

⑫

**FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN**

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet :  
30.12.86

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup> : **C 10 M141/08, C 07 C147/00**

②① Numéro de dépôt : **83401254.4**

②② Date de dépôt : **17.06.83**

---

⑤④ **Nouvel additif détergent-dispersant suralcalinisé pour huiles lubrifiantes.**

---

③⑩ Priorité : **24.06.82 FR 8211058**

④③ Date de publication de la demande :  
**07.03.84 Bulletin 84/10**

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :  
**30.12.86 Bulletin 86/52**

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

⑤⑥ Documents cités :  
**EP-A- 0 003 694**  
**FR-A- 1 605 316**  
**US-A- 4 016 093**

**Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.**

⑦③ Titulaire : **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)**  
Inventeur : **Demoures, Bernard**  
**15, Résidence Boildieu**  
**F-92800 Puteaux (FR)**

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

**EP 0 102 254 B1**

---

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

---

**Description**

La présente invention a pour objet un nouvel additif à base de sels de calcium et de magnésium améliorant les propriétés de détergence et de dispersion des huiles lubrifiantes.

La demanderesse a en effet trouvé un additif détergent-dispersant 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 caractéristiques de détergence et de dispersion une bonne activité comme anti-usure.

Il est connu (demande européenne n° 3694) de préparer des additifs détergents-dispersants suralcalinisés contenant de faibles quantités de magnésium, en sulfurisant un alkylphénol en présence d'un alkylbenzène sulfonate de magnésium de bas TBN, de chaux et de glycol, en précarbonatant le milieu obtenu puis en suralcalinisant et en carbonatant le mélange précarbonaté obtenu en présence de chaux et de glycol.

Il est également connu (brevet américain n° 4 016 093) de traiter les alkylphénols sulfurisés par une faible quantité d'amine pour en éliminer l'H<sub>2</sub>S préalablement à leur neutralisation par une base alcalino-terreuse.

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

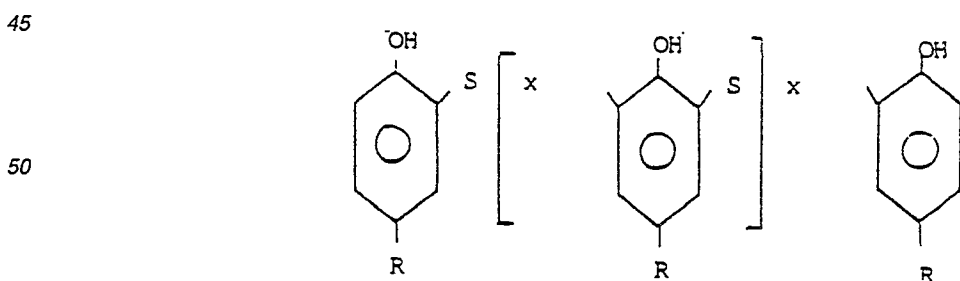
- 1) à carbonater (1<sup>re</sup> opération de carbonatation) un milieu réactionnel constitué :  
d'un alkylbenzène sulfonate de Magnésium de TBN inférieur ou égal à 20 ;  
d'un alkylphénol sulfurisé ;  
d'une huile de dilution ;  
d'un « lait de magnésie » constitué d'oxyde de magnésium actif, de glycol et d'une amine,
- et ce jusqu'à obtenir un poids de sédiment inférieur à 1,5 % en poids par rapport au poids de milieu réactionnel.
- 2) à neutraliser et suralcaliniser par de la chaux l'alkylphénol sulfurisé présent dans ledit milieu.
- 3) éventuellement à carbonater (2<sup>e</sup> opération de carbonatation) le mélange obtenu après élimination de l'eau.
- 4) à distiller le glycol
- 5) puis 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 œuvre pour préparer le nouvel additif.

Parmi les alkylbenzènesulfonates de magnésium pouvant être mis en œuvre, 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<sub>15</sub>-C<sub>30</sub>.

