sous pression (3) peut être un autocuiseur.

Par moyen de chauffage selon l'invention, on entend tout moyen permettant d'introduire une élévation de température et de maintenir une température particulière à l'intérieur du réacteur.

5 Dans un mode de réalisation de l'invention, le moyen de chauffage (4) peut être une chaudière chauffant un fluide caloporteur.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la cuve réceptrice (5) a une capacité allant de 2 à 10 tonnes, de préférence de 3 à 6 tonnes.

10 Dans un mode de réalisation de l'invention, la cuve réceptrice (5) peut comprendre en outre au moins un moyen de refroidissement (7).

Le moyen de refroidissement peut être choisi parmi les moyens de refroidissement utilisés dans l'étape e) et décrits ci-dessus.

15 Le moyen de transfert (6) permet d'acheminer la graisse sulfonate de calcium complexe du réacteur (1) à la cuve réceptrice (5).

Le moyen de transfert (6) peut être notamment choisi parmi les pompes de circulation ou les pipes.

20 Dans un mode de réalisation de l'invention, le moyen de transfert comprend une pompe de circulation (8) apte à pomper la graisse sulfonate de calcium complexe à l'extérieur du réacteur (1) pour qu'elle soit transférée dans la cuve réceptrice (5).

25 Dans un autre mode de réalisation de l'invention, l'unité de production comprend en outre une cuve d'additivation (9)

Par cuve d'additivation selon l'invention, on entend toute cuve comprenant au moins un additif destiné à être ajouté au mélange présent dans le réacteur (1).

30 Les différents objets de la présente invention et leurs mises en œuvre seront mieux compris à la lecture des exemples qui suivent. Ces exemples sont donnés à titre indicatif, sans caractère limitatif.

Exemples:

**Exemple 1(selon l'invention) : procédé A de préparation d'une graisse**

- 5 Une composition de graisse a été préparée selon un procédé A selon l'invention comprenant les étapes suivantes :
- Dans un réacteur, un mélange comprenant 18,9% en poids d'une huile de base de groupe I de type 330 NS (de masse volumique à 15°C allant de 880 à 900 kg/m<sup>3</sup>, de viscosité cinématique à 100°C voisine de 12 mm<sup>2</sup>/s mesurée selon la norme ASTM D-445),
- 10 22,5% en poids d'une huile de base de groupe I de type BSS (de viscosité cinématique à 100°C voisine de 30 mm<sup>2</sup>/s mesurée selon la norme ASTM D-445 et de masse volumique à 15°C allant de 895 à 915 kg/m<sup>3</sup>), 13,5% en poids d'une huile de base de groupe I naphténique (viscosité de 100 cSt à 40°C mesurée selon la norme ASTM D-445) et 45,1% en poids d'un sulfonate de calcium surbasé avec un BN mesuré selon la norme ASTM D-2896
- 15 égal à 400 mg KOH/g de détergent a été préparé, les pourcentages correspondant à des pourcentages par rapport au poids total des réactifs de départ,
- Le mélange dans le réacteur a été chauffé à une température de 75°C selon une rampe de température de 1,5°C/min,
  - A une température de 50°C, 2,2% en poids d'acide 12-hydroxystéarique, par rapport au poids total des réactifs de départ, et 0,01% en poids d'un anti-mousse de type silicone, par rapport au poids total des réactifs de départ, ont été ajoutés dans le réacteur,
  - A une température de 55°C, 2,4% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'acide dodecylbenzène sulfonique a été ajouté dans le réacteur,
  - A une température de 57°C, 6% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'eau a été ajouté dans le réacteur,
  - A une température comprise entre 60 et 65°C, 0,7% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'acide acétique a été ajouté lentement dans le réacteur,
  - Le réacteur a été fermé puis une montée en température jusqu'à 90°C a été appliquée et cette température a été maintenue pendant une durée de 30 min,
- 20 30 - Le réacteur a été ouvert et 0,9% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, de chaux ainsi que 10,5% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'une huile de base de groupe I de type BSS (de viscosité cinématique à 100°C voisine de 30 mm<sup>2</sup>/s mesurée selon la norme ASTM D-445 et de masse volumique à 15°C allant de 895 à 915 kg/m<sup>3</sup>) ont été ajoutés dans le réacteur à une température de 90°C,
- 25 35 - Le réacteur a été à nouveau fermé,

- Une pression de 600 kPa a été appliquée à l'intérieur du réacteur tout en chauffant pour amener la température à 140°C,
- Cette température a été maintenue pendant une durée d'1 h,
- Une décompression a été ensuite appliquée au réacteur, celle-ci étant effectuée pendant au moins 1 h à une température de 140°C par ouverture du réacteur (ouverture du bypass),
- A une température de 140°C a été lentement ajoutée 9,5% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'une huile de base de groupe I de type BSS (de viscosité cinématique à 100°C voisine de 30 mm<sup>2</sup>/s mesurée selon la norme ASTM D-445 et de masse volumique à 15°C allant de 895 à 915 kg/m<sup>3</sup>)
- La température a été redescendue à 80°C selon une rampe de 2°C/min,
- A une température de 80°C a été ajouté 0,5% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'un paquet d'additifs comprenant un anti oxydant aminé (Irganox L57 de la société BASF),
- Le mélange présent dans le réacteur a ensuite subi un broyage à l'aide d'un broyeur à meule de corindon Fryma de la société frymaKoruma.

