

(19)



(11)

**EP 2 789 678 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:

**15.10.2014 Bulletin 2014/42**

(51) Int Cl.:

**C10M 105/32** (2006.01)

C10N 30/08 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

C10N 40/20 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **14162272.0**(22) Date de dépôt: **28.03.2014**

(84) Etats contractants désignés:

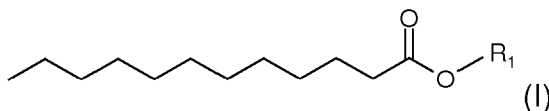
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB  
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO  
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

Etats d'extension désignés:

**BA ME**(30) Priorité: **11.04.2013 FR 1353307**(71) Demandeur: **Molydal SA****60740 Saint-Maximin (FR)**(72) Inventeur: **Fargin, Didier****60740 Saint-Maximin (FR)**(74) Mandataire: **Takeuchi, Maya et al****Fédit-Loriot****38, avenue Hoche****75008 Paris (FR)**(54) **Nouvelles compositions lubrifiantes**

(57) Composition lubrifiante comprenant :

- au moins un composé de formule (I) :

dans laquelle  $R_1$  représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant 4 à 6 atomes de carbone ; et

- au moins un composé de formule (II):

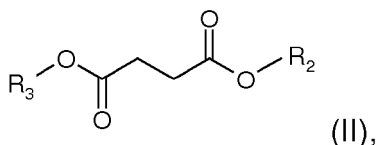
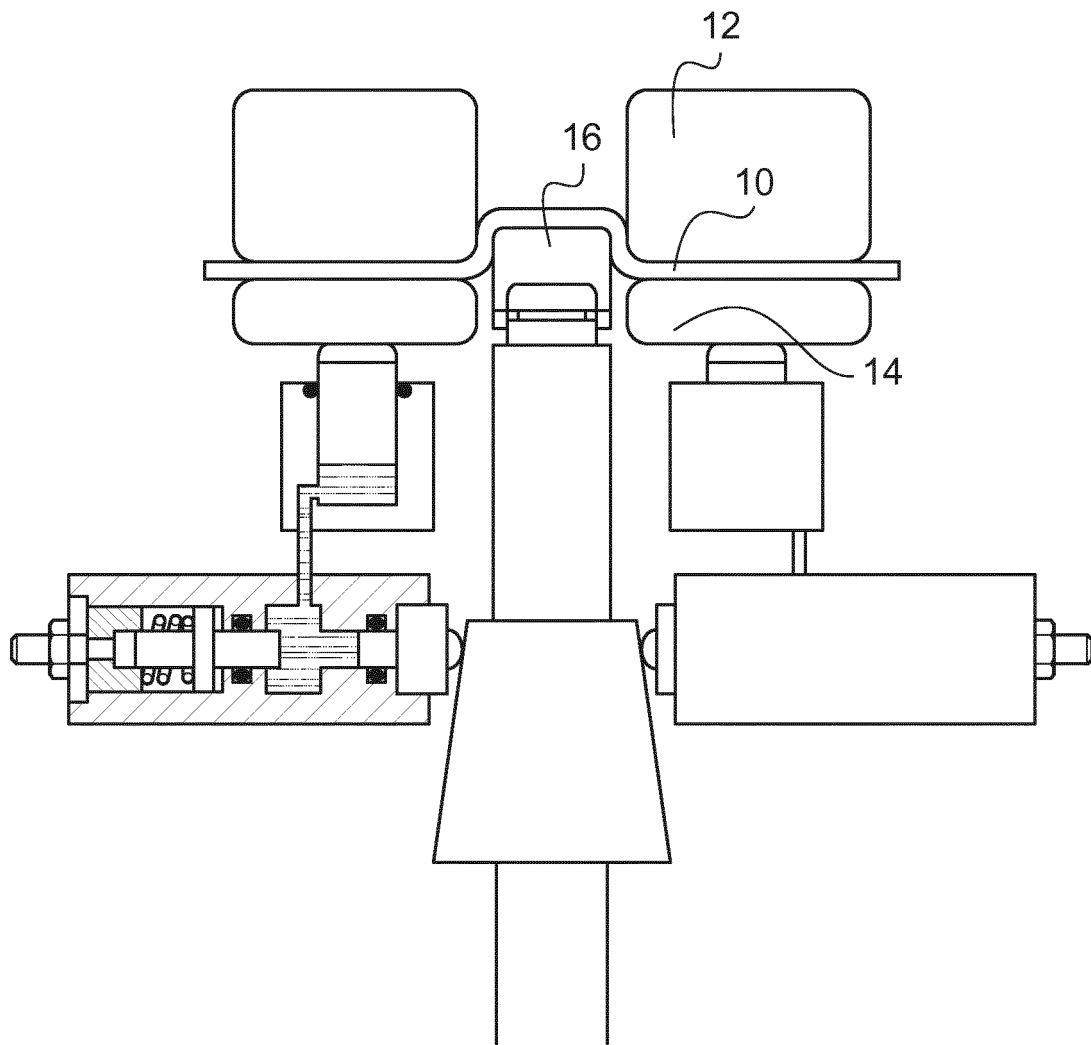
dans laquelle  $R_2$  et  $R_3$  représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 20 atomes de carbone.**EP 2 789 678 A1**

