

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 89402850.5

51 Int. Cl.⁵: **C10M 161/00 , //(C10M161/00,
125:18,145:36,145:38,149:12,
151:04,153:04),C10N30:04,
C10N30:12,C10N50:10**

22 Date de dépôt: 16.10.89

30 Priorité: 21.10.88 FR 8813796

71 Demandeur: **RHONE-POULENC CHIMIE**
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex(FR)

43 Date de publication de la demande:
25.04.90 Bulletin 90/17

72 Inventeur: **Segaud, Christian**
33, rue Jean de la Fontaine
F-69280 Chassieu(FR)

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

74 Mandataire: **Esson, Jean-Pierre et al**
RHONE-POULENC CHIMIE Service Brevets
Chimie 25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cedex(FR)

54 **Dispersions d'halogénures de terres rares en milieu huileux.**

57 La présente invention a pour objet des dispersions d'halogénures de terres rares, en milieu huileux et leur procédé de préparation.

Les dispersions d'halogénures de terres rares en milieu huileux de l'invention, sont caractérisées par le fait qu'elles comprennent au moins un halogénure de terre rare, une base d'huile et au moins un agent tensio-actif comportant une partie hydrophobe et une partie hydrophile constituée par des motifs d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène et, éventuellement, un groupe fonctionnel hydrophile.

EP 0 365 413 A1

DISPERSIONS D'HALOGENURES DE TERRES RARES EN MILIEU HUILEUX

La présente invention a pour objet des dispersions d'halogénures de terres rares, en milieu huileux et leur procédé de préparation. Plus précisément, l'invention a trait à des dispersions de fluorures de terres rares, en milieu huileux. L'invention vise également leur application, dans le domaine de la lubrification.

Lorsque deux surfaces, le plus souvent métalliques, sont mises en contact, il est usuel afin d'adoucir le frottement de placer entre les deux surfaces, un film d'un lubrifiant.

Les lubrifiants à base d'huiles minérales ou synthétiques sont les plus couramment utilisés. Ils renferment généralement des additifs divers : additifs améliorant l'indice de viscosité, additifs abaissant le point d'écoulement, additifs anti-usure et extrême-pression, additifs neutralisants, inhibiteurs d'oxydation, inhibiteurs de corrosion, additifs dispersants et détergents, additifs anti-mousse.

Parmi les additifs précités, les fluorures de terres rares peuvent être utilisés comme additifs extrême-pression, empêchant le contact direct des surfaces métalliques, dans des conditions sévères de fonctionnement (grippage).

Le but poursuivi par la présente invention est de fournir des dispersions d'halogénures de terres rares en milieu aqueux destinées, notamment, à être incorporées dans une formulation classique de lubrification.

Un autre but de l'invention est de disposer de dispersions présentant des propriétés de stabilité suffisantes eu égard à l'application envisagée et généralement, une stabilité est demandée dans une gamme de température allant de -10°C à $+45^{\circ}\text{C}$.

Les dispersions d'halogénures de terres rares en milieu huileux, objet de la présente invention, sont caractérisées par le fait qu'elles comprennent au moins un halogénure de terre rare, une base d'huile et au moins un agent tensio-actif comportant une partie hydrophobe et une partie hydrophile constituée par des motifs d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène et, éventuellement, un groupe fonctionnel hydrophile.

Interviennent donc, dans les dispersions huileuses d'halogénures de terres rares, au moins un halogénure d'une terre rare.

Le terme "terre rare" utilisé conformément à l'invention comprend les éléments terres rares ayant des numéros atomiques de 57 à 71 inclus et l'yttrium de numéro atomique égal à 39.

Les éléments terres rares préférés sont les terres rares cériques telles que lanthane, cérium, praséodyme, néodyme et samarium. Parmi celles-ci, le cérium est choisi préférentiellement.

Comme halogénures de terres rares, on peut citer, notamment, les chlorures ou les fluorures : ces derniers étant préférés.

La taille des agrégats, dans le cas d'un trifluorure de terre rare, s'échelonnant entre 0,05 et 3,0 μm avec une répartition granulométrique plus ou moins resserrée selon le mode d'obtention dudit fluorure, il est intéressant que la dispersion huileuse de l'invention puisse être obtenue à partir de n'importe quel fluorure de terre rare, quelle que soit sa granulométrie.

Le trifluorure de cérium, objet de la demande de brevet français n° 88/08909, qui présente une granulométrie fine et resserrée, constitue une matière première de choix.

Il présente un diamètre moyen de ses agrégats variant entre 0,1 et 0,5 μm et, de préférence, entre 0,15 et 0,30 μm : la fraction granulométrique supérieure à 1 et 2 μm étant respectivement inférieure à 10 et 5 % en poids.

Le caractère monodisperse de la distribution de la taille des agrégats est mis en évidence par l'indice de dispersion défini par le rapport

$$\frac{d_{9,4} - d_{0,6}}{2d_{5,0}}$$

qui est compris dans un intervalle allant de 0,3 à 0,6 et, de préférence, de 0,3 à 0,45.

S'agissant de l'huile intervenant dans les dispersions d'halogénures de terres rares de l'invention, on peut faire appel à une huile végétale, minérale ou synthétique.

A titre d'exemples d'huiles végétales, on peut citer l'huile de colza, l'huile de lin, l'huile de soja, l'huile de coco.

Les huiles minérales provenant du cracking pétrolier sont les huiles le plus souvent utilisées. Elles sont constituées par un mélange d'un grand nombre d'hydrocarbures qui peuvent être classés en hydrocarbures saturés à chaîne droite (n-paraffines) ou ramifiée (isoparaffines) en hydrocarbures alicycliques, en hydrocarbures aromatiques.

Les huiles dites paraffiniques contiennent essentiellement des hydrocarbures paraffiniques et isoparaffiniques, sensiblement moins d'hydrocarbures alicycliques et très peu d'hydrocarbures aromatiques.

Les huiles dites naphthéniques ont des teneurs en hydrocarbures alicycliques et aromatiques plus élevées.

5 Les huiles paraffiniques, naphthéniques ou leur mélange sont préférées selon l'invention.

Il est également possible de faire appel à une huile synthétique et l'on peut citer, sans caractère limitatif, les esters organiques, les esters phosphoriques, les polyalcoylène glycols, les hydrocarbures synthétiques, les huiles silicones, etc...