**Exemple 2 (comparatif) : procédé B de préparation d'une graisse**

Une graisse a été préparée selon le procédé A dans lequel un dérivé d'acide borique (métaborate de calcium) a été ajouté au mélange présent dans le réacteur: le métaborate de calcium a été ajouté dans une teneur de 2,9% en poids par rapport au poids total des réactifs de départ, avec le paquet d'additifs comprenant un anti oxydant aminé et à une température d'environ 80°C.

Le métaborate de calcium se comporte de la même façon que l'acide borique, à la différence que le métaborate de calcium n'est pas un produit classé CMR.

**Exemple 3 (comparatif) : procédé C de préparation d'une graisse**

Une graisse a été préparée selon un procédé C, comparatif, en deux phases en présence d'acide borique comprenant les étapes suivantes :

*Première phase*

- Dans un réacteur, un mélange comprenant 17,5% en poids d'une huile de base de groupe I de type 330 NS (de masse volumique à 15°C allant de 880 à 900 kg/m<sup>3</sup>, de viscosité cinématique à 100°C voisine de 12 mm<sup>2</sup>/s mesurée selon la norme ASTM D-445), 28,5% en poids d'une huile de base de groupe I de type BSS (de viscosité cinématique à 100°C voisine de 30 mm<sup>2</sup>/s mesurée selon la norme ASTM D-445 et de masse volumique à

15°C allant de 895 à 915 kg/m<sup>3</sup>), 12,2% en poids d'une huile de base de groupe I naphténique (viscosité de 100 cSt à 40°C mesurée selon la norme ASTM D-445) et 41,6% d'un sulfonate de calcium surbasé avec un BN mesuré selon la norme ASTM D-2896 égal à 400 mg KOH/g de détergent a été préparé, les pourcentages correspondant à des

5 pourcentages par rapport au poids total des réactifs de départ,

- Le mélange dans le réacteur a été chauffé à une température de 75°C selon une rampe de température de 1,5°C/min,

- A une température de 50°C, 1,2% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'acide 12-hydroxystéarique a été ajouté dans le réacteur,

10 - A une température de 55°C, 2,2% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'acide dodecylbenzène sulfonique a été ajouté dans le réacteur,

- A une température de 57°C, 5,6% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'eau a été ajouté dans le réacteur,

- A une température comprise entre 60 et 65°C, 0,7% en poids, par rapport au poids total des

15 réactifs de départ, d'acide acétique a été ajouté lentement dans le réacteur,

- Le réacteur a été fermé,

- Une montée sous pression à 120°C pendant 1h (selon un palier de 2°C/min) a été effectuée,

- Après ce palier, tout en maintenant la pression à l'intérieur du réacteur entre 200 et 250 kPa, la température a été abaissée à 90°C,

20 - Une décompression a été ensuite appliquée au réacteur, par ouverture de ce dernier,

#### *Seconde phase*

- A une température de 90°C a été ajouté au mélange présent dans le réacteur 1,4% d'acide 12-hydroxystéarique, 2,5% de chaux et 2,1% d'acide borique, les pourcentages

25 correspondant à des pourcentages par rapport au poids total des réactifs de départ,

- Le réacteur a été chauffé jusqu'à une température de 140°C,

- Le réacteur a été fermé, la pression allant de 500 à 700 kPa et la température a été maintenue pendant une durée d'1 h,

- Le réacteur a été ouvert puis l'eau résiduelle a été éliminée par tirage sous vide ;

30 - 9,4% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'une huile de base de groupe I de type BSS (de viscosité cinématique à 100°C voisine de 30 mm<sup>2</sup>/s mesurée selon la norme ASTM D-445 et de masse volumique à 15°C allant de 895 à 915 kg/m<sup>3</sup>) a été ajouté dans le mélange, permettant ainsi de diminuer la température jusqu'à 70°C,

- A cette température a été ajouté 0,4% en poids, par rapport au poids total des réactifs de

35 départ, d'un paquet d'additifs comprenant un anti oxydant aminé (Irganox L57 de la société BASF),

- Le mélange présent dans le réacteur a ensuite subi un broyage à l'aide d'un broyeur Fryma de la société frymaKoruma.

**Exemple 4 : procédé D de préparation d'une graisse**

5

On a préparé une graisse selon le procédé A, à l'exception que l'étape d'ajout d'eau à 57°C et l'étape d'ajout d'acide acétique entre 60 et 65°C ont été inversées.