Fig.1



## Description

**[0001]** La présente invention se rapporte à de nouvelles compositions lubrifiantes destinées notamment à être utilisées dans le domaine de la transformation à froid des métaux en feuille.

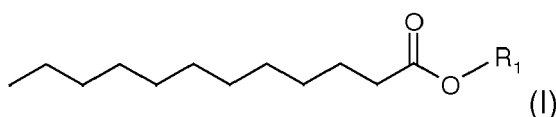
**[0002]** On connaît déjà de nombreuses compositions lubrifiantes destinées au travail des métaux en feuille à froid. Le principal rôle de telles compositions lubrifiantes est de réduire l'usure des pièces mécaniques en frottement, de créer une barrière d'étanchéité contre les éléments extérieurs (poussières, eau, solvants, chaleurs...), et de diminuer la chaleur et les pertes d'énergie résultant des frottements. Parmi les compositions lubrifiantes connues, les lubrifiants évanescents (évaporables) permettant de résoudre les problèmes d'oxydation des métaux et ne nécessitant aucune opération de dégraissage, sont couramment utilisés.

**[0003]** De tels lubrifiants évanescents sont décrits dans le document de brevet FR 2 168 925 selon lequel les lubrifiants comportent un complexe lipoïde d'origine animale, un hydrocarbure paraffinique chloré et un additif pulvérulent constitué par un dérivé du bore. Toutefois, ces produits qui permettent de résoudre à la fois le problème d'oxydation des métaux et de dégraissage ne satisfont plus aux obligations légales ou normatives en matière d'environnement et de santé de plus en plus strictes.

**[0004]** Bien qu'il existe des lubrifiants ne comportant que des composés renouvelables et biodégradables, leur efficacité semble encore insuffisante. La présente invention a été réalisée par rapport à l'art antérieur décrit ci-dessus, et son but est, non seulement d'obtenir une nouvelle composition évanescence substituant les produits connus et ne présentant aucun danger pour la santé humaine et l'environnement.

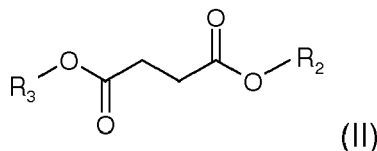
**[0005]** Pour résoudre ce problème, la présente invention propose une composition lubrifiante comprenant :

- au moins un composé de formule (I) :



dans laquelle  $R_1$  représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant 4 à 6 atomes de carbone ; et

- au moins un composé de formule (II) :



dans laquelle  $R_2$  et  $R_3$  représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 20 atomes de carbone.

**[0006]** Au sens de la présente invention, le « groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant 4 à 6 atomes de carbone » est un groupe carboné linéaire, ramifié, saturé comprenant 4 à 6 atomes de carbone. De préférence,  $R_1$  peut être choisi parmi le groupe consistant en des groupes pentyle, 2-méthylbutyl et 3-méthylbutyl.

**[0007]** Selon une caractéristique avantageuse de l'invention,  $R_1$  représente un groupe 3-méthylbutyl. C'est-à-dire, le composé de formule (I) est 3-méthylbutyl dodécanoate (« laurate d'amyle » : numéro de CAS 6309-51-9, numéro d'EINECS 228-626-1).

