

12 **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: **90400097.3**

22 Date de dépôt: **15.01.90**

51 Int. Cl.⁵: **C10M 157/00, C10M 157/04, C10M 161/00, //(C10M157/00, 143:04,145:14),(C10M157/04, 143:04,149:10),(C10M161/00, 129:10,133:12,135:02,143:04, 145:14,149:10),C10N20:04, C10N30:02**

30 Priorité: **27.01.89 FR 8900992**

43 Date de publication de la demande:
01.08.90 Bulletin 90/31

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

71 Demandeur: **SOCIETE FRANCAISE D'ORGANO-SYNTHESE**
La Defense 3 - Les Miroirs - 18, Avenue d'Alsace
F-92400 Courbevoie(FR)

72 Inventeur: **Gabillet, Philippe**
33 Bis, rue Doudeauville
F-75018 Paris(FR)
Inventeur: **Willemin, Claudie**
34, avenue de Clichy
F-75018 Paris(FR)
Inventeur: **Chauvel, Bernard**
24, Chemin de la Commanderie
F-95120 Ermont(FR)

74 Mandataire: **Fabre, Madeleine-France et al**
RHONE-POULENC CHIMIE Service Brevets
Chimie 25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex(FR)

54 **Additif de viscosité pour huiles lubrifiantes, son procédé de préparation et compositions lubrifiantes à base dudit additif.**

EP 0 380 383 A1

- 57 Additif de viscosité renfermant :
- 6 à 15 parties d'un copolymère 60/40- 54/46 éthylène / propylène de Mw 155.000 - 250.000 (OCP)
 - 2 à 8 parties d'un polyméthacrylate d'alkyle en C₁-C₂₀ de Mw 30.000 - 150.000 (PMA), avec un rapport PMA/OCP de 1/5 à 1/1.
 - et le complément à 100 parties d'huile de dilution.
- Compositions lubrifiantes contenant 0,1 à 10 % dudit additif.

ADDITIF DE VISCOSITE POUR HUILES LUBRIFIANTS, SON PROCEDE DE PREPARATION ET COMPOSITIONS LUBRIFIANTES A BASE DUDIT ADDITIF

La présente invention a pour objet un additif de viscosité pour huiles lubrifiantes, à base d'un polyméthacrylate d'alkyle et d'un copolymère d'oléfine, son procédé de préparation ainsi que les compositions lubrifiantes renfermant ledit additif.

Les polyméthacrylates (PMA) et les copolymères d'oléfine (OCP) sont deux familles d'additifs de viscosité bien connues.

Chacune de ces deux familles possèdent des avantages et des inconvénients qui lui sont propres. Les PMA permettent d'obtenir des propriétés rhéologiques à basses températures supérieures à celles des OCP ; ils possèdent en outre une action sur le point d'écoulement des bases lubrifiantes. Par contre, leur effet épaississant est inférieur à celui des OCP ; de ce fait ils doivent être utilisés à plus fortes concentrations lors de la réalisation de formules lubrifiantes.

Ainsi a-t-on recherché à combiner ces deux additifs en un seul afin de réunir de façon simple les avantages de chacun de ces polymères.

Des tentatives ont été effectuées pour réaliser un tel additif, la méthode la plus simple consistant en un mélange des deux polymères à partir d'additifs commercialement disponibles ; mais comme l'indiquent les brevets US n° 4.290.925 et BE 870.329, de tels mélanges ne sont stables dans le temps que lorsque l'un des polymères représente moins de 5 % du poids total des polymères. C'est pourquoi des méthodes plus complexes ont été envisagées. A titre d'exemple, on peut citer le greffage d'un PMA sur un tronc OCP (brevets BE n° 870.329, US n° 4.229.311 et US N° 3.923.930). Une technique plus complexe consiste à greffer un OCP par du PMA puis à utiliser ce copolymère comme compatibilisant pour stabiliser des mélanges en émulsion d'OCP et de PMA (brevets EP n° 193.272 et US n° 4.290.925).

La Demanderesse a trouvé un additif de viscosité particulièrement économique et stable dans le temps bien que comportant à la fois de fortes proportions de PMA d'une part et d'OCP d'autre part.

