



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 308 445 B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet :
28.08.91 Bulletin 91/35

(21) Numéro de dépôt : **88902504.5**

(22) Date de dépôt : **16.03.88**

(86) Numéro de dépôt international :
PCT/FR88/00137

(87) Numéro de publication internationale :
WO 88/07073 22.09.88 Gazette 88/21

(51) Int. Cl.⁵ : **C10M 159/20, C10M 159/22,
C10M 159/24, C10M 141/06,
C10M 141/12,
// (C10M159/20, 125:26,
139:00), C10N30:06**

(54) **PROCEDE DE PREPARATION D'UN ADDITIF SURALCANILISE RENFERMANT UN DERIVE
INORGANIQUE DU BORE, L'ADDITIF AINSI OBTENU ET COMPOSITIONS LUBRIFIANTES
RENFERMANT LEDIT ADDITIF.**

Demande divisionnaire 90104404.0 déposée le
16/03/88.

(30) Priorité : **17.03.87 FR 8703646**

(43) Date de publication de la demande :
29.03.89 Bulletin 89/13

(45) Mention de la délivrance du brevet :
28.08.91 Bulletin 91/35

(84) Etats contractants désignés :
BE DE FR GB IT NL

(56) Documents cités :
**WO-A-87/01723
DE-A- 2 219 373
FR-A- 2 554 825
GB-A- 789 820
US-A- 3 480 548
US-A- 3 679 584
US-A- 4 539 126**

(73) Titulaire : **ELF FRANCE, Société Anonyme**
dite:
**Tour Elf 2 place de la Coupole La Défense 6
F-92400 Courbevoie (FR)**

(72) Inventeur : **HOORNAERT, Pierre**
36, avenue Mozart
F-69780 Saint-Pierre-de-Chandieu (FR)
Inventeur : **REY, Claude**
14, rue du Professeur Patel
F-69009 Lyon (FR)
Inventeur : **GALLO, Roger**
736, la Salle
F-13320 Bouc-Bel-Air (FR)
Inventeur : **BELLE, Catherine**
Chez Mme Escerguel Impasse des Petits
Champs
F-13014 Marseille (FR)

(74) Mandataire : **Boillot, Marc**
SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE
Division Propriété Industrielle Tour Elf
F-92078 Paris la Défense Cédex 45 (FR)

EP 0 308 445 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

Cette invention concerne un procédé de préparation d'un additif suralcalinisé pour huiles lubrifiantes renfermant un dérivé inorganique du bore, l'additif ainsi obtenu et une composition lubrifiante renfermant ledit additif.

Les combustibles, en particulier ceux utilisés dans les moteurs à fuel ou à fuel lourd contiennent des quantités de plus en plus importantes de soufre. En même temps, les conditions de fonctionnement deviennent plus sévères.

Il est devenu nécessaire d'ajouter aux huiles lubrifiantes divers additifs améliorant leurs propriétés. Parmi ces additifs on trouve des détergents, des dispersants, des additifs antiusure et extrême pression et des additifs apportant une réserve de basicité.

Les propriétés détergentes et dispersantes d'un lubrifiant correspondent à son aptitude à maintenir en suspension les impuretés et les imbrulés dans les parties chaudes du moteur par son effet de détergence mais également dans les parties froides par son effet dispersant. La fixation de ces particules sous forme de vernis ou de laques est ainsi évitée.

Le rôle des additifs à réserve de basicité consiste à combattre l'acidité provoquée dans les moteurs par la combustion des dérivés organiques soufrés contenus dans les carburants et par l'oxydation des composants des huiles lubrifiantes.

Les additifs antiusure agissent par formation d'un film mince solide ou plastique qui sépare les surfaces frottantes et évitent l'usure des différentes parties du moteur.

Les propriétés détergentes et dispersantes ainsi que la réserve de basicité sont apportées en général par des additifs suralcalinisés. Il s'agit de carbonates de métaux alcalins ou alcalinoterreux dans une solution de détergent du type alkyl sulfonate, phénate ou salicylate.

Les additifs antiusure sont en général des composés soufrés et/ou phosphorés, les plus couramment utilisés étant les dialkyldithiophosphates de Zn.

