

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 551 454

②1 N° d'enregistrement national : **83 13953**

⑤1 Int Cl⁴ : C 10 M 125/18, 141/06 // (C 10 M 141/06,
125/18, 133:04); C 10 N 10:02, 10:04.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 31 août 1983.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 10 du 8 mars 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : PCUK PRODUITS CHIMIQUES UGINE
KUHLMANN. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Marc Hermant, Dominique Basset et
Jean-Claude Razet.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : ATOCHEM.

⑤4 Compositions lubrifiantes contenant des fluorures de lithium, de calcium et/ou de baryum.

⑤7 Composition lubrifiante à base d'huile minérale ou syn-
thétique caractérisée en ce qu'elle contient une dispersion de
particules submicroniques de fluorure de lithium, de fluorure de
calcium et/ou de fluorure de baryum.

FR 2 551 454 - A1

La présente invention concerne des compositions lubrifiantes contenant à l'état dispersé des particules de fluorure de lithium, de calcium et/ou de baryum.

5 Il est connu de disperser dans les huiles des lubrifiants solides tels que le bisulfure de molybdène, le graphite ou ses dérivés ou encore le polytétrafluoréthylène. Ces additifs présentent l'inconvénient de ne pas posséder une stabilité thermique et chimique très performante.

10 Selon l'invention, la dispersion sous forme de particules submicroniques de fluorure de lithium, fluorure de calcium et/ou fluorure de baryum dans les huiles lubrifiantes de base minérales ou synthétiques, augmente considérablement la capacité de charge de ces huiles de base.

15 Ces particules sont introduites par tous moyens connus dans les huiles de base. Un moyen particulièrement recommandé consiste à préparer une dispersion concentrée par mélange, par exemple dans un broyeur à bille, des fluorures aux huiles lubrifiantes.

20 On peut ainsi obtenir des dispersions concentrées stables contenant jusqu'à 50 % en poids de fluorure dans les huiles, comme par exemple les huiles raffinées aux solvants "100 Neutral" à "500 Neutral". Bien que pouvant être utilisés tels quels, ces concentrés peuvent être dilués dans des huiles appartenant de préférence à la même famille chimique que celle de l'huile du concentré. Ces dilutions sont fonction de l'utilisation ultérieure de la composition lubrifiante. Les dispersions concentrées ou diluées peuvent facilement ne contenir que
25 des particules de fluorure de taille inférieure à 0,5 micron.

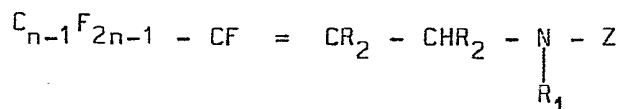
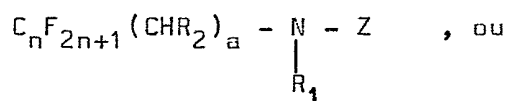
Afin de stabiliser la dispersion, il est recommandé
30 d'ajouter au milieu un dispersant dont la définition et la quantité sont choisies, de façon connue, en fonction de l'huile. Ces dispersants sont habituellement choisis parmi les alkylaryl sulfonates de calcium ou de baryum, alkylphénates de calcium ou de baryum et polysuccinimides. A titre d'exemple, pour les
35 huiles raffinées aux solvants on préfère utiliser comme dispersant un additif sans cendre du type polysuccinimide.

L'effet des compositions lubrifiantes est mis en évidence, en particulier, lorsque les charges appliquées aux pièces

en contact ou aux surfaces frottantes sont moyennes ou fortes : dans ces cas, on peut constater une limitation de l'usure par rapport aux compositions lubrifiants classiques. Les propriétés des compositions à base d'huiles synthétiques comme les esters lubrifiants, les esters de diacides carboxyliques et de monoalcools, les esters de néopentylpolyols et de monoacides carboxyliques, les polyéthers obtenus par fixation d'oxydes d'alkylènes sur les composés à atomes d'hydrogène mobiles et de fluorures selon l'invention sont particulièrement intéressants.

Bien que les propriétés des fluorures de lithium, calcium et baryum soient voisines, il a été constaté que les dispersions dans les huiles de mélanges de fluorures de calcium et de baryum dans les proportions respectives en poids de 60 à 35 pour 40 à 65 et particulièrement dans les proportions de l'eutectique, c'est-à-dire 38 % en poids de fluorure de calcium et 62 % en poids de fluorure de baryum, conduisent à des résultats plus intéressants qu'en utilisant les fluorures de calcium et de baryum seuls.