Selon l'invention il s'agit d'un additif à base d'un copolymère d'oléfine et d'un polyméthacrylate d'alkyle en solution dans de l'huile de dilution caractérisé en ce qu'il renferme :

- de 6 à 15 parties en poids, de préférence de 7,5 à 12,5 parties en poids, d'au moins un copolymère éthylène-propylène de masse moléculaire moyenne en poids pouvant aller de 155.000 environ à 250.000 environ, de préférence de l'ordre de 155.000 à 190.000 et présentant un rapport pondéral éthylène / propylène allant de 60/40 à 54/46, et de préférence de 58/42 à 54/46.
- de 2 à 8 parties en poids, de préférence de 2,5 à 7,5 parties en poids, d'au moins un polyméthacrylate d'alkyle en C₁-C₂₀ éventuellement greffé par 1 à 8 % de son poids, de préférence de 1 à 4 % de son poids, d'un monomère "dispersant", ledit polyméthacrylate présentant une masse moléculaire moyenne en poids pouvant aller de 30.000 à 150.000, de préférence de l'ordre de 60.000 à 120.000, le rapport pondéral polyméthacrylate éventuellement greffé / copolymère éthylène -propylène pouvant aller de 1/5 à 1.
- et le complément à 100 parties d'huile de dilution.

Une variante de l'additif faisant l'objet de l'invention est caractérisée en ce que ledit additif contient en outre de 0 à 10 % de son poids, de préférence de 0,1 à 0,4 % de son poids d'un agent antioxydant.

Les polymères aussi bien oléfiniques que méthacryliques constituant ledit additif présentent un indice de polydispersité aussi faible que possible ; un indice inférieur à 3,5 est particulièrement favorable.

Le polyméthacrylate d'alkyle présent est généralement un mélange constitué de 0 à 10 % en poids de polyméthacrylates légers dont le groupe alkyle est inférieur à C₄ et de 10 à 100 % en poids de polyméthacrylates lourds dont le groupe alkyle va de C₁₀ à C₂₀, de préférence de C₁₀ à C₁₈.

Parmi les éventuels monomères "dispersants", c'est-à-dire les monomères apportant audit additif des motifs à effet dispersant des boues (sludge) dans l'huile lubrifiante, on peut citer les monomères vinyliques azotés habituels, notamment la N-vinylpyrrolidone, la N-vinylimidazole, la N-vinylpyridine...

L'huile de dilution peut être une huile de base quelconque du commerce telle qu'une huile pétrolière à tendance paraffinique, une huile minérale, une huile synthétique du type polymère d'alkylène, esters de diacide, esters de polyol...

Parmi les agents anti-oxydants éventuellement présents on peut citer : les dialkylamines dont le groupe alkyle est supérieur à C₁₂, les alkyldiphénylamine éventuellement sulfurisées, les alkylphénols éventuellement sulfurisés.

L'additif de viscosité faisant l'objet de l'invention peut être préparé par mélange, selon les proportions signalées ci-dessus, d'une solution dans de l'huile de dilution d'un copolymère éthylène-propylène tel que défini ci-dessus et d'une solution dans une huile de dilution semblable ou différente de polyméthacrylate

éventuellement greffé tel que défini ci-dessus.

Lesdites solutions de polymères oléfiniques et méthacryliques peuvent être des solutions commerciales ou non-commerciales.

Des polymères de masses moléculaires supérieures à celles revendiquées peuvent être mises en oeuvre ; un précisailage est alors réalisé, permettant ainsi d'arriver à des polymères de masse moléculaire désirée.

Lorsqu'un agent anti-oxydant est présent dans ledit additif, celui-ci est de préférence prémélangé à la solution de copolymère oléfinique.

La présente invention a également pour objet les compositions lubrifiantes obtenues par addition à des huiles lubrifiantes, notamment huiles moteurs et huiles pour boîtes et ponts, de 0,1 à 10 % en poids, de préférence de 1 à 5 % en poids par rapport à l'huile lubrifiante de l'additif ci-dessus décrit.

Ces compositions peuvent également contenir d'autres additifs usuels tels que dispersants, détergents, anti-corrosion, extrême-pression...

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.

Exemple 1

Dans un becher de 250 cm³ on introduit successivement :

- 75 g d'une solution à 10 % en poids dans une huile 150 N (huile à tendance paraffinique de viscosité cinématique à 40 °C comprise entre 28 et 32,5 mm²/s) d'un copolymère éthylène-propylène ("OCP") présentant un rapport pondéral motifs éthylène/motifs propylène de 58/42, une masse moléculaire en poids de 230.000 et un indice de polydispersité de 3,1

- 4,3 g d'une solution à 58 % en poids dans une huile 150 N d'un copolyméthacrylate d'alkyle ("PMA") (dont la longueur moyenne des chaînes alkyles est de 10 atomes de carbone) greffé par 3,5 % en poids de N-vinylpyrrolidone (% en poids par rapport à l'ensemble du copolyméthacrylate) présentant une masse moléculaire en poids de 114.000 et un indice de polydispersité de 2,5
- et 20,7 g d'huile 150 N.