Les dérivés du bore forment une autre classe d'additifs antiusure. Les composés minéraux du bore apportent une fonction antiusure et extrême pression (US-A-3907691 et 4100081) tandis que les composés organiques apportent plutôt des propriétés antiusure et antifriction (US-A-4549975 et 4599183).

L'incorporation d'un composé du bore dans un additif suralcalinisé permettrait de disposer d'un additif multifonctionnel présentant une réserve de basicité, des propriétés de détergent, de dispersant et d'antiusure. Différentes méthodes d'incorporation du bore dans un additif surbasé ont été envisagées.

La méthode la plus évidente serait le remplacement pur et simple de l'anhydride carbonique par l'acide borique. Ce procédé est envisagé dans US-A-3853774 et 4601837. Cependant pour des raisons liées à la différence de réactivité entre l'anhydride carbonique et l'acide ou l'anhydride borique, signalées dans US-A-3785976, cette substitution se révèle difficile.

L'art antérieur s'est orienté vers des composés du bore tels que l'acide borique et ses esters organiques ou bien l'oxyde de bore qui sont alors ajoutés à des additifs préalablement suralcalinisés classiques renfermant du carbonate de calcium. De tels mélanges décrits dans US-A-3480548, 4089790, 3829381 et 4560489 présentent des inconvénients du point de vue de leur stabilité et de leur compatibilité avec les autres additifs de la formulation lubrifiante.

Afin d'améliorer leur stabilité, US-A-3929650 revendique la possibilité d'utiliser un produit dispersant du type alkénysuccinimide.

US-A-3907691 prévoit la formation d'un complexe par chauffage du produit intermédiaire formé par réaction de l'acide borique avec le surfonate surbasé. US-A-4539126 revendique la préparation de complexes par réaction d'acide borique avec un alkylsalicylate surbasé.

US-A-3928216 signale l'utilisation de quantités catalytiques de sels de bore d'une amine pendant la réaction de surbasage.

US-A-3679584 suggère un mode opératoire en deux étapes. A un additif suralcalinisé classique préparé dans une première étape, on ajoute dans une deuxième étape l'acide borique et l'anhydride carbonique. Cependant la valeur alcaline du mélange suralcalinisé chute très fortement pendant cette seconde étape, passant par exemple de 295 à 177.

La valeur alcaline (VA) équivaut fictivement au nombre de milligrammes de KOH par gramme d'additif surbasé titré par un acide fort. Elle est déterminée par dosage potentiométrique direct suivant la norme ASTM D-2896.

Tous les procédés basés sur le mélange d'un dérivé du bore avec un additif déjà suralcalinisé donnent des produits peu stables dont la teneur en bore et la valeur alcaline sont également faibles.

Ces mélanges se présentent en général sous forme de liquide d'aspect trouble. Contrairement aux carbonates alcalinoterreux qui forment des dispersions colloïdales, les dérivés du bore restent sous forme de parti-

cules solides grossières responsables de l'aspect trouble du liquide. Ces particules solides en suspension pourraient aller à l'encontre de l'effet recherché avec des additifs antiusure en provoquant par exemple l'abrasion des moteurs. En précipitant ils conduisent à des sédiments gênants et à une hétérogénéité dans la concentration en métal.

5 La présente invention permet de palier ces inconvénients et de préparer des additifs suralcalinisés à teneur significative en bore et à valeur alcaline élevée. Les dérivés du bore étant incorporés dans les globules de la dispersion colloïdale, ces additifs sont homogènes et stables et présentent de très bonnes propriétés antiusure.

