

①⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

②① Numéro de dépôt: **83401255.1**

⑤① Int. Cl.³: **C 10 M 1/42**
C 10 M 1/40, C 07 C 149/00
C 07 F 3/04

②② Date de dépôt: **17.06.83**

③⑩ Priorité: **24.06.82 FR 8211059**

④③ Date de publication de la demande:
22.02.84 Bulletin 84/8

⑧④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR IT LI NL SE

⑦① Demandeur: **OROGIL**
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie(FR)

⑦② Inventeur: **Le Coent, Jean-Louis**
80, rue du Général Rouelle
F-76620 Le Havre(FR) -

⑦② Inventeur: **Demoures, Bernard**
15, Résidence Boildieu
F-92800 Puteaux(FR)

⑦④ Mandataire: **Fabre, Madeleine-France et al,**
RHONE-POULENC RECHERCHES Service Brevets
Chimie et Polymères 25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cedex(FR)

⑤④ **Nouvel additif détergent-dispersant métallique de haute alcalinité pour huiles lubrifiantes.**

⑤⑦ Additif détergent-dispersant contenant du calcium et du magnésium, obtenu en carbonatant un alkylbenzène sulfonate de magnésium, un alkylphénate sulfurisé de calcium en présence d'huile, d'oxyde de magnésium, de glycol et d'une amine, en éliminant l'eau et le glycol et en filtrant.

L'additif est utilisé pour améliorer les propriétés détergentes, dispersantes et anti-usure des huiles lubrifiantes.

NOUVEL ADDITIF DETERGENT-DISPERSANT METALLIQUE
DE HAUTE ALCALINITE POUR HUILES LUBRIFIANTES

La présente invention a pour objet un nouvel additif détergent-
dispersant métallique de haute alcalinité pour huiles lubrifiantes.

La demanderesse a en effet trouvé un additif détergent-dis-
persant présentant un TBN d'au moins 225, contenant plus de 3,8 %
en poids de magnésium et, généralement, de l'ordre de 2 à 3 % en
poids de calcium, ce qui confère audit additif, outre des caracté-
ristiques de détergence et de dispersion une bonne activité comme
anti-usure.

Le nouvel additif faisant l'objet de l'invention est caracté-
risé en ce qu'il est obtenu selon un procédé qui consiste :

1) - à carbonater un milieu réactionnel constitué :

- . d'un alkylbenzènesulfonate de magnésium de TBN inférieur
ou égal à 20
- . d'un alkylphénate sulfurisé de calcium de TBN pouvant
aller jusqu'à 200
- . et d'une huile de dilution.

en présence d'un "lait de magnésie" constitué d'un mélange d'oxyde
de magnésium actif, de glycol et d'une amine.

2) - à éliminer l'eau et le glycol

3) - et à filtrer pour éliminer les sédiments.

On désigne par "alkylbenzènesulfonate de magnésium" toute
solution contenant de 25 à 80 % en poids, de préférence de 30 à 70%
en poids d'un alkylbenzènesulfonate de magnésium dans une huile de
dilution qui peut être ou peut ne pas être la même que celle mise
en oeuvre pour préparer le nouvel additif.

Parmi les alkylbenzènesulfonates de magnésium pouvant être mis
en oeuvre, on peut citer les sels de magnésium d'acides sulfoniques
obtenus par sulfonation d'alkylbenzènes dérivant d'oléfines ou de
polymères d'oléfines en $C_{15}-C_{30}$.

Parmi les huiles de dilution pouvant être mises en oeuvre, on
peut citer de préférence les huiles paraffiniques telles que l'huile
100 Neutral ; les huiles naphthéniques ou mixtes peuvent également
convenir. La quantité d'huile de dilution pouvant être mise en
oeuvre est telle que la quantité d'huile contenue dans le produit
final (y compris celle provenant de l'alkylbenzènesulfonate de
magnésium de départ) représente de 20 à 60 % en poids dudit

produit, de préférence de 25 à 55 % et tout particulièrement de 30 à 45 % en poids dudit produit.

