



HAL
open science

Synthèse d'additifs phosphosoufrés pour lubrifiants d'emboutissage

Peggy Guinet

► **To cite this version:**

Peggy Guinet. Synthèse d'additifs phosphosoufrés pour lubrifiants d'emboutissage. Chimie organique. Université Paul Verlaine - Metz, 2000. Français. NNT : 2000METZ014S . tel-01775395

HAL Id: tel-01775395

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775395>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

S 172 00/16

Université de Metz
UFR SciFA

Laboratoire de Chimie Organique

THESE

Présentée à l'Université de Metz en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ
Option Chimie Organique

Par

Peggy GUINET

SYNTHESE D'ADDITIFS PHOSPHOSOUFRES POUR LUBRIFIANTS D'EMBOUTISSAGE

Soutenue le 19 Juin 2000 devant la commission d'examen :

Mr N. MIDOUX

Mr C. SELVE

Mr H. DERULE

Mr J. L. MIELOSZYNSKI

Mr A. DICKO

Rapporteur, Professeur INPL

Rapporteur, Professeur Université de Nancy I

Ingénieur principal, LEDEPP Sollac

Professeur, LCO Université de Metz

Maître de conférence, LCO Université de Metz

Membre invité

Mr H. JACOBS

Ingénieur. LEDEPP Sollac

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 318113 3

S/M2
00/14

Université de Metz
UFR SciFA

Laboratoire de Chimie Organique

THESE

Présentée à l'Université de Metz en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ
Option Chimie Organique

Par

Peggy GUINET

Loc	Cote	N° inv.	BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE -METZ

SYNTHESE D'ADDITIFS PHOSPHOSOUFRES POUR

LUBRIFIANTS D'EMBOUTISSAGE

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE -METZ	
N° inv.	2000 1045
Cote	S/M2 00/14
Loc	Maganu

Soutenue le 19 Juin 2000 devant la commission d'examen :

Mr N. MIDOUX
Mr C. SELVE
Mr H. DERULE
Mr J. L. MIELOSZYNSKI
Mr A. DICKO

Rapporteur, Professeur INPL
Rapporteur, Professeur Université de Nancy I
Ingénieur principal, LEDEPP Sollac
Professeur, LCO Université de Metz
Maître de conférence, LCO Université de Metz

Membre invité
Mr H. JACOBS

Ingénieur, LEDEPP Sollac

A Arnaud

Avant d'entreprendre l'exposé de ce travail, je voudrais remercier ici les personnes qui ont participé à l'élaboration de cette recherche.

Je tiens tout d'abord à remercier vivement M. Amadou Dicko, Maître de conférences pour avoir dirigé l'ensemble de ces travaux. Je lui suis très reconnaissante d'avoir assuré ma formation de chimiste. Je tiens également à le remercier d'avoir entrepris les démarches nécessaires pour l'obtention d'une bourse régionale cofinancée.

Je remercie également M. le professeur Mieloszynski de m'avoir acceptée dans son laboratoire, en passant outre mon cursus de physicienne, et de la confiance qu'il m'a témoigné. Je lui suis reconnaissante de m'avoir appuyé^{er} financièrement.

J'adresse mes remerciements à M. Derule ingénieur principal au LEDEPP pour avoir participé activement au financement de ce travail, et pour avoir suivi l'ensemble de ces travaux.

Je suis aussi reconnaissante à M. Jacobs du LEDEPP pour sa disponibilité et l'aide qu'il m'a apportée dans l'étude de la composition des lubrifiants d'emboutissage.

J'exprime mes remerciements à M. Selve, Professeur à l'Université de Vandoeuvre-Lès-Nancy ainsi qu'à M. Midoux, Professeur à l'INPL, qui m'ont fait l'honneur de juger ce mémoire.

Je voudrais terminer en remerciant toutes les personnes du LCO, étudiants et personnel, qui m'ont soutenue et aidé^{er} dans mes travaux. J'adresse tout particulièrement mon amitié à Tuan et Youssouf qui ont apporté de la gaité dans notre laboratoire, à Michèle qui m'a soutenue pendant nos aller-retour quotidiens.

Je tiens également à remercier le personnel du LEDEPP pour son accueil et en particulier Isabelle, Sylviane, et Armand qui m'ont aidé dans la réalisations des tests tribologiques.

ABREVIATIONS

Ad : Additif

Add : Additif

AIBN : Azo bis iso butyronitrile

ATG : Analyse thermogravimétrique

Ar : aryle

AU : Anti-usure

Bz : Benzyle

Bu : Butyle

C32 : Chaîne carbonnée de 32 atomes de carbone

CCl₄ : Tétrachlorure de carbone

CDCl₃ : Chloroforme deutéré

CH₂Cl₂ : Dichlorométhane

CPV : Chromatographie en phase vapeur

CTP : Catalyse par transfert de phase

DMF : Diméthylformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

D₂O : Eau deutérée

Eb : point d'ébullition

EHD : Elastohydrodynamique

EP : Extrême-pression

Et : éthyle

FSF : Force de serre-flan

Fpd : Force de pliage-dépliage

Fr : Force résistante

HMDS : 1,1,1,3,3,3-Héxaméthylidisilazane

IR : Infra-rouge

Kgf : Kilogramme-force

KN : KiloNewton

LEDEPP : Laboratoire d'étude des produits plats

LCO : Laboratoire de chimie organique

Max : maximale

Me : méthyle

Mmole : millimole

NBS : N-Bromosuccinimide

NF : Norme Française

Ph : Phényle

P₄S₁₀ : décasyulfure de phosphore

Ppm : partie par million

Rdt : Rendement

RMN : résonance magnétique nucléaire

SOLLAC : Société lorraine du laminage de l'acier

t-Bu : ter-butyle

TMS : Tétraméthylesilane

ZnDDP : Zinc dialkyl dithiophosphate

TABLE DES MATIERES

Pages

Abréviations

INTRODUCTION

1. La lubrification

1.1. Rôle de la lubrification en emboutissage 1

1.2. Les différents domaines de lubrification 2

Le régime hydrodynamique

Le régime mixte

Le régime limite 3

2. Les différents types d'additifs généralement utilisés
pour la mise en forme des tôles 4

2.1. Les ZnDDP

2.2. Les cires

2.2.1. Les résines 5

2.2.2. Les cires additivantes 6

3. L'emboutissage 7

3.1. Le plissement

3.2. Comment se déforme le métal 8

3.3. Les forces en jeu 10

La force résistante F_1

La force résistante F_{pd} 11

La force résistante F_r

4. Objectifs

4.1. Additifs porteurs d'un groupement benzylique
para-substitué et d'un groupement phosphodisoufré 12

4.2. Additifs porteurs d'un groupement phosphodisoufré

et d'un groupement cire	13
4.3. L'huile de jojoba phosphosoufrée	

SYNTHESE ORGANIQUE

Chapitre I : Synthèse des dérivés halogénés linéaires 16

1. Synthèse des esters halogénés linéaires	
2. Synthèse des halogénures benzyliques	18
2.1. Fonctionnalisation du p-crésol	
2.1.1. Ethoxylation de la fonction hydroxylique	
2.1.2. Réarrangement de Fries	23
2.1.3. Synthèse des Crésols porteurs d'esters	24
a. Synthèse des 4-méthyl-phénoxy alcools N° 3 à 7	
<i>Chloropropanol</i>	26
<i>Chlorohéxanol</i>	27
<i>Halogénoalcools à chaîne longue</i>	28
b. Synthèse des esters N° 14-16	29
2.2. Formation des dérivés bromés	
2.2.1. Etape de protection	
a. Fonctions hydroxyliques	
b. Fonctions carboxyliques	30
2.2.2. Etape de bromation	31
a. Dérivés hydroxylés protégés	32
b. Acides protégés	33
c. Dérivés porteurs de cires	34

Chapitre II : Synthèse des esters et des acides dithiophosphoriques intermédiaires

Introduction	35
1. Préparation de di-alkyldithiophosphates de potassium	36
2. Synthèse de dithiophosphates d'alkyle porteurs de cires sur les oxygènes du phosphore	37
2.1. Première voie d'accès	

2.2. Deuxième voie d'accès	40
Chapitre III : Synthèse des dithiophosphates d'alkyle	
Introduction	42
1. Milieu polaire protonant	43
2. En milieu hétérogène	44
2.1. Additifs porteurs d'une fonction carboxylique sur le noyau aromatique	45
2.2. Synthèse des additifs porteurs de cire sur le soufre	46
2.3. Additifs porteurs d'une cire sur les oxygènes du phosphore	
2.3.1. Première voie d'accès	47
2.3.2. Deuxième voie d'accès	48
Chapitre IV : Fonctionnalisation du jojoba	
Introduction	50
1. Jojoba phosphosoufré	
2. Jojoba saturé phosphosoufré	52
TESTS TRIBOLOGIQUES	
Introduction	54
Chapitre I : Tests d'emboutissage	55
1. Description	
2. Résultats	
2.1. Composés porteurs de fonctions alcool N° 54 à 56	56
2.2. Composés N° 57 à 62	60
2.2.1. Composés porteurs de groupements à caractère donneur ou attracteur sur le noyau aromatique	61
2.2.2. Composés porteurs de groupements n-propyle sur les oxygènes du phosphore	62
2.3. Composés porteurs de fonctions acides	63
2.3.1. Emboutissage des composés N° 54-66-67	64
2.3.2. Tests de frottement sur tribomètre plan/plan	65
a. Influence de la position de la fonction hydroxyle	68

b. Influence des pKa	69
2.4. Cas des additifs porteurs d'une cire	71
2.4.1. Cas des additifs porteurs d'une cire sur le soufre	
2.4.2. Cas des additifs porteurs d'une cire sur les oxygène du cycle aromatique	73
2.4.3. Cas des additifs porteurs d'une cire sur les oxygènes du phosphore	75
2.5. Cas de l'Aquasafe 21 additivée par du jojoba et CH ₃ -Ph-Cire	77
Chapitre II : Tests 4 billes	
Introduction	79
1. Tests extrême-pression	81
2. Tests anti-usure	82
2.1 Tests anti-usure dans l'Aquasafe 21 pure	
2.2 Tests en émulsion	
2.2.1 Additifs porteurs d'une fonction hydroxyle	83
2.2.2 Additifs porteurs de groupements donneurs ou attracteurs d'électrons	
2.3. Tests dans la graisse d'os	84
ANALYSES ATG	87
DISCUSSION	91
CONCLUSION GENERALE	94
PARTIE EXPERIMENTALE	
SYNTHESE ORGANIQUE	96
1. Synthèse du 2-hydroxy-5-méthylacétophénone	
1.1. Synthèse de l'acétate de 4-méthylphényle	

1.2. Réarrangement de Fries du p-Tolyl acétate	97
2. Synthèse des éthers porteurs d'une fonction hydroxylée	
3. Ethoxylation du p-crésol	99
3.1. En milieu polaire protonant	
3.2. En milieu aprotique	100
4. Synthèse des esters	
4.1. Cas des esters halogénés	
4.2. Cas des esters aromatiques	102
4.3. Cas des esters hydroxylés	103
5. Protection des alcools et des acides par HMDS	104
6. Protection des acides par ClSi(Me) ₂ (tBu)	107
7. Bromation	108
8. Synthèse des acides O,O'-dialkyldithiophosphoriques et de leurs sels	112
9. Synthèse des dérivés phosphosoufrés	
9.1. Par substitution nucléophile en milieu polaire protonant	115
9.2. Par catalyse par transfert de phase	116
10. Fonctionnalisation du jojoba saturé	125
11. Fonctionnalisation du jojoba saturé	126
1.1. Jojoba boré	
1.2. Jojoba hydroxylé	127
1.3. Tosylation du jojoba hydroxylé	
1.4. Jojoba phosphosoufré	128
ANNEXE	129
BIBLIOGRAPHIE	153

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les travaux présentés dans ce mémoire portent sur la mise au point de nouveaux additifs doués de propriétés lubrifiantes pour l'emboutissage des tôles minces. Cette recherche a été menée au Laboratoire de Chimie Organique de Metz en collaboration avec notre partenaire industriel, le Laboratoire d'Etude des Produits Plats (LEDEPP) de la SOLLAC (Groupe USINOR).

1. La lubrification

1.1. Rôle de la lubrification en emboutissage

La lubrification joue, en emboutissage, un rôle beaucoup plus important que celui qui lui est généralement reconnu par les praticiens. Ces dernières années, les impératifs de rentabilité et d'écologie, ont conduit les emboutisseurs à utiliser comme lubrifiants d'emboutissage, des huiles ou des films secs anti-oxydants servant à la protection des tôles. En effet, ils ont pensé que sa présence devait suffire au succès de l'emboutissage, mais leur erreur consistait à considérer que toutes les huiles se valent, ce qui est très loin de la vérité.

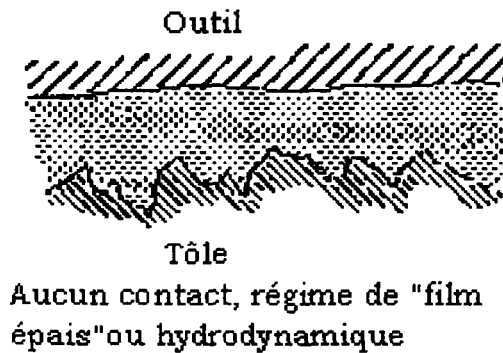
C'est pourquoi, actuellement, les sidérurgistes s'investissent dans la recherche et tentent d'additiver les huiles de protection afin que celles-ci acquièrent une meilleure capacité lubrifiante. Le lubrifiant a pour rôle d'interposer entre les surfaces en contact un film qui peut facilement se cisailer tout en protégeant les surfaces. Les conséquences immédiates sont une amélioration du rendement de l'ensemble mécanique et une réduction considérable de l'usure des pièces en regard. Il permet de:

- faciliter le glissement, c'est à dire diminuer le coefficient de frottement tôle-outil, ce qui permet de réduire le risque de casse et donc de fabriquer des pièces plus profondes, plus compliquées.
- éviter le grippage qui résulte d'une trop grande adhésion entre la tôle et l'outil.
- éviter le poudrage des revêtements mous.

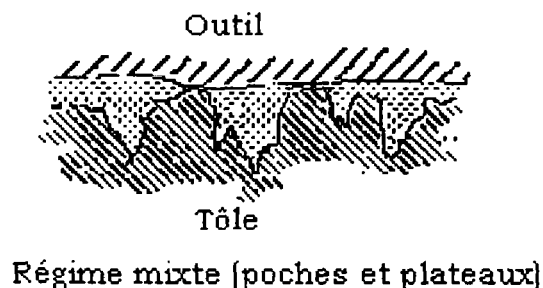
1.2. Les différents domaines de lubrification [1-3]

En terme de lubrification, il convient de distinguer trois domaines selon la vitesse de glissement des surfaces antagonistes et l'épaisseur du film lubrifiant dans les contacts :

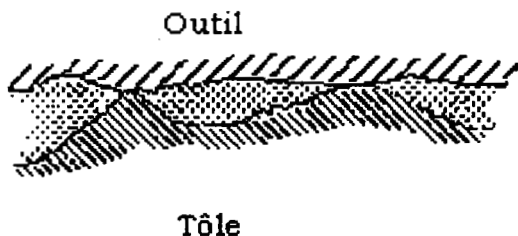
Le régime hydrodynamique: les vitesses sont grandes et la charge faible ce qui implique des coefficients de frottements faibles (de l'ordre de 0,001 à 0,01) et une usure pratiquement nulle. La lubrification est assurée par la présence entre les surfaces métalliques d'une pellicule de lubrifiant d'épaisseur suffisante pour éviter tout contact métal/métal.



Le régime mixte: au fur et à mesure que l'écart entre les vitesses diminue et que la charge augmente, des contacts solide/solide apparaissent. Les coefficients de frottement sont importants (de 0,007 à 0,5). Le film d'huile devient de plus en plus mince. Ces conditions correspondent au domaine d'action des additifs anti-usure.



Le régime limite: les vitesses de glissement sont faibles et les pressions augmentent. Les températures au niveau des contacts métal/métal sont très élevées et les qualités physiques du lubrifiant ne suffisent plus à assurer la protection des surfaces.



Contacts partiels, régime de film mince et localement lubrification **limite**

Pour pallier à cet inconvénient, on introduit dans l'huile de base des additifs qui forment par réaction chimique au niveau des contacts, un film caractérisé par une grande résistance à l'écrasement. Ces additifs sont communément appelés additifs « extrême-pression » (EP) ou anti-usure (AU). Leur mode d'action est dû à la présence d'hétéroatomes tels que le soufre ou le phosphore et le paramètre physique qui gouverne leur réactivité est probablement la température élevée générée localement par le frottement. Elle serait de l'ordre de 350 à 375 °C [4-6]. A ces températures, la molécule se décompose au contact de la surface et conduit à la formation d'un film réactionnel plus ou moins stable.

Il est difficile de délimiter avec précision le domaine qui appartient aux additifs AU de celui revenant aux additifs EP puisque le passage d'un domaine à l'autre s'effectue progressivement en fonction des pressions exercées sur les mécanismes lubrifiés.

2. Les différents types d'additifs généralement utilisés pour la mise en forme

Parmi les différents types de revêtement des aciers utilisés pour la mise en forme des tôles, nous nous sommes limités dans cette étude à ceux contenant des cires ou des ZnDDP dans leur formulation, car ces deux catégories d'additifs sont le plus souvent utilisés^{elles} pour la mise en forme.

2.1. Les ZnDDP

Les composés les plus couramment utilisés pour réduire les contacts métal/métal sont les dérivés phospho-soufrés et particulièrement les dithiophosphates de zinc [7]. Les propriétés anti-usure des ZnDDP sont souvent reliées à leur aptitude à se décomposer [8-11]. Leur décomposition thermique se caractérise par une période d'induction. Il apparaît ensuite un dégagement gazeux suivi d'un résidu solide composé de phosphates, thiophosphates sous forme de polymères. Selon Dickert [11], certains paramètres influencent cette décomposition :

-la nature du groupement organique: ainsi, plus le nombre d'hydrogènes sur le carbone en β du groupement phosphate est grand et moins la molécule est stable.
-le pH: les acides accélèrent la décomposition thermique du ZnDDP alors que les bases l'inhibent

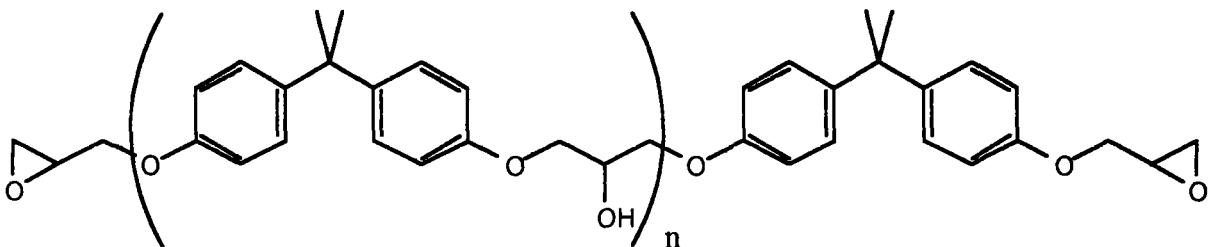
2.2. Les cires

Sous ce terme de cires, deux familles de composés sont rassemblées: les résines et les cires additivantes. Les résines sont des polymères dont les propriétés rhéologiques dépendent des fonctions organiques qu'ils renferment. Les cires quant à elles, sont des esters d'alkyle d'acide gras à chaîne longue, leur efficacité additivante étant liée à la longueur des chaînes alkyles.

2.2.1. Les résines

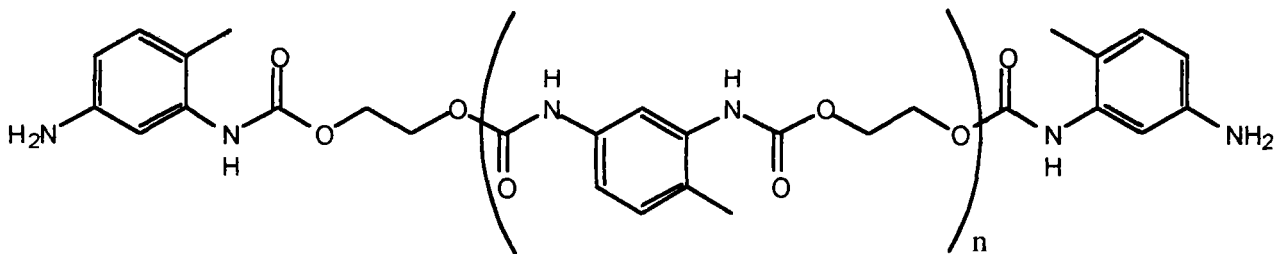
La littérature^[12-18] propose de nombreuses résines utilisées dans le domaine des processus métallurgiques, et qui en plus de leurs qualités lubrifiantes assurent une bonne résistance à la corrosion tout en étant compatibles avec les traitements ultérieurs à la mise en forme, tels que la soudure ou la mise en peinture. Ci-dessous, nous avons rassemblé quelques unes des résines les plus couramment employées lors de la mise en forme des tôles:

- des mélamines résines
- des résines à base chlorée vinylique
- des époxyrésines de formule générale:

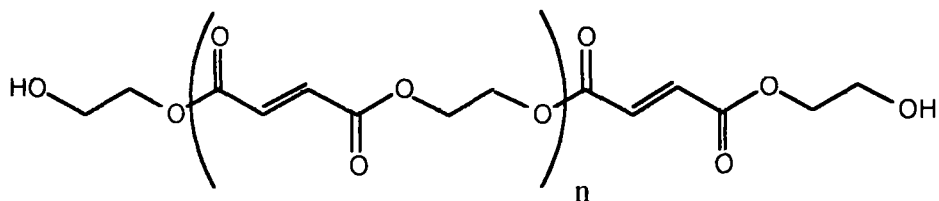


- des résines hydrophiles qui regroupent:

les polymères acryliques ,
les polyuréthanes (exemple ci-dessous)



les polyesters (PF: 40-90°C, Poids mol: 500-5000)



Cependant, dans la majorité des cas, ces résines servent de support à des lubrifiants. Elles sont généralement utilisées avec une proportion en masse de 100 pour environ 1 à 50 de lubrifiants. C'est pourquoi leur utilisation ne nous intéressent pas, puisque nous cherchons surtout à additiver à un faible pourcentage (de 0 à 10% en masse) une huile déjà formulée.

2.2.2. Les cires additivantes ^[19-26]

Depuis ces vingt dernières années, il apparaît que l'essentiel des études concernant la lubrification des tôles s'orientent vers l'huile de jojoba qui se présente comme une cire.

Le jojoba se différencie des autres plantes par le type de lipides emmagasinés dans ses graines. En effet, ses graines sont constituées pour 50% de leur poids sec en esters cireux par opposition aux autres plantes qui emmagasinent des triglycérides.

Paul-Gerhard Gülz ^[22], indique que les cires issues des fruits du jojoba sont des esters insaturés en C32 à C48 avec une majorité en C40.

Nous avons rencontré différentes utilisations industrielles de l'huile de jojoba transformée. Ainsi, suite à une bromation qui permet d'augmenter sa densité et son point de fusion, elle est utilisée comme additif ignifugeant^[23]. Dans l'industrie des peintures à l'huile, sa forme insaturée est exploitée comme activateurs de séchage.

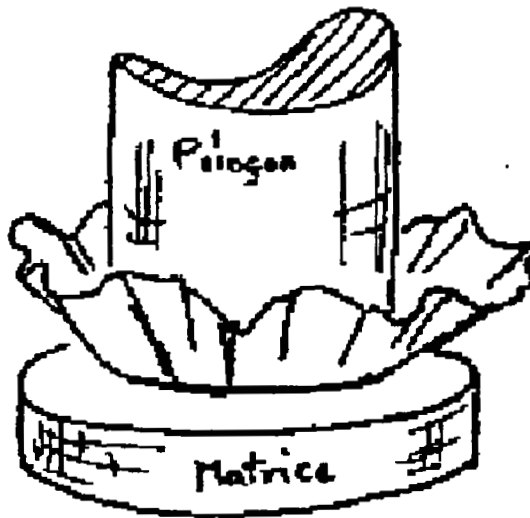
Dans le domaine de la mise en forme des tôles, l'huile de jojoba soit soufrée, soit phosphosoufrée ou utilisée sous forme de dialkylphosphonates, présente des propriétés EP/AU. Les procédures de sulfurisation ou de phosphosulfurisation s'apparentent à des méthodes de formulation. En effet elles consistent à additionner sur l'huile vierge et sous certaines conditions du soufre en fleur (S) ou du décasulfure de phosphore (P_4S_{10}) en quantités variables. Les cires ainsi formulées sont utilisées avec des proportions de 2 à 6 % en masse dans des huiles minérales.

3. L'emboutissage ^[27]

L'emboutissage consiste à fabriquer à partir d'un flan plan de faible épaisseur une pièce de forme complexe, en général non développable. L'emboutissage peut comporter une ou plusieurs opérations : dans chacune, le flan (ou la pièce de l'opération précédente) est préalablement plaqué contre la matrice par le serre-flan avec une certaine force, puis mis en forme par avancée du poinçon. La mise au point de l'opération consiste à déterminer les conditions de formage pour lesquelles la partie utile de la pièce ne comporte aucun défaut marqué en volume (rupture, amincissement local excessif, plis, cloques et d'une manière générale, non respect des tolérances dimensionnelles) et en surface (rayures, grippures, perte de revêtement pour les tôles revêtues). Les interactions superficielles de la tôle avec les outils ont une influence importante sur la qualité de la pièce formée. Un serrage insuffisant ne permet pas d'empêcher la formation de plis ou de cloques alors qu'un serrage excessif produit la rupture de la tôle. Pour des pièces difficiles, un bon emboutissage résulte toujours d'un compromis entre ces deux tendances. Un mauvais acier, une mauvaise lubrification, un mauvais outil ou un mauvais réglage peuvent rendre ce compromis momentanément inaccessible. Nous allons tenter de comprendre en premier lieu, et sans entrer dans les détails ni les théories complexes, quels sont les principaux mécanismes qui régissent l'emboutissage.

3.1. Le plissement

Imaginons que l'on veuille emboutir une coupelle cylindrique en poussant la tôle avec un poinçon à travers une matrice, sans prendre d'autres précautions. Il en résultera un lamentable amas de plis, d'où la nécessité d'ajouter au système un serre-flan, que l'on appuie sur la tôle et qui vient l'empêcher de plisser.



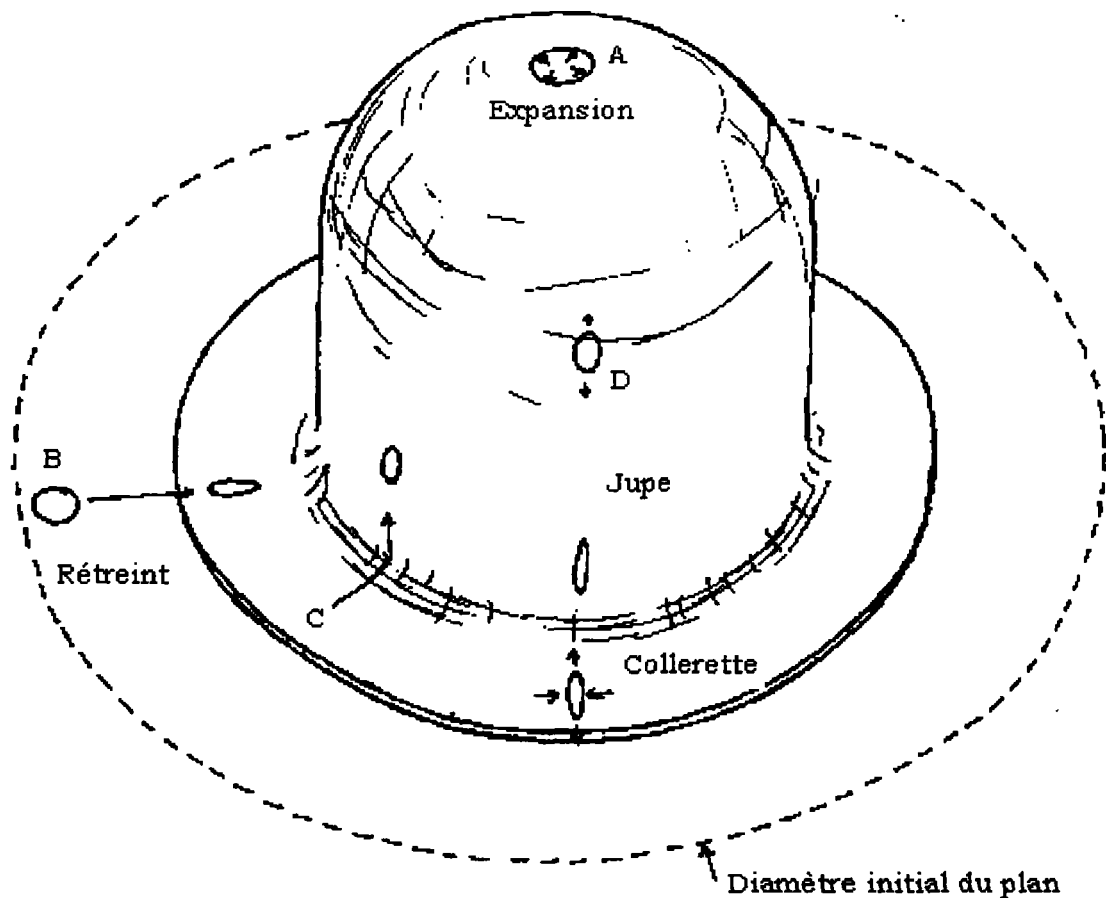
Son action résulte de deux mécanismes distincts :

- Le confinement : nous entendons par là qu'il n'existe pas de place pour que les plis se forment. Sur une presse hydraulique, le serre-flan appuie en général sur la tôle ; le jeu est donc nul. Cependant, si la pression appliquée n'est pas suffisante, les plis peuvent fort bien repousser le serre-flan.
- La tension, ou la « retenue » : l'ensemble des forces qui tendent à empêcher le glissement de la tôle sous le serre-flan a un effet positif pour limiter la formation des plis.

3.2. Comment se déforme le métal

Considérons un embouti cylindrique dont le fond est hémisphérique et supposons que des cercles ont été tracés sur le flan initial.

*avant
au fond*



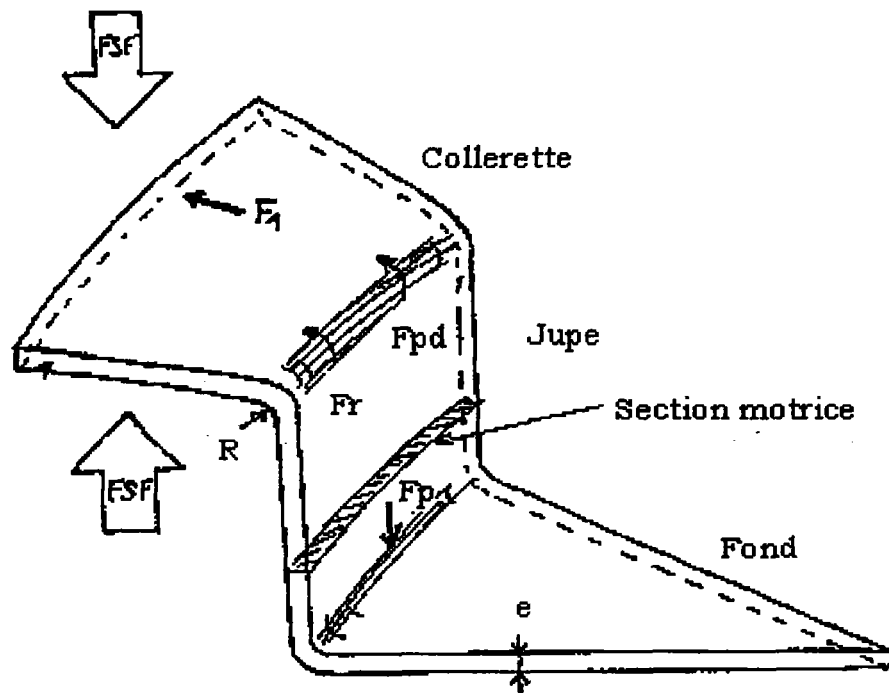
Le cercle A situé au centre du flan suit les déformations de la calotte sphérique, tendue de tous cotés, et voit donc son diamètre grandir, sa surface augmenter : il est en expansion.

Un cercle B situé initialement sur le bord du flan va constamment rester, au cours de l'emboutissage, sur le bord de la collerette et se trouver sur un diamètre de l'embouti qui diminue de plus en plus. La circonférence diminue donc aussi, entraînant un écrasement circonférentiel de notre cercle ; en même, il subit une traction radiale et prend petit à petit, la forme d'une ellipse, sa surface diminue et l'on dit de la déformation qu'elle est de rétreint.

Considérons maintenant le cas plus complexe d'un cercle situé initialement en C. On voit qu'il commence sa trajectoire dans la collerette en se rapprochant du bas de la jupe, il se trouve sur une portion de métal dont la largeur ne peut plus varier. Il s'allongera seulement un peu plus au cours de son déplacement sous l'effet de la tension supportée par la jupe : il se déforme en traction plane. La

trajectoire de ce point a donc changé au cours de la mise en forme. C'est ce qu'on appelle une trajectoire complexe.

3.3. Les forces en jeu



Il faut des forces pour provoquer les déformations dont nous venons de parler. Nous allons les détailler pour un embouti cylindrique de genre godet :

-**La force résistante F_1** , dite de rétreint, nécessaire à la modification de la forme de la collerette. Celle-ci est tirée à l'intérieur de la matrice et doit diminuer en largeur, sous l'effet des contraintes de compression circonférentielles et s'épaissir pour compenser sa réduction de largeur, tout en s'allongeant. Une telle déformation exige évidemment de l'énergie qui dépend de l'acier et des dimensions du flan et de la matrice. Pour l'acier, la limite d'élasticité joue un rôle relativement modeste dans ce type de déformation ; on arrive à faire des godets difficiles avec des aciers ayant des limites d'élasticité très élevées. On réussit également des emboutis cylindriques profonds avec des aciers dont l'allongement à la rupture ne dépasse pas 1%. Le facteur prépondérant est en fait le coefficient d'anisotropie qui décrit l'aptitude naturelle du métal à se déformer plutôt en largeur qu'en épaisseur.

X

-**La force résistante F_{pd}** , dite de pliage-dépliage : il faut en effet que le métal se courbe en attaquant le rayon de matrice, et se redresse en entrant dans la partie cylindrique. Ceci nécessite l'application d'une contrainte qui augmente avec l'épaisseur de l'acier, sa contrainte d'écoulement, et diminue quand on augmente le rayon de matrice R . En général cette force est assez faible par rapport aux autres forces mise en jeu, mais elle peut jouer un rôle non négligeable sur une pièce difficile.

-**Une force résistante F_r** , due au frottement sur le rayon de la matrice.

Le total de ces 4 forces doit pour que l'emboutissage ait lieu, être contre balancé par une force motrice au moins un peu supérieure F_p . Cette force est donnée par le poinçon et s'applique sur le fond de l'embouti. Le lieu de rupture normal se trouve au raccordement précis de la partie cylindrique et du fond. En effet, cette zone est la plus amincie de toute la pièce. Face à une casse de ce type, il faut diminuer les efforts résistants : améliorer la lubrification, augmenter le rayon de matrice, adopter un acier ayant un coefficient d'anisotropie supérieur.

4. Objectifs

L'objectif de notre travail, est d'améliorer les propriétés lubrifiantes d'une huile couramment utilisée en emboutissage, l'Aquasafe 21. Cette huile est émulsionnable et peut donc être aspergée sur la tôle en fine pellicule. Malheureusement, ses performances en emboutissage sont loin d'atteindre celles de la V14, déposable uniquement en huile pure. Ainsi, notre but est d'additiver l'Aquasafe 21 par de nouveaux composés que nous avons synthétisés au laboratoire, afin de rejoindre le pouvoir de lubrification de la V14, tout en conservant des propriétés émulsifiantes.

Nos additifs devront donc répondre aux critères suivants :

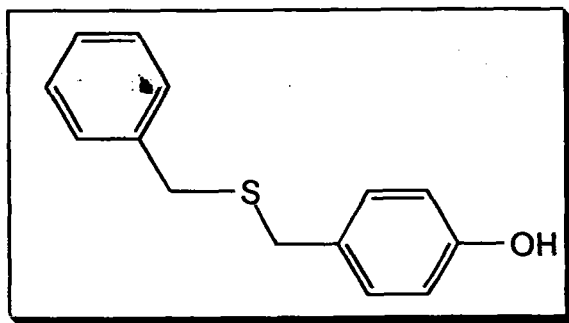
-être doués de propriétés anti-usure afin d'améliorer les capacités de charges de l'Aquasafe 21 en emboutissage.

-être liposolubles dans l'Aquasafe 21, et stables dans l'émulsion.

Compte tenu de précédents travaux réalisés dans notre laboratoire, et en nous inspirant de la littérature, nous avons donc mis au point de nouveaux additifs. Il nous a semblé intéressant d'en synthétiser trois gammes différentes :

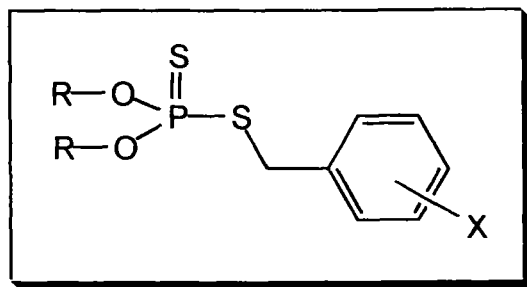
4.1. Additifs porteurs d'un groupement benzylique para substitué et d'un groupement phosphodisoufré

D'anciens travaux réalisés au laboratoire [28] ont permis d'isoler le composé monosoufré ci-dessous, porteur d'un groupement benzylique et doué de propriétés lubrifiantes très intéressante pour l'emboutissage.



De plus, comme nous l'avons vu précédemment, les dithiophosphates métalliques sont des additifs couramment utilisés pour la mise en forme des tôles.

Nous nous sommes donc inspirés de la structure de ces deux types de composés pour réaliser la synthèse d'une série de molécules portant simultanément un groupement benzylique dont nous avons fait varier le radical X, et un groupement dithiophosphate.



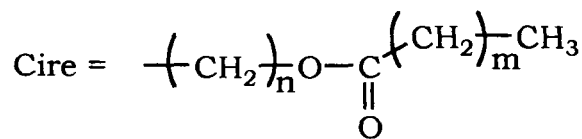
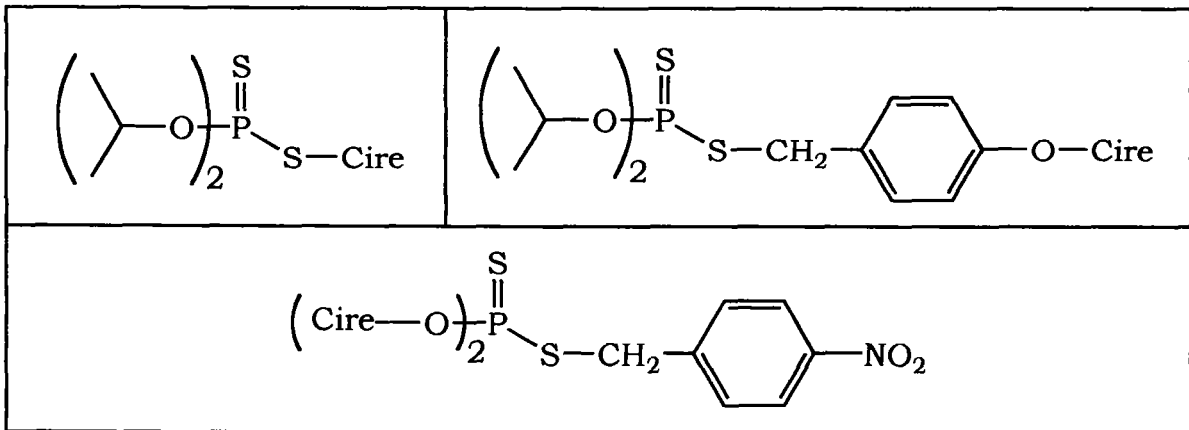
X

R est un groupement iso-propyl ou n-propyle, et X différents groupements tels que des alcools, des acides, des groupement^s donneurs ou attracteurs d'électrons.

4.2. Additifs porteurs d'un groupement phosphodisoufré et d'un groupement cire

Nous avons également envisagé de combiner sur une même structure les propriétés AU/EP reconnues des dithiophosphates à celles EHD des cires végétales. Nous avons retenu plusieurs sites de fixation possibles de la cire :

- les oxygènes de l'acide dithiophosphorique
- le soufre de l'acide dithiophosphorique
- la fonction hydroxyle du para-crésol



4.3. L'huile de Jojoba phosphosoufrée

En dernier lieu, nous avons réalisé la fonctionnalisation de l'huile de jojoba car comme l'ont montré nos études bibliographiques, cette cire formulée en soufre et/ou en phosphore possède des propriétés AU/EP. Nous avons donc choisi de



synthétiser un jojoba porteur de fonctions dithiophosphates afin de proposer un composé chimiquement pur.

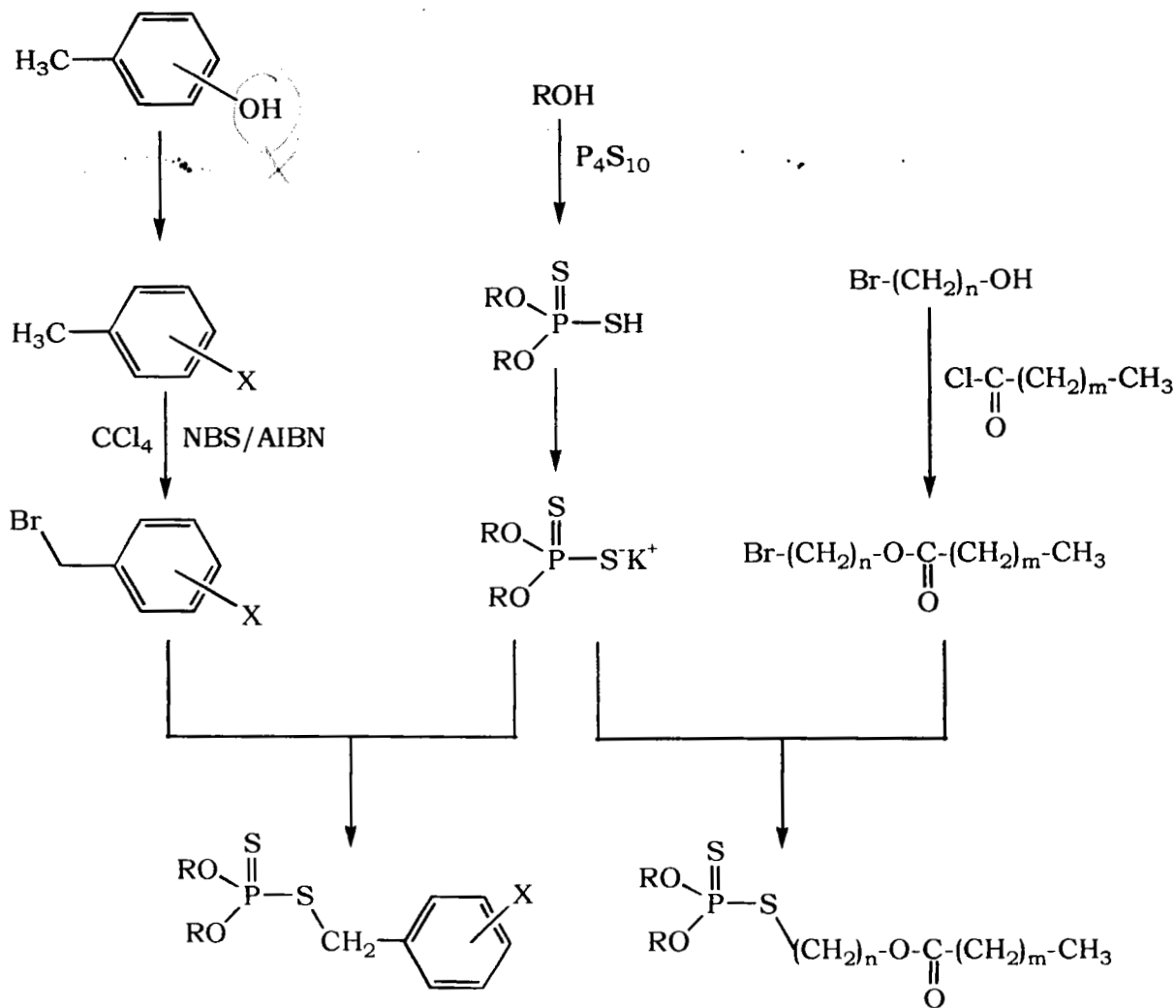
Après avoir présenté dans un premier chapitre les méthodes de synthèse utilisées pour préparer ces composés, nous nous intéresserons dans un deuxième aux résultats des tests tribologiques effectués à partir de nos additifs.

Enfin dans un dernier chapitre, nous présenterons les analyses ATG réalisés^{es} sur certains additifs et nous tenterons d'expliquer leur mode d'action par un mécanisme de décomposition.

SYNTHESE ORGANIQUE

SYNTHESE ORGANIQUE

La méthode que nous avons choisi d'utiliser pour accéder à nos additifs est une substitution nucléophile d'un dérivé halogéné par un dithiophosphate de potassium. Nous présenterons dans un premier chapitre les voies d'accès aux dérivés halogénés nécessaires à la synthèse de nos différents additifs. Dans un deuxième chapitre, nous nous intéresserons à la préparation des acides dithiophosphoriques et de leurs sels de potassium correspondants. Puis dans le troisième chapitre, nous décriront les différentes méthodes de synthèse des produits finaux en fonction du milieu réactionnel.



Enfin dans un dernier chapitre, nous nous intéresserons à la synthèse du jojoba phosphosoufré.

Chapitre I : Synthèse des dérivés halogénés

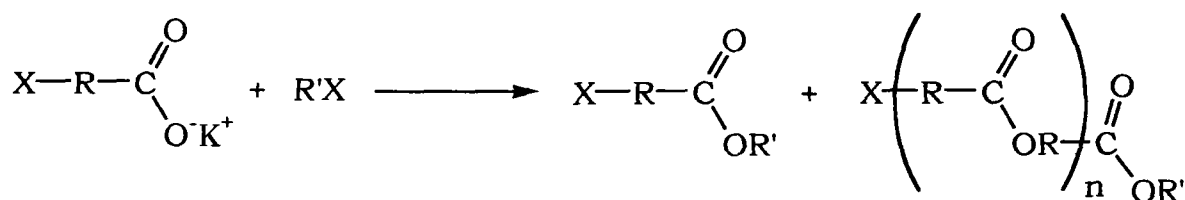
1. Synthèse des esters halogénés linéaires

Il est possible d'atteindre les esters linéaires à chaîne longue par voie biologique ou par synthèse organique.

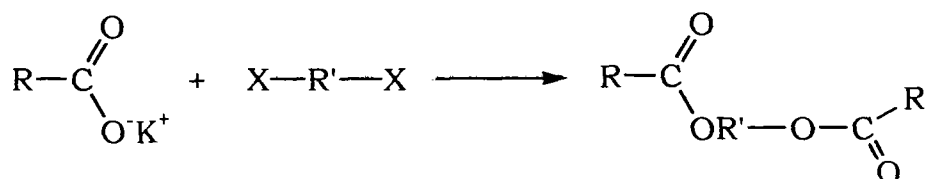
La voie biologique, développée récemment, consiste à faire réagir un carboxylate de méthyle sur un alcool par catalyse enzymatique [29-32] .

Mais au cours de ce travail, nous nous sommes orientés vers la préparation de ces esters par synthèse organique. Il existe plusieurs méthodes d'obtention de ces composés :

-Synthèse d'esters à partir d'un carboxylate de potassium et d'un dérivé halogéné: Nous n'avons pas retenu cette méthode pour la synthèse de nos dérivés halogénés car elle présente des inconvénients majeurs. En effet, nous cherchons à synthétiser des esters porteurs d'halogènes en bout de chaîne alkyle. Or, un halogène présent sur l'acide réagirait sur le sel de potassium de la même façon que l'halogène présent sur RX , ce qui entraînerait un mélange de composés, voire une polymérisation :

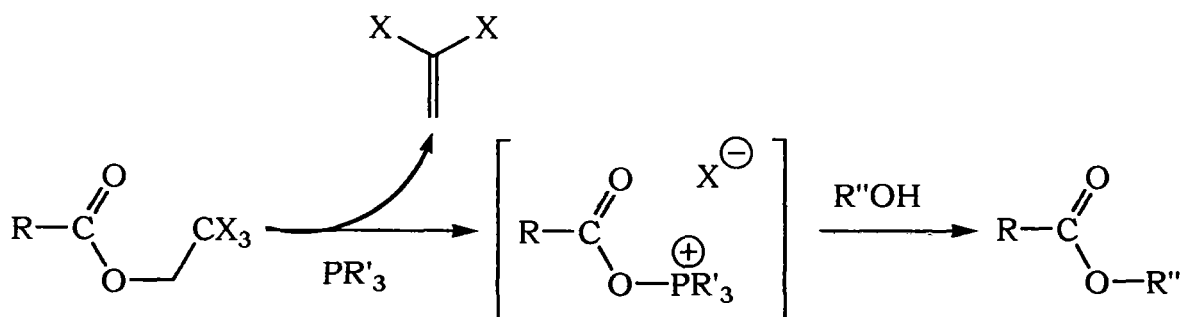


De même, l'utilisation d'un dihalogénure d'alkyl $X-R'-X$ conduirait préférentiellement à la synthèse d'un diester :



X

-Synthèse d'esters à partir d'un esters trihaloethyl sur un alcool en présence de composés phosphorés(III) [33] :

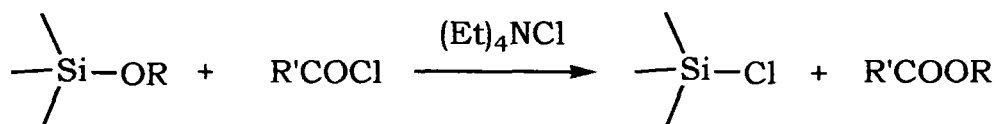


R', R'' = alkyl

R = Ph

Nous n'avons pas retenu cette méthode car elle nécessite plusieurs étapes de synthèse. Nous cherchons plutôt une méthode simple et si possible réalisable en une étape.

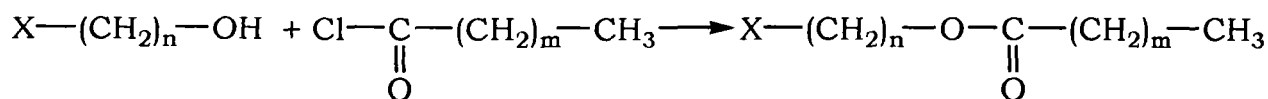
-Synthèse d'esters à partir de silyl ether et de chlorure d'acide [34] :



Cette réaction catalysée par des ammonium quaternaires ne permet d'obtenir que 61 % de rendement, c'est pourquoi nous ne l'avons pas retenue.

-Synthèse d'esters à partir d'un alcool et d'un chlorure d'acide [35,36] :

Nous avons choisi d'appliquer cette méthode car elle permet d'atteindre sans difficulté nos esters halogénés. Elle consiste à faire réagir un chlorure d'acide et un alcool halogéné dans le dichlorométhane à reflux pendant 3 jours :



N° 10 à 13

N°	X	n	m	Rendement
10	Cl	3	2	87%
11	Cl	6	4	92%
12	Cl	8	6	98%
13	Br	12	10	98%

Comme le montre le tableau ci-dessous, nous avons obtenu d'excellents rendements.

