

⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

- ④⑤ Date de publication du fascicule du brevet: **23.05.90** ⑤① Int. Cl.⁵: **C 10 M 159/24**
②① Numéro de dépôt: **86401497.2**
②② Date de dépôt: **04.07.86**

⑤④ **Nouveaux additifs détergents-dispersants sulfones et sulfurisés pour huiles lubrifiantes.**

- | | |
|--|---|
| ③⑧ Priorité: 08.07.85 FR 8510399 | ⑦③ Titulaire: OROGIL
47, rue de Villiers
F-92527 Neuilly-sur-Seine (FR) |
| ④⑧ Date de publication de la demande:
25.02.87 Bulletin 87/09 | ⑦② Inventeur: Leone, Savino
Clos des Quatre Saisons 13, Chemin de la Raude
F-69160 - Tassin-La-Demi-Lune (FR)
Inventeur: Gaessler, Henri
13, rue Sainte Beuve
F-69330 - Meyzieu (FR) |
| ④⑤ Mention de la délivrance du brevet:
23.05.90 Bulletin 90/21 | ⑦④ Mandataire: Rinuy, Santarelli
14, avenue de la Grande Armée
F-75017 Paris (FR) |
| ⑧④ Etats contractants désignés:
BE DE GB IT NL | |
| ⑤⑥ Documents cités:
EP-A-0 133 088
FR-A-2 062 671
US-A-3 523 898 | |

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 de nouveaux additifs détergents-dispersants stables à l'hydrolyse pour huiles lubrifiantes, à base d'alkylphénatesulfonates sulfurisés et suralcalinisés dérivés d'acides alkylphénolsulfoniques.

Il est connu d'après le brevet français 2.062.671 d'utiliser comme additifs dispersants pour huiles lubrifiantes des sels de métaux alcalino-terreux d'acides alkylphénolsulfoniques contenant à la fois un groupe sulfonique et un groupe phénolique par molécule.

Ces sels sont obtenus, selon ce document antérieur, par:

1) neutralisation d'un acide alkylphénolsulfonique à l'aide d'une base alcalino-terreuse,

2) addition d'huile de dilution et suralcalinisation du sel obtenu par une base alcalino-terreuse, en présence d'un alcool et d'un tiers solvant,

3) carbonatation de l'alkylphénate sulfonate ainsi obtenu par du gaz carbonique,

4) élimination par distillation de l'alcool, de l'eau et du tiers solvant, et

5) élimination des sédiments par filtration.

Les additifs ainsi obtenus selon la technique décrite dans le brevet français antérieur sus-visé et qui possèdent un taux élevé de fonctions sulfoniques présentent l'inconvénient de ne posséder aucun pouvoir anti-oxydant.

Les additifs faisant l'objet de l'invention sont des sels sulfurisés de métaux alcalino-terreux dérivés d'acides alkylphénolsulfoniques renfermant un taux moindre de fonctions sulfoniques (ils en contiennent au maximum environ trois fois moins); ils sont stables à l'hydrolyse et présentent des caractéristiques anti-oxydantes.

Selon l'invention, les nouveaux additifs sont caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par:

1) neutralisation d'un acide alkylphénolsulfonique présentant un taux de fonctions sulfoniques allant de 6 à 35 fonctions SO_3H pour 100 fonctions OH, à l'aide d'une base alcalino-terreuse, selon un rapport molaire base alcalino-terreuse/fonction SO_3H de 1 ou moins et de préférence allant de 1 à 1,2 éventuellement en présence d'un catalyseur de neutralisation;

2) addition éventuelle d'huile de dilution, puis sulfurisation et suralcalinisation du sel obtenu par du soufre en présence d'une base alcalino-terreuse, d'un alcool vecteur choisi parmi les alkylène glycols et les alcoxy-alcanols, d'un tiers solvant de point d'ébullition supérieur à 120° choisi parmi les hydrocarbures aliphaatques, les hydrocarbures aromatiques et les alcools, les quantités de réactifs mises en oeuvre correspondant aux rapports molaires suivants:

. soufre/acide alkylphénolsulfonique de départ allant de 0,4 à 1,3 et de préférence de 0,6 à 1,1.