Parmi les huiles de dilution pouvant être mises en œuvre, 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 œuvre 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 entend par « alkylphénol sulfurisé » le mélange obtenu par sulfurisation de l'alkylphénol à l'aide de soufre ou de chlorure de soufre, ledit mélange étant constitué principalement d'alkylphénol non sulfurisé et d'alkylphénol sulfurisé pouvant être représenté par la formule suivante :

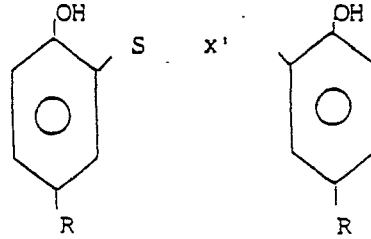


où  
R représente un radical alkyl en C<sub>9</sub>-C<sub>30</sub> (de préférence en C<sub>9</sub>-C<sub>22</sub>)  
x varie de 1 à 3  
y varie de 0 à 6

Une représentation simplifiée dudit mélange constituant l'« alkylphénol sulfurisé » peut être la formule moyenne suivante :

60

5



10 où  $x'$  varie de 1 à 3 et généralement de 1,4 à 2,5.

On désigne par oxyde de magnésium « actif » de l'oxyde de magnésium MgO de surface spécifique supérieure ou égale à 80 m<sup>2</sup>/g, par exemple comprise entre 100 et 170 m<sup>2</sup>/g. A titre d'exemple, on peut citer la « Maglite DF » de surface spécifique voisine de 140 m<sup>2</sup>/g commercialisée par Merck et le « Ferumag » de surface spécifique voisine de 160 m<sup>2</sup>/g et commercialisée par Rhône-Poulenc.

15 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 œuvre peut être présente dans le « lait de magnésie » dès le début de la 1<sup>re</sup> opération de carbonatation ou au cours de celle-ci.

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

— le rapport de la quantité d'alkylbenzènesulfonate de magnésium exprimée en moles d'acide alkylbenzènesulfonique à la quantité d'alkylphénolsulfurisé exprimée en moles d'alkylphénol soit compris entre 0,15 et 5,5, et de préférence entre 0,25 et 2 ;

25 — la quantité de MgO actif correspond 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 correspond à un rapport molaire MgO/glycol compris entre 0,1 et 0,7, et de préférence entre 0,3 et 0,65 ;

30 — la quantité d'amine correspond 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 ;

— le rapport de la quantité de chaux exprimée en moles de chaux à la quantité d'alkylphénol sulfurisé exprimée en moles d'alkylphénol soit compris entre 0,2 et 2,5 et de préférence entre 0,4 et 2.

35 La première 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'alkylphénol sulfurisé 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. On a constaté qu'il est intéressant de réaliser la première opération de carbonatation en deux stades, le premier stade en présence d'environ 2/3 de la quantité totale du lait de magnésie, puis un deuxième stade par ajout de la quantité restante de « lait de magnésie ». Il a été également constaté que l'addition d'une quantité d'eau correspondant à un rapport pondéral H<sub>2</sub>O/MgO compris entre 0,1 et 0,9 vers la fin de la carbonatation est favorable au bon déroulement du procédé.

L'opération de neutralisation-suralcalinisation de l'alkylphénol sulfurisé par la chaux est favorablement réalisée à une température comprise entre 110 et 145 °C, et de préférence entre 120 et 140 °C.

45 L'éventuelle deuxième opération de carbonatation est favorablement réalisée à une température comprise entre 120 et 170 °C, et de préférence entre 130 et 150 °C, à l'aide d'un léger excès de CO<sub>2</sub>.

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

50 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. 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, celle-ci peut aller jusqu'à 25 %.

60 Les huiles lubrifiantes que l'on peut ainsi améliorer peuvent être choisies parmi des huiles lubrifiantes très variées, comme les huiles lubrifiantes de base naphénique, 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 alkylphényléthers, des polymères du silicium.

65 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

## O 102 254

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.

### 5 Description du mode général de préparation

#### A) Préparation de l'alkylbenzènesulfonate de magnésium

On charge dans un ballon de 3 litres :  
10 une solution à environ 70 % dans de l'huile de dilution 100N d'acide sulfonique de masse moléculaire 470 environ (masse du sel de sodium),  
de l'huile 100 Neutral  
une solution aqueuse à environ 50 % de chlorure de calcium  
de la « Maglite DE » de façon à obtenir un alkylbenzènesulfonate de magnésium de TBN voisin de 3  
15 puis du glycol en 5 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.