10 Les esters organiques répondent généralement à la formule $R' OOC(CH_2)_n COOR'$ dans laquelle R' est un radical alcoyle linéaire ou ramifié ayant environ de 6 à 9 atomes de carbone et n est un nombre compris entre 2 et environ 20. Les esters d'alcoyle des acides adipique, azélaïque ou sébacique sont préférés.

Les esters phosphoriques susceptibles d'être mis en oeuvre répondent à la formule $OP(OR'')_3$ dans laquelle R'' peut être un radical alkyle ou aryle ayant environ 4 à 20 atomes de carbone. Le tricrésylphosphate est un exemple de cette classe d'huiles synthétiques.

15 Comme exemples d'huiles du type polyalcoylène glycols, on peut mentionner le polypropylène glycol et des mélanges de polyéthylène glycol et de polypropylène glycol.

On peut également mettre en oeuvre une huile synthétique préparée par polymérisation d'une oléfine, notamment de l'isobutylène.

20 Comme exemples d'huiles silicones, on peut citer les diméthyl-polysiloxanes, les diphenyl-polysiloxanes, les méthylphényl-polysiloxanes.

L'agent tensio-actif intervenant dans les dispersions d'halogénures de terres rares de l'invention présente une partie hydrophobe ayant, de préférence, la même nature chimique que la base d'huile afin de permettre sa solubilisation dans l'huile.

25 La partie hydrophobe peut être constituée par un groupe hydrocarboné tel que, par exemple, un groupe alkyle linéaire ou ramifié ou cycloalkyle saturé ou insaturé, un groupe phényle ou alkylphényle, un groupe naphthyle ou alkyl-naphthyle.

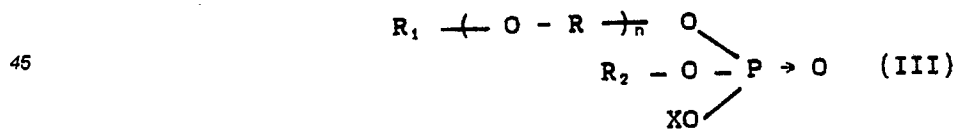
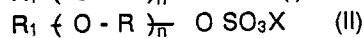
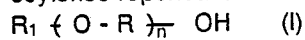
La partie hydrophile du tensio-actif est capable de s'adsorber à la surface du solide, à savoir l'halogénure de terre rare. Elle peut comprendre des motifs oxyéthylénés et/ou oxypropylénés et éventuellement des groupes anioniques tels que sulfonate, sulfate ou phosphate.

30 Le nombre de motifs d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène par mole de tensio-actif est avantageusement inférieur ou égal à 12. Il est choisi, préférentiellement, entre 2 et 8.

Comme agents tensio-actifs susceptibles d'être mis en oeuvre dans les dispersions d'halogénures de terres rares de l'invention, on peut faire appel :

- aux alcools gras aliphatiques polyoxyalcoylénés, éventuellement sulfatés ou phosphatés.
- 35 - aux alkylphénols polyoxyalcoylénés, éventuellement sulfatés ou phosphatés.
- aux poly(phényl-1 alkyl)phénols polyoxyalcoylénés, éventuellement sulfatés ou phosphatés.
- aux amides ou les amines d'acides gras, huiles ou graisses polyoxyalcoylénés.

40 Convient tout-à-fait à la mise en oeuvre de l'invention, les alcools gras polyoxyalcoylénés, les sulfates mixtes d'alcools gras polyoxyalcoylénés ou les esters phosphoriques des alcools gras polyoxyalcoylénés répondant à l'une des formules (I) à (III) suivantes :



50 dans les formules (I) à (III) :

- n est compris entre 1 et environ 12,
- X est un atome d'hydrogène ou un reste d'une base minérale ou organique
- R est un radical alcoylène ayant 2 et/ou 3 atomes de carbone
- R_2 est :
- 55 . soit un reste X : les deux restes X (quand $R_2 = X$) pouvant être identiques ou différents,
- . soit l'un des radicaux $R_1 \left(O - R \right)_n$: les radicaux R_2 et $R_1 \left(O - R \right)_n$ pouvant être identiques ou différents.
- R_1 représente un radical aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé contenant d'environ 4 à environ

30 atomes de carbone

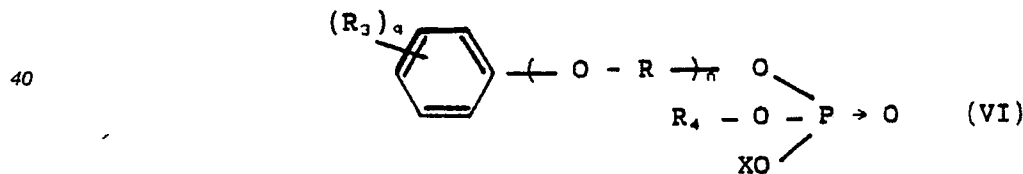
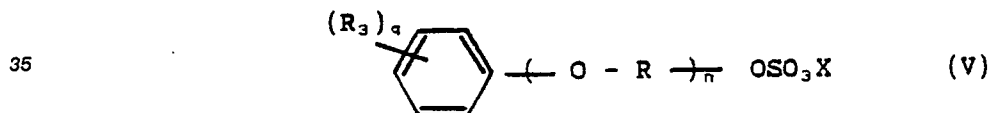
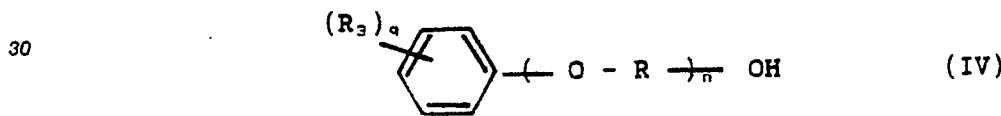
Dans l'exposé qui suit de l'invention, on entend par reste d'une base minérale ou organique, un atome de métal, le plus souvent alcalin tel que sodium ou potassium, un radical ammonium ou un reste d'ammonium de formule $N(R_k R_l R_m R_n)$ dans laquelle R_k représente de l'hydrogène et R_l, R_m, R_n identiques ou différents, représentent de l'hydrogène, des radicaux alcoyle ou hydroxyalcoyle linéaires ou ramifiés ayant de 1 à environ 4 atomes de carbone ou des radicaux phényle : deux des radicaux alcoyles pouvant former un radical unique divalent contenant éventuellement un atome d'oxygène.

