

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 460 320

A2

DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION

⑫

N° 80 09455

Se référant : au brevet n° 78 00029 du 2 janvier 1978.

⑤④ Système lubrifiant pour la déformation à chaud des métaux.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. ³). C 10 M 1/06; B 21 C 9/00; C 10 M 1/26, 3/20
// B 21 B 45/02.

②② Date de dépôt..... 25 avril 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : RFA, 30 juin 1979, n° P 29 26.513.2/1979.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 4 du 23-1-1981.

⑦① Déposant : DYNAMIT NOBEL AG, résidant en RFA.

⑦② Invention de : Gerd Schäfer, Rudolf Tuma et Günter Vogel.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Harlé et Léchopiez,
21, rue de la Rochefoucauld, 75009 Paris.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

L'invention concerne le domaine de la déformation (formage ou usinage) à chaud des métaux.

On rappellera que le brevet principal a pour objet un système de lubrifiant pour la déformation à chaud de métaux, caractérisé en ce qu'il consiste en une dispersion ou une émulsion aqueuse d'éthoxylats de mono-diglycérides d'acides gras et/ou d'éthoxylats d'acides gras, avec une teneur en éthoxylats de mono-diglycérides d'acides gras et/ou d'éthoxylats d'acides gras de 5 à 60% en poids, auquel cas les éthoxylats de mono-diglycérides d'acides gras comportent 2 à 6 moles, de préférence 3 à 5 moles, d'oxyde d'alkylène par mole de groupes hydroxyles présents, les éthoxylats d'acides gras renferment 2 à 6 moles, de préférence 2,5 à 4 moles, d'oxyde d'alkylène par mole d'éthoxylat d'acides gras et la dispersion ou l'émulsion aqueuse présente une viscosité comprise entre 5000 et 40.000 cP avec une baisse du taux de cisaillement de $2,64 \text{ cm}^{-1}$ et à une température de 30°C .

La présente invention concerne une addition rattachée audit brevet.

Le perfectionnement procuré par l'invention permet une meilleure adaptation du système lubrifiant aux diverses situations qui sont causées par la grande diversité des technologies appliquées aux procédés de déformation, tout comme aussi par les diverses installations de production dans un seul et même processus de travail ou aussi par les dispositifs auxiliaires associés au procédé de déformation proprement dit.

Il s'est par exemple avéré que, dans quelques cas isolés, l'utilisation des systèmes de lubrifiant formulés conformément au brevet principal s'avère satisfaire remarquablement à leur objectif propre qui est d'assurer une lubrification ou action séparatrice suffisante entre les outils utilisés et les matériaux à déformer, mais que, précisément à cause de leur stabilité d'émulsion élevée, on rencontre des difficultés dans le traitement de l'émulsion con-

sommée, éventuellement diluée avec de l'eau de refroidissement. Ces difficultés reposent sur le fait que la stabilité de l'émulsion elle-même, tout comme aussi de l'émulsion fortement diluée, se produisant lors du refroidissement des outils avec de grandes quantités d'eau de refroidissement, est si élevée que, dans un traitement prévu dans de nombreux cas de l'eau résiduaire se produisant dans le processus de déformation, une séparation des résidus d'agent de lubrification présents est rendue difficile. Dans des cas pareils, il convient de modifier le système de lubrifiant de telle sorte que, tout en conservant ou en améliorant l'action lubrifiante et séparatrice ainsi que les autres avantages apportés par le brevet principal, une séparation des constituants de l'agent de lubrification soit facilitée à partir de l'eau résiduaire.

Conformément à l'invention, on obtient ce résultat grâce à un système lubrifiant qui, en plus des teneurs en diéthoxylats (ou diéthoxylates) de monodiglycérides d'acides gras et/ou d'éthoxylats (ou éthoxylates) d'acides gras selon le brevet principal, présente une teneur en esters d'acides gras de polyols ayant 2 à 6 groupes méthylol dans la molécule, groupes méthylol qui se trouvent sur des atomes de carbone quaternaires, en une quantité allant jusqu'au quintuple de la teneur en éthoxylats (ou éthoxylates) de monodiglycérides d'acides gras et/ou éthoxylats (ou éthoxylates) d'acides gras.