On désigne par "alkylphénate sulfurisé de calcium" toute solution contenant de 25 à 70 % en poids, de préférence de 30 à 55%
5 en poids d'un alkylphénate sulfurisé de calcium dans une huile de dilution qui peut être ou peut ne pas être la même que celle mise en oeuvre pour préparer le nouvel additif.

Parmi les alkylphénates sulfurisés de calcium pouvant être mis en oeuvre, on peut citer : ceux obtenus par action de la chaux sur
10 un alkylphénol sulfurisé portant de préférence un ou plusieurs substituants alkyles en C_9-C_{30} , (et de préférence en C_9-C_{22}), tels que les nonyl, décyl, dodécyl ou tétradécylphénols sulfurisés suivie éventuellement d'une carbonatation ; ceux obtenus par sulfu-
15 risation au soufre d'un alkylphénol présentant de préférence un ou plusieurs substituants alkylés en C_9-C_{30} (de préférence en C_9-C_{22}) en présence de chaux et de glycol, suivie éventuellement d'une carbonatation.

Pour une bonne réalisation du procédé mis en oeuvre pour préparer le nouvel additif, on peut utiliser un alkylphénate sulfu-
20 risé de calcium caractérisé par un rapport molaire chaux/alkylphénol compris entre 0,2 et 2,5 et de préférence entre 0,4 et 2, et par un rapport molaire soufre/alkylphénol compris entre 1,1 et 2,2 et de préférence entre 1,3 et 1,8.

On désigne par oxyde de magnésium "actif" de l'oxyde de magné-
25 sium MgO de surface spécifique supérieure ou égale à 80 m^2/g , par exemple comprise entre 100 et 170 m^2/g . A titre d'exemple, on peut citer la "Maglite DE" de surface spécifique voisine de 140 m^2/g commercialisée par Merck et le "Ferumag" de surface spécifique voisine de 160 m^2/g et commercialisée par Rhône-Poulenc.

30 Parmi les amines pouvant être utilisées, on peut citer : les polyalkylèneamines, telles que les polyéthylèneamines et tout particulièrement l'éthylènediamine ; les étheramines et tout particulièrement la tris(oxa-3 amino-6 hexyl)amine.

L'amine mise en oeuvre peut être présente dans le "lait de
35 magnésie" dès le début de l'opération de carbonatation ou au cours de celle-ci.

Une bonne réalisation du procédé permettant de préparer le nouvel additif peut être obtenue en mettant en oeuvre des quantités de réactifs telles que :

- le rapport de la quantité d'alkylbenzènesulfonate de magnésium exprimée en moles d'acide alkylbenzène sulfonique à la quantité d'alkylphénate sulfurisé de calcium, exprimée en moles d'alkylphénol soit compris entre 0,15 et 5,5, et de préférence entre 0,25 et 2 ;

- la quantité de MgO actif corresponde à un "base ratio" c'est à dire à un rapport moles de magnésium basique non fixé sur l'acide alkylbenzènesulfonique/moles de magnésium non basique fixé à l'acide alkylbenzènesulfonique, compris entre 5 et 14, et de préférence entre 7 et 11 ;

- la quantité de glycol corresponde à un rapport molaire MgO/glycol compris entre 0,1 et 0,7, et de préférence entre 0,3 et 0,65 ;

- la quantité d'amine corresponde à un rapport moles d'amine/moles de magnésium basique compris entre 0,01 et 0,4, et de préférence entre 0,04 et 0,25 ;

L'opération de carbonatation est favorablement réalisée à une température pouvant aller de 90 à 140°C et de préférence de 110 à 140°C, en un ou plusieurs stades avec introduction du "lait de magnésie" dans le milieu contenant l'alkylbenzènesulfonate de magnésium, l'alkylphénate sulfurisé de calcium et l'huile de dilution en un ou plusieurs stades, chaque stade d'introduction de "lait de magnésie" étant suivi d'un stade de carbonatation. Ladite opération de carbonatation est réalisée jusqu'à stabilisation du taux de sédiments ; celle-ci dure au maximum 6 heures.