**[0008]** On entend par le « groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 20 atomes de carbone » au sens de la présente invention, un groupe carboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé comprenant 1 à 20 atomes de carbone.

**[0009]** Préférentiellement,  $R_2$  et  $R_3$  sont identiques. De préférence,  $R_2$  et  $R_3$  représentant chacun un groupe carboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé comprenant de 5 à 12 atomes de carbone, et mieux de 8 à 10 atomes. De préférence,  $R_2$  et  $R_3$  sont choisis parmi le groupe consistant en des groupes hexyle, heptyle, octyle, nonyle, décyle et leurs isomères ramifiés. Parmi ces groupes, les groupes 2-ethylhexyle, octyle et décyle sont particulièrement préférés.

**[0010]** Dans le cadre de la présente invention, la composition peut comprendre un mélange de plusieurs variantes de composés de formule (II). Par exemple, la composition lubrifiante selon l'invention comprend un mélange de deux ou trois composés différents de formule (II). Ce mélange peut être obtenu selon un procédé connu de l'homme du métier.

**[0011]** A titre d'exemple, ledit mélange consiste en un composé de formule (II) dans laquelle  $R_2$  et  $R_3$  représentent chacun un groupe alkyle comprenant 8 atomes de carbone, et un composé de formule (II) dans laquelle  $R_2$  et  $R_3$  représentent chacun un groupe alkyle comprenant 10 atomes de carbone.

**[0012]** De préférence, la composition comprend un mélange de succinate de dioctyle (numéro de CAS 14491-66-8) et de succinate de didécyle (numéro de CAS 10595-82-1).

**[0013]** Ainsi, les composés de formule (II) sont des solvants de diester de succinate. De tels solvants peuvent être obtenus par réaction entre l'acide succinique et d'alcools de longueur de chaîne désirée. L'acide succinique peut être synthétisé selon un procédé biochimique connu, par exemple par fermentation de glucose compris dans le maïs et le blé.

**[0014]** Lesdits solvants de diester de succinate comprennent, de préférence, au moins 99% de matière pure. Ils peuvent contenir d'autres composants mineurs tels que des alcools, monoesters, et des acides.

**[0015]** Selon une variante avantageuse de l'invention, la composition comprend entre 60 et 70%, préférentiellement entre 62 % et 67% en poids du composé de formule (I), par rapport à la composition finale.

**[0016]** Avantageusement, la composition lubrifiante selon l'invention comprend entre 30 et 40%, de préférence, entre 33 et 38% en poids, par rapport à la composition finale, d'au moins un composé de formule (II).

**[0017]** De manière encore plus avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention comprend :

- 65% en poids par rapport à la composition finale, de composé de formule (I); et
- 35% en poids par rapport à la composition finale, d'au moins un composé de formule (II).

**[0018]** De préférence, la composition lubrifiante consiste seuls en un composé de formule (I) et au moins un composé de formule (II).

**[0019]** La composition selon l'invention est avantageusement destinée à être utilisée en tant que lubrifiant. Elle est compatible avec la totalité des matériaux, tels que les métaux, plastiques, élastomères et caoutchouc. Toutefois, il est particulièrement avantageux de l'utiliser pour le glissement des outils sur le métal pour le travail de déformation à froid de tous métaux en feuille.

**[0020]** Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, ledit mélange de composés de formule (II) comprend 40-50 % en poids de succinate de dioctyle et 60-50 % de succinate de didécyle, par rapport au poids total dudit mélange.

**[0021]** De préférence, le mélange de composés de formule (II) comprend entre 43-46 % en poids de succinate de dioctyle et entre 57-54 % en poids de succinate de didécyle.

**[0022]** Ainsi, une caractéristique de l'invention réside dans la substitution des solvants isoparaffiniques et autres additifs d'origine pétrochimique par des solvants issus de matière renouvelable.

**[0023]** Selon la présente invention, par rapport aux biolubrifiants évanescents « chimiques » connus, on obtient une plus grande efficacité (capacité de dissolution, propriétés physicochimiques). Par conséquent, on augmente la durée de vie de l'outil et on améliore l'état de surface des pièces.

