

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **88400945.7**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 10 M 135/26**
C 10 M 173/00
// C10N30/06

㉑ Date de dépôt: **19.04.88**

③① Priorité: **24.04.87 FR 8705778**

④③ Date de publication de la demande:
26.10.88 Bulletin 88/43

⑧④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur: **SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE**
Société anonyme dite
Tour Elf 2, Place de la Coupole La Défense 6
F-92400 Courbevoie (FR)

⑦② Inventeur: **Guesnet, Patrice**
4 Rue Ramon de Carbonière
F-64000 Pau (FR)

Kawamura, Tetsuchi
32-28-805, Hon Machi, 1-Chome
Nakano-ku Tokyo (JP)

Savin, Gérard
3 Rue des Gaves
F-64121 Serre-Castet (FR)

Poncet, Sabine
Palais des Pyrénées Entrée A
F-64000 Pau (FR)

Castera, Charles
13 Lotissement Nogaret
F-64300 Sainte-Suzanne (FR)

⑦④ Mandataire: **Leboulenger, Jean et al**
ATOCHEM Département Propriété Industrielle
F-92091 Paris la Défense 10 Cédex 42 (FR)

⑤④ **Additifs hydrosolubles à effet extrême pression pour fluides fonctionnels aqueux, fluides fonctionnels et compositions aqueuses concentrées renfermant lesdits additifs.**

⑤⑦ Cette invention concerne l'utilisation comme additifs extrême pression pour fluides fonctionnels aqueux de sels hydrosolubles du disulfure de l'acide 3-mercaptopropionique.

Ces sels peuvent être obtenus par oxydation de l'acide 3-mercaptopropionique, suivie de la mise en contact du disulfure obtenu avec une base organique ou inorganique.

Les fluides fonctionnels sont utilisés lors d'opérations industrielles comme par exemple l'usinage des métaux.

Description

**ADDITIFS HYDROSOLUBLES A EFFET EXTREME PRESSION POUR FLUIDES FONCTIONNELS AQUEUX,
FLUIDES FONCTIONNELS ET COMPOSITIONS AQUEUSES CONCENTREES RENFERMANT LESDITS
ADDITIFS**