2. Synthèse des halogénures benzyliques

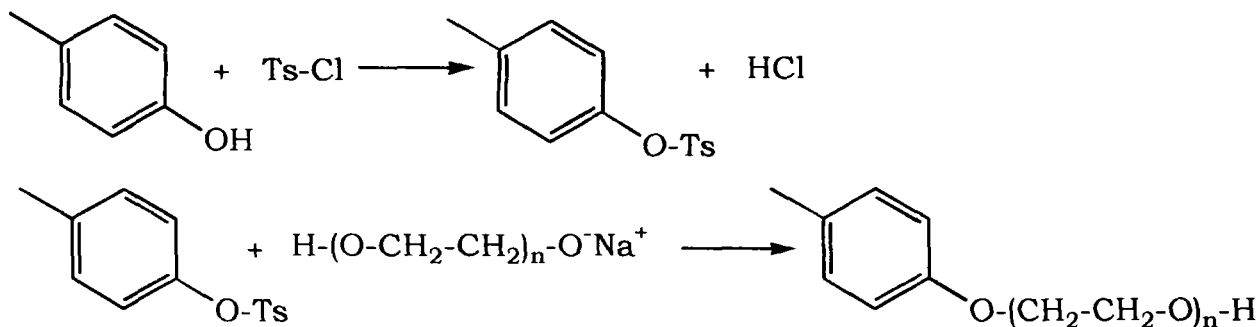
2.1. Fonctionnalisation du para-crésol

2.1.1. *Ethoxylation de la fonction hydroxylique*

Pour accéder aux additifs porteurs d'une fonction *tensio-active* sur le groupement benzylique, nous avons réalisé l'éthoxylation du para-crésol..

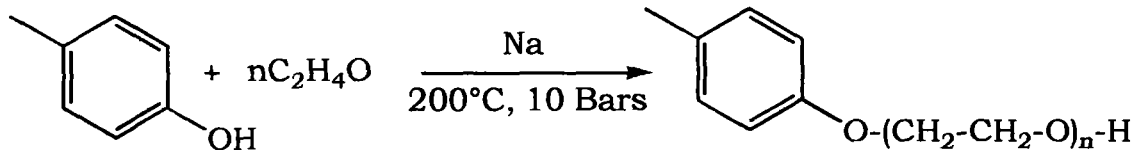
La littérature propose différentes méthodes de préparation des produits éthoxylés ^[37] :

-Par réaction d'un alcool para toluènesulfonate et d'un dérivé monosodé d'éthylène glycol :



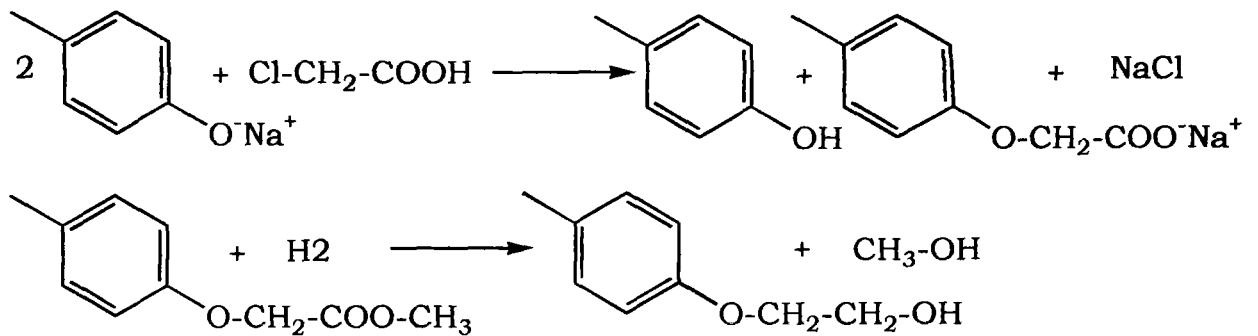
Cette méthode n'est pas idéale car elle nécessite d'isoler le dérivé monosodé. Or pour obtenir ce dernier, on fait réagir du sodium sur un diol, ce qui conduit à un mélange de composés monosodés et disodés, dont la séparation est complexe.

-A partir d'un alcool et d'oxyde d'éthylène en présence d'un catalyseur basique [38-41] :



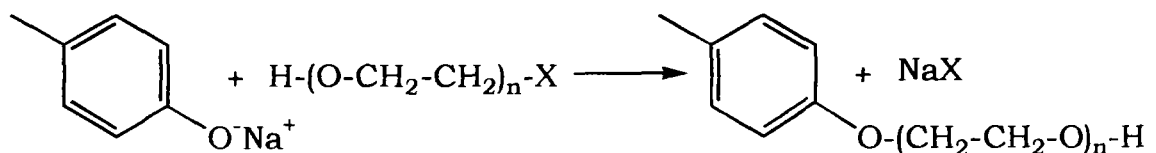
La polymérisation d'oxyde d'éthylène par catalyse est l'une des méthodes les plus employées industriellement pour préparer des tensio-actifs non ioniques. Mais, cette réaction conduit à un mélange de produits dont la distribution statistique des masses molaires suit une courbe de Gauss.

-A partir d'un alcoolate et d'un acide monochloroacétique :



Cette méthode qui passe par une hydrogénation catalytique d'un ester est difficilement réalisable dans notre laboratoire. De plus, elle ne conduit pas à la formation de composés polyéthoxylés.

-Par substitution d'un dérivé halogéné par un alcoolate [42] :



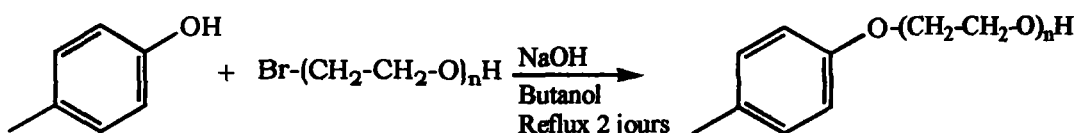
Nous avons choisi d'appliquer cette dernière méthode, car elle permet aisément de fixer un nombre déterminé de motifs éthoxylés sur le para-crésolate, soit par :



- substitution d'halohydrines commerciales par le para-crésolate.
- substitutions successives d'halohydrine par le para-crésol éthoxylés.

De plus, cette méthode a l'avantage de conduire à la formation de composés polyéthoxylés chimiquement purs.

Cependant, les essais que nous avons réalisés en milieu polaire protonant nous ont montré que cette réaction conduisait aux produits attendus avec des rendements modestes.



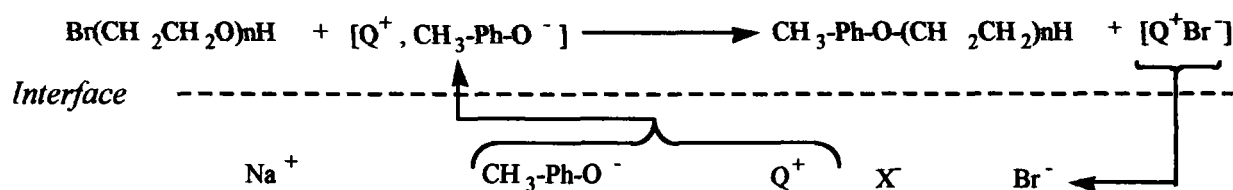
n=1	N°22	Rdt:50%
n=2	N°23	Rdt:20%

Afin d'améliorer ces rendements, il nous a semblé intéressant de réaliser cette synthèse dans un milieu aprotique en utilisant la catalyse par transfert de phase.

La catalyse par transfert de phases permet, dans un solvant à faible polarité, d'accélérer les réactions entre un composé ionique et un substrat organique. Un catalyseur transfère le nucléophile de la phase aqueuse vers la phase organique où se trouve le substrat.

Le mécanisme, selon Starks ^[43-44], de la synthèse de nos produits éthoxylés est représenté ci-dessous. Une paire d'ion, formée par l'extraction de l'anion $\text{CH}_3\text{-Ph-O}^-$ et du cation Q^+ de la phase aqueuse, réagit en phase organique avec l'halohydrine. Le nouveau sel $[\text{Q}^+ \text{Br}^-]$ retourne dans l'eau, se dissocie et Q^+ réagit avec un nouvel anion $\text{CH}_3\text{-Ph-O}^-$ pour recommencer un cycle.

Phase organique



Phase aqueuse

Avec $\text{Q}^+ = (\text{Bu})_4\text{N}^+$ et $\text{X}^- = \text{HSO}_4^-$ ou $\text{Q}^+ = \text{Bz}(\text{Et})_3\text{N}^+$ et $\text{X}^- = \text{Cl}$

De nombreux auteurs [45-49] décrivent des synthèses d'éthers à partir d'alcools avec des rendements quasi quantitatifs lorsque l'agent alkylant est utilisé en excès et comme solvant. Ils préconisent l'utilisation de catalyseurs tels que le tétrabutyl ammonium hydrogénosulfate ou encore le chlorure de benzyl triéthyl ammonium. Dans le cas de réactants hydrophiles (cas de nos halohydrines), la phase aqueuse est réduite au maximum [50].

Afin d'optimiser les rendements de l'éthoxylation du para-crésol, tout en utilisant des quantités stoechiométriques de réactants, nous avons réalisé une série de réactions en faisant varier différents paramètres. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

n	Catalyseur	Solvant (ml)	Eau (ml)	Rdt. %
1	A	CH ₂ Cl ₂ (100)	100	25
	A	CH ₂ Cl ₂ (150)	25	26
	B	CH ₂ Cl ₂ (100)	25	40
	B	CH ₂ Cl ₂ (50)	20	75
2	B	CH ₂ Cl ₂ (100)	50	17
	B	Benzène(150)	16	20
	A	CH ₂ Cl ₂ (100)	65	40
	A	Toluène (100)	32	80
	A	Benzène (70)	14	30

Avec A = (Et)₃BzNCl

B = (Bu)₄NHSO₄

On fait réagir le para-crésol et le composé éthoxylé mole à mole (0,1 mole) en présence de 2% de catalyseur et deux moles de soude par mole de substrat. L'augmentation de ces deux paramètres ne nous a apporté aucune amélioration particulière concernant le rendement. Au contraire, une concentration trop importante de soude conduit à la formation de produits de décomposition.

L'ensemble de ces réactions montrent que les modes opératoires de substitution des halohydrines varient selon le nombre de leurs motifs éthoxylés. En effet, les conditions optimales permettant d'obtenir le para-crésol monoéthoxylé (n = 1) avec un bon rendement sont inefficaces pour des composés polyéthoxylés (n = 2). Ceci peut s'expliquer par la variation du caractère hydrophile de ces composés lorsque la longueur de leur chaîne diffère.

X

On remarque que dans tous les cas la diminution du volume d'eau, qui permet sans doute de retenir l'halohydrine dans la phase organique, aboutie à l'obtention de meilleurs rendements.

Pour $n=1$, l'utilisation du dichlorométhane et de $(\text{Bu})_4\text{NHSO}_4$ conduit à un rendement de 75 %. Pour $n = 2$, nous avons dû faire varier la nature du solvant et du catalyseur pour obtenir des résultats aussi satisfaisants. L'utilisation du $(\text{Et})_3\text{BzNCl}$ et du toluène qui a pour effet d'augmenter la température du reflux ont permis d'obtenir 80 % de rendement.

Cette série de tests nous a donc permis de trouver les conditions optimales d'obtention des composés **N° 22** et **23** et avec des rendements bien meilleurs (75 et 80 %) que ceux obtenus en milieu polaire protonant (50 et 20 %). De plus cette voie de synthèse présente un avantage non négligeable concernant le temps de réaction puisqu'elle permet de le réduire de deux jours à seulement quelques heures (3 ou 4).

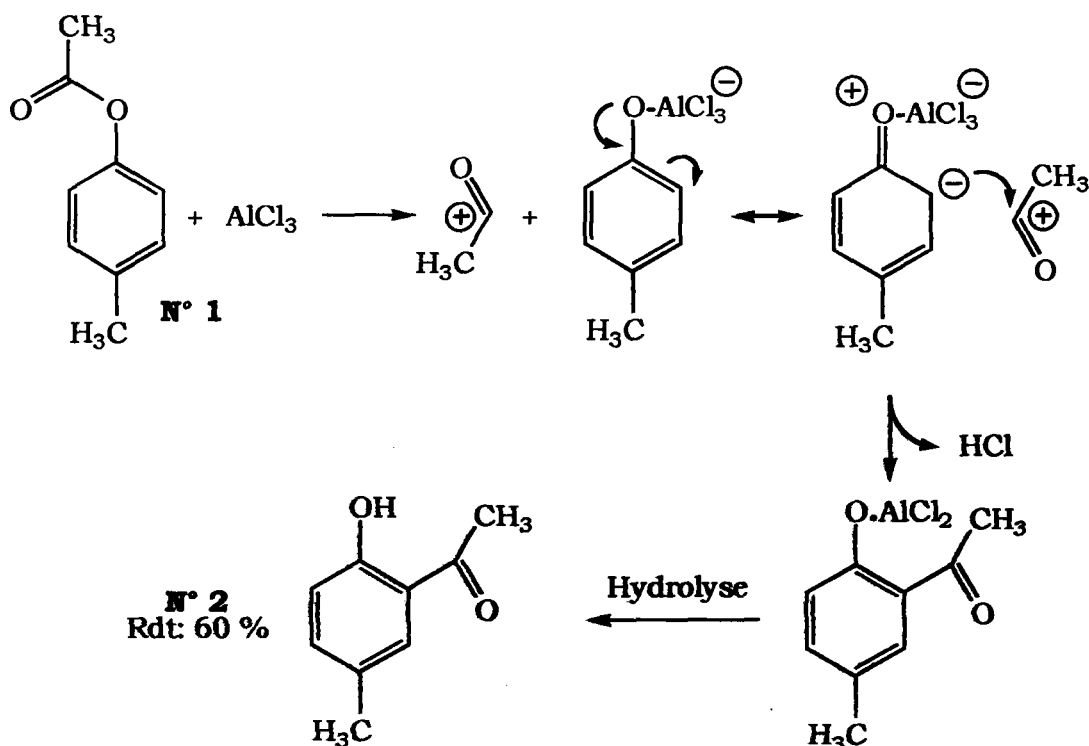
Les produits obtenus sont ensuite purifiés par distillation sous pression réduite et protégés selon les voies usuelles en vue de leur bromation ultérieure.

2.1.2. Réarrangement de Fries

Dans le but de créer un para-crésol porteur d'un groupement acyle en position ortho de sa fonction alcool, nous avons utilisé le réarrangement de Fries [51-52] du para-tolyl acétate. En effet, la fonctionnalisation de ce para-crésol n'a pas été concluante par la méthode d'acylation de Friedel Kraft.

Le réarrangement de Fries consiste en une migration du groupement acyle vers une position ortho du noyau aromatique [53].

Les auteurs proposent le schéma réactionnel ci-dessous :

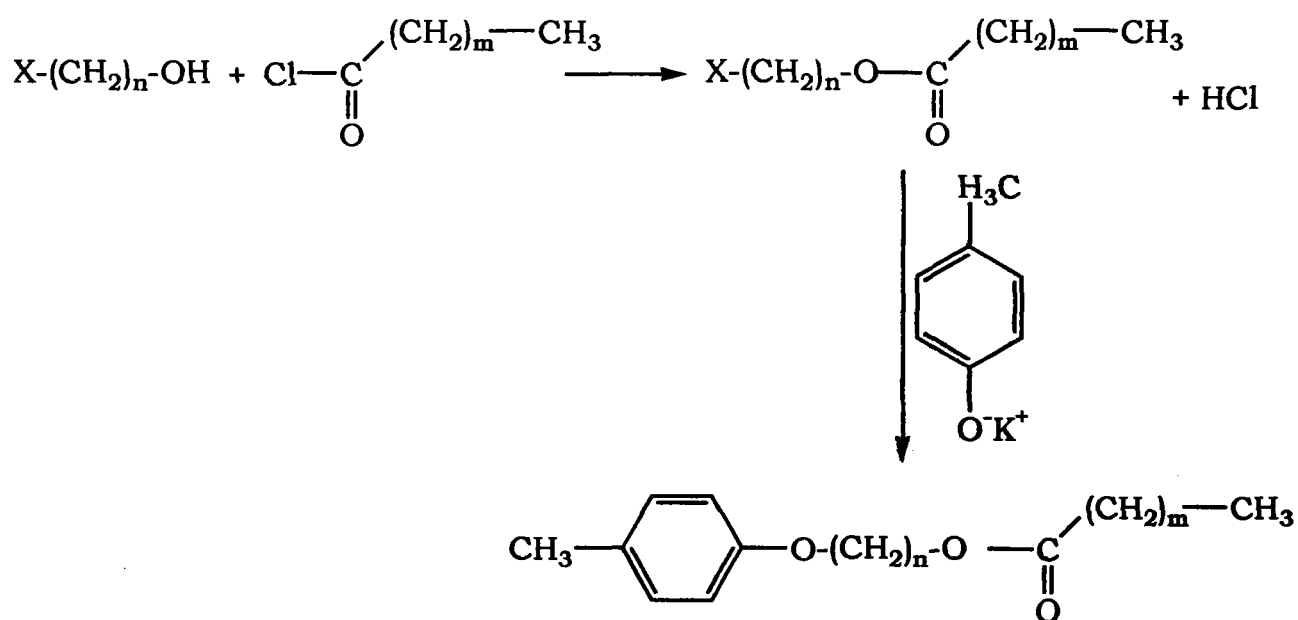


La réaction suit un mécanisme dans lequel la complexation du catalyseur AlCl_3 sur le groupement ester entraîne la libération de l'acylium. Les effets de résonance entraînent la fixation de ce dernier sur le noyau aromatique en position ortho.

Le complexe est ensuite décomposé par hydrolyse pour donner la 2-hydroxy-5-méthylacétophénone **N° 2** avec un bon rendement.

2.1.3. Synthèse des Crésols porteurs d'esters

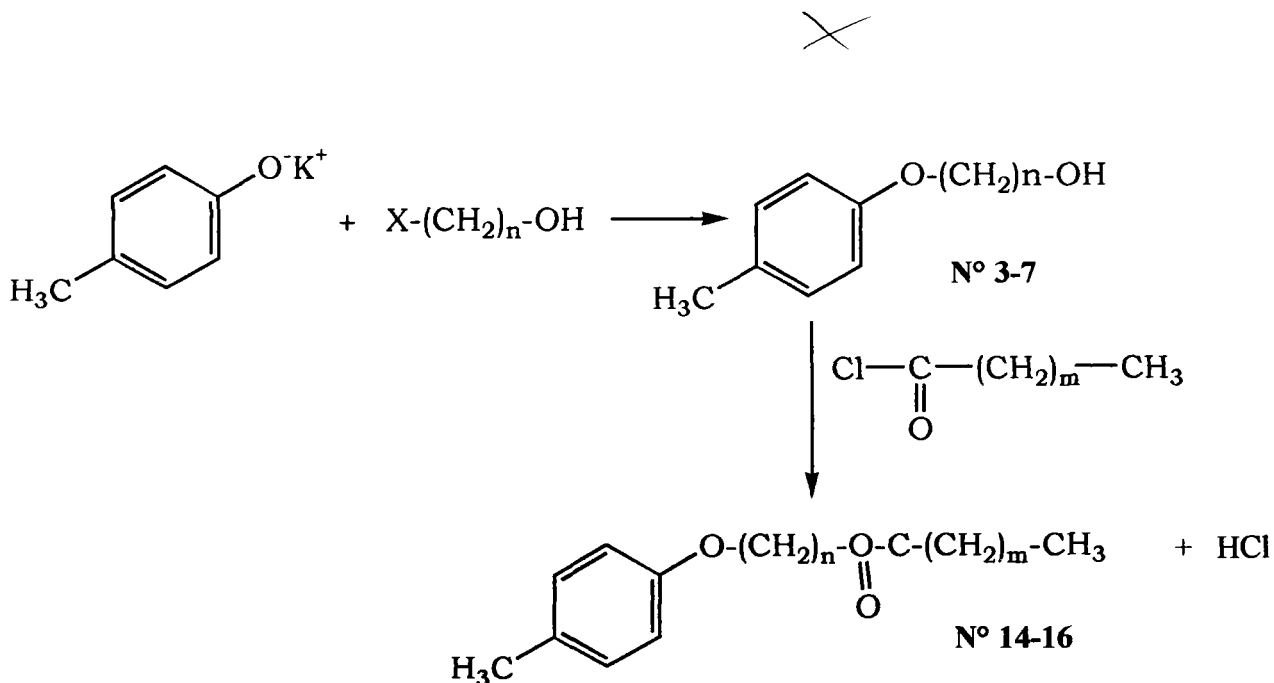
Pour leur synthèse, nous avons envisagé de former dans une première étape un ester à partir d'un halogénure d'alcool sur un chlorure d'acide et de le condenser, dans une seconde étape, sur le para-crésol pour obtenir l'éther correspondant :



L'estérification de l'halogénure d'alcool par un chlorure d'acide est décrite dans le premier chapitre.

Des travaux antérieurs réalisés lors de l'éthoxylation du para-crésol montrent que les substitutions nucléophiles d'halogénures non activés par un groupement attracteur ou aromatique sur des phénolates en milieu homogène protonant conduisent aux éthers attendus mais avec des rendements modestes. Nous avons montré que l'utilisation de la catalyse par transfert de phase permettait d'éviter cet inconvénient. Nous avons donc décidé d'utiliser cette méthode pour la synthèse de nos esters benzyliques.

Cependant, les résultats obtenus par CTP n'ont pas été satisfaisants car à la place de l'éther attendu, nous avons récupéré un mélange de produits transésterifiés. Pour éviter cette réaction de transésterification nous avons inversé les étapes de formation de l'éther porteur de la fonction ester (N° 10-12). Nous préparons d'abord l'éther hydroxylé puis nous l'estérifions à l'aide du chlorure d'acide selon la méthode précédemment décrite (Cf paragraphe 2.4.).



Les conditions opératoires de cette réaction par CTP n'étant pas décrites dans la littérature, nous avons fait varier différents paramètres afin d'optimiser le rendement de la première étape.

a. Synthèse des 4-méthyl phénoxy alcool N° 3 à 7

Chloropropanol (n = 3)

Cl-(CH ₂) ₃ -OH	p-crésol	Solvant (en ml)	Eau (en ml)	Base (en mole)	Catalyseur (en mole)	Rdt %
0,15	0,1	CH ₂ Cl ₂ (50)	20	NaOH (0,2)	A (3 %)	42
0,2	0,1	CH ₂ Cl ₂ (35)	15	KOH (0,2)	A (3 %)	55
0,1	0,1	Toluène (40)	20	KOH (0,1)	B (3 %)	71
0,1	0,1	Toluène (40)	20	KOH (0,1)	A (3 %)	71
0,2	0,1	CH ₂ Cl ₂ (30)	10	KOH (0,1)	B (10 %)	90

Avec A = tétrabutyl ammonium hydrogénosulfate, B = Benzyltriéthyl ammonium chloride.

Au cours de ces expériences, la diminution de la concentration en halogénure de départ et l'apparition progressive de l'éther sont suivies par CPV permettant ainsi de déterminer la fin de la réaction. Nous observons dans la majorité des cas que la réaction n'évolue plus au bout de 24 heures.

Pour les deux premières réactions, il semblerait que l'utilisation du dichlorométhane, dont la température d'ébullition est basse, limite les rendements à 42 et 55 % respectivement.

Dans le cas des réactions effectuées en présence de toluène, les rendements atteignent 71 % même sans excès de chloropropanol. Le choix du catalyseur A ou B n'affecte pas ces résultats. Cependant, il est important de signaler que ceux-ci sont sensibles aux températures élevées.

Dans la dernière expérience, nous avons donc choisi d'utiliser le dichlorométhane avec une quantité de catalyseur plus importante (10 %) et une concentration de chloropropanol doublée. De plus, le chloropropanol étant miscible à l'eau, un volume plus faible de la phase aqueuse favorise le bon déroulement de la réaction.

Ces nouveaux paramètres conduisent effectivement à un meilleur rendement de 90 %.

Chlorohexanol

Malheureusement, comme l'indique la littérature, les CTP sont des réactions difficilement généralisables. On observe pour la même réaction différentes conditions opératoires en fonction des réactants choisis. Ceci explique que les conditions optimales précédemment décrites pour le chloropropanol ne soient pas transposables au chlorohexanol. Cependant, le suivi de la réaction par des injections d'échantillons de la phase organique sur une colonne capillaire par CPV indique que la durée des réactions, dans ce cas, est également de 24 heures.



Cl-(CH ₂) ₃ -OH	p-crésol	Solvant (en ml)	Eau (en ml)	Base (en mole)	Catalyseur (en mole)	Rdt %
0,15	0,1	CH ₂ Cl ₂ (15)	100	NaOH (0,12)	B (2 %)	0
0,1	0,1	Toluène (80)	20	KOH (0,1)	A (3 %)	23
0,1	0,1	Toluène (130)	25	KOH (0,1)	A (3 %)	36
0,1	0,1	Toluène (80)	20	KOH (0,1)	B (3 %)	47
0,1	0,1	Toluène (130)	10	KOH (0,2)	A (6 %)	86
0,05	0,1	Toluène (60)	10	KOH (0,2)	A (6 %)	92

Le tableau ci-dessus montre que le toluène est préférable au dichlorométhane qui entraîne la formation de mousse dans le milieu réactionnel limitant par conséquent l'activité des réactants. Ceci explique l'absence de résultat enregistrée dans ces conditions.

De plus, la réaction dans le toluène est améliorée avec une quantité de KOH élevée dans un faible volume d'eau.

Halogénoalcools à chaîne longue (n = 8, 10, 12)

Ces nouvelles conditions nous ont permis d'accroître de manière significative le rendement de la réaction. A partir de ce résultat satisfaisant, nous avons élargi cette méthode à la synthèse des éthers possédant dans leur structure 8, 10 et 12 méthylènes. Nous avons ainsi réussi à isoler avec de bons rendements les éthers attendus comme le montre le tableau ci-dessous.

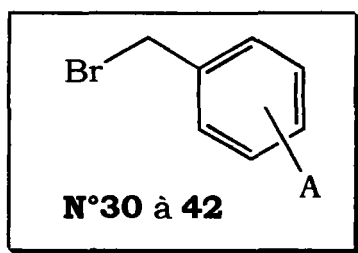
X-(CH ₂) _n -OH (en mole)	p-crésol (en mole)	Solvant (en ml)	Eau (en ml)	Base (en mole)	Temps (en heure)	Catalyseur (en %)	Rdt (%)
n=8, X=Cl 0,01	0,01	Toluène (20)	2	KOH (0,02)	24 h de reflux	B (10)	85
n=10, X=Cl 0,01	0,015	Toluène (20)	3	KOH (0,02)	24 h de reflux	B (5)	70
n=12, X=Br 0,0037	0,0037	Toluène (15)	2	KOH (0,07)	4 h de reflux	B (5)	90

b. Synthèse des esters N° 14 à 16

Les esters N° 14 à 16 sont obtenus par simple condensation des éthers hydroxylés précédemment synthétisés sur des chlorures d'acide.

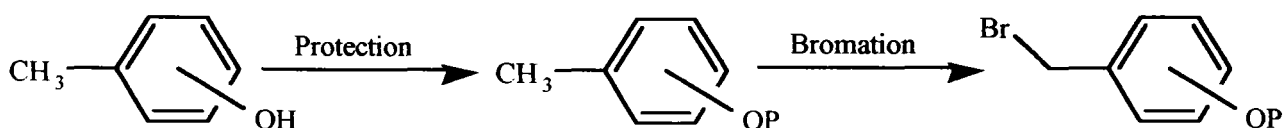
Les produits sont isolés avec de bons rendements et identifiés par les moyens spectroscopiques usuels.

2.2. Formation des dérivés bromés



Pour les synthétiser nous avons eu recours à une bromation radicalaire du méthyle fixé sur le noyau aromatique.

Les substrats porteurs de groupements hydroxyliques ou carboxyliques nécessitent une étape de protection de ces fonctions avant leur bromation. Un exemple de cette séquence réactionnelle est représenté ci-dessous:



2.2.1. Etape de protection

a. Fonctions hydroxyliques

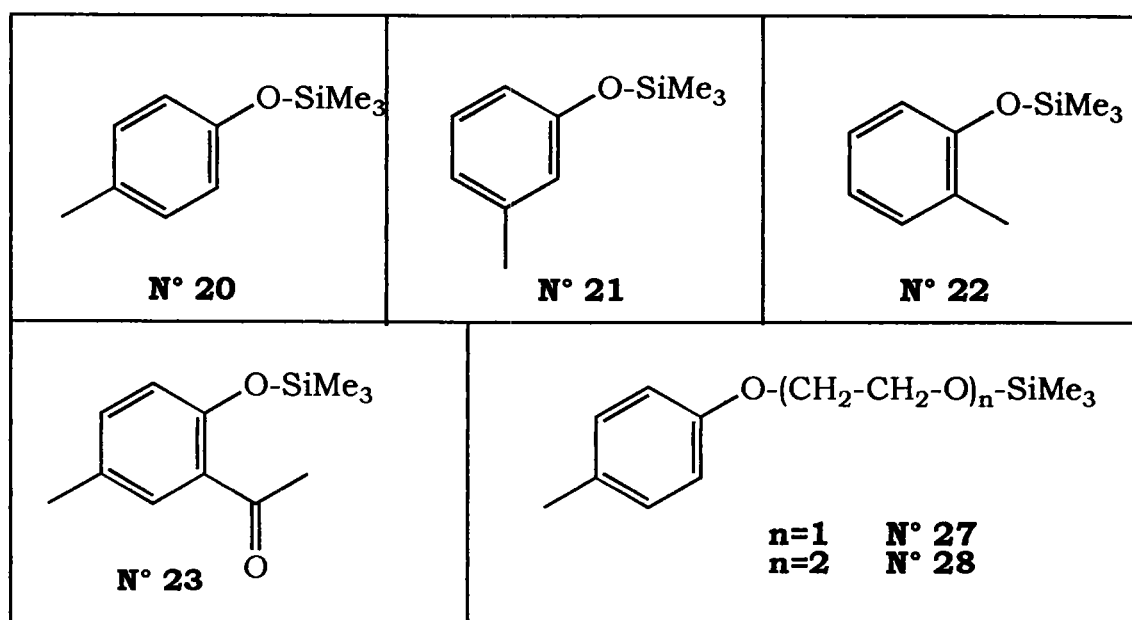
Nous avons choisi parmi les groupements protecteurs des alcools ^[54], le groupement triméthylsilane. Il a comme intérêt majeur de restituer en fin de séquence réactionnelle l'alcool de départ par simple hydrolyse. La littérature permet d'envisager plusieurs méthodes de silylation.

Selon Rabinowitz ^[55], les alcools primaires et secondaires, ainsi que les phénols réagissent instantanément sur le bis(triméthylsilyl)méthylphosphonate pour donner le silylether correspondant. Cependant, nous ne retiendrons pas

X

cette méthode car elle nécessite la synthèse préalable de l'agent de silylation.

Nous avons plutôt choisi d'utiliser un composé disponible dans notre laboratoire, le 1,1,1,3,3,3-Héxaméthylidisilazane (HMDS) ^[56] qui sert également de solvant. Par cette méthode, nous avons réussi à préparer, avec des rendements quantitatifs, à la fois les dérivés silyloxy N° 20 à 23 et les dérivés éthoxylés N° 27 et 28.



Les produits sont isolés et purifiés par distillation sous pression réduite. Leur identification par RMN ¹H signale la présence du Si(Me)₃ par un pic à $\delta = 0,15$ ppm. Le spectre IR révèle une bande caractéristique de vibration du groupement Si(Me)₃ aux alentours de 1250 cm⁻¹ et la disparition de la bande située à 3400 cm⁻¹ confirme la protection totale du groupement hydroxyle.

b. Fonctions carboxyliques

Il existe plusieurs types de protection, la plus couramment utilisée étant le groupement carbo ester. Cependant nous n'avons pu retenir ce mode de protection car son clivage en fin de séquence réactionnelle nécessite des conditions trop agressives qui entraîneraient une dégradation de nos additifs. Nous avons donc choisi, la aussi, le groupement silyl ester pour protéger nos fonctions carboxyliques.

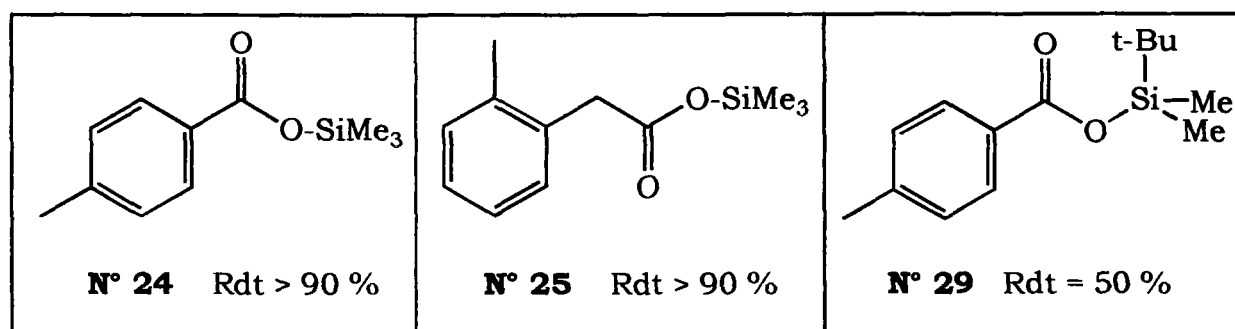
X

Nous avons utilisé deux méthodes pour la formation de ces silyls esters:

-La première consiste à condenser du $\text{ClSi}(\text{Me})_2(\text{t-Bu})$ sur l'acide carboxylique en présence d'imidazole dans le DMF [57]. Elle conduit à la formation de l'ester attendu, mais avec des rendements relativement faibles (50%). L'avantage de cette méthode est d'obtenir un produit relativement résistant à l'hydrolyse.

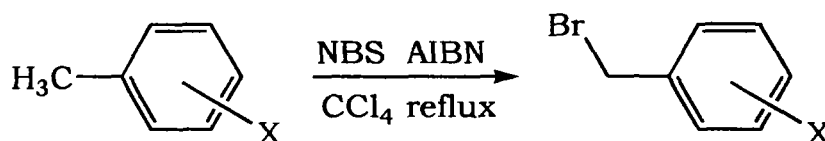
-La seconde, similaire à la protection des alcools, est réalisée à partir de HMDS et conduit à la formation de $\text{RCOOSi}(\text{Me})_3$ avec des rendements quantitatifs.

Cependant les esters obtenus sont plus fragiles et nécessitent une manipulation permanente sous argon.



2.2.2. Etape de bromation

Les substrats porteurs de groupements hydroxyliques ou carboxyliques protégés (**N° 21 à 23** et **N° 27-28**) et ceux porteurs de cires (**N° 14 à 16**) sont fonctionnalisés par bromation radicalaire. Cette bromation [58-59] s'effectue par action de la N-bromosuccinimide (NBS) dans une solution de tétrachlorure de carbone en présence d'une quantité catalytique d'azodiisobutyronitile (AIBN) comme initiateur de radicaux libres. Par précaution l'ensemble du milieu réactionnel est placé sous argon.



Les halogénures sont obtenus en général avec de bons rendements. Cependant, il est important de signaler qu'ils ne sont pas purifiables par distillation sous pression réduite car ils se décomposent facilement à la chaleur.

X

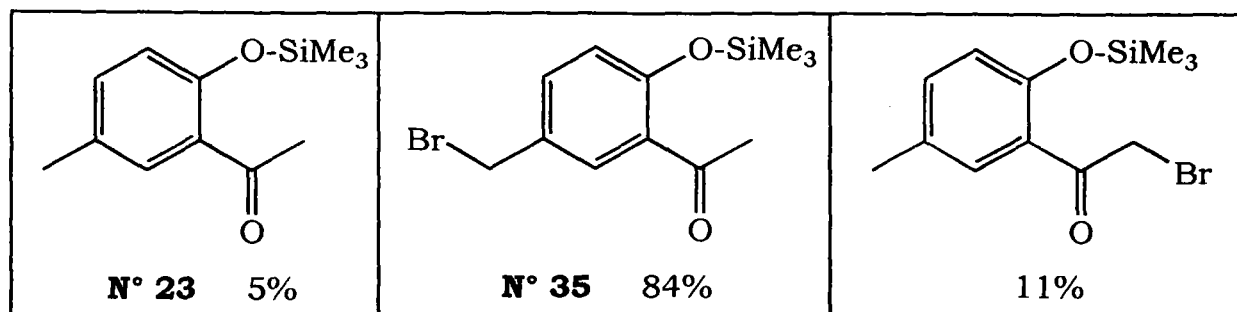
Contraints de les garder en solution dans CCl_4 , nous nous sommes attachés à améliorer le rendement de la réaction afin de minimiser au mieux la présence de sous-produits. Après plusieurs essais, nous avons réussi à optimiser le rendement de la réaction en ajoutant un excès de 10 % de N-Bromosuccinimide. Les produits ainsi préparés sont représentés dans les tableaux ci-dessous.

a. Dérivés hydroxylés protégés

Dans le cas de cette famille de composés, les analyses RMN H^1 montrent que la bromation du méthyle s'effectue avec de bons rendements. Cependant, les spectres révèlent la présence d'un groupement méthyle correspondant à un faible pourcentage du produit de départ.

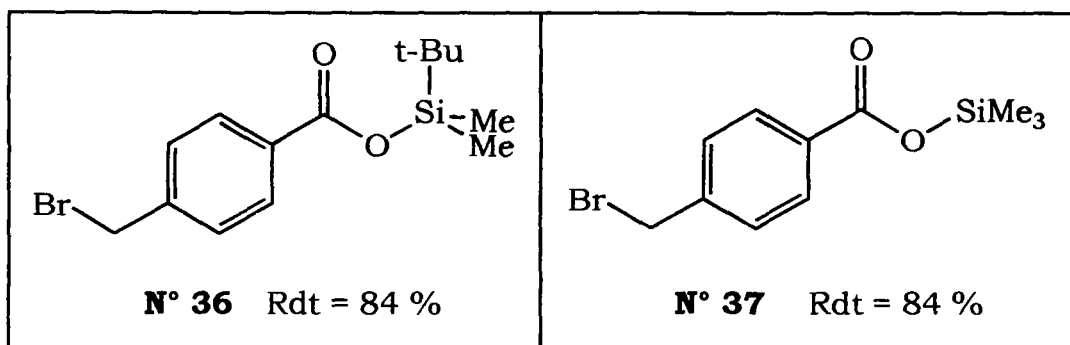
N°	30	31	32	33	34
n	0	1	2	0	0
Position	para	para	para	méta	ortho
Rdt	89%	83%	84%	88%	95%

Dans le cas de la bromation du produit **N° 23**, en plus du composé attendu et d'une trace de produit de départ, l'analyse RMN H^1 indique la présence d'une faible quantité d'un sous-produit bromé. En effet, il apparaît sur le spectre un second pic de résonance dû à une bromation du méthyle situé sur le groupement acyle. Les pourcentages des produits présents dans le milieu réactionnel sont reportés dans le tableau ci-dessous :

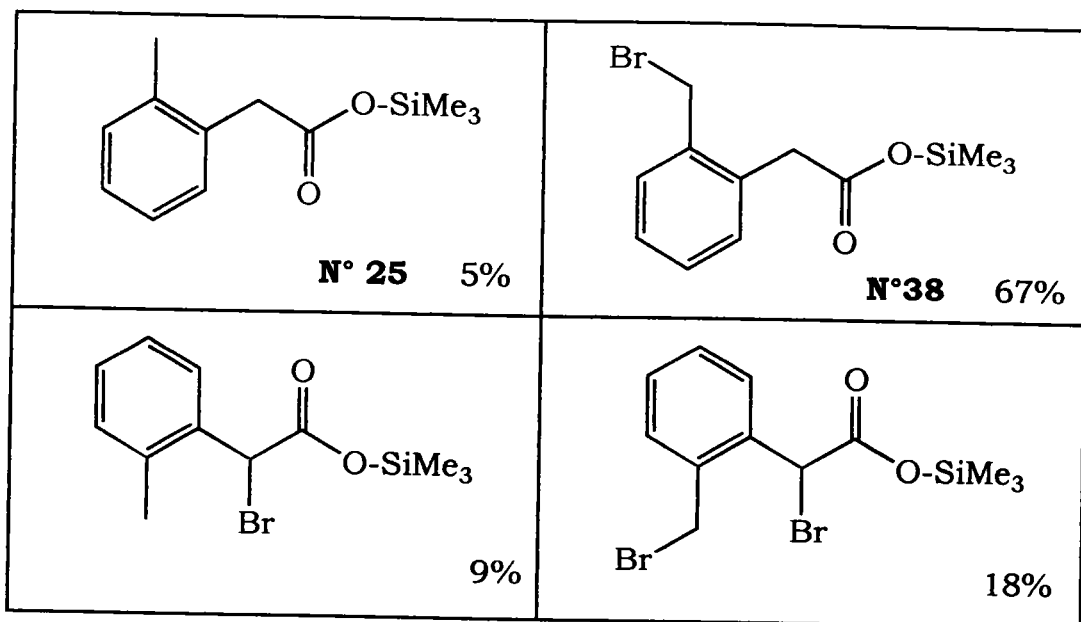


b. Acides protégés

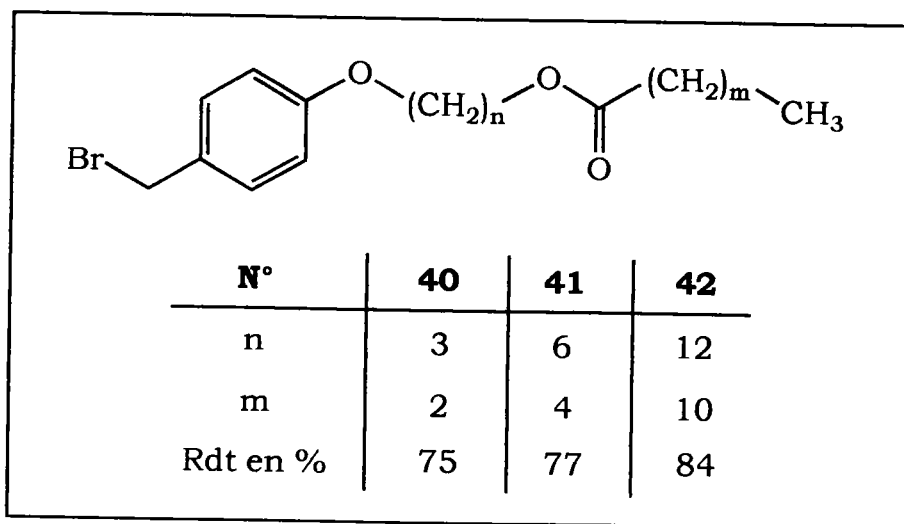
Les résultats de la bromation des produits **N° 24** et **29** reportés ci-dessous, montrent que le choix du type de groupement silylés n'affecte pas le rendement de la réaction. Les analyses RMN H^1 des milieux réactionnels ne révèlent que la présence des composés **N° 36** et **37** attendus et de petites quantités de produit de départ.



Appliquée au produit **N° 25**, cette bromation entraîne la formation de trois types de composés bromés que nous n'avons malheureusement pas réussi à séparer par colonne chromatographique sur gel de silice. Cependant, la proportion du composé **N° 38** attendu reste suffisante pour le bon déroulement de la suite de notre synthèse.



c. Dérivés porteurs de cires



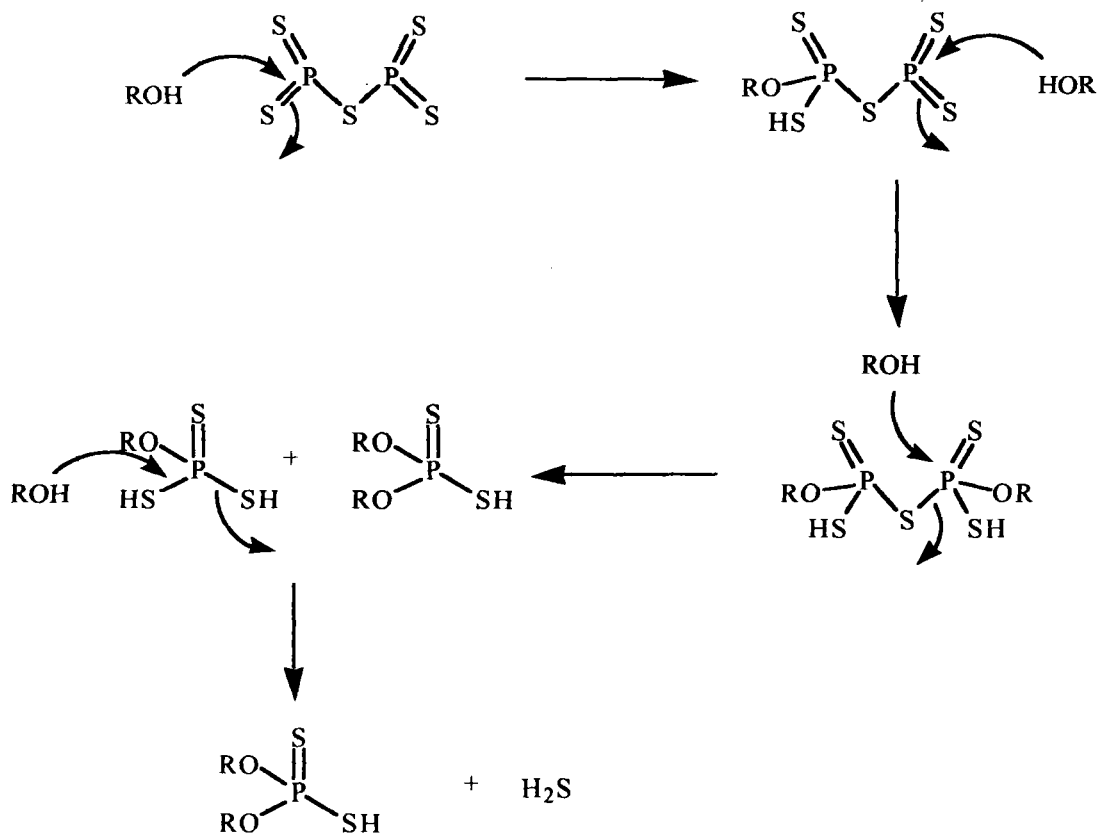
Chapitre II : Synthèse des esters et des acides dithiophosphoriques intermédiaires

La synthèse d'acides dithiophosphoriques est très ancienne. En effet c'est de 1908 à 1912 qu'apparaissent les premières publications de Pistschimuka [60-61] concernant la synthèse d'esters diéthylidithiophosphoriques de potassium par action de P_2S_5 sur un alcool ROH pour obtenir l'acide dithiophosphorique $(RO_2)PSSH$, puis en faisant réagir ce dernier sur KOH. En 1945, Mastin, Norman et Weimuenster [62] confirment la structure de cet ester en effectuant sa synthèse par action de KSH sur un chlorothiophosphate $(RO)_2PSCl$.

La synthèse de l'acide se déroule selon le schéma général suivant :



comme le montre le mécanisme réactionnel ci-dessus, la réaction se déroule en plusieurs étapes^[63-65].



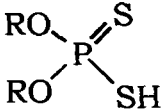
X

1. Préparation de di-alkyldithiophosphates de potassium

Les sels de dipropyl dithiophosphates de potassium **N° 52** et **53** sont obtenus par déplacement de leur acide correspondant dans une solution alcaline de KOH dans le méthanol.

Pour préparer les acides O,O'-dipropyl dithiophosphoriques **N° 43** et **44** nous avons adapté les anciennes méthodes proposées par la littérature [62]. Cependant, il est important de signaler pour le bon déroulement de la réaction, que la température du milieu réactionnel ne doit pas dépasser 100°C afin d'éviter tout risque de décomposition violente [66]. Nous avons effectué la réaction en utilisant comme solvant soit le chloroforme, soit un excès d'alcool propylique.

L'utilisation de l'alcool isopropylique en large excès comme solvant nous a permis de déplacer les équilibres vers la formation de l'acide dithiophosphorique. Ceci évite la formation de sous-produits intermédiaires détectables en RMN P^{31} . De plus, la réaction est accélérée et nous avons ainsi isolé avec de bons rendements les composés ci-dessous :

	N°	R	Rdt	RMN ^{31}P
	43	iso-propyle	>95 %	81,4 ppm
44	n-propyle	81 %	81,7 ppm	

Les acides sont transformés en leur sel de potassium correspondant qui sont purifiés par extraction en phase aqueuse. Les composés **N° 52** et **53** sont ainsi isolés avec de bons rendements et leur structure est confirmée par un signal aux alentours de 107 ppm en RMN ^{31}P .

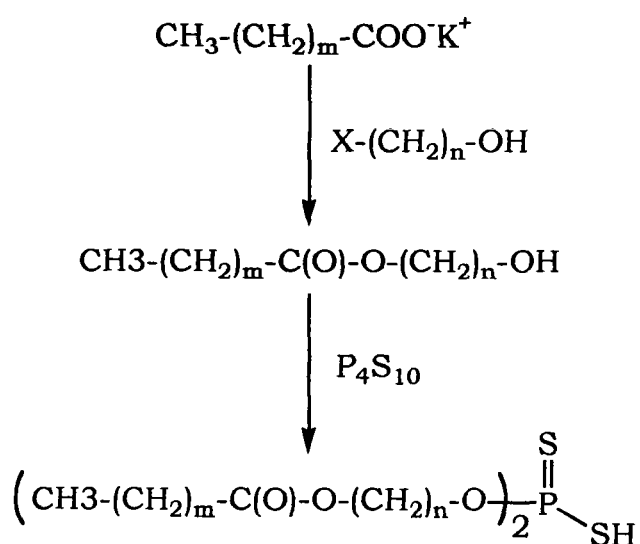
2.Synthèse de dithiophosphates d'alkyle porteurs de cire sur les oxygènes du phosphore

Pour synthétiser les composés porteurs d'esters à chaîne longue sur les oxygènes du phosphore, nous avons envisagé deux voies d'accès dans lesquelles nous faisons réagir P_4S_{10} :

-soit sur un ester porteur d'un alcool en bout de chaîne

-soit sur un alcool halogéné puis nous substituons l'halogénure par un carboxylate.

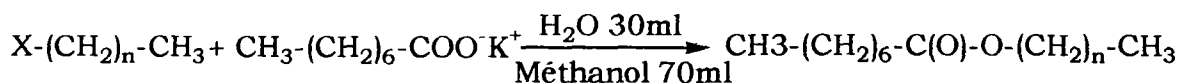
2.1. Première voie d'accès



Elle consiste à réaliser la substitution d'un alcool halogéné par un carboxylate de potassium et à faire réagir l'ester alcoolique ainsi obtenu sur P_4S_{10} .

Pour optimiser le rendement de la synthèse d'esters, nous avons réalisé, dans un premier temps, des essais sur différents halogénures d'alkyle en milieu polaire protonant.

X



X	n	Rdt
I	5	81 %
Br	5	72 %
Cl	11	60 %

Dans ces conditions, il apparaît que seul le composé iodé conduit à l'ester attendu avec un rendement satisfaisant. Nous nous sommes donc intéressés à la préparation d'alcools à chaîne longue iodés, car ce type d'iodure n'est pas disponible commercialement. Pour les atteindre, il faudrait substituer un chlorure ou un bromure d'alcool en son iodure correspondant

Certains auteurs [67-71] proposent de réaliser cette substitution à partir de bromure ou de chlorure d'alkyle par CTP en présence d'éthers couronne. Cependant, cette voie de synthèse nécessite une étape supplémentaire et se révèle donc inintéressante dans notre cas.

Compte tenu des difficultés d'obtention des iodures d'alkyle porteurs d'alcool, nous n'avons pas retenu la synthèse de nos esters en milieu polaire protonant.