Les agents tensio-actifs préférés répondent à l'une des formules (I) à (III) dans lesquelles :

- n est compris entre 2 et 8
- X est un atome d'hydrogène, un atome de sodium, de potassium, un radical ammonium, une monoéthanolamine, une diéthanolamine, une triéthanolamine
- R est un radical éthylène et/ou propylène
- R_1 représente un radical aliphatique linéaire ou ramifié saturé ou insaturé ayant de 6 à 20 atomes de carbone
- R_2 est :
 - . soit un reste X : les deux restes X étant identiques quand $R_2 = X$
 - . soit un radical $R_1 \left\{ O - R \right\}_n$: les radicaux R_2 et $R_1 \left\{ O - R \right\}_n$ étant identiques.

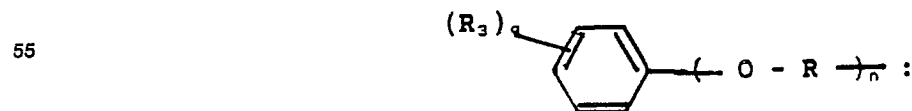
A titre d'alcools gras intervenant dans l'une des formules (I) à (III), on fait appel tout particulièrement aux alcools primaires résultant de synthèse OXO et notamment aux mélanges d'alcools isomériques vendus sous l'appellation alcool primaire "amylique", "isohexanol", "isodécanol", "tridécanol", "hexadécanol" ou aux alcools aliphatiques linéaires obtenus par le procédé Ziegler, disponibles sous forme de coupes qui sont des mélanges d'alcools C_6 à C_{10} et C_{12} à C_{20} . Comme exemples d'alcools gras polyoxyalcoylénés convenant à l'invention, on peut citer notamment ceux dérivés des alcools laurique, stéarique, oléique et le tridécanol ex-synthèse OXO.

Sont également bien adaptés à l'invention, les alcoylphénols polyoxyalcoylénés, les sulfates mixtes d'alcoylphénols polyoxyalcoylénés ou les esters phosphoriques d'alcoylphénols polyoxyalcoylénés répondant à l'une des formules (IV) à (VI) suivantes :



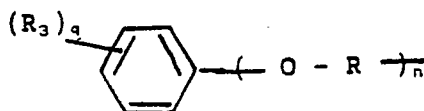
45 dans les formules (IV) à (VI) :

- n est compris entre 1 et environ 12
- q est compris entre 1 et 3
- X est un atome d'hydrogène ou un reste d'une base minérale ou organique
- R est un radical alcoylène ayant 2 et/ou 3 atomes de carbone
- R_4 est :
 - . soit un reste X : les deux restes X (quand $R_4 = X$) pouvant être identiques ou différents
 - . soit l'un des radicaux



les radicaux R₄ et

5



pouvant être identiques ou différents

10

- R₃ représente un radical aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé contenant d'environ 6 à environ 20 atomes de carbone : les radicaux R₃ pouvant être identiques ou différents

Les agents tensio-actifs préférés répondent à l'une des formules (IV) à (VI) dans lesquelles :

- n est compris entre 2 et 8

- q est égal à 1

15

- X est un atome d'hydrogène, un atome de sodium, de potassium, un radical ammonium, une monoéthanolamine, une diéthanolamine, une triéthanolamine

- R est un radical éthylène et/ou propylène

- R₃ est un radical aliphatique saturé linéaire ou ramifié ayant de 6 à 12 atomes de carbone

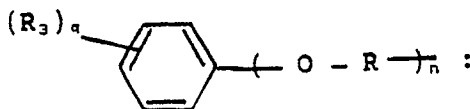
- R₄ est :

. soit un reste X : les deux restes identiques étant identiques quand R₄ = X

20

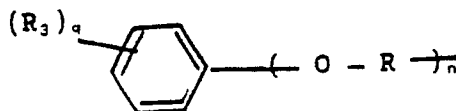
. soit un radical

25



les radicaux R₄

30



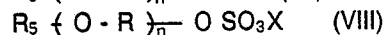
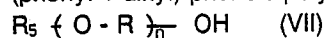
35

étant identiques

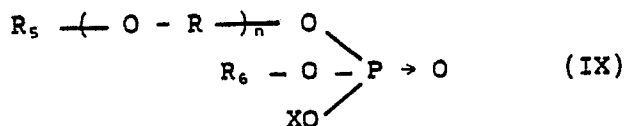
Les dérivés polyoxyéthylénés de l'octylphénol, du nonylphénol, du dodécylphénol et du dinonylphénol sont préférés.

40

Comme agents tensio-actifs, on peut faire appel à des poly-(phényl-1 alkyl)phénols polyoxyalcoylénés, aux sulfates mixtes de poly(phényl-1 alkyl)phénols polyoxyalcoylénés ou aux esters phosphoriques de poly-(phényl-1 alkyl) phénols polyoxyalcoylénés répondant à l'une des formules (VII) à (IX) suivantes :



45



50

dans les formules (VII) à (IX) :

- n est compris entre 1 et environ 12

- X représente un atome d'hydrogène ou un reste d'une base minérale ou organique tel que défini précédemment

55

- R est un radical alcoylène ayant 2 et/ou 3 atomes de carbone

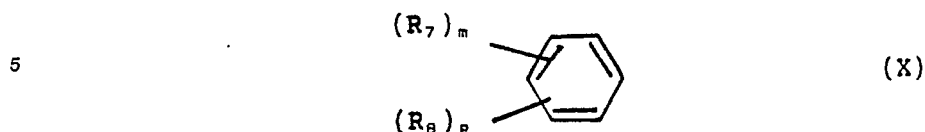
- R₆ est :

. soit un reste X : les deux restes X (quand R₆ = X) pouvant être identiques ou différents

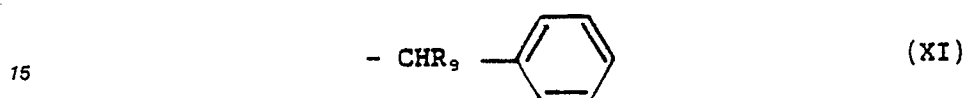
. soit l'un des radicaux R₅ $\left(O - R \right)_n$: les radicaux R₆ et R₅ $\left(O - R \right)_n$ pouvant être identiques ou

différents

- R₅ représente l'un des radicaux symbolisés par la formule (X) :



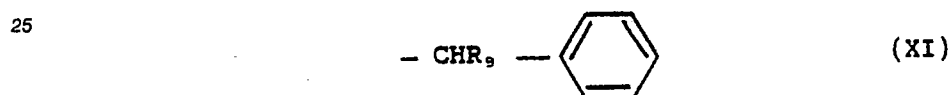
10 dans la formule (X), m est un nombre entier égal à 1, 2, 3 ; p est un nombre entier égal à 1 ou 2 ; R₈ représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone et le radical R₇ symbolise un radical de formule (XI) :



R₉ représente un atome d'hydrogène, un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un radical phényle.