La quantité des matières actives dans le système lubrifiant, à savoir des éthoxylats de glycérides partiels d'acides gras et/ou d'acides gras et des polyesters polyols, ne doit pas dépasser 5 à 60% en poids du mélange total.

Les esters d'acides gras de polyols ayant 2 à 6 groupes méthylol sur un atome de carbone quaternaire sont aussi qualifiés de polyesters d'acides gras, étant donné qu'ils contiennent dans la molécule plusieurs radicaux d'acides gras liés aux groupes méthylol. Les polyols mentionnés ayant 2 à 6 groupes méthylol sur un ou plusieurs atomes

de carbone quaternaire présentent une structure moléculaire ramifiée ayant au moins cinq atomes de carbone, le nombre d'atomes de carbone n'étant pas limité vers le haut; spécialement aussi peuvent être présents les produits de
5 condensation de deux ou plusieurs de ces polyols, comme le dipentaérythritol ou le tripentaérythritol, lesquels se produisent en partie lors de la préparation des polyols. Comme polyols, on préfère le néopentylglycol, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, le dipentaérythritol. Les
10 groupes méthylol sont estérifiés totalement, ou très avantageusement largement, avec les acides gras. En d'autres termes, il s'agit alors de polyesters-polyols, dont les groupes méthylol sont largement pourvus de radicaux d'acides gras et qui présentent d'un autre côté une faible proportion de groupes méthylol libres. "Largement" veut dire
15 que le degré d'estérification doit être élevé, de sorte que l'indice d'hydroxyle de l'ester est faible. On préfère les polyesters-polyols complets qui, du fait d'une estérification qui n'est pas absolument complète avec les acides gras, présentent un indice d'hydroxyle inférieur à 50.

En tant que composant acide gras des polyesters-polyols, on peut essentiellement mettre en oeuvre les mêmes acides gras que ceux qui sont présents dans les éthoxylats de monodiglycérides d'acides gras ou éthoxylats d'acides
25 gras, des acides gras ayant donc 12 à 22 atomes de carbone, comme les acides laurique, myristique, palmitique, stéarique, palmitoléique, oléique, linoléique, linolénique, arachidique, érucique ou mélanges de tels acides gras, de préférence des mélanges d'acides gras ayant 16 à 22 atomes
30 de carbone. On peut utiliser de manière particulièrement avantageuse des mélanges d'acides gras à base de matières premières naturelles, comme par exemple : huile de palme, huile d'arachide, huile de semence de coton, huile de fève de soya, huile de tournesol, huile de colza, saindoux de
35 porc, suif de boeuf, huile de baleine, huile de hareng.

Les mélanges d'acides gras qui sont à la base

des éthoxylats de monodiglycérides d'acides gras et/ou des éthoxylats d'acides gras ainsi que des esters d'acides gras de polyols peuvent être identiques ou différents. On peut par exemple parfaitement combiner un éthoxylate de monodiglycéride d'acides gras à une base de suif de porc avec un ester d'acide gras de polyol à base d'huile d'arachide; toutes les combinaisons pensables de mélanges d'acides gras, tant pour les éthoxylats de monodiglycérides d'acides gras et/ou d'éthoxylats d'acides gras que pour les esters d'acides gras de polyols sont possibles, à condition que la longueur de chaîne des acides gras ou mélanges d'acides gras utilisés se situe seulement entre 12 et 22 atomes de carbone. Pour des considérations économiques, on utilisera toutefois pour le composant oxyde d'alcoylène, en particulier oxyde d'éthylène, tout comme pour le composant polyol-polyester, en général le même mélange d'acides gras.