#### B) 1<sup>re</sup> étape de carbonatation

20 On charge ensuite :  
du dodécylphénol (DDP) sulfurisé contenant environ 11 % en poids de soufre.  
On prépare dans un bécher le lait de magnésie par mélange sous agitation d'oxyde de magnésium actif, de glycol et de polyamine, lait que l'on ajoute au milieu à carbonater.  
25 On introduit du CO<sub>2</sub> à 110-120 °C, puis après 3 heures de carbonatation à 135 °C, on introduit de l'eau et on poursuit la carbonatation pendant 1 h 30.  
Le milieu carbonaté est mis sous vide pendant 30 minutes.

#### C) Etape de neutralisation-suralcalinisation de l'alkylphénol sulfurisé par de la chaux

30 Après avoir cassé le vide, on introduit la chaux éteinte à 120 °C puis on met progressivement le milieu sous vide (120 10<sup>2</sup> Pa) et on chauffe à 130 °C.  
On casse le vide puis on chauffe jusqu'à 145 °C.

#### D) Eventuelle 2<sup>e</sup> étape de carbonatation

Le mélange obtenu est carbonaté pendant 2 heures à 145 °C.

#### E) Le glycol est distillé pendant 2 heures à 190 °C sous 66,5 10<sup>2</sup> Pa

40

#### F) Le produit est ensuite filtré

### Caractéristiques du produit

#### 45 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 6 000 t/mn
- force centrifuge relative 10 000
- 50 — le produit à analyser est dilué au quart dans l'essence E (25 cm<sup>3</sup> de produit à analyser + 75 cm<sup>3</sup> d'essence E).
- durée de la centrifugation 10 minutes.

### Tests de compatibilité

55

#### 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.

60

On donne la cotation

- 1 pour un produit clair et brillant
- 2 pour un produit très légèrement trouble
- 3 pour un produit trouble.

65

## O 102 254

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.

- 5 La solution est stockée pendant 24 heures puis centrifugée dans les conditions suivantes :  
vitesse de rotation 6 000 t/mn  
force centrifuge relative 10 000  
durée de centrifugation 1 heure.  
10 puis on mesure le taux de sédiments.

### Exemples 1 à 9

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

15

### Exemple 10

Les différentes étapes décrites à l'exemple 3 sont réalisées en remplaçant l'éthylènediamine par une quantité équivalente de tris(oxa-3 amino-6 hexyl) amine dénommée « TOA ».

20

### Exemples 11 et 12

Les différentes opérations sont réalisées en l'absence d'amine.

- 25 Les % de sédiments obtenus avant neutralisation ne peuvent être inférieurs respectivement à 5 et 4 même en augmentant la durée de carbonatation.

### Exemple 13

Préparation de l'alkylbenzènesulfonate de magnésium de TBN voisin de 16.

30

On charge 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

35

4 g d'une solution aqueuse à environ 50 % de chlorure de calcium.

On mélange dans un bécher 151,5 g de Maglite DE et 432 g de glycol.

On charge 87 g dudit mélange dans le ballon que l'on chauffe.

Lorsque la température atteint 110 °C, on serre le vide au maximum et on chauffe jusqu'à 130 °C.

A ce stade le % de sédiments est de 0,3.

40

Carbonatation

On casse le vide, on charge 411 g d'un dodécylphénol sulfurisé contenant environ 11 % de soufre puis les 496 g restants de mélange MgO + glycol.

45

On commence l'introduction de CO<sub>2</sub> ; après 2 heures de carbonatation à pression atmosphérique le % de sédiments est de 4.

On introduit alors 19 g d'éthylènediamine.

A la fin de la carbonatation (5 h 30 mn au total), le % de sédiments est de 1,2.

Le milieu carbonaté est mis sous vide.

50

Neutralisation suralcalinisation

On casse le vide et on charge 100 g de chaux éteinte.

55

Pa. Le ballon est porté à 115 °C sous 346 10<sup>2</sup> Pa, puis on chauffe pendant 1 heure à 140 °C sous 346 10<sup>2</sup>

Le glycol est distillé pendant 2 heures à 190 °C sous 66,5 10<sup>2</sup> Pa.

Le % de sédiments brut est de 0,8.