20 Les agents tensio-actif préférés répondent à l'une des formules (VII) à (IX) dans lesquelles :

- R représente un radical éthylène et/ou propylène
- R₅ représente un radical de formule (X) dans laquelle m est un nombre égal à 2 ou 3 ; R₈ est un atome d'hydrogène ; le radical R₇ un radical de formule (XI)



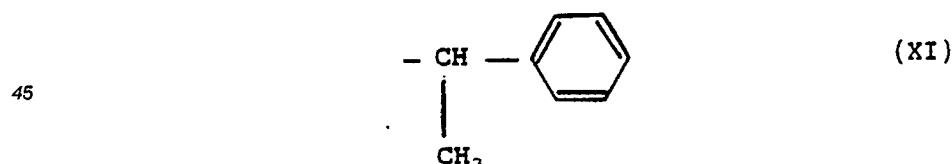
30 dans laquelle R₉ symbolise un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou phényle

- R₆ est :
- . soit un reste X : les deux restes X étant identiques quand R₆ = X
- . soit un radical R₅ $\left\langle \text{O} - \text{R} \right\rangle_n$: les radicaux R₆ et R₅ $\left\langle \text{O} - \text{R} \right\rangle_n$ étant identiques.

35 Dans ce groupe préféré d'agents tensio-actifs, conviennent tout particulièrement bien à l'invention, les agents tensio-actifs de formules (VII) à (IX) dans lesquelles :

- n est compris entre 2 et 10
- X est un atome d'hydrogène, un atome de sodium, de potassium, un radical ammonium, une monoéthanolamine, une diéthanolamine, une triéthanolamine
- R est un radical éthylène et/ou propylène

40 - R₅ représente un radical de formule (X) dans laquelle m est un nombre égal à 2 ; R₈ est un atome d'hydrogène ; le radical R₇ est un radical de formule (XI) :



- 50 - R₆ est :
- . soit un reste X : les deux restes X étant identiques quand R₆ = X
 - . soit un radical R₅ $\left\langle \text{O} - \text{R} \right\rangle_n$ les radicaux R₆ et R₅ $\left\langle \text{O} - \text{R} \right\rangle_n$ étant identiques.

Les agents tensio-actifs choisis préférentiellement sont les suivants :

55 A - les di-(phényl-1 éthyl)phénols polyoxyéthylénés ayant de 3 à 12 moles d'oxyde d'éthylène par mole de phénol.

B - les sulfates de di-(phényl-1 éthyl)phénols polyoxyéthylénés ayant de 3 à 12 moles d'oxyde d'éthylène par mole de phénol, sous forme acide ou neutralisée.

C - les mono- et diesters phosphoriques de di-(phényl-1 éthyl)phénols polyoxyéthylénés ayant de 3 à 12 moles d'oxyde d'éthylène par mole de phénol, sous forme acide ou neutralisée.

Les différents agents tensio-actifs précités sont des produits connus et disponibles dans le commerce. On peut faire appel notamment aux produits commerciaux de la Société Rhône-Poulenc :

- 5 - les sulfates de di(phényl-1 éthyl)phénols polyoxyéthylénés vendus sous les dénominations de SOPROPHOR DSS 5 (5 O.E.), DSS 7 (7 O.E.), DSS 11 (11 O.E.) (forme acide ou neutralisée)
- les mono- et diesters phosphoriques de di-(phényl-1 éthyl) phénols polyoxyéthylénés vendus sous les dénominations de SOPROPHOR 10 D 12/5 (5 O.E.), 10 D 12/7 (7 O.E.), 10 D 12/11 (11 O.E.) (forme acide ou neutralisée)

10 Il doit être bien entendu que l'on peut utiliser les composés de formule (VII) à (IX) séparément ou en mélange. Les esters phosphoriques de formule (IX) peuvent être utilisés séparément ou plus généralement sous forme de mélanges de monoester avec le diester correspondant.

Comme autres tensio-actifs, on peut mentionner les amides d'acides gras polyoxyalcoylénés, par exemple, de l'acide laurique ou de l'huile de coco.

15 Constituent également un tensio-actif de choix, les amines d'acides gras polyoxyalcoylénés et tout particulièrement les acides gras monocarboxyliques ou dicarboxyliques saturés ou insaturés ayant environ 8 à environ 24 atomes de carbone polycondensés avec environ 2 à environ 10 moles d'oxyde d'alcoylène.

Comme exemples d'acides gras, on peut citer l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide oléique et les acides gras naturels en mélange dans les huiles de soja, de coco, 20 de coprah ou dans les graisses, notamment le suif.

Plus particulièrement, les dispersions préférées de trifluorure de cérium en milieu huileux de l'invention comprennent une huile minérale du type paraffinique et un tensio-actif polyoxyéthyléné dérivé d'alcool(s) gras aliphatique(s) saturé(s) linéaire(s) ou ramifié(s) ou d'une amine d'acide(s) gras synthétique(s) ou naturel(s) : le nombre de moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool ou d'amine étant de préférence 25 inférieur à 10 et encore plus préférentiellement compris entre 2 et 6.

Pour ce qui est des proportions pondérales des différents constituants des dispersions de l'invention, elles sont généralement les suivantes :

- de 5 à 80 % d'un ou des halogénure(s) de terre(s) rare(s)
- de 0,1 à 12 % d'au moins un desdits agents tensio-actifs
- 30 - de l'huile en quantité suffisante pour obtenir 100 %

On donne, ci-après, les compositions préférées des dispersions obtenues :

- de 20 à 60 % d'un ou des halogénure(s) de terre(s) rare(s)
- de 2 à 8 % d'au moins un desdits agents tensio-actifs
- de l'huile en quantité suffisante pour obtenir 100 %

35 Un mode d'obtention des dispersions d'halogénures de terres rares en milieu huileux consiste à préparer une solution de l'agent tensio-actif tel que défini dans la base d'huile qui constitue le milieu de dispersion, à mettre en dispersion sous agitation, au moins un halogénure de terre rare, puis à effectuer le broyage de la dispersion et éventuellement à dégazer la dispersion obtenue.