Pour contourner cette difficulté, nous avons choisi d'effectuer la réaction d'esterification par CTP en nous inspirant des travaux de Durst *et col.*[69] qui réalisent la synthèse de phénacyl esters à partir d'acides gras en présence d'éthers couronne. Mais dans notre cas, l'application de cette méthode n'a pas conduit aux esters attendus car les halogénures de départ ne sont pas activés.

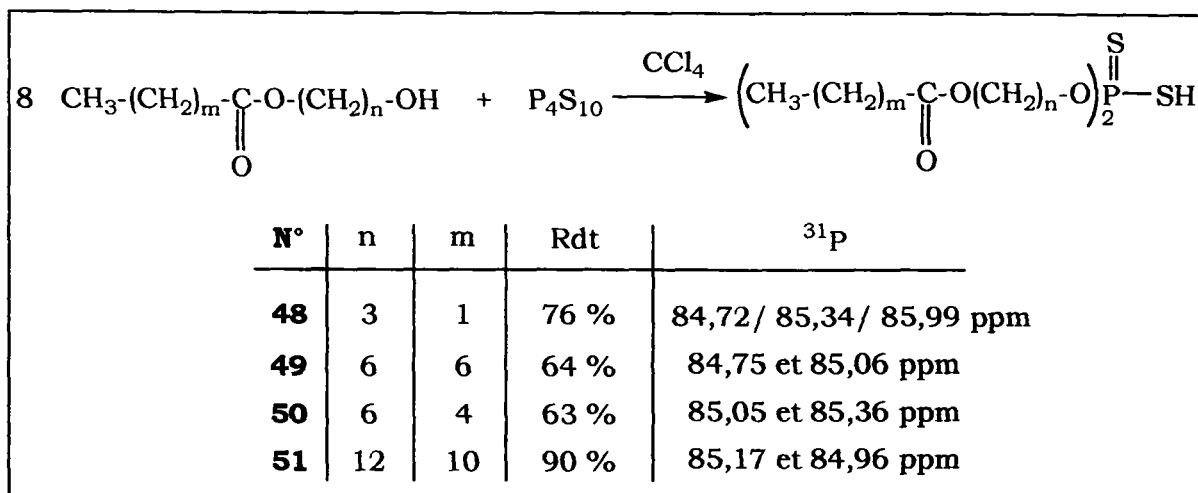
Cependant, en adaptant de nouvelles conditions opératoires, et en utilisant comme catalyseurs de transfert de phase, des ammonium quaternaires à la place d'éthers couronne, nous avons réussi à obtenir les esters attendus.

Br-(CH ₂) _n -OH	CH ₃ -(CH ₂) _m -COO ⁻	n/m	Toluène (en ml)	Eau (en ml)	Catalyseur (en mole)	Rdt %
0,020	0,060	3/1	50	10	A (10 %)	70
0,040	0,160	3/1	100	40	A (10 %)	100
0,100	0,100	3/1	50	6	B (5 %)	74
0,020	0,080	6/6	50	40	A (10%)	100
0,010	0,010	6/4	25	2	A (10%)	80
0,014	0,017	6/4	25	2	B (10%)	78
0,015	0,015	12/10	100	5	B (10%)	40
0,010	0,010	12/10	60	25	A (10%)	30

Avec : A = (Bu)₄N⁺ H₂PO₄⁻, et B = Bz(Et)₃ N⁺ Cl⁻

Comme le montre le tableau ci-dessus, pour les esters à chaînes courtes (n/m ≤ 6/6), les rendements sont quantitatifs, cependant l'allongement des chaînes abaissent le rendement de la réaction probablement à cause de l'effet tensio-actif qui commence à se manifester.

Dans la dernière étape, afin d'obtenir les acides dithiophosphoriques attendus, nous faisons réagir P₄S₁₀ sur les esters précédemment synthétisés. Les rendements de la réaction déterminés par analyse des spectres RMN ¹H du milieu réactionnel sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

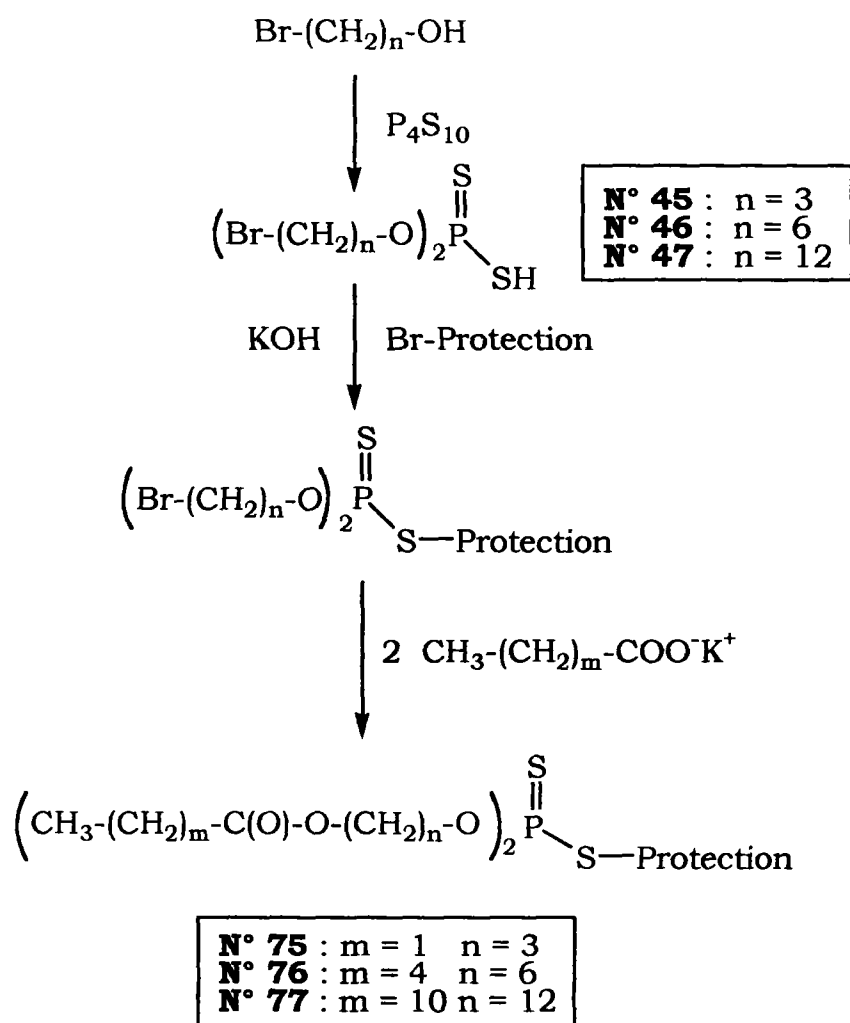


Cependant, quelques soient les longueurs de chaîne des alkyles substituants, l'analyse des spectres obtenus par ³¹P révèle plusieurs pics aux alentours de 85 ppm signalant l'existence de différents types de composés phosphorés. L'un correspond à l'acide attendu et l'autre, situé dans une zone de champ voisine (0,5 ppm) pourrait être attribué à un sous-produit d'isomérisation non identifiable.

N'ayant pas réussi à séparer les acides dithiophosphoriques de leur sous-produits de réaction malgré plusieurs tentatives de purification, nous nous sommes tournés vers une autre voie d'accès.

2.2. Deuxième voie d'accès

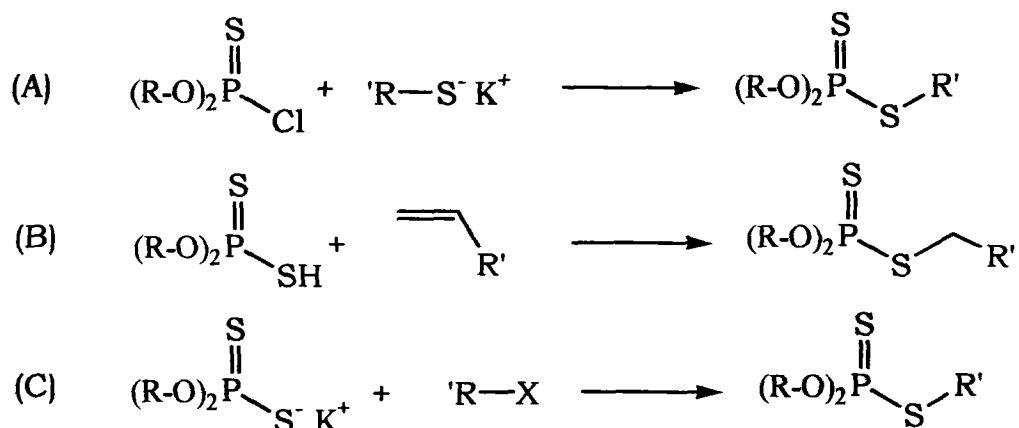
Compte tenu des difficultés rencontrées précédemment, nous avons envisagé d'éviter de mettre en contact P₄S₁₀ avec un ester. Nous avons donc modifié l'ordre des séquences réactionnelles.



Cette nouvelle voie d'accès consiste à faire réagir dans une première étape, P₄S₁₀ sur un alcool halogéné en bout de chaîne. L'acide dithiophosphorique ainsi obtenu est protégé par un groupement benzyle pour éviter la formation d'un nucléophile dithiophosphate susceptible d'attaquer les chaînes halogénées présentes dans le milieu réactionnel. Dans la dernière étape, les halogénures du S-benzyl dithiophosphate sont substitués par un carboxylate de potassium conduisant ainsi à la formation des dithiophosphates de O,O' diesters, S-benzyl **N° 75** à **77** avec des rendements de 75%. En fin de séquence réactionnelle, après une purification par chromatographie sur gel de silice, l'analyse RMN ¹H révèle l'existence des composés attendus, mais aussi des traces de dithiophosphate non ésterifié.

Chapitre III : Synthèse des dithiophosphates d'alkyle

Il existe trois méthodes efficaces pour la synthèse des O, O'-diesters, S-ester de dithiophosphate^[66].



La méthode (A) permet en général d'obtenir de bons rendements mais dans notre cas, la synthèse des thiols benzyliques para-substitués, s'avère complexe [72]. En effet, la transformation des alcools en thiols par la méthode de Nishio [73] en présence du réactif de Lawson s'est révélée inefficace.

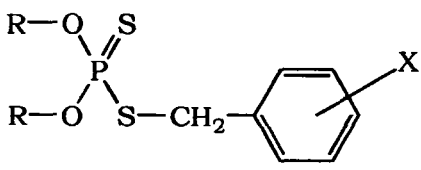
Une autre méthode possible (B) serait d'effectuer une addition électrophile d'un acide dithiophosphorique sur un dérivé éthylénique. Cependant cette méthode ne peut s'appliquer pour la synthèse de composés thiobenzyliques.

Par conséquent, pour atteindre nos composés, nous avons choisi de développer la méthode (C) qui consiste à faire une substitution nucléophile d'un halogénure par un dithiophosphate de potassium.

Cette substitution peut se faire en milieu polaire protonant, comme le montre d'anciennes méthodes [66]. Cependant, des études plus récentes [74] rapportent la réalisation de ce type de réaction par la catalyse par transfert de phase en milieu hétérogène.

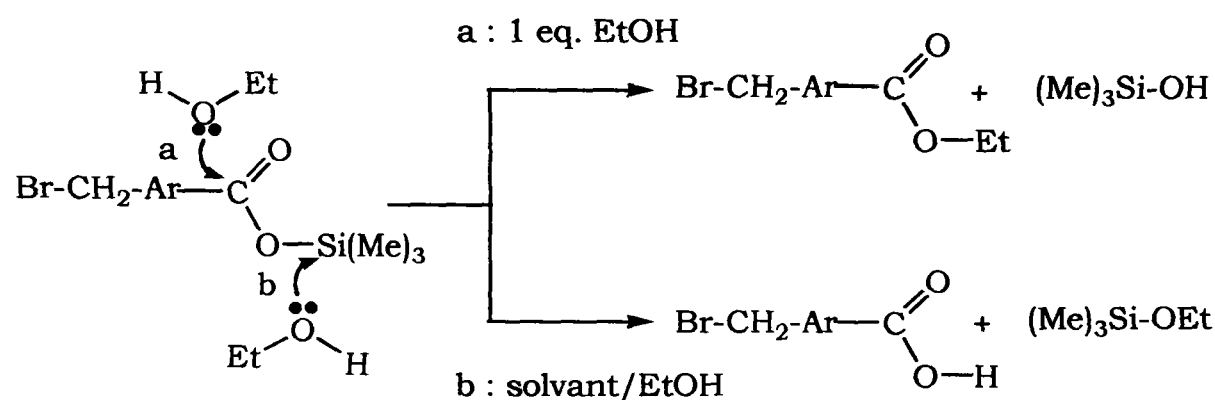
1. Milieu polaire protonant

Cette méthode, décrite par Norman ^[66], nous a permis d'accéder aux composés rassemblés dans le tableau ci-dessous. L'identification des produits par RMN ³¹P et ¹H confirme la structure de nos produits. Nos résultats montrent que la nature et la position du substituant X, ainsi que la géométrie du radical R n'affectent pas le bon déroulement de la réaction. En effet, les rendements sont quantitatifs pour l'ensemble des molécules N° 54 à 64 synthétisées par cette méthode.

			
N°	R	X	position
54		OH	para
63	i-Propyl	OH	ortho
64		OH	méta
55		OCH ₂ CH ₂ OH	
56		O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ H	
57		NO ₂	
58	i-Propyl	CH ₃	para
59		H	
68		O-(CH ₂) ₃ -O-C(O)-(CH ₂) ₂ -CH ₃	
69		O-(CH ₂) ₆ -O-C(O)-(CH ₂) ₄ -CH ₃	
70		O-(CH ₂) ₁₂ -O-C(O)-(CH ₂) ₁₀ -CH ₃	
60		OCH ₃	
61	n-Propyl	NO ₂	para
62		CH ₃	

Cependant, pour la synthèse de dithiophosphate esters porteurs d'une fonction carboxylique, les méthodes décrites jusqu'à présent ne sont pas satisfaisantes. En effet, la synthèse de ces composés par substitution nucléophile en milieu homogène aprotique donne des rendements faibles [75]. La synthèse en milieu homogène protonant, s'avère totalement inefficace car l'acide carboxylique déplace le sel de potassium, libérant l'acide dithiophosphorique correspondant. Il est donc indispensable de protéger le groupement carboxylique.

Parmi les groupements protecteurs des acides, le groupement silyl ester a été choisi car il permet de restaurer facilement l'acide en fin de parcours réactionnel. Malheureusement, Olah *et coll.* [76] montrent que l'utilisation d'alcool comme solvant conduit soit à un clivage, soit à la transestérification de l'ester silylé.



Donc, pour synthétiser les O,O'-dialkyl,S-benzyl dithiophosphate esters porteurs d'acide carboxylique nous avons été contraints d'utiliser une autre méthode de synthèse. Notre choix s'est porté sur la catalyse par transfert de phase car elle permet d'éviter ces réactions parasites.

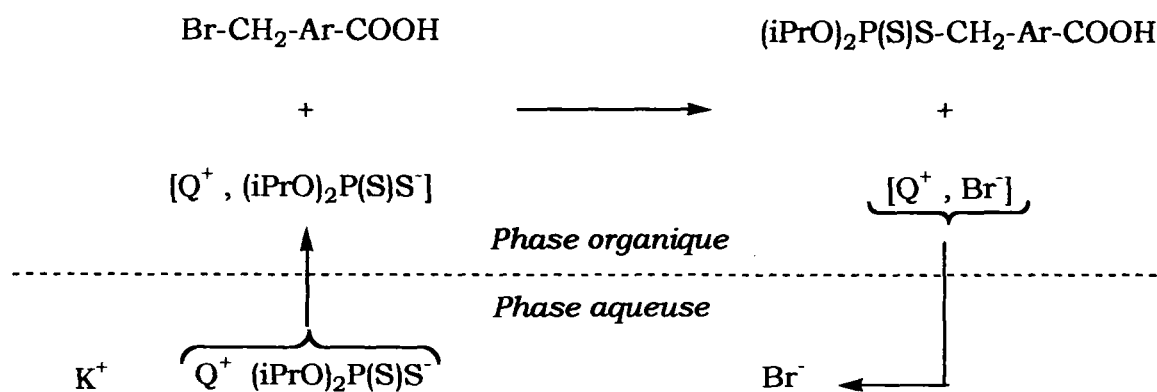
2. En milieu hétérogène

La catalyse par transfert de phases est connue pour améliorer les rendements des substitutions nucléophiles tout en diminuant les temps de réaction. De plus, sa réalisation en milieu aprotique, a pour avantage d'autoriser

des synthèses à partir de réactifs habituellement sensibles au milieu polaire protonant.

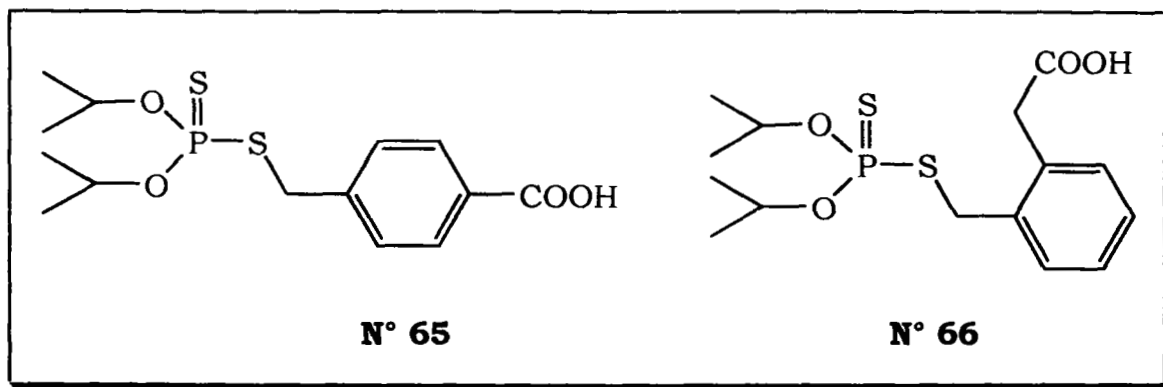
2.1. Additifs porteurs d'une fonction carboxylique sur le noyau aromatique

Comme le montre le schéma ci-dessous, l'acide carboxylique dissous en phase organique ne peut pas déplacer la paire d'ions $[Q^+, (iPrO)_2P(S)S^-]$ issue de la phase aqueuse.



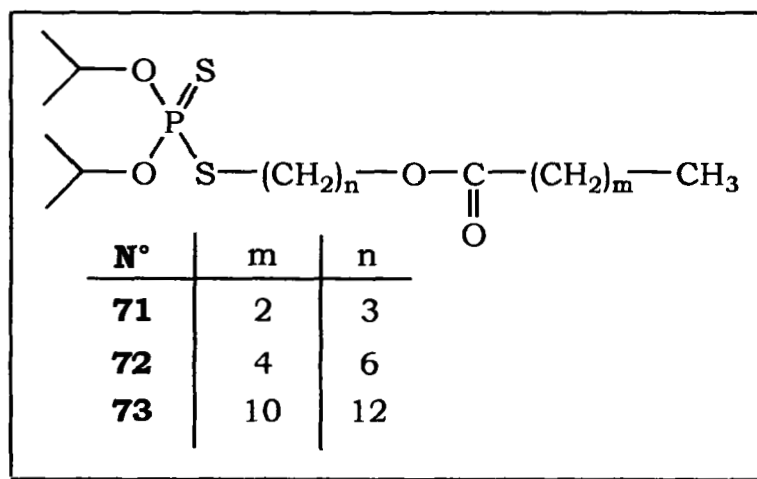
Avec $Q^+ = \text{Benzyl(Et)}_3\text{N}^+$

Nous avons réussi, grâce à cette technique, à synthétiser les dérivés phosphosoufrés **N° 65** et **66** par substitution nucléophile d'un halogénure porteur d'une fonction carboxylique sur ^{un} sel de dithiophosphate avec des rendements quantitatifs. De plus, les produits sont isolés de la phase organique par simple évaporation sous vide puis identifiés par les moyens spectroscopiques habituels.



2.2. Synthèse des additifs porteurs de cire sur le soufre

La substitution de l'halogénure d'alkyle sur le dithiophosphate de potassium peut se réaliser en milieu polaire protonant, mais les rendements obtenus dans ces conditions ne sont que de 50 %. Par contre, lorsque cette substitution se fait en catalyse par transfert de phase, la réaction est accélérée et atteint des rendements de 80 %.

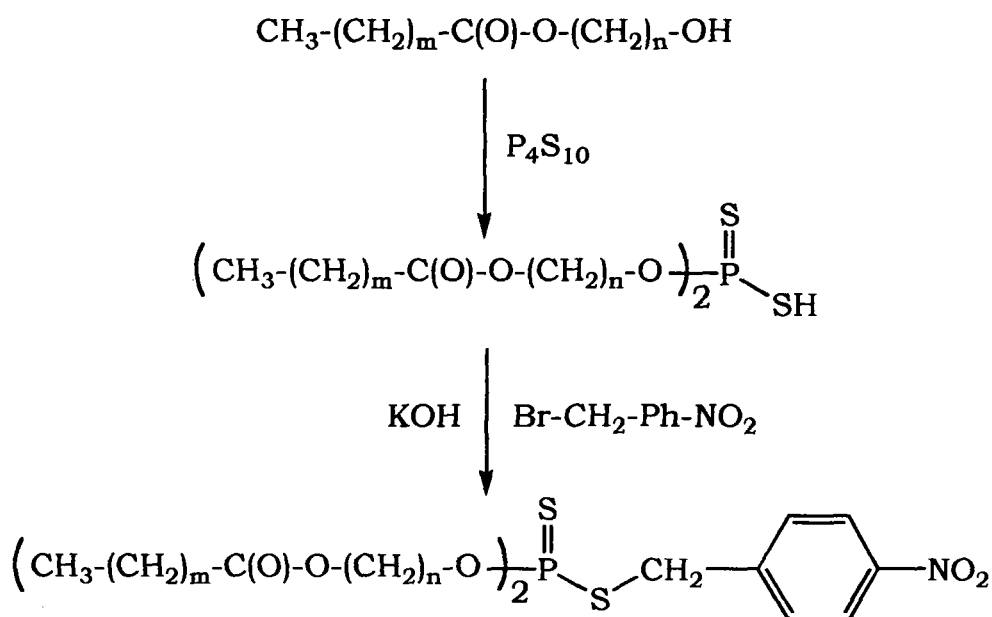


2.3. Additifs porteurs d'une cire sur les oxygènes du phosphore

Nous avons utilisé deux voies d'accès pour la synthèse de ce type d'additifs dont l'étape de formation de l'acide dithiophosphorique est placée à différents moments du schéma réactionnel.

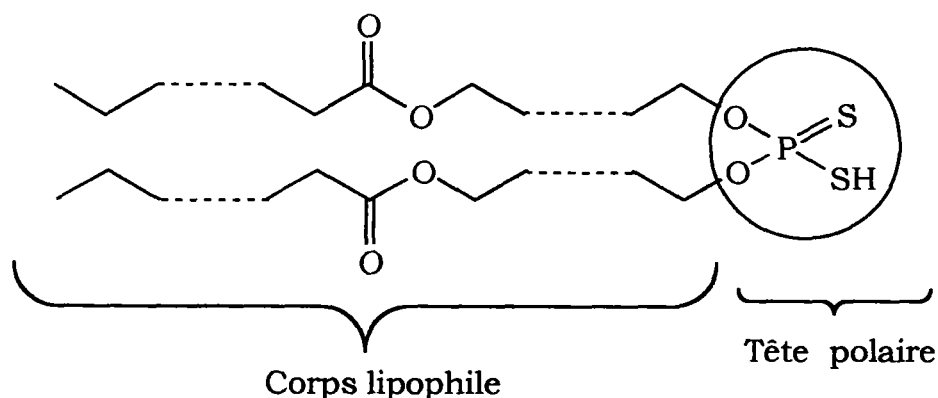
2.3.1. Première voie d'accès

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit la première étape permettant d'obtenir l'acide O,O'-Ciredithiophosphorique. Pour atteindre nos additifs, nous réalisons une substitution du bromure de para-nitrobenzyle par le sel de dithiophosphate correspondant.



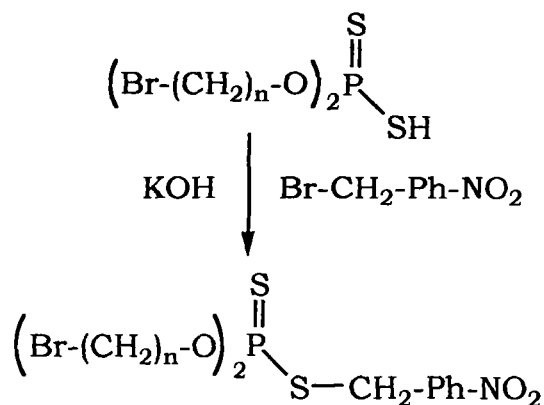
Ce sel est habituellement obtenu par action de KOH dans un milieu méthanolique. Mais la présence de fonctions esters sur cet acide dithiophosphorique interdit la formation du sel correspondant par action de KOH en milieu homogène car cette réaction conduit également à une saponification de la cire.

Pour résoudre ce problème, nous avons réalisé la substitution par CTP en adoptant un protocole expérimental dans lequel l'acide dithiophosphorique dissous en phase organique n'est pas en contact direct avec la potasse. Comme le montre le schéma ci-dessous, le caractère lipophile des cires présentes sur l'acide dithiophosphorique permet à ce dernier de rester en phase organique protégeant ainsi sa fonction ester, et de présenter sa tête acide polaire qui subit l'action de KOH à l'interface des deux phases. Le nucléophile ainsi formé réagit en phase organique avec le composé halogéné pour donner l'additif attendu.



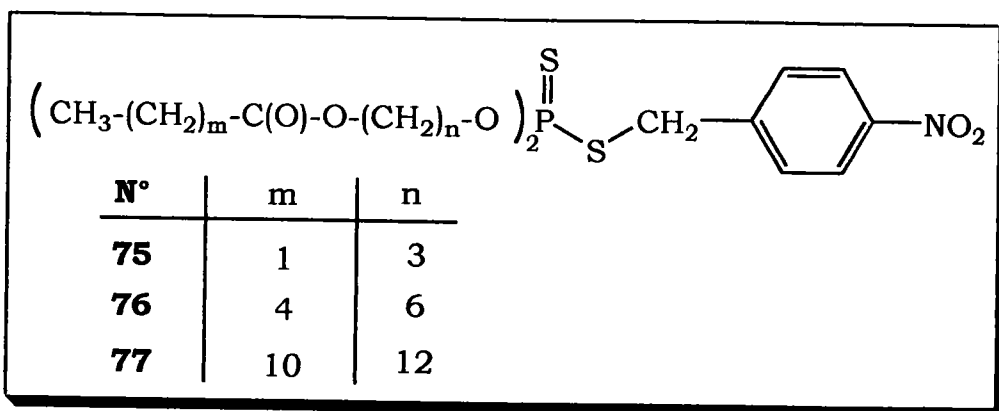
2.3.2. Deuxième voie d'accès

Pour atteindre l'ester O,O' bromodialkyldithiophosphorique, nous réalisons une condensation de son acide dithiophosphorique correspondant sur le bromo para-nitrobenzyle.



Cependant, pour effectuer cette réaction, il faut prendre certaines précautions afin d'éviter une réaction de polymérisation. En effet, la transformation de cet acide en son sel de potassium dans un milieu polaire protonant entraîne sa substitution par les halogénures présents sur les chaînes portées par le phosphore. Pour contourner cette difficulté, il faut donc réaliser la condensation du bromo para-nitrobenzyle sur le dithiophosphate par CTP en utilisant le protocole décrit dans la première voie d'accès. Une fois cet ester formé, ses chaînes halogénées sont estérifiées par un carboxylate de potassium à chaîne longue afin d'accéder aux additifs attendus.

Ces deux voies d'accès nous ont permis d'obtenir les additifs répertoriés dans le tableau ci-dessous :



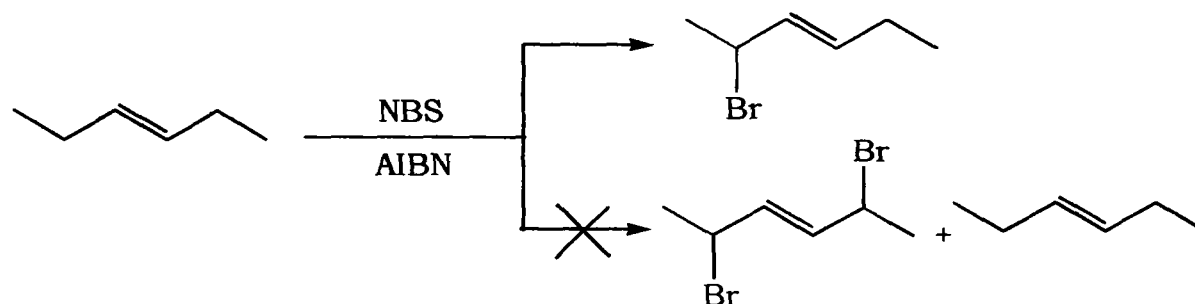
Chapitre IV : Fonctionnalisation du jojoba

Pour des besoins d'applications industriels, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'une huile de jojoba phosphosoufrée car cette huile est connue pour avoir de bonnes propriétés EP/AU. Cependant, les procédures de phosphosulfurisation décrites dans la littérature s'apparentent à des méthodes de formulation [19-20]. Les auteurs additionnent directement P_4S_{10} sur le jojoba en chauffant le milieu réactionnel et en le mettant sous pression mais obtiennent un mélange de produits non identifiables.

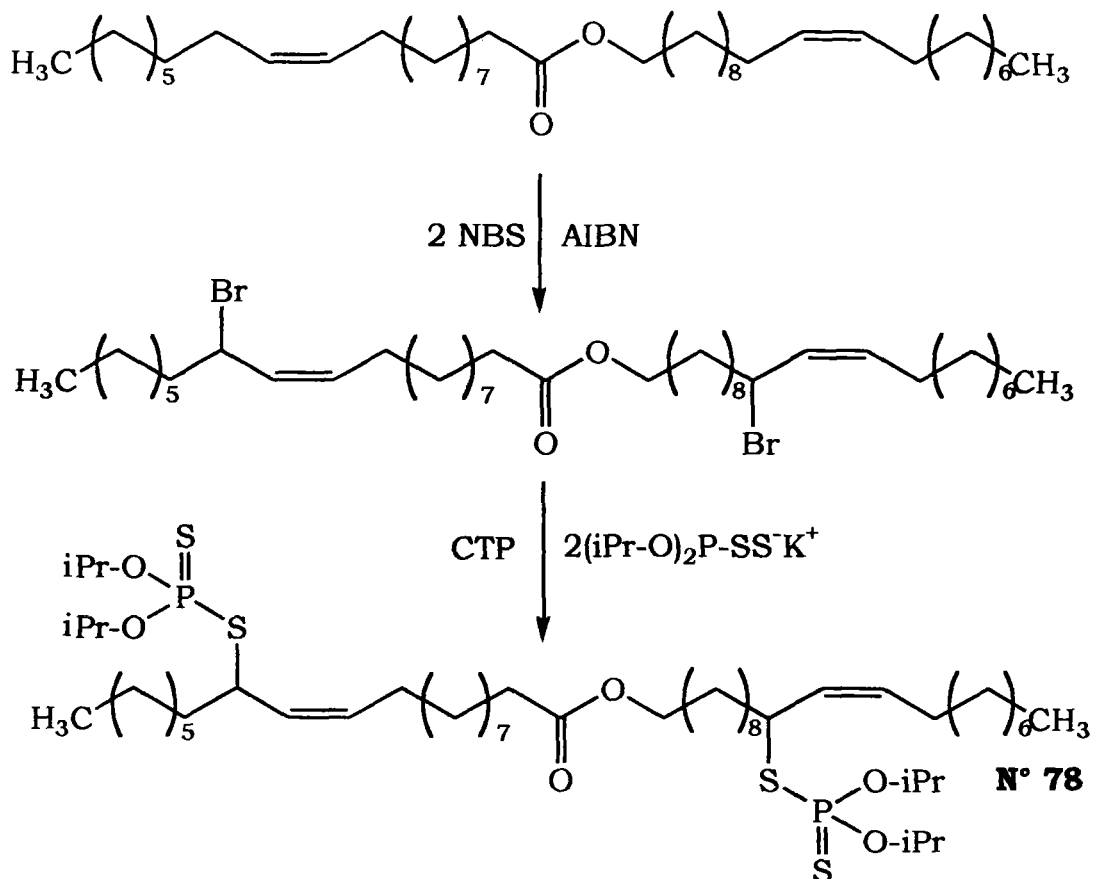
Nous cherchons plutôt à fonctionnaliser cette cire pour la condenser sur un dithiophosphate de potassium. Pour cela nous avons envisagé deux voies possibles de fonctionnalisation : l'une consiste à bromer le jojoba en alpha de ses éthyléniques, l'autre consiste à réduire les doubles liaisons par hydroboration.

1. Jojoba phosphosoufré

Pour atteindre ce produit, on réalise dans la première étape la bromation radicalaire de l'huile de jojoba avec deux équivalents de N-bromosuccinimide. Les travaux de Greenwood [59] montrent que la bromation radicalaire d'un éthylénique porteur de deux méthylènes en alpha de la double liaison conduit à une monobromation de la molécule et non à un mélange de produit de départ et de dérivé dibromé.



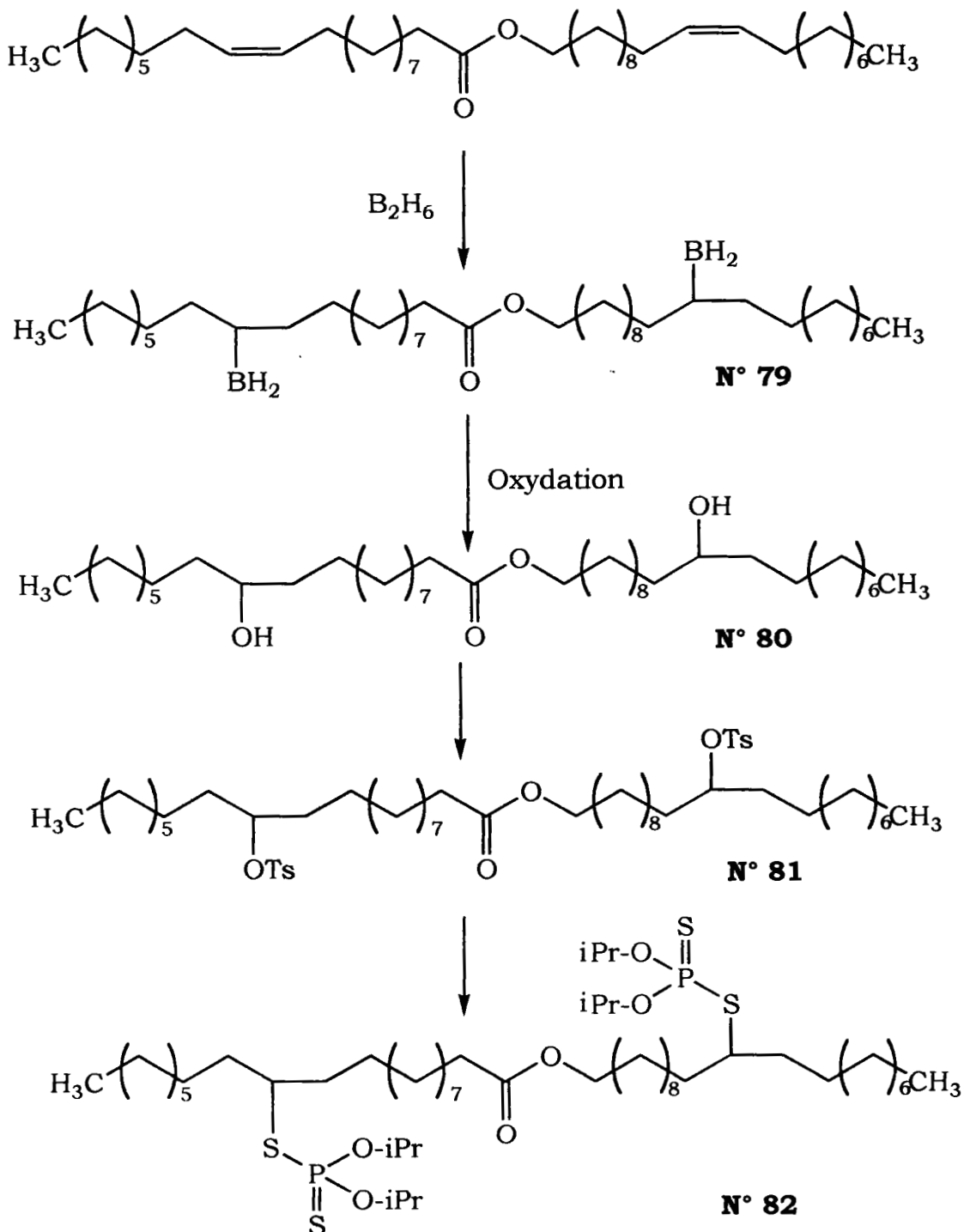
Par ailleurs, l'analyse RMN 1H du produit de la réaction indique que les deux atomes de brome se sont fixés de part et d'autre de la fonction ester en alpha d'une double liaison. En effet, l'apparition d'un pic à 4 ppm et la baisse d'intensité du signal des méthylènes à 2,2 ppm confirment la dibromation du jojoba.



Le jojoba phosphosoufré **N° 78** est obtenu par condensation du dithiophosphate de potassium sur le dérivé bromé par CTP selon les méthodes précédemment décrites au chapitre III. Le spectre RMN ³¹P révèle la présence d'un seul pic à 91,21 ppm en accord avec l'existence d'une structure O,O'-diisopropyl,S-alkyl dithiophosphate.

2. Jojoba saturé phosphosoufré

Pour atteindre ce type de composé, nous avons envisagé le schéma réactionnel suivant :



x

Dans un première étape, nous avons réussi l'hydroboration des éthyléniques présents sur l'huile de jojoba. En effet, nos résultats montrent par analyses RMN et IR que la double liaison est réduite et confirme la structure du composé **N° 79**.

Dans la deuxième étape, le borane est oxydé en son alcool correspondant **N° 80** par action d'une solution alcaline d'eau oxygénée selon le procédé décrit par H. C. Brown ^[84] sans altération de la fonction ester.

La tosylation de cet alcool se fait avec de bon^s rendements et permet d'isoler le produit **N° 81**. La dernière étape consiste en une substitution de ce groupement tosylo par du dithiophosphate, et conduit à la formation du jojoba saturé phosphosoufré **N° 82**.

TESTS TRIBOLOGIQUES

TESTS TRIBOLOGIQUES

Pour effectuer une étude structure-activité de nos additifs, nous avons réalisé trois types de tests tribologiques :

-Les tests d'emboutissage qui consistent à évaluer le caractère lubrifiant d'un additif lors de la mise en forme des tôles nues.

-Les tests de frottement qui ont pour but de mettre en évidence les effets des additifs sur le glissement et le grippage.

-Les tests 4 billes qui permettent de mesurer les propriétés anti-usure et extrême-pression de nos additifs.

Pour une meilleur interprétation de ces tests tribologiques, nous avons choisi de regrouper les additifs que nous avons synthétisés, par famille suivant la nature de leurs groupements fonctionnels.

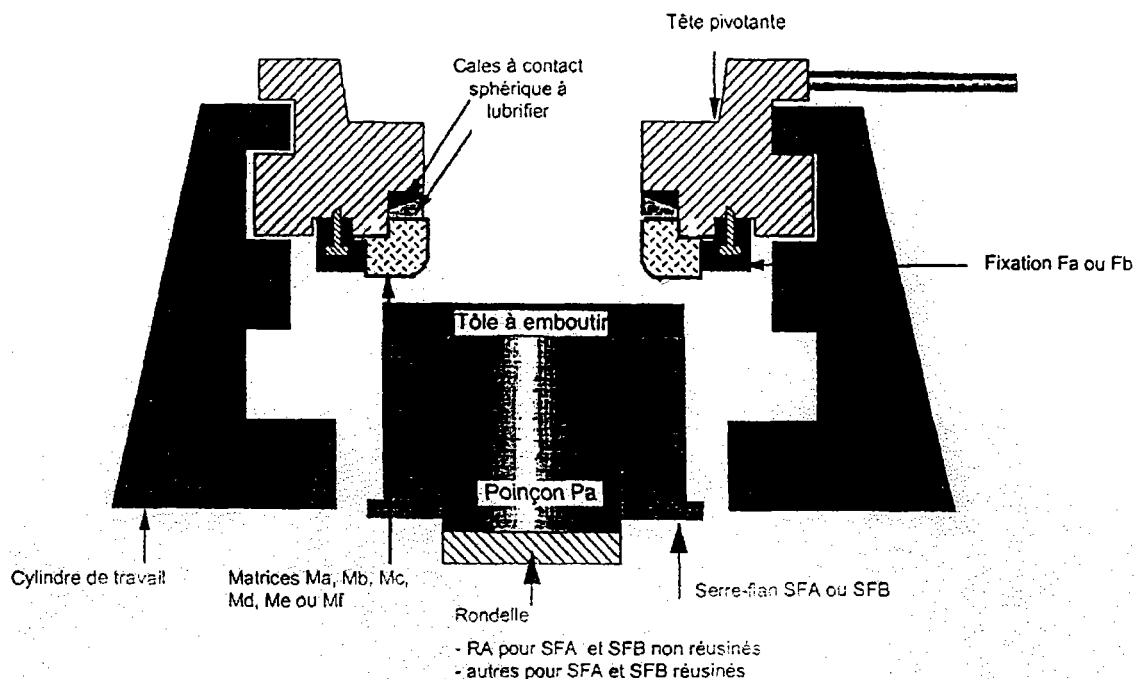
Chapitre I : Tests d'emboutissage

1. Description

Actuellement, notre partenaire industriel optimise l'emboutissage des tôles nues grâce à l'action lubrifiante d'une huile formulée la Fuchs V14. Cette huile est appliquée pure sur les tôles avant l'emboutissage. Cependant, pour des raisons d'ordre technique et financier, l'industriel lui préfère une autre huile, moins efficace en emboutissage, l'Aquasafe 21 de Castrol. Cette dernière présente l'avantage d'être utilisable sous la forme d'une émulsion Huile/Eau à 6 %, ce qui facilite son aspersion sur la tôle.

Pour évaluer l'activité de l'Aquasafe 21 additivée par nos composés phosphosoufrés, nous allons mener une série de tests d'emboutissage en utilisant un cup test. La V14 nous servira de référence haute et l'Aquasafe 21 non additivée de référence basse.

Le Cup test est un tribomètre de laboratoire destiné à simuler les conditions d'emboutissage. Il permet de calculer la force maximale d'emboutissage pour une force de serre-flan définie. Il emboutie des disques de 63 cm² qu'il transforme en godets. Comme le montre le schéma ci-dessous, ces disques sont disposés sur le poinçon, puis plaqués contre la matrice par le serre-flan. La poussée du poinçon vers la matrice entraîne la mise en forme du disque.



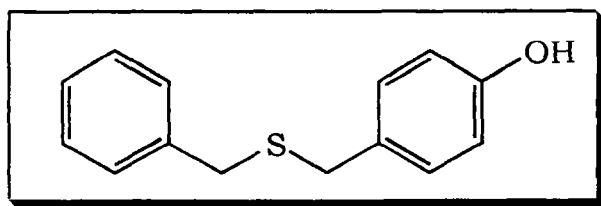
Bup 200 Amsler, Roell-Korthaus, association des outils

La force maximale d'emboutissage avant rupture de la tôle est constant pour un métal donné, seule la force de serre-flan varie. Plus la lubrification est bonne et plus cette force de serre-flan est élevée. Le Cup test va nous permettre d'établir des graphes caractérisant la force maximale d'emboutissage en fonction de la force de serre-flan. L'analyse de ces graphes nous rendra compte de l'effet de chacun des additifs.

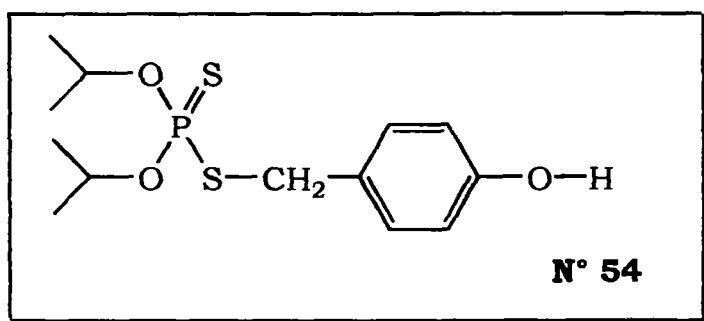
2. Résultats

2.1. Composés porteurs de fonctions alcool N° 54 à 56

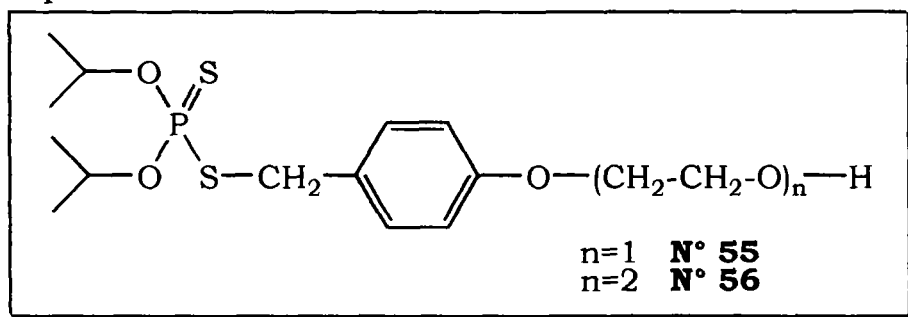
Une étude antérieure [78] réalisée au laboratoire de Chimie Organique de Metz a montré que des dérivés soufrés polyfonctionnels avaient pour effet d'améliorer considérablement les capacités de charges pour une émulsion lubrifiante utilisée en laminage. Des tests complémentaires ont permis d'isoler parmi ces dérivés, un composé monosoufré hydroxybenzylique également efficace en emboutissage :



Par ailleurs il est reconnu que les dithiophosphates métalliques [77] sont des composés multifonctionnels qui permettent d'améliorer les capacités anti-usure des lubrifiants. Compte tenu de ces observations, il nous a semblé intéressant de synthétiser une famille de produits portant un groupement phosphodisoufré et un groupement benzylique para substitué en alcool et répondant à la formule suivante:

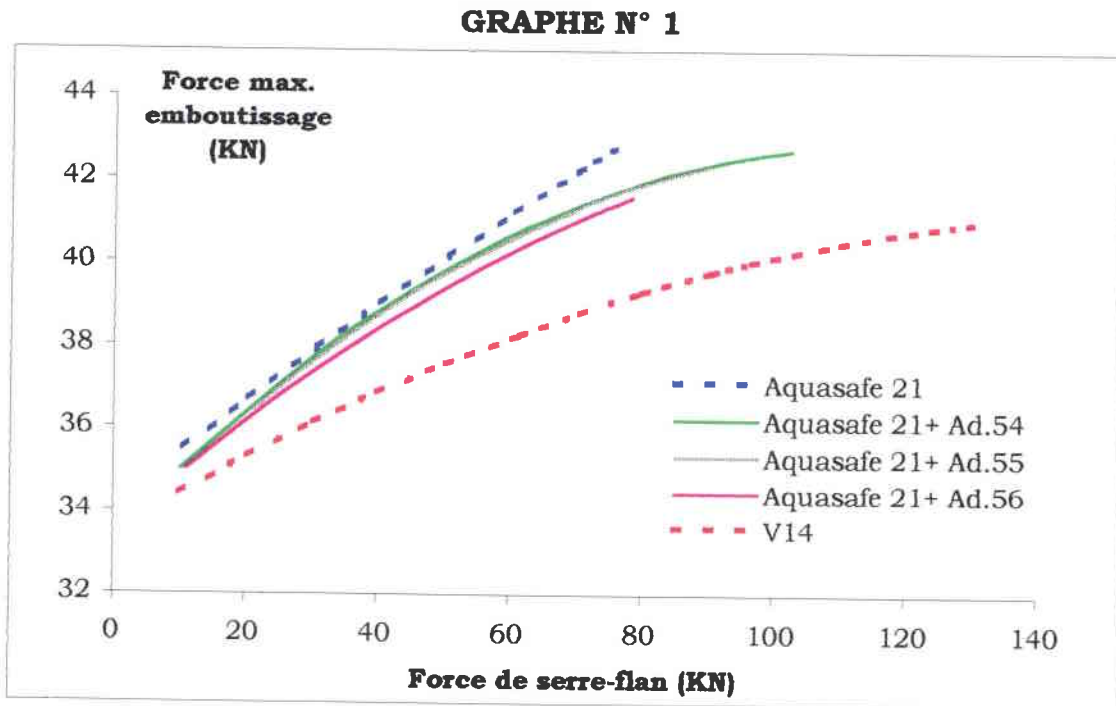


Pour satisfaire au besoin de l'industriel, il nous a semblé également intéressant de synthétiser des produits porteurs d'une fonction émulsifiante. Dans le but d'améliorer la mise en émulsion du composé phosphosoufré N° 54, nous avons choisi de lui ajouter un motif, puis deux motifs éthoxylés formant ainsi les composés N° 55 et 56 :



Généralement, les formulations de lubrifiants utilisées par notre partenaire industriel contiennent 2 à 3 % en masse d'additifs soufrés ou phosphosoufrés. Par conséquent, nous avons choisi d'additiver les émulsions avec une concentration de 7,5 mmoles de soufre par litre. La superposition des

courbes de régression linéaire de chaque série de test nous a permis d'établir le **graphe N° 1** ci-dessous :

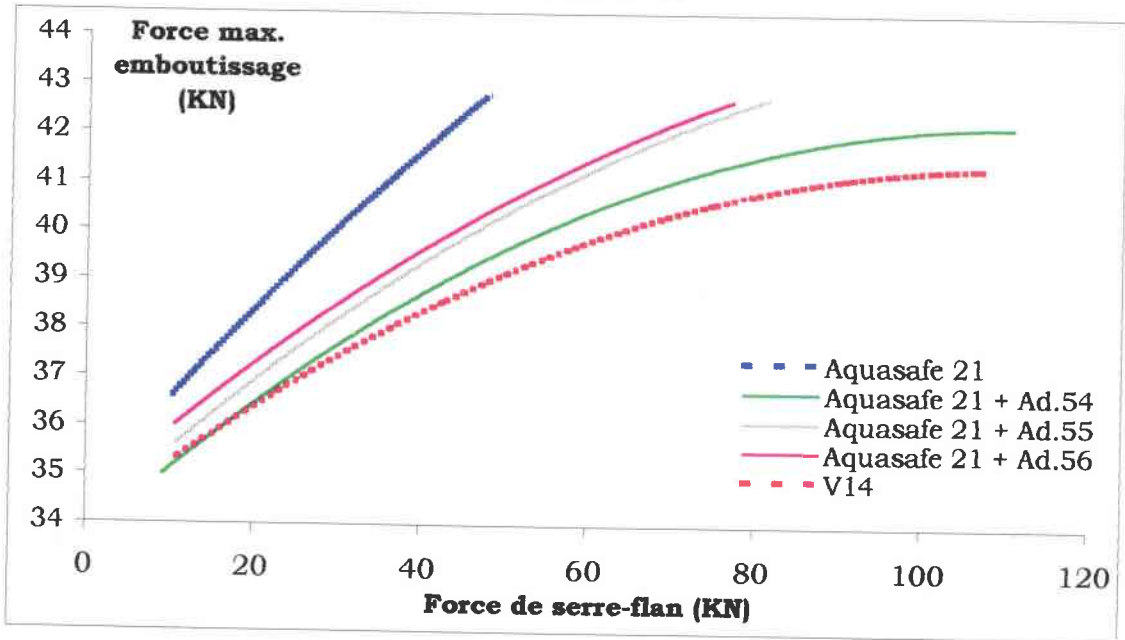


Ce graphe montre que :

- Nos trois additifs améliorent les performances de l'Aquasafe 21.
- L'additif **N° 54** est le plus performant car il présente la force de serre-flan avant rupture la plus élevée.
- Les additifs **N° 55** et **56**, correspondant respectivement au composé **N° 54** monoéthoxylé et diéthoxylé paraissent moins efficaces.