Les propriétés des dispersions de l'invention peuvent être avantageusement complétées en associant aux fluorures de lithium, calcium et/ou de baryum, un additif fluoré organique soluble dans les huiles de formule :



dans laquelle :

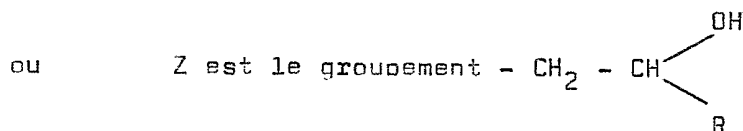
R_2 est l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur comportant de 1 à 3 atomes de carbone,

a possède la valeur de 2 ou 4,

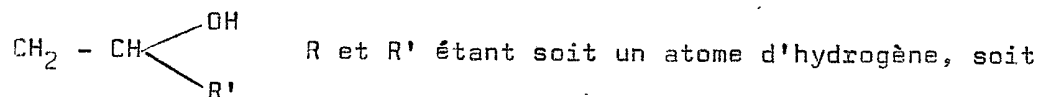
R_1 et Z répondent aux définitions suivantes :

Z est constitué par un atome d'hydrogène et R_1 est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical aryle ou un radical cyclanique de 3 à 10 atomes de carbone,

ou R_1 et Z sont des radicaux alkyles identiques ou différents contenant de 1 à 6 atomes de carbone,



tandis que R_1 est l'hydrogène, ou un radical alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone ou le groupement



5 le groupement méthyle CH_3 ,

ou R_1 et Z forment ensemble un radical alkylène linéaire de 3 à 10 atomes de carbone.

Ces additifs fluorés organiques, décrits dans la demande française 82.00964, peuvent être introduits dans la dispersion dans les rapports additif fluoré organique
10 fluorure de Li, Ca, et/ou Ba

compris entre $\frac{1}{5}$ et $\frac{1}{100}$.

Les compositions contenant les deux types de fluorures présentent des propriétés de réduction de frottement et de l'usure dans un large domaine de charges et de température et conduisent à des résultats supérieurs à ceux obtenus avec les additifs traditionnels tels que les alkyldithiophosphates de zinc.

Les compositions de l'invention trouvent leur application dans les moteurs, les transmissions hydrauliques, les déformations sans copeaux des métaux, etc...

Les exemples non limitatifs suivants servent à illustrer l'invention.

EXEMPLES 1 à 8

Le pouvoir anti-usure et la capacité de charge de compositions contenant comme huile de base l'huile minérale "200 Neutral Solvent" et comme additifs LiF , CaF_2 , BaF_2 , l'eutectique $\text{CaF}_2 - \text{Ba}_2$ contenant 38 % en poids de CaF_2 et 62 % en poids de BaF_2 sont déterminés à l'aide de la machine 4 billes E.P. de Shell dont la description figure dans "Annual Book of

ASTM Standards, Part 24 (1979) pages 680 à 688".

L'essai anti-usure consiste à appliquer une charge constante de 70 daN pendant 1 heure puis à mesurer les diamètres des empreintes d'usure sur les trois billes fixes.

5 L'essai de capacité de charge consiste à mesurer les diamètres des empreintes d'usure en fonction de la charge appliquée. Les résultats sont exprimés en Indice Charge Usure (I.C.U). Les conditions opératoires et le mode de calcul de l'I.C.U sont décrits dans la méthode ASTM 278371 T.

10 Les résultats figurent dans le tableau 1.

Les dispersions de fluorures métalliques sont stabilisées par le dispersant sans cendre polysuccinimide (OLOA 1200). Les exemples 1 et 3 sont donnés à titre comparatif.

15 Sont également mentionnées dans le tableau 1 les valeurs de la charge de grippage et de la charge de soudure qui montrent que les fluorures métalliques ont un effet plus marqué aux fortes charges qu'aux faibles charges.