. base alcalino-terreuse totale/acide alkylphénol sulfonique de départ allant de 1,5 à 2,2 et de préférence de 1,7 à 2

. bas alcalino-terreuse de sulfurisation-suralcalinisation/alcool vecteur allant de 1,4 à 2,5 et de préférence de 1,6 à 2,3

3) carbonatation de l'alkylphénatesulfonate sulfurisé ainsi obtenu par du gaz carbonique à une température de $100-185^\circ\text{C}$ sous une pression voisine de la pression atmosphérique, la quantité de CO_2 utilisée étant comprise entre celle pouvant être complètement absorbée par le milieu réactionnel et un excès de 30% de cette quantité

4) élimination par distillation de l'alcool vecteur, de l'eau et du tiers solvant après addition d'huile de dilution

5) élimination des sédiments par filtration ou centrifugation.

On entend par "acide alkylphénolsulfonique" le mélange obtenu par sulfonation d'un alkylphénol dont le ou les radicaux alkyles peuvent présenter de 8 à 30 atomes de carbone et de préférence de 12 à 30 atomes de carbone, selon les procédés connus, par exemple à l'aide d'acide sulfurique ou chlorosulfonique ou d'anhydride sulfurique; ledit mélange est constitué principalement d'acide alkylphénolsulfonique et d'alkylphénol, les taux de fonctions SO_3H correspondant à 6 à 35 fonctions SO_3H pour 100 fonctions OH dudit mélange.

Lorsqu'on parle de "mole d'acide alkylphénolsulfonique" (de départ), l'entité élémentaire considérée est la fonction OH.

Parmi les bases alcalino-terreuses pouvant être mises en oeuvre pour réaliser les différentes étapes de préparation des additifs, on peut citer les oxydes ou hydroxydes de calcium, baryum ou strontium et de préférence ceux de calcium.

On étend par "base alcalino-terreuse totale" la quantité de base alcalino-terreuse nécessaire à la neutralisation de l'acide alkylphénolsulfonique à la 1ère étape et à la suralcalinisation de l'alkylphénolsulfonate à la 2ème étape.

Parmi les alcools vecteurs pouvant être mis en oeuvre à la 2ème étape, on peut citer les alkylène glycols tels que le glycol, le diéthylène glycol, le propylène glycol les alcoxyalcanols tels que le butoxy-2 éthanol, le butoxy-2 propanol, l'éther méthylique du propylène glycol et d'une manière générale ceux ayant pour formule $\text{R}(\text{OR}')_x\text{OH}$ où R représente un radical méthyle, éthyle ou butyle, R' un radical éthyle ou propyle et x est égale à 1 ou 2.

Parmi les tiers solvants pouvant être mis en oeuvre on peut citer le xylène, l'éthyl-2 hexanol, l'alcool décylque, l'alcool tridécylque.

La 1ère étape, c'est-à-dire de neutralisation de l'acide alkylphénolsulfonique est favorablement réalisée à une pression voisine de la pression atmosphérique; elle peut être catalysée à l'aide d'ions COOH provenant d'acides carboxyliques tels que l'acide formique, acétique, glycolique, d'ions halogénures notamment chlorures introduits par l'intermédiaire de chlorure d'ammonium, de calcium, de zinc ou de fonctions NH_2 provenant d'amines telles que les polyéthylène-polyamines, le tris(oxa-3 amino-6 hexyl) amine, les quantités de catalyseur mises en oeuvre pouvant aller jusqu'à 0,1 mole d'ion COOH , halogénure ou de fonction NH_2 par mole d'acide alkylphénolsulfonique de départ.

Cette 1ère étape est réalisée en présence d'un solvant pouvant former une azéotrope avec l'eau; l'opération est effectuée à une température au moins égale à celle de formation de l'azéotrope eau-solvant. La quantité de solvant mise en oeuvre à cette 1ère étape correspond à celle nécessaire pour obtenir un milieu fluide, c'est-à-dire de viscosité inférieure à $50 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (50 cSt) environ dans les conditions réactionnelles. Parmi les solvants pouvant être mis en oeuvre on peut citer le xylène, le toluène, l'hexane, l'éthyl-2 hexanol, les alcools oxo, l'alcool décylque, l'alcool tridécylique, le butoxy-2 éthanol, le butoxy-2 propanol l'éther méthylique du propylène-glycol.

La 2ème étape, celle de sulfuration-suralcalinisation est réalisée à une température de l'ordre de 140 à 195°C pendant 3 à 6 heures environ; elle peut être réalisée si nécessaire en présence d'une huile de dilution pour diminuer la viscosité du milieu jusqu'à une valeur inférieure à $50 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (50 cSt) environ.