40 La préparation du milieu de dispersion ne présente aucune difficulté. Elle s'effectue sous agitation, par des moyens classiques d'agitation (agitation à ancre, à hélice ou à turbine).

La mise en dispersion de l'halogénure de terre rare s'effectue sous agitation.

L'opération de broyage est poursuivie jusqu'à obtention d'une finesse moyenne de 4 μm environ. Il est préférable qu'aucune particule ne dépasse 50 μm .

Le broyage de la dispersion peut se faire dans un broyeur à billes vertical ou horizontal.

45 L'opération de dégazage est conduite en maintenant la dispersion sous faible agitation.

Il est également possible d'ajouter, soit au cours du broyage, soit lors du dégazage, d'éventuels additifs requis dans l'application envisagée, par exemple, des modificateurs d'indice de viscosité (épaississants ou fluidifiants), des inhibiteurs d'oxydation, des inhibiteurs de corrosion.

50 Conformément à l'invention, on obtient des dispersions d'halogénures de terres rares en milieu huileux présentant les propriétés suivantes :

- une très bonne stabilité au stockage,
- une teneur élevée en halogénure de terre rare,
- une viscosité faible.

55 Les dispersions d'halogénures de terres rares en milieu huileux sont utilisables dans toutes les applications où l'on fait appel à de telles dispersions, en particulier, dans le domaine de la lubrification et de la corrosion.

En particulier, les dispersions de fluorures de terres rares en milieu huileux peuvent être incorporées dans la phase huileuse des formulations classiques de lubrification sous forme liquide, grasseuse ou

pâteuse.

Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif et ne peuvent être considérés comme une limite du domaine et de l'esprit de l'invention.

5

Exemples 1 à 9

Dans les exemples 1 à 9, on effectue la préparation de dispersion de trifluorure de cérium en milieu huileux : le trifluorure de cérium présentant un diamètre moyen d'agrégats de 0,3 µm.

10 Dans tous les exemples, on suit le même protocole opératoire tel que défini ci-après.

On prépare d'abord le milieu de dispersion, en dissolvant 101 g de l'agent tensio-actif défini dans les différents exemples, dans 1000 g d'une huile PRIMOL 352, qui est une huile minérale dite paraffinique contenant 70 % d'hydrocarbures paraffiniques et 30 % d'hydrocarbures naphthéniques (% en carbone).

15 On ajoute 664 g de trifluorure de cérium sous agitation au moyen d'une turbine ULTRA-TURAX tournant à 1500 tours/minute.

L'agitation est maintenue pendant environ 3 mn pour obtenir un mélange homogène.

On obtient ainsi une prédispersion qui est ensuite broyée dans un "Mini Motor Mill" commercialisé par EIGER ENGINEERING Ltd ; la chambre de broyage est remplie par 59 g de billes de verre de 1 mm de diamètre, la rotation étant de 4000 tours/mn. Le broyage est effectué pendant environ 4 mn.

20 Les propriétés de stabilité de ladite dispersion sont appréciées en soumettant celle-ci à un test de vieillissement accéléré, qui consiste à chauffer la dispersion dans une étuve à 40 ° C, pendant 1 semaine.

On apprécie la stabilité de la dispersion obtenue après stockage, en déterminant le pourcentage de surnageant huileux sur la dispersion, ledit phénomène étant appelé "synérèse".

25 Dans les exemples 1 à 9, on suit le même protocole opératoire que décrit précédemment, en mettant en oeuvre les agents tensio-actifs suivants :

- exemple 1 : amine d'acide oléique polyoxyéthyléné ayant 2 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'amine (SOPROMINE 0 12)

- exemple 2 : coupe d'alcools primaires linéaires en C₁₂-C₁₄ polyoxyéthylénés ayant 4 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool (SOPROPHOR LA 40)

30 - exemple 3 : ester phosphorique acide d'alcool OXO "tridécanol" polyoxyéthyléné ayant 3,2 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool (SOPROPHOR MB)

- exemple 4 : ester phosphorique acide de nonylphénol polyoxyéthyléné ayant 6 moles d'oxyde d'éthylène par mole de phénol (SOPROPHOR PA 15)

35 - exemple 5 : alcool oxo "tridécanol" polyoxyéthyléné ayant 3,2 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool (SOPROPHOR 840)

- exemple 6 : nonylphénol polyoxyéthyléné ayant 4 moles d'oxyde d'éthylène par mole de phénol (SOPROPHOR BC 4)

- exemple 7 : alcool oxo "tridécanol" polyoxyéthyléné et polyoxypropyléné contenant 1,5 moles d'oxyde de propylène et 2,5 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool (SOPROPHOR OX 135)

40 - exemple 8 : alcool oxo "tridécanol" polyoxyéthyléné contenant 6 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool (SOPROPHOR 860 P)

- exemple 9 : nonylphénol polyoxyéthyléné ayant 2 moles d'oxyde d'éthylène par mole de phénol (SOPROPHOR BC 2)

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I suivant :

45

50

55

Tableau I

Exemple	Agent tensio-actif	Hauteur du surnageant en % après stockage de la dispersion 1 semaine à 40 ° C
1	Amine oléique à 2 O.E. (SOPROMINE O 12)	1
2	Alcool C ₁₂ -C ₁₄ à 4 O.E. (SOPROPHOR LA 40)	2
3	Ester phosphorique acide d'alcool OXO C ₁₃ à 3,2 O.E. (SOPROPHOR MB)	2
4	Ester phosphorique acide de nonylphénol à 6 O.E. (SOPROPHOR PA 15)	5
5	Alcool OXO C ₁₃ à 3,2 O.E. (SOPROPHOR 840)	8
6	Nonylphénol à 4 O.E. (SOPROPHOR BC 4)	8
7	Alcool OXO C ₁₃ à 1,5 O.P. et 2,5 O.E. (SOPROPHOR OX 135)	8
8	Alcool OXO C ₁₃ à 6 O.E. (SOPROPHOR 860 P)	9
9	Nonylphénol à 2 O.E. (SOPROPHOR BC 2)	10

Revendications

5

1 - Dispersions d'halogénures de terres rares en milieu huileux caractérisées par le fait qu'elles comprennent au moins un halogénure de terre rare, une base d'huile et au moins un agent tensio-actif comportant une partie hydrophobe et une partie hydrophile constituée par des motifs d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène et, éventuellement, un groupe fonctionnel hydrophile.