Pour vérifier que cet ordre d'efficacité ne varie pas en fonction de la concentration en soufre, nous avons répété le test avec une additivation de 5% en masse d'additif **N° 54** dans l'huile correspondant à 18,75 mmoles de soufre par litre d'émulsion.

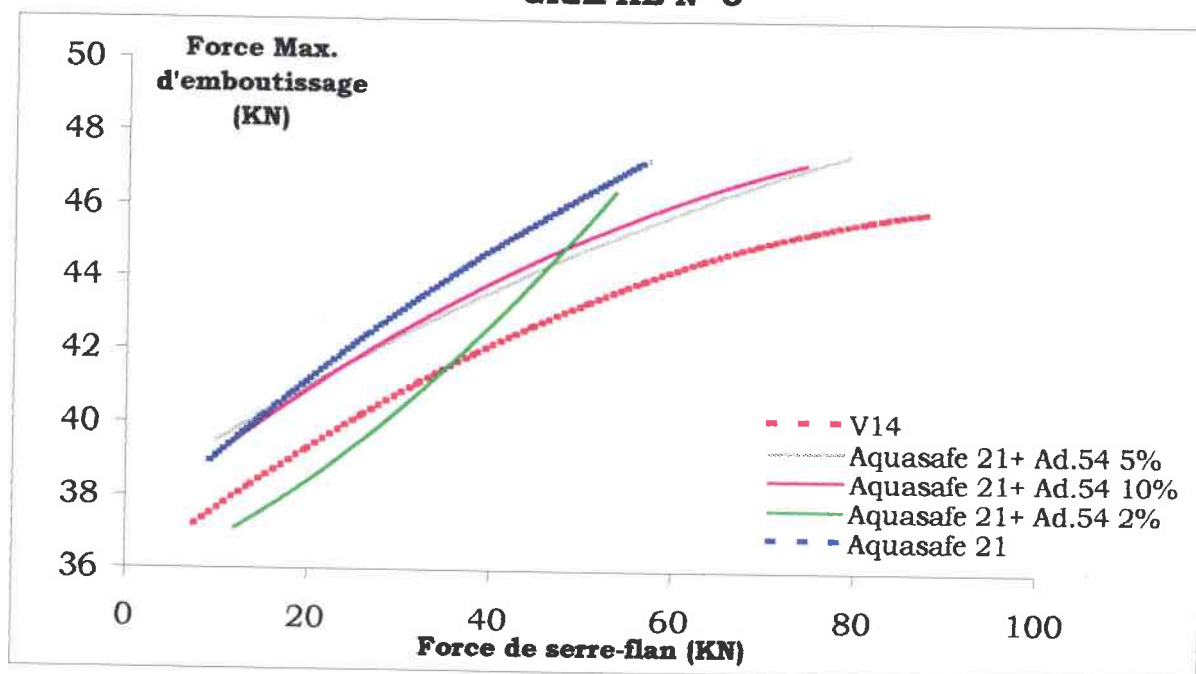
GRAPHE N° 2



L'augmentation de la concentration en additif a pour effet d'améliorer les performances de l'Aquasafe 21. Cependant, elle ne modifie pas le classement observé à plus faible concentration (**graphe N° 1**). Pour un tel taux d'additivation, l'Aquasafe 21 en présence du composé **N° 54** atteint les performances de la V14 avec une force de serre-flan avant rupture supérieure à 110 KN.

Etant donné que l'Aquasafe 21 additivée en produit **N° 54** manifeste le meilleur pouvoir lubrifiant, il nous a semblé intéressant d'établir les limites d'activité de ce composé à l'aide d'une autre série de tests dans laquelle nous avons fait varier sa concentration de 2 à 10 % en masse dans la phase huileuse. Les résultats sont regroupés dans le **graphe N° 3** :

GRAPHE N° 3



L'analyse de ce graphe montre que jusqu'à 5 %, l'augmentation de l'additivation permet d'obtenir des forces de serre-flan avant rupture plus élevée. Les performances de l'Aquasafe 21 addivée à 10 % sont les mêmes que celles à 5%.

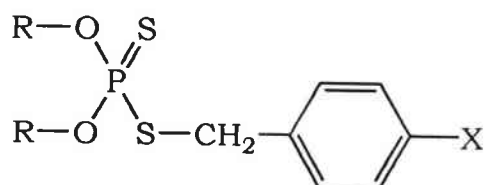
Nous pouvons donc en déduire que les performances de l'Aquasafe 21 augmentent en fonction de son pourcentage d'additivation entre 2 et 5 %. Au delà de ce taux, elle connaît une limite d'efficacité.

2.2. Composés porteurs de fonction attracteur ou donneur d'électrons

Au cours de cette série, nous avons fait varier 2 paramètres :

- Le caractère donneur ou attracteur du substrat fixé sur le noyau aromatique.
- La géométrie du radical porté par les oxygènes du phosphore.

Nous avons donc choisi de synthétiser et de tester les composés suivants :



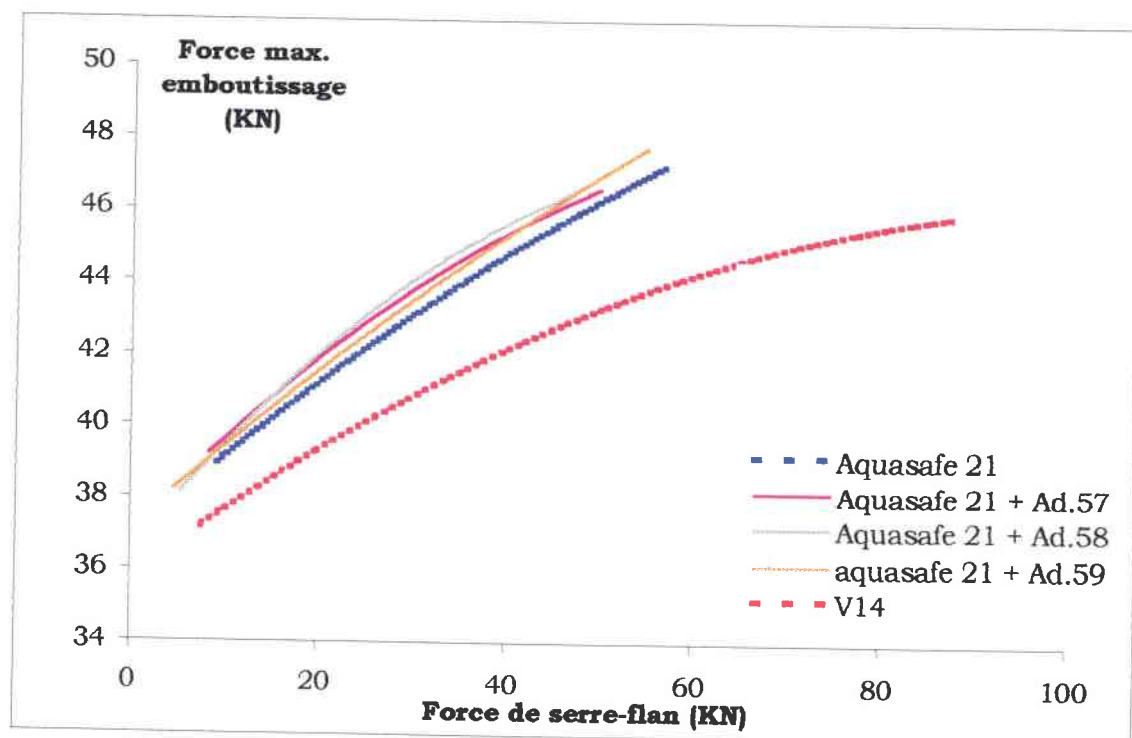
R	X	N°
iso-propyl	OH	54
	NO ₂	57
	CH ₃	58
	H	59
n-propyl	OCH ₃	60
	NO ₂	61
	CH ₃	62

Compte tenu des limites d'activité que nous avons déterminées pour le produit **N° 54**, nous avons choisi d'effectuer la suite de cette étude à une concentration constante de 18 mmoles de soufre par litre d'émulsion.

2.2.1. Composés porteurs de groupement à caractère donneur ou attracteur d'électrons

Des travaux [78] effectués avec des dérivés monosoufrés ont montré que l'effet donneur d'électrons du groupement en para du cycle benzénique fragilisait la liaison C-S et permettait aux additifs monosoufrés d'atteindre les performances des di ou polysoufrés commerciaux connus pour leur propriétés extrême-pression et anti-usure. Il nous a donc semblé judicieux d'étudier l'effet de ce groupement sur les propriétés lubrifiantes de nos additifs dans le cadre de l'emboutissage. Les résultats que nous avons obtenus nous ont permis d'établir le **graphe N° 4**.

GRAPHE N° 4



Ce graphe montre que les produits N° 57 à 59 n'améliorent pas les qualités lubrifiantes de l'Aquasafe 21. Ils présentent un comportement identique en emboutissage quelque soit le caractère donneur ou attracteur d'électrons du groupement porté par le noyau benzénique.

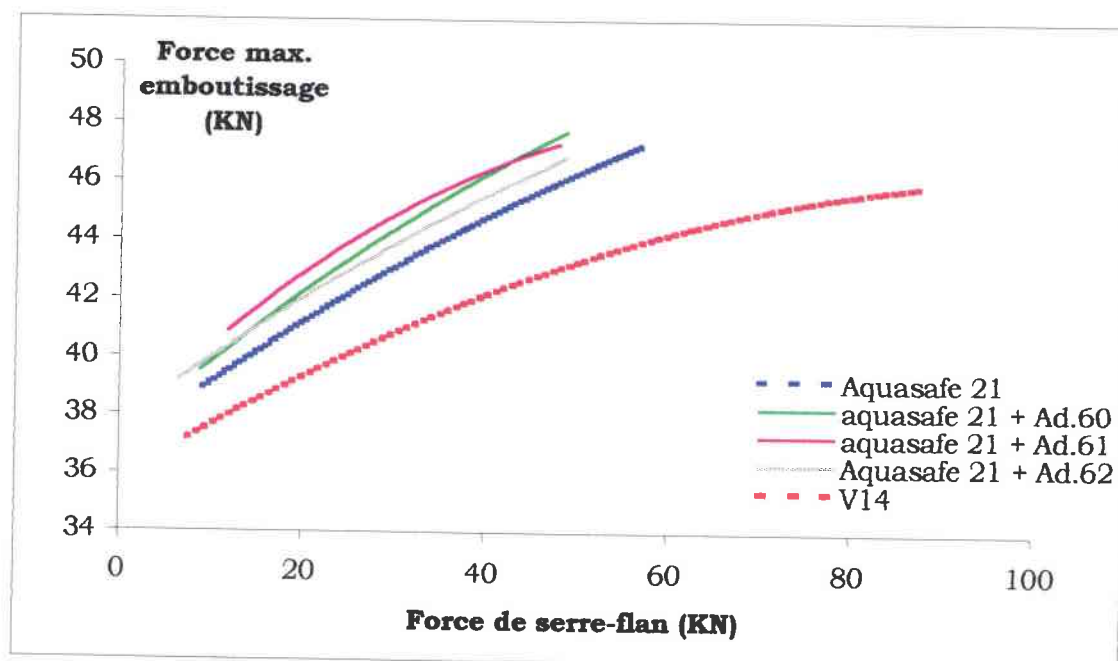
Ceci montre que, pour ce type d'additifs, ce caractère n'est pas un paramètre déterminant dans leur capacité à améliorer les propriétés lubrifiantes de l'Aquasafe 21.

Il se semblerait donc que contrairement au cas des monosoufrés, pour les dérivés phosphosoufrés, la liaison C-S soit moins sensible à ce caractère.

2.2.2. Composés porteurs de groupement n-propyle sur les oxygènes du phosphore

La littérature^[11] montre que, comparés aux groupements n-propyliques, les groupements iso-propyliques favorisent la décomposition thermique des ZnDDP. Pour vérifier cette observation, nous avons cherché à évaluer le comportement en emboutissage des additifs porteurs d'un radical n-propyle.

GRAPHE N° 5



Ce graphe révèle que les additifs N° 60 à 61 présentent des forces de serre-flan avant rupture quasi identique (48 à 49 KN). Aucun d'entre-eux ne permet d'augmenter les propriétés lubrifiantes de l'Aquasafe 21.

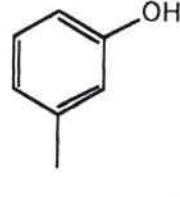
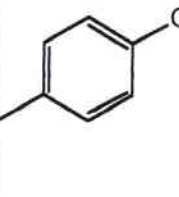
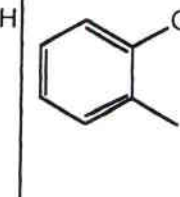
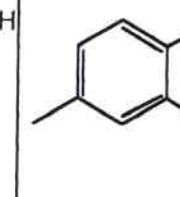
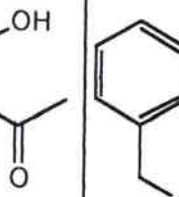
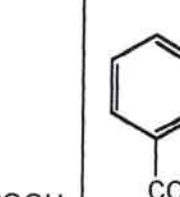
En comparant les graphes 4 et 5, on observe que les additifs N° 57 et 61 dont la différence de structure réside dans la géométrie de leur radical propyle, ont la même force de serre-flan avant rupture (48 et 49 KN). Les additifs N° 58 et 62 montrent un comportement quasi identique en emboutissage.

Ceci montre que la nature du groupement propyl n'affecte pas les propriétés de l'additif en emboutissage.

2.3. Composés porteurs de fonctions acides

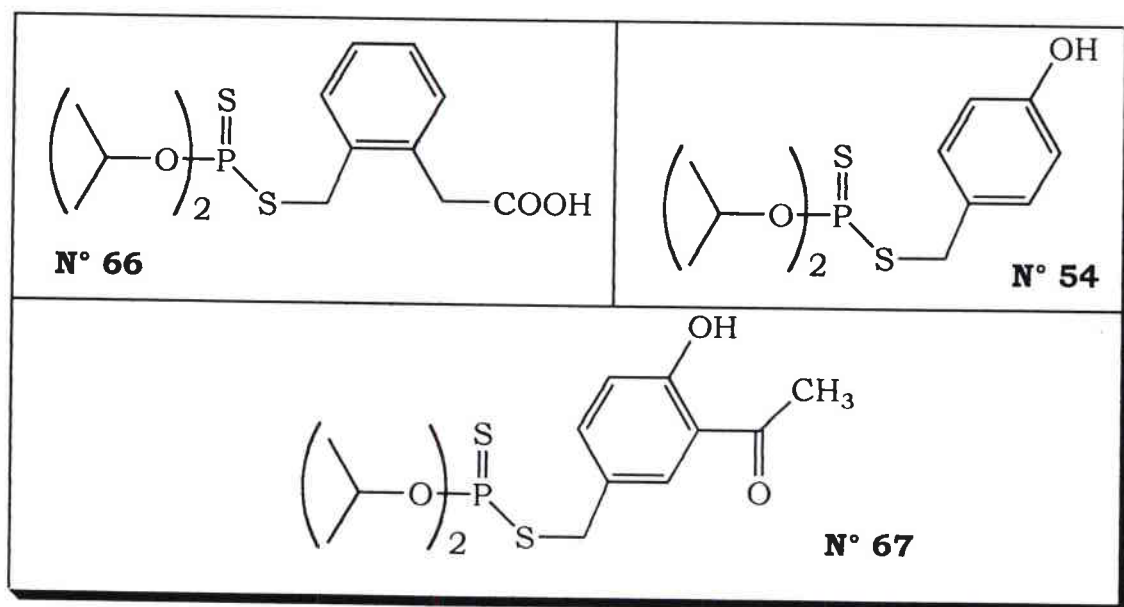
Les résultats ci-dessus effectués dans l'Aquasafe 21 nous ont indiqué que parmi les différents composés synthétisés, celui porteur d'un groupement à caractère acide était le plus performant. Nous avons donc tenté de mettre en évidence l'effet de l'acidité de l'additif sur ses performances en emboutissage. Pour cela, nous avons synthétisé une série de composés d'esters O,O'-diisopropyldithiophosphate porteurs sur leur noyau aromatique de fonction à caractère acide. Nous avons cherché à placer ces additifs sur une échelle

d'acidité. Etant donnée leur originalité, nous nous sommes inspirés du classement des PKa de leur phénols et acides correspondants donnés par le Handbook chemistry:

					
10,01	10,17	10,2	8	4,28	4,19

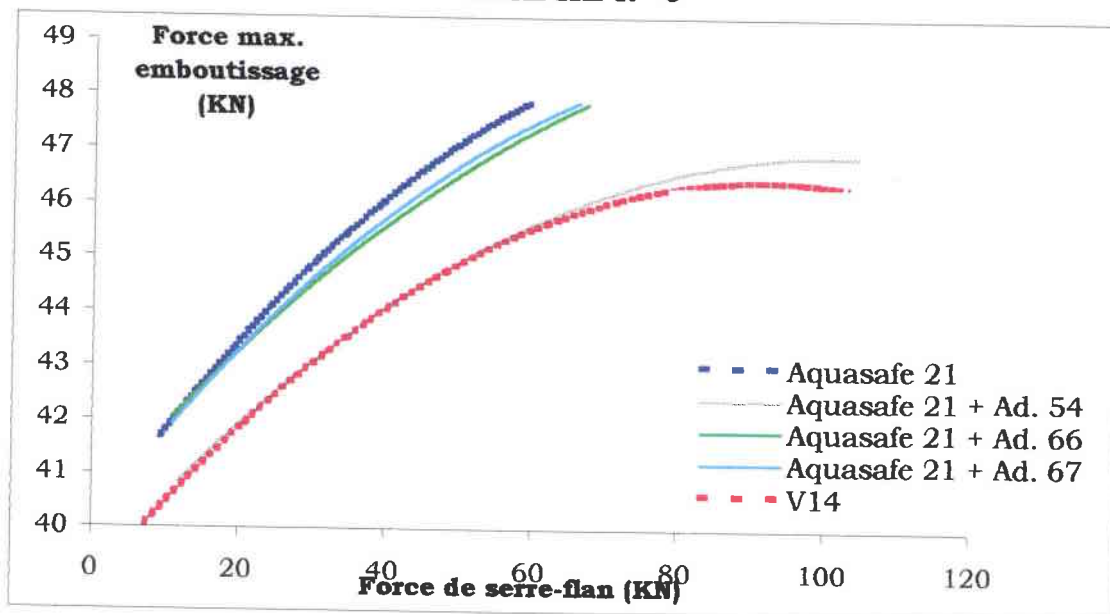
2.3.1. Emboutissage des composés N° 54-66-67

Compte tenu de la difficulté de mise en œuvre des tests d'emboutissage, nous n'avons retenu que trois de nos additifs dont les pKa respectifs des groupements benzyliques sont assez éloignés les uns des autres (N° 54-66-67) :



Les résultats du Cup test nous ont permis d'établir le graphe N° 6 :

GRAPHE N° 6



Les additifs **N° 66** et **N° 67** augmentent légèrement les capacités de l'Aquasafe 21, sans pour autant rejoindre celles de la V14, tandis que l'additif **N° 54** améliore considérablement son pouvoir lubrifiant.

Les résultats du cup test révèlent une possibilité de classement en fonction de l'acidité de nos dérivés. Ainsi, l'ordre d'efficacité additif **N° 54** > additif **N° 67** > additif **N° 66** correspond à l'ordre décroissant des pKa de leurs phénols et acide benzylique respectifs.

Il semble donc que l'augmentation de l'acidité diminue l'activité de l'additif.

2.3.2. Test de frottement sur tribomètre plan/plan.

Pour obtenir des informations concernant les autres additifs de cette série, il nous a semblé intéressant de compléter le cup test par des tests de frottement.

Les tests de frottement ont été réalisés par un tribomètre plan/plan. Le principe consiste à faire défiler à vitesse constante V la tôle entre deux outils plans serrés contre la tôle avec une force normale H . Le coeur de la tôle se trouve dans un état élastique sous une pression de contact significativement

plus faible que σ_E ; la force F est donc la résultante des cissions de frottement. On en déduit aisément le coefficient de frottement et la pression moyenne de contact:

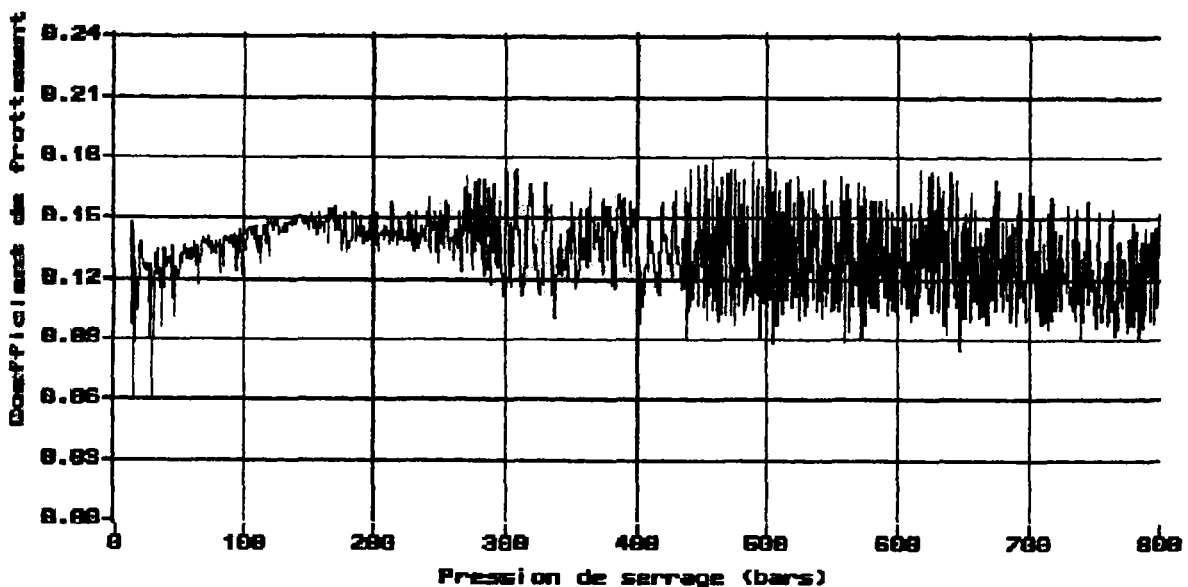
$$\mu = F/2H \quad p=H/S_c \quad \text{d'où} \quad \mu = F/2p S_c$$

où S_c est la surface de contact entre la tôle et l'outil.

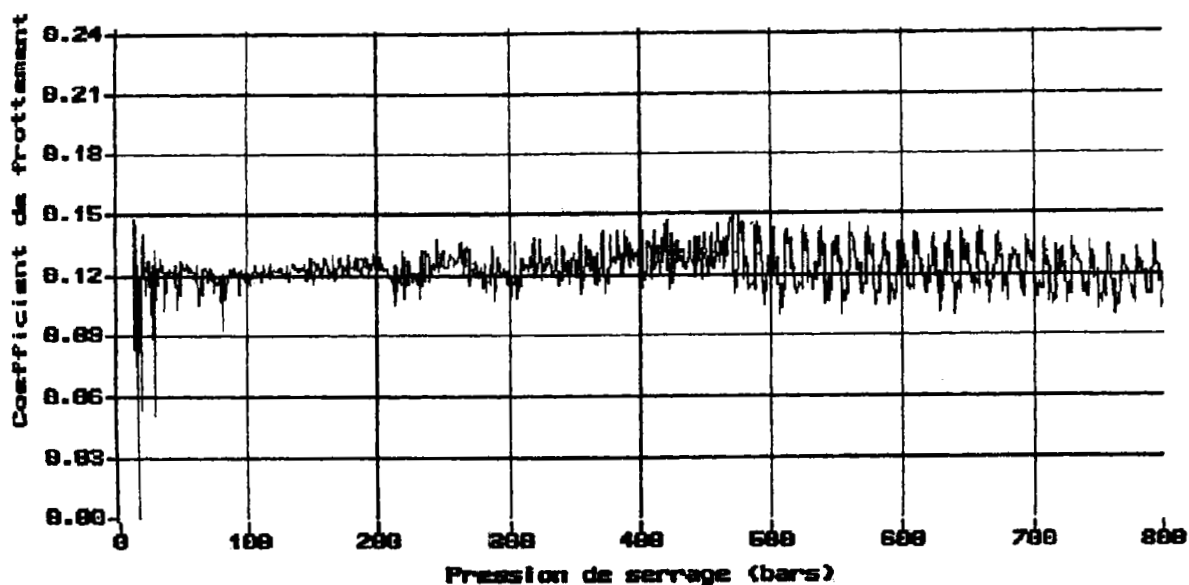
La procédure utilisée à la SOLLAC consiste à appliquer à l'aide d'un système hydraulique régulé, une force de serrage H croissante par paliers. Les graphes enregistrés au cours du test permettent de déterminer le coefficient de frottement en fonction de cette force. De plus, ils indiquent la pression de serrage à partir de laquelle apparaissent les zones de broutage.

Dans un premier temps, les tôles sont enduites d'huile vierge ou additivée par nos composés phosphosoufrés dans les mêmes conditions que les tests d'emboutissage (aspersion de la tôle par une émulsion d'Aquasafe 21 additivée à 18 mmoles de soufre/litre). L'ensemble des mesures a été réalisé par le LEDEPP. Les graphes ci-dessous représentent les tests de frottement réalisés sur la V14 et l'Aquasafe 21 vierge, qui constituent comme pour l'emboutissage nos références.

AQUASAFE 21



V14



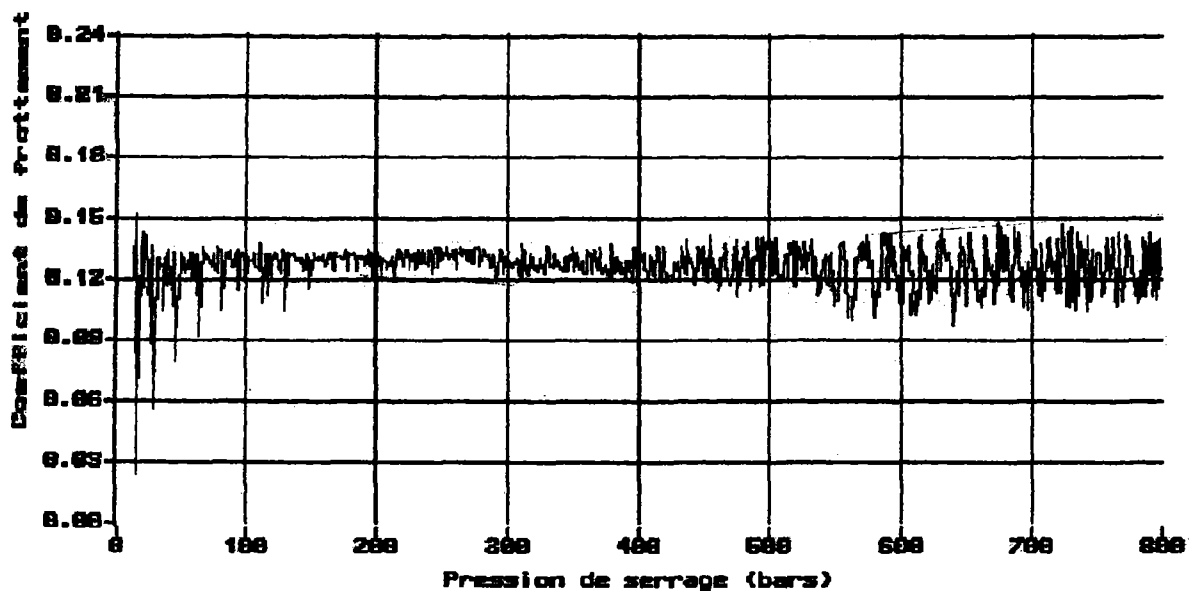
L'analyse de ces deux graphes indique clairement que la V14 garde un coefficient de frottement de 0,12 jusqu'à une pression maximale de 800 bars sans broutage. Tandis que le coefficient de frottement de l'Aquasafe 21 atteint très rapidement une valeur de 0,15 et révèle à partir de 300 bars un important broutage qui s'amplifie jusqu'à 800 bars.

Nous recherchons, lors de l'additivation de l'Aquasafe 21, à rejoindre le comportement de la V14, c'est à dire à abaisser le coefficient de frottement et à diminuer le broutage.

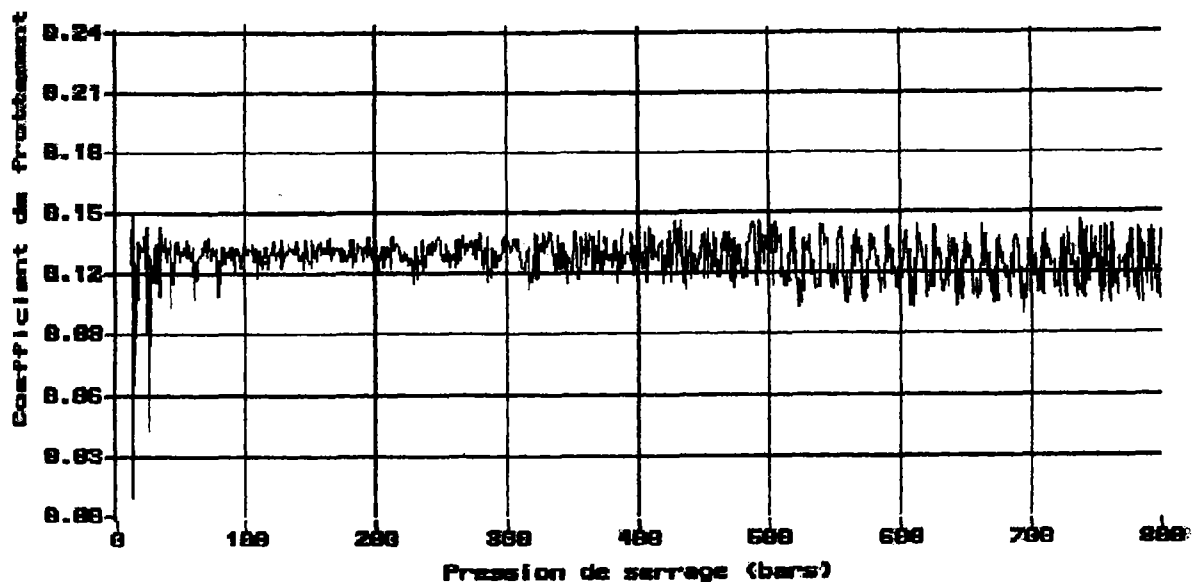
Pour une meilleur lisibilité de nos tests nous les avons rassemblés d'une part en fonction de la position du groupement hydroxyle sur le cycle aromatique de l'additif, et d'autre part en fonction de leur pKa.

a. Influence de la position de la fonction hydroxyle

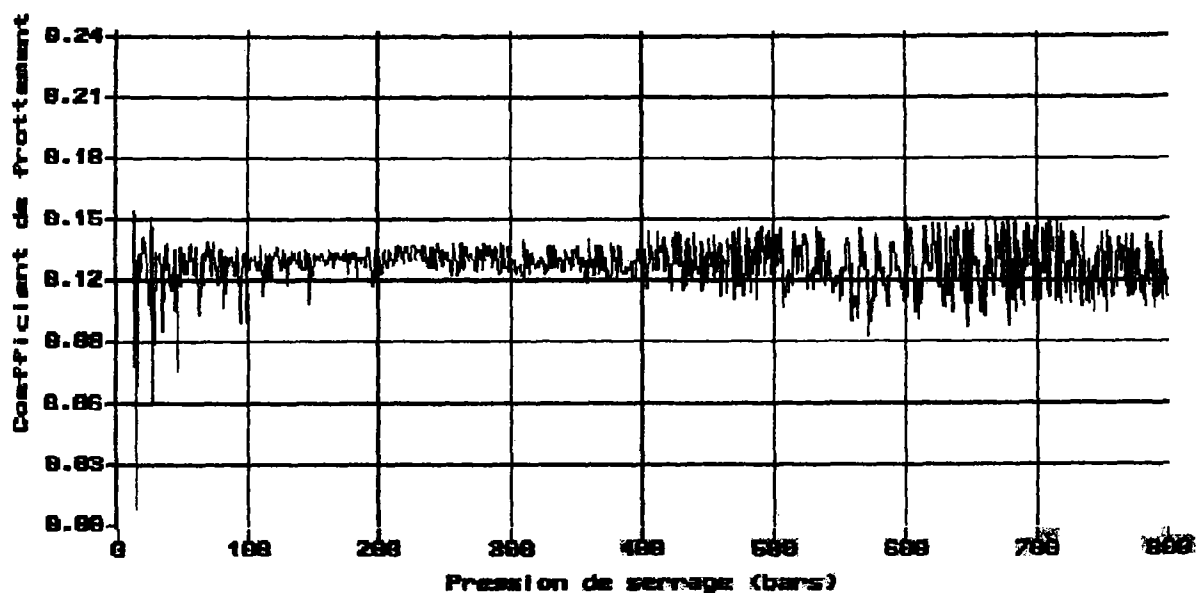
AQUASAFE + N° 54 (OH en para)



AQUASAFE 21 + ADDITIF N° 63 (OH en ortho)



AQUASAFE 21 + ADDITIF N° 64 (OH en méta)

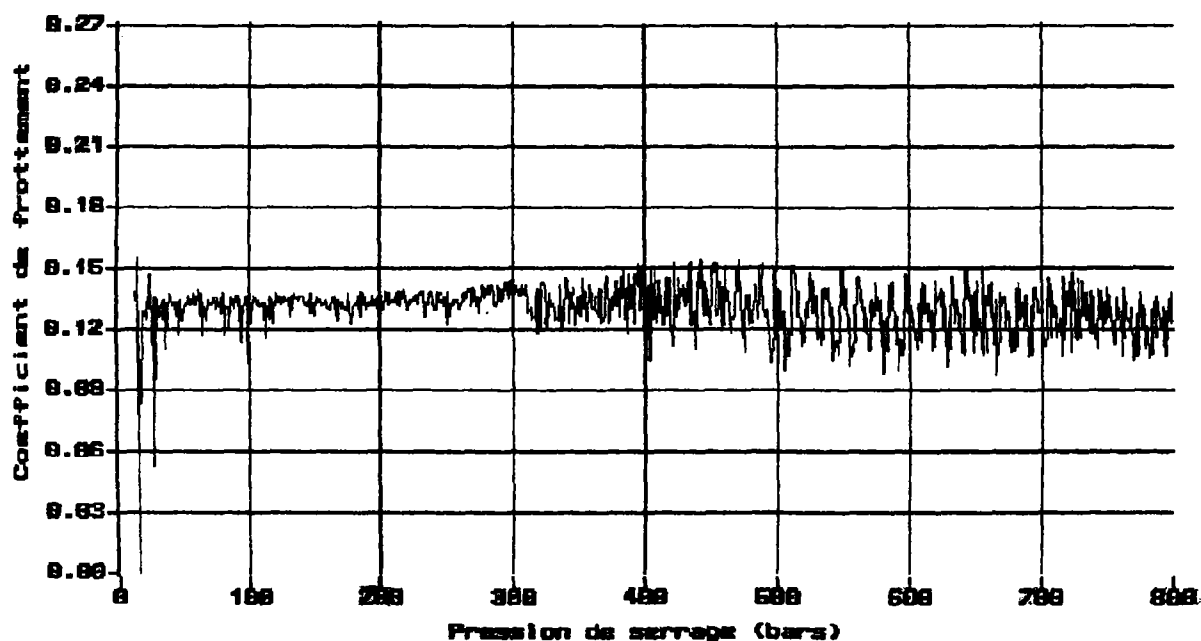


L'analyse de ces graphes montre que ces trois additifs abaissent de manière similaire le coefficient de frottement de l'Aquasafe 21.

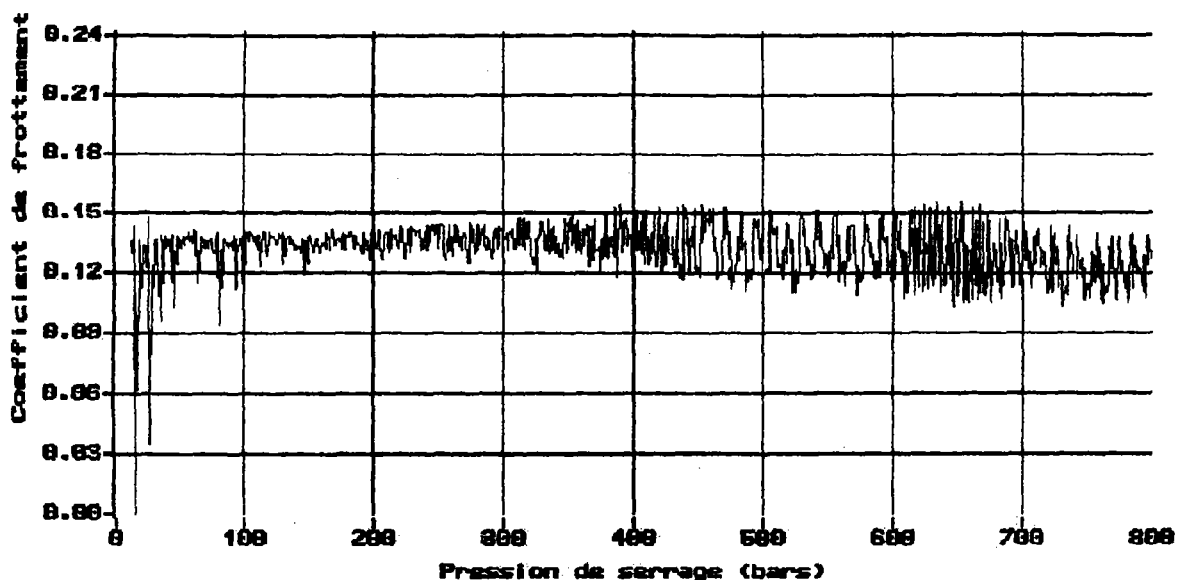
De plus, on remarque que les positions ortho et para permettent de repousser le broutage au delà de 500 bars, tandis qu'en position méta, ce broutage se manifeste vers 400 bars.

b. Influence des pKa

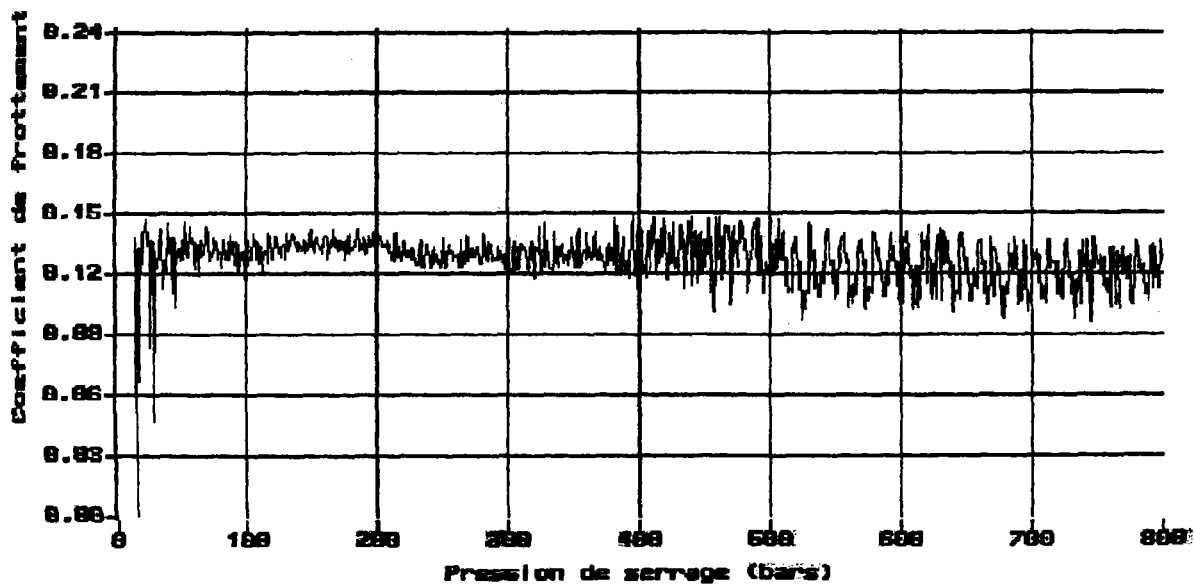
AQUASAFE 21 + N° 65 (PH-COOH pKa = 4,19)



AQUASAFE 21 + ADDITIF N° 66 (Ph-CH₂-COOH pKa = 4,28)



AQUASAFE 21 + ADDITIF N° 67 (OH, CO(CH₃) pKa = 8)



Pour des pression de serrage inférieures à 300 bars, ces trois additifs (N° 65-66-67) abaissent le coefficient de frottement de l'Aquasafe 21, mais de manière moins importante que l'additif N° 54. Le phénomène de broutage des composés N° 66 et 65 apparaît aux alentours de 300 à 400 bars, alors que pour le N° 67, il débute entre 400 et 500 bars.

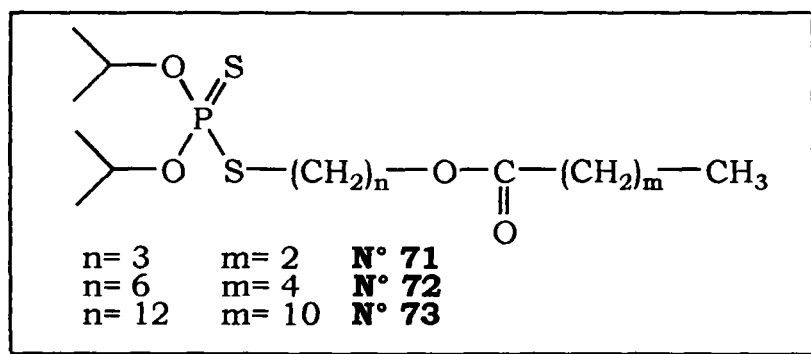
Ces résultats confirment ceux du cup test, puisqu'ils permettent également de classer les additifs en fonction de leur pKa. En effet, les additifs N° 54-63-64 ainsi que N° 67 dont les valeurs du pKa sont les plus élevées présentent les meilleures propriétés additivantes, comparées à celle obtenues avec les additifs N° 65 et 66 possédant des pKa plus faibles.

2.4. Cas des additifs porteurs d'une cire

Etant donné les résultats peu satisfaisants enregistrés lors de l'étude structure-activité portant sur la géométrie du groupement propyle et la nature du groupement benzylique, nous nous sommes intéressés à un autre type d'additifs. Ces nouveaux composés sont susceptibles d'être efficaces en emboutissage car ils sont porteurs de groupements cire dont les propriétés élastohydrodynamiques sont reconnues.

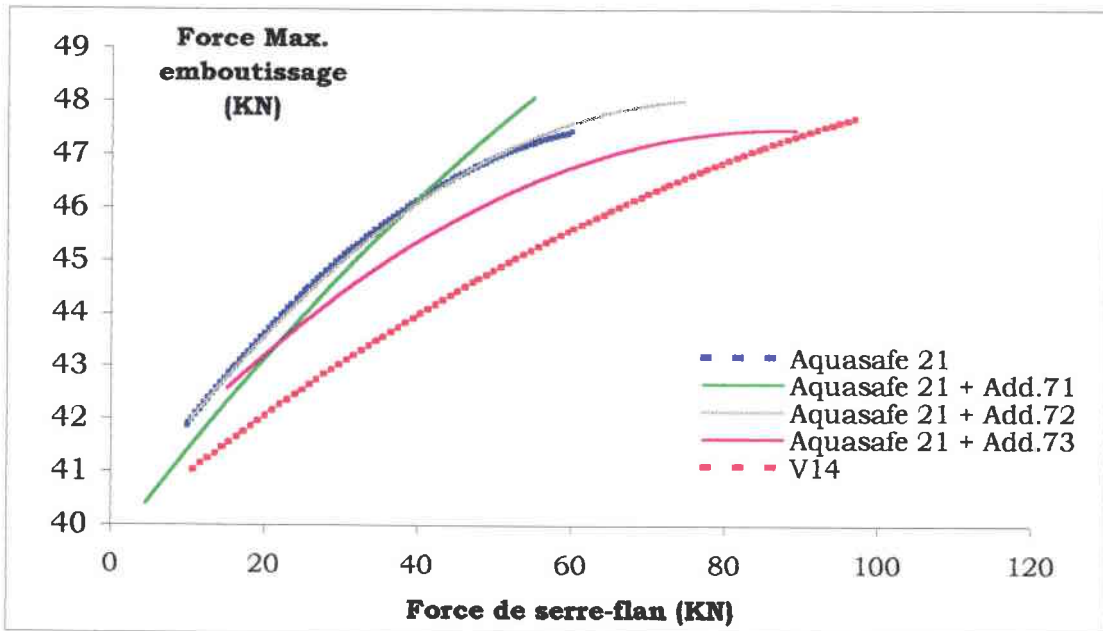
Comme précédemment, pour étudier leur activité en emboutissage, nous avons réalisé une série de cup test dont les résultats sont présentés sous forme de graphes et d'histogrammes.

2.4.1. Cas des additifs porteurs d'une cire sur le soufre



Les résultats du cup test nous ont permis d'établir le graphe suivant:

GRAPHE N° 7

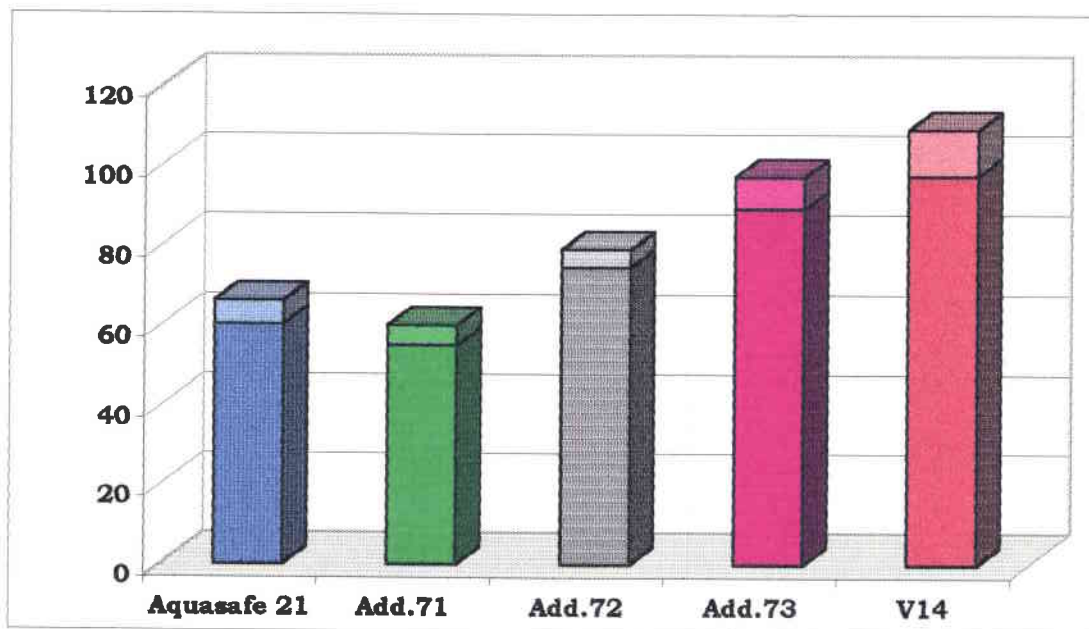


Ce graphe montre que l'additif N° 71 dont la longueur de chaîne est la plus faible n'entraîne pas d'amélioration significative de l'Aquasafe 21. Les additifs N° 72 et 73, porteurs respectivement de 12 et de 24 carbones, révèlent de meilleures performances. L'additif N° 73 permet même d'atteindre une force de serre-flan avant rupture proche de celle de la V14.

La corrélation entre la longueur de la chaîne carbonée présente sur l'additif et la force de serre-flan à la rupture est représentée par l'histogramme ci-dessous.

Nous avons reporté au-dessus de chacune des barres une zone d'incertitude correspondant à la rupture probable de la tôle c'est à dire l'écart entre la dernière force de serre-flan atteinte sans rupture et celle entraînant une rupture du métal.

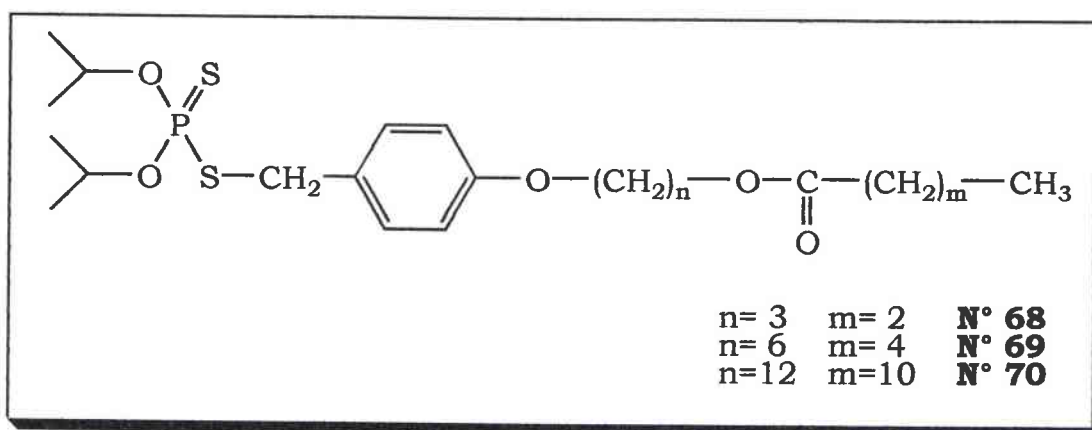
HISTOGRAMME N° 1



L'augmentation de la chaîne carbonée a pour effet d'améliorer la qualité de l'additif permettant d'atteindre dans le meilleur des cas les performances de la V14.

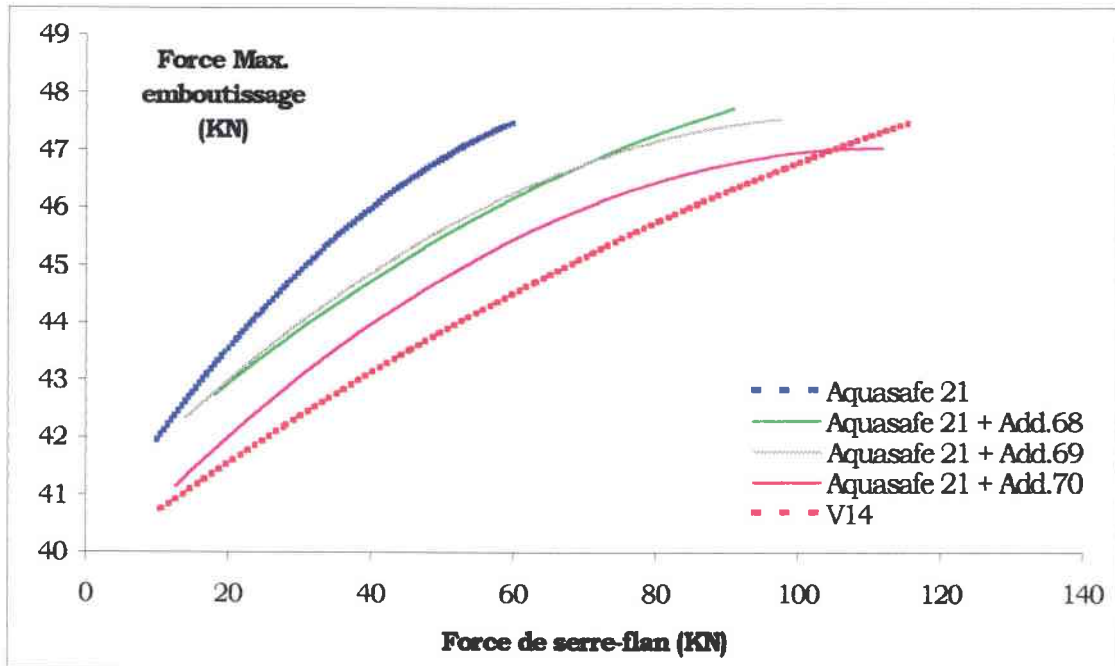
Ces résultats indiquent clairement qu'il existe un rapport entre la longueur de chaîne des cires et l'efficacité des additifs.