L'opération de suralcalinisation proprement dite est de préférence réalisée à une température de l'ordre de 140 à 170°C pendant 1 à 3 heures environ; elle peut être catalysée comme l'étape de neutralisation par des ions halogénures, COOH ou par des fonctions NH_2 , les quantités de catalyseur mises en oeuvre pouvant aller jusqu'à 0,1 mole d'ion halogénure, COOH ou de fonction NH_2 par mole d'acide alkylphénolsulfonique de départ.

On entend par "base alcalino-terreuse totale" la quantité total de base(s) alcalino-terreuse(s) mise en oeuvre pour réaliser l'ensemble des étapes; on entend par "base alcalino-terreuse de sulfuration-suralcalinisation" celle intervenant à la 2ème étape, c'est-à-dire de sulfuration-suralcalinisation.

La quantité de tiers solvant mise en oeuvre à cette 2ème étape correspond à celle nécessaire pour obtenir un milieu fluide, c'est-à-dire de viscosité inférieure à $50 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (50 cSt) environ dans les conditions réactionnelles.

La 3ème étape, celle de carbonatation est favorablement réalisée à une température de 145—180°C sous une pression de $930 \cdot 10^2$ à $1010 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ environ.

Après carbonatation, on introduit de l'huile de dilution en quantité telle que la quantité d'huile contenue dans le produit final représente de 25 à 65% en poids dudit produit et de préférence de 30 à 50% en poids dudit produit.

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.

Les additifs faisant l'objet de l'invention présentent une haute basicité; le TBN (Total Basic Number-Norme A.S.T.M. D 2896) des additifs à base de sels de calcium par exemple atteint facilement 250.

La quantité d'additif à utiliser pour améliorer les propriétés détergents-dispersants des huiles lubrifiantes 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% en poids; pour une huile pour moteur diesel, elle est généralement comprise entre 1,5 et 5% en poids, pour une huile pour moteur marin, celle-ci est généralement comprise entre 10 et 30%.

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 lubrifiantes 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, de polyphényles, des alkybiphényléthers, des polymères du silicium.

Des additifs supplémentaires peuvent également être présents dans lesdites huiles lubrifiantes à côté des détergents-dispersants obtenus selon le procédé de l'invention; on peut citer par exemple des additifs anti-oxydants, anti-corrosion, des additifs dispersants and cendres.

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

Exemple 1

On prépare un acide dodécylphénol sulfonique contenant 20 fonctions SO_3H pour 100 fonctions OH, par action de 100 g d'acide sulfurique concentré (à 96% en poids) sur 1048 g de p-dodécylphénol en présence de 270 g d'hexane; l'eau réactionnelle et l'hexane sont éliminés du milieu par distillation azéotropique.

Neutralisation

A 1035 g d'acide dodécylphénol sulfonique sont ajoutés 57 g de chaux et 170 g d'éthyl-2 hexanol.

Le milieu est chauffé sous agitation jusqu'à distillation de l'azéotrope eau-éthyl-2 hexanol.

Trente minutes après, la réaction est achevée et le milieu refroidi.

Sulfuration-suralcalinisation

On ajoute au produit neutralisé 400 g de chaux, 30 g de chlorure de calcium dihydraté, 97 g de soufre et 385 g d'huile 100 Neutral.

Le milieu est chauffé jusqu'à 150°C sous agitation et légère dépression ($980 \cdot 10^2 \text{ Pa}$).

On ajoute ensuite en 20 minutes, un mélange de 170 g de glycol et 50 g d'éthyle-2 hexanol. L'eau est éliminée par distillation de l'azéotrope eau-éthyl-2 hexanol.

On ajoute alors 480 d'éthyl-2 hexanol; la pression est amenée à $965 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ et la température fixée à 165°C pendant 1 heure.

Carbonatation

En conservant les mêmes conditions de température et de pression, le produit obtenu est carbonaté par barbotage de CO_2 introduit au débit de 2 g/mn pendant environ 1 heure.

384 g d'huile 100 Neutral sont introduits puis les alcools sont éliminés par distillation sous pression réduite (195°C — $60 \cdot 10^2$ Pa).

Les sédiments sont éliminés par centrifugation.

L'additif obtenu présente un TBN de 256 (norme ASTM D 2896).