Il a été constaté que l'addition d'une quantité d'eau correspondant à un rapport pondéral H_2O/MgO compris entre 0,1 et 0,9 vers la fin de la carbonatation est favorable au bon déroulement du procédé.

Une variante du procédé permettant de préparer le nouvel additif, consiste à faire précéder l'opération de carbonatation d'une étape de précarbonatation du milieu réactionnel constitué de l'alkylbenzène sulfonate de magnésium, de l'alkylphénate sulfurisé de calcium et de l'huile de dilution, en présence de glycol et éventuellement de soufre.

Cette opération de précarbonatation est favorablement réalisée à une température comprise entre 150 et 180°C, et de préférence entre 160 et 175°C, en présence d'une quantité :

. de glycol correspondant à un rapport molaire calcium/glycol compris entre 0,15 et 0,77 et de préférence entre 0,2 et 0,6 ;

. de soufre correspondant à un rapport molaire soufre/calcium compris entre 0 et 1,5 et de préférence entre 0 et 1 ;

5 . de CO_2 correspondant à un rapport molaire CO_2 /calcium compris entre 0,2 et 0,8 et de préférence entre 0,4 et 0,65.

Le nouvel additif faisant l'objet de l'invention présente l'avantage d'être parfaitement compatible avec les huiles visqueuses, de contenir un faible taux de sédiments et d'être faiblement visqueux.

10 La présente invention a également pour objet l'utilisation du nouvel additif pour améliorer les propriétés détergentes, dispersantes et anti-usure des huiles lubrifiantes.

La quantité d'additif à utiliser est fonction de l'utilisation future desdites huiles.

20 Ainsi pour une huile pour moteur à essence, la quantité d'additif à ajouter est généralement comprise entre 1 et 3,5 % ; pour une huile pour moteur diesel elle est généralement comprise entre 1,8 et 5 % ; pour une huile pour moteur marin, elle peut aller jusqu'à 25 %.

Les huiles lubrifiantes que l'on peut ainsi améliorer peuvent être choisies parmi des huiles lubrifiantes très variées, comme les huiles lubrifiantes de base naphthénique, de base paraffinique et de base mixte, d'autres lubrifiants hydrocarbonés, par exemple des huiles lubrifiantes dérivées de produits de la houille, et des huiles synthétiques, par exemple des polymères d'alkylène, des polymères du type oxyde d'alkylène et leurs dérivés, y compris les polymères d'oxyde d'alkylène préparés en polymérisant de l'oxyde d'alkylène en présence d'eau ou d'alcools, par exemple d'alcool éthylique, les esters d'acides dicarboxyliques, des esters liquides d'acides du phosphore, des alkylbenzènes et des dialkylbenzènes, des polyphényles, des alkylbiphényl'éthers, des polymères du silicium.

35 Des additifs supplémentaires peuvent également être présents dans lesdites huiles lubrifiantes à côté du nouvel additif de l'invention ; on peut citer par exemple des additifs anti-oxydants, anti-corrosion, des additifs dispersants sans cendres.....

Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif et ne peuvent être considérés comme une limite du domaine et de l'esprit de l'invention.

Exemples 1 à 9

5 A) Préparation d'un alkylbenzène sulfonate de magnésium de TBN = 3

On charge dans un ballon de 3 litres :

- une solution à environ 70 % dans de l'huile de dilution 100 N d'acide sulfonique de masse moléculaire 470 environ (masse du
10 sel de sodium)

- de l'huile 100 Neutral

On chauffe à 80°C et on introduit :

- de la "Maglite DE" de façon à obtenir un alkylbenzène sulfonate de magnésium de TBN voisin de 3

15 - puis du glycol en cinq minutes.