2.4.2. Cas des additifs porteurs d'une cire sur l'oxygène du cycle aromatique



Les résultats du cup test nous ont permis d'établir le graphe suivant :

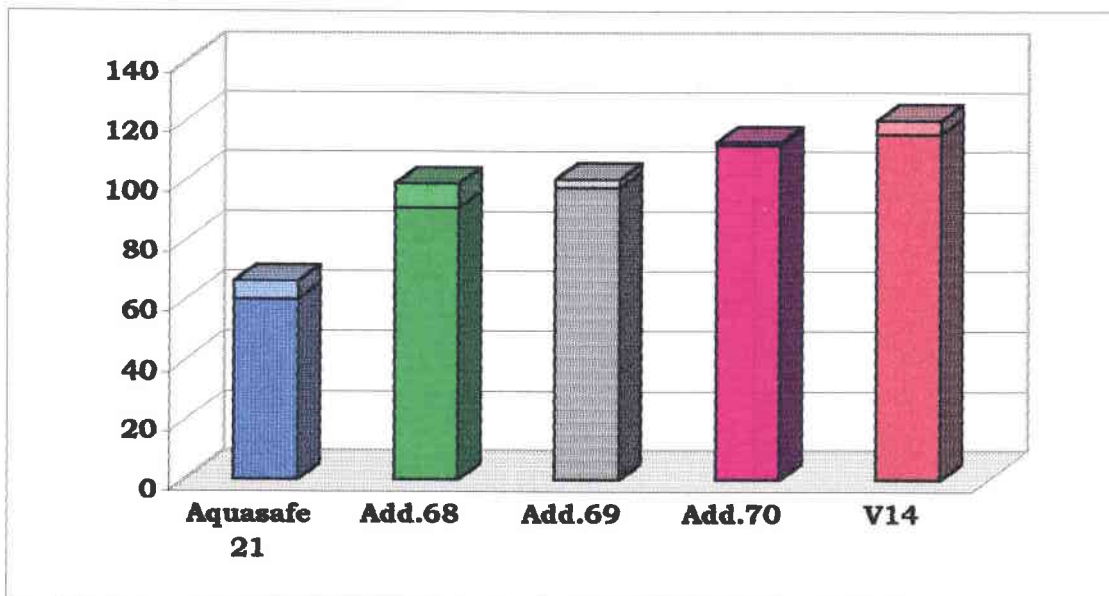
GRAPHE N° 8



Les trois additifs améliorent de manière significative le pouvoir lubrifiant de l'Aquasafe 21.

L'additif N° 70 se montre le plus efficace et permet à l'Aquasafe 21 de rejoindre les performances de la V14.

HISTOGRAMME N° 2

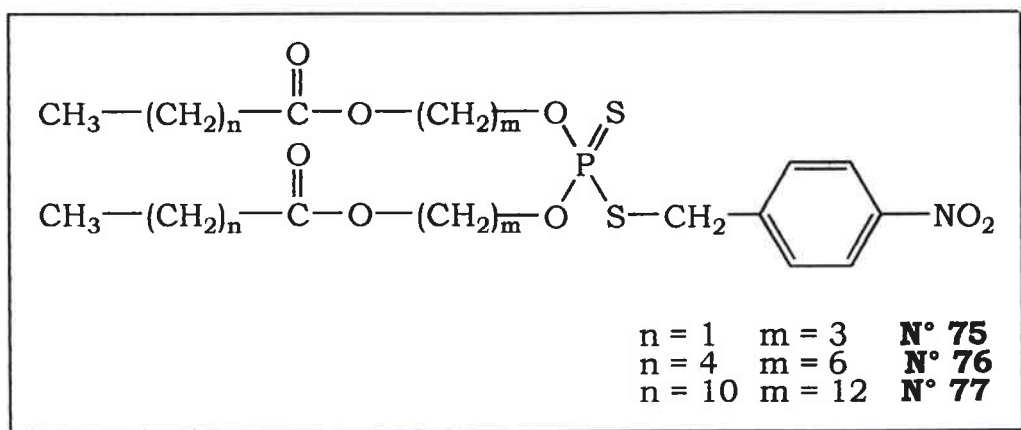


Les additifs **N° 68** et **69**, dont les longueurs de chaîne sont les plus faibles, induisent un gain de 30 KN.

L'additif **N° 70**, dont la longueur de chaîne est la plus grande, rehausse la force de serre-flan de 50 KN rejoignant ainsi les capacités lubrifiantes de la V14.

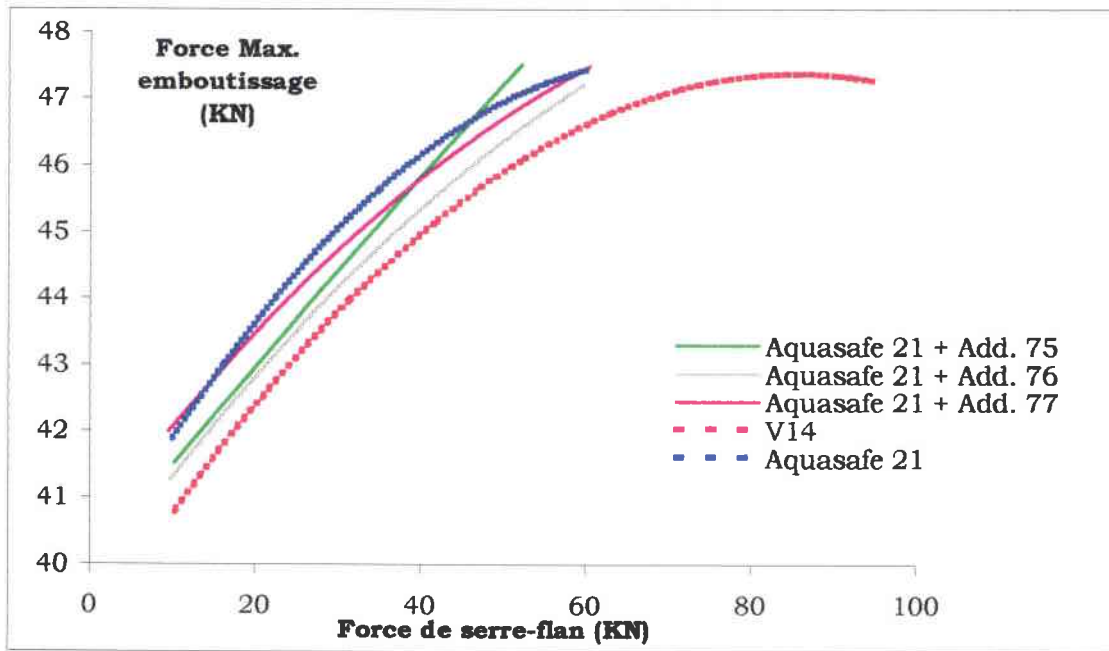
Ces résultats indiquent que la longueur de la chaîne carbonée, située sur le noyau aromatique, influe favorablement sur l'efficacité de l'additif. Pour cette série, nous remarquons que même l'additif, porteur de la chaîne la plus courte, améliore de manière significative le comportement de l'Aquasafe 21.

2.4.3. Cas des additifs porteurs d'une cire sur les oxygènes du phosphore



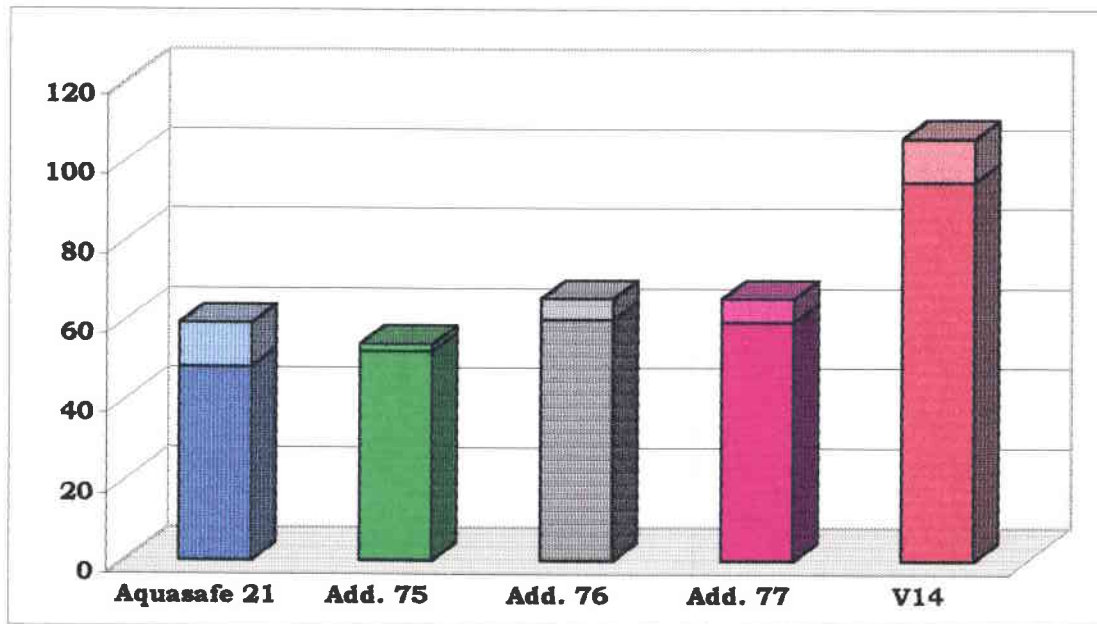
Les résultats du cup test nous ont permis d'établir le graphe suivant :

GRAPHE N° 9



Ce graphe indique qu'aucun de ces additifs n'améliore le comportement de l'aquasafe 21, et ce malgré l'allongement de leur chaîne carbonée.

HISTOGRAMME N° 3



Cet histogramme montre plus clairement que la présence d'une chaîne carbonée sur les oxygènes du phosphore n'apporte aucune amélioration de l'efficacité de l'additif.

Les graphes 7 à 9 et les histogrammes 1 à 3 nous ont permis de relever les points suivants:

-La position du groupement cire sur le motif phosphosoufré entraîne des variations significatives de l'efficacité de l'additif : en effet la comparaison des graphes 8 et 9 et des histogrammes correspondants 2 et 3 montre clairement que l'activité des additifs porteurs de la cire sur les oxygènes du phosphore est diminuée par rapport à l'activité de ceux dont la cire est fixée au cycle aromatique, et ce malgré l'allongement de la chaîne carbonée.

-De plus, comme nous le montrent les histogrammes 1 et 2, pour les additifs dont la longueur de chaîne est identique, la présence du noyau aromatique sur l'additif relève le seuil de rupture. Il est important de noter que ce phénomène est d'autant plus sensible pour les longueurs de chaîne les plus faibles.

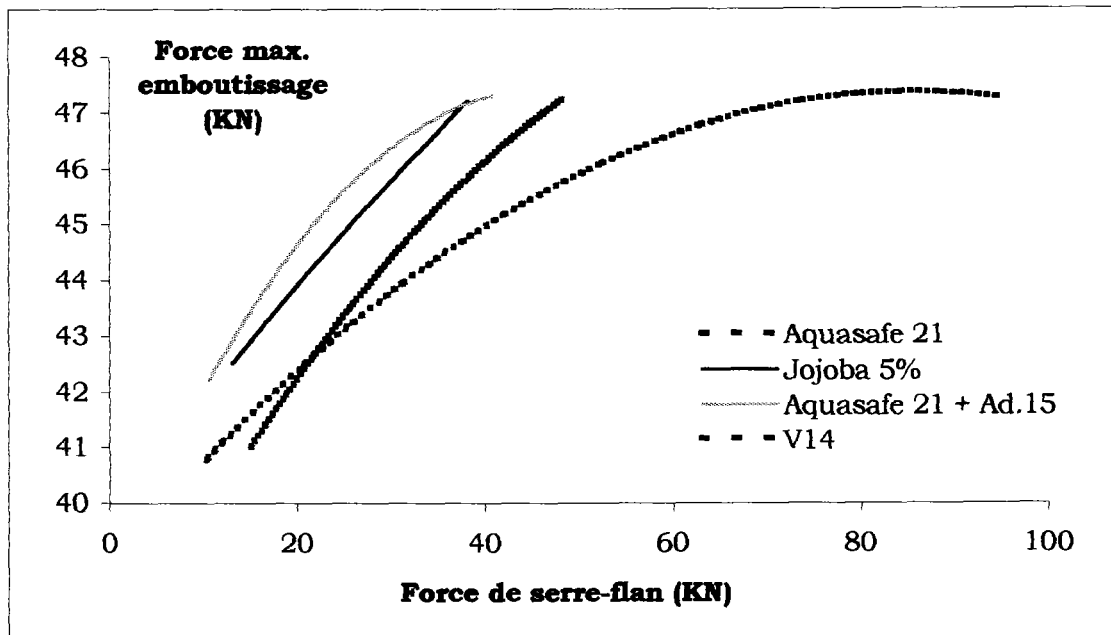
-La longueur de la chaîne carbonée du groupement cire joue un rôle important sur le pouvoir lubrifiant des additifs lorsque celle-ci ne se trouve pas sur les oxygènes du phosphore. Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'effet élastohydrodynamique conféré par le groupement cire à la structure phosphosoufré.

2.5. Cas de l'Aquasafe 21 additivée par une cire

Afin d'évaluer le rôle d'une cire en tant qu'additif dans l'Aquasafe 21, nous avons choisi de tester l'huile de jojoba à 5% en masse d'huile et le composé **N° 15**, $\text{CH}_3\text{-Ph-O-(CH}_2\text{)}_6\text{-O-C(O)-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_3$ à 18 mmoles par litre d'émulsion.

Les résultats du cup test révèlent une inefficacité de ces deux cires lors de l'emboutissage comme le montre le graphe **N° 10** ci-dessous.

GRAPHE N° 10



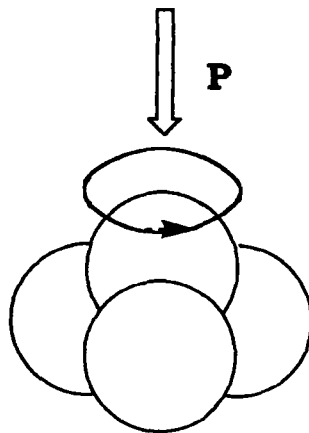
Il est donc important de noter que l'additivation par des composés à chaîne longue ne possédant pas de motif phosphosoufré n'apporte aucune amélioration du comportement de l'Aquasafe 21.

Chapitre II : Tests 4 billes

Dans le but d'évaluer le domaine d'activité de nos additifs dans l'Aquasafe 21 lors de l'emboutissage, nous avons choisi de déterminer leurs propriétés anti-usure et/ou extrême-pression à l'aide d'une machine quatre billes.

Cette machine permet de caractériser et de classer les lubrifiants en fonction de leurs propriétés de capacité de charge dans des conditions d'utilisation prédéterminées et fixées par des méthodes normalisées. Elle fonctionne en régime élastohydrodynamique rugueux et elle est caractéristique d'un contact hertzien ponctuel (glissement pur, très forte contraintes).

Cette machine d'essai comporte quatre billes en acier à roulement disposées en tétraèdre à l'intérieur d'une coupelle contenant le lubrifiant à étudier, la bille supérieure sur laquelle on applique des charges croissantes tourne sur les trois autres fixes. A mesure que la machine tourne, les billes inférieures s'usent. L'empreinte laissée sur ces trois billes est ensuite mesurée à l'aide d'un microscope.



Disposition des billes dans la coupelle

L'essai « extrême-pression » renseigne sur la résistance d'un lubrifiant aux fortes charges. La norme ASTM D278 371 généralement utilisée consiste à appliquer des charges variables pendant une durée de dix secondes sur les billes plongée dans l'huile pure. Après chaque séquence de charge, le diamètre

d'empreinte mesuré sur les billes inférieures permet de déterminer la charge de grippage et la charge de soudure. Le diagramme d'usure typique obtenu en fonction de la charge appliquée sur le lubrifiant montre quatre évolutions nettes des diamètres d'usure : à faibles charges, les diamètres d'usure sont très faibles, la zone est dite de non grippage. Lorsque la charge augmente, le grippage commence avec augmentation rapide du diamètre d'empreinte, ensuite intervient une brève période durant laquelle les diamètres d'usure se stabilisent. Enfin, lorsque l'usure est vraiment trop forte, la soudure des billes intervient.

Diamètre d'usure (en mm)

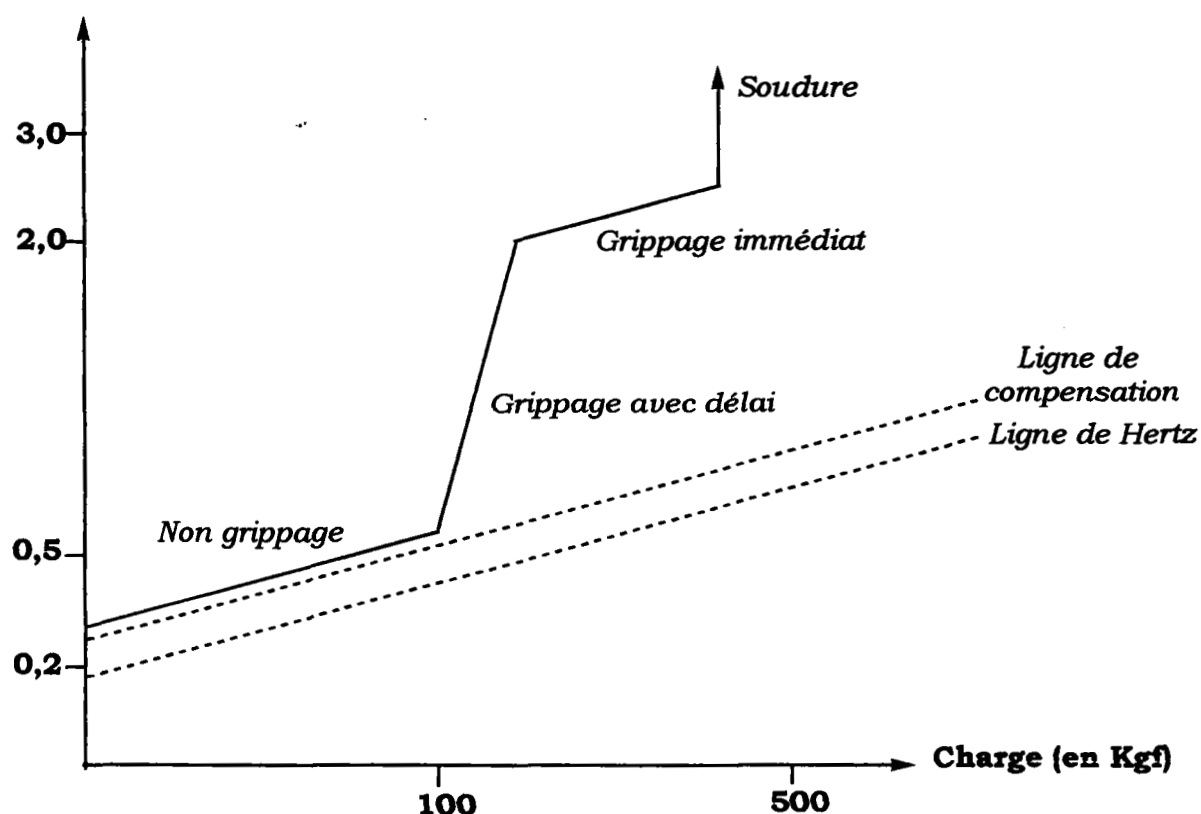


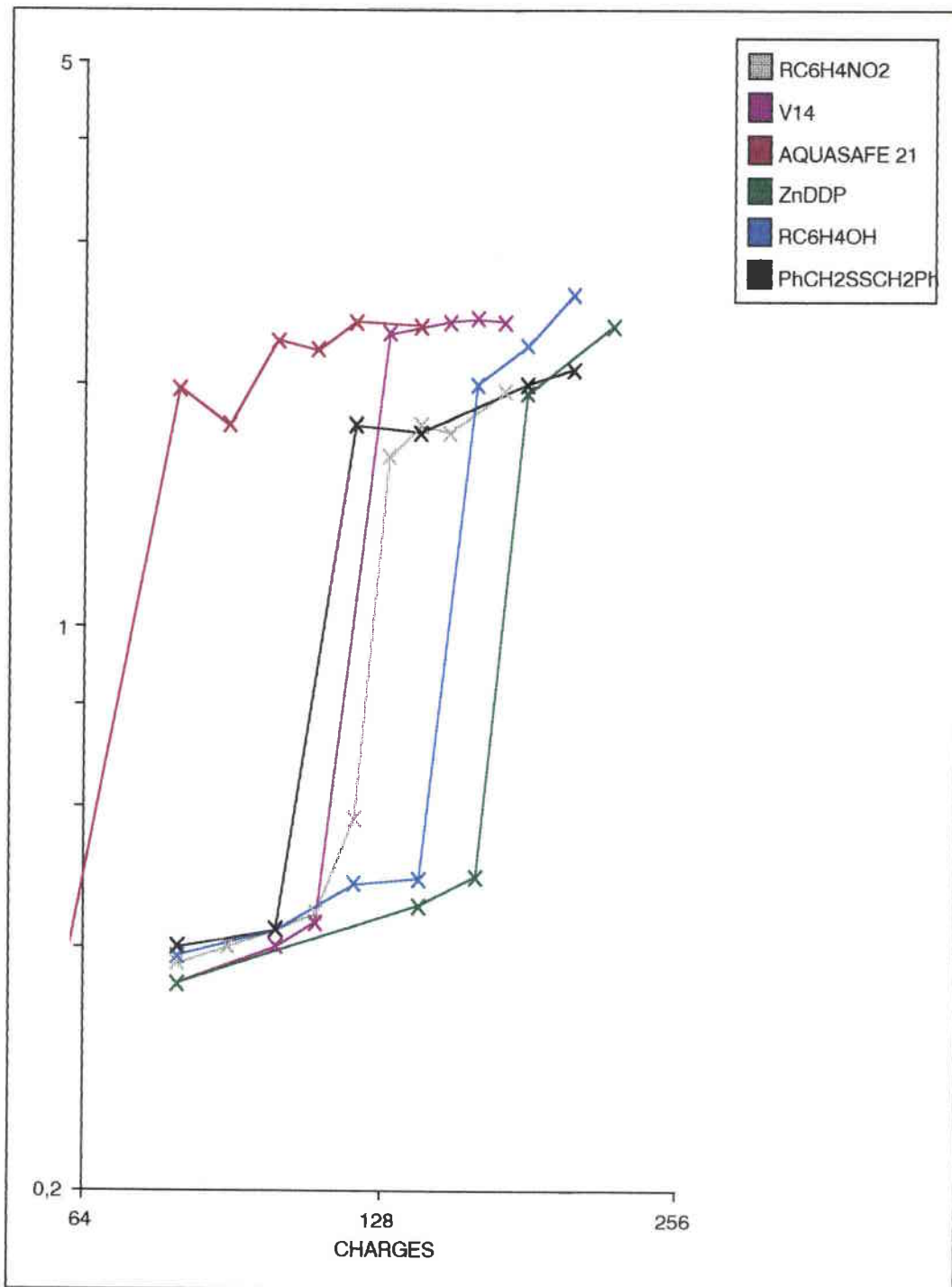
Diagramme d'usure des billes testées sur machine quatre billes en huile pure

L'essai anti-usure permet d'évaluer les propriétés anti-usure du film lubrifiant interposé entre deux surfaces en mouvement (norme NF. E. 48-617). Le test consiste à appliquer une charge pendant une durée d'une heure. On utilise trois charges différentes : 40, 60 et 80 Kgf.

Le diamètre d'usure résultant est d'autant plus faible que le film est résistant et anti-usure.

1. Tests extrême-pression

Les résultats obtenus dans l'aquasafe 21 pure sont rassemblés dans le graphe ci-dessous.



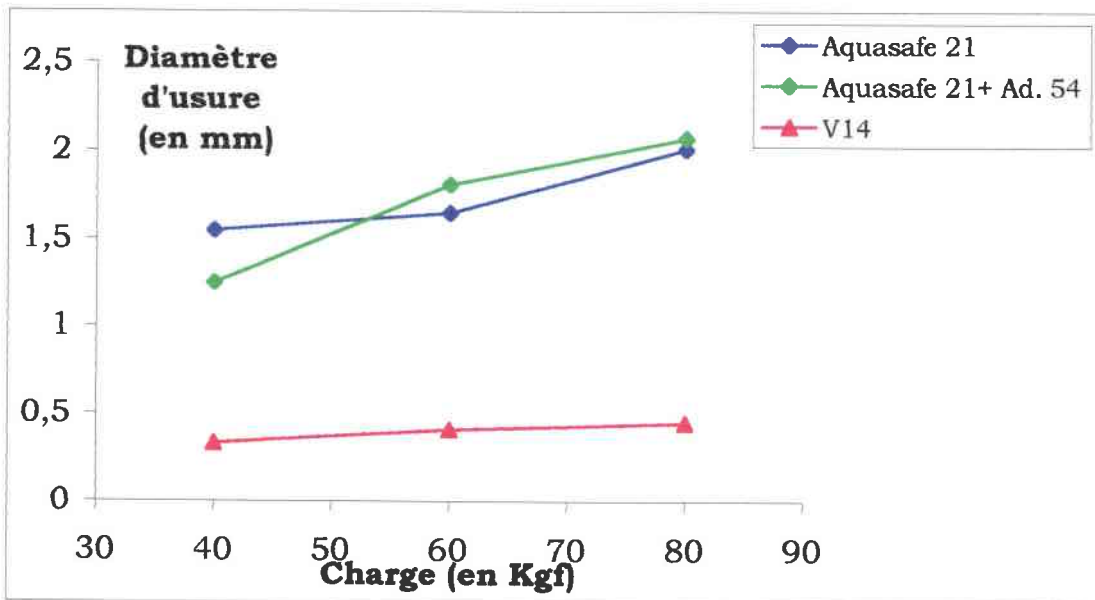
Ce graphe montre qu'il n'existe pas de corrélation directe entre le test extrême-pression et l'emboutissage. Ceci confirme les résultats que nous avons obtenu précédemment lors de l'évaluation du coefficient de frottement.

2. Tests anti-usure

Nous avons effectué ces tests dans trois bases différentes :

- dans l'Aquasafe 21 pure
- dans l'Aquasafe 21 en émulsion
- dans la graisse d'os

2.1. Tests anti-usure dans l'Aquasafe 21 pure



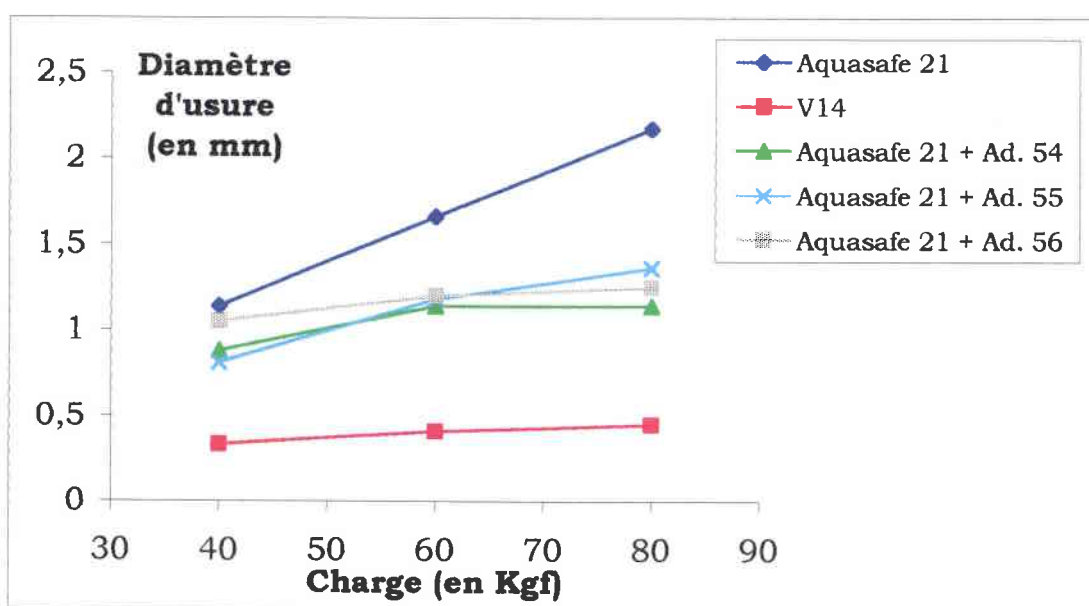
Ces résultats montrent que l'Aquasafe 21 additivée ou non ne présente aucune activité anti-usure.

Ce phénomène est probablement lié à une dégradation thermique de la base. Pour limiter les effets de cette décomposition, nous avons réalisé de nouveaux tests dans l'Aquasafe 21 en émulsion. En effet, la présence d'eau permettrait d'évacuer la chaleur émise lors du contact des billes.

2.2. Test en émulsion

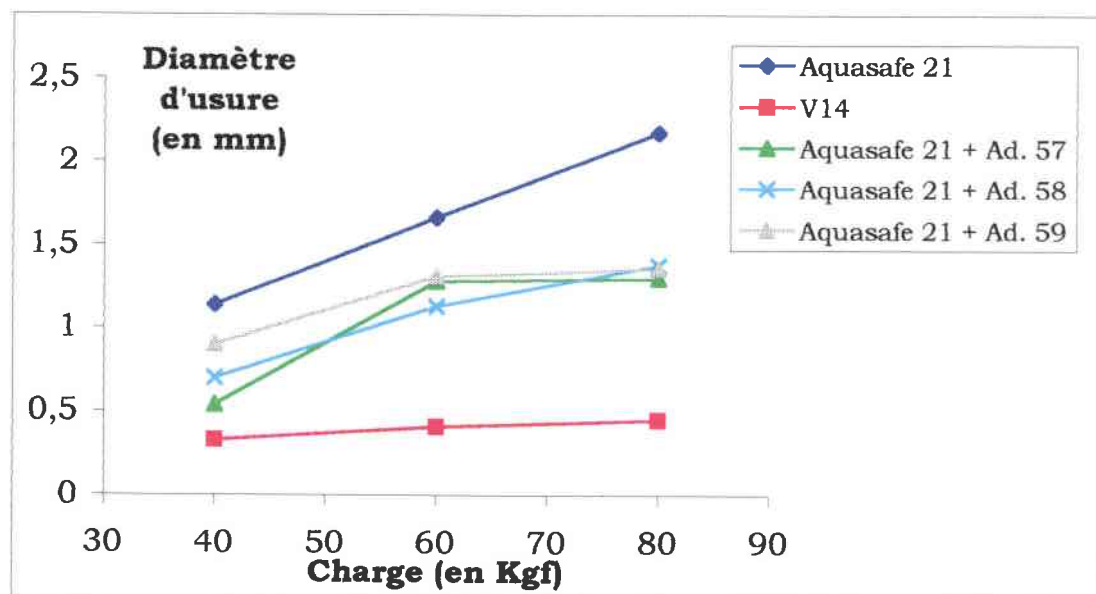
Pour une meilleur compréhension des résultats, nous avons choisi de rassembler les additifs en deux catégories, ceux porteurs de fonction hydroxyle N° 54 à 56 et ceux d'un groupement donneur ou attracteur d'électrons N° 57 à 59.

2.2.1. Additifs porteurs d'une fonction hydroxyle



Ce graphique montre que les trois additifs diminuent de manière similaire les diamètres d'usure sans pour autant atteindre les performances de la V14. Il apparaît également que la présence de un ou deux motifs éthoxylés n'influe pas de manière significative sur l'activité anti-usure de ces additifs.

2.2.2. Additifs porteurs de groupement donneur ou attracteur



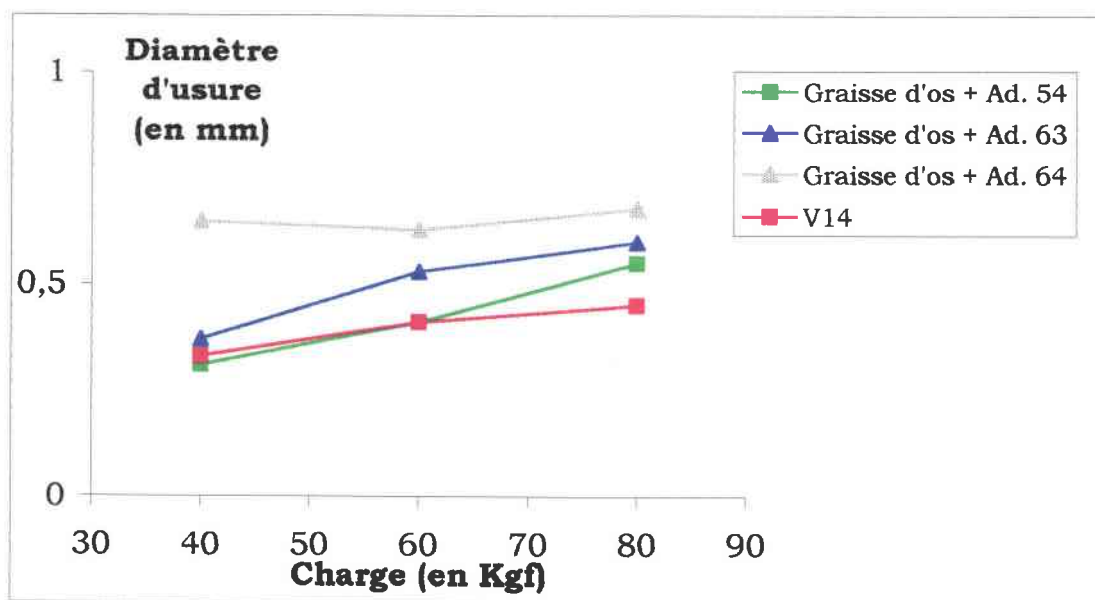
Comme précédemment, il n'apparaît pas de différences significatives entre les trois additifs. On observe à fortes charges (80Kgf) une diminution de 1 mm des diamètres d'usure de l'Aquasafe 21 additivée.

L'analyse du comportement du composé **N° 54** en émulsion montre un gain d'activité par rapport à son action en huile pure. Cependant, ces tests anti-usure aussi bien en huile pure, qu'en émulsion ne révèlent pas l'efficacité réelle de cet additif en emboutissage qui parvient à atteindre les performances de la V14.

Ces résultats indiquent donc que dans ces conditions, l'Aquasafe 21 a pour effet de limiter les capacités de nos additifs. Pour éviter son interaction, il nous a semblé intéressant d'effectuer une série de tests anti-usure en utilisant une base non formulée, la graisse d'os.

2.3. Tests dans la graisse d'os

Nous avons choisi de tester dans cette nouvelle base les additifs **N° 54-63-64**, afin d'évaluer le rôle que joue la position ortho, méta ou para de la fonction hydroxyle sur le noyau aromatique.

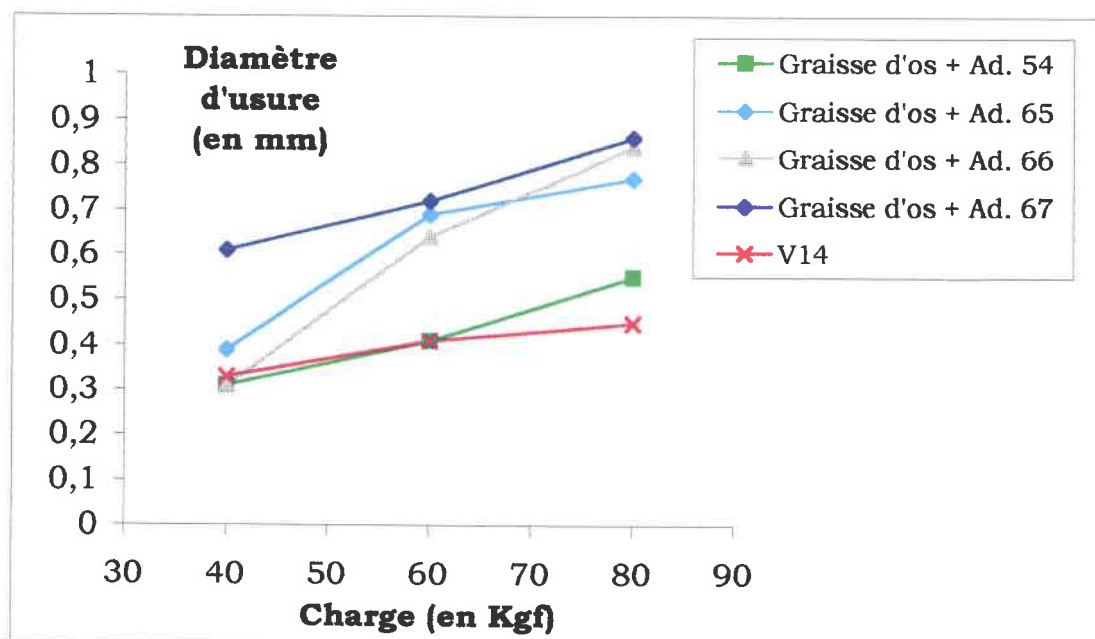


En position para (additif **N° 54**), l'efficacité est maximale. Les valeurs des diamètres d'usure se superposent à celles obtenues pour la V14, à faible et moyenne charges (40 et 60 Kgf). De plus, à 80 Kgf, cet additif permet d'obtenir le plus petit diamètre d'usure.

L'additif **N° 64** porteur de l'hydroxyle en position méta est le moins performant quelque soit la charge appliquée.

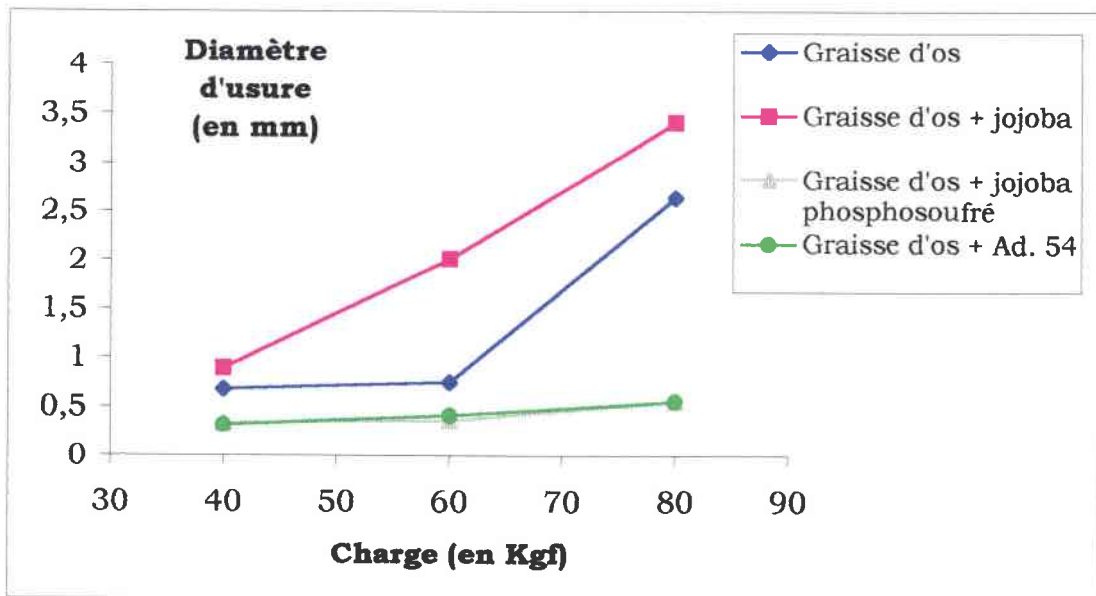
A des charges de 40 et 80 Kgf, l'additif **N° 63** (position ortho) présente des similitudes avec l'additif porteur de la fonction hydroxyle en para.

Nous avons regroupé sur le graphe ci-dessous les résultats obtenus pour les additifs porteurs de groupements à caractère acide.



Ces résultats montrent qu'il n'y a pas de corrélation directe entre l'acidité et les propriétés anti-usure. En effet, les composés les plus acides **N° 65** et **66** présentent des diamètres d'usure qui les placent avant le composé **N° 67** moins acide, dans l'ordre d'efficacité anti-usure.

Nous avons également testé dans la graisse d'os le jojoba et le jojoba phosphosoufré.



Ce graphe montre le jojoba n'apporte aucune propriété AU à la graisse d'os. Par contre le jojoba phosphosoufré présente les mêmes diamètres d'usure que le **N° 54**. Ces résultats mettent clairement en évidence que le groupement phosphosoufré fixé sur le jojoba réhausse considérablement ses performances. Ceci semble indiquer que ce type de structure est aussi intéressant à développer que celles possédant un benzylique porteur d'un groupement hydroxyle telles que les composés **N° 54-63-64**.

De l'ensemble des ces résultats sur machine quatre billes dans la graisse d'os, il se dégage les ordres d'efficacité AU des additifs suivants, en fonction de leur structure :

-**N° 54 = N° 63 > N° 64.**

-**N° 54 > N° 65 = N° 66 > N° 67.**

-**N° 54 = Jojoba phosphosoufré N° 78.**

De plus ces résultats montrent que certains de nos additifs, porteurs de structures particulières sont aussi efficaces dans la graisse d'os que la V14, huile formulée commerciale.

ANALYSE
THERMOGRAVIMETRIQUE

L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

Parmi les différentes techniques de caractérisation d'un composé par analyse thermique, la thermogravimétrie permet de suivre les variations de masse d'un échantillon soumis à un programme de températures contrôlées. Au cours du chauffage, le produit subit des transformations chimiques souvent accompagnées de modifications de sa composition initiale et d'émission de vapeurs.

L'analyse par IR FT des espèces gazeuses émises apporte le complément d'information qualitatif nécessaire aux résultats quantitatifs donnés par la thermogravimétrie pour déterminer la nature, voire identifier le composé étudié, souvent inconnu au départ.

Inversement, à partir d'échantillons de composition connue, l'identification des gaz émis permet de comprendre le mécanisme de telles transformations subies par l'échantillon soumis à un programme de température particulier sous une atmosphère choisie.

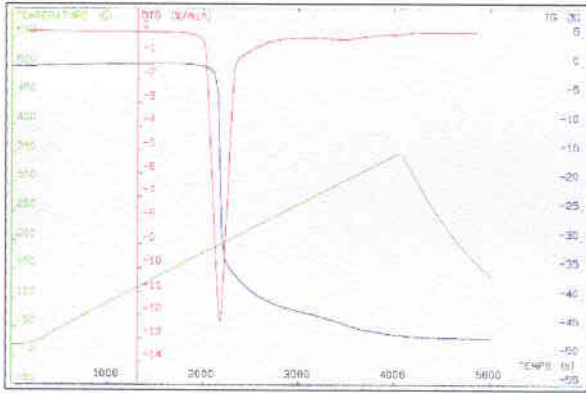
Nous avons analysé des dithiophosphates de structures variées afin de voir l'influence de leur structure sur les courbes thermogravimétriques. Les graphes ci-dessous présentent les courbes obtenues. La courbe bleue correspond à la perte de masse de l'échantillon au cours du temps, la rouge est sa dérivée en fonction du temps et la montée en température est représentée par la courbe verte.

Ces analyses thermogravimétriques sont couplées à l'infra-rouge, ce qui permet d'analyser les gaz qui se dégagent lors des diverses étapes de dégradation.

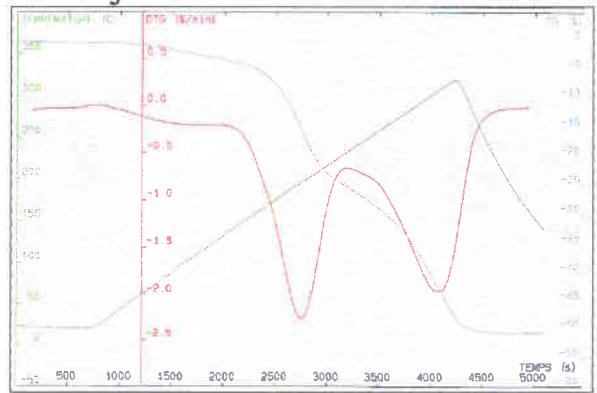
Le programme d'étude est le suivant : Départ à température ambiante sous atmosphère d'argon, montée en température jusqu'à 320°C en 5°C/mn, puis descente à température ambiante.

Nous avons choisi d'étudier dans ces conditions la décomposition thermique du ZnDDP et de quatre de nos additifs : **N° 54**, **N° 65**, **N° 61** et le jojoba phosphosoufré **N° 78**.

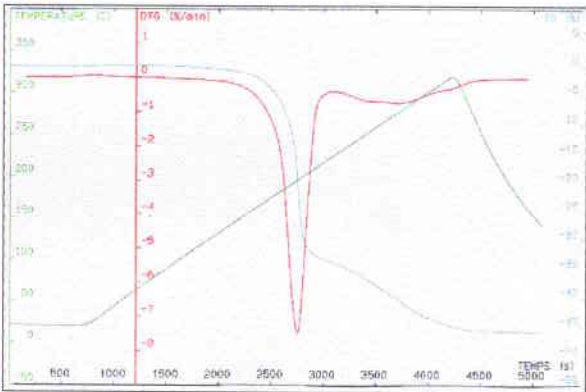
ZnDDP



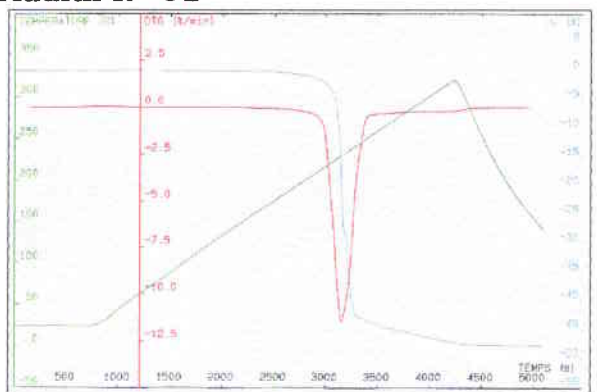
Jojoba



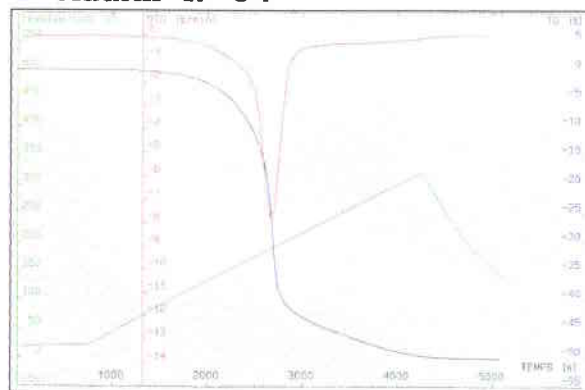
Additif N° 65



Additif N° 61



Additif N° 54



Ces graphes nous ont permis d'établir le tableau ci-dessous dans lequel nous avons reporté la température correspondant à la vitesse maximale de dégradation ainsi que la perte de masse déterminée par calcul pour une dégradation optimale.

Composés	T° Dégradation	Perte de masse
ZnDDP	178°C	-44%
Jojoba (PS)	200 et 328 °C	-26% et -52%
N° 54	192°C	-47%
N° 61	231°C	-46%
N° 65	200°C	-35%

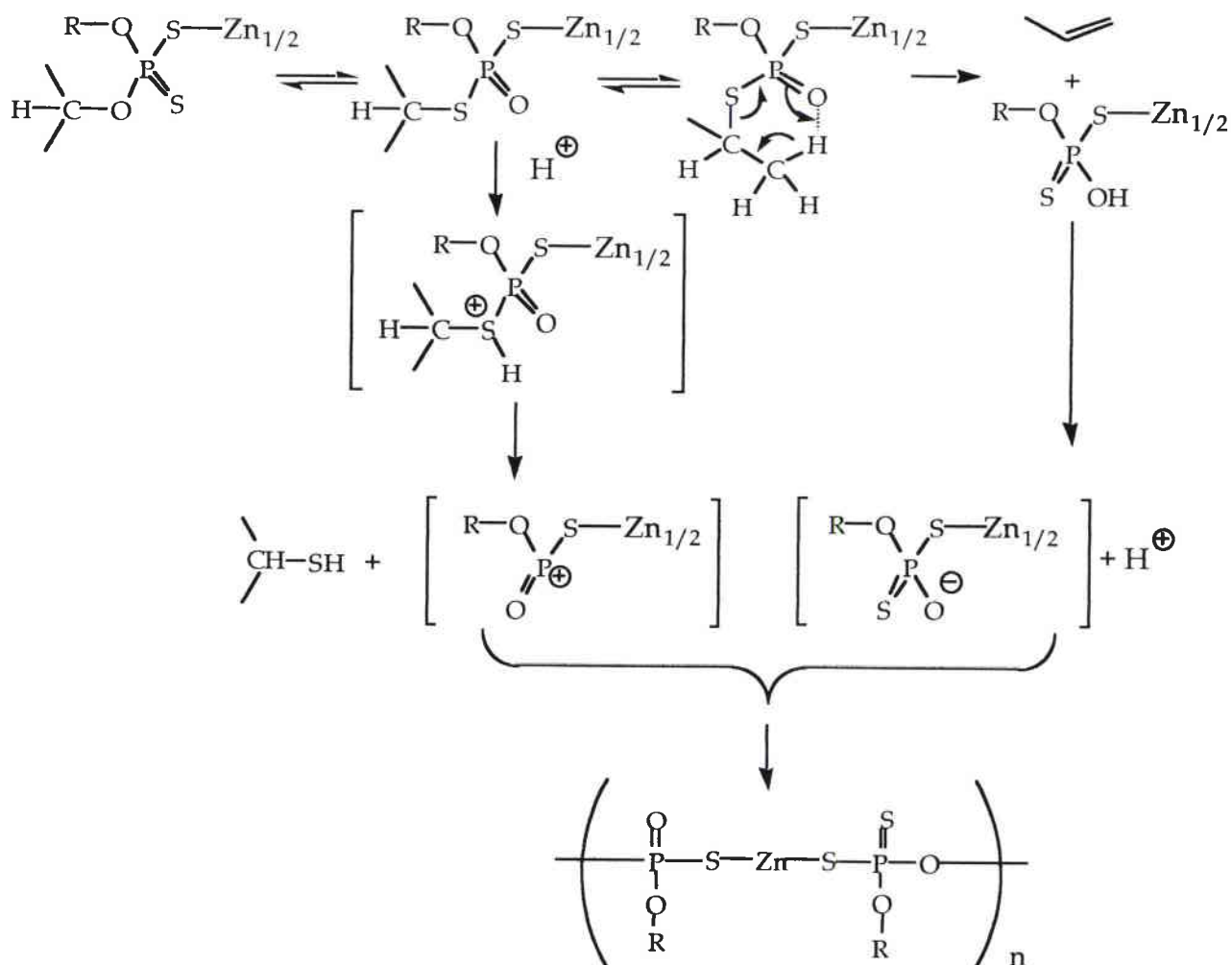
Ce tableau montre que le ZnDDP se décompose à la température la plus basse, tandis que nos additifs porteurs de liaisons carbone-soufre se décomposent à des températures plus élevées. Ce phénomène est sans doute lié à la force de la liaison C-S, comparée à celle de la liaison ionique Zn-S.