Sa stabilité à l'hydrolyse est de 93% mesurée selon le test suivant:

Stabilité à l'hydrolyse

On prépare une solution à 1% en poids de calcium de l'additif obtenu dans de l'huile 350 Neutral CFR, solution à laquelle on ajoute 2% en poids d'eau.

La solution obtenue est portée à 93°C pendant 73 heures, puis est filtrée.

On mesure le TBN du filtrat.

Le rapport TBN du filtrat/TBN de l'additif initial en % indique la basicité retenue par l'additif traité.

Exemple No. 2**Neutralisation**

A 1035 g d'acide dodécylphénol sulfonique contenant 20 fonctions SO_3H pour 100 fonctions OH, obtenu selon le procédé de l'exemple 1 sont ajoutés 250 g d'hexane et 60 g d'hydroxyde de calcium.

Le milieu est chauffé sous agitation jusqu'à distillation de l'azéotrope eau-hexane.

Trente minutes après, la réaction est achevée, l'hexane est éliminé et le milieu refroidi.

Sulfurisation-suralcalinisation

On ajoute au produit neutralisé 400 g de chaux, 125 g de soufre, 10 g de chlorure d'ammonium et 385 g d'huile 100 Neutral.

Le milieu est chauffé jusqu'à 150°C sous agitation et légère dépression ($980 \cdot 10^2$ Pa).

On ajoute ensuite 170 g d'éthyl-2 hexanol; un mélange de 325 g de butoxy-2 éthanol et 50 g d'éthyl-2 hexanol est ensuite introduit en 30 minutes.

L'eau est éliminée par distillation de l'azéotrope eau-éthyl-2 hexanol.

On ajoute alors 480 g d'éthyl-2 hexanol; la pression est amenée à $965 \cdot 10^2$ Pa et la température fixée à 165°C pendant une heure.

Carbonatation

En conservant les mêmes conditions de température et de pression, le produit obtenu est carbonaté par barbotage de CO_2 introduit au débit de 2 g/mn pendant environ 1 heure.

385 g d'huile 100 Neutral sont introduits puis les alcools sont éliminés par distillation sous pression réduite ($60 \cdot 10^2$ Pa).

Les sédiments sont éliminés par centrifugation.

L'additif obtenu présente un TBN de 250.

Exemple 3**Neutralisation**

A 1025 g d'acide dodécylphénol sulfonique contenant 19,4 fonctions SO_3H pour 100 fonctions OH, obtenu par le procédé de l'exemple 1, sont ajoutés 41 g d'oxyde de calcium et 285 g de xylène.

Le milieu est chauffé sous agitation jusqu'à distillation de l'azéotrope eau-xylène.

Trente minutes après, la réaction est achevée et le milieu refroidi.

Sulfurisation-Suralcalinisation

On ajoute au produit neutralisé 337 g d'oxyde de calcium, 120 g de soufre et 82 g de xylène.

Le milieu est chauffé jusqu'à 140°C sous agitation et légère dépression ($980 \cdot 10^2$ Pa).

On ajoute ensuite en 30 minutes 225 g de glycol. L'eau est éliminée par distillation de l'azéotrope eau-xylène.

On ajoute alors 205 g de xylène; la réaction est poursuivie pendant 1,5 heure.

Carbonatation

En conservant les mêmes conditions de température et de pression, le produit obtenu est carbonaté par barbotage de CO_2 introduit au débit de 2 g/mn pendant environ 1 heure.

720 g d'huile 100 Neutral sont introduits, puis le glycol et le xylène sont éliminés par distillation sous pression réduite (195°C — $60 \cdot 10^2$ Pa).

Les sédiments sont éliminés par centrifugation. L'additif obtenu présente un TBN de 284.

Exemple 4

On prépare un acide alkylphénol sulfonique contenant 21 fonctions SO_3H pour 100 fonctions OH par action du trioxyde de soufre dilué par de l'azote (2% en volume) sur un mélange de 1860 g de p.dodécylphénol et 800 g de tétracosylphénol en présence de 670 g d'hexane, à une température comprise entre 5 et 10°C .

L'hexane est évaporé sous pression réduite ($60 \cdot 10^2$ Pa) par chauffage à 30°C .

Neutralisation

A 1153 g d'acide alkylphénol sulfonique sont ajoutés 63 g de chaux, 300 g d'éthyl-2 hexanol et 30 g de chlorure de calcium dihydraté.