5

TABLEAU 1

Exemple N°	Compositions % en poids	Charge de grippage (daN)	Charge de soudure (daN)	Indice charge usure (daN)	Essai d'usure 1 h à 70 daN Ø mm
1	200 N + 0,5 % OLDA 1200	63	160	22,7	2,32
2	200 N + 0,5 % OLDA 1200 + 0,5 % CaF ₂	63	250	27,5	1,87
3	200 N + 1,5 % OLDA 1200	63	160	23	2,3
4	200 N + 1,5 % OLDA 1200 + 1,5 % CaF ₂	80	315	35,2	1,64
5	200 N + 1 % OLDA 1200 + 1 % BaF ₂	63	250	28	1,81
6	200 N + 1,5 % OLDA 1200 + 1,5 % BaF ₂	63	315	32,1	1,6
7	200 N + 1,5 % OLDA 1200 + 1,5 % LiF	63	315	31	1,62
8	200 N + 1 % OLDA 1200 + 1 % d'eutectique CaF ₂ / BaF ₂ 38/62	80	400	38,9	1,67

EXEMPLES 9 à 11

On prépare une dispersion de fluorure de baryum, et d'eutectique calcium-baryum dans un polyéther (Emkarox FC 31-140), obtenu par fixation d'un mélange de 75 parties en poids d'oxyde d'éthylène et 25 parties en poids d'oxyde de propylène sur le triméthylchloroane et possédant une masse moléculaire moyenne de 1500. Les compositions et les résultats selon la norme ASTM 2783-71 T, sont donnés dans le tableau 2.

L'exemple 9 est donné à titre comparatif.

10

TABEAU 2

Exem ple N°	Compositions	Charge de grippage (daN)	Charge de soudure (daN)	Indice charge usure (daN)	Essai d'usure 1h à 70 daN Ø mm
15	9 Emkarox FC 31-140	126	200	45,2	0,55
10	Emkarox FC 31-140 + 1 % BaF ₂	160	315	60	0,42
20	11 Emkarox FC 31-140 + 1 % eutectique CaF ₂ /BaF ₂ 58/32	100	400	62	0,56

EXEMPLES 12 à 15

Les essais décrits ci-après ont pour objet de mettre en évidence la formation de films tribochimiques avec les dispersions de fluorures dans les huiles ainsi que la meilleure tenue thermique des films obtenus par rapport aux films tribochimiques formés à partir d'alkyldithiophosphates de zinc.

Les essais comportent deux stades :

1° - Obtention des films tribochimiques à partir des compositions à base de fluorures ou de dithiophosphates de zinc dans l'huile 200 Neutral sur simulateur de frottement plan-plan dans les conditions suivantes :

	Bague	: Acier 100 C6
	Plat	: Fonte GL
	Charge	: 50 da N
	Température	: 80°C
5	Nombre de tours	: 5000
	Vitesse de glissement	linéaire comprise entre 40 et 60 mm s ⁻¹

Le schéma de principe du tribomètre à géométrie de contact plan-plan figure dans la revue WEAR, 53 (1979) page 10.

- 10 2° - Les bagues sont rincées à l'hexane après essais, puis séchées, et les essais de frottement à sec sont effectués sur les films formés sur les bagues, sur simulateur de frottement sphère-plan, dans les conditions suivantes :

	Bague	: Acier 100 C6
15	Sphère	: Acier 100 C6
	Charge	: 0,1 da N
	Vitesse de glissement	: 1 mm s ⁻¹
	Longueur de glissement	: 2 mm
20	Température	: élévation linéaire de température à la vitesse de 10°C min ⁻¹ jusqu'à rupture du film tribochimique.

Le schéma de principe du tribomètre à géométrie de contact sphère-plan figure dans la revue WEAR, 53 (1979) page 10.

- 25 Le tableau 3 présente les résultats obtenus, -coefficients de frottement, températures de rupture des films-, d'une part avec les compositions contenant les fluorures, d'autre part avec une composition contenant un dialkyldithiophosphate de zinc (Lubrizol 1395).

- 30 Les fluorures de calcium et de baryum forment des films tribochimiques réducteurs du frottement, d'une meilleure tenue thermique que le film formé à partir du dialkyldithiophosphate de zinc. Dans les conditions opératoires adoptées, on gagne, avec les fluorures 70 à 80°C en tenue thermique par rapport
35 au dithiophosphate de zinc.