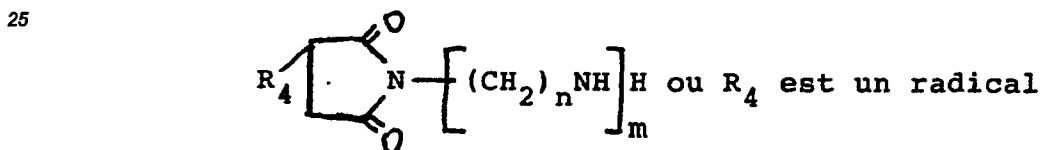
Le procédé de préparation d'additifs suralcalinisés à effet antiusure selon l'invention consiste à carbonater un mélange réactionnel composé d'au moins un détergent, d'un dérivé de métal alcalin ou alcalinoterreux, d'au moins un promoteur azoté et/ou oxygéné dans une huile diluante et un solvant hydrocarboné caractérisé en ce qu'un dérivé inorganique du bore utilisé sous forme pulvérulente ou en solution aqueuse est introduit dans le mélange réactionnel pendant la réaction de carbonatation avant la quinzième minute de ladite carbonatation.

Parmi les dérivés inorganiques du bore on peut mentionner les oxydes et anhydrides du bore ainsi que l'acide borique et ses sels. L'acide borique et son sel d'ammonium, le tétraborate de diammonium $((\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ son sel de sodium, le tétraborate de sodium $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ son sel de potassium, le tétraborate de potassium $(\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ et son sel de lithium, le tétraborate de lithium $(\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ conviennent particulièrement.

Nous pouvons mentionner également le métaborate de baryum $(\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$, le borate de manganèse (MnB_4O_7) et le borate de plomb $(\text{Pb}(\text{BO}_2)_2)$.

20 Les détergents couramment utilisés dans les additifs suralcalinisés sont des sels d'acides sulfoniques, d'acides salicyliques ou de phénols.

Ces détergents peuvent être avantageusement utilisés en mélange avec des alkyl-succinimides de formule générale :



hydrocarboné de 12 à 100 atomes de carbone, n est compris entre 1 et 6 et m est compris entre 1 à 5.

Les acides sulfoniques sont d'origine pétrolières ou synthétiques. Le poids moléculaire moyen des sulfonates pétroliers est en général supérieur à 320. Ils sont obtenus par sulfonation de distillats de pétrole. Les acides sulfoniques de synthèse sont particulièrement utiles dans le cadre de l'invention. Il peut s'agir de produits obtenus par sulfonation d'oléfines de nombre de carbones supérieur ou égal à 12 ou encore d'acides alkylarylsulfoniques.

Les acides alkylarylsulfoniques comportent une ou plusieurs chaînes alkyles sur un noyau aromatique, en général un noyau benzenique. Les chaînes alkyles doivent comporter un minimum de 8 atomes de carbone. Leur structure est linéaire ou ramifiée. On utilise couramment le benzène, toluène, xylène ou naphthalène alkylés avec des alpha-oléfines en C_{13} à C_{16} , avec des paraffines en C_{20-22} ou avec les tetramères de propylène (acide C_{24} -benzènesulfonique).

Les acides salicyliques solubles dans l'huile sont substitués sur le noyau aromatique par une chaîne comportant au moins 10 et en général 16 à 18 atomes de carbone.

Les phénols solubles en milieu organique et particulièrement intéressants dans le cadre de l'invention sont des phénols substitués par une ou plusieurs chaînes alkyles linéaires ou ramifiées comportant au moins 8 atomes de carbone. Les produits commerciaux les plus courants sont par exemple le nonylphénol, le dinonylphénol, le dodécylphénol et leurs mélanges.

Les phénols sont utilisés sous forme de sels de métaux alcalins ou alcalinoterreux. Ils sont particulièrement appréciés après avoir subi une sulfurisation par réaction avec la fleur de soufre ou encore avec le chlorure de soufre.

50 Les additifs suralcalinisés renferment un ou plusieurs de ces détergents. Les acides sulfoniques, salicyliques ou les phénols peuvent être utilisés en mélange avec des dispersants dérivés des acides alkenylsucciniques à chaîne supérieure ou égale à 12 atomes de carbone ou bien avec des acides carboxyliques ayant au moins 8 atomes de carbone.

55 Le dérivé de métal alcalin ou alcalinoterreux est en général un oxyde, hydroxyde ou alcoolate d'un tel métal.

Les promoteurs oxygénés sont surtout des alcools aliphatiques, en général en C_1 à C_6 , le plus souvent le méthanol, l'éthanol, le butanol ou les glycols. On utilise également des éthers comme le dioxolanne ou les dialkoxyméthanés. Les alcools peuvent être utilisés seuls ou en mélange avec de l'eau.