La fabrication du système lubrifiant conforme à l'invention se fait en incorporant sous agitation les éthoxylats de monodiglycérides d'acides gras et/ou les éthoxylats d'acides gras et les esters d'acides gras de polyols dans de l'eau. Comme l'émulsion se forme spontanément, on peut, après dispersion des produits dans la phase aqueuse, se dispenser de mesures supplémentaires, comme par exemple une homogénéisation.

On a trouvé que le système lubrifiant conforme à l'invention doit posséder une viscosité entre 5000 et 40.000 cP, de préférence entre 15.000 et 30.000 cP, mesurée dans les conditions indiquées dans le brevet principal, notamment pour une baisse du taux de cisaillement de $2,64 \text{ cm}^{-1}$ et à une température de 30°C . Les compositions de lubrifiant inférieures à 5000 cP et supérieures à 40.000 cP, même s'il y a dans celles-ci des éthoxylats et des polyesters-polyols de composition correspondante ou semblable aux substances conformes à l'invention, ne conviennent pas pour résoudre le problème posé. Les matières lubrifiantes ayant des viscosités inférieures à 5000 cP possèdent une adhéren-

ce insuffisante sur les surfaces métalliques humides et ne sont donc pas utilisables en pratique. Une limite supérieure de l'intervalle de viscosité du système de lubrifiant conforme à l'invention est d'autre part imposée par le fait
5 que le transport et l'application de la dispersion ou émulsion aqueuse doivent pouvoir se faire avec les appareils usuels opératoires, comme par exemple les pompes, les buses, etc.... En outre, les viscosités qui dépassent 40.000 cP sont aussi indésirables parce qu'on rencontre des difficultés
10 dans l'application uniforme du film de lubrifiant.

On a constaté qu'avec des proportions croissantes en polyols-polyesters conformes à l'invention dans la formulation, la viscosité de l'émulsion obtenue diminue. Ces émulsions peuvent cependant sans problème satisfaire à
15 l'emploi prévu pour autant que les valeurs de la viscosité se situent dans l'intervalle conforme à l'invention de 5000 à 40.000 cP, de préférence entre 15.000 et 30.000 cP. Par ailleurs, en mettant cet effet à profit, on a la possibilité supplémentaire de rendre utilisables des émulsions qui,
20 avec des valeurs de viscosité proches de 40.000 cP, présentent tout juste encore une valeur dans l'intervalle conforme à l'invention et sont de ce fait susceptibles d'application en tant que système de lubrifiant conformes à l'invention, mais qui, au transport à travers les systèmes de cana-
25 lisation et lors de la pulvérisation, exigent, à cause de la haute viscosité, une plus grande dépense d'appareillage, voire même aussi celles dont la valeur de la viscosité serait supérieure à 40.000 cP, en modifiant celle-ci par l'addition de petites quantités de polyesters-polyols pour
30 que les valeurs de la viscosité diminuent en rapport et puissent être portées par exemple dans l'intervalle préféré de 15.000 à 30.000 cP.

On a découvert en outre que, même les systèmes de lubrifiants qui, en particulier aux teneurs élevés en
35 polyesters-polyols conformes à l'invention, présenteraient une trop faible viscosité, par exemple inférieure à 5000 cP, et qui de ce fait, à cause du pouvoir d'adhérence dé-

fectueux ne pourraient plus être utilisés sur des surfaces métalliques humides, peuvent être convertis en une formulation conforme à l'invention ayant une viscosité suffisante et une bonne adhérence par l'addition de faibles quantités d'agents épaississants comme par exemple des éthers cellulosiques, des alginates, du carragénane, des polyacrylates, etc, ou des agents épaississants minéraux comme les bentonites, la silice fortement dispersée, etc... Dans ce but, on préfère l'utilisation d'éthers cellulosiques, en particulier l'utilisation de méthyl-celluloses. On préfère tout particulièrement l'emploi d'une combinaison de méthylhydroxyéthyl-celluloses du type fortement étherifié avec des mêmes types de méthylcelluloses. Dans ce cas, la méthylhydroxyéthyl-cellulose (l'emploi d'un type à stade de viscosité élevé est particulièrement avantageux parce qu'il ne faut que des additions minimales) sert au réglage grossier de la viscosité nécessaire, tandis que, par l'emploi simultané d'une méthyl-cellulose dans un état de viscosité inférieur, on peut introduire assez de matière épaississante pour que l'adhérence indispensable et une bonne capacité filmogène soient atteintes. Par une sélection appropriée de la concentration des éthers cellulosiques, on peut régler sans problème les degrés de viscosités globaux conformes à l'invention.