Ce mélange est agité durant une heure à 100 °C ; après refroidissement on obtient un mélange encore stable après 300 jours.

(La détermination de la stabilité est effectuée par observation visuelle ; sont considérés comme instables les mélanges dans lesquels on observe une forte opalescence, une émulsion de type huile dans l'huile ou une demixion).

Les caractéristiques suivantes du produit figurent au tableau I :

- pouvoir épaississant (TP) : quantité de matière active (m.a.) c'est-à-dire de mélange sec de polymères nécessaire pour obtenir une viscosité cinématique de 13,8 mm²/s à 100 °C (mesurée selon la norme ASTM D 445) dans une huile 200 N (huile paraffinique dont la viscosité cinématique à 40 °C est de 37,5-43,5 mm²/s)

- indice de viscosité (VIE) : mesuré selon la norme ASTM D 2270 à l'aide de 5 % en poids de mélange ci-dessus dans une huile 200 N

- simulateur de démarrage à froid (C.C.S. "cold cranking simulator") : selon la norme ASTM D 2602 à -15 °C.

Exemple 2

On prépare selon le mode opératoire de l'exemple 1, un mélange constitué de :

- 87,5 g de la solution d'OCP décrite à l'exemple 1
- 6,5 g de la solution de "PMA" décrite à l'exemple 1
- 6 g d'huile 150 N

Les propriétés du mélange figurent au tableau I.

Exemple 3

On prépare selon le mode opératoire de l'exemple 1, un mélange constitué de :

- 76,5 g d'une solution à 9,8 % en poids dans une huile 150 N d'un OCP présentant un rapport pondéral

éthylène/propylène de 58/42, une masse moléculaire en poids de 177.400 et un indice de polydispersité de 2,3

- 0,2 g d'antioxydant phénolique (GARBANOX 150 commercialisé par la Société Française d'Organo Synthèse)

- 5 - 4,3 g de la solution de "PMA" décrite à l'exemple 1
- 19,2 g d'huile 150N

Les propriétés du mélange figurent au tableau I.

10 Exemple 4

On prépare selon le mode opératoire de l'exemple 1, un mélange constitué de :

- 89,3 g de la solution d'OCP décrite à l'exemple 3
- 0,2 g de l'antioxydant de l'exemple 3

- 15 - 6,5 g de la solution de PMA décrite à l'exemple 1
- 4,2 g d'huile 150 N.

Les propriétés du mélange figurent au tableau I.

Les propriétés des mélanges obtenus aux exemples 1 à 4 sont comparées à celles des produits de l'art antérieur, à savoir :

- 20 - essai A : le PMA décrit à l'exemple 1
- essais B, C : OCP (éthylène/propylène) : ECA 6710 et ECA 8586 commercialisés par PARAMINS.
- essais D, E, F : OCP greffés par PMA : VISCOPLEX 5164C, VISCOPLEX 5067, VISCOPLEX 5962 commercialisés par ROHM.

Les résultats figurant au tableau I montrent que les mélanges des exemples 1 à 4 présentent :

- 25 - un pouvoir épaississant équivalent à celui des OCP et nettement supérieur à celui des OCP greffés PMA
- un VIE supérieur ou égal à celui des OCP
- un comportement à basse température supérieur ou égal à celui des OCP, PMA et OCP greffés PMA.

La concentration en matière active (polymère) des mélanges de l'invention est du même ordre ou inférieure à celles des OCP du commerce.

30

Exemple 5

On prépare selon le mode opératoire de l'exemple 1, un mélange constitué de :

- 35 - 10 g de l'OCP décrit à l'exemple 1, pris à l'état pur (et non en solution dans une huile 150 N)
- 12,9 g de la solution de PMA décrite à l'exemple 1
- 77,1 g d'huile 150N.