Le milieu est chauffé sous agitation jusqu'à distillation de l'azéotrope eau-éthyl-2 hexanol.

Trente minutes après, la réaction est achevée et le milieu refroidi.

Sulfurisation-suralcalinisation

On ajoute au produit neutralisé 417 g de chaux, 120 g de soufre et 385 g d'huile 100 Neutral.

Le milieu est chauffé jusqu'à 155°C sous agitation de légère dépression ($980 \cdot 10^2$ Pa).

On ajoute ensuite en 30 minutes 210 g de glycol. L'eau est éliminée par distillation de l'azéotrope eau-éthyl-2 hexanol.

On ajoute alors 400 g d'éthyl-2 hexanol; la pression est amenée à $965 \cdot 10^2$ Pa et la température fixée à 165°C pendant 1 heure.

Carbonatation

En maintenant les conditions de pression et de température de sulfuration-suralcalinisation, le produit obtenu est carbonaté par barbotage de CO₂ introduit au débit de 2 g/min pendant environ 1 heure.

385 g d'huile 100 Neutral sont ensuite ajoutés et les alcools éliminés par distillation sous pression réduite (195°C—60 10² Pa).

Les sédiments sont éliminés par centrifugation. L'additif obtenu présente un TBN de 250.

Exemple 5

On prépare un acide dodécylphénol sulfonique contenant 35 fonctions sulfoniques pour 100 fonctions OH par action du trioxyde de soufre dilué par de l'azote (2% en volume) sur 1048 g de p.dodécylphénol en présence de 300 g d'hexane, à une température comprise entre 5 et 10°C.

L'hexane est évaporé sous pression réduite (60 10² Pa) par chauffage à 30°C.

Neutralisation

A 1075 g d'acide dodécylphénolsulfonique sont ajoutés 105 g de chaux et 250 g d'éthyl-2 hexanol.

Le milieu est chauffé sous agitation jusqu'à distillation de l'azéotrope eau-éthyl-2 hexanol.

Trente minutes après, la réaction est achevée et le milieu refroidi.

Sulfuration-suralcalinisation

On ajoute au produit neutralisé 371 g de chaux, 73 g de soufre, 385 g d'huile 100 Neutral et 15 g de tétraéthylène pentamine

Le milieu est chauffé jusqu'à 150°C sous agitation et légère dépression (980 10² Pa).

On ajoute ensuite en 30 minutes un mélange de 180 g de glycol et 70 g d'éthyl-2 hexanol. L'eau est éliminée par distillation de l'azéotrope eau-éthyl-2-hexanol.

On ajoute alors 480 g d'éthyl-2 hexanol; la pression est amenée à 965 10² Pa et la température fixée à 165°C pendant 1 heure.

Carbonatation

En maintenant les conditions de pression et de température de sulfuration-suralcalinisation, le produit obtenu est carbonaté par barbotage de CO₂ introduit au débit de 2 g/mn pendant environ 1 heure.

385 g d'huile 100 Neutral sont ensuite ajoutés et les alcools éliminés par distillation sous pression réduite (195°C—60 10² Pa).

Les sédiments sont éliminés par centrifugation; l'additif obtenu présente un TBN de 252.

Exemple 6

Neutralisation

A 1015 g d'acide dodécylphénol sulfonique contenant 20 fonctions SO₃H pour 100 fonctions OH obtenu selon le procédé de l'exemple No. 1, sont ajoutés 350 g d'éthyl-2 hexanol, 70 g d'hydroxyde de calcium et 30 g de chlorure de calcium dihydraté.

Le milieu est chauffé sous agitation jusqu'à distillation de l'azéotrope eau-éthyl-2 hexanol. Trente minutes après, la réaction est achevée.

Sulfuration-suralcalinisation

On ajoute au produit neutralisé 440 g de chaux, 106 g de soufre et 385 g d'huile 100 Neutral.

Le milieu est chauffée jusqu'à 150°C sous agitation et légère dépression (980 10² Pa).

On ajoute ensuite un mélange de 170 g d'éthylène glycol et 350 g d'éthylène glycol et 350 g d'éthyl-2 hexanol en 1 heure.

L'eau est éliminée par distillation de l'azéotrope eau-éthyl-2 hexanol.

La pression est amenée à 965 10² Pa et la température fixée à 165°C pendant 1 heure.

Carbonatation

En maintenant les conditions de pression et de température de la sulfuration le produit obtenu est carbonaté par barbotage de CO₂ introduit au débit de 2 g/mn pendant environ 1 heure.