10

2 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon la revendication 1 caractérisées par le fait que l'halogénure de terre rare est un trifluorure de terre rare.

3 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisées par le fait que l'halogénure de terre rare est un trifluorure de cérium, de lanthane, praséodyme, néodyme et/ou samarium.

15

4 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisées par le fait que l'halogénure de terre rare est un trifluorure de cérium présentant un diamètre moyen d'agrégats variant entre 0,1 et 0,5 µm.

5 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisées par le fait que la base d'huile est constituée par une huile végétale, minérale ou synthétique.

20

6 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon la revendication 5 caractérisées par le fait que la base d'huile est une huile minérale provenant du cracking pétrolier.

7 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon la revendication 6 caractérisées par le fait que la base d'huile est constituée par une huile paraffinique et/ou une huile naphénique.

25

8 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon la revendication 5 caractérisées par le fait que la base d'huile est une huile synthétique choisie parmi les esters organiques, les esters phosphoriques, les polyalcoylène glycols, les hydrocarbures synthétiques, les huiles silicones.

9 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif présente une partie hydrophobe ayant la même nature chimique que l'huile.

30

10 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon la revendication 9 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif présente une partie hydrophobe constituée par un groupe alkyle linéaire ou ramifié ou cycloalkyle saturé ou insaturé ; un groupe phényle ou alkylphényle ; un groupe naphyle ou alkyl-naphyle.

11 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 9 et 10 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif présente un groupe hydrophile sulfonate, sulfate ou phosphate.

35

12 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 9 à 11 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif présente un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène inférieur ou égal à 12 par mole de tensio-actif.

13 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon la revendication 12 caractérisées par le fait que ledit nombre de motifs est compris entre 2 et 6.

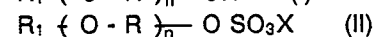
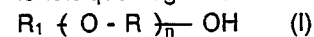
40

14 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 9 à 13 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif est choisi parmi :

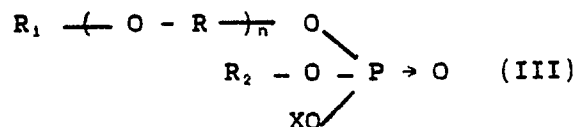
- les alcools gras aliphatiques polyoxyalcoylénés, éventuellement sulfatés ou phosphatés.
- les alkylphénols polyoxyalcoylénés, éventuellement sulfatés ou phosphatés.
- les poly(phényl-1 alkyl)phénols polyoxyalcoylénés, éventuellement sulfatés ou phosphatés.
- les amides ou les amines d'acides gras, huiles ou graisses polyoxyalcoylénés.

45

15 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 9 à 14 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif est un agent tensio-actif répondant à l'une des formules (I) à (III) suivantes :



50

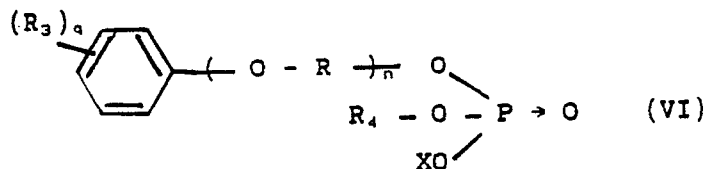
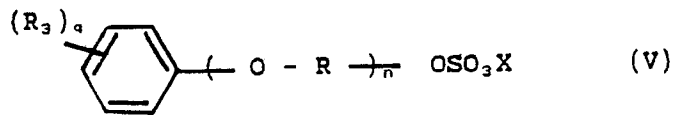
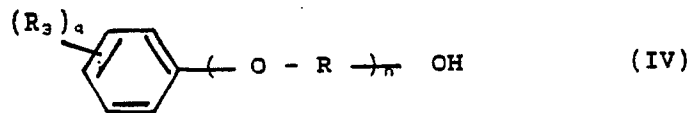


55

dans les formules (I) à (III) :

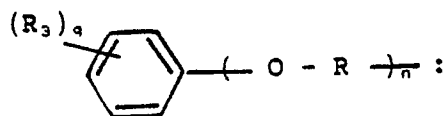
- n est compris entre 1 et environ 12,
- X est un atome d'hydrogène ou un reste d'une base minérale ou organique

- R est un radical alcoylène ayant 2 et/ou 3 atomes de carbone
- R₂ est :
 - . soit un reste X : les deux restes X (quand R₂ = X) pouvant être identiques ou différents,
 - . soit l'un des radicaux R₁ $\left(O - R \right)_n$: les radicaux R₂ et R₁ $\left(O - R \right)_n$ pouvant être identiques ou différents.
- 5 - R₁ représente un radical aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé contenant d'environ 4 à environ 30 atomes de carbone
- 16 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon la revendication 15 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif est un agent tensio-actif répondant à l'une des formules (I) à (III) dans lesquelles :
- 10 - n est compris entre 2 et 8
- X est un atome d'hydrogène, un atome de sodium, de potassium, un radical ammonium, une monoéthanolamine, une diéthanolamine, une triéthanolamine
- R est un radical éthylène et/ou propylène
- R₁ représente un radical aliphatique linéaire ou ramifié saturé ou insaturé ayant de 6 à 20 atomes de
- 15 carbone
- R₂ est :
 - . soit un reste X : les deux restes X étant identiques quand R₂ = X
 - . soit un radical R₁ $\left(O - R \right)_n$: les radicaux R₂ et R₁ $\left(O - R \right)_n$ étant identiques.
- 17 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 15 et 16 caractérisées
- 20 par le fait que l'agent tensio-actif est un agent tensio-actif répondant à l'une des formules (I) à (III) dérivé des alcools primaires résultant de synthèse OXO ou des alcools aliphatiques primaires obtenus selon le procédé ZIEGLER.
- 18 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 9 à 17 caractérisées par
- le fait que l'agent tensio-actif est un agent tensio-actif répondant à l'une des formules (IV) à (VI) suivantes :

