

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 444 313 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
23.08.2006 Bulletin 2006/34

(21) Numéro de dépôt: **02803047.6**

(22) Date de dépôt: **08.11.2002**

(51) Int Cl.:
C10M 173/00 (2006.01)

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2002/003847

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2003/042342 (22.05.2003 Gazette 2003/21)

(54) **PROCEDE DE TRAVAIL OU MISE EN FORME DES METAUX EN PRESENCE DE LUBRIFIANTS
AQUEUX A BASE DE SELS D'ACIDE METHANESULFONIQUE (AMS)**

VERFAHREN ZUM BEARBEITEN ODER VERFORMEN VON METALLEN IN GEGENWART VON
WÄSSRIGEN GLEITMITTELN AUF BASIS VON METHANSULFONSÄURESALZEN

METHOD FOR WORKING OR FORMING METALS IN THE PRESENCE OF AQUEOUS LUBRICANTS
BASED ON METHANESULPHONIC ACID SALTS

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**

(30) Priorité: **15.11.2001 FR 0114787**

(43) Date de publication de la demande:
11.08.2004 Bulletin 2004/33

(73) Titulaire: **Arkema France
92800 Puteaux (FR)**

(72) Inventeurs:
• **DARVAUX-HUBERT, Gilles
F-95130 Franconville (FR)**

• **DOMINGUES DOS SANTOS, Fabrice
F-69004 Lyon (FR)**
• **GUILLEMET, François
F-75003 Paris (FR)**

(74) Mandataire: **Treuil, Claude
ARKEMA
Département Propriété Industrielle
4-8, cours Michelet,
La Défense 10
92091 Paris La Défense Cedex (FR)**

(56) Documents cités:
EP-A- 0 915 183 US-A- 4 379 063

EP 1 444 313 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne le domaine des lubrifiants et plus particulièrement celui des lubrifiants aqueux contenant des additifs hydrosolubles extrême pression, utiles pour le travail ou la mise en forme des métaux.

[0002] Les opérations de travail ou de déformation des métaux nécessitent l'emploi d'un lubrifiant afin de réduire les efforts entre la pièce à travailler et l'outil, évacuer les copeaux et les débris, refroidir et contrôler l'état de surface de la pièce ou de la tôle travaillée. Traditionnellement, des lubrifiants à base d'huile ont été utilisés. Il s'agit d'huiles entières ou d'émulsions auxquelles des agents d'onctuosité, des additifs anti-usure (AU) et/ou extrême pression (EP) ont été éventuellement adjoints. Les additifs EP sont généralement des composés contenant du soufre. Sous les fortes températures rencontrées au niveau du contact entre les pièces de métal pendant les opérations de travail des métaux, les composés soufrés se décomposent. Une couche de sulfure de fer se forme en surface des pièces qui empêche les phénomènes de soudure et d'adhésion.

[0003] Les huiles entières possèdent d'excellentes propriétés lubrifiantes mais lorsque les cadences sont élevées, l'évacuation de la chaleur nécessite l'utilisation d'émulsions. Toutefois, l'emploi des émulsions tend aussi à être réduit car au cours du temps elles sont dégradées et engendrent de mauvaises odeurs.

[0004] C'est pourquoi les fluides aqueux se développent de plus en plus. Il s'agit soit de fluides synthétiques qui sont des solutions aqueuses à base d'additifs solubles dans l'eau, soit de fluides semi-synthétiques qui sont des microémulsions huile dans eau contenant une quantité importante d'émulsifiants. Cependant, si les fluides aqueux évacuent très bien la chaleur et possèdent une résistance à la prolifération bactérienne améliorée, ils sont souvent limités à des opérations de travail des métaux où les conditions de frottement et d'usure ne sont pas trop sévères. En effet, les additifs EP ont été développés pour des huiles, si bien que très peu de ces additifs sont solubles dans l'eau et sont adaptés aux fluides aqueux.