**[0024]** La présente invention concerne aussi une utilisation de ladite composition en tant que lubrifiant. Parmi les diverses utilisations, elle convient particulièrement pour le découpage par cisaillement, et/ou déformation à froid des métaux en feuille. A titre d'exemple, on peut citer des procédés de découpage, emboutissage, poinçonnage, pliage, cambrage, laminage, profilage, permettant des opérations ultérieures telles que le collage, le soudage et la peinture.

**[0025]** Par le terme « métaux en feuille » on entend des tôles métalliques présentant une épaisseur égale ou inférieure à 10mm, et égale ou inférieure à L/10 (mm) dans lequel L est une longueur de la tôle. Ces tôles métalliques peuvent être, par exemple, en acier doux, en aluminium ou ses alliages, en fer, en cuivre, et en inox. La composition montre une meilleure efficacité lorsque la tôle est en acier doux.

**[0026]** La présente invention concerne également un procédé de découpage et/ou de déformation des métaux en feuille comprenant des étapes suivantes :

- fournir une tôle plane métallique;
- fournir la composition lubrifiante selon l'invention ;
- appliquer ladite composition directement sur au moins une surface de ladite tôle métallique ; et
- découper et/ou déformer ladite tôle métallique.

**[0027]** Par le terme « Procédé de découpage et/ou de déformation », on entend tout type de travail consiste à découper et/ou à déformer des métaux, tel que procédés de découpage, emboutissage, poinçonnage et de poinçonnage. La composition lubrifiante selon l'invention montre une excellente adaptation lors du procédé à froid.

**[0028]** Par ailleurs, la composition lubrifiante selon l'invention est particulièrement adaptée aux procédés de découpage et l'emboutissage à froid.

**[0029]** Lorsque l'on applique la composition lubrifiante selon l'invention, il est préférable de l'appliquer sur deux faces de la tôle métallique. L'application de la composition lubrifiante peut se faire par tout moyen adapté. A titre d'exemple, mais sans s'y limiter, on peut citer des applications par pulvérisation, par goutte à goutte, et par transfert par rouleau de feutre.

**[0030]** En plus des avantages décrits ci-dessus, la composition selon la présente invention présente des avantages supplémentaires:

## EP 2 789 678 A1

- Elle ne comporte aucun composé organique volatil (C.O.V) ;
- Elle est biodégradable (test OECD 301 B et OECD 302 C);
- Elle ne présente aucun risque d'explosivité. Par conséquent, il n'y a aucune obligation de classement de la zone d'utilisation en zone ATEX (Décret 2002/680) ;
- Sa formulation est exclusivement composée de produits renouvelables.
- Elle ne nécessite aucune déclaration d'emploi auprès des autorités administratives ;
- Elle ne dégage aucune odeur ;
- L'utilisateur n'a pas d'obligation d'une surveillance médicale spéciale et aucune inscription au tableau des maladies professionnelles.
- Elle ne comporte aucune substance répertoriée cancérogène, mutagène, toxique, reprotoxique ou nocive.
- Elle ne comporte aucun produit d'origine pétrolière.

**[0031]** D'autres particularités et avantages de l'invention ressortiront à la lecture de la description faite ci-après d'un mode de réalisation particulier de l'invention, donné à titre indicatif mais non limitatif, en référence aux dessins annexés sur lesquels la Figure 1 est un dessin schématique de l'essai comparable.

### Exemples

#### Exemple 1: Préparation de composition selon l'invention

**[0032]** Pour obtenir la composition lubrifiante, on mélange à l'aide d'un agitateur vortex des composés suivants :

- 65% de dodécanoate de 3-méthylbutyl ; et
- 35% de mélange des succinates de didécyl et de dioctyl.

**[0033]** Pour le dodécanoate de 3-méthylbutyl, le produit commercialisé par la société oleon (Belgique) sous le nom de RADIASOLVE 7529 a été utilisé. De plus, le succinate de didécyl et le succinate de dioctyl ont été fournis par la société ARD (Agro-industrie Recherches et Développement). Le mélange des succinates de didécyl et de dioctyl, a été obtenu en mélangeant 45 % en poids de succinate de dioctyle et 55 % en poids de succinate de didécyle par rapport au poids total dudit mélange, avec l'agitateur vortex.