350 g d'huile 100 Neutral sont introduits ainsi que 4 ml d'antimousse puis les alcools sont éliminés par distillation sous pression réduite (195°C—6000 Pa).

Les sédiments sont éliminés par centrifugation. L'additif obtenu présente un TBN de 280

Revendications

1. Additifs détergents-dispersants sulfonés et sulfurisés pour huiles lubrifiantes caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par:

a) neutralisation d'un acide alkylphénolsulfonique présentant un taux de fonctions sulfoniques allant de 6 à 35 fonctions SO₃H pour 100 fonctions OH, à l'aide d'une base alcalino-terreuse, selon un rapport molaire base alcalino-terreuse/fonction SO₃H de 1 au moins, éventuellement en présence d'un catalyseur de neutralisation;

b) addition éventuelle d'huile de dilution, puis sulfuration et suralcalinisation du sel obtenu par du soufre en présence d'une base alcalino-terreuse, d'un alcool vecteur choisi parmi les alkylène glycols et les alcoxy-alcanols, d'un tiers solvant de point d'ébullition supérieur à 120°C choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, les hydrocarbures aromatiques et les alcools, les quantités de réactifs mises en oeuvre correspondant aux rapports molaires suivants:

. soufre/acide alkylphénolsulfonique de départ allant de 0,4 à 1,3

. base alcalino-terreuse totale/acide alkylphénol sulfonique de départ allant de 1,5 à 2,2

. base alcalino-terreuse de sulfuration-suralcalinisation/alcool vecteur allant de 1,4 à 2,5

c) carbonatation de l'alkylphénatesulfonate sulfurisé ainsi obtenu par du gaz carbonique à une température de 100—185°C sous une pression voisine de la pression atmosphérique, la quantité de CO₂ utilisée étant comprise entre celle pouvant être complètement absorbée par le milieu réactionnel et un excès de 30% de cette quantité

d) élimination par distillation de l'alcool vecteur, de l'eau et du tiers solvant après addition d'huile de dilution

e) élimination des sédiments par filtration ou centrifugation.

2. Additifs selon la revendication 1) caractérisés en ce que les quantités de réactifs mises en oeuvre aux étapes de neutralisation, sulfuration et suralcalinisation, correspondent aux rapports molaires suivants:

. base alcalino-terreuse/fonction SO_3H allant de 1 à 1,2

. soufre/acide alkylphénolsulfonique de départ allant de 0,6 à 1,1

. base alcalino-terreuse totale/acide alkylphénol sulfonique de départ allant de 1,7 à 2

. base alcalino-terreuse de sulfuration-suralcalinisation/alcool vecteur allant de 1,6 à 2,3.

3. Additifs selon la revendication 1 ou 2 caractérisés en ce que la base alcalino-terreuse est un oxyde ou hydroxyde de calcium, baryum ou strontium.

4. Additifs selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que les alkylène glycols sont le glycol, le diéthylène glycol, le propylène glycol.

5. Additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisés en ce que les alcoxyalcans ont pour formule $\text{R}(\text{OR}')_x\text{OH}$ où R représente un radical méthyle, éthyle ou butyle, R' un radical éthyle ou propyle et x est égal à 1 ou 2.

6. Additifs selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisés en ce que le tiers solvant est le xylène, l'éthyl-2 hexanol, l'alcool décylque, l'alcool tridécylque.

7. Additifs selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisés en ce que l'étape de neutralisation et/ou celle de suralcalinisation est (sont) réalisée(s) en présence de 0 à 0,1 mole d'ion COOH , d'ion halogénure ou de fonction NH_2 par mole d'acide alkylphénolsulfonique de départ.

8. Additifs selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisés en ce que l'étape de neutralisation est réalisée en présence d'un solvant formant un azeotrope avec l'eau et à une température au moins égale à celle de formation de l'azeotrope eau-solvant.

9. Additifs selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisés en ce que la 2ème étape est réalisée à une température de l'ordre de 140 à 195°C pendant 3 à 6 heures environ, l'opération de suralcalinisation proprement dite étant réalisée à une température de l'ordre de 140 à 170°C.

10. Additifs selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisés en ce que l'étape de carbonatation est réalisée à une température de 145 à 180°C sous une pression de 930 10^2 à 1010 10^2 Pa environ.