**Exemple 5 (selon l'invention) : procédé E de préparation d'une graisse**

10

Une composition de graisse a été préparée selon un procédé E selon l'invention comprenant les étapes suivantes :

- Dans un réacteur, un mélange comprenant 29,3% en poids d'une huile de base de groupe I de type BSS (de viscosité cinématique à 100°C voisine de 30 mm<sup>2</sup>/s mesurée selon

15 la norme ASTM D-445 et de masse volumique à 15°C allant de 895 à 915 kg/m<sup>3</sup>), 37,6% en poids d'une huile de base de groupe I naphténique (viscosité de 100 cSt à 40°C mesurée selon la norme ASTM D-445) et 33,0% en poids d'un sulfonate de calcium surbasé avec un BN mesuré selon la norme ASTM D-2896 égal à 400 mg KOH/g de détergent a été préparé, les pourcentages correspondant à des pourcentages par rapport au poids total des réactifs 20 de départ,

- Le mélange dans le réacteur a été chauffé à une température de 75°C selon une rampe de température de 1,5°C/min,

- A une température de 50°C, 2,4% en poids d'acide 12-hydroxystéarique, par rapport au poids total des réactifs de départ, et 0,01% en poids d'un anti-mousse de type silicone, par rapport au poids total des réactifs de départ, ont été ajoutés dans le réacteur,

- A une température de 55°C, 2,0% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'acide dodecylbenzène sulfonique a été ajouté dans le réacteur,

- A une température de 57°C, 3,5% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'eau a été ajouté dans le réacteur,

30 - A une température proche de 65°C, 0,6% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'acide acétique a été ajouté lentement dans le réacteur,

- Le réacteur a été fermé puis une montée en température jusqu'à 90°C a été appliquée et cette température a été maintenue pendant une durée de 30 min,

- Le réacteur a été ouvert et 1,2% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, de chaux a été ajouté dans le réacteur à une température de 90°C,

- Le réacteur a été à nouveau fermé,

- Une pression de 600 kPa a été appliquée à l'intérieur du réacteur tout en chauffant pour amener la température à 140°C,
- Cette température a été maintenue pendant une durée d'1 h,
- Une décompression a été ensuite appliquée au réacteur, celle-ci étant effectuée pendant au moins 1 h à une température de 140°C par ouverture du réacteur (ouverture du bypass),
- A une température de 140°C ont été lentement ajoutés 8,4% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'une huile de base de groupe I de type BSS (de viscosité cinématique à 100°C voisine de 30 mm<sup>2</sup>/s mesurée selon la norme ASTM D-445 et de masse volumique à 15°C allant de 895 à 915 kg/m<sup>3</sup>) et 5,8% en poids d'une huile de base de groupe I naphténique (viscosité de 100 cSt à 40°C mesurée selon la norme ASTM D-445)
- La température a été redescendue à 80°C selon une rampe de 2°C/min,
- A une température de 80°C ont été ajoutés 0,5% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'un paquet d'additifs comprenant un anti oxydant aminé (Irganox L57 de la société BASF) et 1,5% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'un paquet d'additifs comprenant un détergent de type salicylate (M7121 de la société Infineum)
- Le mélange présent dans le réacteur a ensuite subi un broyage à l'aide d'un broyeur à meule de corindon Fryma de la société frymaKoruma.

Le produit obtenu par le procédé E selon l'invention se présente sous la forme d'une graisse lisse et brillante.

#### **Exemple 6 (comparatif) : procédé F de préparation d'une graisse**

Une composition de graisse a été préparée selon un procédé F comparatif comprenant les étapes suivantes :

- Dans un réacteur, un mélange comprenant 29,3% en poids d'une huile de base de groupe I de type BSS (de viscosité cinématique à 100°C voisine de 30 mm<sup>2</sup>/s mesurée selon la norme ASTM D-445 et de masse volumique à 15°C allant de 895 à 915 kg/m<sup>3</sup>), 37,6% en poids d'une huile de base de groupe I naphténique (viscosité de 100 cSt à 40°C mesurée selon la norme ASTM D-445) et 33,0% en poids d'un sulfonate de calcium surbasé avec un BN mesuré selon la norme ASTM D-2896 égal à 400 mg KOH/g de détergent a été préparé, les pourcentages correspondant à des pourcentages par rapport au poids total des réactifs de départ,
- Le mélange dans le réacteur a été chauffé à une température de 75°C selon une rampe de température de 1,5°C/min,