**[0034]** Les caractéristiques de la composition ainsi obtenue sont décrites dans le tableau 1.

Tableau 1 : Caractéristiques de la composition selon l'invention

Caractéristiques	Normes	Résultats
Aspect		Limpide
Couleur		Incolore
Odeur		Sans
Masse volumique à 25°C	NF EN ISO 12185	0.86 kg/m <sup>3</sup>
Point éclair en vase clos	NF EN 22 179	> 160°C
Viscosité cinématique à 40°	NF EN ISO 3104	2-4 mm <sup>2</sup> /s
Indice d'évaporation (éther=1)	DIN 53 170	> 1000
Corrosion lame de cuivre		1 a

#### Exemple 2: Préparation de composition selon l'invention

**[0035]** Pour obtenir la composition lubrifiante, on mélange à l'aide d'un agitateur vortex des composés suivants :

- 65% de dodécanoate de 3-méthylbutyl ; et
- 35% de bis(2-éthylhexyl)succinate (n° CAS 2915-57-3).

**[0036]** Pour le dodécanoate de 3-méthylbutyl, le produit commercialisé par la société oleon (Belgique) sous le nom de RADIASOLVE 7529 a été utilisé. De plus, le bis(2-éthylhexyl)succinate a été obtenu à partir de l'estérification de l'acide succinique et du 2-éthylhexanol.

Exemple 3 : L'essai sur l'efficacité des lubrifiants

**[0037]** La figure 1 représente un schéma de principe de cet essai. Cet essai permet d'analyser l'efficacité de lubrifiants en emboutissage en mesurant la capacité d'une tôle à être avalée sous serre-flan 14.

**[0038]** Une tôle 10 a été pliée et dépliée au niveau du rayon d'une lame matrice 12 avec avalement d'un flan. L'avalement est contrôlé par l'application d'une pression croissante sur un serre-flan 14. La mesure de l'effort du serre-flan 14 rapportée à celui d'un poinçon 16 permet de déterminer un coefficient de frottement donnant une évaluation directe des performances tribologiques du lubrifiant préalablement déposé sur la tôle.

**[0039]** Le résultat obtenu est un coefficient de frottement du fait que l'effort du poinçon prend en compte, en plus de l'effort de traction de la tôle, celui correspondant au pliage-dépliage sur le rayon de la matrice. De ce fait, le coefficient obtenu sera supérieur au coefficient de frottement selon la loi de Coulomb. Dans cet essai, plus le coefficient est faible, plus le lubrifiant est performant.

**[0040]** La tôle utilisée pour cet essai est en acier doux de nuance DC04 et d'épaisseur égale à 1 mm. La quantité de matière nécessaire à l'essai pour un type de tôle donné est:

- Taille du flan par pièce formée: 150 x 750 mm ; et
- Quantité de matière par lot de tôle (5 flans): 0,57 m<sup>2</sup> soit, compte tenu des pertes, 1 m<sup>2</sup>.

**[0041]** Quatre essais pour chaque lubrifiant sont réalisés. Pour chacun d'eux, le pseudo coefficient de frottement est déterminé, puis une moyenne de celui-ci est donnée.

**[0042]** L'efficacité des compositions lubrifiantes selon l'invention a été comparée avec celle d'un lubrifiant commercialisé par la demanderesse sous le nom de LUBA 13 comprenant :

- 60 % en poids de lactate d'éthyle (n ° CAS 97-64-3)
- 10 % en poids de laurate d'amyle (n ° CAS 6309-51-9)
- 30 % en poids d'alcool isononyl (n ° CAS 27458-94-2).

**[0043]** Chaque composition lubrifiante est appliquée préalablement à la tôle au pinceau sur les 2 faces du flan.

Exemple 4 : Résultats

**[0044]** Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2 : les résultats de l'essai sur l'efficacité

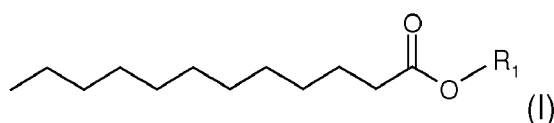
Composition lubrifiante testée	Coefficient de frottement mesuré (valeur moyenne)
Exemple 1	0,472
Exemple 2	0,559
LUBA 13	0,711

**[0045]** Les résultats obtenus montrent que les compositions lubrifiantes selon l'invention sont plus performantes que l'exemple comparatif pour la mise en forme de l'acier doux de type DC 04. Cet essai permet de mettre en évidence la performance des lubrifiants lors de l'emboutissage.