Les promoteurs azotés sont entre autres l'ammoniaque, l'éthylènediamine, les éthanolamines, le chlorure d'ammonium ou le carbonate d'ammonium.

Le rôle de l'huile diluante est de permettre une manipulation aisée à la température ambiante. Parmi ces huiles on peut citer les huiles paraffiniques comme les 75, 100 ou 150 Neutral ou les huiles naphthéniques, type 100 Pale solvant.

Les solvants hydrocarbonés ont une structure aliphatique, comme l'heptane, l'isooctane, le nonane ou une structure aromatique, comme le toluène ou le xylène. Ces solvants peuvent être utilisés en mélange. Il est particulièrement avantageux d'utiliser des solvants qui donnent des azéotropes avec de l'eau, comme les alcools, les glycols ou les alkoxyalcanols.

Pour la mise en oeuvre de l'invention on utilise en général un réacteur à double enveloppe, muni d'un système d'agitation vigoureux, d'un régulateur de température, d'un condenseur, d'un système permettant de réaliser un vide ou une légère surpression, d'un diffuseur de gaz et d'un système de récupération des solvants.

Selon une mise en oeuvre préférée de l'invention on introduit dans le réacteur :

- 100 à 500 parties en poids de détergents
- 100 à 300 parties en poids d'un dérivé de métal alcalin ou alcalinoterreux
- 0 à 100 parties poids d'un promoteur azoté
- 30 à 300 parties poids d'un promoteur oxygéné
- 0 à 100 parties poids d'eau
- 100 à 500 parties poids d'une huile diluante
- 200 à 800 parties poids d'un solvant hydrocarboné
- 15 à 400 parties en poids d'un dérivé inorganique du bore.

Si les dérivés du bore sont utilisés sous forme de dispersion dans l'huile, cette dispersion est ajoutée au mélange réactionnel avant l'introduction de l'anhydride carbonique. Les dérivés du bore utilisés en dispersion sont l'acide borique et ses sels. Les dérivés du bore utilisés sous forme pulvérulente ou sous forme de solution aqueuse, si leur solubilité est suffisante, sont l'oxyde du bore, l'acide borique et ses sels.

Les composés pulvérulents ou les solutions aqueuses sont introduits pendant la carbonatation quelques minutes après le démarrage de la réaction.

En utilisant des détergents du type sulfonate le mélange réactionnel est soumis à une forte agitation pendant que commence l'introduction de 50 à 350 parties en poids d'anhydride carbonique par barbotage dans le milieu réactionnel. La durée de la carbonatation varie en général de 20 minutes à 4 heures à débit constant. La réaction est exothermique. Le mélange est maintenu à une température variant de 20 à 80°C et de préférence de 35 à 70°C.

Les solvants peuvent être éliminés en une seule étape, mais en général on procède en deux étapes. On élimine les solvants, hormis le diluant hydrocarboné, par chauffage, puis les résidus solides par centrifugation ou filtration avant l'élimination du solvant hydrocarboné.

Les additifs suralcalinisés obtenus par le procédé selon l'invention ont des valeurs alcalines (VA), mesurées selon la norme ASTM D-2896, généralement supérieures à 200 mg KOH/g. Des VA supérieures à 300 et même 500 peuvent être obtenues.

Dans le cas de l'utilisation de détergents du type phénolique, le mélange réactionnel exempt de dérivé du bore est porté à reflux pendant au moins une demi heure. Après refroidissement on ajoute le dérivé du bore. L'introduction de l'anhydride carbonique et le traitement subséquent se déroulent comme précédemment.

Les phénates suralcalinisés obtenus ont des valeurs alcalines (VA) généralement supérieures à 150 mg KOH/g. Des VA supérieures à 250 même à 320 peuvent être obtenues.