40 Exemple 6

On prépare selon le mode opératoire de l'exemple 1, un mélange constitué de :

- 75 g de la solution d'OCP décrite à l'exemple 1

- 45 - 4,6 g d'une solution à 54 % en poids dans une huile 150 N d'un copolyméthacrylate d'alkyle non greffé présentant une longueur moyenne de chaînes alkyles de 10 atomes de carbone, une masse moléculaire en poids de 114.000 et un indice de polydispersité de 2,5
- 20,4 g d'huile 150 N.

50 Exemple 7

On prépare selon le mode opératoire de l'exemple 1, un mélange constitué de :

- 89,3 g de la solution d'OCP décrite à l'exemple 3
- 0,2 g de l'antioxydant décrit à l'exemple 3

- 55 - 10,4 g d'une solution à 36 % dans de l'huile 150 N d'un copolyméthacrylate d'alkyle (longueur moyenne des chaînes alkyles : 10C) greffé par 1 % de N-vinylimidazole, présentant une masse moléculaire en poids de 114.000 et un indice de polydispersité de 2,5
- 0,3 g d'huile 150 N.

Exemple 8

On prépare selon le mode opératoire de l'exemple 1 un mélange constitué de :

- 76,5 g de la solution d'OCP décrite à l'exemple 3
- 5 - 0,2 g de l'antioxydant décrit à l'exemple 3
- 4,3 g d'une solution à 58 % dans de l'huile 150 N d'un copolyméthacrylate d'alkyle (longueur moyenne des chaînes alkyles : 10C) greffé par 3,5 % en poids de N-vinylpyrrolidone, présentant une masse moléculaire en poids de 63.700 et un indice de polydispersité de 2,9.

10

Exemple 9

On prépare selon le mode opératoire de l'exemple 1 un mélange constitué de :

- 89,3 g de la solution d'OCP décrite à l'exemple 4
- 15 - 0,2 g de l'antioxydant décrit à l'exemple 4
- 6,5 g de la solution de PMA de l'exemple 8.

Exemple 10

On prépare selon le mode opératoire de l'exemple 1 un mélange constitué de :

- 12,5 g de l'OCP décrit à l'exemple 1, pris à l'état pur
- 4,3 g de la solution de PMA de l'exemple 1
- 83,2 g d'huile 150 N

25

Exemple 11

On prépare selon le mode opératoire de l'exemple 1 un mélange constitué de :

- 30 - 75 g de la solution d'OCP décrit à l'exemple 1,
- 12,9 g de la solution de PMA de l'exemple 3
- 12,1 g d'huile 150 N

La stabilité des mélanges des exemples 1 à 11 figure au tableau II.

35

Exemple 12 comparatif (rapport pondéral PMA/OCP = 1,33)

On prépare selon le mode opératoire de l'exemple 1 un mélange constitué de :

- 37,5 g de la solution d'OCP décrit à l'exemple 1
- 40 - 8,6 g de la solution de PMA de l'exemple 1
- 53,9 g d'huile 150 N

On constate que le mélange demixe au bout de 6 jours.

45 Exemple 13 comparatif (rapport pondéral PMA/OCP = 0,17)

On prépare selon le mode opératoire de l'exemple 1 un mélange constitué de :

- 75 g de la solution d'OCP décrit à l'exemple 3
- 0,2 de l'antioxydant de l'exemple 3
- 50 - 2,2 g de la solution de PMA de l'exemple 3
- 22,8 g d'huile 150 N

On constate que le mélange relargue au bout de 90 jours.

55 Formulations lubrifiantes

On prépare une formulation lubrifiante de grade 15 W 40 en introduisant dans un becher :

- respectivement :- 14,3 parties en poids du mélange de l'exemple 3

EP 0 380 383 A1

- 10 parties en poids du mélange de l'exemple 4
- 10,3 parties en poids d'ECA 8685
- 5,9 parties en poids de VISCOPLEX 5164C.
- 5 parties en poids de package multifonctionnel 0L0A 4261 D commercialisé par OROGIL
- 5 - et le complément à 100 parties d'un mélange d'huiles de base paraffiniques comprenant 80 % en poids d'huile de grade 175 N et 20 % d'huile de grade 600 N.

On agite pendant 1 heure à 80 ° C.

On détermine pour ces quatre formulations :

- leur viscosité cinématique à 100 ° C et à 40 ° C selon la norme ASTM D 445
- 10 - leur VIE selon la norme ASTM D 2270
- leur CCS à -15 ° C selon la norme ASTM 2602.

Les résultats figurent au tableau III.