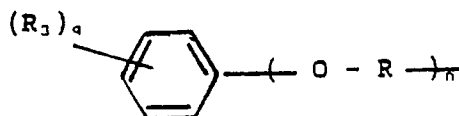


dans les formules (IV) à (VI) :

- n est compris entre 1 et environ 12
- q est compris entre 1 et 3
- 45 - X est un atome d'hydrogène ou un reste d'une base minérale ou organique
- R est un radical alcoylène ayant 2 et/ou 3 atomes de carbone
- R₄ est :
 - . soit un reste X : les deux restes X (quand R₄ = X) pouvant être identiques ou différents
 - . soit l'un des radicaux
- 50



les radicaux R₄ et



5

pouvant être identiques ou différents

- R₃ représente un radical aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé contenant d'environ 6 à environ 20 atomes de carbone : les radicaux R₃ pouvant être identiques ou différents

10 19 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon la revendication 18 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif est un agent tensio-actif répondant à l'une des formules (IV) à (VI) dans lesquelles :

- n est compris entre 2 et 8

- q est égal à 1

- X est un atome d'hydrogène, un atome de sodium, de potassium, un radical ammonium, une monoéthanolamine, une diéthanolamine, une triéthanolamine

15 - R est un radical éthylène et/ou propylène

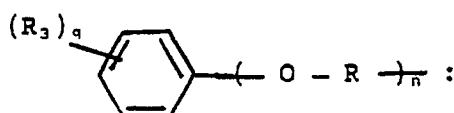
- R₃ est un radical aliphatique saturé linéaire ou ramifié ayant de 6 à 12 atomes de carbone

- R₄ est :

. soit un reste X : les deux restes identiques étant identiques quand R₄ = X

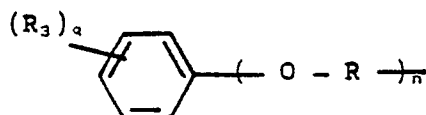
. soit un radical

20



25

les radicaux R₄ et

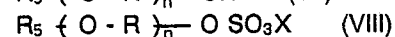
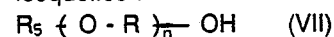


30

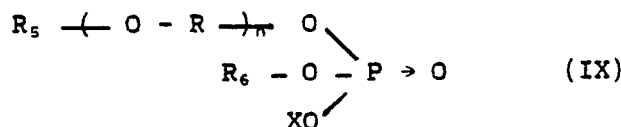
étant identiques

35 20 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 18 et 19 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif est un agent tensio-actif répondant à l'une des formules (IV) à (VI) dérivé de l'octylphénol, du nonylphénol, du dodécylphénol et du dinonylphénol.

40 21 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 9 à 20 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif est un agent tensio-actif répondant à l'une des formules (VII) à (IX) dans lesquelles :



45



50 dans les formules (VII) à (IX) :

- n est compris entre 1 et environ 12

- X représente un atome d'hydrogène ou un reste d'une base minérale ou organique tel que défini précédemment

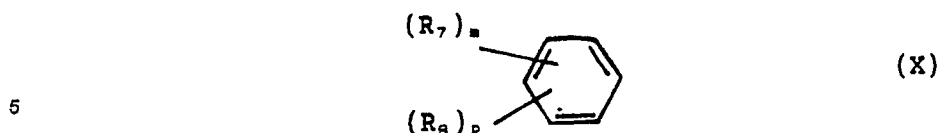
- R est un radical alcoylène ayant 2 et/ou 3 atomes de carbone

55 - R₆ est :

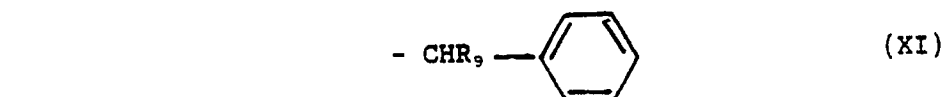
. soit un reste X : les deux restes X (quand R₆ = X) pouvant être identiques ou différents

. soit l'un des radicaux R₅ $\left(\text{O} - \text{R} \right)_n$: les radicaux R₆ et R₅ $\left(\text{O} - \text{R} \right)_n$ pouvant être identiques ou différents

- R₅ représente l'un des radicaux symbolisés par la formule (X) :



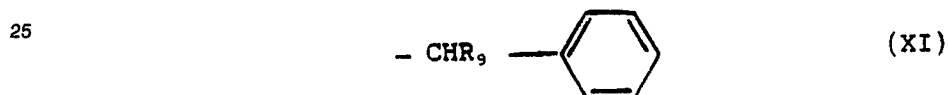
70 dans la formule (X), m est un nombre entier égal à 1, 2, 3 ; p est un nombre entier égal à 1 ou 2 ; R₆ représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone et le radical R₇ symbolise un radical de formule (XI) :



R₉ représente un atome d'hydrogène, un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un radical phényle.

20 22 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon la revendication 21 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif est un agent tensio-actif répondant à l'une des formules (VII) à (IX) dans lesquelles :

- R représente un radical éthylène et/ou propylène
- R₅ représente un radical de formule (X) dans laquelle m est un nombre égal à 2 ou 3 ; R₈ est un atome d'hydrogène ; le radical R₇ un radical de formule (XI)



30 dans laquelle R₉ symbolise un atome d'hydrogène, un radical méthyle ou phényle

- R₆ est :

. soit un reste X : les deux restes X étant identiques quand R₆ = X

. soit un radical R₅ { O - R }_n : les radicaux R₆ et R₅ { O - R }_n étant identiques.

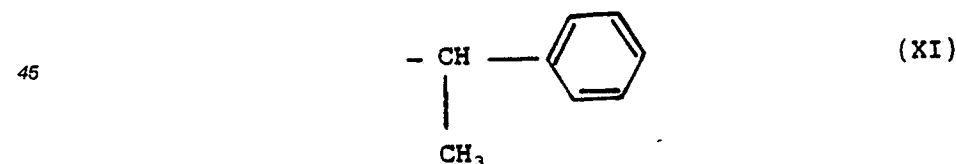
35 23 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 21 et 22 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif est un agent tensio-actif répondant à l'une des formules (VII) à (IX) dans lesquelles :

- n est compris entre 2 et 10

- X est un atome d'hydrogène, un atome de sodium, de potassium, un radical ammonium, une monoéthanolamine, une diéthanolamine, une triéthanolamine

40 - R est un radical éthylène et/ou propylène

- R₅ représente un radical de formule (X) dans laquelle m est un nombre égal à 2 ; R₈ est un atome d'hydrogène ; le radical R₇ est un radical de formule (XI) :



50 - R₆ est :

. soit un reste X : les deux restes X étant identiques quand R₆ = X

. soit un radical R₅ { O - R }_n : les radicaux R₆ et R₅ { O - R }_n étant identiques.