En comparant nos additifs, on remarque que le composé **N° 54** porteur d'une fonction hydroxyle en para sur le cycle benzénique présente la température de dégradation la plus faible. Ceci peut s'expliquer par la facilité de formation de l'ion tropylium stabilisé par le caractère donneur du groupement OH. A l'inverse, les groupements attracteurs d'électrons sur le benzyle des composés **N° 61** et **65** ont tendance à diminuer la stabilité de l'ion tropylium donc à renforcer la liaison C-S, justifiant ainsi des températures de décompositions plus élevées.

Dans le cas du jojoba phosphosoufré **N° 78**, on observe deux températures de décomposition, la première correspondant probablement à la dégradation du motif phosphosoufré, et la seconde à celle du radical ester.

L'ATG couplé à un infrarouge permet de déterminer la composition des gaz émis tout au long de la dégradation thermique. Nous nous sommes particulièrement intéressé aux spectres infra-rouge enregistrés à la température de dégradation indiquée dans le tableau ci-dessus. L'analyse de ces spectres montre que pour l'ensemble de nos composés, la composition chimique des gaz émis est identique, et révèle pour chacun d'entre eux des pics correspondant aux bandes d'absorption caractérisant le propène et le

diisopropyle sulfide. Ceci semble confirmer les travaux de Dickert [11] qui propose le mécanisme de décomposition du ZnDDP suivant :



Il y a lors de cette décomposition libération de propène et d'isopropyle mercaptan. Selon l'auteur, une partie de cet isopropyle mercaptan se recombine pour former du diisopropyle sulfide avec dégagement d' H_2S .

Ce mécanisme de dégradation semble coïncider avec les résultats de nos ATG, d'autant plus que les pertes de masse enregistrées correspondent, à 10% près, à la masse molaire de ces molécules libérées lors de la décomposition thermique.

DISCUSSION

DISCUSSION

Les tests d'emboutissage réalisés sur l'ensemble de nos additifs ont permis d'en isoler plusieurs particulièrement efficaces dans l'Aquasafe 21. Il s'agit de composé **N° 54** porteur d'un para-crésol, et des composés **N° 68** à **73** porteurs de cire sur le soufre ou sur le crésolate.

Selon la littérature ^[83], dans toutes les opérations de mise en forme, le frottement joue un rôle déterminant sur le résultat obtenu. Ceci est particulièrement vrai dans le cas de l'emboutissage où la distribution des déformations, la profondeur maximale des emboutis et les efforts nécessaires au formage en dépendent fortement. Pourtant, il est difficile de quantifier le coefficient de frottement sur les dispositifs industriels suite aux variations de celui-ci de place en place et au cours du temps. De plus les conditions de contact sont généralement difficiles à mesurer sur des pièces complexes.

Nous avons donc effectué des tests de frottement plan/plan qui s'approchent au mieux des conditions de frottement sous serre-flan. Ces essais nous ont permis de déterminer les coefficients de frottement de certains de nos additifs dans l'Aquasafe 21, et il semble en effet qu'on puisse établir une corrélation avec le cup test puisque on y retrouve le même ordre d'efficacité **N°54 > N°67 > N°66**.

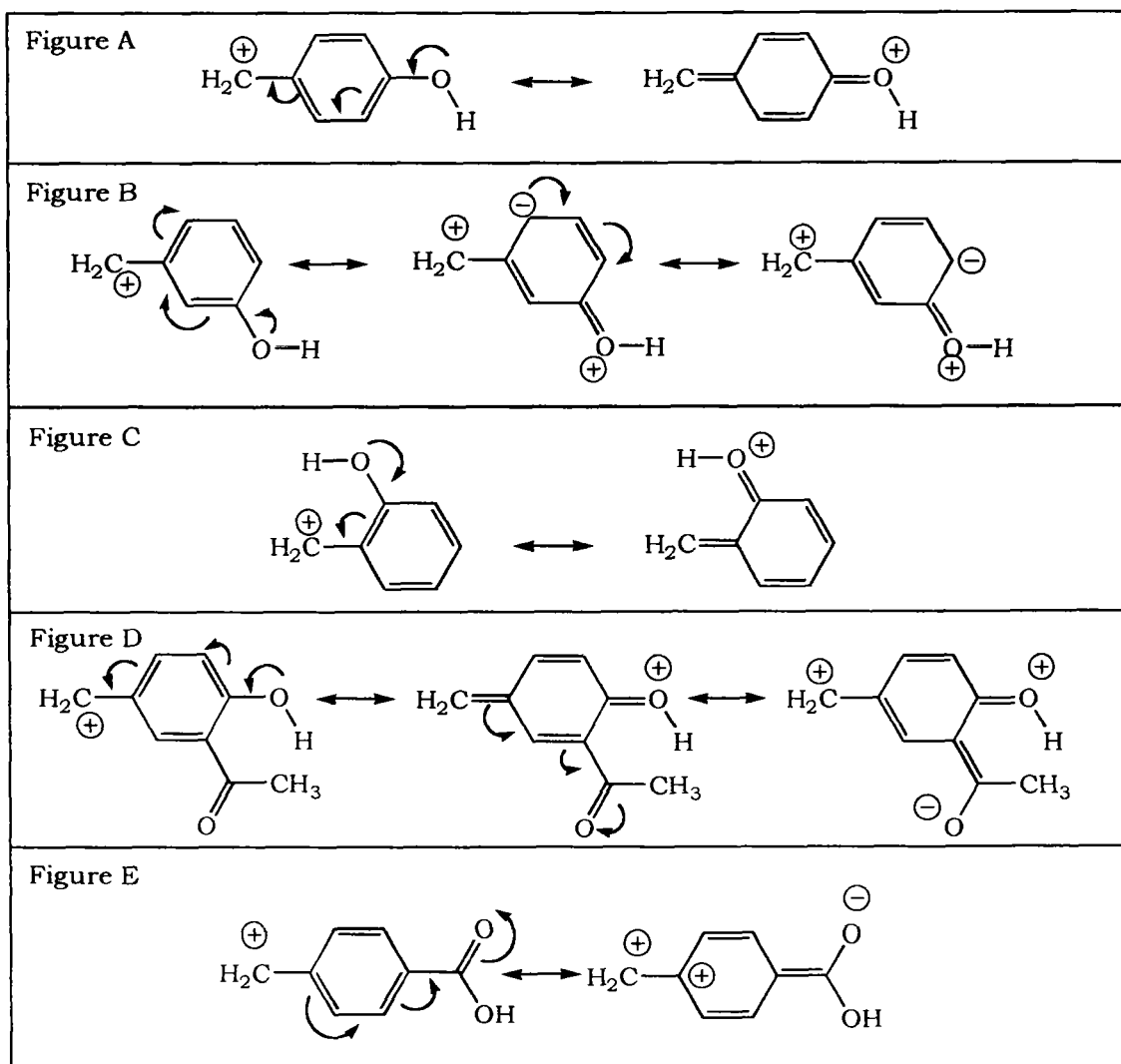
Le coefficient de frottement permet de déterminer le régime de lubrification limite, mixte ou hydrodynamique. Cependant en emboutissage, d'autres facteurs, tels que la rugosité de l'outil et la viscosité du lubrifiant interfèrent et il est important d'en tenir compte. C'est pourquoi les tests de frottement permettent d'avoir une approche concernant l'évaluation des propriétés EHD de nos additifs, mais ne peuvent pas se substituer aux tests d'emboutissage. Mais les résultats positifs obtenus en emboutissage en présence de additif **N° 54** pourraient s'expliquer par ses propriétés EHD déterminées par le test de frottement.

De même, l'efficacité des composés **N° 68** à **73** semble découler des propriétés EHD reconnues des cires présentes sur la structure.

Les coefficients de frottements que nous avons enregistrés lors de ces tests sont compris entre 0,12 et 0,13, ce qui caractérise un régime mixte de lubrification. Les résultats obtenus lors des tests extrême-pression confirme ce domaine puisque la V14 retenue pour ses performances en emboutissage ne manifeste pas de propriétés EP satisfaisantes. D'ailleurs, de nombreux auteurs [1,2,79-82] signalent que le régime mixte correspond essentiellement au domaine d'action des additifs AU.

Les résultats issus des tests AU sur machine quatre billes dans la graisse d'os nous ont permis de classer les additifs porteurs de fonctions hydroxyliques et carboxyliques.

Le classement obtenu pourrait s'expliquer par la stabilité du carbocation méthylénique provenant de la décomposition thermique de la liaison soufre-carbone $-S-CH_2-Ar$. Les formes de résonance des carbocations sont regroupées dans les figures ci-dessous :



Ce tableau permet d'expliquer la stabilité des carbocations en tenant compte des différentes formes de résonance.

Les figures A et C montrent que les additifs **N° 54** et **63**, porteur de la fonction hydroxyle en para et ortho, conduisent aux mêmes formes de résonance sur lesquelles la déficience électronique du méthylène est compensée par le caractère donneur d'électrons du OH. Par contre en position méta (figure B), ce caractère donneur ne parvient plus à compenser cette déficience, ce qui peut expliquer la baisse d'activité AU observé pour l'additif **N° 64**.

Les figures D et E respectivement relatives aux additifs **N° 67** et **N° 65** montrent des formes limites dans lesquelles la stabilisation du carbocation est contrariée par la présence de groupements attracteurs d'électrons sur le noyau aromatique, justifiant ainsi de plus faibles propriétés AU pour ces additifs, comparés à celles des additifs porteurs uniquement d'une fonction hydroxyle **N°54-63-64**.

Les résultats ATG obtenus pour les additifs **N° 54** et **N° 65** sont également corroborés par ces hypothèses mécanistiques. En effet, les variations des températures de décomposition thermique semblent liées à la stabilité des additifs.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les impératifs de rentabilité ont conduit notre partenaire industriel à améliorer les capacités lubrifiantes d'une huile couramment utilisée pour emboutir les tôles, l'Aquasafe 21. C'est dans ce cadre que s'est inscrit notre travail et plus particulièrement dans l'additivation de cette huile par des composés phosphosoufrés originaux que nous avons synthétisés.

Dans la première partie de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à la synthèse de ces additifs. Nous avons cherché des voies et des méthodes de synthèse qui permettent non seulement la réalisation de molécules nouvelles, mais aussi l'optimisation de leur rendement. Le choix de la catalyse par transfert de phase comme voie de synthèse nous a permis :

- d'améliorer les rendements des réactions de substitutions nucléophiles utilisées pour la fonctionnalisation du para-crésol et de l'huile de jojoba.
- de réaliser la synthèse de nouveaux dithiophosphates porteurs d'acides gras sur les oxygènes du phosphore.

Dans la seconde partie, nous avons effectué des analyses ATG, et utilisé trois tests tribologiques, le cup test, le frottement plan/plan, et le quatre billes, afin d'évaluer les propriétés lubrifiantes de nos additifs. L'étude de ces propriétés met en évidence les paramètres qui régissent les propriétés additivantes de l'Aquasafe 21 et permet de cibler les structures idéales pour ce type d'additifs.

Il apparaît ainsi que la présence d'un groupement benzylique, préférentiellement porteur d'une fonction hydroxyle, ou d'un groupement cire sur le radical phosphosoufré soit déterminante dans l'amélioration du pouvoir lubrifiant de l'Aquasafe 21.

Cette étude montre que le choix de l'une ou l'autre de ces structures permet de rehausser, en emboutissage, les performances de l'Aquasafe 21 au

niveau de celles de la V14, satisfaisant ainsi aux besoins de notre partenaire industriel.

De plus, nos additifs présentent les avantages suivants :

-ce sont des structures non métalliques susceptibles d'être utilisées sur différentes surfaces, limitant ainsi les effets antagonistes métal/cation métallique rencontrés dans le cas des ZnDDP.

-ce sont des structures aisément fonctionnalisables, ce qui permet de leur conférer d'autres propriétés additivantes (tensio-actives, anti-oxydantes, anti-corrosion, bactéricides).

-ce sont des structures dont les voies de synthèse, notamment par CTP, conduisent à de bons rendements et sont facilement transposables en milieu industriel.

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

Les analyses RMN ^1H et RMN ^{31}P ont été effectuées sur un Bruker BZH 25 /52 Mhz. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm par rapport à une référence interne: le tétraméthylsilane pour la RMN ^1H et H_3PO_4 pour la RMN ^{31}P dans le chloroforme deutéré. Les abréviations employées pour caractériser les signaux sont : s (singulet), d (doublet), t (triplet) et m (multiplet). Les analyses IR sont faites en film sur un spectromètre Perkin Elmer 881 et les nombres d'ondes (ν) sont exprimés en cm^{-1} .

Les réactions de catalyse par transfert de phase sont suivies par un chromatographe gaz Shimadzu GC-14A.

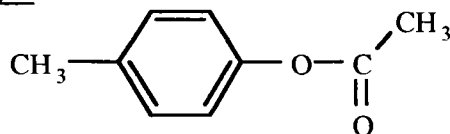
Les points de fusion sont mesurés à l'aide d'un Electrothermal 9100.

1. Synthèse du 2-hydroxy-5-méthylacétophénone

1.1. Synthèse de l'acétate de 4-méthylphényle

Dans un tricol contenant 200 ml de dichlorométhane, muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, on introduit 100 mmoles de p-crésol. Après homogénéisation du milieu, 100 mmoles de chlorure d'acétyle sont additionnées. On porte le mélange à reflux pendant 12 heures. On lave à l'eau, on extrait au dichlorométhane, on sèche sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le composé est ensuite purifié par distillation.

acétate de 4-méthylphényle

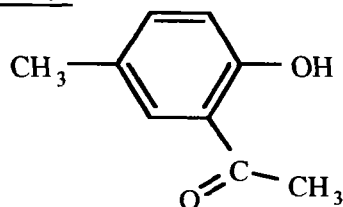


n°	1
Rendement	90%
Aspect	Liquide transparent
Purification	Eb: 210°C
RMN ^1H (δ CDCl_3)	2,1 (s, 3H $\underline{\text{CH}_3}$ -Ph); 2,3 (s, 3H $\underline{\text{CH}_3}$ -C(O)); 7 (m, 4H Ph)
IR	absence de ν OH à 3100 cm^{-1} , ν caractéristique du carbonyle à 1760 cm^{-1} .

1.2. Réarrangement de Fries du p-Tolyl acétate

Dans un tricol contenant 150 ml de nitrobenzène, muni d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, on introduit 100 mmoles d'acétate de 4-méthylphényle. Le mélange est refroidi à 0°C. On additionne lentement 200 mmoles d'AlCl₃ et le mélange est porté à 60 °C. Après 4 heures, le mélange est refroidi dans la glace et décomposé avec 250 ml d'HCl 6N. La phase organique est traitée avec 250 ml de NaOH 2N pour entraîner en phase aqueuse uniquement le produit sous la forme de son sel. Cette phase aqueuse est acidifiée avec HCl afin de déplacer le sel en son alcool correspondant. L'alcool obtenu est extrait au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Le produit récupéré ne nécessite pas de purification pour la suite de la réaction.

2-hydroxy-5-méthylacétophénone

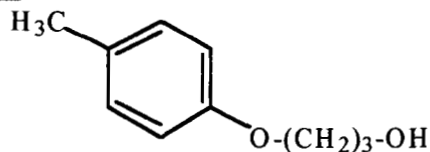


n°	2
Rendement	60%
Aspect	cristaux marron
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	2,29(s, 3H <u>CH</u> ₃ -Ph); 2,59(s, 3H CH ₃ -C(O)); 6,84(d, 1H Ph); 7,24(d, 1H Ph); 7,48(s, 1H Ph); 12,08(s, 1H OH)

2. Synthèse des éthers porteurs d'une fonction hydroxylée

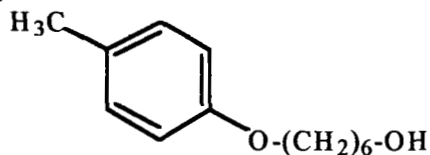
Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on introduit 30 mmoles de KOH et 2 ml d'eau. Après dissolution, on additionne 15 mmoles de para-crésol. On agite quelques minutes. Dans l'ampoule à brome, on introduit 15 mmoles de composé halogéné, 10% en mole de catalyseur et 20 ml de toluène. On commence l'addition de ce mélange. On porte à reflux 24 heures. La phase organique est récupérée, lavée et séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit est purifié par distillation, chromatographie sur gel d'alumine ou par recristallisation.

4-méthyl phénoxy propanol



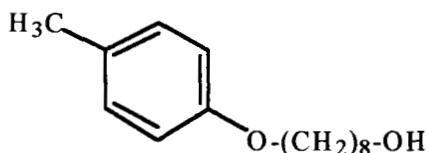
n°	3
Rendement	90% d'après RMN/60% après distillation
Aspect	Liquide incolore
Caractéristiques	Eb : 136°C à 10 ⁻³ mBar
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	2,04(quintuplet, 2H CH ₂ -CH ₂ -CH ₂); 2,32(s,3H CH ₃ -Ph); 3,84(t: 6,07Hz, 2H CH ₂ -OH);4,07(t: 6,06 Hz, 2H Ph-O-CH ₂); 6,84(d: 7,44 Hz, 2H Ph); 7,1(d: 7,98 Hz, 2H Ph).

4-méthyl phénoxy hexanol



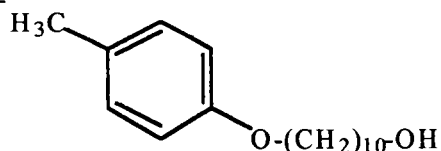
n°	4
Rendement	92% d'après RMN
Aspect	Liquide incolore
Purification	Chromatographie sur gel d'alumine
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	1,39(m, 6H CH ₂); 1,75(quintuplet, 2H CH ₂); 2,21(s,3H CH ₃ -Ph);3,61(t: 6,62 Hz, 2H HO-CH ₂); 3,89(t: 6,49 Hz, 2H Ph-O-CH ₂); 6,77(m, 4H Ph).

4-méthyl phénoxy octanol



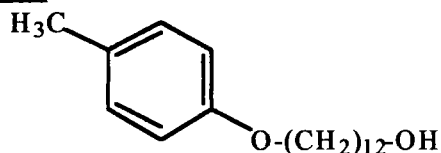
n°	5
Rendement	85 % avant recristallisation dans éther de pétrole
Aspect	Cristaux blancs
Caractéristiques	Point de fusion: 34°C
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	1,32(m, 10H CH ₂);1,72(quintuplet: 7,29 Hz, 2H CH ₂ -CH ₂ -CH ₂); 2,26(s, 3H CH ₃ -Ph);3,64(t, 2H CH ₂ -OH); 3,89(t: 6,54 Hz, 2H Ph-O-CH ₂); 6,77(d: 8,57 Hz, 2H Ph); 7,05(d: 8,39 Hz, 2H Ph);

4-méthyl phénoxy decanol



n°	6
Rendement	70 % après recristallisation dans l'éther de pétrole
Aspect	cristaux beiges
Caractéristiques	Point de fusion : 47,3°C
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	1,31(m, 14H CH ₂); 1,76(quintuplet, 2H CH ₂ -CH ₂ -CH ₂); 2,28(s, 3H CH ₃ -Ph); 3,61(t: 6,54Hz, 2H CH ₂ -OH); 3,89(t: 6,60 Hz, 2H Ph-O-CH ₂); 6,77(d: 8,48 Hz, 2H Ph); 7,05(d: 8,4 Hz, 2H Ph).

4-méthyl phénoxy dodecanol



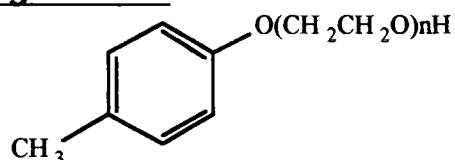
n°	7
Rendement	90% d'après RMN
Aspect	cristaux blancs
Purification	recristallisation dans éther de pétrole
Caractéristiques	Point de fusion : 58,2 °C
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	1,29(m, 18H CH ₂); 1,74(q, 2H CH ₂); 2,28(s, 3H CH ₃ -Ph); 3,61(t: 6,59 Hz, 2H HO-CH ₂); 3,90(t: 6,44 Hz, 2H Ph-O-CH ₂); 6,78(d: 8,44 Hz, 2H Ph); 7,06(d: 7,93 Hz, 2H Ph).

3. Ethoxylation du p-crésol

3.1. En milieu polaire protonant :

Dans un tricol muni d'un réfrigérant on introduit 100 mmoles de soude et 150 ml de butanol. Après dissolution, 100 mmoles de para-crésol sont ajoutées au mélange. La solution est portée à 60°C pendant 30 minutes, puis 100 mmoles d'halohydrine sont additionnées et le mélange est porté à reflux pendant 2 jours.

4-méthyl phénoxy polyéthoxy éthanol



n	N°	Aspect	Purificatio	Rdt
1	8	Liquid	140°C/5mm	50%
2	9	Liquid	180°C/6mm	20%

RMN ¹H (δ CDCl₃): 2,1(s, 3H CH₃-Ph); 4,1(m, 4nH-(CH₂-CH₂-O)n); 7(m', 4H Ph)

3.2. En milieu aprotique :

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on introduit la soude et l'eau. Après dissolution, on additionne le para-crésol. On agite quelques minutes. Dans l'ampoule à brome on dissout l'halohydrine et le catalyseur dans le solvant et on commence l'addition. Après quelques heures, on laisse refroidir le mélange et on filtre sur silice. On laisse décanter. La phase organique est récupérée, le solvant évaporé sous pression réduite. Le produit est purifié par distillation.

Remarque: il faut éviter de laver la phase organique à l'eau, puis de la sécher sur sulfate de sodium. Ce type d'extraction abaisse considérablement les rendements.

n	N°	Aspect	Purificatio	Rdt
1	8	Liquid	140°C/5mm	75%
2	9	Liquid	180°C/6mm	80%

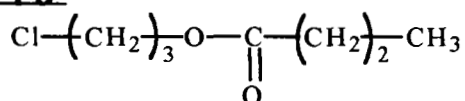
4. Synthèse des esters

4.1. Cas des esters halogénés

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on introduit sous argon 150 mmoles de chlorure d'acide. On additionne lentement 100 mmoles d'alcool halogéné. On agite pendant 48 heures à température ambiante. Puis on chauffe quelques minutes pour dégager HCl. On lave avec une solution aqueuse de

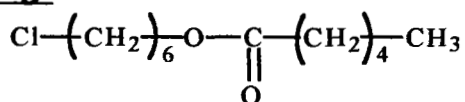
soude 2N. La phase organique est récupérée, lavée et séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit est purifié par distillation.

Butanoate de 3-chloro-propyl



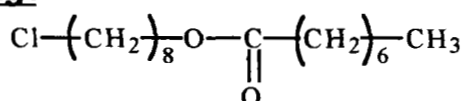
n° 10
 Rendement 70 % après distillation
 Aspect Liquide incolore
 Purification Eb: 115°C à 10⁻³ mBar
 RMN ¹H (δ CDCl₃) 0,91(t, 3H CH₃); 1,60(sextuplet: 7,43Hz, 2H CH₂-CH₂-CH₃);
 2,06(quintuplet: 6,2 Hz, 2H CH₂-CH₂-CH₂);
 2,25(t: 7,47Hz, 2H CH₂-C(O)-O); 3,58(t: 6,475Hz, 2H Cl-CH₂);
 4,19(t: 6,07Hz, 2H CH₂-O-C(O)).

Hexanoate de 6-chloro-hexyl



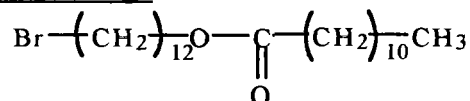
n° 11
 Rendement quantitatif
 Aspect Liquide incolore
 RMN ¹H (δ CDCl₃) 0,85(t: 6,94 Hz, 3H CH₃); 1,27(m, 8H CH₂);
 2,24(t: 7,57 Hz, 2H CH₂-C(O)-O); 3,49(t: 6,62 Hz, 2H Cl-CH₂);
 4,02(t: 6,61 Hz, 2H CH₂-O-C(O)).

Octanoate de 8-chloro-octyl



n° 12
 Rendement 25 % après colonne sur gel de silice
 Aspect Liquide jaune
 RMN ¹H (δ CDCl₃) 0,85(t: 6,94 Hz, 3H CH₃); 1,27(m, 22H CH₂);
 2,24(t: 7,57 Hz, 2H CH₂-C(O)-O); 3,49(t: 6,62 Hz, 2H Cl-CH₂);
 4,02(t: 6,61 Hz, 2H CH₂-O-C(O)).

Dodecanoate de 12-bromo-dodecyl

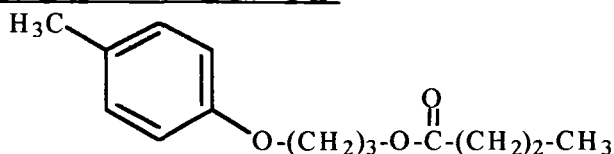


n°	13
Rendement	quantitatif
Aspect	cristaux jaunes
Purification	recristallisation dans l'éther de pétrole
Caractéristiques	Point de fusion : 37,7 °C
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	0,83(t: 6,97 Hz, 3H CH ₃); 1,24(m, 36H CH ₂); 1,8(quintuplet, 2H CH ₂ -CH ₂ -CH ₂); 2,23(t: 7,64 Hz, 2H CH ₂ -C(O)-O); 3,35(t: 6,84 Hz, 2H CH ₂ -Br); 4,03(t: 6,32 Hz, 2H CH ₂ -O-C(O)).

4.2. Cas des esters aromatiques

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on introduit sous argon 30 mmoles de chlorure d'acide. On additionne lentement 60 mmoles d'alcool aromatique et 4 ml de dichlorométhane. On porte à reflux pendant 48 heures. On lave avec une solution aqueuse de soude 2N. La phase organique est récupérée, lavée et séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit est purifié par distillation ou par recristallisation dans l'éther de pétrole.

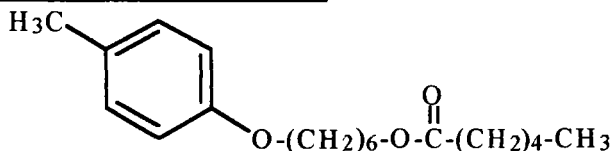
Butanoate de 3-(4-méthylphénoxy)propyl



n°	14
Rendement	45 % après distillation sous pression réduite
Aspect	Liquide marron
Caractéristiques	Eb: 140°C à 10 ⁻³ mBar
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	0,93(t: 7,35 Hz, 3H CH ₂ -CH ₃); 1,63(sextuplet: 7,36 Hz, 2H CH ₂ -CH ₂ -CH ₃); 2,07(quintuplet: 6,31 Hz, 2H CH ₂ -CH ₂ -CH ₂); 2,26(s, 3H CH ₃ -Ph); 2,30(t, 2H O-C(O)-CH ₂); 3,97(t: 6,13 Hz, 2H Ph-O-CH ₂); 4,25(t: 6,43 Hz, 2H CH ₂ -O-C(O)); 6,79(d: 8,43 Hz, 2H Ph);

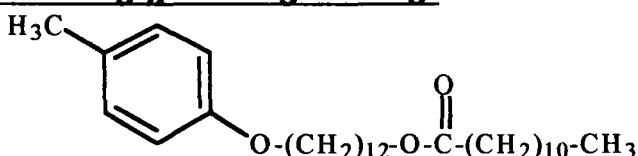
7,06(d: 8,3 Hz, 2H Ph).

Hexanoate de 6-(4-méthylphenoxy-hexyl)



n° 15
Rendement 90 % d'après CPV
Aspect liquide marron
RMN ¹H (δ CDCl₃) 0,87(t: 6,84 Hz, 3H CH₂-CH₃); 1,29(m, 16H CH₂);
2,26(s, 3H CH₃-Ph); 2,28(t, 2H O-C(O)-CH₂);
3,90(t:6,43Hz,2HPh-O-CH₂);4,04(t:6,59Hz,2HC(O)-O-CH₂);
6,77(d: 8,445 Hz , 2H Ph); 7,06(d:8,335 Hz , 2H Ph).

Dodecanoate de 12-(4-méthylphenoxy-dodecyl)

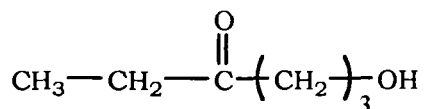


n° 16
Rendement 78 % après Recristallisation dans l'éther de pétrole
Aspect cristaux beiges
Caractéristiques Point de fusion : 51,8 °C
RMN ¹H (δ CDCl₃) 0,85(t, 3H CH₂-CH₃); 1,26(m, 20H CH₂);
2,26(t, 2H O-C(O)-CH₂); 2,28(s, 3H CH₃-Ph);
3,89(t: 6,59 Hz, 2H Ph-O-CH₂);4,03(t: 6,74 Hz, 2H CH₂-O-C(O));
6,77(d: 8,47 Hz , 2H Ph); 7,05(d: 8,4075 Hz , 2H Ph).

4.3. Cas des esters hydroxylés

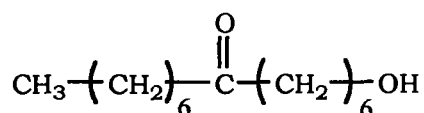
Dans un tricol muni d'un réfrigérant, on introduit sous forte agitation 10 mmoles d'alkyloate de potassium, 10 mmoles d'alcool halogéné en solution dans le toluène (60 ml), 2 ml d'eau et 10 % en mole de chlorure de benzyl triéthyl ammonium. On porte le mélange à reflux pendant 48 heures. Après retour à température ambiante, on évapore les phases aqueuse et organique. On extrait le résidu organique avec du dichlorométhane, puis ce dernier est évaporé sous pression réduite.

Propionoate de 3-propanol



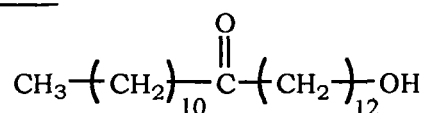
n°	17
Rendement	100% d'après RMN ¹ H
Aspect	Liquide jaune
Caractéristiques	Eb: 72°C à 10 ⁻³ mBar
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	1,08(t: 7,45Hz, 3H CH ₃); 1,82(quintuplet: 6,13Hz, 2H CH ₂ -CH ₂ -CH ₂); 2,26(quadruplet: 7,64Hz, CH ₂ -CH ₃); 3,64(t: 6,08 Hz, 2H CH ₂ -OH); 4,17(t: 6,14 Hz, 2H C(O)-O-CH ₂).

Octanoate de 6-hexanol



n°	18
Rendement	75% d'après RMN ¹ H
Aspect	Liquide jaune
Purification	Chromatographie sur gel d'alumine éluée au méthanol(10)/éther de pétrole(90)
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	0,84(t: 6,45 Hz, 3H CH ₃); 1,27(m, 18H CH ₂); 2,25(t: 7,64 Hz, 2H CH ₂ -C(O)-O); 3,61(t: 6,62 Hz, 2H CH ₂ -OH); 4,03(t: 6,64 Hz, 2H CH ₂ -O-(O)-C).

Dodecanoate de 12-dodecanol



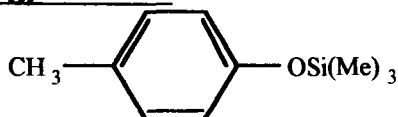
n°	19
Rendement	67% d'après RMN ¹ H
Aspect	Cristaux blancs
Purification	recristallisation dans éther de pétrole
Caractéristiques	Point de fusion : 49,2 °C
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	0,85(t, 2H CH ₃); 1,25(m, 38H CH ₂); 2,25(t: 7,4Hz, 2H CH ₂ -C(O)O); 3,61(t: 6,55 Hz, 2H CH ₂ -OH); 4,02(t: 6,68 Hz, 2H CH ₂ -O-C(O)).

5. Protection des alcools et des acides par HMDS

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 100 mmoles de composé hydroxylé et 150

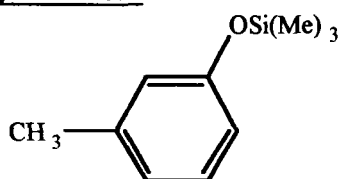
mmoles d'hexaméthylsilazane. Le mélange est porté à reflux pendant 12 heures sous argon. Le produit obtenu est purifié par distillation sous pression réduite et stocké sous argon.

1-méthyl 4-(triméthylsilyloxy)benzène



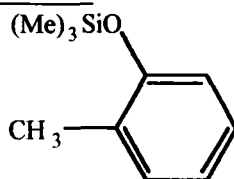
n°	20
Rendement	90 % après distillation
Aspect	Liquide incolore
Purification	Eb: 82°C à 10 ⁻³ mBar
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	0,3(s, 9H Si(Me) ₃); 2,3(s, 3H CH ₃ -Ph); 6,9(m, 4H Ph)
IR	absence de ν OH à 3100 cm ⁻¹ , ν Si(Me) ₃ à 1250 cm ⁻¹

1-méthyl 3-(triméthylsilyloxy)benzène



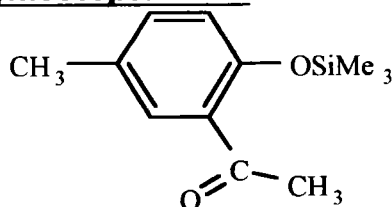
n°	21
Rendement	90 % après distillation
Aspect	Liquide incolore
Purification	Eb : 82 °c à 10 ⁻³ mBar
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	0,3(s, 9H Si(Me) ₃); 2,3(s, 3H CH ₃ -Ph); 6,5(m, 4H Ph)
IR	absence de ν OH à 3100 cm ⁻¹ , ν Si(Me) ₃ à 1250 cm ⁻¹

1-méthyl 2-(triméthylsilyloxy)benzène



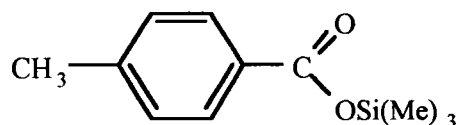
n°	22
Rendement	91 % après distillation
Aspect	Liquide incolore
Purification	Eb : 65°C à 10 ⁻³ mBar
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	0,3(s, 9H Si(Me) ₃); 2,2(s, 3H CH ₃ -Ph); 6,6(m, 4H Ph)
IR	absence de ν OH à 3100 cm ⁻¹ , ν Si(Me) ₃ à 1250 cm ⁻¹

2-triméthylsilyloxy-5-méthylacétophénone



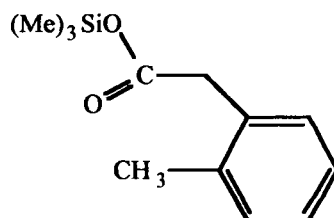
n°	23
Rendement	88 % après distillation
Aspect	Liquide incolore
Purification	Eb: 100° c à 10 ⁻³ mBar
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	0,3(s, 9H Si(<u>Me</u>) ₃); 2,26(s, 3H <u>CH</u> ₃ -Ph); 2,56(s, 3H CH ₃); 6,72(d, 1H Ph); 7,13(d, 1H Ph); 7,47(s, 1H Ph)
IR	absence de ν OH à 3100 cm ⁻¹ , ν Si(Me) ₃ à cm ⁻¹

4-méthyl benzoate de triméthylsilane



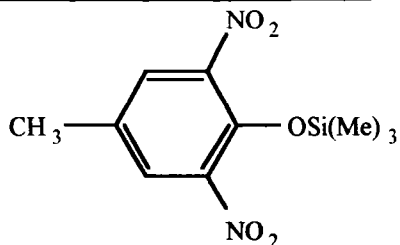
n°	24
Rendement	89% après distillation
Aspect	Liquide blanc
Purification	Eb : 80° c à 10 ⁻³ mBar
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	0,3(s, 9H Si(<u>Me</u>) ₃); 2,33(s, 3H <u>CH</u> ₃ -Ph); 7,15(m, 4H Ph)
IR	absence de ν OH à 3100 cm ⁻¹ , ν Si(Me) ₃ à cm ⁻¹

o-tolyl acétate de triméthylsilane



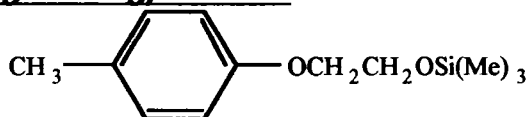
n°	25
Rendement	90% après distillation
Aspect	Liquide incolore
Purification	Eb: 87° c à 10 ⁻³ mBar
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	0,3(s, 9H Si(<u>Me</u>) ₃); 2,33(s, 3H <u>CH</u> ₃ -Ph); 3,6(s, 2H CH ₂); 7,15(m, 4H Ph)
IR	absence de ν OH à 3100 cm ⁻¹ , ν Si(Me) ₃ à cm ⁻¹

4-Méthyl -2,6-Dinitro 1-(triméthylsilyloxy)benzène



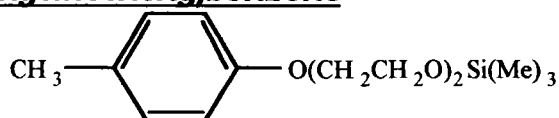
n°	26
Rendement	87 % après distillation
Aspect	Solide orange
Purification	Eb : 153° c à 10 ⁻³ mBar
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	0,3(s, 9H Si(Me) ₃); 2,33(s, 3H CH ₃ -Ph); (m, 4H Ph)
IR	absence de ν OH à 3100 cm ⁻¹ , ν Si(Me) ₃ à cm ⁻¹

1-méthyl 4-(triméthylsilyléthoxy)benzène



n°	27
Rendement	91% après distillation
Aspect	Liquide incolore
Caractérisation	Eb: 125°c à 6 mm de Hg
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	0,3(s, 9H Si(Me) ₃); 2,3(s, 3H CH ₃ -Ph); 3,7(s, 4H CH ₂); 6,9(m', 4H Ph)
IR	absence de ν OH à 3100 cm ⁻¹

1-méthyl 4-(triméthylsilyldiéthoxy)benzène



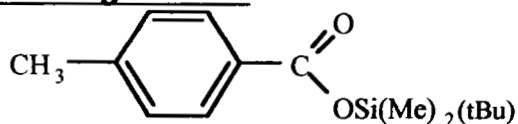
n°	28
Rendement	90% après distillation
Aspect	Liquide incolore
Caractérisation	Eb : 160°c à 6 mm de Hg
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	0,2(s,9H Si(Me) ₃); 2,3(s,3H CH ₃ -Ph); 3,6(t,2H CH ₂); 3,7(t,2H CH ₂); 3,9(t,2H CH ₂); 4,1(t,2H CH ₂); 6,9(m',4H Ph)
IR	absence de ν OH à 3100 cm ⁻¹

6. Protection des acides par le ClSi(Me)₂(tBu)

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et équipé d'une agitation magnétique sous argon, on introduit 50 mmoles d'acide, 60 mmoles de ClSi(Me)₂(tBu), 15 mmoles

d'imidazole et 100 ml de DMF. Le mélange est porté à reflux pendant 12 heures. Après retour à température ambiante le produit est extrait avec du tétrachlorure de carbone et lavé à l'eau. La phase organique est concentrée et le produit purifié par distillation sous pression réduite, puis stocké sous argon.

4-méthyl benzoate de triméthyltsilane

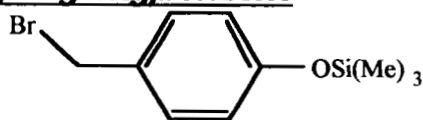


n° 29
 Rendement 50 % après distillation
 Aspect cristaux blanc
 Purification Eb : 115° c à 10⁻³ mBar
 RMN ¹H (δ CDCl₃) 0,3(s, 6H Si(Me)₂(tBu)); 0,90(s, 9H tBu); 2,3(s, 3H CH₃-Ph); 7(m, 4H Ph)

7. Bromation

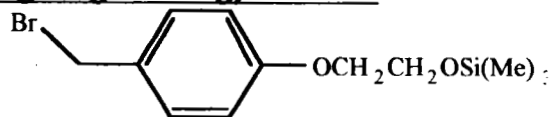
Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique, on introduit 55 mmoles de N-Bromosuccinimide, une pointe de spatule d'AIBN, et 100 ml de tétrachlorure de carbone. Après homogénéisation du milieu placé sous argon, on introduit 50 mmoles de composé à bromer et on porte à reflux pendant deux heures. Le produit dissous dans CCl₄ est filtré pour éliminer les sels formés au cours de la réaction.

1-Bromométhyl 4-(triméthylsilyloxy)benzène



n° 30
 Rendement 89% d'après RMN ¹H
 Aspect Liquide jaune
 RMN ¹H (δ CDCl₃) 0,3(s, 9H Si(Me)₃); 4,5(s, 2H Br-CH₂); 7(m, 4H Ph)

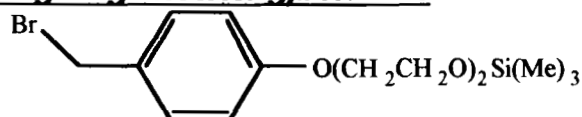
Bromométhyl 4-(triméthylsilyléthoxy)benzène



n° 31
 Rendement 83% d'après RMN ¹H
 Aspect Liquide jaune
 RMN ¹H (δ CDCl₃) 0,3(s, 9H Si(Me)₃); 4,5(s, 2H Br-CH₂); 3,7(s, 4H CH₂-CH₂);

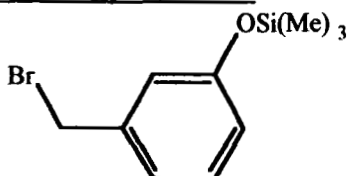
6,9(m', 4H Ph)

Bromométhyl 4-(triméthylsilyldiéthoxy)benzène



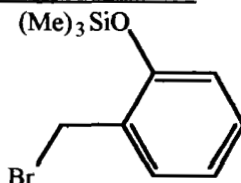
n° 32
Rendement 84% d'après RMN ¹H
Aspect Liquide jaune
RMN ¹H (δ CDCl₃) 0,2(s, 9H Si(Me)₃); 4,5(s, 2H Br-CH₂); 3,6(t, 2H CH₂);
3,7(t, 2H CH₂); 3,9(t, 2H CH₂); 4,1(t, 2H CH₂); 6,9(m', 4H Ph)

1-Bromométhyl 3-(triméthylsilyloxy)benzène



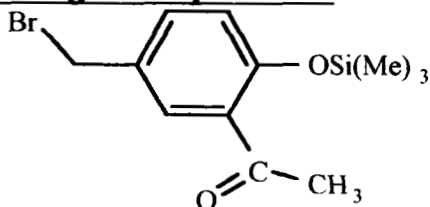
n° 33
Rendement 88% d'après RMN ¹H
Aspect Liquide jaune
RMN ¹H (δ CDCl₃) 0,3(s, 9H Si(Me)₃); 4,6(s, 2H Br-CH₂); 6,7(m, 4H Ph)

1-Bromométhyl 2-triméthylsilyloxy)benzène



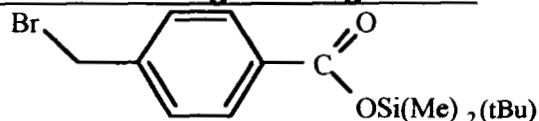
n° 34
Rendement 95% d'après RMN ¹H
Aspect Liquide jaune
RMN ¹H (δ CDCl₃) 0,3(s, 9H Si(Me)₃); 4,5(s, 2H Br-CH₂); 6,6(m, 4H Ph)

2-triméthylsilyloxy-5-bromométhylacétophénone



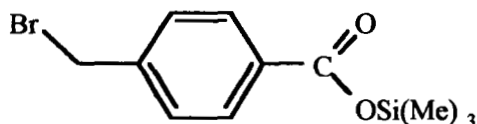
n° 35
Rendement 83% d'après RMN ¹H
Aspect Liquide brun
RMN ¹H (δ CDCl₃) 0,3(s, 9H Si(Me)₃); 2,6(s, 3H CH₃-C(O)); 4,45(s, 2H Br-CH₂);
6,9(d, 1H Ph); 7,5(d, 1H Ph); 7,8(s, 1H Ph)

4-bromométhyl benzoate de diméthylterbutylsilane



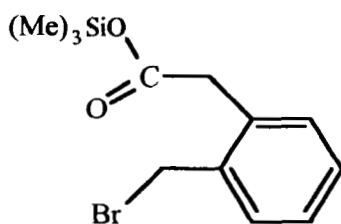
n° 36
Rendement 84% d'après RMN ¹H
Aspect Liquide jaune pâle
RMN ¹H (δ CDCl₃) 0,3(s, 6H (Me)₂); 0,6(s, 9H (tBu)); 4,3(s, 2H Br-CH₂);
7(m, 4H (Ph))

4-bromométhyl benzoate de triméthylsilane



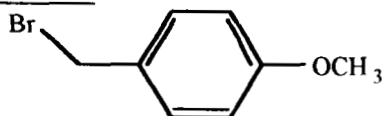
n° 37
Rendement 84% d'après RMN ¹H
Aspect Liquide jaune pâle
RMN ¹H (δ CDCl₃) 0,3(s,9H (Me)₃); 4,3(s, 2H Br-CH₂); 7(m, 4H (Ph))

(2-Bromométhylphenyl)-acétate de triméthylsilane



n° 38
Rendement 67% d'après RMN ¹H
Aspect Liquide jaune
RMN ¹H (δ CDCl₃) 0,3(s,9H (Me)₃);3,8(s, 2H CH₂); 4,6(s, 2H Br-CH₂); 7,5(m, 4H Ph)

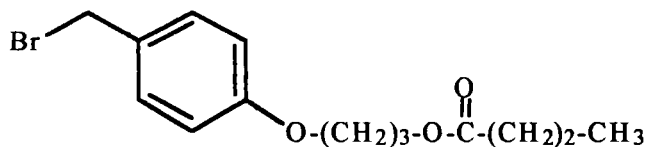
Bromométhyl 4-(méthoxy)benzène



n° 39
Rendement 40% d'après RMN ¹H
Aspect Liquide jaune
Caractérisation Eb: 120°C/17 mm de Hg

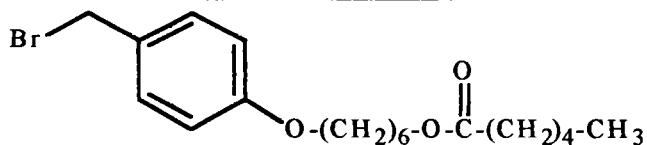
RMN ^1H (δ CDCl_3) 3,8(s, 3H CH_3); 4,4(d, 2H Br-CH_2); 7,1(m', 4H Ph)

Butanoate de 3-(4-bromo-méthyl)phénoxy-propyl



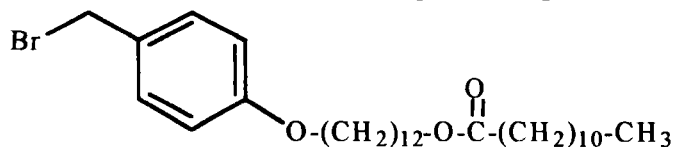
n° 40
Rendement 75 % d'après RMN ^1H
Aspect Liquide jaune
RMN ^1H (δ CDCl_3) 0,93(t: 7,35 Hz, 3H $\text{CH}_2\text{-CH}_3$);
1,63(sextuplet: 7,36 Hz, 2H $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$);
2,07(quintuplet: 6,31 Hz, 2H $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$);
2,30(t, 2H O-C(O)-CH_2); 3,97(t: 6,13 Hz, 2H Ph-O-CH_2);
4,25(t: 6,43 Hz, 2H $\text{CH}_2\text{-O-C(O)}$); 4,48(s, 2H Br-CH_2);
6,79(d: 8,43 Hz, 2H Ph); 7,06(d: 8,3 Hz, 2H Ph).

Hexanoate de 6-(4-bromo-méthyl)phénoxy-hexyl



n° 41
Rendement 77 % d'après RMN ^1H
Aspect Liquide jaune
RMN ^1H (δ CDCl_3) 0,87(t: 6,78 Hz, 3H $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1,29(m, 14H CH_2);
2,25(t: 7,47 Hz, 2H $\text{CH}_2\text{-C(O)-O}$); 3,92(t: 6,28 Hz, 2H Ph-O-CH_2);
4,04(t: 6,53 Hz, 2H $\text{CH}_2\text{-O-C(O)}$); 4,49(s, 2H Br-CH_2);
6,81(d: 8,59 Hz, 2H Ph); 7,26(d: 8,61 Hz, 2H Ph).

Dodécanoate de 12-(4-bromo-méthyl)phénoxy-dodécyl

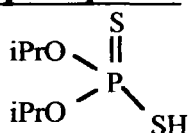


n° 42
Rendement 78 % d'après RMN ^1H
Aspect Liquide jaune
RMN ^1H (δ CDCl_3) 0,85(t, 3H $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1,26(m, 38H CH_2);
2,25(t: 7,41 Hz, 2H O-C(O)-CH_2); 3,91(t: 6,35 Hz, 2H Ph-O-CH_2);
4,07(t: 6,72 Hz, 2H $\text{CH}_2\text{-O-C(O)}$); 4,49(s, 2H Br-CH_2);
6,81(d: 8,37, 2H Ph); 7,26(d: 8,53, 2H Ph).

8. Synthèse des acides O,O dialkyldithiophosphorique et de leurs sels

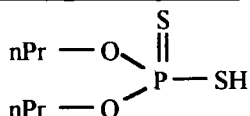
Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et équipée d'une agitation magnétique, on introduit 800 mmoles d'alcool puis 50 mmoles de décasulfure de tétraphosphore par petites quantités. Après disparition du P_4S_{10} , le mélange est chauffé à 60°C pendant une nuit. Le mélange est ensuite ramené à température ambiante. 100 mmoles d'acide dithiophosphorique ainsi préparés sont introduits dans un tricol contenant 140 ml de toluène, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome. 100 mmoles de KOH dissous dans 60 ml de méthanol sont additionnées goutte à goutte. Après une heure d'agitation, on évapore le solvant sous pression réduite. L'excès d'acide est éliminé par lavage du sel avec de l'éther de pétrole.