- A une température de 50°C, 2,4% en poids d'acide 12-hydroxystéarique, par rapport au poids total des réactifs de départ, et 0,01% en poids d'un anti-mousse de type silicone, par rapport au poids total des réactifs de départ, ont été ajoutés dans le réacteur,
- A une température de 55°C, 2,0% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'acide dodecylbenzène sulfonique a été ajouté dans le réacteur,
- A une température de 57°C, 3,5% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'eau a été ajouté dans le réacteur,
- A une température proche de 65°C, 0,6% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'acide acétique a été ajouté lentement dans le réacteur,
- 10 - Une montée en température jusqu'à 90°C a été appliquée et cette température a été maintenue pendant une durée de 30 min,
- 1,2% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, de chaux a été ajouté dans le réacteur à une température de 90°C,
- La température a été amenée à 140°C et maintenue pendant une durée d'1 h,
- 15 - A cette température de 140°C ont été lentement ajoutés 8,4 % en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'une huile de base de groupe I de type BSS (de viscosité cinématique à 100°C voisine de 30 mm<sup>2</sup>/s mesurée selon la norme ASTM D-445 et de masse volumique à 15°C allant de 895 à 915 kg/m<sup>3</sup>) et 5,8% en poids d'une huile de base de groupe I naphténique (viscosité de 100 cSt à 40°C mesurée selon la norme ASTM D-445)
- 20 - La température a été redescendue à 80°C selon une rampe de 2°C/min,
- A une température de 80°C ont été ajoutés 0,5% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'un paquet d'additifs comprenant un anti oxydant aminé (Irganox L57 de la société BASF) et 1,5% en poids, par rapport au poids total des réactifs de départ, d'un paquet d'additifs comprenant un détergent de type salicylate (M7121 de la société Infineum)
- 25 - Le mélange présent dans le réacteur a ensuite subi un broyage à l'aide d'un broyeur à meule de corindon Fryma de la société frymaKoruma.

Ainsi, le procédé F ne comprend pas d'étape de mise sous pression correspondant à l'étape 30 c) selon l'invention.

Le produit obtenu par le procédé F se présente sous la forme d'une graisse liquide.

**Test 1 : évaluation du temps de préparation associé aux procédés A, B et C.**

35 Il s'agit ici d'évaluer le temps de mise en œuvre des procédés.

Le temps de préparation de chaque graisse obtenue respectivement par les procédés A, B et C est décrit dans le tableau III.

Tableau III

|                          | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé A (procédé selon l'invention) | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé B (procédé comparatif) | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé C (procédé comparatif) |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Temps de préparation (h) | 8                                                                             | 8                                                                      | 14-16                                                                  |

- 5 Les résultats du tableau III montrent que le temps de préparation associé à la mise en œuvre d'un procédé selon l'invention (procédé A) est significativement plus court que celui associé à la mise en œuvre d'un procédé en deux phases (procédé C).

**Test 2 : évaluation des caractéristiques physico-chimiques des graisses obtenues par les procédés A, B et C.**

Il s'agit ici d'évaluer les caractéristiques physico-chimiques des graisses obtenues par les procédés A, B et C, et plus particulièrement leur grade.

Le grade NLGI des graisses A, B et C est décrit dans le tableau IV.

15

Tableau IV

|                           | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé A (procédé selon l'invention) | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé B (procédé comparatif) | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé C (procédé comparatif) |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Grade NLGI <sup>(1)</sup> | 2                                                                             | 2                                                                      | 2                                                                      |

<sup>(1)</sup> cf tableau II ci-dessus .

- 20 Les résultats montrent que la mise en œuvre du procédé selon l'invention (procédé A) permet d'obtenir le même grade de graisse que celui obtenu par un procédé en 2 phases (procédé C) ou par un procédé en une phase mais comprenant un dérivé d'acide borique (procédé B).

Ainsi, ces résultats montrent que les caractéristiques physico-chimiques des graisses obtenues par un procédé selon l'invention sont maintenues, comparativement aux graisses obtenues par un procédé en 2 phases ou par un procédé en une phase mais comprenant un dérivé d'acide borique.

5

**Test 3 : évaluation des propriétés de stabilité mécanique des graisses obtenues par les procédés A, B et C.**

Il s'agit ici d'évaluer la stabilité mécanique des graisses obtenues par les procédés A, B et C, par la mesure de pénétrabilité et par le test au "Shell Roller".

La pénétrabilité est mesurée selon la norme ISO 2137 après 100000 coups et est exprimée en 1/10 mm.

Le test au "Shell Roller " est effectué selon la norme ASTM D1831 après 100 h à 80°C et les résultats sont exprimés en 1/10 mm ; ce test consiste principalement en un laminage de la graisse à l'aide de rouleaux et permet d'évaluer la stabilité d'une graisse lorsque celle-ci est laminée.

Les résultats sont décrits dans le tableau V.

Tableau V

|                        | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé A<br>(procédé selon l'invention) | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé B<br>(procédé comparatif) | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé C<br>(procédé comparatif) |
|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Pénétrabilité          | 292                                                                              | 300                                                                       | 292                                                                       |
| Test au "Shell Roller" | 295                                                                              | 283                                                                       | 279                                                                       |

20

Les résultats du tableau V montrent que la stabilité mécanique des graisses obtenues par le procédé selon l'invention (procédé A) est maintenue voire améliorée par rapport à une graisse obtenue par un procédé en deux phases (procédé C) ou par un procédé en une phase mais comprenant un dérivé d'acide borique (procédé B).