[0005] S'il existe nombre d'additifs EP solubles dans l'huile, le nombre d'additifs EP solubles dans l'eau est nettement plus restreint. Dans Lub. Eng. 1977, 3(6), 291-298, R. W. Mould et al ont fait état des propriétés EP de quelques additifs soufrés solubles dans l'eau tels que les sels de sodium des acides thiosalicylique, 2-mercaptopropionique, 2,2'-dithiodibenzoïque, 2,2'-dithiodipropionique et dithiodiglycolique. De même, l'utilisation de sels hydrosolubles de l'acide 3,3'-dithiodipropionique a fait l'objet des brevets EP 288 375 et JP 63 265 997. Dans le brevet EP 183 050, le dithiodiglycol est utilisé en association avec un dérivé de polyoxyalkylène glycol pour améliorer les propriétés extrême pression de lubrifiants aqueux. L'utilisation de dérivés d'acides aminosulfoniques comme additifs dans des systèmes aqueux lubrifiants a fait l'objet de la demande WO 8602911. Plus récemment, dans la demande de brevet japonais JP 10 110 181, les sels hydrosolubles de l'acide 3,3'-dithiodipropionique ont été associés à des alkyle thioacides dans des lubrifiants aqueux d'emboutissage.

[0006] Cependant, ces produits ne sont pas suffisamment stables dans l'eau. Ils favorisent le développement de bactéries et dégagent du sulfure d'hydrogène entraînant une forte odeur des fluides aqueux. Leur formulation nécessite ainsi l'utilisation d'une grande quantité d'agents bactéricides, incompatible avec les quantités généralement admises dans les lubrifiants aqueux. Par ailleurs, certains de ces additifs à effet extrême pression ne sont pas compatibles avec la plupart des autres additifs utilisés couramment dans les formulations synthétiques ou semi-synthétiques.

[0007] Récemment, des compositions lubrifiantes contenant des sels d'amines d'acide sulfamique à effet extrême pression ont fait l'objet de la demande de brevet WO 00/44848. Cependant, l'acide sulfamique est fortement corrosif. Par ailleurs, sa faible solubilité rend impossible la réalisation de concentrés liquides facilement utilisables dans les formulations. Enfin, afin de limiter l'impact sur l'environnement des formulations lubrifiantes utilisées dans le domaine du travail et de la mise en forme des métaux, il est particulièrement important de mettre en oeuvre des additifs facilement biodégradables.

[0008] La demande EP 915 183 décrit par ailleurs l'utilisation de méthane sulfonate d'étain dans un procédé d'étamage de tuyaux en cuivre par déposition chimique d'une fine couche d'étain.

[0009] Il a maintenant été trouvé que l'utilisation de sels d'acide méthanesulfonique (AMS) dans des formulations aqueuses de travail des métaux est particulièrement intéressante.

[0010] L'AMS est stable dans l'eau et complètement soluble en toutes proportions à température ambiante. L'AMS est peu corrosif ; en solution aqueuse, il ne dégage pas d'H₂S. L'AMS est facilement biodégradable (100 % de décomposition en 28 jours), ce qui est favorable pour l'environnement. L'AMS apporte aux formulations lubrifiantes des propriétés extrême pression particulièrement intéressantes.

[0011] La présente invention a donc pour objet un procédé de travail ou de mise en forme des métaux en présence d'un lubrifiant aqueux contenant un additif extrême pression hydrosoluble, caractérisé en ce que cet additif est un sel hydrosoluble de l'acide méthanesulfonique (AMS) consistant en un sel de métal alcalin ou alcalinoterreux, ou d'un composé répondant à la formule générale :



EP 1 444 313 B1

dans laquelle les symboles R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent chacun, un atome d'hydrogène, un radical alkyle, alcényle ou alkylaryle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, ou un radical oxyéthylé de la forme $(CH_2-CH_2-O)_nH$, n étant compris entre 1 et 20.

[0012] Les sels hydrosolubles d'AMS selon l'invention sont obtenus par neutralisation de l'AMS avec un agent de salification.

[0013] Parmi les sels alcalins, on préfère ceux obtenus par neutralisation de l'AMS avec de la soude ou de la potasse.