- 5 La présente invention concerne des additifs extrême pression pour fluides fonctionnels aqueux ainsi que des fluides fonctionnels et des compositions aqueuses concentrées renfermant lesdits additifs.
- Beaucoup d'opérations industrielles, comme par exemple l'usinage des métaux tel que le perçage, le meulage, le tournage, le fraisage, le laminage, le tréfilage ou l'emboutissage, nécessitent la présence de fluides dits fonctionnels.
- 10 Le rôle de ces fluides est de diminuer les efforts de coupe, refroidir la pièce pour obtenir de bonnes caractéristiques dimensionnelles, éliminer les copeaux de la zone de coupe, donner un bon fini de surface à la pièce et accroître la durée de vie de l'outil.
- L'eau dont la chaleur spécifique, la chaleur de vaporisation et la conductibilité thermique sont élevées est le meilleur agent de refroidissement. Comme il est en même temps le plus économique et le plus inoffensif vis-à-vis de l'environnement, l'emploi de fluides fonctionnels aqueux se généralise. Ces fluides fonctionnels
- 15 aqueux peuvent être des solutions aqueuses vraies de différents additifs dans l'eau, appelés fluides synthétiques ou bien des microémulsions, appelées fluides semi-synthétiques. Les fluides semi-synthétiques renferment en plus de l'eau, des huiles minérales et des tensioactifs.
- Pour les opérations d'usinage à haute pression, l'utilisation de fluides fonctionnels aqueux n'a pas encore
- 20 trouvé de solution satisfaisante.
- Pour ces opérations, la friction entre surfaces métalliques devient très importante et il est nécessaire d'utiliser des additifs extrême pression. Le rôle de ces additifs consiste à former une couche de protection sur les surfaces métalliques. Cette couche ou film protecteur évite le grippage ou pire la soudure de la pièce travaillée avec l'outil de travail.
- 25 Les plus couramment utilisés parmi ces additifs extrême pression, puisque les plus efficaces, sont des additifs soufrés. Le contact des surfaces métalliques chaudes provoque la décomposition des produits soufrés et la formation d'une couche, continuellement renouvelée, de sulfures métalliques de protection.
- Les produits soufrés employés comme additifs extrême pression dans les lubrifiants à base d'huiles minérales ou d'émulsions sont des polysulfures de dialkyle, les polyisobutènes soufrés et les esters d'acides
- 30 gras sulfurés. Tous ces produits sont peu ou pas solubles dans l'eau.
- On a essayé de pallier cet inconvénient par l'emploi d'additifs extrême pression solubles dans l'eau.
- L'article de R.W. MOULD de la British Petroleum Co Ltd. (Journal of the American Society of Lubrication Engineers 33(6)291-298 (1977)) étudie l'efficacité d'un certain nombre de produits halogénés ou soufrés
- 35 hydrosolubles comme additifs extrême pression pour fluides aqueux. Les produits halogénés, en général chlorés, sont très peu efficaces. Les produits soufrés étudiés, comme les sels de sodium de l'acide thioalicyclique, de l'acide 2-mercaptopropionique, 2-2'-dithiodibenzoïque, 2,2'-dithiodipropionique, le disodium-L-cystine et le disodiumdithiodiglycolate sont peu stables et favorisent les développements bactériens et la libération d'hydrogène sulfuré.
- Les formulations de ces produits requièrent pour être stabilisées l'addition de quantités importantes
- 40 d'agents bactéricides couramment utilisés dans les émulsions mais généralement exclus des fluides fonctionnels.
- Le brevet américain 4.250.046 décrit l'utilisation du diethanoldisulfure comme additif extrême pression. Ce produit est cependant incompatible avec de nombreux additifs couramment utilisés dans la formulation de fluides semi synthétiques.
- 45 Nous avons trouvé maintenant un additif extrême pression, soluble dans l'eau, efficace et stable.
- L'additif extrême pression pour fluides fonctionnels aqueux selon l'invention consiste en un sel hydrosoluble, de l'acide 3,3'-dithiodipropionique (SCH₂CH₂CO₂H)₂ ou disulfure de l'acide 3-mercaptopropionique.
- 50 Par sel hydrosoluble on entend ici tout sel, minéral ou organique, dont la solubilité dans l'eau à température ambiante est d'au moins 0,01 %, les sels préférés étant ceux dont la solubilité est d'au moins 0,1 %.
- Le disulfure de l'acide 3-mercaptopropionique est un produit connu qui se prépare facilement par oxydation de l'acide 3-mercaptopropionique par le soufre ou un oxydant classique tel que l'eau oxygénée.
- Les sels utilisés selon l'invention s'obtiennent de façon connue en soi par neutralisation en milieu aqueux du
- 55 disulfure avec une base organique ou inorganique. A cet effet, on peut utiliser les oxydes, hydroxydes ou carbonates des métaux alcalins ou de métaux alcalinoterreux, l'ammoniaque ou les bases organiques azotées. Comme bases organiques azotées conduisant à des sels hydrosolubles, on peut citer plus particulièrement les mono-, di- ou trialkylamines et cycloalkylamines ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone au total (de préférence de 1 à 6), ainsi que les alkylamines substituées sur au moins un radical alkyle par un ou plusieurs groupements hydrophiles tels que OH, COOH ou poly(oxyéthylène et/ou propylène). On
- 60 utilise avantageusement les mono-, di- ou triéthanolamines.
- Les solutions aqueuses des sels selon l'invention sont parfaitement stables et se conservent aisément sans dégagement d'hydrogène sulfuré même en milieu neutre à pH7. Si on le désire, on peut aussi isoler les sels de bases inorganiques sous forme de cristaux.

Les sels selon l'invention sont incorporés aux fluides aqueux en concentration pondérale allant de 0,01 à 20 %, et de préférence de 0,1 à 10 %.