TABLEAU 3

Exem- ple N°	Film formé à partir de :	Coefficient de frottement	Température de rupture du film (°C)
12	200 N + 1,5 % OLOA 1200	0,65	20
13	200 N + 1,5 % OLOA 1200 + 1,5 % BaF ₂	0,1 - 0,2	340
14	200 N + 1,5 % OLOA 1200 + 1,5 % CaF ₂	0,1 - 0,15	330
15	200 N + 1,5 % OLOA 1200 + 1 % Lubrizol 1395	0,1 - 0,2	260

EXEMPLES 16 à 21

Cette série d'exemples met en évidence la formation de films réactionnels avec les dispersions de fluorures ainsi que leur bonne résistance thermique dans des conditions tribologiques différentes de celles de la série précédente.

Les essais sont effectués sur tribomètre sphère-plan avec le couple métallique Acier 100 C6 (Sphère), Fonte GL (Plan). La charge est de 1 da N, la vitesse de 1 mm s⁻¹ pour un glissement de 1 cm : on utilise 0,1 ml de lubrifiant déposé dans le contact et on élève la température de 20°C min⁻¹.

Pour les compositions utilisées, à 275°C, l'huile a disparu par évaporation et décomposition thermo-oxydante, mais on poursuit le frottement à sec tout en continuant à élever la température.

Le tableau 4 donne les résultats obtenus avec les compositions essayées, c'est-à-dire la température de rupture du film et la valeur du coefficient de frottement avant rupture.

L'exemple 16 comparatif montre qu'il ne se forme pas de film réducteur de frottement, la valeur du coefficient de frottement indiquée est celle obtenue avant la disparition du lubrifiant, en frottement à sec, il atteint la valeur de 0,37 correspondant au frottement non lubrifié acier-fonte GL.

Tableau 4

Exem- ple N°	Film formé à partir de :	Coefficient de frottement	Température de rupture du film (°C)
5	16 200 N + 1,5 % OLOA 1200	0,08	275
	17 200 N + 1,5 % OLOA 1200 + 1 % Lubrizol 1395	0,2	360
	18 200 N + 1,5 % OLOA 1200 + 1,5 % BaF ₂	0,25	380
10	19 200 N + 1,5 % OLOA 1200 + 1,5 % CaF ₂	0,2	340
	20 200 N + 1,5 % OLOA 1200 + 1,5 % Eutectique CaF ₂ /BaF ₂ 38/62	0,25	420
15	21 200 N + 1,5 % OLOA 1200 + 1,5 % LiF	0,12	420

EXEMPLES 22 et 23

Les exemples suivants montrent les avantages que l'on tire de l'association des fluorures de calcium ou de calcium-baryum aux additifs anti-usure organiques fluorés solubles dans les bases lubrifiantes. Les amines et amino-alcools à chaînes fluorées, qui sont de remarquables additifs anti-usure dans le domaine des faibles charges et des charges moyennes, apportent un effet anti-usure complémentaire ce qui permet d'obtenir des compositions efficaces dans un large domaine de températures et de charges.

Les essais ont été effectués dans les conditions décrites précédemment pour les exemples 1 à 8.

Les compositions et les résultats obtenus (selon la Norme ASTM 2783-71 T) sont donnés dans le tableau 5.

TABLEAU 5

Exem- ple No	Composition	Charge de grippage daN	Charge de Soudure da N	Indice Charge usure daN	Essai d'usure 1h à 70 daN Ø mm
5	200 N + 1,5 % OLGA 1200	63	160	23	2,3
10	200 N + 1,5 % OLGA 1200 + 1,5 % CaF_2	80	315	35,2	1,64
15	200 N + 1,5 % OLGA 1200 + 1,5 % CaF_2 + 0,2 % $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$	160	315	47,2	0,91
20	200 N + 1 % OLGA 1200 + 1 % Eutectique $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 38/62	80	400	38,9	1,67
25	200 N + 1% OLGA 1200 + 1 % Eutectique $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 38/62 + 0,2 % $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$	160	400	62	0,51

EXEMPLES 24 à 26

Les résultats de ces exemples montrent que les dis-
persions de fluorures restent efficaces lorsqu'elles sont asso-
ciées aux additifs traditionnels entrant dans la composition des
huiles pour moteurs à combustion interne, tels que les inhibi-
teurs de figeage, les additifs améliorant l'indice de viscosité,
les additifs anti-oxydants, et anti corrosifs. Les essais, usure
et capacité de charge ont été effectués avec la machine à 4
billes EP. Shell dans les conditions identiques à celles des
essais des exemples 1 à 8.