On chauffe le milieu réactionnel pendant 30 minutes à 110°C à pression atmosphérique, puis 30 minutes sous vide de façon à distiller l'eau de réaction.

On prend un échantillon pour mesurer le taux de sédiments.

20 B) Préparation de l'alkylphénate sulfurisé de calcium

On charge à 110°C sur le produit préparé ci-dessus :

- du dodécylphénol (DDP) sulfurisé contenant environ 11 % en poids de soufre

- de la chaux éteinte

25 - du glycol en cinq minutes

On chauffe à 120°C pendant 2 heures (1 h 30 à pression atmosphérique et 30 minutes sous un vide de $120 \cdot 10^2$ Pa), puis on casse le vide.

C) Carbonatation

30 On prépare dans un bēcher un lait de magnésie par mélange sous agitation d'oxyde de magnésium actif, de glycol et d'une amine.

On divise ce lait en trois fractions relativement égales.

On introduit :

- la première fraction de lait dans le ballon, puis du CO₂
35 à 110°C,

- 2 heures après, la 2ème fraction de lait et du CO₂

- 2 heures après l'introduction de la 2ème fraction, la 3ème fraction de lait ainsi que de l'eau.

On poursuit l'opération de carbonatation pendant 2 heures.

D) Élimination du glycol

Après l'arrêt de la carbonatation, le ballon est mis progressivement sous vide ($40 \cdot 10^2$ Pa) puis est chauffé pendant 2 heures à 200°C.

E) Filtration

Caractéristiques du produit

Mesure du taux de sédiments

Les % de sédiments sont mesurés selon la norme ASTM D 2273-67, en apportant toutefois les modifications suivantes :

- vitesse de rotation de la centrifugeuse 6000 t/mn
- force centrifuge relative 10000
- le produit à analyser est dilué au quart dans l'essence E (25 cm³ de produit à analyser + 75 cm³ d'essence E).
- durée de la centrifugation 10 minutes.

Tests de compatibilité

N°1

Ce test est réalisé par addition de 10 % en poids de produit à tester à une huile minérale SAE 30, stockage de la solution obtenue pendant 1 mois à 20°C et étude de l'aspect de la solution en fonction du temps.

- On donne la cotation
- 1 pour un produit clair et brillant
 - 2 pour un produit très légèrement trouble
 - 3 pour un produit trouble.

N°2

Le produit fini est ajouté à une huile SAE 50 à tendance paraffinique de façon à obtenir une solution contenant 125 millimoles de calcium + magnésium.

La solution est stockée pendant 24 heures puis centrifugée dans les conditions suivantes :

- . vitesse de rotation 6000 t/mn
- . force centrifuge relative 10000
- . durée de centrifugation 1 heure.

puis on mesure le taux de sédiments.

Les quantités de réactifs mises en oeuvre aux différentes étapes sont indiquées aux tableaux I et II ; les résultats obtenus figurent au tableau II.

Exemple 10

- 5 On répète les opérations décrites à l'exemple 1 en remplaçant les 16,5 g d'éthylènediamine par 8 g de cris(oxa-3 amino-6 hexyl) amine dénommée "TOA".

Les résultats sont identiques à ceux de l'exemple 1.

Exemple 11

- 10 On répète les opérations décrites à l'exemple 1 en réalisant le début de l'étape de carbonatation à 130°C au lieu de 110°C.

Les résultats sont identiques à ceux de l'exemple 1.

Exemple 12

- 15 A) Préparation de l'alkylbenzène sulfonate de magnésium
de TBN = 18 dans un ballon de 3 litres :

- 500 g de solution à environ 70% dans de l'huile 100 Neutral d'acide sulfonique de masse moléculaire 470

- 615 g d'huile 100 Neutral

- 25 g d'oxide de magnesium actif

- 20 - 7 g d'une solution aqueuse à environ 50 % en poids de chlorure de calcium.

On chauffe à 110°C et on charge 112 g de glycol en 1 heure.

On continue à chauffer jusqu'à 160°C.