25

**Test 4 : évaluation des propriétés de tenue thermique des graisses obtenues par les procédés A, B et C.**

Il s'agit ici d'évaluer la tenue thermique de graisses obtenues par les procédés A, B et C par la mesure du point de goutte et par l'évaluation du ressusage.

Le point de goutte est mesuré selon la norme NF T60-627 et est exprimé en degré 5 Celcius.

Le ressusage après 50 h à 100°C est évalué selon la norme ASTM D6184 et est exprimé en pourcentage correspondant à un pourcentage massique de perte d'huile.

Le ressusage après 168 h à 40°C est évalué selon la norme NF T60-191 et est exprimé en pourcentage correspondant à un pourcentage massique de perte d'huile.

10 Le ressusage permet plus particulièrement d'évaluer la stabilité thermique d'une graisse ; plus le pourcentage obtenu est faible, meilleure est la tenue thermique ; l'évaluation du ressusage reflète bien la qualité d'un épaississant à retenir l'huile présente dans une graisse.

15 Les résultats sont décrits dans le tableau VI.

Tableau VI

|                      | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé A (procédé selon l'invention) | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé B (procédé comparatif) | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé C (procédé comparatif) |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Point de goutte (°C) | >300                                                                          | >300                                                                   | >300                                                                   |
| Ressusage 50h/100°C  | 0,70                                                                          | 0,85                                                                   | 2,70                                                                   |
| Ressusage 168h/40°C  | 0,47                                                                          | 0,77                                                                   | 0,74                                                                   |

20 Les résultats du tableau montrent que la mise en œuvre d'un procédé selon l'invention (procédé A) permet d'obtenir des graisses sulfonate de calcium complexe dont la tenue thermique est non seulement maintenue mais est améliorée par rapport à une graisse obtenue par un procédé en deux phases (procédé C) ou par un procédé en une phase mais comprenant un dérivé d'acide borique (procédé B).

**Test 5 : évaluation des propriétés de tenue au cisaillement des graisses obtenues par les procédés A et C**

Il s'agit ici d'évaluer la tenue au cisaillement, et plus particulièrement la tenue au cisaillement à chaud des graisses obtenues par les procédés A et C, par la mesure de la viscosité en fonction de la température.

La viscosité est mesurée sur la norme DIN 51810-2 et est exprimée en Pa.s.

Les résultats sont décrits dans le tableau VII.

Tableau VII

| Température (°C) | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé A (procédé selon l'invention) | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé C (procédé comparatif) |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| 28               | 131,3                                                                         | 88,3                                                                   |
| 38               | 119,2                                                                         | 107,6                                                                  |
| 48               | 111,4                                                                         | 106,6                                                                  |
| 58               | 106,2                                                                         | 105                                                                    |
| 68               | 101,4                                                                         | 101,2                                                                  |
| 78               | 94,3                                                                          | 93,8                                                                   |
| 88               | 87,2                                                                          | 82,5                                                                   |
| 99               | 80,8                                                                          | 72                                                                     |
| 101              | 79,5                                                                          | 69,5                                                                   |
| 105              | 77,2                                                                          | 65,2                                                                   |
| 111              | 73,7                                                                          | 58,3                                                                   |
| 121              | 66,8                                                                          | 49,3                                                                   |
| 125              | 63,7                                                                          | 42,1                                                                   |
| 129              | 60,7                                                                          | 36,6                                                                   |
| 133              | 59,8                                                                          | 33,1                                                                   |
| 137              | 56,7                                                                          | 28,1                                                                   |
| 141              | 50,4                                                                          | 15,9                                                                   |
| 143              | 49,3                                                                          | 6,7                                                                    |
| 147              | 41,3                                                                          | 3,2                                                                    |
| 149              | 38,8                                                                          | 1,9                                                                    |
| 155              | 23,8                                                                          | 1,8                                                                    |
| 161              | 24,3                                                                          | 1,7                                                                    |
| 170              | 19,9                                                                          | 1,6                                                                    |
| 180              | 10,5                                                                          | 1,6                                                                    |

Les résultats du tableau VII montrent une différence significative du comportement à chaud entre une graisse obtenue par un procédé selon l'invention (procédé A) et une graisse obtenue par un procédé en deux phases (procédé C). En effet, les graisses 5 obtenues par un procédé selon l'invention montrent une faible diminution de viscosité lorsque la température augmente, alors que les graisses obtenues par un procédé en deux phases montrent une chute importante de la viscosité, plus particulièrement à partir de 99°C.

10 Ainsi les graisses obtenues par un procédé selon l'invention présentent une meilleure tenue thermique à chaud, et plus particulièrement au-delà de 140°C.