[0014] Comme exemples non limitatifs de composés $R^1NR^2R^3$, on peut citer les alcanolamines, en particulier la monoéthanolamine, la diéthanolamine ou la triéthanolamine, les amines éthoxylées dont on préfère celles pour lesquelles R^1 est un radical possédant de 12 à 22 atomes de carbone, R^2 et R^3 sont des radicaux oxyéthylés comportant entre 1 à 10 groupements d'oxyde d'éthylène.

[0015] L'agent de salification est ajouté en proportion stoechiométrique par rapport à l'AMS, en excès par rapport à l'AMS, ou en défaut par rapport à l'AMS, selon le pH désiré pour la formulation finale. On préfère que le rapport molaire entre l'AMS et l'agent de salification soit compris entre 1:1 et 1:2.

[0016] Les sels hydrosolubles d'AMS selon l'invention sont parfaitement stables dans l'eau à température ambiante et permettent d'obtenir des formulations lubrifiantes aqueuses concentrées ou diluées qui se conservent aisément sans dégagement d' H_2S et possèdent des propriétés extrême pression particulièrement intéressantes.

[0017] De plus, ces formulations ne sont pas corrosives.

[0018] L'AMS ou les sels hydrosolubles d'AMS peuvent être présentés sous forme de concentré diluable ultérieurement lors de l'utilisation, ou sous forme de solution diluée. Ils peuvent être utilisés seuls, mais en général, on les utilise en mélange avec d'autres additifs usuels des fluides synthétiques ou semi-synthétiques pour travail ou mise en forme des métaux. Parmi ces additifs, on peut mentionner les agents bactéricides, les émulsifiants, les agents d'onctuosité, les additifs à effet anti-usure, les antimousses, les inhibiteurs de corrosion.

[0019] Les concentrés renferment entre 10 % et 50 % en poids d'AMS ou de sel hydrosoluble d'AMS, de préférence entre 15 % et 35 %.

[0020] L'AMS ou les sels hydrosolubles d'AMS selon l'invention, les concentrés contenant ceux-ci et d'autres additifs classiquement rencontrés dans les lubrifiants aqueux de travail ou de mise en forme des métaux, peuvent être incorporés aux lubrifiants aqueux usuellement employés pour le travail ou la mise en forme des métaux, plus particulièrement aux fluides synthétiques (solutions vraies) ou semi-synthétiques (microémulsions), en concentration pondérale allant de 0,01 % à 20 %, et de préférence entre 0,1 % et 10 %.

[0021] L'efficacité des additifs extrême pression selon l'invention est évaluée par des essais sur machine à 4 billes par le test 4-billes extrême pression selon la norme ASTM D-2783 : ce test consiste à évaluer le pouvoir extrême pression d'un fluide par la valeur de la charge à partir de laquelle 4 billes sont soudées entre elles en empêchant la rotation de la bille supérieure sur les 3 autres maintenues dans le fluide à tester, selon le protocole de mesure suivant :

- Billes en acier 100C6 de 12,7 mm de diamètre
- Vitesse de rotation de la bille supérieure : 1500 tours par minute
- Durée de l'essai : 10 secondes
- Charges croissantes

[0022] La charge correspondant à la soudure des 4 billes correspond au pouvoir extrême pression ; elle doit être la plus élevée possible, typiquement ≥ 160 kg.

[0023] Le pouvoir anti-corrosion des additifs extrême pression selon l'invention est évalué en mettant en contact des copeaux de fonte avec le lubrifiant aqueux à tester selon le protocole suivant :

- 2 g de copeaux de fonte normalisés (ASTM D-4627) sont recouverts de 5 ml de lubrifiant aqueux à tester dans une boîte de pétri comportant sur le fond un papier filtre.
- Durée du contact : 2 heures à température ambiante

[0024] L'apparition de rouille sur le papier filtre est l'indicateur du pouvoir anti-corrosion ; la notation est résumée dans le tableau 1 :

Tableau 1

Observation sur le papier filtre	Pouvoir anti-corrosion
Pas de trace de rouille	Bon
Quelques traces de rouille	Moyen
Traces de rouille	Mauvais

[0025] Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter. Les pourcentages indiqués sont exprimés en poids.