La quantité de bore incorporé peut varier entre 0,1 et 10% poids et de préférence 0,25 à 5%. Cette quantité est suffisante pour apporter des propriétés antiusure aux huiles lubrifiantes. Les propriétés antiusure sont mesurées avec des essais mécaniques couramment utilisés, comme la méthode des 4 billes usure (NF-E 48-617) et 4 billes extrême pression (ASTM D 2783-69T ou NF E 48-617) et les essais FALEX (ASTM D 32-33).

Les additifs selon l'invention ont un aspect limpide et gardent une consistance homogène dans le temps. Ils ont des viscosités suffisamment faibles pour permettre une manipulation aisée et sont compatibles avec les autres additifs utilisés habituellement dans les huiles lubrifiantes.

Les additifs suralcalinisés sont ajoutés aux huiles lubrifiantes d'origine naturelle ou synthétique à une concentration comprise entre 0,5 et 40% poids et de préférence entre 1 et 30% poids.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLE 1 : (Comparatif)

Dans un réacteur de 250 ml, équipé d'un agitateur, d'une arrivée de gaz carbonique et d'un réfrigérant, on introduit 27g d'acide C₂₄-alylbenzènesulfonique à 70% de matière active, 35 g d'hydroxyde de calcium à 97%

de pureté, 13,3 ml de méthanol, 22,5 g d'huile 100 N, 1,1 ml d'ammoniaque à 20%, 150 ml de xylène.

Le mélange est agité à 700 tours/minute et sa température est régulée à 49°C. L'anhydride carbonique est introduit à un débit de 230 ml/minute pendant 30 minutes. A la fin de la réaction, le mélange est chauffé à 100°C pour éliminer le méthanol et l'eau produite par la carbonatation. Les résidus solides sont éliminés par centrifugation puis filtration. L'élimination du xylène permet de récupérer un produit fluide de basicité (VA) égale à 420 mg KOH/g contenant 18% de calcium et qui se révèle stable en dilution dans les huiles minérales (absence de trouble après 1 mois).

EXEMPLE 2 :

On répète la procédure de l'exemple 1 à ceci près que l'on ajoute 5 g de tétraborate de sodium tétrahydrate au milieu réactionnel avant la 10ème minute de carbonatation. On recueille un produit beaucoup plus fluide que précédemment de VA 425, stable dans l'huile et dont la teneur en bore est de l'ordre de 0,37% en poids.

EXEMPLE 3 :

On répète l'expérience décrite dans l'exemple 1 à la différence que l'on ajoute 2 g de tétraborate de sodium pulvérulent au milieu réactionnel avant la 10ème minute de carbonatation. On recueille un produit de VA 403mg KOH/g et dont la teneur en bore est de 0,45% en poids.

EXEMPLE 4 : (Comparatif)

On prépare un simple mélange de 13 g de sulfonate surbasé de l'exemple 1 avec 3 g de la dispersion de tétraborate de sodium de l'exemple 3. On obtient un produit de VA 350, contenant 0,36% poids de bore, à l'aspect trouble.

L'examen au microscope électronique du produit montre la présence de globules de carbonate de calcium de 0,006 µm de diamètre et de particules de borate de sodium de 0,6 µm de diamètre.

EXEMPLE 5 :

On répète la procédure de l'exemple 3 à la différence qu'on introduit 30 grammes d'oxyde de calcium, 10,2 ml d'eau et que l'on carbonate le produit pendant 75 minutes à un débit de 103 ml/minute. Avant la 15ème minute de carbonatation on ajoute 9,52 g de tétraborate de potassium en poudre. On recueille un produit limpide de VA 310 mg KOH/g et contenant 0,86% poids de bore.

EXEMPLE 6 :

On répète la procédure de l'exemple 5 mais le composé du bore est l'acide borique. On ajoute 8,98 g d'acide borique en poudre à la 10ème minute de carbonatation. On obtient alors un produit de VA 411 mg KOH/g et de consistance très visqueuse. Il contient 1,23% poids de bore.

EXEMPLE 7 :

On répète la procédure de l'exemple 5 après avoir ajouté seulement 4,5 ml de méthanol au milieu réactionnel. On obtient un produit limpide, très fluide, de VA 298 mg KOH/g et contenant 1,3% poids de bore.