25 La quantité des agents épaississants ne doit pas dépasser 5% en poids de l'émulsion prête à l'emploi; les quantités de 0,01 à 3,5% en poids sont préférées.

On a trouvé en outre que, dans des problèmes de lubrification et de séparation particulièrement difficiles, l'emploi d'additifs EP (additifs dits extrême pression) peut présenter un avantage. Dans les processus de déformation qui impliquent de grandes vitesses relatives entre outil et pièce laminée, on en arrive fréquemment à la constitution de zones de grippage particulièrement fortes parce que, dans ces régions, il se produit des soudages à froid en cas d'enlèvement du film lubrifiant. Dans des cas pareils, on parvient, par l'emploi d'additifs EP qui engen-

drent par exemple un film lubrifiant résistant à la pression par réaction chimique avec le métal, à atteindre un effet lubrifiant supplémentaire, ce qui permet de réduire considérablement le grippage. On préfère l'emploi d'additifs EP du type des esters phosphoriques à longue chaîne, que l'on peut se procurer par exemple sous l'appellation commerciale Gafen (fabricant : GAF Allemagne) et/ou de composés sulfurés, en particulier du type des polysulfures comme par exemple le polysulfure de di-t-nonyle, le polysulfure de di-t-dodécyle, qui sont connus comme additifs haute pression pour huiles de forage. D'autres additifs EP sont par exemple les chloroparaffines, les esters thiophosphoriques, l'huile de spermacéti sulfurée ou sulfochlorée, etc... Pour l'incorporation des additifs EP, on applique les mêmes règles que celles qui ont été indiquées pour l'emploi supplémentaire des esters d'acides gras de polyols. La viscosité de la formulation en général est de même abaissée par les additifs EP; le cas échéant, on peut donc prévoir les éthers celluloses décrits pour le réglage de la viscosité.

20 Les additifs EP peuvent être présents en des quantités de 0,01 à 10% en poids, de préférence de 0,1 à 6,0% en poids dans l'émulsion prête à l'emploi.

Le système lubrifiant de l'invention montre une adhérence remarquable sur les surfaces métalliques et encore meilleure comparativement au brevet principal et, bien que dispersible ou émulsifiable dans l'eau, il peut être appliqué sur des cylindres refroidis à l'eau en donnant un film lubrifiant particulièrement uniforme.

Les résidus de lubrifiant qui, éventuellement dans l'application par exemple par arrosage, ont précipité sur les cages de laminoir et les armatures en cours d'opération, peuvent s'éliminer complètement et sans problèmes simplement par exemple par rinçage avec un jet d'eau puissant.

35 Un avantage particulier des systèmes lubrifiants contenant des polyesters d'acides gras, particulièrement aux hautes teneurs en esters d'acides gras de polyols, est que les eaux résiduaires contenant du lubrifiant sont largement

débarrassées des résidus de lubrifiant de manière simple par exemple par clarification dans des bacs de décantation, filtration sur filtres à gravier et par des mesures similaires, et elles peuvent être renvoyées par une nouvelle application
5 par exemple comme eau de refroidissement. Il s'avère avantageux que l'émulsion, très stable à l'emploi comme lubrifiant, est rapidement dégradable dans l'épuration des eaux résiduaires et que la dégradabilité donnée par la composition de matière des lubrifiants n'est pas inhibée en restant sous une
10 ne forme émulsifiée.

Le système de lubrifiant selon l'invention trouve une utilisation préférée dans le laminage à chaud de profilés d'acier. On constate à cette occasion une constitution régulière du film lubrifiant, une bonne adhérence sur les cylindres et une action lubrifiante et séparatrice suffisante.
15

Dans les exemples illustratifs et nullement limitatifs qui suivent, on décrit plus en détail le système de lubrifiant conforme à l'invention.