B) Préparation de l'alkylphénate sulfurisé de calcium

- 25 On charge 411 g de dodécylphénol sulfurisé contenant environ 10 % de soufre, 100 g de chaux et 45 g de soufre.

On met le réacteur sous vide.

On introduit 100 g de glycol en 1 heure tout en continuant à chauffer.

- 30 On reste 1 heure à 165°C sous $345 \cdot 10^2$ Pa.

C) Précarbonatation

On casse le vide, on arrête le chauffage et on carbonate pendant 1 heure à un débit de 0,5 g/mn.

D) Carbonatation

- 35 On prépare dans un bécher un mélange de 129 g de MgO et de 349 g de glycol, mélange que l'on introduit en 5 minutes dans le réacteur.

On introduit du CO_2 dans le milieu. Deux heures après on introduit 16,5 g d'éthylènediamine, puis deux heures encore après 85 g d'eau, puis on poursuit la carbonatation pendant encore 2 heures.

Pendant les 6 heures de carbonatation, le débit de CO_2 est régulé de façon à obtenir un léger rejet de CO_2 .

E) Distillation

Le milieu est distillé pendant 2 heures à 200°C sous $40 \cdot 10^2 \text{ Pa}$.

Le % de sédiment brut est de 2,3.

F) Filtration

Analyse du produit obtenu

	% Ca	3
	% Mg	4,4
15	% sédiment	0,06
	viscosité à 100°C	350 cst
	TBN	266
	compatibilité	
	test 1	1
20	test 2	0,01 % de sédiments après centrifugation.

Exemple 12 bis

Les opérations décrites à l'exemple 12 sont répétées en l'absence d'éthylène diamine.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Le % de sédiment brut est de 6,5

25	% Ca	2,9
	% Mg	3,2
	% sédiment après filtration	0,1
	viscosité	320 cst
30	TBN	210
	compatibilité	
	test 1	2
	test 2	1,5

TABLEAU I

EXEMPLES	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<u>Etape A</u>									
Solution ac. sulfonique	500	500	500	500	700	400	500	500	500
huile	615	615	615	615	700	615	615	615	615
MgO	19	19	19	19	27	10	19	19	19
solution CaCl_2	4	4	4	4	12	4	4	4	4
glycol	38	38	38	38	81	20	38	38	38
% sédiments	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,4	0,3	0,4
<u>Etape B</u>									
DDP sulfurisé	419	419	419	419	136	550	419	419	419
chaux	100	100	100	100	70	100	100	100	100
glycol	100	100	100	100	80	100	100	100	100
% sédiments	0,9	0,9	0,9	0,9	0,5	0,4	0,6	0,9	0,9

[illegible]

REVENDEICATIONS

1) Nouvel additif caractérisé en ce qu'il est obtenu selon un procédé qui consiste :

a) à carbonater un milieu réactionnel constitué :

5 - d'un alkylbenzènesulfonate de magnésium de TBN inférieur ou égal à 20 ;

- d'un alkylphénate sulfurisé de calcium de TBN pouvant aller jusqu'à 200 ;

10 - et d'une huile de dilution, en présence d'un "lait de magnésie" constitué d'un mélange d'oxyde de magnésium actif, de glycol et d'une amine.

b) à éliminer l'eau et le glycol ;

c) et à filtrer pour éliminer les sédiments.

2) Nouvel additif selon la revendication 1, caractérisé en ce
15 que l'alkylphénate sulfurisé de calcium présente un rapport molaire chaux/alkylphénol compris entre 0,2 et 2,5 et un rapport molaire soufre/alkylphénol compris entre 1,1 et 2,2.

3) Nouvel additif selon la revendication 2, caractérisé en ce
20 que l'alkylphénate sulfurisé de calcium présente un rapport molaire chaux/alkylphénol compris entre 0,4 et 2 et un rapport molaire soufre/ alkylphénol compris entre 1,3 et 1,8.

4) Nouvel additif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'amine mise en oeuvre est une polyéthylèneamine.