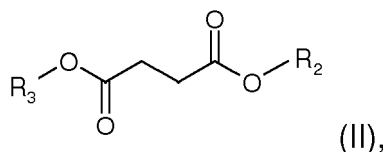
**Revendications**

1. Composition lubrifiante comprenant :

- au moins un composé de formule (I) :



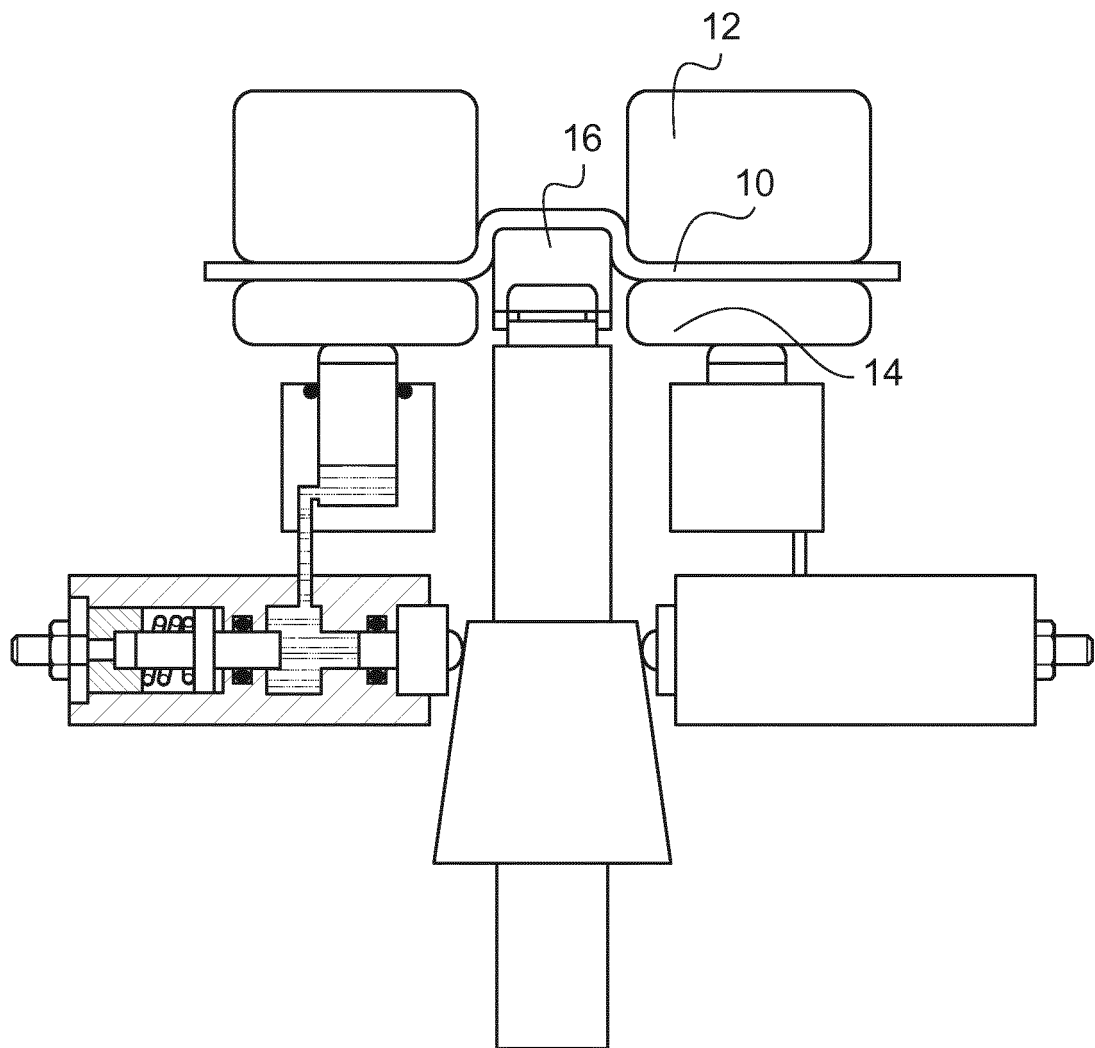
dans laquelle  $R_1$  représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant 4 à 6 atomes de carbone ; et  
- au moins un composé de formule (II):



dans laquelle  $R_2$  et  $R_3$  représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant 1 à 20 atomes de carbone.