EXEMPLE 8 :

On répète la procédure de l'exemple 6 mais on ajoute 11,2 g de trioxyde de bore en poudre. On recueille un produit limpide de VA 229 mg KOH/g et contenant 2,4% poids de bore.

EXEMPLE 9 :

On répète la procédure de l'exemple 5 mais on ajoute 12,3 g de triméthylborate à la 10ème minute de carbonatation. On obtient alors un produit visqueux de VA 437 mg KOH/g et à 1,2% poids de bore.

EXEMPLE 10 :

On répète la procédure de l'exemple 1 à ceci près que l'on ajoute 9,53 g de diammonium tétraborate en poudre après 10 minutes de carbonatation. On obtient un produit limpide, relativement fluide de VA 438mg KOH/g et contenant 1,15% poids de bore.

EXEMPLE 11 :

On répète la procédure de l'exemple 1 à ceci près que l'on utilise à la place de l'acide C₂₄-benzène sulfonique, 23 g d'un mélange 80/20 en mole d'acide C₂₄-benzène sulfonique de poids molaire 520 à 70% de matière active et d'acide carboxylique en C₉ obtenu par hydroformylation d'oléfines (Acide CK9 distribue par la Societe NORSOLOR). On ajoute 30,7 g de chaux éteinte à 97% de pureté.

La carbonatation est réalisée pendant 25 minutes à un débit de 210 ml/minute.

On ajoute 9,53 g de diammonium tétraborate tétrahydrate après dix minutes de carbonatation.

Le produit recueilli est limpide et stable en dilution. Son VA est de 307 mg KOH/g et sa teneur en bore de 1,55% poids.

EXEMPLE 12 :

Les additifs suralcalinisés ont été soumis aux essais mécaniques suivants :

4 billes usures :	NF-E 48-617
usure FALEX :	D 32-33
4 billes EP :	D 2783-69T E 48-617

Les produits sont testés après dilution dans le mélange d'huile suivant : 600N/BSS (Bright Stock Solvent) = 80/20 jusqu'à une VA de 70 mg KOH/g ou encore 10 mg KOH/g.

A titre d'exemple le tableau suivant présente quelques résultats obtenus, on constate ainsi que les produits obtenus selon l'invention présentent un pouvoir antiusure et extrême pression amélioré par rapport au produit suralcalinisé de référence décrit à l'exemple 1.

ESSAIS MECANQUES

ESSAI	Dilution		Ex. 1 Compa- ratif	Ex. 2	Ex. 7	Ex. 10
FALEX	VA 70	nb de dents	8	0	3	3
		perte poids en mg	6,2	0	4,0	2
4 billes usure	VA 10	diam. d'empreinte mm	2,26	2,28	0,57	0,42
	VA 70		0,58	0,36	0,42	0,4
4 billes EP	VA 70	grippage (kgf)	100	126	126	160
		Soudure (kgf)	250	250	200	250
		ICU*	46,3	53,3	50,4	61,2

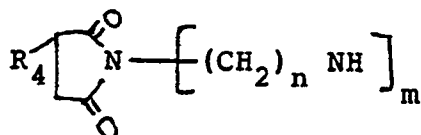
*ICU : Indice charge-usure

Revendications

1. Procédé de préparation d'un additif suralcalinisé à effet antiusure par carbonatation d'un mélange réactionnel composé d'au moins un détergent, d'un dérivé d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, d'au moins un promoteur azoté et/ou oxygéné dans une huile diluante et un solvant hydrocarboné caractérisé en ce qu'un dérivé inorganique du bore, utilisé sous forme pulvérulente ou en solution aqueuse, est introduit dans le mélange réactionnel pendant la réaction de carbonatation avant la quinzième minute de ladite carbonatation.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le mélange réactionnel renferme au moins un détergent choisi parmi les acides sulfoniques d'origine pétrolière ou synthétique, les acides salicyliques, les phénols et leurs sels alcalins ou alcalinoterreux.