55 24 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 21 à 23 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif est un tensio-actif choisi parmi :

- les di-(phényl-1 éthyl)phénols polyoxyéthylénés ayant de 3 à 12 moles d'oxyde d'éthylène par mole de phénol.

- les sulfates de di-(phényl-1 éthyl)phénols polyoxyéthylénés ayant de 3 à 12 moles d'oxyde d'éthylène par

mole de phénol, sous forme acide ou neutralisée.

- les mono- et diesters phosphoriques de di-(phényl-1 éthyl)phénols polyoxyéthylénés ayant de 3 à 12 moles d'oxyde d'éthylène par mole de phénol, sous forme acide ou neutralisée.

5 25 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 9 à 24 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif est une amine d'acides gras monocarboxyliques ou dicarboxyliques saturés ou insaturés ayant environ 8 à environ 24 atomes de carbone polycondensés avec environ 2 à environ 10 moles d'oxyde d'alcoylène.

10 26 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon la revendication 25 caractérisées par le fait que l'agent tensio-actif est un dérivé polyoxyalcoyléné des acides laurique, myristique, oléique, palmitique, stéarique, oléique ou des acides gras naturels en mélange dans les huiles de soja, de coco, de coprah ou dans les graisses de suif.

15 27 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 1 à 26 caractérisées par le fait qu'elles comprennent un trifluorure de cérium, une huile minérale du type paraffinique, un tensio-actif polyoxyéthyléné dérivé d'alcool(s) gras aliphatique(s) saturé(s) linéaire(s) ou ramifié(s) ou d'une amine d'acide(s) gras synthétique(s) ou naturel(s) ; le nombre de mole d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool ou d'amine étant inférieur à 10.

28 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 1 à 27 caractérisées par le fait qu'elles comprennent :

- 20 - de 5 à 80 % d'un ou des halogénure(s) de terre(s) rare(s)
- de 0,1 à 12 % d'au moins un desdits agents tensio-actifs
- de l'huile en quantité suffisante pour obtenir 100 %

29 - Dispersions d'halogénures de terres rares selon la revendication 28 caractérisées par le fait qu'elles comprennent :

- 25 - de 20 à 60 % d'un ou des halogénure(s) de terre(s) rare(s)
- de 2 à 8 % d'au moins un desdits agents tensio-actifs
- de l'huile en quantité suffisante pour obtenir 100 %

30 30 - Procédé d'obtention des dispersions d'halogénures de terres rares en milieu huileux décrites dans l'une des revendications 1 à 29 caractérisé par le fait qu'il consiste à préparer une solution de l'agent tensio-actif tel que défini dans la base d'huile qui constitue le milieu de dispersion, à mettre en dispersion sous agitation, au moins un halogénure de terre rare, puis à effectuer le broyage de la dispersion et éventuellement à dégazer la dispersion obtenue.

31 - Application des dispersions d'halogénures de terres rares en milieu huileux décrites dans l'une des revendications 1 à 29 dans le domaine de la lubrification ou de la corrosion.

35 32 - Application des dispersions d'halogénures de terres rares selon la revendication 31 caractérisée par le fait que l'halogénure de terre rare est le trifluorure de cérium.

33 - Application des dispersions d'halogénures de terres rares selon l'une des revendications 31 et 32 caractérisée par le fait que lesdites dispersions sont incorporées dans la phase huileuse des formulations classiques de lubrification sous forme liquide, graisseuse ou pâteuse.

40

45

50

55



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.5)
X	GB-A-2 193 224 (W.R. GRACE & CO.) * Page 1, lignes 25-55; page 2, lignes 6-11; page 3, lignes 24-27,33-48; revendications 1,2,4,5,12,15,16 *	1	C 10 M 161/00 // (C 10 M 161/00 C 10 M 125:18 C 10 M 145:36 C 10 M 145:38 C 10 M 149:12 C 10 M 151:04 C 10 M 153:04)
Y	---	2,3,5,6 ,8-10, 12,31- 33	C 10 N 30:04 C 10 N 30:12 C 10 N 50:10
Y	US-A-4 507 214 (H.E. ALDORF) * Colonne 2, ligne 17 - colonne 3, ligne 47; colonne 4, ligne 43 - colonne 5, ligne 31 *	2,3,5,6 ,8-10, 12,31- 33	
A	---	4	
A	US-A-3 117 929 (F.C. McCOY) * Colonne 3, ligne 66 - colonne 4, ligne 15; revendication 1 *	9-10,12 -16,18- 20	
A	EP-A-0 108 302 (BAYER AG) * Page 2, ligne 4 - page 4, ligne 27; page 5, ligne 1 - page 6, ligne 13 *	9-11,21 -24	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 024 009 (BAYER AG) * Revendication 2; page 2, ligne 16 - page 5, ligne 17 *	9-10,12 -16,18- 24	C 10 M B 01 F
A	FR-A-2 022 508 (CONTINENTAL OIL CO.) * Revendications 1,8 *	9-16,18 -20	
A	EP-A-0 025 139 (BAYER AG) * Page 3, ligne 5 - page 4, ligne 11; page 19, ligne 16 - page 20, ligne 16 * --- -/-	9,10,14 ,18-24	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 28-11-1990	Examineur HILGENGA K.J.
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			



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.5)
A	EP-A-0 039 998 (EXXON RESEARCH AND ENG. CO.) * Page 7, lignes 10-33 * ---	9,10,12 -14,25, 26,27	
A	EP-A-0 043 963 (UNION CARBIDE CORP.) * Page 4, lignes 5-22; page 8, ligne 14 - page 9, ligne 5; revendications 1-4 * ---	9,10,12 ,13-17, 27	
A	EP-A-0 244 099 (ACHESON INDUSTRIES) * Page 3, lignes 30-36,46-55; page 4, lignes 15-48; page 5, lignes 21-43 * -----	1-8,28- 30	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 28-11-1990	Examineur HILGENGA K.J.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet 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	

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)