2. Composition lubrifiante selon la revendication 1, **caractérisée en ce que**  $R_1$  est un groupe 3-méthylbutyl.
3. Composition lubrifiante selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que**  $R_2$  et  $R_3$  représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant 8 à 10 atomes de carbone.
4. Composition lubrifiante selon la revendication 3, **caractérisée en ce que**  $R_2$  et  $R_3$  sont choisis parmi le groupe consistant en un groupe octyle, un groupe décyle et un groupe 2-éthylhexyl.
5. Composition lubrifiante selon l'une quelconques des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce qu'elle** comprend :
  - entre 60 et 70% en poids dudit composé de formule (I) ; et
  - entre 30% et 40% en poids dudit composé de formule (II).
6. Composition lubrifiante selon la revendication 5, **caractérisée en ce qu'elle** comprend :
  - 65% en poids de composé de formule (I) ; et
  - 35% en poids de composé de formule (II).
7. Composition lubrifiante selon l'une quelconques des revendications 3 à 6, **caractérisée en ce qu'elle** comprend un mélange de composé de formule (II) dans laquelle  $R_2$  et  $R_3$  représentent chacun un groupe octyle, et de composé de formule (II) dans laquelle  $R_2$  et  $R_3$  représentent chacun un groupe décyle.
8. Composition lubrifiante selon la revendication 7, **caractérisée en ce que** ledit mélange comprend :
  - 40 à 50 % en poids de succinate de dioctyle ; et
  - 60 à 50 % en poids de succinate de didécyle.
9. Utilisation de composition selon l'une quelconques des revendications 1 à 8 en tant que lubrifiant.
10. Utilisation selon la revendication 9 en tant que lubrifiant pour le travail des métaux par déformation à froid.
11. Procédé de découpage et/ou de déformation comprenant des étapes suivantes :
  - fournir une tôle plane de métal ;
  - fournir la composition lubrifiante selon l'une quelconques des revendications 1 à 8 ;
  - appliquer ladite composition lubrifiante directement sur au moins une surface de ladite tôle de métal ; et
  - découper et/ou déformer ladite tôle de métal.
12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce que** ladite tôle plane de métal présente une épaisseur égale ou inférieure à 10mm.

Fig.1







## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

 Numéro de la demande  
EP 14 16 2272

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	WO 2005/014764 A1 (ECOLAB INC [US]; LOSSACK ANNETT [DE]; KUEPPER STEFAN [DE]; SCHNEIDER M) 17 février 2005 (2005-02-17) * alinéa [0026] *	1-12	INV. C10M105/32
A	US 2010/210487 A1 (DEBLASE FRANK J [US] ET AL) 19 août 2010 (2010-08-19) * alinéas [0102], [0109] *	1-12	ADD. C10N30/08 C10N30/06 C10N40/20
X	US 6 562 766 B1 (KOYAMA SABURO [JP] ET AL) 13 mai 2003 (2003-05-13) * revendication 1 *	1-7,9-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C10M C10N
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>Munich</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>8 juillet 2014</b>	Examineur <b>Bertrand, Samuel</b>
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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 14 16 2272

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

08-07-2014

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2005014764 A1	17-02-2005	AU 2003258535 A1 WO 2005014764 A1	25-02-2005 17-02-2005
US 2010210487 A1	19-08-2010	CN 102317417 A EP 2396394 A1 JP 2012518054 A KR 20110131176 A RU 2011137997 A US 2010210487 A1 WO 2010093519 A1	11-01-2012 21-12-2011 09-08-2012 06-12-2011 27-03-2013 19-08-2010 19-08-2010
US 6562766 B1	13-05-2003	JP 2000290676 A MY 122666 A TW 1239349 B US 6562766 B1 WO 0060033 A1	17-10-2000 29-04-2006 11-09-2005 13-05-2003 12-10-2000

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION**

*Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.*

**Documents brevets cités dans la description**

- FR 2168925 [0003]