3. Procédé selon les revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le détergent est utilisé en mélange avec un alkylsuccinimide de formule générale



H ou R₄ est un radical hydrocarboné en C₁₂ à C₁₀₀, n est compris entre 1 et 6 et m est compris entre 1 à 5.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le mélange réactionnel renferme un dérivé d'un métal alcalin ou alcalinoterreux choisi parmi les oxydes, hydroxydes ou alcoolates d'un tel métal.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le mélange réactionnel renferme au moins un promoteur oxygéné choisi parmi les alcools aliphatiques en C₁ à C₅, les glycols ou les éthers.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le mélange réactionnel renferme de l'eau.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le mélange réactionnel renferme une huile diluante paraffinique ou naphénique.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le mélange réactionnel renferme un solvant hydrocarboné aliphatique ou aromatique.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que dans le mélange réactionnel renfermant 100 à 500 parties poids d'au moins un détergent, 100 à 300 parties poids d'un dérivé d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, 0 à 100 parties poids d'un promoteur azoté, 30 à 300 parties poids d'un promoteur oxygéné, 0 à 100 parties poids d'eau, 100 à 500 parties poids d'une huile diluante, 200 à 800 parties poids d'un solvant hydrocarboné et 15 à 400 parties poids d'un dérivé inorganique du bore on introduit à une température de 20 à 80°C et de préférence de 35 à 70°C pendant 20 minutes à 4 heures, 50 à 350 parties poids d'anhydride carbonique.

10. Additif suralcalinisé à effet antiusure caractérisé en ce qu'il est préparé selon le procédé décrit dans les revendications 1 à 9 et en ce qu'il renferme 0,1 à 10% poids et de préférence 0,25 à 5% poids d'un dérivé inorganique du bore.

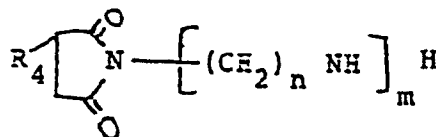
11. Composition lubrifiante caractérisée en ce qu'elle renferme une huile diluante naturelle ou synthétique et 0,5 à 40% poids et de préférence 1 à 30% poids d'un additif selon la revendication 10.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines überalkalisierten Additivs mit verschleißhemmender Wirkung durch Carbonatieren eines Reaktionsgemischs, das aus mindestens einem Detergens, einem Derivat eines Alkali- oder Erdalkalimetalls und mindestens einem stickstoffhaltigen und/oder sauerstoffhaltigen Promotor in einem Öl als Verdünnungsmittel und einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel besteht, dadurch gekennzeichnet, daß ein anorganisches Borderivat, das in Pulverform oder in wäßriger Lösung eingesetzt wird, während der Carbonatierungsreaktion vor dem Ablauf von 15 min in das Reaktionsgemisch eingeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch mindestens ein Detergens enthält, das unter den Sulfonsäuren auf Erdölbasis oder auf synthetischer Basis, den Salicylsäuren, den Phenolen und ihren Alkali- oder Erdalkalisalzen ausgewählt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Detergens im Gemisch mit einem Alkylsuccinimid der allgemeinen Formel



eingesetzt wird, in der

R₄ eine C₁₂₋₁₀₀-Kohlenwasserstoffgruppe,

n eine Zahl von 1 bis 6 und

m eine Zahl von 1 bis 5

bedeuten.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch ein Derivat eines Alkalimetalls oder Erdalkalimetalls enthält, das unter den Oxiden, Hydroxiden oder Alkoholaten dieser Metalle ausgewählt ist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch mindestens einen sauerstoffhaltigen Promotor enthält, der unter den aliphatischen C₁₋₅-Alkoholen, den Glycolen oder den Ethern ausgewählt ist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktions-

gemisch Wasser enthält.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch ein paraffinisches oder naphthenisches Öl als Verdünnungsmittel enthält.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch ein aliphatisches oder aromatisches Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel enthält.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß 50 bis 350 Gew.-Teile Kohlendioxid bei einer Temperatur von 20 bis 80°C und vorzugsweise von 35 bis 70°C während einer Dauer von 20 min bis 4 h in das Reaktionsgemisch eingeleitet werden, das 100 bis 500 Gew.-Teile mindestens eines Detergens, 100 bis 300 Gew.-Teile eines Derivats eines Alkalimetalls oder Erdalkalimetalls, 0 bis 100 Gew.-Teile eines stickstoffhaltigen Promotors, 30 bis 300 Gew.-Teile eines sauerstoffhaltigen Promotors, 0 bis 100 Gew.-Teile Wasser, 100 bis 500 Gew.-Teile eines Öls als Verdünnungsmittel, 200 bis 800 Gew. Teile eines Kohlenwasserstoff-Lösungsmittels und 15 bis 400 Gew.-Teile eines anorganischen Borderivats enthält.