Ils peuvent être utilisés seuls mais en général on les utilise en mélange avec d'autres additifs usuels des fluides aqueux. Parmi ces additifs on peut mentionner les additifs à effet anti-usure, anti-rouille et anti-mousse.

Les fluides fonctionnels aqueux sont de nature synthétique ou semi synthétique. Les fluides synthétiques sont des solutions aqueuses vraies de différents additifs dans l'eau. Leur effet lubrifiant peut être amélioré par addition de polyglycols tels que les polyéthylèneglycols, les polypropylèneglycols ou leurs copolymères.

Les fluides semi-synthétiques sont des microémulsions renfermant une huile minérale ou synthétique et un tensioactif. L'huile améliore les propriétés lubrifiantes du fluide aqueux.

Comme les sels du disulfure de l'acide 3-mercaptopropionique sont parfaitement stables en milieu aqueux, il est possible de les stocker sous forme de mélanges concentrés d'additifs que l'on dilue au moment de l'utilisation. Ces concentrés renferment entre 1 et 50 % en poids et de préférence entre 15 et 35 % de disulfure de l'acide 3-mercaptopropionique, ainsi que, éventuellement, d'autres additifs usuels comme les additifs anti-rouille, anti-usure et anti-mousse, les agents tensioactifs, des polyglycols ou des huiles minérales ou synthétiques.

L'efficacité des additifs selon l'invention est évaluée par des essais sur machine à 4 billes par le test dit en 10 points (norme ASTM D 2783).

Un test machine 4 billes comporte 10 essais successifs au cours desquels une bille emprisonnée dans un mandrin tourne pendant 10 secondes sur trois billes maintenues dans une coupelle remplie du fluide extrême pression à tester. Par un système de poids, les trois billes appuient de plus en plus fortement, d'un essai au suivant, sur la bille tournante (les poids sont en progression géométrique).

Au cours de chacun des essais le diamètre des empreintes observées sur les trois billes fixes est mesuré et on trace une courbe A en échelle logarithmique donnant le diamètre d'empreinte en fonction de la charge appliquée.

GRIPPAGE (ou dernière charge avant grippage) est la charge à partir de laquelle la courbe A s'éloigne d'une ligne idéale, appelée ligne de HERTZ. Elle correspond à la présence de quelques points de soudure au contact entre les billes. Le diamètre d'empreinte ou d'usure croît subitement.

SOUDURE (ou charge de soudure) est la charge à partir de laquelle les 4 billes sont soudées entre elles en empêchant la rotation de la bille supérieure sur les trois autres.

CMH (ou charge maximale de HERTZ) est un coefficient sans dimension basé sur la mesure d'empreintes que forme la bille supérieure sur les trois billes inférieures fixes. Plus ce coefficient, sans vraie signification physique, est élevée, plus l'huile testée est considérée comme bonne du point de vue de l'extrême pression.

Les exemples 1 à 7 suivants illustrent l'invention sans la limiter. Les sels utilisés ont été obtenus et mis en oeuvre sous forme de solutions aqueuses préparées comme dans l'exemple type suivant :

PREPARATION TYPE

Dans un réacteur agité, on dissout 1050 g (5 moles) du disulfure de l'acide 3-mercaptopropionique dans 1590 ml d'eau, puis on ajoute lentement 610 g (10 moles) de monoéthanolamine pure. La solution obtenue qui contient environ 50 % de 3,3'-dithiodipropionate de di(monoéthanolamine) peut être utilisée telle quelle ou sous forme diluée.

EXEMPLE 1 : Sel de diéthanolamine du disulfure de l'acide 3-mercaptopropionique (DEA DAM 3 P)

Ce sel a été incorporé à diverses concentrations dans un fluide synthétique (solution aqueuse) renfermant 5 % de ELF XT 6720 ou dans un fluide semi synthétique (microémulsion) renfermant 5 % de ELF TX 6760.

Les ELF XT 6720 et 6760 sont des concentrés d'additifs commerciaux amenant à l'eau de bonnes propriétés lubrifiantes (onctuosité, propriétés anticorrosion ...).

Le XT 6720 est un concentré soluble dans l'eau, renfermant des polyglycols.