EXEMPLE 1

[0026] Le tableau 2 résume la composition et les performances extrême pression des différentes formulations testées ; il s'agit de formulations aqueuses diluées d'AMS ou de sels hydrosolubles 1 :1 d'AMS. Elles contiennent 5 % en poids d'additif hydrosoluble.

[0027] Ces formulations sont obtenues à température ambiante dans un bécher de 300 ml contenant 200 ml d'eau bi-permutée. La quantité adéquate d'AMS pur est lentement ajoutée sous agitation magnétique modérée. La soude (NaOH), la potasse (KOH), la monoéthanolamine (MEA), la triéthanolamine (TEA) ou l'amine grasse éthoxylée (NORAMOX® C2 : mono amine sur base coprah éthoxylée avec 2 moles d'oxyde d'éthylène ou NORAMOX® O2 : mono amine sur base oléique éthoxylée avec 2 moles d'oxyde d'éthylène, de la société CECA) est ensuite ajoutée dans les proportions stoechiométriques pour obtenir un sel 1:1 à 5 % en poids de matière active. Les solutions sont toutes limpides, stables et sans odeur particulière. Chacune des compositions a fait l'objet du test 4-billes avec détermination de la charge de soudure.

Tableau 2

Formulation	Composition		Charge de soudure (en kg)
	Eau (en %)	Additif (en %)	
Témoin	100	aucun	80
1	95	AMS 5	400
2	95	AMS 3,53 NaOH 1,47	400
3	95	AMS 3,16 KOH 1,84	400
4	95	AMS 3,06 MEA 1,94	250
5	95	AMS 1,96 TEA 3,04	200
6	95	AMS 1,19 Noramox C2 3,81	160
7	95	AMS 1,04 Noramox O2 3,96	160

[0028] A l'examen des résultats concernant le test 4-billes, on constate que les formulations lubrifiantes à base d'AMS ou d'un sel hydrosoluble d'AMS, conformes à l'invention, permettent d'obtenir une charge de soudure ≥ 160 kg, bien supérieure à celle mesurée avec de l'eau pure prise pour témoin. L'incorporation d'un additif à base d'AMS ou d'un sel hydrosoluble d'AMS selon l'invention permet d'apporter des propriétés extrême pression aux formulations aqueuses mises en oeuvre pour le travail ou la mise en forme des métaux. L'AMS et les sels de Na et K de l'AMS permettent d'obtenir les performances les plus élevées.

EXEMPLE 2

[0029] Le tableau 3 montre les performances extrême pression ainsi que les propriétés vis à vis de la corrosion de 2 lubrifiants aqueux contenant un sel hydrosoluble d'AMS conformes à l'invention. Ces compositions sont préparées en neutralisant l'AMS avec un excès de soude (NaOH) ou de monoéthanolamine (MEA). Le sel hydrosoluble est à une concentration pondérale de 5 % dans l'eau ; les compositions sont limpides, stables et sans odeur particulière.

Tableau 3

Formulation	AMS (en moles)	NaOH (en moles)	MEA (en moles)	Charge de soudure (en kg)	Cotation anti-corrosion
8	1	1,25	-	500	Bon
9	1	-	2	200	Bon

[0030] Les compositions 8 et 9 selon l'invention permettent d'obtenir des charges de soudure élevées lors du test 4-billes EP. Elles ont de bonnes propriétés vis-à-vis de la corrosion.

Revendications

1. Procédé de travail ou de mise en forme des métaux en présence d'un lubrifiant aqueux contenant un additif extrême pression hydrosoluble, **caractérisé en ce que** ledit additif est un sel hydrosoluble d'acide méthanesulfonique consistant en un sel de métal alcalin ou alcalinoterreux, ou d'un composé de formule :



dans laquelle les symboles R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent chacun, un atome d'hydrogène, un radical alkyle, alcényle ou alkylaryle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, ou un radical oxyéthylé de la forme $(CH_2-CH_2-O)_nH$, n étant compris entre 1 et 20.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le sel hydrosoluble d'AMS est le sel de sodium ou de potassium.