Monoacide O,O 'diisopropyldithiophosphate



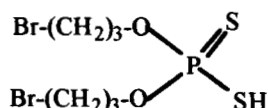
n°	43
Rendement	Quantitatif d'après RMN ^1H
Aspect	Liquide vert
RMN ^1H (δ CDCl_3)	1,14 (d: 6,3 Hz, 12H CH_3); 3,5 (s, 1H SH); 4,6 (m, 2H CH)
RMN ^{31}P	81,4 ppm

Monoacide O,O dipropyl dithiophosphate



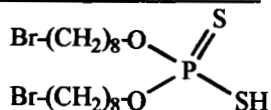
n°	44
Rendement	81% d'après RMN ^1H
Aspect	Liquide vert
Caractérisation	Ne se distille pas

Monoacide O,O 'di-Bromopropyldithiophosphate



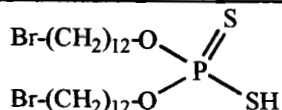
n°	45
Rendement	65% d'après RMN ¹ H
Aspect	Liquide vert
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	2,21(quintuplet: 5,89 Hz, 4H CH ₂ -CH ₂ -CH ₂); 3,48 (t: 6,26 Hz, 4H Br-CH ₂); 4,27(m, 4H CH ₂ -O-P)
RMN ³¹ P	85,94 ppm

Monoacide O,O 'di-Bromoocetyldithiophosphate



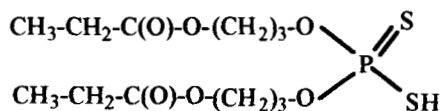
n°	46
Rendement	80% d'après RMN ¹ H
Aspect	Liquide vert
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	1,33(m, 24H CH ₂); 3,2(s, 1H SH); 3,48(t: 6,7 Hz, 4H Cl-CH ₂); 4,08(m, 4H CH ₂ -O-P);
RMN ³¹ P	85,09 ppm

Monoacide O,O 'di-Bromododecyldithiophosphate



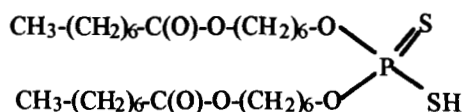
n°	47
Rendement	65% d'après RMN ¹ H
Aspect	Liquide vert
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	1,27(m, 40H CH ₂); 1,79(quintuplet:7,36Hz, 4H CH ₂ -CH ₂ -CH ₂); 3,37(t: 6,77 Hz, 4H Br-CH ₂); 4,1(m, 4H CH ₂ -O-P);
RMN ³¹ P	85,15 ppm

Monoacide O,O '-dipropionate de 3-propyl



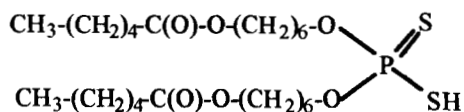
n°	48
Rendement	76% d'après RMN ¹ H
Aspect	Liquide vert
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	1,11(t: 7,51Hz, 6H <u>CH</u> ₃ -CH ₂); 2,03(quintuplet, 4H CH ₂ - <u>CH</u> ₂ -CH ₂); 2,28(quadruplet: 3,92 Hz, 4H <u>CH</u> ₂ -C(O)-O); 4,13(m, 4H <u>CH</u> ₂ -O-P et 4H CH ₂ -O-C);
RMN ³¹ P	85,99 ppm

Monoacide O,O '-dioctanoate de 6-hexyl



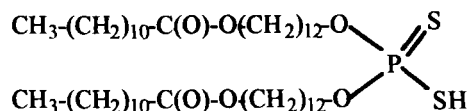
n°	49
Rendement	64% d'après RMN ¹ H
Aspect	Liquide vert
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	0,85(t, 6H <u>CH</u> ₃ -CH ₂); 1,25(m, 36H CH ₂); 2,23(t: 7,58Hz, 4H <u>CH</u> ₂ -C(O)-O); 4,01(m, 4H <u>CH</u> ₂ -O-P et 4H CH ₂ -O-C);
RMN ³¹ P	84,75 ppm et 85,06 ppm

Monoacide O,O '-dihexanoate de 6-hexyl



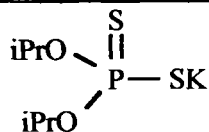
n°	50
Rendement	63% d'après RMN ¹ H
Aspect	Liquide vert
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	0,85(t: 6,77 Hz, 6H <u>CH</u> ₃ -CH ₂); 1,27(m, 28H CH ₂); 2,25(t: 7,51 Hz, 4H <u>CH</u> ₂ -C(O)-O); 4,02(m, 4H <u>CH</u> ₂ -O-P et 4H <u>CH</u> ₂ -O-C);
RMN ³¹ P	85,09 ppm et 85,41 ppm

Monoacide O,O'-didodecanoate de 12-dodecyl



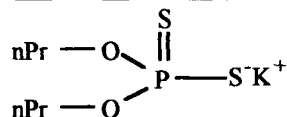
n°	51
Rendement	90% d'après RMN ¹ H
Aspect	Cristaux blanc
Caractérisation	Point de fusion : 51,1 °C
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	0,85(t: 6,68 Hz, 6H <u>CH</u> ₃ -CH ₂); 1,25(m, 76H CH ₂); 2,26(t: 7,67 Hz, 4H <u>CH</u> ₂ -C(O)-O); 4,03(t: 6,68 Hz, 4H <u>CH</u> ₂ -O-C); 4,08(m, 4H <u>CH</u> ₂ -O-P);
RMN ³¹ P	85,17 ppm et 84,96 ppm

O,O' diisopropyldithiophosphate de potassium



n°	52
Rendement	Quantitatif d'après RMN ¹ H
Aspect	sel blanc
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	1,37(d: 6,305 Hz, 12H CH ₃); 4,78 (m, 2H CH)
RMN ³¹ P	107,22 ppm

O,O' dipropyl dithiophosphate de potassium



n°	53
Rendement	quantitatif d'après RMN ¹ H
Aspect	sel blanc
Caractérisation	Ne se distille pas

9. Synthèse des dérivés phosphosoufrés

9.1. Par substitution nucléophile en milieu polaire protonant

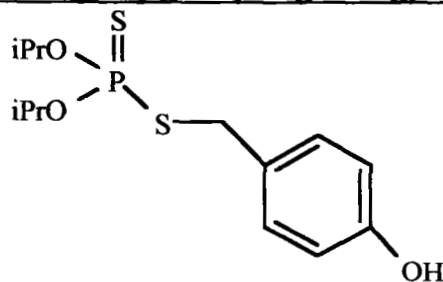
Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, on introduit 100 mmoles de O,O' diisopropyl dithiophosphate de potassium et 200 ml d'éthanol. On additionne goutte à goutte 100 mmoles du composé halogéné sur le milieu réactionnel. Le mélange est porté à reflux pendant une heure. Au retour à la température ambiante, le produit est récupéré après élimination par filtration des sous-produits formés et par évaporation du solvant

sous pression réduite. Le produit ainsi obtenu est purifiable par chromatographie sur colonne de gel d'alumine élué au méthanol.

9.2. Par catalyse par transfert de phase

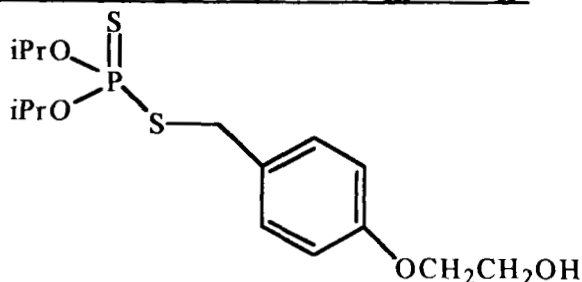
Dans un tricol muni d'un réfrigérant, on introduit sous forte agitation 27 mmoles de sel d'acide, 27 mmoles de composé halogéné en solution dans CCl₄ (60 ml), 20 ml d'eau et 0,8 g de chlorure de benzyl triéthyl ammonium. On porte le mélange à reflux pendant une heure. Après retour à température ambiante, on sépare la phase organique, et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit est ensuite lavé dans 25 ml de dioxanne et 1 ml d'HCl 10 N pour éliminer les dérivés silylés. On extrait la phase organique au CCl₄, elle est séché sur sulfate de sodium et le solvant évaporé sous pression réduite.

dithiophosphate de O,O' diisopropyl-S (4-hydroxy)-benzyl



n°	54
Rendement	Quantitatif d'après RMN ¹ H(méthode A)
Aspect	Liquide brun
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	1,3(d, 12H CH ₃); 4,1(d, 2H CH ₂); 4,8(m, 2H CH); 7(m,4H Ph)
RMN ³¹ P	91 ppm

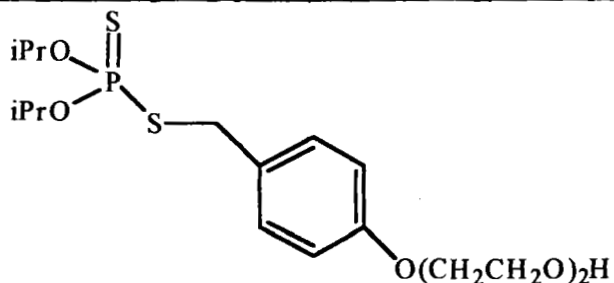
dithiophosphate de O,O' diisopropyl-S (4-éthoxy)-benzyl



n°	55
Rendement	83% d'après RMN ¹ H (méthode A)
Aspect	Liquide marron
Caractérisation	Ne se distille pas
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	1,3(d, 12H CH ₃); 3,9(t, 2H CH ₂); 4,1(m, 4H CH ₂ -CH ₂); 4,8(m, 2H CH);7(m', 4H Ph)

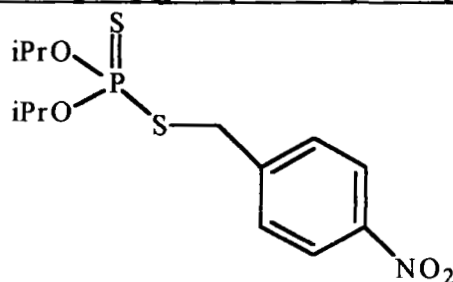
RMN³¹P (δ CDCl₃) 91 ppm

dithiophosphate de O,O' diisopropyl-S (4-diéthoxy)-benzyl



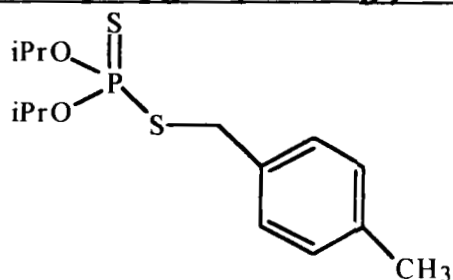
n° 56
Rendement 86% d'après RMN ¹H (méthode A)
Aspect Liquide marron
Caractérisation Ne se distille pas
RMN ¹H (δ CDCl₃) 1,2(d, 12H CH₃); 3,6(t, 2H CH₂); 3,7(m, 8H(CH₂-CH₂-O)₂);
4,1(d, 2H CH₂); 4,8(m, 2H CH); 7(m', 4H Ph)
RMN³¹P (δ CDCl₃) 91 ppm

dithiophosphate de O,O' diisopropyl-S (4-nitro)-benzyl



n° 57
Rendement 78% d'après RMN ¹H (méthode A)
Aspect Liquide jaune
Caractérisation Ne se distille pas
RMN ¹H (δ CDCl₃) 1,2(d, 12H CH₃); 4,1(d, 2H CH₂); 4,8(m, 2H CH); 7,5(m', 4H Ph)
RMN ³¹P (δ CDCl₃) 91ppm

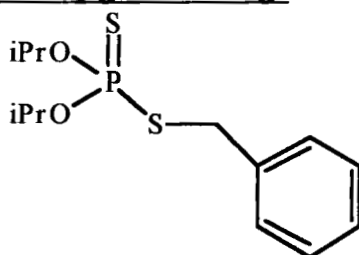
dithiophosphate de O,O' diisopropyl-S (4-méthyl)-benzyl



n° 58
Rendement 77% d'après RMN ¹H (méthode A)

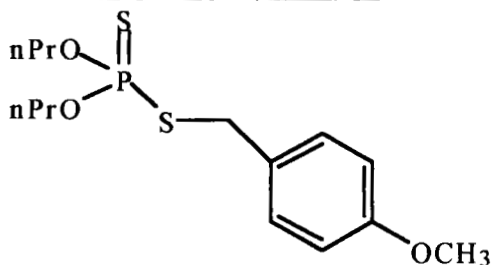
Aspect Liquide marron
 Caractérisation Ne se distille pas
 RMN ¹H (δ CDCl₃) 1,3(m, 12H CH₃); 2,2(s, 3H CH₃); 4,1(d, 2H CH₂); 4,8(m, 2H CH);
 7(m', 4H Ph)
 RMN³¹P (δ CDCl₃) 91ppm

dithiophosphate de O,O' diisopropyl-S -benzyl



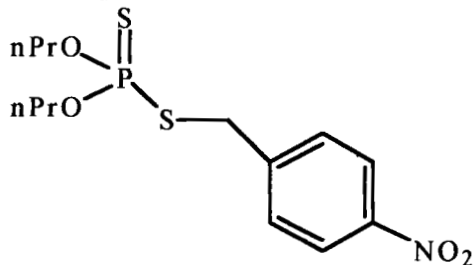
n° 59
 Rendement 81% d'après RMN ¹H (méthode A)
 Aspect Liquide marron
 Caractérisation Ne se distille pas
 RMN ¹H (δ CDCl₃) 1,3(d, 12H CH₃); 4,1(d, 2H CH₂); 4,8(m, 2H CH); 7,3(m, 5H Ph)
 RMN³¹P (δ CDCl₃) 91 ppm

dithiophosphate de O,O' dipropyl-S (4-)benzyl



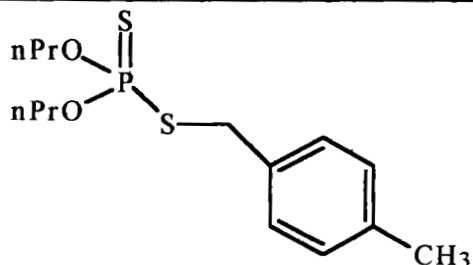
n° 60
 Rendement 79% d'après RMN ¹H (méthode A)
 Aspect Liquide marron
 Caractérisation Ne se distille pas
 RMN ¹H (δ CDCl₃) 1(t, 3H CH₃); 1,8(m, 2H CH₂); 3,7(s, 3H CH₃); 3,9(m, 2H CH₂);
 4,1(d, 2H CH₂); 7(m', 4H Ph)
 RMN³¹P 91 ppm

dithiophosphate de O,O' dipropyl-S (4-nitro)-benzyl



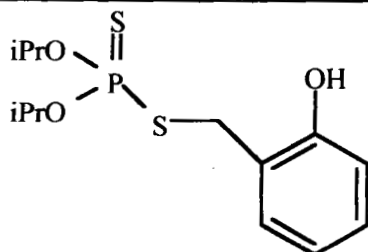
n° 61
Rendement 82% d'après RMN ¹H (méthode A)
Aspect Liquide jaune
Caractérisation Ne se distille pas
RMN ¹H (δ CDCl₃) 1(t, 3H CH₃); 1,7(m, 2H CH₂); 3,8(m, 2H CH₂); 4,1(d, 2H CH₂);
7,5(m', 4H Ph)
RMN³¹P (δ CDCl₃) 91 ppm

dithiophosphate de O,O' dipropyl-S (4-méthyl)-benzyl



n° 62
Rendement 78% d'après RMN ¹H (méthode A)
Aspect Liquide brun
Caractérisation Ne se distille pas
RMN ¹H (δ CDCl₃) 1(t, 3H CH₃); 1,7(m, 2H CH₂); 2,2(s, 3H CH₃); 4,1(d, 2H CH₂);
3,8(m, 2H CH₂); 7,2(m', 4H Ph)
RMN³¹P (δ CDCl₃) 91 ppm

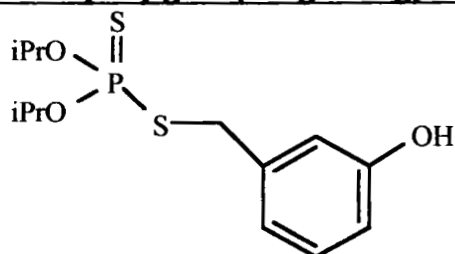
dithiophosphate de O,O' diisopropyl-S (2-hydroxy)-benzyl



n° 63
Rendement Quantitatif d'après RMN ¹H (méthode A)/ (méthode B)
Aspect Liquide brun
RMN ¹H (δ CDCl₃) 1,28(d, 12H CH₃); 4,14(d, 2H CH₂); 4,78(m, 2H CH); 6(s, 1H OH);
6,85(m, 4H Ph)

RMN ³¹P 91,81 ppm

dithiophosphate de O,O' diisopropyl-S (3-hydroxy)-benzyl



n° 64

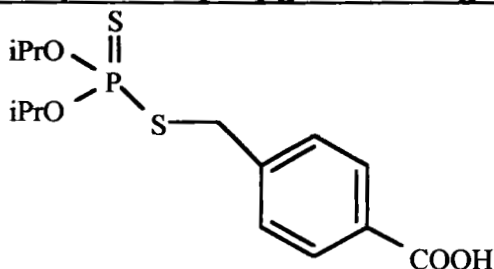
Rendement Quantitatif d'après RMN ¹H (méthode A) / (méthode B)

Aspect Liquide brun

RMN ¹H (δ CDCl₃) 1,29(d, 12H CH₃); 4,01(d, 2H CH₂); 4,74(m, 2H CH); 5,5(s, 1H OH); 6,73(m, 4H Ph)

RMN ³¹P 90,26 ppm

Acide dithiophosphate de O,O' diisopropyl-S 4-benzylrique



n° 65

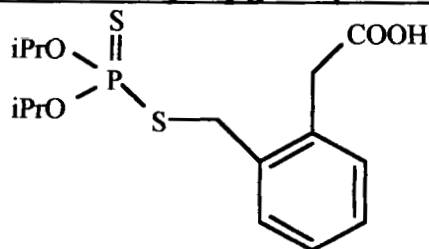
Rendement Quantitatif d'après RMN ¹H (méthode B)

Aspect solide jaune

RMN ¹H (δ CDCl₃) 1,33(d, 12H CH₃); 4,01(d, 2H CH₂); 4,51(m, 2H CH); 7,5(m, 4H Ph); 10,61(s, 1H OH)

RMN ³¹P 89,36 ppm

Acide dithiophosphate de O,O' diisopropyl S (2-benzyl)acétique



n° 66

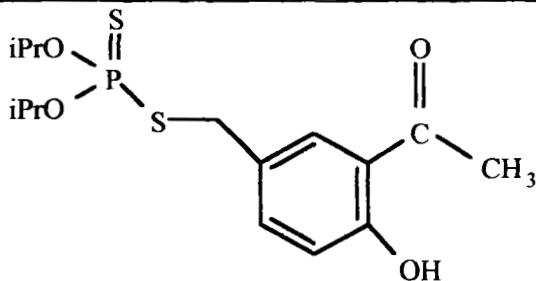
Rendement Quantitatif d'après RMN ¹H (méthode B)

Aspect Liquide brun

RMN ¹H (δ CDCl₃) 1,16(d, 12H CH₃); 3,82(s, 2H CH₂); 4,13(d, 2H CH₂); 4,75(m, 2H CH); 7,17(m, 4H Ph)

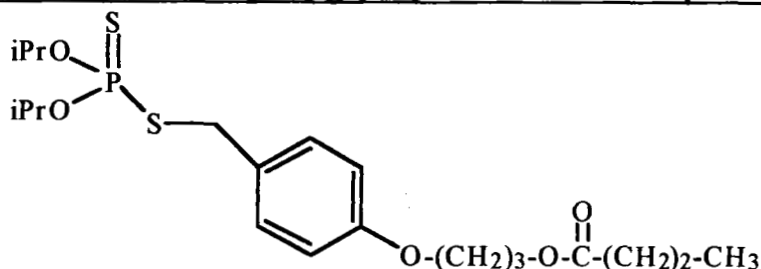
RMN ³¹P 89,36 ppm

dithiophosphate de O,O 'diisopropyl S (4-hydroxy 3- oxo éthane) -benzyl



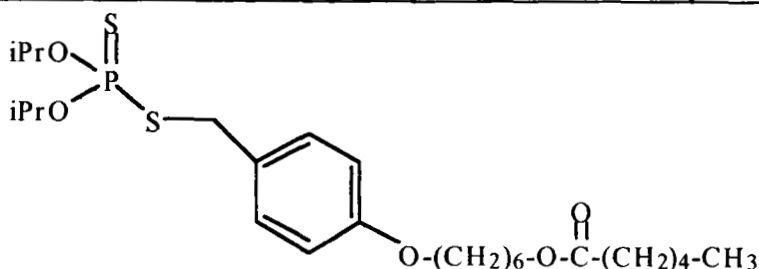
n°	67
Rendement	Quantitatif d'après RMN ¹ H (méthode B)
Aspect	Liquide brun
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	1,2(d, 12H CH ₃); 2,56(s, 3H CH ₃); 3,99(d, 2H CH ₂); 4,65(m, 2H CH); 6,80(m, 3H Ph); 12,16(s, 1H OH)
RMN ³¹ P	90,37 ppm

Dithiophosphate de O,O 'diisopropyl, S(butanoate de 3-(4-benzoyloxy)propyl)



n°	68
Rendement	Quantitatif d'après RMN ¹ H (méthode A)
Aspect	Liquide marron
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	0,89(t: 6,5 Hz, 3H CH ₃); 1,27(m, 12H CH ₃); 1,53(sextuplet, 2H CH ₂ -CH ₂ -CH ₃); 2,11(quintuplet, 2H CH ₂ -CH ₂ -CH ₂); 2,27(t, 2H CH ₂ -C-(O)-O); 4,01(d, 2H CH ₂ -S); 4,24(t, 2H CH ₂ -O-Ph); 4,78(m, 2H CH-O); 6,83(d, 2H Ph); 7,26(d, 2H Ph);
RMN ³¹ P	90,38 ppm

Dithiophosphate de O,O 'diisopropyl, S(hexanoate de 6-(4-benzoyloxy)hexyl)

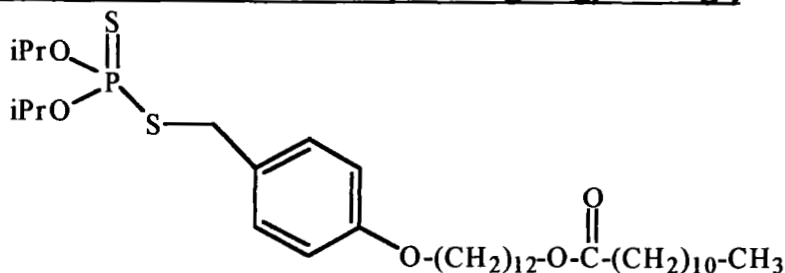


n°	69
Rendement	Quantitatif d'après RMN ¹ H
Aspect	Liquide marron

RMN ^1H (δ CDCl_3) 0,87(t, 3H $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1,29(m, 12 H $\text{CH}_3\text{-CH}$ et 14 H CH_2);
 2,26(t: 7,56 Hz, 2H $\text{CH}_2\text{-C(O)-O}$); 3,91(t: 6,39 Hz, 2H Ph-O-CH_2);
 4,05(t, 2H $\text{CH}_2\text{-O-C(O)}$); 4,05(d: 13,35 Hz, 2H $\text{S-CH}_2\text{-Ph}$);
 4,81(m, 2H CH); 6,80(d, 2H Ph); 7,23(d, 2H Ph);

RMN ^{31}P 90,44 ppm

Dithiophosphate de
O,O'-diisopropyl,S-(dodecanoate de 12-(4-benzyloxy)dodecyl)



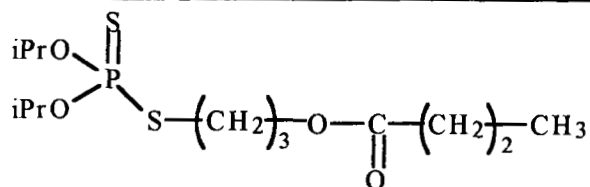
n° 70
 Rendement Quantitatif d'après RMN ^1H

Aspect Liquide marron

RMN ^1H (δ CDCl_3) 0,87(t, 3H $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1,25(m, 12 H $\text{CH}_3\text{-CH}$ et 38H CH_2);
 2,25(t: 7,56 Hz, 2H $\text{CH}_2\text{-C(O)-O}$); 3,92(t, 2H Ph-O-CH_2);
 4,04(t, 2H $\text{CH}_2\text{-O-C(O)}$); 4,05(d: 11,72 Hz, 2H $\text{S-CH}_2\text{-Ph}$);
 4,7(m, 2H CH); 6,83(d, 2H Ph); 7,22(d, 2H Ph);

RMN ^{31}P 90,44 ppm

Dithiophosphate de O,O'-diisopropyl,S-(butanoate de 3-propyl)



n° 71
 Rendement 55% d'après RMN ^1H (méthode B)

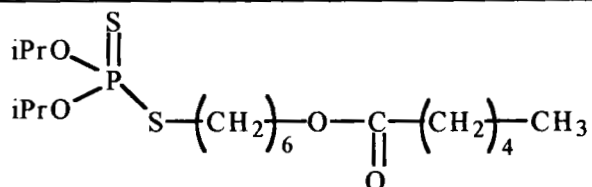
Aspect Liquide marron

Purification Chromatographie sur colonne de silice

RMN ^1H (δ CDCl_3) 0,90(t: 7,38 Hz, 3H $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1,32(m, 12H $\text{CH}_3\text{-CH}$);
 1,62(sextuplet: 7,37 Hz, 2H $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$);
 2,06(quintuplet, 2H $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$); 2,9(m, 2H S-CH_2);
 2,24(t: 7,42 Hz, 2H $\text{CH}_2\text{-C(O)-O}$); 4,1(t, 2H $\text{CH}_2\text{-O}$); 4,8(m, 2H CH)

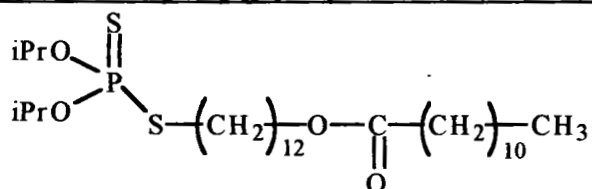
RMN ^{31}P 91,41 ppm

Dithiophosphate de O,O'-diisopropyl, S-(hexanoate de 6-hexyl)



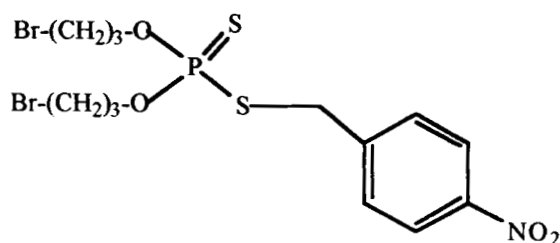
n°	72
Rendement	78% (méthode B) / 50% (méthode A) d'après RMN ¹ H
Aspect	Liquide brun
Purification	Chromatographie sur colonne de silice éluée au chloroforme
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	0,91(t, 3H CH ₂ -CH ₃); 1,32(m, 12H CH-CH ₃ et 14H CH ₂); 2,30(t, 2H CH ₂ -C-(O)-O); 2,82(m, 2H S-CH ₂); 4,07(t, 2H CH ₂ -O-C(O)); 4,78(m, 2H CH ₃ -CH);
RMN ³¹ P	92,05 ppm

Dithiophosphate de O,O'-diisopropyl, S-(dodecanoate de 12-dodecyl)



n°	73
Rendement	75 % d'après RMN ¹ H (méthode B)
Aspect	Liquide brun
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	0,85(t, 3H CH ₂ -CH ₃); 1,26(m, 12H CH-CH ₃ et 38 H CH ₂); 2,17(t, 2H CH ₂ -C-(O)-O); 2,87(m, 2H S-CH ₂); 4,03(t, 2H CH ₂ -O-C(O)); 4,83(m, 2H CH ₃ -CH);
RMN ³¹ P	92,08 ppm

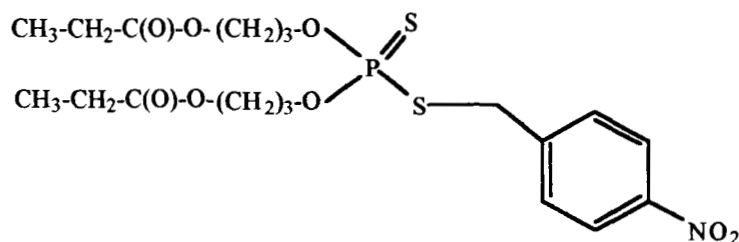
Dithiophosphate de O,O'-di 3-bromopropyl, S-para nitro benzène



n°	74
Rendement	75% d'après RMN ¹ H
Aspect	Liquide jaune
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	1,77(quintuplet, 4H CH ₂ -CH ₂ -CH ₂); 3,40(t: 6,25 Hz, 2H Br-CH ₂); 4,07(m, 4H CH ₂ -O-P); 4,15(d, 2H S-CH ₂ -Ph); 7,53(d, 2H Ph); 8,16(d, 2H Ph);

RMN ³¹P 94,39 ppm

Dithiophosphate de O,O'-dipropionate de 3-propyl, S-para nitro benzène



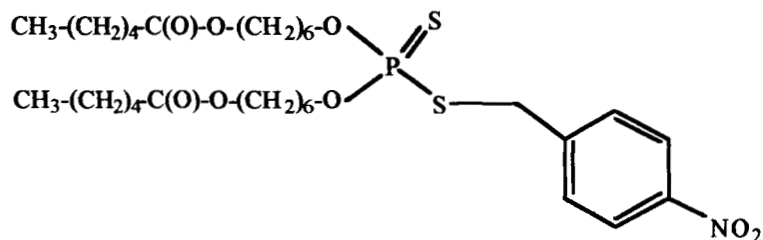
n° 75

Aspect Liquide marron

RMN ¹H (δ CDCl₃) 1,04(t: 6,7 Hz, 6H CH₃-CH₂);
1,75(quintuplet: 6,09 Hz, 2H CH₂-CH₂-CH₂);
2,23(quadruplet: 7,54 Hz, 4H CH₂-C(O)-O);
4,02(m, 4H CH₂-O-C et 4H CH₂-O-P);
4,11(d: 17,25 Hz, 2H S-CH₂-Ph); 7,52(d: 8,55 Hz, 2H Ph);
8,15(d: 8,58 Hz, 2H Ph);

RMN ³¹P 94,29 ppm

Dithiophosphate de O,O'-dihexanoate de 6-hexyl, S-para nitro benzène



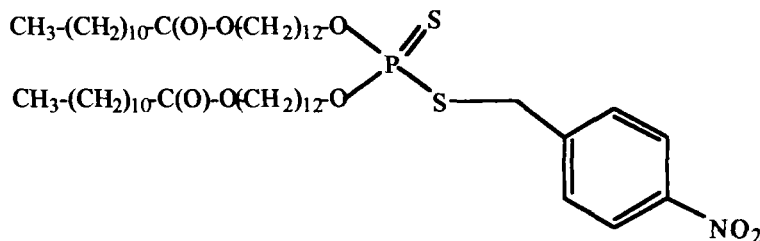
n° 76

Aspect Liquide marron

RMN ¹H (δ CDCl₃) 0,86(t: 6,85 Hz, 6H CH₃-CH₂); 1,24(m, 28H CH₂);
2,25(t: 7,59 Hz, 4H CH₂-C(O)-O);
4,02(m, 4H CH₂-O-C et 4H CH₂-O-P);
4,11(d: 17,25 Hz, 2H S-CH₂-Ph); 7,52(d: 8,55 Hz, 2H Ph);
8,15(d: 8,58 Hz, 2H Ph);

RMN ³¹P 93,52 ppm

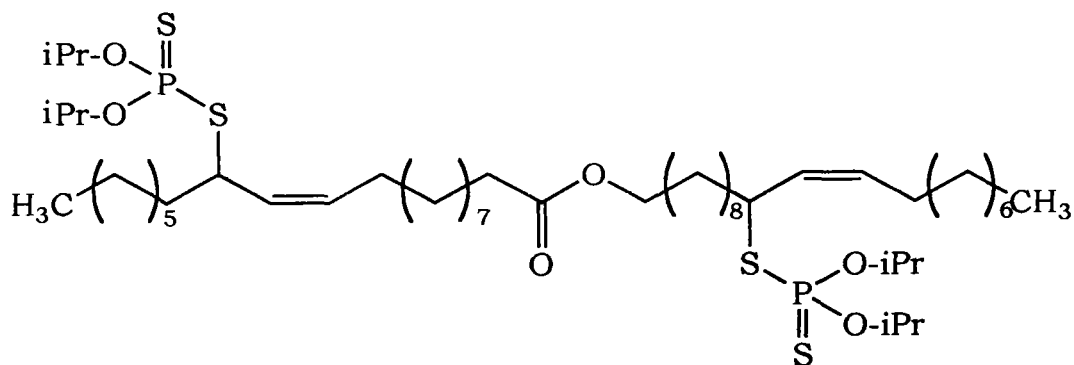
Dithiophosphate de O,O'-didodecanoate de 12-dodecyl, S-para nitro benzène



n°	77
Aspect	Liquide marron
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	0,85(t: 6,89 Hz, 6H CH ₃ -CH ₂); 1,25(m, 76H CH ₂); 2,25(t:7,5Hz,4H CH ₂ -C(O)-O); 4,02(m,4H CH ₂ -O-C et 4H CH ₂ -O-P); 4,12(d: 17,275 Hz, 2H S-CH ₂ -Ph);7,52(d: 8,66 Hz, 2H Ph); 8,16(d: 8,605 Hz, 2H Ph);
RMN ³¹ P	93,17 ppm

10. Fonctionnalisation du jojoba

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit 10 mmoles d'huile de jojoba, 22 mmoles de N-Bromosuccinimide, et une pointe de spatule d'AIBN dans 100 ml de CCl₄. Le mélange est porté à reflux sous argon pendant 12 heures. Après refroidissement du milieu, on filtre la solution pour éliminer les sels formés au cours de la réaction. Cette solution de jojoba dibromé dans CCl₄ est placée dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique. On lui additionne 20 mmole de O,O' diisopropyl dithiophosphate de potassium, 5 ml d'eau et 0,227 g de Benzyltriéthylammonium chloride. On porte à reflux 24 heures. On sépare la phase aqueuse de la phase organique. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé sous pression réduite.

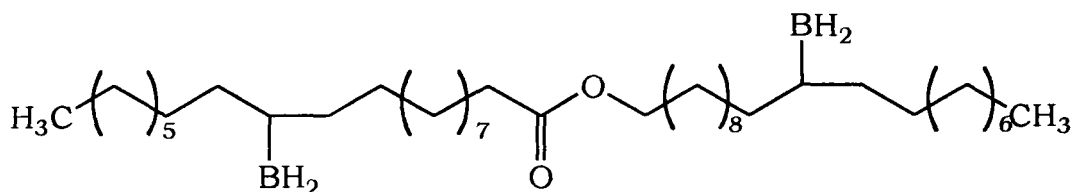


n°	78
Aspect	solide amorphe blanc
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	0,85(t, 6H CH ₃); 1,26(m, 52H CH ₂); 2,25(t:J= 7,5 Hz, 2H <u>CH</u> ₂ -C(O)); 4,02(t:6,7 Hz, 2H <u>CH</u> ₂ -O-C(O)); 4,79(m, 4H CH-O-P); 5,30(m, CH=CH)
RMN ³¹ P	91,21ppm

11. Fonctionnalisation du jojoba saturé

1.1. Jojoba boré

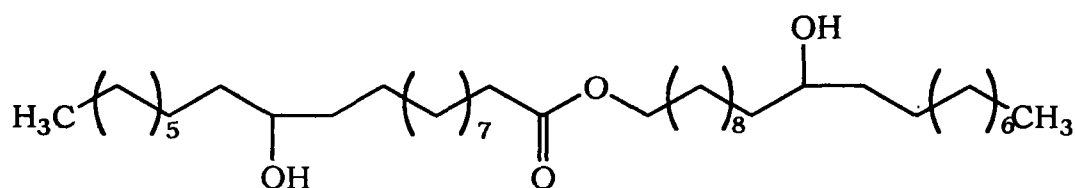
Dans un tricol, placé sous argon, muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit 100 ml de CCl₄, 10 mmoles d'huile de jojoba. Le mélange est refroidi à 0°C, puis on additionne 20 mmoles de Borane Méthyl Sulfure(10M). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation magnétique jusqu'au retour à température ambiante (1 heure). Le borane **N° 79** ainsi formé est récupéré après évaporation sous pression réduite du solvant, puis stocké sous argon.



n°	79
Aspect	Liquide jaune pâle
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	0,85(t, 6H CH ₃); 1,26(m, 54H CH ₂); 2,25(t:J= 7,5 Hz, 2H <u>CH</u> ₂ -C(O)); 2,5(m, 2H <u>CH</u> -BH ₂); 4,02(t:6,7 Hz, 2H <u>CH</u> ₂ -O-C(O));
IR net	BH ² (2300 cm ⁻¹); RCOOR'(1740 cm ⁻¹)

1.2. Jojoba hydroxylé

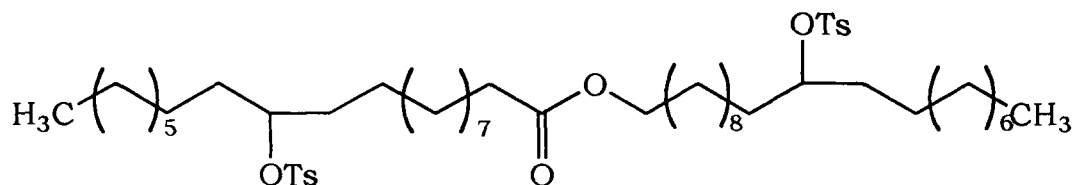
10 mmoles de produit **N° 79** sont méthanolisées à l'aide de 50 ml de méthanol, puis traité par une solution de 10 mmole de NaOH 3N, et 40 mmole de H₂O₂ à 30% dans 40 ml de THF pendant 2 heures. Le jojoba hydroxylé ainsi formé est isolé après extraction de la phase aqueuse au CH₂Cl₂.



n°	80
Aspect	Liquide jaune pâle
RMN ¹ H (δ CDCl ₃)	0,85(t, 6H CH ₃); 1,26(m, 54H CH ₂); 2,25(t:J= 7,5 Hz, 2H <u>CH</u> ₂ -C(O)); 3,5(m, 2H <u>CH</u> -OH); 4,02(t:6,7 Hz, 2H <u>CH</u> ₂ -O-C(O));
IR net	OH(3300 cm ⁻¹); RCOOR'(1740 cm ⁻¹)

1.3. Tosylation du jojoba hydroxylé

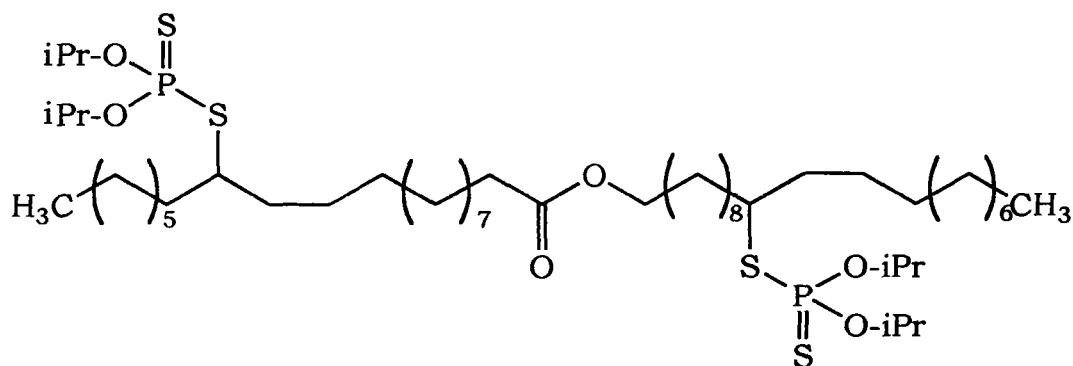
Dans un tricol, muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit 35 ml de CCl₄, 20 mmoles de chlorure de tosylo. Sur ce mélange sont additionnées 10 mmoles du produit N° 80. Le milieu réactionnel est maintenu à reflux sous agitation magnétique pendant 12 heures. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé sous pression réduite et le composé **N° 81** ainsi formé est identifié par RMN ¹H.



n° 81
 Aspect Liquide jaune
 RMN ¹H (δ CDCl₃) 0,85(t, 6H CH₃); 1,26(m, 54H CH₂);
 2,25(t:J= 7,5 Hz, 2H CH₂-C(O)); 3(s, 6H CH₃-Ph);
 3,5(m, 2H CH-OH); 4,02(t:6,7 Hz, 2H CH₂-O-C(O)); 7(m, 8H Ph)

1.4. Jojoba phosphosoufré

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on place 10 mmoles de jojoba tosylé N° 81, et 50 ml de CCl₄. On lui additionne 20 mmole de O,O' diisopropyl dithiophosphate de potassium, 5 ml d'eau et 0,227 g de Benzyltriéthylammonium chloride. On porte à reflux 24 heures. On sépare la phase aqueuse de la phase organique. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé sous pression réduite.



n° 82
 Aspect solide amorphe blanc
 RMN ¹H (δ CDCl₃) 0,85(t, 6H CH₃); 1,26(m, 54H CH₂);
 2,25(t:J= 7,5 Hz, 2H CH₂-C(O));
 4,02(t:6,7 Hz, 2H CH₂-O-C(O)); 4,79(m, 4H CH-O-P);
 RMN ³¹P 91,21ppm

ANNEXE

ANNEXE

NOUVELLE DEMANDE DE BREVET

DESTINATAIRE(S) G. SANZ - SOL/DRDM J.-G. MENARD - U/DIR PI
H. DERULE - SOL/LEDEPP
H. JACOBS - SOL/LEDEPP
A. DICKO - Uni. METZ
G. GUINET - Uni. METZ

DOSSIER(S) LIE(S)**EXTENSION(S)****DEPOSANT(S) PRIORITAIRE(S)** SOLLAC**TITULAIRE(S) DU BREVET** SOLLAC**DEPOT PRIORITAIRE**

FRANCE

DEPOT : 28-JAN-1999 99 00926

PUBLICATION :

EXPIRATION : 28-JAN-2019

INVENTEUR(S)

DERULE HERVE (SOL)
JACOBS HUBERT (SOL)
DICKO AMADOU (UNV)
GUINET PEGGY (UNV)

DOSSIER 99 00926**Référence** SOL 97/067**AFFECTATION**

SOLLAC DRDM

N° d'origine**RESPONSABLE**

JEAN-PH. BROWAEYS

TITRE

Emulsion d'huile dans l'eau comprenant au moins un additif de lubrification.

RESUME

Emulsion destinée à un traitement de lubrification d'une surface de tôle d'acier, où l'additif est choisi dans le groupe des O,O-dialkyl-dithiophosphates d'hydroxybensyle.

Les tôles d'acier nu traitées à l'aide de cette émulsion présentent de très bonnes propriétés tribologiques, même si la densité d'émulsion appliquée est inférieure ou égale à 1 g/m² à l'état séché.

On peut obtenir des tôles huilées d'aspect sec ne nécessitant aucun rehuilage avant mise en forme, même par emboutissage.

Fig. 2.

Observations

SOLLAC

Émulsion d'huile dans l'eau comprenant au moins un additif de lubrification.

Abrégé du contenu technique de l'invention

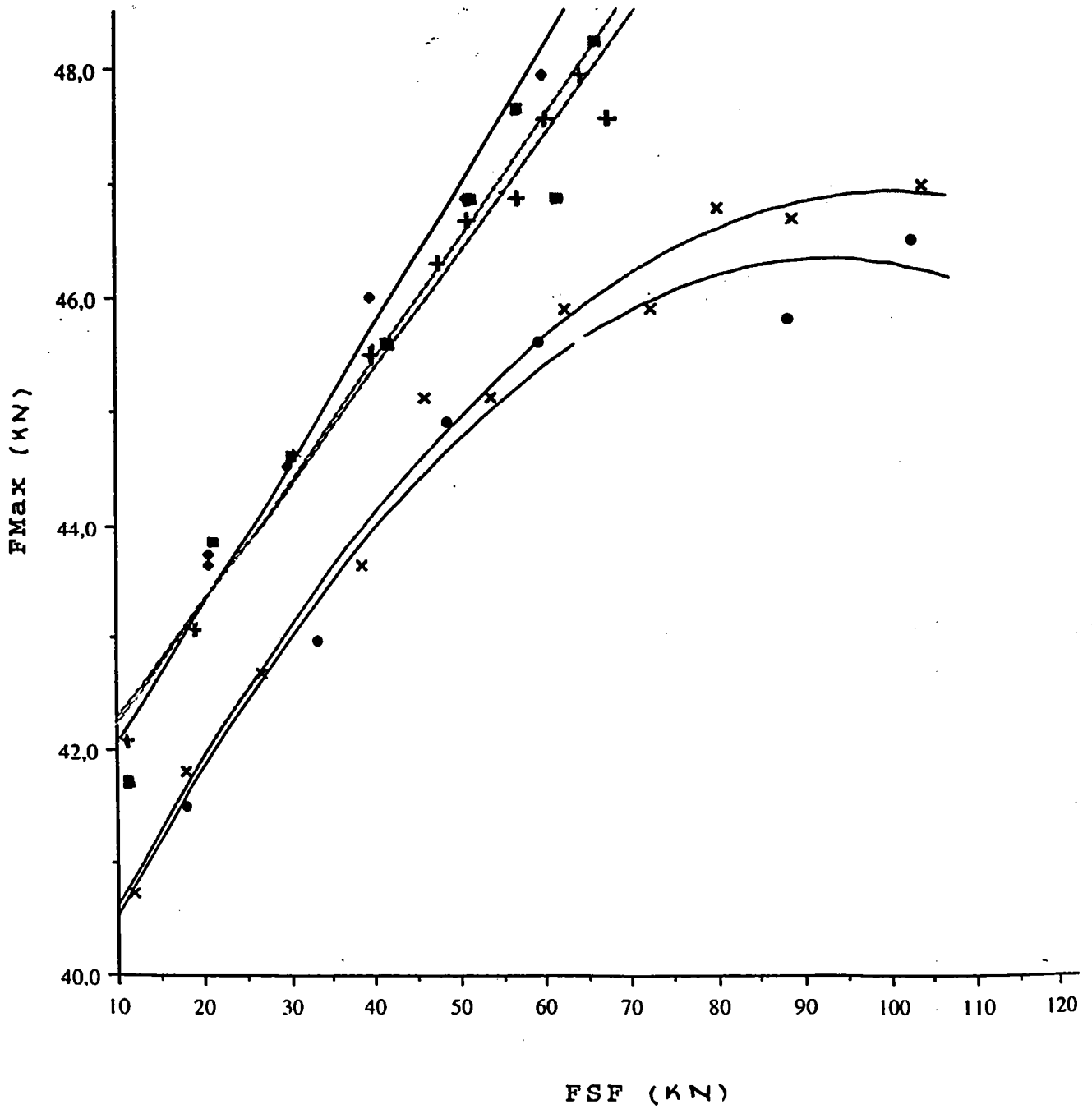
Émulsion destinée à un traitement de lubrification d'une surface de tôle d'acier, où l'additif est choisi dans le groupe des O,O-dialkyl-dithiophosphates d'hydroxybenzyle.

Les tôles d'acier nu traitées à l'aide de cette émulsion présentent de très bonnes propriétés tribologiques, même si la densité d'émulsion appliquée est inférieure ou égale à 1 g/m² à l'état séché.

On peut obtenir des tôles huilées d'aspect sec ne nécessitant aucun rehuilage avant mise en forme, même par emboutissage.

Fig.2.

Figure pour l'abrégé



Émulsion d'huile dans l'eau comprenant au moins un additif de lubrification.

L'invention concerne un additif pour huile soluble destiné à renforcer le pouvoir lubrifiant de cette huile, notamment lorsqu'elle est appliquée en film
5 mince et « sec » sur une surface d'acier.

On utilise ce type d'huile soluble dans les opérations de travail des métaux, comme décrit par exemple dans le brevet US 4 027 512.

Pour préparer les opérations de mise en forme de tôle d'acier nu, par exemple par emboutissage, il est connu d'effectuer un traitement de huilage de
10 la surface de cette tôle destinée à venir en contact avec les surfaces des outils de mise en forme.

Ce traitement de huilage est destiné à assurer une bonne lubrification entre la surface de tôle et celle des outils dans les conditions de la mise en forme.

15 Appliqué sur des tôles d'acier nu, ce traitement de huilage a souvent une autre fonction de protection temporaire contre la corrosion, comme décrit dans le brevet EP 0 577 486 de la Société SOLLAC.

Pour effectuer des traitements de surface de type « huilage », il est connu d'utiliser :

20 - soit des huiles dites « entières », c'est à dire se présentant sous une phase liquide homogène huileuse,

- soit des huiles dites « solubles », c'est à dire émulsionnables dans l'eau, appliquées en émulsion, l'émulsion présentant au moins deux phases différentes, une phase liquide aqueuse et une phase huileuse dispersée dans
25 la phase aqueuse.

Un avantage des huiles solubles sur les huiles entières est qu'elles permettent d'obtenir plus facilement des dépôts homogènes très minces ou de très faible densité surfacique, par exemple inférieure ou égale à 1 g/m².

En effet, contrairement aux huiles entières, les huiles solubles peuvent
30 être facilement appliquée par pulvérisation, ce qui permet d'assurer un dépôt homogène de très faible épaisseur sur la surface à traiter.

Le brevet EP 0 577 486 déjà cité, décrit un procédé de traitement de surface d'une pièce métallique à l'aide d'une émulsion d'huile ; selon l'invention objet de ce brevet, ce traitement est adapté pour former, sur cette surface, un film homogène et protecteur, d'aspect sec, mince et de densité surfacique 5 inférieure à 1 g/m².

Le brevet US 4 027 512 déjà cité, décrit l'utilisation d'acides gras comme additifs renforçant le pouvoir lubrifiant d'huiles solubles pour le travail des métaux et le procédé d'incorporation de ces additifs aux émulsions.

Parmi les avantages liés à l'application de films d'huile très minces sur 10 des surfaces métalliques, on peut citer :

- la facilité de manipulation de ces pièces, du fait qu'elles n'ont pas un aspect « gras » ;

- la suppression, dans certains cas, d'une étape de dégraissage préalable à des opérations ultérieures de transformation, comme par exemple 15 d'émaillage ou de mise en peinture ;

- au contraire, en cas de nécessité de dégraissage ultérieur, la facilitation du dégraissage puisque les quantités d'huile à enlever sont plus faibles.

- la possibilité d'obtenir une protection temporaire efficace contre la corrosion, notamment sur des tôles d'acier nus comme décrit dans le brevet EP 20 0 577 486 déjà cité.

Malheureusement, les propriétés lubrifiantes des films minces obtenus à partir d'une émulsion d'huile dans l'eau sont généralement moins bonnes que celles de films plus épais obtenus par application d'huiles entières ; en effet, sur film mince :

- 25 - on se heurte souvent à des problèmes de brouillage ;
- le coefficient de frottement et/ou la force maximale d'emboutissage (telle que définie au paragraphe « MÉTHODES » ci-après) sont trop élevés.

L'invention a pour but de proposer un additif pour augmenter le pouvoir lubrifiant des huiles solubles lorsqu'elles sont appliquées sur des surfaces 30 d'acier nu, notamment lorsqu'elles sont appliquées en film mince et sec sur ces surfaces.

A cet effet, l'invention a pour objet une émulsion d'huile dans l'eau destinée à un traitement de lubrification d'une surface d'acier, du type comprenant au moins un additif de lubrification, caractérisé en ce que l'au moins un additif est choisi dans le groupe des O,O-dialkyl-dithiophosphates
5 d'hydroxybenzyle.

De préférence, afin d'augmenter encore plus le pouvoir lubrifiant pour l'emboutissage, cet additif est choisi dans le groupe des O,O-dialkyl-dithiophosphates d'hydroxybenzyle non substitué, notamment par un groupement polaire.

10 De préférence, l'additif utilisé est ainsi le O,O-di-isopropyl-dithiophosphate de 4-hydroxy-benzyle.

De préférence, la proportion d'additif de lubrification dans la phase huileuse de l'émulsion est comprise entre 2% et 6%.

L'invention a également pour objet un procédé de traitement de
15 lubrification de surface d'acier comprenant les étapes d'application de cette émulsion sur cette surface suivie d'un séchage adapté pour former un film sec sur ladite surface, le film sec présentant de préférence une densité surfacique inférieure ou égale à 1 g/m².

L'invention a également l'utilisation de ce procédé de traitement pour
20 lubrifier des tôles d'acier avant mise en forme, puisque les tôles huilées d'aspect sec obtenues par ce procédé de traitement ne nécessitent aucun rehuilage avant la mise en forme, même par emboutissage.

Dans le cas où l'on procède à cette lubrification sur une tôle destinée à l'émaillage ou à la mise en peinture, l'invention permet avantageusement
25 d'éviter toute opération de dégraissage postérieurement à cette lubrification et antérieurement à cet émaillage ou mise en peinture à proprement parler.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif, et en référence aux figures annexées 1 à 4 qui illustrent les variations de la force maximale
30 d'emboutissage (F Max. en kN) en fonction de la force de serre-flan (FSF en kN) mesurée sur différents échantillons de tôles d'acier dans les conditions

indiquées au paragraphe « MÉTHODES » et à la description détaillée des exemples 1, 5 et 6.

On va maintenant décrire la préparation d'une émulsion selon l'invention.

Les composants nécessaires pour préparer l'émulsion sont : la ou les huiles, le ou les émulseurs pour former et maintenir l'émulsion, et, selon l'invention, au moins un additif de lubrification choisi dans le groupe des O,O-dialkyl- dithiophosphates d'hydroxybenzyle ; ces composants forment la « base huileuse » à laquelle il suffit de rajouter de l'eau pour obtenir l'émulsion selon l'invention.