On filtre

60

Analyse du produit fini

% de sédiments

0,04

% de Ca

3

% de Mg

4,6

65

TBN

270

## 0 102 254

viscosité à 100 °C  
compatibilité :

500 cst  
test 1 1

test 2 0,1 % de sédiments après centrifugation

5

### Exemple 14

Les opérations décrites dans l'exemple 13 sont réalisées en introduisant toutefois les 19 g d'éthylènediamine aux 496 g de mélange MgO + glycol.

10 Le « lait de magnésie » ainsi obtenu est introduit en 3 fois dans le milieu à carbonater, chaque introduction étant suivie d'une étape de carbonatation, l'intervalle entre chaque introduction étant de 1 heure environ.

### Analyse du produit fini

15	% de sédiments	0,04
	% de Ca	3
	% de Mg	4,6
	TBN	270
	Viscosité à 100 °C	350 cst
20	Compatibilité	test 1 1

test 2 0,1 % de sédiment après centrifugation

(Voir Tableaux I et II p. 7 et 8)

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABLEAU I

EXEMPLES	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Etape A	500	500	500	500	500	500	700	400	500	500	500	500
Sol. ac. sulfonique B	615	615	615	615	615	615	700	615	615	615	615	832
Huile	19	19	19	19	19	19	27	10	19	19	19	19
MgO	4	4	4	4	4	4	12	4	4	4	4	7,7
Solution CaCl <sub>2</sub>	38	38	38	38	38	38	81	20	38	38	38	38
Glycol	419	419	419	419	419	419	138	550	419	419	419	730
Etape B	129	129	129	129	129	129	200	129	160	129	129	180
DDP sulfurisé	390	390	390	390	390	390	500	390	460	390	390	800
MgO	16,5	16,5	16,5	16,5	33	8,5	26	16,5	19,5	-	-	-
Glycol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,5	-	-
Ethylène diamine	180	180	180	180	100	180	240	190	212	180	180	300
TOA	24	100	85	85	85	85	112	85	100	24	85	110
CO <sub>2</sub>	0,8	0,8	0,6	0,6	0,6	0,8	1,3	1	1	1,1	5	4
H <sub>2</sub> O												
% de sédiments												

TABLEAU II

EXEMPLES	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<u>Etape C</u> Chaux en g	100	100	100	100	100	100	70	100	100	100	100	165
<u>Etape D</u> CO <sub>2</sub> en g	60	60	60	-	60	60	50	60	60	60	60	60
Z sédiments	1	0,8	0,8	1,5	0,6	1	1,5	1,3	1	1,4	6	5
<u>Analyse produit fini</u> Z sédiments	0,07	0,04	0,04	0,1	0,04	0,04	0,04	0,12	0,08	0,04	0,2	0,15
Z Mg	4,5	4,5	4,5	4,4	4,55	4,4	5,3	4,4	5,2	4,35	3,6	3,8
Z Ca	3	3	3	2,95	3	3	2,4	3	2,9	2,9	2,8	2,8
Viscosité 100°C (cst)	(420)	(350)	(350)	(550)	(370)	(360)	(430)	(381)	(390)	(334)	(460)	(550)
en m <sup>2</sup> /s	42 10 <sup>-5</sup>	35 10 <sup>-5</sup>	35 10 <sup>-5</sup>	55 10 <sup>-5</sup>	37 10 <sup>-5</sup>	36 10 <sup>-5</sup>	43 10 <sup>-5</sup>	381 10 <sup>-6</sup>	39 10 <sup>-5</sup>	334 10 <sup>-6</sup>	46 10 <sup>-5</sup>	55 10 <sup>-5</sup>
TBN	270	270	270	264	271	268	272	268	283	262	220	228
<u>Compatibilité</u>												
test n°1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1
test n°2	traces	traces	traces	0,1	0,01	0,01	0,1	0,003	traces	0,1	2	0,1