EXEMPLES 1 à 19

20 Dans les exemples 1 à 8, on prépare un système actif de lubrifiant à partir de 20% en poids d'un éthoxylat d'acide gras (à base d'acide gras d'huile de colza avec une teneur d'environ 20% d'acide érucique) avec 3 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'acide gras (FEO) et de 80% en poids
25 d'un ester de triméthylolpropane à base du même acide gras avec un indice d'hydroxyle de 30 (TMP-ester). Dans les exemples 9 à 11, les quantités de FEO vis-à-vis du TMP-ester sont de 20%, dans les exemples 12 à 19 les quantités sont de 22%. Les systèmes actifs sont convertis en émulsions ayant une
30 teneur totale en matières actives de lubrification de 25% en poids.

Exem- ple N°	FEO/TMP- ester %	addition %	d'EP Type	éther	cellulosique	visco- sité cP	
				MC ^{a)} %	MHEC ^{b)} %		
5	1	22,5	2,5	LM 400 ^{c)}	-	1,0	7800
	2	22,5	2,5	LM 400	1,1	-	5500
	3	22,5	2,5	LM 400	1,3	-	7200
	4	22,5	2,5	LM 400	1,6	-	9100
10	5	22,5	2,5	LM 400	1,8	-	14800
	6	22,5	2,5	LM 400	2,0	-	22250
	7	22,5	2,5	LB 400 ^{d)}	1	0,2	5800
	8	22,5	2,5	LB 400	1,25	0,38	9200
15	9	20	5	LB 400	1	-	6500
	10	20	5	LB 400	1	0,1	7800
	11	20	5	LB 400	1	0,3	12400
	12	22	3	TNPS ^{e)}	2	-	6550
20	13	22	3	TNPS	0,8	0,6	5890
	14	22	3	TNPS	0,8	0,8	12450
	15	22	3	TNPS	0,8	1	19650
	16	22	3	TNPS	1	0,6	9170
25	17	22	3	TNPS	1	0,8	15730
	18	22	3	TNPS	1,5	0,5	14420
	19	22	3	TNPS	2	0,5	24900

30 a) méthyl-cellulose fortement éthérifiée, degré de viscosité 1500 cP.

b) méthyl-hydroxyéthyl-cellulose fortement éthérifiée, degré de viscosité 30.000 cP.

c) ester phosphorique à chaîne longue (Gafen LM 400), partiellement neutralisé avec de la triéthanolamine.

d) ester phosphorique à chaîne longue avec des teneurs en acide libre (Gafen LB 400).

e) polysulfure de di-t-nonyle (fabricant : Société nationale des Pétroles d'Aquitaine).

EXEMPLES 20 à 24

On prépare les formulations suivantes à partir d'un éthoxylat d'acide gras (FEO; à base d'acide gras d'huile de colza, 3 moles d'oxyde d'éthylène) et d'un ester de triméthylolpropane (TMP ; à base d'acide gras d'huile de colza, indice d'hydroxyle 30).

10	Exem- ple N°	FEO par- ties	TMP par- ties	additif par- ties	EP type	éther cellulosique		eau	viscosi- té
						MC par- ties	MHEC par- ties	par- ties	cP
	20	20	20	3	TNPS	0,65	0,20	57	10480
15	21	25	25	3	TNPS	0,65	0,20	47	24900
	22	24	6	3	TNPS	1,7	0,30	67	38000
	23	32	8	3	TNPS	1,0	0,50	57	7860
	24	40	10	3	TNPS	1,0	0,50	47	27500

20

EXEMPLES 25 à 31

A partir des mélanges d'acides gras A ou B de compositions ci-dessous, on a préparé les produits suivants :

25 MDEO = éthoxylat de monodiglycéride (à base d'acide gras A, avec teneur de 42% en monoglycéride et 49% en diglycéride avant l'éthoxylation, éthoxylé avec 4 moles d'oxyde d'éthylène par mole de groupes hydroxyle présents).