**Test 6 : évaluation des propriétés extrême pression des graisses obtenues par les procédés A, B et C.**

15 Il s'agit ici d'évaluer les performances extrême pression des graisses obtenues par les procédés A, B et C par le test 4 billes EP et par le test FAG FE8.

Le test 4 billes EP est effectué selon la norme DIN 51350/4 et est exprimée en daN.

Le test FAG FE8 est évalué selon la norme DIN 51819 dans les conditions suivantes :

20 - vitesse de rotation : 7,5 rpm,  
- charge : 80 kN,  
- température : 160°C,  
- durée du test : 500h,  
- roulements à billes graissés avec chacune des graisses obtenues par les procédés A, B  
25 et C.

Les résultats du test FAG FE8 correspondent à l'usure des billes et sont exprimés en mg ; plus les valeurs sont faibles, meilleures sont les performances extrême pression.

Les résultats sont décrits dans le tableau VIII

Tableau VIII

|                  | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé A (procédé selon l'invention) | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé B (procédé comparatif) | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé C (procédé comparatif) |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Test 4 billes EP | 380-400                                                                       | 420-440                                                                | 420-440                                                                |
| Test FAG FE8     | <2/<2                                                                         | 2/4                                                                    | 39/16                                                                  |

Les résultats du tableau VIII montrent que la mise en œuvre d'un procédé selon l'invention (procédé A) permet d'obtenir des graisses sulfonate de calcium complexe dont 5 les performances extrême pression sont non seulement maintenues mais sont améliorées par rapport à une graisse obtenue par un procédé en deux phases (procédé C) ou par un procédé en une phase mais comprenant un dérivé d'acide borique (procédé B).

**Test 7 : évaluation des propriétés anti corrosion des graisses obtenues par les procédés A, B et C.**

Il s'agit ici d'évaluer, par le test Emcor, les propriétés anti corrosion des graisses obtenues par les procédés A, B et C..

15 Le test Emcor est évalué selon la norme ISO 11007.

Les résultats sont décrits dans le tableau IX.

Tableau IX

|            | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé A (procédé selon l'invention) | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé B (procédé comparatif) | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé C (procédé comparatif) |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Test Emcor | 0-0                                                                           | 0-0                                                                    | 0-0                                                                    |

20 Les résultats montrent que les performances anti corrosion des graisses obtenues par le procédé selon l'invention (procédé A) sont maintenues par rapport à une graisse obtenue

par un procédé en deux phases (procédé C) ou par un procédé en une phase mais comprenant un dérivé d'acide borique (procédé B).

**Test 8 : évaluation des propriétés anti-usure des graisses obtenues par les**

**procédés A, B et C**

Il s'agit ici d'évaluer les propriétés anti-usure des graisses obtenues par les procédés A, B et C, par la mise en œuvre du test 4 billes selon la norme ASTM D2266.

Le test 4 billes est mis en œuvre dans les conditions suivantes :

- durée : 1h,

- charge : 40 kgs,

- température : 75°C.

Les résultats sont décrits dans le tableau X.

Tableau X

|               | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé A (procédé selon l'invention) | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé B (procédé comparatif) | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé C (procédé comparatif) |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Test 4B usure | 0,38                                                                          | 0,39                                                                   | 0,40                                                                   |

Les résultats montrent que les performances anti-usure des graisses obtenues par le procédé selon l'invention (procédé A) sont maintenues par rapport à une graisse obtenue par un procédé en deux phases (procédé C) ou par un procédé en une phase mais comprenant un dérivé d'acide borique (procédé B).

**Test 9 : évaluation du moussage associé au procédé selon l'invention**

Il s'agit ici d'évaluer l'existence du phénomène de moussage lors de la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Le moussage peut avoir des conséquences néfastes pour le procédé, pouvant notamment se manifester par un risque de débordement du mélange présent dans le réacteur et donc une perte de produit à l'issu du procédé mais également par un temps de préparation plus long.

Le moussage peut également avoir des conséquences néfastes sur la graisse obtenue à l'issue du procédé, pouvant notamment se manifester par une détérioration des propriétés physico-chimiques de la graisse.

On a préparé une graisse selon le procédé A et une graisse selon le procédé D.

5

Le phénomène de moussage lors de la fabrication des graisses obtenues respectivement par le procédé A et le procédé D a été évalué par observation visuelle.

10 Lors de la fabrication de la graisse par le procédé A selon l'invention, il n'a pas été observé de phénomène de moussage, alors que le procédé D de fabrication d'une graisse a fait apparaître un moussage significatif.

**Test 10 : évaluation des caractéristiques physico-chimiques des graisses obtenues par les procédés E et F**

15

Il s'agit ici d'évaluer les caractéristiques physico-chimiques des graisses obtenues par les procédés E et F, et plus particulièrement leur grade.

Le grade NLGI des graisses E et F est décrit dans le tableau XI.