## Revendications

1. Nouvel additif susceptible d'être obtenu selon un procédé caractérisé en ce qu'on :
- 5 a) carbonate (1<sup>ère</sup> opération de carbonatation) un milieu réactionnel constitué :
- d'un alkylbenzène sulfonate de magnésium de TBN  $\leq 20$  ;
  - d'un alkylphénol sulfurisé
  - d'une huile de dilution
  - d'un « lait de magnésie » constitué d'oxyde de magnésium actif, de glycol et d'une amine,
- 10 et ce jusqu'à obtenir un poids de sédiment inférieur à 1,5 % en poids par rapport au poids de milieu réactionnel ;
- b) neutralise et suralcalinise par de la chaux l'alkylphénol sulfurisé présent dans ledit milieu ;
  - c) éventuellement carbonate (2<sup>e</sup> opération de carbonatation) le mélange obtenu après élimination de l'eau ;
  - d) distille le glycol ;
  - 15 e) puis filtre pour éliminer les sédiments ;
- et en ce que les quantités de réactifs mises en œuvre sont telles que :
- le rapport de la quantité d'alkylbenzènesulfonate de magnésium exprimée en moles d'acide alkylbenzène sulfonique à la quantité d'alkylphénolsulfurisé exprimée en moles d'alkylphénol est compris entre 0,15 et 5,5 ;
  - 20 — la quantité de MgO actif correspondant à un « base ratio » compris entre 5 et 14 ;
  - la quantité de glycol correspond à un rapport molaire MgO/glycol compris entre 0,1 et 0,7 ;
  - la quantité d'amine correspond à un rapport moles d'amine/moles de magnésium basique compris entre 0,01 et 0,4 ;
  - le rapport de la quantité de chaux exprimée en moles de chaux à la quantité d'alkylphénol sulfurisé exprimée en moles d'alkylphénol est compris entre 0,2 et 2,5.
- 25 2. Nouvel additif selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'amine est une polyéthylèneamine.
3. Nouvel additif selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'amine est l'éthylènediamine.
4. Nouvel additif selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'amine est une étheramine.
5. Nouvel additif selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'étheramine est la tris(oxa-3 amino-6
- 30 hexyl)amine.
6. Nouvel additif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les quantités de réactifs sont telles que :
- le rapport de la quantité d'alkylbenzènesulfonate de magnésium exprimée en moles d'acide alkylbenzène sulfonique à la quantité d'alkylphénolsulfurisé exprimée en moles d'alkylphénol est compris
  - 35 entre 0,25 et 2 ;
  - la quantité de MgO actif correspond à un « base ratio » compris entre 7 et 11 ;
  - la quantité de glycol correspond à un rapport molaire MgO/glycol compris 0,3 et 0,65 ;
  - la quantité d'amine correspond à un rapport moles d'amine/moles de magnésium basique compris entre 0,04 et 0,25 ;
  - 40 — le rapport de la quantité de chaux exprimée en moles de chaux à la quantité d'alkylphénol sulfurisé exprimée en moles d'alkylphénol est compris entre 0,4 et 2.
7. Nouvel additif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première 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'alkylbenzènesulfo-
- 45 nate de magnésium, l'alkylphénol sulfurisé 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.
8. Nouvel additif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'amine mise en œuvre est présente dans le « lait de magnésie » dès le début de la 1<sup>ère</sup> opération de carbonatation ou au cours de celle-ci.
- 50 9. Nouvel additif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une quantité d'eau correspondant à un rapport pondéral H<sub>2</sub>O/MgO compris entre 0,1 et 0,9 est introduite vers la fin de la carbonatation.
10. Nouvel additif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'opération de neutralisation-suralcalinisation de l'alkylphénol sulfurisé par la chaux est réalisée à une
- 55 température comprise entre 110 et 145 °C.
11. Nouvel additif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'éventuelle deuxième opération de carbonatation est réalisée à une température comprise entre 120 et 170 °C.
12. Application du nouvel additif faisant l'objet de l'une quelconque des revendications précédentes
- 60 pour améliorer les propriétés détergentes, dispersantes et anti-usure des huiles lubrifiantes.