TABLEAU I

EXEMPLE OU ESSAI	T P % m.a.	VIE	CCS	% MATIERE ACTIVE
A	4,9	147	2450	58
B	1,51	123	2200	11
C	2,14	121	2100	17
D	2,68	136	2500	40
E	3,6	142	2100	60
F	2,04	137	2300	34
1	1,07	126	-	10
2	1,06	132	-	12,5
3	1,36	123	1500	10
4	1,45	125	2500	12,5

TABLEAU II

EXEMPLE	STABILITE (jours)
1	> 300
2	> 300
3	> 300
4	> 300
5	> 150
6	> 150
7	> 150
8	> 150
9	> 150
10	> 150
11	> 150
12	6
13	90

ADDITIF	%	m.a. %	V 100 ° C mm ² /s	V 40 ° C mm ² /s	VIE	CCS
ECA 8586	10,3	1,75	13,99	105,05	135	3300
VISCOPLEX 5164 C	5,9	3,36	14,32	102,19	144	3200
mélange de l'exemple 3	14,3	1,43	14,51	104,9	142	3300
mélange de l'exemple 4	10,0	1,25	14,18	103,7	139	3100

Revendications

1) Additif à base d'un copolymère d'oléfine et d'un polyméthacrylate d'alkyle en solution dans de l'huile de dilution caractérisé en ce qu'il renferme :

- de 6 à 15 parties en poids d'au moins un copolymère éthylène-propylène de masse moléculaire moyenne en poids allant de 155.000 environ à 250.000 environ et présentant un rapport pondéral éthylène / propylène allant de 60/40 à 54/46,

- de 2 à 8 parties en poids d'au moins un polyméthacrylate d'alkyle en C₁-C₂₀ éventuellement greffé par 1 à 8 % de son poids d'un monomère "dispersant", ledit polyméthacrylate présentant une masse moléculaire moyenne en poids pouvant aller de 30.000 à 150.000, le rapport pondéral polyméthacrylate éventuellement greffé / copolymère éthylène -propylène allant de 1/5 à 1.

- et le complément à 100 parties d'huile de dilution.

2) Additif selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il renferme :

- 7,5 à 12,5 parties en poids de copolymère éthylène-propylène

- 2,5 à 7,5 parties en poids de polyméthacrylate d'alkyle

- et le complément à 100 parties d'huile de dilution

3) Additif selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il contient en outre de 0 à 10 % de son poids d'un agent antioxydant.

4) Compositions lubrifiantes à base d'huiles lubrifiantes contenant de 0,1 à 10 % de leur poids d'un additif faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1 à 3.



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	FR-A-2 212 421 (TEXACO DEVELOPMENT CORP.) * Page 3, ligne 25 - page 6, ligne 6; tableau I; exemple VI; tableau V; revendications 1-6,8 *	1-4	C 10 M 157/00 C 10 M 157/04 C 10 M 161/00 // (C 10 M 157/00 C 10 M 143:04 C 10 M 145:14) (C 10 M 157/04 C 10 M 143:04 C 10 M 149:10) (C 10 M 161/00 C 10 M 129:10 C 10 M 133:12 C 10 M 135:02 C 10 M 143:04 C 10 M 145:14 C 10 M 149:10) C 10 N 20:04 -/-
A	FR-A-2 284 667 (EXXON RESEARCH AND ENG.) * Page 1, lignes 1-10; page 5, lignes 7-8; page 7, lignes 5-26; page 9, lignes 10-22; page 14, ligne 30 - page 15, ligne 28; page 19, lignes 8-34; tableau VI; page 27, lignes 14-38; revendications 1-4,9-12 *	1-4	
A	FR-A-2 093 989 (ESSO RES. AND ENG. CO.) * Page 6, lignes 1-34; page 7, ligne 36- page 8, ligne 15; page 12, lignes 1-25 *	1-4	
A	EP-A-0 280 260 (IDEMITSU KOSAN CO.) * Page 2, lignes 30-45; page 3, lignes 46-55; page 4, lignes 2-15; page 6, tableau I; exemples 1,2 *	1-4	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5) C 10 M
A	US-A-3 506 574 (R.L. STAMBAUGH) * Colonne 2, lignes 29-55; colonne 3, ligne 1 - colonne 4, ligne 18; colonne 7, ligne 42 - colonne 8, ligne 31 *	1-4	
D,A	BE-A- 870 329 (ROHM GmbH) * Revendications 1,2,5,6 *	1-4	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 27-03-1990	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	



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)
			C 10 N 30:02
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 27-03-1990	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			