La nature et les proportions des huiles et émulseurs utilisés sont connus en eux-mêmes et ne seront pas décrits ici en détail.

D'autres additifs peuvent être rajoutés à la « base huileuse » ou à l'émulsion, comme des inhibiteurs de corrosion , des agents filmogènes, des agents anti-mousse, des agents bactéricides, ou autres ; ces additifs sont connus en eux-mêmes et ne seront pas décrits ici en détail.

Pour la préparation de l'additif de lubrification selon l'invention, on se référera notamment aux documents suivants :

- les documents GB 1 506 917 (SHELL), US 3 745 148 et US 3 865 906 (ETHYL Corp.) décrivent divers produits de la même famille que celle des additifs selon l'invention, à savoir de la famille des O,O-dialkyl-dithiophosphates d'hydroxy-benzyle non substitué ou substitué alkyle ; ces documents décrivent également des procédés de préparation de ces produits et leur utilisation comme agent anti-oxydant dans des compositions lubrifiantes de haute viscosité (GB 1 506 917) ou des caoutchoucs synthétiques (US 3 745 148 et US 3 865 906).

- le document EP 592 956 (LUBRIZOL) décrit une composition lubrifiante (entière ou soluble) contenant de l'huile, un additif résultant de la réaction entre un dimercaptothiadiazole et une oléfine aliphatique, et, selon la revendication 5, 0,1-1% à 5-7% d'un dithiophosphate de métal comme agent extrême pression (page 2, ligne 23 - pages 12-13) ; l'exemple 5 décrit spécifiquement l'utilisation, comme additif extrême pression, de l'isopropyl méthylamyl dithiophosphate de zinc.

- le document EP 719 315 (EXXON) décrit l'utilisation d'un O,O-dialkyl-dithiophosphates de métaux comme agents anti-usure dans les huiles de moteur de combustion interne.

Ainsi, pour la synthèse de l'additif de lubrification selon l'invention, à savoir les O,O-dialkyl-dithiophosphates d'hydroxybenzyle, on se référera notamment au document US 3 745 148, qui décrit à cette fin l'utilisation des chlorures cités à la colonne 4, lignes 52 à 54 (pour les hydroxybenzyle non substitués) et de la colonne 4, ligne 70 à la colonne 5, ligne 35 (pour les hydroxybenzyle substitués).

10 De préférence, comme additif de lubrification selon l'invention, on utilise le O,O-di-isopropyl-dithiophosphate de 4-hydroxy-benzyle, ou de 2-hydroxy-benzyle, ou de 3-hydroxy-benzyle, ou le O,O-di-isopropyl-dithiophosphate de 3-oxoéthane-4-hydroxy-benzyle.

Le groupement oxoéthane désigne le radical $-\text{CO}-\text{CH}_3$.

15 Les proportions d'additif de lubrification à rajouter à la base huileuse sont de préférence comprises entre 2% et 6% environ ; à 2%, on observe un effet significatif mais la plupart des essais ont été réalisés à 5%.

Pour la préparation de l'émulsion de traitement, on mélange d'abord les différents composants liposolubles de la base huileuse y compris les additifs de lubrification selon l'invention et on met ensuite en émulsion la base huileuse obtenue en ajoutant de l'eau sous forte agitation ; la proportion d'eau ou la proportion phase aqueuse / phase huileuse est adaptée d'une manière classique.

25 On va maintenant décrire le procédé de traitement de surface d'acier utilisant cette émulsion selon l'invention.

La surface d'acier à traiter est une surface de tôle destinée à la mise en forme, par exemple par emboutissage.

Pour une opération d'emboutissage de tôle, il est souvent nécessaire de procéder au huilage préalable des outils d'emboutissage et de la tôle.

30 Pour le huilage de la tôle, on va donc utiliser l'émulsion selon l'invention ; on applique donc d'une manière classique une couche d'émulsion uniforme sur la tôle, par exemple par pulvérisation ou par trempé, puis on sèche la couche

appliquée, par exemple par soufflage d'air chaud, de manière à obtenir un film uniforme et sec sur la surface d'acier de la tôle ; cette méthode d'application suivie d'un séchage est notamment décrite dans le brevet EP 0 577 486 déjà cité.

5 Le séchage est adapté pour éliminer la quasi-totalité de l'eau de la couche d'émulsion appliquée ; le séchage n'est pas trop poussé pour éviter tout risque de dégradation des composants de la base huileuse.

On obtient ainsi une tôle d'acier traitée selon l'invention, c'est à dire revêtue d'un film à base d'huile comprenant l'additif de lubrification selon
10 l'invention.

En effectuant des tests d'emboutissage comparatifs de cette tôle d'acier traitée selon l'invention et de la même tôle d'acier traitée de la même façon à l'aide d'une émulsion identique à la différence près qu'elle ne comporte pas d'additif de lubrification selon l'invention, on constate que la tôle d'acier traitée
15 selon l'invention présente de bien meilleures propriétés tribologiques que la tôle d'acier traitée à l'aide de l'émulsion ne comportant pas d'additif ; cette constatation met en évidence l'effet renforçateur de lubrification apporté par l'additif selon l'invention, du moins lorsqu'il est appliqué sur une surface d'acier nu.

20 On a constaté que l'effet renforçateur de lubrification apporté par cet additif ajouté à des huiles n'était pas observable sur n'importe quelle surface métallique ; en particulier, on a constaté au contraire une diminution de la lubrification lorsqu'on applique l'émulsion selon l'invention sur des tôles zinguées.

25 Ainsi, l'invention concerne spécifiquement la lubrification des tôles d'acier nu.

L'amélioration des propriétés tribologiques se traduit d'abord par la disparition complète des problèmes de broutage.

Dans le cas de l'utilisation des O,O-dialkyl- dithiophosphates
30 d'hydroxybenzyle non substitués, notamment par des groupement polaires comme le groupement oxoéthane, on observe en outre une diminution très

sensible de la force maximale d'emboutissage pour des forces de serre-flan élevées (voir définitions au paragraphe « MÉTHODES »).

Enfin, on a constaté que les propriétés lubrifiantes apportées par le film sec appliqué sur la tôle restaient excellentes même si ce film était très mince
5 au point de présenter une densité surfacique inférieure ou égale à 1 g/m².

Cet avantage de l'invention présente un grand intérêt, puisqu'en découlent ainsi tous les avantages déjà cités liés à l'application de films d'huile très minces sur des surfaces métalliques, concernant notamment le dégraissage ou l'inutilité d'un dégraissage postérieur.

10 En outre, en utilisant des bases huileuses adaptées pour la protection temporaire contre la corrosion et additivées selon l'invention, on obtient ainsi des tôles d'acier revêtues d'un film mince d'aspect sec qui confère à la fois :

- une résistance à la corrosion suffisamment élevée pour protéger la tôle pendant le transport et le stockage, et,

15 - des propriétés tribologiques suffisamment élevées pour permettre d'emboutir directement sans autre opération de re-huilage préalable.

Ainsi, l'additif de lubrification selon l'invention est compatible avec les composants des bases huileuses adaptées pour la protection temporaire contre la corrosion, notamment les agents inhibiteurs de la corrosion.

20 D'autres avantages du procédé de l'invention apparaîtront à la lecture des exemples présentés ci-après à titre non limitatif de la présente invention.

MATÉRIELS :

1/ Nature des additifs de lubrification selon l'invention :

25 Pour mettre en oeuvre l'invention, on utilise les additifs de lubrification suivants :

A/ hydroxybenzyles non substitués :

- O,O-di-isopropyl- dithiophosphate de 4-hydroxy-benzyle, où le radical -OH est en position « para » par rapport au radical -CH₂-S- sur le noyau
30 aromatique du radical benzyle.

Pour d'autres produits testés, la position du radical -OH est différente :

- O,O-di-isopropyl- dithiophosphate de 2-hydroxy-benzyle ;

- O,O-di-isopropyl- dithiophosphate de 3-hydroxy-benzyle ;

B/ hydroxybenzyles substitués :

O,O-di-isopropyl- dithiophosphate de 3-oxoéthane-4-hydroxy-benzyle ;

Ces produits ont été synthétisés par des méthodes connues en elles-
5 mêmes, telles que décrites dans les documents GB 1 506 917, US 3 745 148 et
US 3 865 906 déjà cités.

2/ Nature des huiles utilisées :

On a utilisé deux types d'huile :

10 - une huile de type soluble, dénommée AQUASAFE 21, de la Société
CASTROL, généralement utilisée pour la protection temporaire contre la
corrosion de pièces d'acier.

- deux huiles entières :

15 - l'une pour servir de référence sans autre additif, dénommée V14 de la
Société FUCHS, généralement utilisée pour traiter des pièces d'acier à
la fois contre la corrosion et pour la lubrification avant emboutissage ;
- l'autre, référencée S3282 de la Société SHELL.

3/ Préparation des solutions ou émulsion de traitement additivées :

20 Les proportions d'additif de lubrification sont, en cas d'additivation, de 5%
en poids par rapport à la base huileuse.

- pour l'émulsion, on mélange l'additif selon l'invention à la base huileuse
AQUASAFE 21, puis on met en émulsion le mélange huileux sous agitation ;

25 - dans les cas d'utilisation d'huile entière additivée (tests comparatifs), on
prépare le produit de traitement lubrifiant par mélange de l'additif selon
l'invention dans la base huileuse, ici SHELL 3282.

4/ La tôle utilisée pour les essais de traitement de lubrification est une
tôle d'acier nu d'épaisseur 0,7 mm, prélevée directement sur une ligne de
30 production en continu immédiatement en aval d'une opération dite de « skin-
pass » en langue anglaise, réalisée à sec, sans huile ; cette tôle, dont la
surface n'est d'ailleurs pas grasse, n'est pas dégraissée.

5/ Application des solutions ou émulsion de traitement sur la tôle :

- pour les émulsions : pulvérisation puis séchage dans des conditions adaptées pour obtenir un film sec de densité surfacique de 0,5 g/m² environ.

5 - pour les huiles entières : pulvérisation dans des conditions adaptées pour obtenir un film de densité surfacique de 1,5 g/m² environ.

MÉTHODES :

10 1) Tests d'emboutissabilité :

On dispose d'une presse d'emboutissage adaptée pour réaliser des godets de 50 mm de diamètre intérieur à partir de flans de tôles de diamètre 90 mm ; on utilise un poinçon de diamètre 50 mm présentant à l'extrémité un rayon de courbure de 3 mm, une matrice de diamètre 52,6 mm présentant un rebord
15 intérieur de rayon de courbure 3,5 mm.

La vitesse d'emboutissage est réglée à 30 cm/min. ; la force maximale de serre-flan est de 150 kN.

La presse est équipée de moyens de contrôle en continu des paramètres d'emboutissage, notamment la pression de serre-flan , la force d'emboutissage
20 et la course du poinçon.

Lors d'une opération d'emboutissage d'un flan de tôle donné sous une pression de flan de tôle prédéterminée, on trace la courbe d'évolution de la force d'emboutissage en fonction de la course du poinçon ; cette courbe passe par un maximum qui définit la force maximale d'emboutissage en cours
25 d'opération.

Pour une série d'opérations d'emboutissage sous différentes pressions de serre-flan, on obtient ainsi une série de valeurs de forces maximales d'emboutissage ; on peut alors tracer la courbe d'évolution de la force maximale d'emboutissage (« Fmax » en kN) en fonction de la pression ou force
30 de serre-flan (« FSF » en kN) ; ces courbes correspondent souvent à des droites, dont la pente caractérise les frottements du poinçon et de la matrice sur les deux faces de la tôle.

Une pente faible correspond à de faibles frottements, c'est à dire à des tôles bien lubrifiées sur les deux faces.

Ce protocole d'essais d'emboutissage permet donc d'évaluer le niveau de lubrification de la surface d'une tôle en vue de son emboutissage ; pour évaluer ce niveau sur une seule face, on appose sur l'autre face un film de Teflon ® (côté poinçon) de manière à obtenir sur cette autre face un frottement toujours négligeable au regard de celui qui s'exerce sur la surface à évaluer.

Pour évaluer l'effet lubrifiant d'un traitement de surface du type de celui de l'invention, on applique ce protocole directement sur des tôles traitées selon l'invention, sans huilage postérieur.

2) Tests de résistance à la corrosion :

On place les échantillons dont la surface est traitée contre la corrosion dans une enceinte climatique programmée selon une succession du cycle « humidotherme » suivant de 24 heures :

- 8 heures à 40°C sous 100% d'humidité relative,
- 16 heures à 20°C sous 60% d'humidité relative.

Pour évaluer la résistance à la corrosion d'un échantillon, on comptabilise le nombre de cycles avant apparition de la rouille.

20

Exemple 1 :

Comparaison des tests d'emboutissabilité et incidence du vieillissement de l'émulsion additivée.

25 L'additif utilisé est le O,O-di-isopropyl-dithiophosphate de 4-hydroxybenzyle non substitué.

On effectue des tests à la fois sur des échantillons traités avec une émulsion additivée fraîchement préparée et sur des échantillons traités avec une émulsion additivée « vieillie » au sens qu'elle a été préparée trois semaines avant son application.

30

On prépare ainsi les séries d'échantillons suivants, dans les conditions indiquées au § MATÉRIELS :

- symbole \blacklozenge = « Aqua 21 » : tôle traitée par l'émulsion AQUASAFE 21 non additivée,

- symbole Δ = « A.21 Dopé » : tôle traitée par l'émulsion AQUASAFE 21 additivée selon l'invention de 5% en poids par rapport au poids de base
5 huileuse et fraîchement préparée.

- symbole \blacktriangle = « A.21 Dopé V »: même échantillons que ceux du symbole Δ ci-dessus, mais traités avec une émulsion additivée « vieillie ».

- symbole \bullet = « V 14 » : tôle traitée par l'huile entière V14, non additivée.

On effectue les tests d'emboutissabilité dans les conditions indiquées au
10 § MÉTHODES et on reporte les résultats obtenus dans un diagramme comportant, en abscisse, la force de serrage du serre-flan (« FSF » en kN), et, en ordonnée, la force maximale d'emboutissage (« F.max » en kN) ; le diagramme obtenu est reporté à la figure 1.

Ces résultats illustrent clairement l'amélioration de la lubrification
15 apportée sur l'acier nu par l'additif selon l'invention dans le cas de l'huile soluble AQUASAFE 21 ; on déduit également de ces résultats que le vieillissement de l'émulsion n'affecte pas significativement les propriétés tribologiques.

Les résultats obtenus avec l'émulsion selon l'invention sont quasiment
20 comparables avec ceux qu'on obtient avec l'huile entière de référence, V14, appliquée selon une densité surfacique trois fois plus importante.

L'invention permet donc aussi de diminuer de façon très importante la consommation d'huile.

25 Exemple 2 :

Comparaison en termes de comportement au frottement

A l'aide d'un tribomètre classique de test de frottement plan-plan, on compare le comportement des échantillons de symbole \blacklozenge (sans additif) et celui des échantillons de symbole Δ (additif selon l'invention).

30 Le comportement au frottement des échantillons \blacklozenge (sans additif) traduit des problèmes de broutage, qui disparaissent complètement sur les échantillons Δ traités selon l'invention.

L'additivition d'huiles solubles selon l'invention permet donc d'améliorer le comportement au frottement de tôles d'acier nu.

Exemple 3 :

5 Comparaison des tests de corrosion

On effectue les tests de résistance à la corrosion dans les conditions indiquées au § MÉTHODES sur quatre séries d'échantillons : les séries d'échantillons symbolisés \blacklozenge (sans additif) et Δ (invention) de l'exemple 1, et les mêmes séries d'échantillons après une opération d'emboutissage.

10 Pour ces quatre séries d'échantillons, on ne constate aucune apparition de rouille après 20 cycles humidothermes.

Il apparaît donc que l'additivition d'huile soluble selon l'invention ne détériore pas la protection contre la corrosion apportée par la base huileuse AQUASAFE 21 sur une tôle d'acier nu, même après emboutissage de cette tôle

15 traitée.

Exemple 4 :

Aptitude à l'émaillage des échantillons traités, sans dégraissage préalable.

20 Pour émailler des tôles huilées, il importe en général de les dégraisser au préalable ; si le film d'huile appliqué en surface est suffisamment mince et dégraissable, cette opération de dégraissage n'est plus nécessaire ; cet exemple a pour but de vérifier que l'additivition selon l'invention n'altère pas cet avantage et que la dégraissabilité n'est pas affectée.

25 On effectue sur les échantillons plusieurs tests d'émaillage classiques :

- émaillage en masse d'aspect : une couche/une cuisson sans traitement de surface préalable,

- émaillage en deux couches/deux cuissons: la première couche servant de base d'accrochage pour la seconde couche qui est celle qui donne l'aspect

30 final, avec une seule cuisson.

Les résultats obtenus montrent que l'introduction de l'additif dans la base huileuse AQUASAFE 21 ne modifie pas le comportement à l'émaillage sans

dégraissage préalable quelque soit le type d'émaillage mis en oeuvre ; dans chaque cas on retrouve un bon aspect et une bonne adhérence.

Exemple 5 :

5 Cet exemple a pour but d'illustrer l'avantage de l'utilisation, comme additif, des O,O-dialkyl- dithiophosphates d'hydroxybenzyle **non substitués par des groupement polaires**, comme le O,O-di-isopropyl- dithiophosphate de hydroxy-benzyle non substitué.

On traite des échantillons à l'aide d'émulsions fraîchement préparées et
10 on les teste dans les conditions de l'exemple 1.

Les résultats obtenus sont reportés à la figure 2, où, outre les symboles ♦ et ● déjà explicités à l'exemple 1 :

- × désigne l'additif O,O-di-isopropyl- dithiophosphate de hydroxy-benzyle non substitué,

15 - ■ désigne l'additif O,O-di-isopropyl- dithiophosphate de 3-oxoéthane-4-hydroxy-benzyle,

- + désigne l'additif O,O-di-isopropyl- dithiophosphate de 4-carboxy-benzyle non substitué, le terme « carboxy » désignant le radical -COOH.

Selon ces résultats, on constate que l'additif O,O-di-isopropyl-
20 dithiophosphate de hydroxy-benzyle non substitué (symbole ×) apporte la meilleure emboutissabilité au niveau de la force maximale d'emboutissage, les autres additifs testés n'améliorant l'emboutissabilité que sur le plan du broutage déjà cité.

25 Exemple 6 :

Tests d'emboutissabilité sur surface zinguée .

Cet exemple a pour but de montrer que l'amélioration des propriétés tribologiques relatif à l'additivation d'huiles solubles selon l'invention est spécifique des aciers nus et que, sur acier revêtu, par exemple sur acier
30 zingué, cette additivation provoque au contraire une détérioration de ces propriétés.

1. Nature des huiles solubles utilisées :

- AQUASAFE 21, déjà citée, mais qui n'est pas adaptée aux tôles zinguées ;

- Huile soluble référencés 6130 de la Société QUAKER, adaptée au traitement de tôles zinguées.

5 2. Additif selon l'invention : O,O-di-isopropyl-dithiophosphate de 4-hydroxy-benzyle, à 6 g/l de base huileuse.

3. Tôle utilisée : tôle d'acier revêtue par électrodéposition en milieu chlorure d'une couche de zinc d'épaisseur de l'ordre de 10 μm .

10 Les résultats des tests d'emboutissabilité, réalisés et présentés comme dans l'exemple 1, sont reportés aux figures 3 et 4 :

- la figure 3 concerne la base huileuse AQUASAFE 21 : le symbole \square concerne les résultats obtenus avec huile sans additivation, le symbole \blacklozenge concerne les résultats obtenus avec huile additivée ;

15 - la figure 4 concerne la base huileuse 6130 : le symbole \blacklozenge concerne les résultats obtenus avec huile sans additivation, le symbole \square concerne les résultats obtenus avec huile additivée.

On constate donc, notamment dans le cas de la base huileuse 6130, que l'additivation entraîne une augmentation de la force maximale d'emboutissage et donc détériore les propriétés tribologiques des tôles zinguées.

REVENDICATIONS

1.- Émulsion d'huile dans l'eau destinée à un traitement de lubrification d'une surface d'acier, du type comprenant au moins un additif de lubrification, 5 caractérisé en ce que l'au moins un additif est choisi dans le groupe des O,O-dialkyl-dithiophosphates d'hydroxybenzyle.

2.- Émulsion selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'au moins un additif est choisi dans le groupe des O,O-dialkyl-dithiophosphates 10 d'hydroxybenzyle non substitué par un groupement polaire.

3.- Émulsion selon la revendication 2 caractérisée en ce que l'au moins un additif est choisi dans le groupe des O,O-dialkyl-dithiophosphates d'hydroxybenzyle non substitué. 15

4.- Émulsion selon la revendication 3 caractérisée en ce que l'au moins un additif de lubrification est le O,O-di-isopropyl-dithiophosphate de 4-hydroxybenzyle.

20 5.- Émulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la proportion d'additif de lubrification dans la phase huileuse de l'émulsion est comprise entre 2% et 6%.

6.- Procédé de traitement de lubrification de surface d'acier comprenant 25 les étapes d'application sur cette surface d'une émulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes suivie d'un séchage adapté pour former un film sec sur ladite surface.

7.- Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que ledit film sec 30 présente une densité surfacique inférieure ou égale à 1 g/m².

8.- Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 7 pour lubrifier une surface d'acier avant mise en forme.

9.- Procédé d'émaillage d'une tôle d'acier nu comprenant au moins une
5 opération de lubrification selon la revendication 8 suivie d'un émaillage à proprement parler, caractérisé en ce qu'il ne comprend pas d'opération de dégraissage entre l'opération de lubrification et ledit émaillage.

10.- Procédé de mise en peinture d'une tôle d'acier nu comprenant au
10 moins une opération de lubrification selon la revendication 8 suivie d'une mise en peinture à proprement parler, caractérisé en ce qu'il ne comprend pas d'opération de dégraissage entre l'opération de lubrification et ladite mise en peinture.

1/4

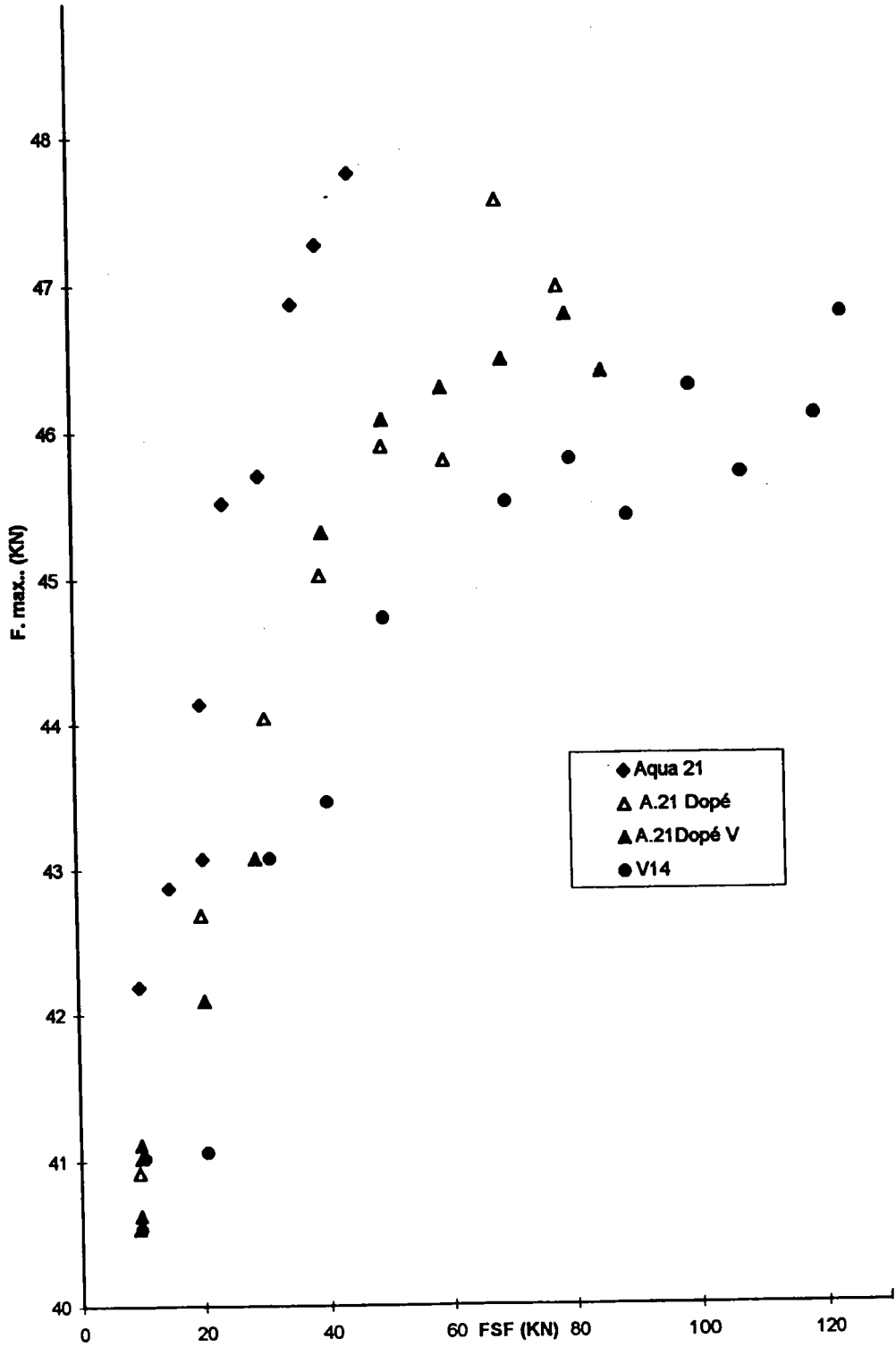


Fig.1

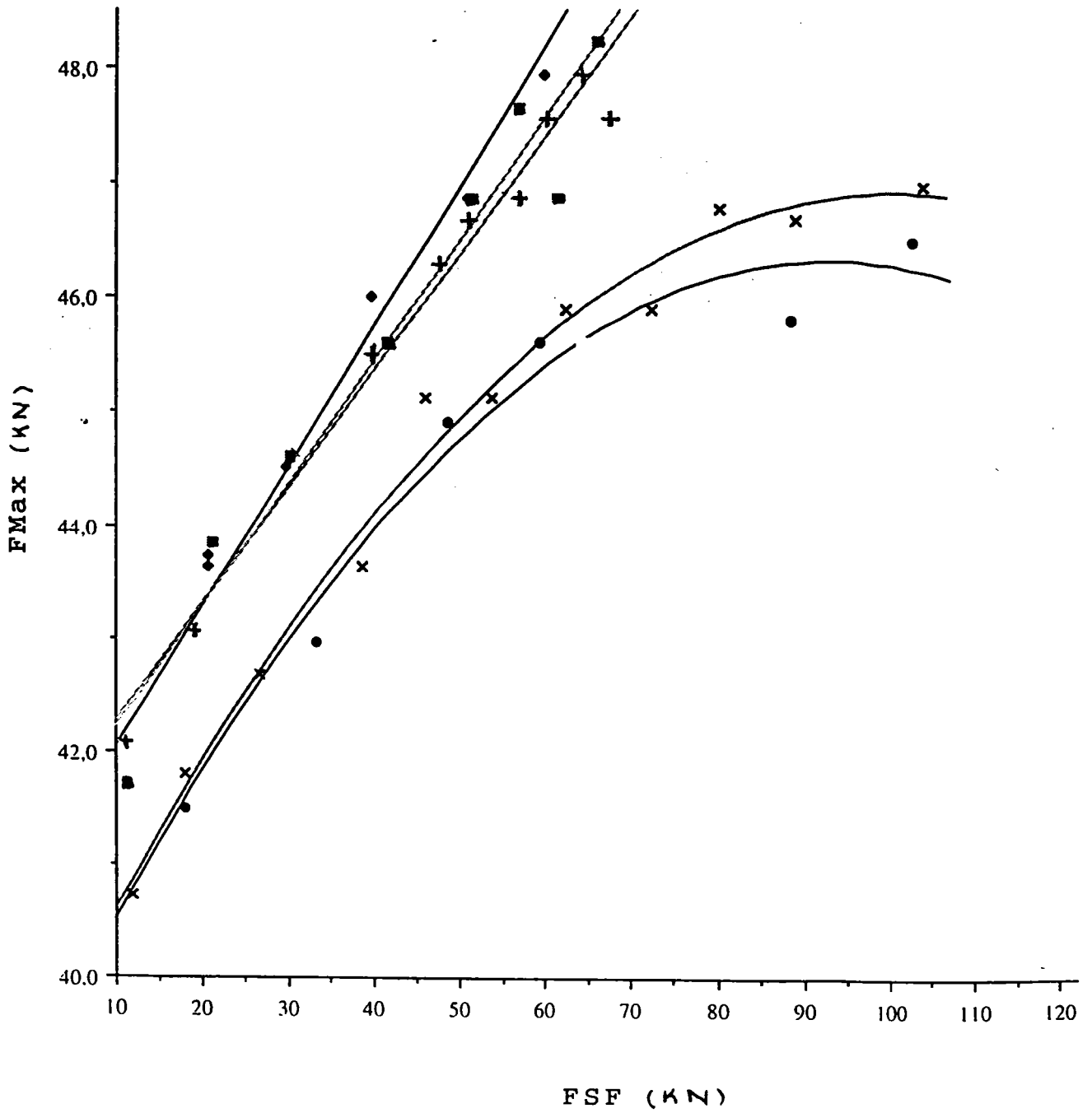


Fig.2

3/4

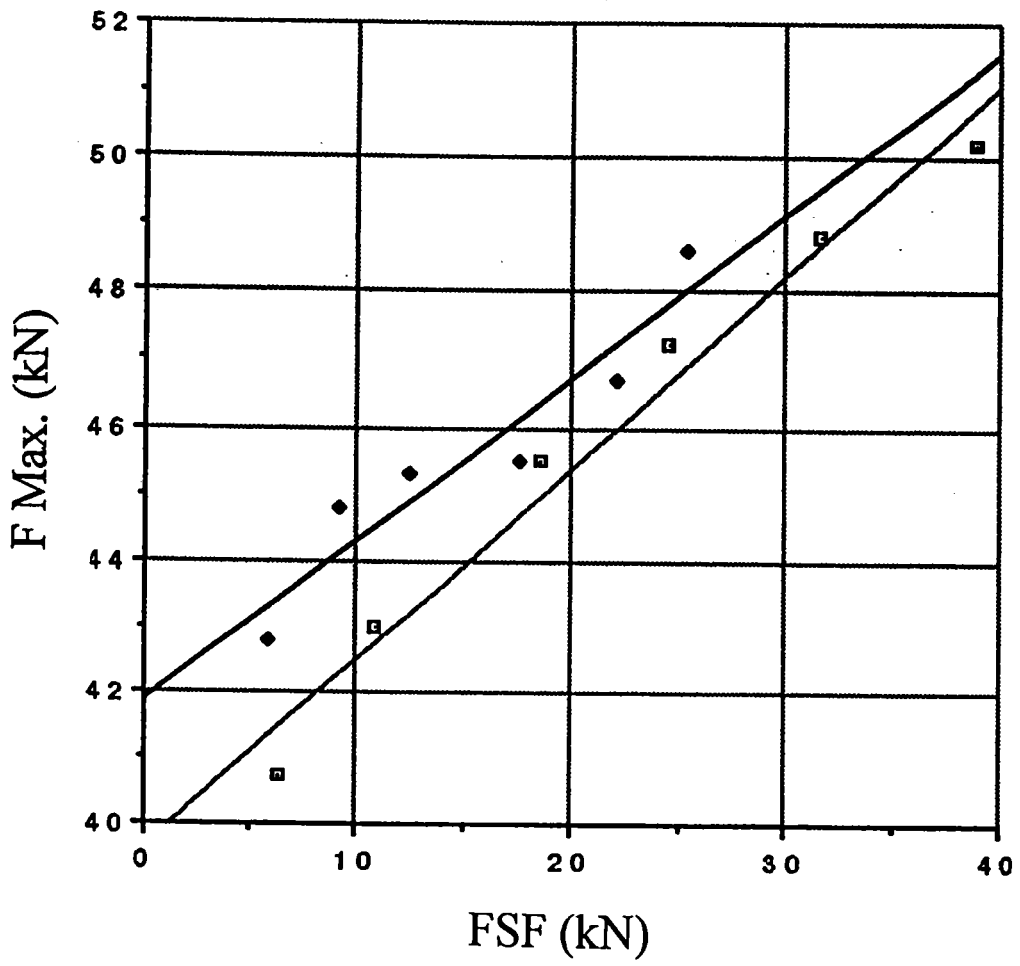


Fig.3

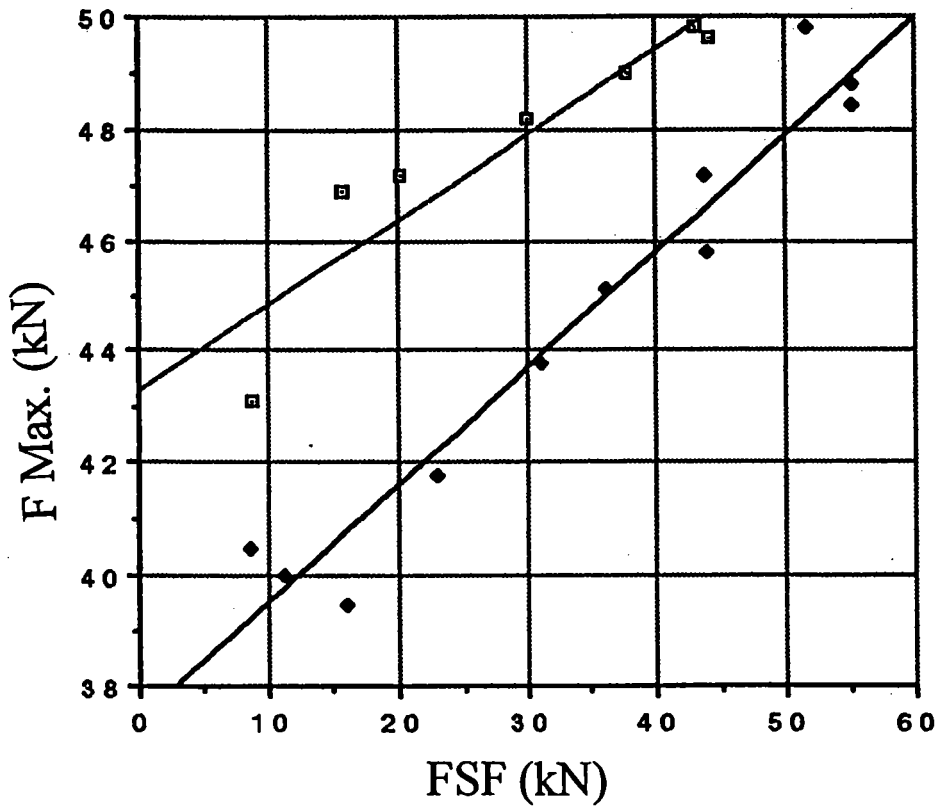


Fig.4

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

[1] Dhers J.

Usure avaries corrosion : facteurs de destruction des matières industrielles
Ed. Technique et vulgarisation, Paris (1978)

[2] Dorisson A., Ludema K.C.

Mechanisms and chemistry in lubrication
Vol. 9, Tribology series,
Ed. Elsevier, New York (1985)

[3] Fein Richard S., Fein Associates Poughkeepsie, New York

Boundary Lubrification
Journal of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers, Vol.47, n°12,
1005-1008, (1991)

[4] Hsu S. M., Klaus E. E.,

Estimation of the molecular junction temperature in four-ball contacts by chemical reaction rate studies
Asle Paper., 77, Am. IA-2 (1977)

[5] Hsu S. M., Shen M. C., Klaus E. E., Cheng H. S., Lacey P. I.

Mechano-chemical model : reaction temperature in a concentrated contact
Wear, 175, 209-218 (1994)

**[6] Matveevsky R. M., Buyanovsky I. A., Karaulow A. K., Mischuk D. A.,
Nosovski O. I.**

Transition temperature and tribochemistry of the surface under boundary lubrication
Wear, 136, 135-139 (1990)

[7] Martin J. M., Georges J. M.

Les dithiophosphates comme additif anti-usure dans les lubrifiants

Revue de l'IFP, 30, 2, 333-350 (1975)

[8] Spedding H., Watlins R. C.

Trib. Int. 9-12 (Feb. 1982)

[9] Rowe C. N., Dickert J. J.

Asle Trans. 10, 85-90 (1967)

[10] Rounds F. G.

Asle Trans. 18(2), 79-89 (1975)

[11] Dickert J. J., Rowe C. N.

J. Org. Chem. 32, 647-653 (1967)

[12] Higai Kazuhito, Ogata Hiroyuki, Ogishi Hideo (Kawasaki Steel corp. Japan) Japan Kokai Tokkyo Koho JP 09,267,430 [97,267,430]

Coated hot-rolled steel sheets having good lubricity, corrosion resistance, workability and weldability.

[13] Yoshida Keiji, Yoshida Yasuhide (Nippon Kohan Kk Japan) Japan Kokai Tokkyo Koho JP 08,267,662 [96,267,662]

Pre-coated steel sheets having good press formability and paint-ability.

[14] Okuno Keizo, Uesugi Koji, Naruse Yoshihiro (Kawasaki Steel corp. Japan) Japan Kokai Tokkyo Koho JP 07,195,614 [95,195,614]

Stainless steel plates with excellent processability and lubricity.

[15] Totsuka Nobuo, Uesugi Koji, Mochizuki Kazuo, Nohara Kyohiko, Togashi Fusao (Kawasaki Steel corp. Japan) Japan Kokai Tokkyo Koho JP 06,264,255 [94,264,255]

Stainless steel sheets with multilayer coating having good corrosion resistance and processability at normal and increased temperature.

[16] Totsuka Nobuo, Uesugi Koji, Hashiguchi Koichi, Matsuoka Saiji, Sakata Takashi (Kawasaki Steel corp. Japan) Japan Kokai Tokkyo Koho JP 06,235,073 [94,235,073]

Colled-rolled steel sheets subjected to chromating and coated with a resin layer for improved corrosion resistance, formability, tensile strength.

[17] Morita Ryoji, Furuyama Osamu, Tanaka Shigeo (Nihon Parkerizing Co.Ltd) Ger. Offen. DE 4,235,867

Antifriction coatings.

[18] Suzuki Takamasci, Sakuma Koji, Kanai Hiroshi, Veda Kohei (Nippon Steel Corp.Japan) Jpn.Kokai Tokkyo Koho. JP 09,253,574 [97,253,574]

Scratch-resistant coated metallic panels.

[19] Bhatia VK, Chaudhry A., Masohan A., Bisht RPS., Sivasankaran G.A. (Indian Institute of Petroleum, India)

JAOCS, 1988, 65(9), 1502-7

Sulfurization of jojoba oil for application as EP additive.

[20] Sivasankaran G.A.P., Bhist R.P.S., Chhibber S.K., Bhatia V.K., Chaudhry A. (Council of Scientific and Industrial Research)

Indian patent CO7C 161/00

An improved process for the sulphurisation of jojoba oil for use as an extreme-pressure additive.

[21] Wisniak Jaime, Benajahu Hanoch, (Ben-Gurion University of the Negev Research and Development Authority)

Ger. Offen. DE 3,309,211

Liquid jojoba oil derivative and lubricating composition containing these derivatives.

[22] Gülz P.-G. (Botanisches Institut der Universität zu Köln)

Z. Naturforsch. 37 c, 1053-1056 (1982)

Composition of Epicuticular Waxes from fruits of jojoba([Simmondsia chinensis](#)[Link] Schneider)

[23] Arnon Shani (Department of Chemistry, ben-Gurion University of the Negev)

JAOCS, Vol. 65, n°8(August 1988)

Heavily Brominated and Highly Unsaturated Derivatives of Jojoba Oil

[24] Wisniak Jaime Israeli IL 55,552

Alkyl phosphonates of jojoba oil and their use as lubricating oil additives.

[25] Miwa TK., Rothfus JA., Dimitroff E. (Agricultural Research, U.S. Department of Agriculture)

Extreme-pressure lubricant tests on jojoba and sperm whale oils.

JAOCS 1979, 56(8), 765-70

[26] Bhatia VK, Chaudhry A.

Preparation of phosphosulfurized jojoba oil as multifunctional lubricating oil additive.

Council of scientific and Ind. Research, Indian IN 168,794

[27] Alain Col Chef du service "Mise en forme des tôles minces" Sollac Florange

Emboutissage des tôles minces

[28] Hiver P., Dicko A., Paquer D.

New bifunctionalised additives for cold rolling emulsions
Wear, 192, 233-236, (1996)

[29] Barfoed M., Skagerlind J. P.,

Enzymatic synthesis of sugar alcohol esters
International patent WO 94/12651(1994)

[30] Goma N., Legoy M. D.

Synthesis of original fatty acid esters from vegetable oils
Biochemical engineering 3, Vol. 3, 40-42, (1995)

[31] Ota T., Takano S., Hasegawa T.

Synthesis of C18-Fatty acid Esters in organic Solvent by Lipase from Candida cylindracea
Agri. Biol. Chem., 54(6), 1571-1572 (1990)

[32] Bloomer S., Adlercreutz P., Mattiasson Bo

Facile synthesis of fatty acid esters in high yields
Enzyme Microb. Technol., Vol. 14, 546-552, (1992)

[33] Hans J. J., Driver R. W., Burke S. D.

One-pot Synthesis of Amides and Esters from 2,2,2-Trihaloethyl Esters Using Phosphorus(III) Reagents
J. Org. Chem., 64, 1430, (1999)

[34] Brandange S., Leijonmarck H., Minassie T.

Syntesis of Esters from Silyl Ethers and Acyl Chlorides : catalysis by Quaternary Ammonium Chlorides
Acta Chemica Scandinavia, 51, 953-957, (1997)

[35] Spassow A.

tert.-Butyl Acetate

Organic Syntheses, 21-22, (19??)

[36] Womack E. B., MacWhirter J.

Phenyl cinnamate

Organic Syntheses, 77-78, (19??)

[37] Chakhovskoy N., Martin R. H., Van Nechel R.

Contribution à l'étude des éthers monoalcoylés des (poly)éthylène glycols

Bull. Soc. Chim. Belg., 65, 453-473 (1956)

[38] Parker R. E., Isaacs N.S.

Mechanisms of epoxide reactions

Chem.rev., 59, 737-799 (1959)

[39] Satkowski W. D., Hsu C.G.

Polyethoxylation of alcohol

Ind.Eng. Chem., 49, 11, 1875-1878 (1957)

[40] Miller S. A., Bann B., Thrower R. D.

The reaction between phenol and ethylene oxyde

Chem. Soc., 3623-3628 (1950)

[41] Wrigley A., Smith F. D., Stirton A. J.

J. AM. OIL Chem. Soc., 34, 181, (1957)

[42] Löhr H. G., Vögtle F.

Podanden mit Elektronen-Donor-und-Acceptor-Endgruppen und kationgestuerter Charge-Transfer-Absorption

Chem. Ber. 118, 914-921 (1985)

[43] Starks C. M.

J. Amer. Chem. Soc., 93, 195, (1971)

[44] Starks C. M., Owen R. M.

ibid., 95, 3613, (1973)

[45] Babayan A.T., Indzhikyan M. G.

Dokl. Akad. Nauk. Arm. SSR, 28, 67 (1959).

Chem. Abstr., 64, 1368 (1960).

Chem. Zentralbl., 1965, 14-0870.

[46] Babayan A.T., Indzhikyan M. G., Azizyan T. A.

Dokl. Akad. Nauk. Arm. SSR, 31, 79 (1959).

Chem. Abstr., 55, 11342 (1961).

Chem. Zentralbl., 1966, 5-0867

[47] Babayan A.T., Indzhikyan M. G.

Zh.Obshch.Khim., 27, 1201 (1957), Engl. Transl. P. 1284

Chem. Abstr., 52, 3707, (1958)

Chem. Zentralbl., 1961, 2246

[48] Freedman H. H., Dubois R. A.

Tetrahedron Lett., 1975, 3251

[49] Andreev V. M., Bibicheva A. I., Lapikova L. S., Zh. Vses. Khim. Ova., 23,
231 (1978)

Chem. Abstr. 89, 23704 (1978)

[50] Xue -Ping Gu, Isao Ikeda, Mitsuo Okahara

Synthesis of Glycol Diglycidyl Ethers Using Phase-Transfer Catalysis.

Synthesis Communications, 649-651, (1985)

[51] Cullinane, Edwards

The Fries rearrangement. Part III. Mechanism of the ortho-migration.

Chemical Society p.3016 (1957).

[52] Cullinane, Edwards, Woolhouse

The Fries rearrangement of p-tolyl acetate catalysed by Zirconium Tetrachloride and Stannic Chloride

Chemical Society p.3842 (1961).

[53] Cullinane, Edwards, Bailey-Wood

Rec. Trav. Chim., 79, 1174, (1960)

[54] Greene T.W.

Protective groups in organic synthesis

Ed. John Wiley & Sons Inc., New York (1987)

[55] Rabinowitz R.

The Reactions of Phosphonic Acid Esters with Acid Chlorides. A Very Mild Hydrolytic Route.

JACS, Vol. 28, 2975-2978, (1963)

[56] Langer S.H., Connel S., Wender I.

Preparation and Properties of Trimethylsilyl Ethers and Related Compounds

J.Org.Chem., 23, 50-58 (1958)

[57] Morton D. R., Thompson J. L.

Total synthesis of 3-Oxa-4,5,6-trinor-3,7-inter-m-phenylene Prostaglandins.

J.Org.Chem., Vol.43, N°11, 2102-2106 (1978)

[58] Kalir A.

Org.Synth.Coll. Vol.5., 825-829 (1973)

[59] Greenwood F. L., Kellert M. D.

4-bromo-2heptene

Organic syntheses ,4, 108,

[60] P. S. Pistschimuka

J. Russ. Phys. Chem. Soc., 44, 1406-1554, (1912)

[61] P. S. Pistschimuka

J. Prakt. Chem., 84, 746-760 (1911)

[62] Mastin T.W., Norman G.R., Weilmuenster E.A.(The Lubri-Zol Corp.,
Cleveland)

Chemistry of the Aliphatic Esters of Thiophosphoric Acids.

J.Am. Chem. Soc., 67, 1662 (1945)

[63] Cambi L., Jacini G.

La chim. et l'indust., 25, 295, (1943)

[64] Cambi L.

La chim. et l'indust., 26, 97-101, (1944)

[65] Rosnati L.

Gazz.chim.ital., 76, 272, (1946)

[66] Norman G. R., Lesuer W. M., Mastin T. W.

Chemistry of Aliphatic Esters of Thiophosphoric Acids. II.

J. Org. Chem., 74, 161, (1952).

[67] Landini D., Montanari F.

Crown Ethers as Phase-Transfer Catalysts in Two-phase Reactions

J. C. S. Chem. Comm., 197, 879-880, 1974

[68] Cinquini M., Montanari F., Tundo P.

Phase-Transfer Catalysts : Synthesis and catalytic activity of alkyl substituted azamacrobicyclic polyethers

Gazzetta Chimica Italiana, 107, 11-14, (1977)

[69] Durst H. D., Milano M., Kikta E. J., Connelly S. A., Grushka E.

PhenacylEsters of Fatty Acids via Crown Ether catalysts for Enhanced Ultraviolet detection in Liquid Chromatography

Analytical Chemistry, Vol

[70] Landini D., A. Maia, Montanari F., Pirisi F. M.

78/Phase-transfer catalysts.I. Crown ethers

Gazzetta Chimica Italiana, **105**, 1975, p.863-874.

[71] Cinquini M., Montanari F.

Alkyl substituted Aza-macrobicyclic Polyethers: Highly Efficient Catalysts in Two-phase Reactions.

JCS. Chem. Comm., 1975, p.393-394.

[72] Hiver P.

Synthèse et étude d'additifs bifonctionnels extrême-pression et tensioactifs pour lubrifiants

Thèse de l'Université de Metz, (1995)

[73] Nishio T.

A novel transformation of alcohols to thiols

J. Chem. Soc. Chem. Commun., 4, 205-206 (1989)

[74] Nippon Chemical Industrial CO., Ltd. Jap. Kokai Tokkyo Koho 6001194 (1985)

[75] Berkelhammer G., Dubreuil S., Young R. W.

O, O-Dialkyl S-(carbamoylalkyl) Phosphorodithioates.

J. Org.Chem., 26, 2281, (1961).

[76] Olah G. A., Narang S. C., Salem G. F., Gupta B. G.

Synthetic Methods and Reaction ; iodotriméthylsilane-Mediated Mild and Neutral transesterification of Esters

Synthesis Communications, 142-143, (1981)

[77] Martin J. M., Georges J. M.

Les dithiophosphates comme additifs anti-usure dans les lubrifiants

Revue de l'institut français du pétrole, Vol.XXX, n° 2, 333-350, (1975)

[78] Hiver P., Dicko A., Paquer D.

New bifonctionnelles additives for cold rolling emulsions

Wear, 192, 233-236, (1996)

[79] Jahanmir S.

Chain length effects in boundary lubrication

Wear 102, 331 (1967)

[80] Wilson W. R. D., Sakacuchi Y., Schmid S. T.

A dynamic concentrated model for lubrication with oil in water emulsion

Wear, 161, 207 (1993)

[81] Chaikin S. W.

On frictional polymer

Wear 10, 203,(1967)

[82] Batchelor A. W., Stachowiak G. W.

The relationship between oxide films and the wear of steels

Wear 113, 203, (1986)

[83] Monfort G., Defourny J., Belliard P., Thomas B.,

Le frottement en emboutissage

Matériaux & techniques N° 1-2-3 (1993)

[84] Brown H. C.

Organic Synthese via Boranes.

Ed. John Wiley & Sons (1975)

RESUME

Ce mémoire comporte trois parties principales :

La première concerne la synthèse d'esters dithiophosphoriques originaux, possédant des propriétés lubrifiantes. Pour accéder à ces composés, nous avons fonctionnalisé des halogénures de benzyle ou d'alkyle, et nous les avons substitués à des dithiophosphates de potassium. La voie classique de substitution en milieu polaire protonant n'étant pas applicable à certains halogénures ou certains dithiophosphates, nous avons développé une autre voie de synthèse, la catalyse par transfert de phase. Cette méthode nous a permis la synthèse d'additifs originaux.

Dans cette partie, nous avons également décrit la synthèse de jojoba phosphosoufré saturé et insaturé.

La seconde partie de ce mémoire consiste à évaluer les propriétés tribologiques de nos additifs dans une huile formulée l'Aquasafe 21. Nous avons réalisé des tests tribologiques sur cup test, sur machine quatre billes, et sur frottement plan / plan. Des analyses ATG menées sur certains additifs ont permis de déterminer leur température de décomposition maximale et d'émettre des hypothèses concernant le mécanisme de dégradation de ces composés.

Cette étude nous a permis d'isoler des additifs originaux particulièrement efficaces en emboutissage et/ou doués de propriétés anti-usure.

SUMMARY

This memory includes three main parts:

The first one reports the synthesis of original dithiophosphoric esters which exhibit lubricant properties. To reach these compounds, we substituted halogenated benzyle or alkyle derivatives with potassium dithiophosphates. Our results show that in polar homogeneous medium, this substitution does not occur with particular dithiophosphates or halogenated derivatives. So to avoid this problem, we have developed the phase transfer catalysis as another synthesis way, allowing to original additives.

In this part, we also described the synthesis of saturated and unsaturated phosphosulfurised jojoba oil.

The results of the tribological properties of our additives in a formulated oil, the Aquasafe 21 are collected in the second part of this document. We achieved these tests on cup test, and on four balls machines. ATG analyses have been done to estimate the thermal decomposition.

Study pointed out some parameters permitting to synthesis of efficient additives in stamping.