Le XT 6760 est un concentré microémulsionnable renfermant notamment un tensioactif et une huile minérale.

	Concentré d'additifs	% Soufre provenant du DEA DAM 3 P	Résultats machine 4 billes (Tests dits en 10 points)		
			GRIPPAGE	SOUDURE	CMH
5	XT 6720 (5 %)	0	80 daN	126 daN	34
	" "	0,15	80	160	37,6
	" "	0,5	80	400	74,0
10	" "	1	80	400	78,1
	XT 6760 (5 %)	0	80 daN	126 daN	32
	" "	0,15	80	160	38,6
15	" "	0,5	80	400	74,7
	" "	1	100	500	77,6

20

L'addition de DEA DAM 3 P dans une formulation commerciale classique permet d'améliorer considérablement les propriétés extrême pression de celle-ci. (CMH passant de 32 ou 34 à 77-78).

EXEMPLE 2 même que précédent avec sel de monoéthanolamine (MEA DAM 3 P).

25

	Concentré d'additifs	% Soufre provenant du MEA DAM 3 P	Résultats machine 4 billes (Tests dits en 10 points)		
			GRIPPAGE	SOUDURE	CMH
30	XT 6720 (5 %)	0	80 daN	126 daN	34
	" "	0,15	80	160	38
35	" "	0,5	80	400	73,2
	" "	1	100	500	79,0
	XT 6760 (5 %)	0	80 daN	126 daN	32
40	" "	0,15	80	160	38,7
	" "	0,5	80	400	74,5
	" "	1	100	500	78,6

45

EXEMPLE 3 Idem avec le sel d'ammonium (NH₄ DAM 3 P)

50

55

60

65

Concentré d'additifs	% Soufre provenant du NH ₄ DAM3P	Résultats machine 4 billes		
		GRIPPAGE	SOUDURE	CMH
XT 6720 (5 %)	0	80 daN	126 daN	34
" "	0,15	80	160	37,7
" "	0,5	80	400	70,9
" "	1	80	400	75,5
XT 6760 (5 %)	0	80 daN	126 daN	32
" "	0,15	80	160	37,9
" "	0,5	80	400	71
" "	1	80	400	75,4

EXEMPLE 4 Idem avec le sel de sodium (Na DAM 3 P)

Concentré d'additifs	% Soufre provenant du Na DAM3P	Essais machine 4 billes		
		GRIPPAGE	SOUDURE	CMH
XT 6720 (5 %)	0	80 daN	126 daN	34
" "	0,15	80	160	37,3
" "	0,5	80	400	72,7
" "	1	80	400	75,5
XT 6760 (5 %)	0	80 daN	126 daN	32
" "	0,15	80	160	38,1
" "	0,5	80	400	73,5
" "	1	80	400	76,0

EXEMPLE 5 Idem avec le sel de calcium (Ca DAM 3 P)

	Concentré d'additifs	% Soufre provenant du Ca DAM3P	Essais machine 4 billes		
			GRIPPAGE	SOUDURE	CMH
5	XT 6720 (5 %)	0	80 daN	126 daN	34
	" "	0,15	80	160	37,7
10	" "	0,5	80	400	71,9
	XT 6760 (5 %)	0	80 daN	126 daN	32
	" "	0,15	80	160	38,4
15	" "	0,5	80	400	72,2

20

EXEMPLE 6 :

Le sel de diéthanolamine du disulfure de l'acide 3-mercapto-propionique (DEA DAM 3 P) a été utilisé. Un polyéthylène glycol de masse molaire moyenne 400 (noté PEG 400) a été incorporé à la phase aqueuse pour en améliorer les propriétés lubrifiantes.

25

	ADDITIFS	% soufre provenant de DEA DAM 3 P	Essais machine 4 billes		
			GRIPPAGE	SOUDURE	CMH
30	PEG 400 (12 %)	0	200 daN	20 daN	28
35	" "	0,5	250	50	45

40

EXEMPLE 7 :

Même sel que précédemment (DEA DAM 3 P) les propriétés lubrifiantes étant améliorées par addition de polypropylène glycol de masse molaire moyenne 425 (noté PPG 425).