Tableau XI

|                           | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé E (procédé selon l'invention) | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé F (procédé comparatif) |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Grade NLGI <sup>(1)</sup> | 1,5-2                                                                         | Non mesurable                                                          |

20

<sup>(1)</sup> cf tableau II ci-dessus .

Les résultats montrent que la mise en œuvre du procédé selon l'invention (procédé E) permet d'obtenir une graisse avec le grade requis, alors que la mise en œuvre du procédé comparatif (procédé F) ne comprenant pas d'étape de mise sous pression selon l'invention aboutit à une graisse liquide ne répondant aucunement au grade recherché.

25

**Test 11 : évaluation des propriétés de tenue thermique des graisses obtenues par les procédés E et F.**

Il s'agit ici d'évaluer la tenue thermique de graisses obtenues par les procédés E et F par 5 la mesure du point de goutte.

Le point de goutte est mesuré selon la norme NF T60-627 et est exprimé en degré Celsius.

Les résultats sont décrits dans le tableau XII.

10 Tableau XII

|                      | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé E (procédé selon l'invention) | Graisse obtenue par la mise en œuvre du procédé F (procédé comparatif) |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Point de goutte (°C) | >300                                                                          | Pas mesurable (produit liquide)                                        |

Les résultats montrent que la mise en œuvre d'un procédé selon l'invention (procédé E) permet d'obtenir une graisse ayant une bonne tenue thermique, alors que la mise en œuvre d'un procédé comparatif (procédé F) ne comprenant pas d'étape de mise sous pression selon 15 l'invention aboutit à un produit liquide dont la tenue thermique ne peut pas être évaluée.

Ainsi, les exemples ci-dessus démontrent l'intérêt de la mise en œuvre du procédé selon l'invention pour la préparation d'une graisse sulfonate de calcium complexe par rapport à un procédé en deux phases, permettant d'avoir un temps de préparation significativement réduit. De plus les graisses sulfonate de calcium complexe obtenues par le procédé selon

20 l'invention conservent une bonne stabilité mécanique, de bonnes performances anti corrosion et anti-usure tout en ayant une tenue thermique et des performances extrême pression améliorées, tout cela en l'absence d'acide borique.

Les exemples montrent également l'importance de l'étape c) selon l'invention dans l'objectif d'obtenir des graisses sulfonate de calcium complexe présentant une structure 25 ainsi que des propriétés physico-chimiques, mécaniques et de tenue thermique satisfaisantes.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une graisse sulfonate de calcium complexe comprenant au moins les étapes suivantes :
  - 5 a) préparation, dans un réacteur, d'un savon sulfonate de calcium complexe comprenant du carbonate de calcium, le carbonate de calcium se présentant sous la forme de calcite,
  - b) fermeture du réacteur,
  - c) montée en température dans le réacteur jusqu'à une température d'au moins 130°C et sous une pression d'au moins 400 kPa,
  - 10 d) décompression et élimination de l'eau contenue dans le réacteur,
  - e) refroidissement du réacteur,

ledit procédé ne comprenant pas l'ajout d'acide borique ou de dérivé d'acide borique.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'étape a) comprend les étapes :
  - a.i) mélange, dans le réacteur, d'au moins une huile de base et d'au moins un sulfonate de calcium surbasé,
  - a.ii) ajout d'au moins un acide carboxylique comprenant au moins 12 atomes de carbone, ou au moins 12 atomes de carbone et au moins un groupement –OH, à une température d'au moins 20°C,
  - 20 a.iii) ajout d'au moins un acide sulfonique comprenant au moins 12 atomes de carbone à une température d'au moins 50°C,
  - a.iv) ajout d'eau à une température d'au moins 50°C,
  - a.v) ajout d'au moins un acide carboxylique comprenant au moins 2 atomes de carbone à une température d'au moins 50°C,
  - 25 a.vi) fermeture du réacteur,
  - a.vii) montée en température jusqu'à une température d'au moins 80°C,
  - a.viii) ouverture du réacteur,
  - a.ix) ajout de chaux à une température d'au moins 90°C.
- 30 3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel les étapes a.i) à a.iii) sont mises en œuvre dans un ordre différent.