11. Compositions lubrifiantes contenant une huile lubrifiante de viscosité appropriée et de 1 à 30% d'un des additifs détergents-dispersants sulfonés et sulfurés faisant l'objet de l'une quelconque des revendications précédentes.

Patentansprüche

1. Sulfonierte und sulfurierte, als Detergentien und Dispergiermittel wirkende Additive für Schmieröle, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhalten werden durch:

a) Neutralisation einer Alkylphenolsulfonsäure mit einem Ausmaß an Sulfonfunktionen von 6 bis 35 SO_3H -Funktionen pro 100 OH-Funktionen mit einer Erdalkalibase in einem Molverhältnis Erdalkalibase/ SO_3H -Funktion von wenigstens 1, gegebenenfalls in Gegenwart eines Neutralisationskatalysators,

(b) zusätzliche Zugabe eines Verdünnungsöls, anschließende Sulfurierung und Überalkalisierung des erhaltenen Salzes durch Schwefel in Gegenwart einer Erdalkalibase, eines Alkoholvektors, ausgewählt aus Ethylenglykolen und Alkoxyalkanolen, eines dritten Lösungsmittels mit einem Siedepunkt von mehr als 120°C, ausgewählt aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen, wobei die Mengen der eingesetzten Reagentien den folgenden Molverhältnissen entsprechen:

Schwefel/Ausgangsal kylphenolsulfonsäure im Bereich von 0,4 bis 1,3

Gesamterdalkalibase/Ausgangsal kylphenolsulfonsäure in einem Bereich von 1,5 bis 2,2 und

Erdalkalibase für die Sulfurierung und Überalkalisierung/Vektoralkohol im Bereich von 1,4 bis 2,5,

(c) Carbonisierung des auf diese Weise erhaltenen sulfurierten Alkylphenatsulfonats mit Kohlendioxid bei einer Temperatur von 100 bis 185°C unter einem Druck, der nahe Atmosphärendruck ist, wobei die eingesetzte CO_2 -Menge zwischen der Menge liegt, die vollständig durch das Reaktionsmedium absorbiert werden kann, und einem Überschuß von 30% dieser Menge,

(d) Entfernung des Vektoralkohols, des Wassers und des dritten Lösungsmittels nach der Zugabe von Verdünnungsöl durch Destillation und

(e) Entfernung der Sedimente durch Filtrieren oder durch zentrifugieren.

2. Additive nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengen der bei der Neutralisations-, Sulfurierungs- und Überalkalisierungsstufe eingesetzten Reagentien den folgenden Molverhältnissen entsprechen:

Erdalkalibase/ SO_3H -Funktion im Bereich von 1 bis 1,2,

Schwefel/Ausgangsal kylphenolsulfonsäure im Bereich von 0,6 bis 1,1,

Gesamterdalkalibase/Ausgangsal kylphenolsulfonsäure in einem Bereich von 1,7 bis 2 und

Erdalkalibase für die Sulfurierung und Überalkalisierung/Vektoralkohol im Bereich von 1,6 bis 2,3.

3. Additive nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Erdalkalibase ein Oxid oder Hydroxid von Kalzium, Barium oder Strontium ist.

4. Additive nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylenglykole aus Glykol, Diethylenglykol oder

Propylenglykol bestehen.

5. Additive nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoxyalkanole der Formel $R(OR')_xOH$ entsprechen, wobei R ein Methyl-, Ethyl- oder Butylrest ist, R' ein Ethyl oder Propylrest ist und x 1 oder 2 ist.

6. Additive nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das dritte Lösungsmittel aus Xylol, 2-Ethylhexanol, Decylalkohol oder Tridecylalkohol besteht.

7. Additive nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Neutralisationsstufe und/oder die Überalkalisierungsstufe in Gegenwart von 0 bis 0,1 Mol COOH-Ionen, Halogendionen oder NH_2 -Funktion pro Mol der Ausgangsalkylphenolsulfonsäure durchgeführt wird (werden).

8. Additive nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Neutralisation in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt wird, das mit Wasser einen Azeotrop bei einer Temperatur bildet, die wenigstens gleich derjenigen der Bildung des Wasser/Lösungsmittel-Azeotrops ist.

9. Additive nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Stufe bei einer Temperatur in der Größenordnung von 140 bis 195°C während ungefähr 3 bis 6 Stunden durchgeführt wird und die Überalkalisierung bei einer Temperatur in der Größenordnung von 140 bis 170°C ausgeführt wird.