45

	ADDITIFS	% soufre provenant de DEA DAM 3 P	Essais machine 4 billes		
			GRIPPAGE	SOUDURE	CMH
50	PPG 425 (12 %)	0	126 daN	13 daN	14
55	" "	0,1	126	32	29
	" "	0,5	200	40	38

60

65

Revendications

- 5
1. Additif à effet extrême pression pour fluides fonctionnels aqueux, caractérisé en ce qu'il consiste en un sel hydrosoluble du disulfure de l'acide 3-mercaptopropionique.
2. Additif selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel hydrosoluble est un sel de métal alcalin ou alcalinoterreux. 10
3. Additif selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel hydrosoluble est un sel formé avec l'ammoniaque ou une base organique azotée.
4. Additif selon la revendication 3, caractérisé en ce que la base organique azotée est choisie parmi les mono-, di- ou trialkylamines ou cycloalkylamines ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone au total, et les alkylamines substituées sur au moins un radical alkyle par un ou plusieurs groupements hydrophiles. 15
5. Additif selon la revendication 4, caractérisé en ce que la base organique azotée est la mono-, di- ou triéthanolamine.
6. Fluide fonctionnel aqueux, caractérisé en ce qu'il renferme de 0,01 à 20 % en poids, de préférence 0,1 à 10 % en poids, d'un sel hydrosoluble selon l'une des revendications 1 à 5. 20
7. Fluide fonctionnel aqueux selon la revendication 6 caractérisé en ce qu'il renferme en outre au moins un additif choisi parmi les additifs à effet anti-usure, anti-rouille et anti-mousse.
8. Fluide fonctionnel aqueux selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce qu'il renferme en outre un polyglycol tel que les polyéthylèneglycols, les polypropylèneglycols ou leurs copolymères.
9. Fluide fonctionnel aqueux selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce qu'il renferme en outre un tensio-actif et une huile minérale ou synthétique sous forme de microémulsion. 25
10. Composition aqueuse concentrée, caractérisée en ce qu'elle renferme de 1 à 50 % poids, de préférence 15 à 35 % poids, d'un sel hydrosoluble selon l'une des revendications 1 à 5.
11. Composition aqueuse selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle renferme en outre au moins un additif choisi parmi les additifs à effet anti-usure, anti-rouille, anti-mousse, les polyglycols, les tensio-actifs et les huiles minérales ou synthétiques. 30
12. Procédé d'usinage des métaux en présence d'un fluide fonctionnel aqueux, caractérisé en ce que ce fluide contient un sel hydrosoluble selon l'une des revendications 1 à 5. 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
X	DE-A-3 014 654 (ASAHI CHEMICAL CO., LTD) * Page 18, ligne 31 - page 19, ligne 6; page 21, lignes 25-27 *	1,2	C 10 M 135/26 C 10 M 173/00 // C 10 N 30/06
A	---	6,7,9-12	
X	DE-A-2 642 666 (M&T CHEMICALS INC.) * Revendications 1,4,15; page 25, lignes 10-17,32 * & US-A-4 036 709	1-5	
A	---	6,7,9-12	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 90, 1979, page 38, résumé no. 122566t, Columbus, Ohio, US; & JP-A-78 134 049 (SANKYO ORGANIC CHEMICALS CO., LTD) 22-11-1978 * Résumé *	1,2	
A	IDEM	6,7,9-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
D,X	JOURNAL OF THE AMERICAN SOCIETY OF LUBRICATION ENGINEERS, vol. 33, no. 6, juin 1977, pages 291-298; R.W. MOULD et al.: "Investigations of the activity of cutting oil additives, Part V - The EP activity of some water-based fluids" * Page 291 - page 292, ligne 35; page 293, colonne de droite, ligne 36 - page 297, ligne 2; page 298, colonne de droite, lignes 19-25 *	6,7,9-12	C 10 M
A	IDEM	4,5	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 01-08-1988	Examinateur FISCHER W.H.F.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			