30 FEOB = éthoxylat d'acides gras (à base du mélange d'acides gras B avec 3 moles d'oxyde d'éthylène).

TMPB = ester de triméthylolpropane (à base du mélange d'acides gras B, d'indice d'hydroxyle 25).

		mélange d'acides gras A	mélange d'acides gras B
	acide palmitique	29%	10%
5	acide stéarique	12%	4%
	acide oléique	49%	30%
	acide linoléique	6%	20%
	acide linolénique	1%	5%
10	acide érucique	-	19%
	restant : autres acides gras ayant 12-22 atomes de carbone		

Les produits ont été convertis en formulations suivantes :

15	Exem- ple N°	MDEO parties	FEOB parties	TMPB parties	additif par- ties	EP type	Eau par- ties	Viscosité cP
	25	12	12	9	0	-	67	20970
20	26	10,5	10,5	9	3	TNPS	67	10480
	27	12,5	12,5	10,5	3	TNPS	61,5	24900
	28	14	14	12	3	TNPS	57	27520
	29	12	12	16	3	TNPS	57	20970
25	30	24	-	6	3	TNPS	67	10800
	31	24	-	16	3	TNPS	57	6500

EXEMPLE 32

- 30 On reproduit l'exemple 21, mais l'éthoxylat d'acides gras est à base de parties égales d'acides gras en C_{16} à C_{20} avec 4 moles d'oxyde d'éthylène et l'ester de polyol est
- a) un néopentylglycol estérifié avec des acides gras en C_{16} à C_{20} jusqu'à un indice d'hydroxyle de 10 et b) un penta-
- 35 érythritol estérifié de la même manière. La viscosité se situe dans la gamme de 25.000 cP.

REVENDECATIONS

1. Système lubrifiant pour la déformation à chaud des métaux, consistant en une dispersion ou émulsion aqueuse d'éthoxylats de monodiglycérides d'acides gras et/ou d'éthoxylats d'acides gras, ayant une teneur en éthoxylats de monodiglycérides d'acides gras et/ou d'éthoxylats d'acides gras de 5 à 60% en poids, les éthoxylats de monodiglycérides d'acides gras contenant 2 à 6 moles d'oxyde d'alcoylène par mole de groupes hydroxyle présents ou les éthoxylats d'acides gras contenant 2 à 6 moles d'oxyde d'alcoylène par mole d'éthoxylat d'acides gras, tandis que la dispersion ou émulsion aqueuse présente une viscosité entre 5000 et 40.000 cP, pour une baisse du taux de cisaillement de $2,64 \text{ cm}^{-1}$ et une température de 30°C , ledit système lubrifiant étant caractérisé en ce qu'il présente une teneur supplémentaire en esters d'acides gras de polyols ayant 2 à 6 groupes méthylol reliés à des atomes de carbone quaternaires par molécule, en une quantité allant jusqu'au quintuple de la teneur en éthoxylats de monodiglycérides d'acides gras et/ou en éthoxylats d'acides gras.
2. Système lubrifiant selon la revendication 1, caractérisé en ce que les esters d'acides gras de polyols dérivent d'acides gras ayant 12 à 22 atomes de carbone, de préférence à base de mélanges d'acides gras avec proportion prépondérante d'acides gras ayant 16 à 22 atomes de carbone.
3. Système lubrifiant selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé par une teneur supplémentaire en agents épaississants, de préférence du type des méthyl-celluloses fortement éthérifiées et/ou des méthylhydroxyéthyl-celluloses fortement éthérifiées, jusqu'à une quantité de 5% en poids par rapport à l'émulsion prête à l'emploi.
4. Système lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par une teneur supplémentaire en additifs EP (extrême pression), de préférence du type des esters phosphoriques à chaîne longue et/ou des polysulfures, jusqu'à une quantité de 10% en poids par rapport à l'émulsion prête à l'emploi.