10. Additive nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonisierungsstufe bei einer Temperatur von 145 bis 180°C unter einem Druck von ungefähr $930 \cdot 10^2$ bis $1010 \cdot 10^2$ Pa ausgeführt wird.

11. Schmiermittelzubereitungen, enthaltend ein Schmieröl mit einer geeigneten Viskosität und 1 bis 30% eines der sulfonierten oder sulfurierten, als Detergentien und Dispergiermittel wirkenden Additive, welche Gegenstand eines der vorstehenden Ansprüche sind.

Claims

1. Sulphonated and sulphurized detergent-dispersant additives for lubricating oils characterised in that they are obtained by:

a) neutralisation of an alkylphenolsulphonic acid having a proportion of sulphonic functions ranging from 6 to 35 SO_3H functions per 100 OH functions, by means of an alkaline-earth base, according to an alkaline-earth base/ SO_3H function molar ratio of at least 1, optionally in presence of a neutralisation catalyst;

b) optional addition of dilution oil, then sulphurization and superalkalization of the salt obtained by sulphur in the presence of an alkaline-earth base, of an alcohol vector chosen from alkylene glycols and alkoxy-alkanols, of a third solvent having its boiling point higher than 120°C chosen from aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and alcohols, the quantities of reagents used corresponding to the following molar ratios:

. sulphur/initial alkylphenolsulphonic acid in the range from 0.4 to 1.3

. total alkaline-earth base/initial alkylphenol sulphonic acid in the range from 1.5 to 2.2

. alkaline earth base for sulphurization-superalkalinization/vector alcohol in the range from 1.4 to 2.5

c) carbonation of the sulphurized alkylphenatesulphonate thus obtained by carbon dioxide at a temperature of 100—185°C under a pressure close to atmospheric pressure, the quantity of CO_2 used being between that which can be completely absorbed by the reaction medium and an excess of 30% of that quantity.

d) removal by distillation of the vector alcohol, of the water and of the third solvent after addition of dilution oil

e) removal of the sediments by filtering or centrifuging.

2. Additives as claimed in claim 1) characterised in that the quantities of reagents used in the neutralization, sulphurization and superalkalization stages, correspond to the following molar ratio:

. alkaline-earth base/ SO_3H function in the range from 1 to 1.2.

. sulphur/initial alkylphenol sulphonic acid in the range from 0.6 to 1.1

. total alkaline-earth base/initial alkylphenol sulphonic acid in the range from 1.7 to 2

. alkaline-earth base for sulphurization-superalkalinization/vector alcohol in the range from 1.6 to 2.3

3. Additives as claimed in claim 1 or 2 characterised in that the alkaline-earth base is an oxide or hydroxide of calcium, barium or strontium.

4. Additives as claimed in any of the above claims, characterised in that the alkylene glycols are glycol, diethylene glycol propylene glycol.

5. Additives as claimed in any of claims 1 to 3 characterised in that the alkoxyalkanols have the formula $R(OR')_xOH$ where R represents a methyl, ethyl or butyl radical, R' an ethyl or propyl radical and x is equal to 1 or 2.

6. Additives as claimed in any of the above claims characterised in that the third solvent is xylene 2-ethyl hexanol, decyl alcohol, tridecyl alcohol.

7. Additives as claimed in any of the above claims characterised in that the neutralization stage and/or superalkalization stage is (are) performed in presence of between 0 and 0.1 of COOH ion, of halide ion or of NH_2 function per mole of initial alkylphenolsulphonic acid.

8. Additives as claimed in any of the above claims characterised in that the neutralization is performed in presence of a solvent forming an azeotrope with water and at a temperature at least equal to that of formation of the water-solvent azeotrope.

9. Additives as claimed in any of the above claims characterised in that the second stage is performed at a temperature of the order of 140 to 195°C for 3 to 6 hours, the superalkalization operation proper being performed at a tempera-

ture of the order of 140 to 170°C.

10. Additives as claimed in any of the above claims characterised in that the carbonation stage is performed at a temperature of 145 to 180°C under a pressure of $930 \cdot 10^2$ to $1010 \cdot 10^2$ Pa approximately.

11. Lubricating compositions containing a lubricating oil of appropriate viscosity and from 1 to 30% of one of the sulphonated or sulphurized detergent-dispersant additives forming the object of any of the above claims.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

8