10. Überalkalisiertes Additiv mit verschleißhemmender Wirkung, dadurch gekennzeichnet, daß es nach dem in den Ansprüchen 1 bis 9 beschriebenen Verfahren hergestellt ist und 0,1 bis 10 Gew.-% und vorzugsweise 0,25 bis 5 Gew.-% eines anorganischen Borderivats enthält.

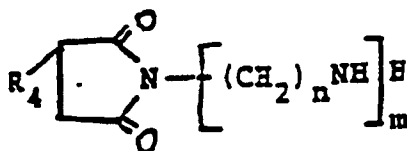
11. Schmiermittelzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein natürliches oder synthetisches Öl als Verdünnungsmittel und 0,5 bis 40 Gew.-% und vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% eines Additivs nach Anspruch 10 enthält.

Claims

1. Process for the preparation of an overbased antiwear additive by carbonation of a reaction mixture comprising at least one detergent, an alkali or alkaline earth metal derivative, at least one nitrogen and/or oxygen-containing promoter in a diluting oil and a hydrocarbon solvent characterised in that an inorganic boron derivative, used in powdered form or in an aqueous solution, is introduced into the reaction mixture during the carbonation reaction before the fifteenth minute of the said carbonation reaction.

2. Process according to claim 1, characterised in that the reaction mixture comprises at least one detergent selected from sulphonic acids of a petroleum or synthetic origin, salicylic acids, phenols and their alkali or alkaline earth salts.

3. Process according to claims 1 or 2, characterised in that the detergent is used in a mixture with an alkylsuccinimide of the general formula



where R_4 is a C_{12} to C_{100} hydrocarbon radical, n is between 1 and 6 and m is between 1 and 5.

4. Process according to any one of the preceding claims, characterised in that the reaction mixture comprises an alkali or alkaline earth metal derivative selected from oxides, hydroxides or an alcoholate of such a metal.

5. Process according to any one of the preceding claims, characterised in that the reaction mixture contains at least one oxygen-containing promoter selected from among C_1 to C_5 aliphatic alcohols, glycols or ethers.

6. Process according to any one of the preceding claims, characterised in that the reaction mixture comprises water.

7. Process according to any one of the preceding claims characterised in that the reaction mixture comprises a paraffinic or naphthenic diluting oil.

8. Process according to any one of the preceding claims, characterised in that the reaction mixture comprises an aromatic or aliphatic hydrocarbon sulphate.

9. Process according to any one of the preceding claims characterised in that 50 to 350 parts by weight of carbon dioxide are added to the reaction mixture comprising 100 to 500 parts by weight of at least one detergent, 100 to 300 parts by weight of an alkali or alkaline earth metal derivative, 0 to 100 parts by weight of a nitrogen-containing promoter, 30 to 300 parts by weight of an oxygen-containing promoter, 0 to 100 parts by weight of water, 100 to 500 parts by weight of a diluting oil, 200 to 800 parts by weight of a hydrocarbon solvent and 15 to 400 parts by weight of an inorganic boron derivative at a temperature of 20 to 80°C and preferably 35 to

70°C during a period of 20 minutes to 4 hours.

10. Overbased antiwear additive characterised in that it is prepared according to the process described in claims 1 to 9 and in that it contains 0.1 to 10% by weight, and preferably 0.25% to 5% by weight, of an inorganic boron derivative.

5 11. Lubricating composition characterised in that it contains a natural or synthetic diluting oil and 0.5 to 40% by weight, and preferably 1 to 30% by weight, of an additive according to Claim 10.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55