## Claims

- 65 1. A novel additive which can be produced in accordance with a process characterised by :

- a) carbonating (first carbonation operation) a reaction medium comprising :  
— a magnesium alkylbenzene sulphonate with a TBN  $\leq$  20 ;  
— a sulphurised alkylphenol ;  
— a dilution oil ; and  
5 — a « milk of magnesia » formed by active magnesium oxide, glycol and an amine,  
until a weight of sediment of less than 1.5 % by weight with respect to the weight of reaction medium is  
attained ;  
b) neutralising and overalkalinising by means of lime the sulphurised alkylphenol present in said  
medium ;  
10 c) optionally carbonating (second carbonation operation) the mixture obtained after removal of  
the water ;  
d) distilling the glycol ;  
e) then filtering to eliminate the sediments ;  
and that the amounts of reactants used are such that :  
15 — the ratio of the amount of magnesium alkylbenzene sulphonate expressed as moles of  
alkylbenzene sulphonic acid to the amount of sulphurised alkylphenol expressed as moles of alkylphenol  
is between 0.15 and 5.5 ;  
— the amount of active MgO corresponds to a base ratio of between 5 and 14 ;  
— the amount of glycol corresponds to an MgO/glycol molar ratio of between 0.1 and 0.7 ;  
20 — the amount of amine corresponds to a ratio of moles of amine/moles of basic magnesium of  
between 0.01 and 0.4 ; and  
— the ratio of the amount of lime expressed as moles of lime to the amount of sulphurised  
alkylphenol expressed as moles of alkylphenol is between 0.2 and 2.5.  
2. A novel additive according to claim 1 characterised in that the amine is a polyethylene amine.  
3. A novel additive according to claim 2 characterised in that the amine is ethylenediamine.  
4. A novel additive according to claim 3 characterised in that the amine is an ether amine.  
5. A novel additive according to claim 4 characterised in that the ether amine is tris(3-oxa-6-  
aminoethyl) amine.  
6. A novel additive according to any one of the preceding claims characterised in that the amounts of  
30 reactants are such that :  
— the ratio of the amount of magnesium alkylbenzene sulphonate expressed as moles of  
alkylbenzene sulphonic acid to the amount of sulphurised alkylphenol expressed as moles of alkylphenol  
is between 0.25 and 2 ;  
— the amount of active MgO corresponds to a base ratio of between 7 and 11 ;  
35 — the amount of glycol corresponds to an MgO/glycol molar ratio of between 0.3 and 0.65 ;  
— the amount of amine corresponds to a ratio of moles of amine/moles of basic magnesium of  
between 0.04 and 0.25 ; and  
— the ratio of the amount of lime expressed in moles of lime to the amount of sulphurised  
alkylphenol expressed as moles of alkylphenol is between 0.4 and 2.  
40 7. A novel additive according to any one of the preceding claims characterised in that the first  
carbonation operation is effected at a temperature ranging from 90 to 140 °C in one or more stages with  
the introduction of the « milk of magnesia » into the medium containing the magnesium alkylbenzene  
sulphonate, the sulphurised alkylphenol and the dilution oil in one or more stages, each stage of  
introducing « milk of magnesia » being followed by a carbonation stage.  
45 8. A novel additive according to any one of the preceding claims characterised in that the amine used  
is present in the « milk of magnesia » from the beginning of the first carbonation operation or in the  
course thereof.  
9. A novel additive according to any one of the preceding claims characterised in that an amount of  
water corresponding to an H<sub>2</sub>O/MgO ratio by weight of between 0.1 and 0.9 is introduced towards the end  
50 of the carbonation step.  
10. A novel additive according to any one of the preceding claims characterised in that the operation  
for neutralisation-over-alkalinisation of the sulphurised alkylphenol by the lime is effected at a  
temperature of between 110 and 145 °C.  
11. A novel additive according to any one of the preceding claims characterised in that the optional  
55 second carbonation operation is carried out at a temperature of between 120 and 170 °C.  
12. Application of the novel additive according to any one of the preceding claims for improving the  
detergent, dispersant and anti-wear properties of lubricating oils.

60 **Patentansprüche**

1. Neuer Zusatz, der gemäß einem Verfahren erhalten werden kann, das dadurch gekennzeichnet ist,  
daß man :  
a) ein Reaktionsmedium, bestehend aus :  
65 — einem Magnesium-alkylbenzolsulfonat mit einer Gesamtbasenzahl TBN  $\leq$  20.