Dans le tableau 6 figurent les résultats obtenus en
dispersant dans trois huiles contenant tous les additifs clas-
siques, hormis les dialkyldithiophosphates de zinc anti-usure,
1 % en poids de BaF_2 ou de mélange CaF_2 - BaF_2 dans les propor-

tions de l'eutectique contenant 38 % en poids de CaF_2 et 62 % en poids de BaF_2 .

Ces trois compositions, sans dialkyldithiophosphates de zinc, correspondent respectivement à :

- 5 - une huile SAE 15 W 40 classique pour moteurs à essence ;
- une huile SAE 10 W 30 à base semi-synthétique (mélange d'ester de triméthylolpropane et de poly α oléfines) pour moteurs à essence ;
- une huile SAE 15 W 30 pour moteurs Diesel.

10 Les principaux additifs de ces huiles sont des polyméthacrylates comme inhibiteurs de figeage et améliorant l'indice de viscosité, des polysuccinimides comme dispersants, des alkylarylsulfonates de calcium comme détergents.

15 L'huile Diesel présente la particularité de contenir à la fois comme dispersants-détergents, un phénate de calcium, un sulfonate de calcium, et un polysuccinimide.

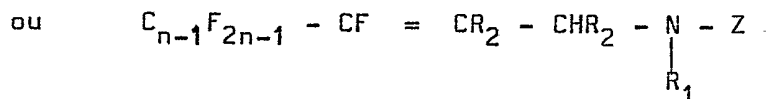
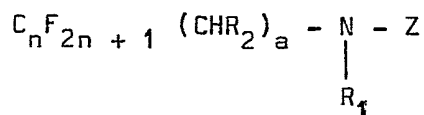
TABLEAU 6

Exem- ple N°	Composition	Charge de grippage daN	Charge de Soudure daN	Indice Charge Usure daN	Essai d'usure 1 h à 70 daN $\varnothing$ mm
20	24 15 W 40 essence	80	250	30,4	1,19
25	15 W 40 essence + 1 % eutectique $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 38/62	80	315	37	0,9
	25 10 W 30 semi-synthéti- que	80	250	32,2	1,45
	10 W 30 semi-synthéti- que + 1 % BaF_2	100	315	43,3	1,1
30	26 10 W 30 Diesel	80	315	36,7	1,77
	10 W 30 Diesel + 1 % eutectique $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 38/62	100	400	47,1	1,6

REVENDEICATIONS

1. Composition lubrifiante à base d'huile minérale ou synthétique caractérisée en ce qu'elle contient une dispersion de particules submicroniques de fluorure de lithium, de fluorure de calcium et/ou de fluorure de baryum.
- 5 2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle contient jusqu'à 50 % en poids de fluorure de lithium, de fluorure de calcium et/ou de fluorure de baryum.
3. Composition selon l'une des revendications 1 à 2 caractérisée en ce que le fluorure de calcium et le fluorure de baryum
- 10 se trouvent sous forme de mélange dans les proportions respectives en poids de 60 à 35 pour 40 à 65.
4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce qu'elle contient un additif fluoré organique soluble dans les huiles de formule :

15



dans laquelle :

20

R_2 est l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur comportant de 1 à 3 atomes de carbone,

a possède la valeur 2 ou 4,

R_1 et Z répondent aux définitions suivantes :

25

Z est constitué par un atome d'hydrogène et R_1 est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical aryle ou un radical cyclanique de 3 à 10 atomes de carbone,

ou R_1 et Z sont des radicaux alkyles identiques ou différents contenant de 1 à 6 atomes de carbone,

ou Z est le groupement - CH₂ - CH $\begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{R} \end{array}$

tandis que R₁ est l'hydrogène, ou un radical alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone ou le groupement

CH₂ - CH $\begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{R}' \end{array}$, R et R' étant soit un atome d'hydrogène, soit

5 le groupement méthyle CH₃,

ou R₁ et Z forment ensemble un radical alkylène linéaire de 3 à 10 atomes de carbone.

5. Composition selon la revendication 4 caractérisée en ce que
l'additif fluoré organique est introduit dans la dispersion
10 dans les rapports additif fluoré organique compris entre
fluorure de Li, Ca et/ou Ba

$\frac{1}{5}$ et $\frac{1}{100}$.