4. Procédé selon la revendication 2 ou 3 dans lequel la teneur en poids de sulfonate de calcium va de 35 à 55%, par rapport au poids total des réactifs de départ.
5. Procédé selon la revendication 2 ou 3, dans lequel la teneur en poids de sulfonate de calcium va de 45 à 65% par rapport au poids total des réactifs de départ.
10. Procédé selon la revendication 2 ou 3, dans lequel la teneur en poids de sulfonate de calcium va de 50 à 60% par rapport au poids total des réactifs de départ.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 6 dans lequel l'acide carboxylique de l'étape a.ii) est choisi parmi les acides carboxyliques et les acides hydroxycarboxyliques comprenant de 12 à 24 atomes de carbone.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 6 dans lequel l'acide carboxylique de l'étape a.ii) est choisi parmi les acides carboxyliques et les acides hydroxycarboxyliques comprenant de 16 à 20 atomes de carbone.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 8 dans lequel la teneur en poids d'acide carboxylique ajouté dans l'étape a.ii) va de 1 à 4%, par rapport au poids total des réactifs de départ.
20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 8 dans lequel la teneur en poids d'acide carboxylique ajouté dans l'étape a.ii) va de 1,5 à 3% par rapport au poids total des réactifs de départ.
25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 10 dans lequel l'acide sulfonique de l'étape a.iii) est choisi parmi les acides sulfoniques de formule (I) :  
$$[(R_1-A)_x-SO_3M_y] \quad (I)$$
30. dans laquelle :
  - $R_1$  représente un groupement alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant au moins 10 atomes de carbone ;
  - $A$  représente un groupement hydrocarboné aromatique ;
  - $M$  représente un atome d'hydrogène ou un atome de calcium ;

- x représente 1 ou 2 ;
- y représente 1 ou 2 ;
- lorsque M représente un atome de calcium, y représente 2,
- lorsque M représente un atome d'hydrogène, y représente 1.

5

12. Procédé selon la revendication 11 dans lequel :

- le groupement alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé R<sub>1</sub> comprend de 10 à 15 atomes de carbone ; et
- le groupement hydrocarboné aromatique A est choisi parmi le benzène, le naphtalène ou le phénanthrène .

10

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 12 dans lequel la teneur en poids d'acide sulfonique ajouté dans l'étape a.iii) va de 0,5 à 4%, par rapport au poids total des réactifs de départ.

15

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 12 dans lequel la teneur en poids d'acide sulfonique ajouté dans l'étape a.iii) va de 1 à 3%, par rapport au poids total des réactifs de départ.

20

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 14 dans lequel la teneur en poids d'eau ajouté dans l'étape a.iv) va de 1 à 10%, par rapport au poids total des réactifs de départ.

25

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 14 dans lequel la teneur en poids d'eau ajouté dans l'étape a.iv) va de 3 à 8%, par rapport au poids total des réactifs de départ.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 16 dans lequel l'étape a.iv) est mise en œuvre à une température allant de 50 à 60°C.

30

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 17 dans lequel l'acide carboxylique de l'étape a.v) est choisi parmi les acides carboxyliques comprenant de 2 à 6 atomes de carbone.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 17 dans lequel l'acide carboxylique de l'étape a.v) est choisi parmi les acides carboxyliques comprenant de 2 à 4 atomes de carbone.
- 5 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 19 dans lequel la teneur en poids d'acide carboxylique ajouté dans l'étape a.v) va de 0,1 à 1%, par rapport au poids total des réactifs de départ.
- 10 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 19 dans lequel la teneur en poids d'acide carboxylique ajouté dans l'étape a.v) va de 0,4 à 0,8%, par rapport au poids total des réactifs de départ.
22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 21 dans lequel l'étape a.vii) est mise en œuvre à une température d'au moins 85°C.
- 15 23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 21 dans lequel l'étape a.vii) est mise en œuvre à une température de 85 à 95 °C.
- 20 24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 23 dans lequel la teneur en poids de chaux ajoutée dans l'étape a.ix) va de 0,1 à 4%, par rapport au poids total des réactifs de départ.
- 25 25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 23 dans lequel la teneur en poids de chaux ajoutée dans l'étape a.ix) va de 0,5 à 2,5%, par rapport au poids total des réactifs de départ.
- 30 26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 25 dans lequel la température de l'étape c) va de 130 à 160°C.
27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 25 dans lequel la température de l'étape c) va de 130 à 150°C.
28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 27 dans lequel la pression de l'étape c) va de 400 à 700 kPa.

29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 27 dans lequel la pression de l'étape c) va de 500 à 650 kPa.
30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 29 dans lequel la pression dans le réacteur dans l'étape c) est maintenue à une pression allant de 500 à 650 kPa, à une température allant de 130 à 150°C, pendant une durée d'au moins 15 min.
- 5 31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 29, dans lequel la pression dans le réacteur dans l'étape c) est maintenue à une pression aux environs de 600 kPa, à une température aux environs de 140°C, pendant une durée allant de 15 à 60 min.
- 10 32. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 31 dans lequel le refroidissement de l'étape e) est mis en œuvre par l'abaissement de la température jusqu'à une température inférieure ou égale à 90°C.
- 15 33. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 31 dans lequel le refroidissement de l'étape e) est mis en œuvre par l'abaissement de la température jusqu'à une température de 70 à 90°C.
- 20 34. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 33 comprenant une étape d.i) mise en œuvre après l'étape d) et avant l'étape e) et comprenant l'ajout supplémentaire d'au moins une huile de base.
- 25 35. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 34 comprenant une étape f) mise en œuvre après l'étape e) et comprenant l'ajout d'au moins un additif supplémentaire.