- einem sulfurisierten Alkylphenol,
  - einem Strecköl und
  - einer « Magnesiamilch », bestehend aus aktivem Magnesiumoxid, Glykol und einem Amin mit CO<sub>2</sub> sättigt (erste Carbonatation),
- 5 bis man ein Sedimentgewicht von weniger als 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsmediums, erreicht,
- b) das im Medium vorhandene sulfurisierte Alkylphenol mit Kalk neutralisiert und überalkalisiert,
  - c) das nach der Entfernung von Wasser erhaltene Gemisch gegebenenfalls mit CO<sub>2</sub> sättigt (zweite Carbonatation),
- 10 d) das Glykol abdestilliert und
- e) dann filtriert, um die Sedimente abzutrennen ;
- und daß man die Reaktionspartner in solchen Mengen einsetzt, daß :
- das Verhältnis der Menge Magnesium-alkylbenzolsulfonat, angegeben in Mole Alkylbenzolsulfonsäure, zur Menge sulfurisiertes Alkylphenol, angegeben in Mole Alkylphenol, 0,15 bis
- 15 5,5 beträgt,
- die Menge an aktivem MgO einem « Basenverhältnis » von 5 bis 14 entspricht,
  - die Menge an Glykol einem Molverhältnis MgO/Glykol von 0,1 bis 0,7 entspricht,
  - die Menge an Amin einem Molverhältnis von Amin zu basischem Magnesium von 0,01 bis 0,4 entspricht und
- 20 — das Verhältnis der Menge Kalk, angegeben in Molen Kalk, zur Menge sulfurisiertes Alkylphenol, angegeben in Mole Alkylphenol, 0,2 bis 2,5 beträgt.
2. Neuer Zusatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin ein Polyethylenamin ist.
  3. Neuer Zusatz nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin Ethylendiamin ist.
  4. Neuer Zusatz nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin ein Etheramin ist.
- 25 5. Neuer Zusatz nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Etheramin Tris(3-oxa-6-aminohexyl)amin ist.
6. Neuer Zusatz nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengen der Reaktionspartner so beschaffen sind, daß :
- das Verhältnis von Menge Magnesium-alkylbenzolsulfonat, angegeben in Mole
- 30 Alkylbenzolsulfonsäure, zur Menge sulfurisiertes Alkylphenol, angegeben in Mole Alkylphenol, 0,25 bis 2 beträgt,
- die Menge an aktivem MgO einem « Basenverhältnis » von 7 bis 11 entspricht,
  - die Menge an Glykol einem Molverhältnis MgO/Glykol von 0,3 bis 0,65 entspricht,
  - die Menge Amin einem Molverhältnis Amin/basisches Magnesium von 0,04 bis 0,25 entspricht und
- 35 — das Verhältnis der Menge Kalk, angegeben in Mole Kalk, zur Menge sulfurisiertes Alkylphenol, angegeben in Mole Alkylphenol, 0,4 bis 2 beträgt.
7. Neuer Zusatz nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Carbonatation bei einer Temperatur von 90 bis 140 °C in einem oder mehreren Schritten durchgeführt wird, wobei die « Magnesiamilch » dem Medium, das das Magnesium-alkylbenzolsulfonat, das sulfurisierte Alkylphenol und das Strecköl enthält, in einem oder mehreren Schritten zugesetzt wird, wobei auf
- 40 jeden Schritt der Zugabe von « Magnesiamilch » ein Schritt der Carbonatation folgt.
8. Neuer Zusatz nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Amin vom Beginn der ersten Carbonatation an und in deren Verlauf in der « Magnesiamilch » enthalten ist.
- 45 9. Neuer Zusatz nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Menge Wasser entsprechend einem Gewichtsverhältnis H<sub>2</sub>O/MgO von 0,1 bis 0,9 gegen Ende der Carbonatation zugesetzt wird.
10. Neuer Zusatz nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Neutralisation-Überalkalisierung des sulfurisierten Alkylphenols mit Kalk bei einer Temperatur von 110
- 50 bis 145 °C vorgenommen wird.
11. Neuer Zusatz nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die gegebenenfalls vorgenommene zweite Carbonatation bei einer Temperatur von 120 bis 170 °C durchgeführt wird.
- 55 12. Anwendung des neuen Zusatzes nach einem der vorangehenden Ansprüche zur Verbesserung der Detergens-, Dispergier- und Antiverschleiß-Eigenschaften von Schmierölen.

60

65