25 5) Nouvel additif selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'amine est l'éthylènediamine.

6) Nouvel additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'amine est une étheramine.

30 7) Nouvel additif selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'étheramine est la tris(oxa-3 amino-6 hexyl)amine.

8) Nouvel additif selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les quantités de réactifs mises en oeuvre sont telles que :

35 - le rapport de la quantité d'alkylbenzènesulfonate de magnésium exprimée en moles d'acide alkylbenzène sulfonique à la quantité d'alkylphénate sulfurisé de calcium, exprimée en moles d'alkylphénol soit compris entre 0,15 et 5,5 ;

- la quantité de MgO actif corresponde à un "base ratio" compris entre 5 et 14 ;

- la quantité de glycol corresponde à un rapport molaire MgO/glycol compris entre 0,1 et 0,7 ;

5 - la quantité d'amine corresponde à un rapport moles d'amine/ moles de magnésium basique compris entre 0,01 et 0,4 ;

9) Nouvel additif selon la revendication 8, caractérisé en ce que les quantités de réactifs sont telles que :

10 - le rapport de la quantité d'alkylbenzènesulfonate de magnésium exprimée en moles d'acide alkylbenzène sulfonique à la quantité d'alkylphénate sulfurisé de calcium, exprimée en moles d'alkylphénol soit compris entre 0,25 et 2 ;

- la quantité de MgO actif corresponde à un "base ratio" compris entre 7 et 11 ;

15 - la quantité de glycol corresponde à un rapport molaire MgO/glycol compris entre 0,3 et 0,65 ;

- la quantité d'amine corresponde à un rapport moles d'amine/ moles de magnésium basique compris entre 0,04 et 0,25 ;

20 10) Nouvel additif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'opération de carbonatation est réalisée à une température allant de 90 à 140°C, en un ou plusieurs stades avec introduction du "lait de magnésie" dans le milieu contenant l'alkylbenzènesulfonate de magnésium, l'alkylphénate sulfurisé de calcium et l'huile de dilution en un ou plusieurs
25 stades, chaque stade d'introduction de "lait de magnésie" étant suivi d'un stade de carbonatation.

30 11) Nouvel additif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'amine est présente dans le "lait de magnésie" dès le début de l'opération de carbonatation ou au cours de celle-ci.

12) Nouvel additif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que une quantité d'eau correspondant à un rapport pondéral H_2O/MgO compris entre 0,1 et 0,9 est introduite vers la fin de la carbonatation.

35 13) Nouvel additif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on fait précéder l'opération de

carbonatation d'une étape de précarbonatation du milieu réactionnel constitué de l'alkylbenzène sulfonate de magnésium, de l'alkylphénate sulfurisé de calcium et de l'huile de dilution, en présence de glycol et éventuellement de soufre.

5 14) Nouvel additif selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'opération de précarbonatation est réalisée à une température comprise entre 150 et 180°C.

15) Nouvel additif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de précarbonatation est
10 réalisée en présence d'une quantité :

. de glycol correspondant à un rapport molaire calcium/glycol compris entre 0,15 et 0,77 ;

. de soufre correspondant à un rapport molaire soufre/calcium compris entre 0 et 1,5 ;

15 . de CO₂ correspondant à un rapport molaire CO₂/calcium compris entre 0,2 et 0,8.

16) Nouvel additif selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'étape de précarbonatation est réalisée en présence d'une quantité :

20 . de glycol correspondant à un rapport molaire calcium/glycol compris entre 0,2 et 0,6

. de soufre correspondant à un rapport molaire soufre/calcium compris entre 0 et 1 ;

25 . de CO₂ correspondant à un rapport molaire CO₂/calcium compris entre 0,4 et 0,65.

17) Application du nouvel additif faisant l'objet de l'une quelconque des revendications précédentes pour améliorer les propriétés détergentes, dispersantes et anti-usure des huiles lubrifiantes.

30

35