3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le composé $R^1NR^2R^3$ est une alcanolamine, en particulier la monoéthanolamine, la diéthanolamine ou la triéthanolamine.

4. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le composé $R^1NR^2R^3$ est une amine éthoxylée pour laquelle R^1 est un radical possédant de 12 à 22 atomes de carbone et les radicaux R^2 et R^3 sont des radicaux oxyéthylés avec n compris entre 1 et 10.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le sel hydrosoluble d'AMS est obtenu avec un rapport molaire entre l'AMS et l'agent de salification compris entre 1:1 et 1:2.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la concentration pondérale d'AMS ou de sel hydrosoluble d'AMS dans le lubrifiant aqueux est comprise entre 0,01 % et 20 %, de préférence entre 0,1 % et 10 %.

Claims

1. A method for working or forming metals in the presence of an aqueous lubricant containing a water-soluble extreme pressure additive, **characterized in that** said additive is a water-soluble salt of methanesulfonic acid consisting of a salt of an alkali or alkaline-earth metal, or of a compound with the formula:



where the symbols R^1 , R^2 and R^3 , identical or different, each represent a hydrogen atom, an alkyl, alkenyl or alkylaryl radical with 1 to 22 carbon atoms, or an oxyethylated radical of the form $(CH_2-CH_2-O)_nH$, where n is between 1 and 20.

2. The method as claimed in claim 1, **characterized in that** the water-soluble MSA salt is the sodium or potassium salt.

3. The method as claimed in claim 1, **characterized in that** the compound $R^1NR^2R^3$ is an alkanolamine, in particular monoethanolamine, diethanolamine or triethanolamine.

4. The method as claimed in claim 1, **characterized in that** the compound $R^1NR^2R^3$ is an ethoxylated amine in which

R¹ is a radical with 12 to 22 carbon atoms and the radicals R² and R³ are oxyethylated radicals with n between 1 and 10.

5. The method as claimed in one of claims 1 to 4, **characterized in that** the water-soluble MSA salt is obtained with a molar ratio of 1:1 to 1:2 between the MSA and the salifying agent.

6. The method as claimed in one of claims 1 to 5, **characterized in that** the concentration of MSA or of water-soluble MSA salt in the aqueous lubricant is between 0.01% and 20% by weight, and preferably between 0.1% and 10% by weight.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bearbeitung oder Formung der Metalle im Beisein eines wässrigen Schmiermittels, das einen wasserlöslichen Extremdruckzusatzstoff enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zusatzstoff ein wasserlösliches Salz einer Methansulfonsäure ist, das aus einem alkalischen oder erdalkalischen Salz oder einer Verbindung mit der Formel:



besteht, bei der die Symbole R¹, R² und R³ identisch oder unterschiedlich sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylarylradikal mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder ein Oxyethylradikal der Form (CH₂-CH₂-O)_nH darstellen, wobei n zwischen 1 und 20 liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wasserlösliche Salz der Methansulfonsäure das Natrium- oder Kaliumsalz ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindung R¹NR²R³ ein Alkanolamin, insbesondere das Monoethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindung R¹NR²R³ ein ethoxyliertes Amin ist, bei dem R¹ ein Radikal ist, das 12 bis 22 Kohlenstoffatome besitzt, und die Radikale R² und R³ oxyethylierte Radikale sind, wobei n zwischen 1 und 10 liegt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wasserlösliche Salz der Methansulfonsäure mit einem Molverhältnis zwischen der Methansulfonsäure und dem Salzbildungswirkstoff zwischen 1:1 und 1:2 erhalten wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die gewichtsbezogene Konzentration der Methansulfonsäure oder des wasserlöslichen Salzes der Methansulfonsäure im wässrigen Schmiermittel zwischen 0,01 % und 20 %, vorzugsweise zwischen 0,1 % und 10 % liegt.