

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt: **90104404.0**

㉒ Date de dépôt: **16.03.88**

㉑ Int. Cl.⁵: **C10M 159/20, C10M 159/22,
C10M 159/24, C10M 163/00,
/(C10M163/00,133:56,159:20,
159:22,159:24),C10N10:02,
C10N10:04,C10N10:06,
C10N30:06,C10N70:00**

Cette demande a été déposée le 08-03-1990
comme demande divisionnaire de la demande
mentionnée sous le code INID 60.

㉓ Priorité: **17.03.87 FR 8703646**

㉔ Date de publication de la demande:
22.08.90 Bulletin 90/34

㉕ Numéro de publication de la demande initiale
en application de l'article 76 CBE : **0 308 445**

㉖ Etats contractants désignés:
BE DE FR GB IT NL

㉗ Demandeur: **ELF FRANCE**
Tour Elf 2, Place de la Coupole
LA DEFENSE 6 - 92400 Courbevoie(FR)

㉘ Inventeur: **Hoornaert, Pierre**
61, rue Nicolas Boileau
F-69780 Saint Pierre de Chandieu(FR)
Inventeur: **Rey, Claude**
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)

㉙ Mandataire: **Boillot, Marc**
SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE
Division Propriété Industrielle Tour Elf
F-92078 Paris la Défense Cédex 45(FR)

㉚ **Procédé de préparation d'un additif suralcanisé renfermant un dérivé inorganique du bore, l'additif ainsi obtenu et compositions lubrifiantes renfermant ledit additif.**

EP 0 383 359 A2

㉛ Procédé de préparation d'un additif suralcalinisé renfermant du bore inorganique, par carbonatation d'un mélange réactionnel composé d'un détergent, d'un métal alcalin ou alcalinoterreux et de promoteurs azotés et oxygénés dans une huile diluante et un solvant hydrocarboné. Le dérivé inorganique du bore est introduit dans le mélange réactionnel avant la réaction de carbonatation.

L'additif au bore est utilisé comme additif à effet antiusure dans les lubrifiants.

PROCEDE DE PREPARATION D'UN ADDITIF SURALCANISE RENFERMANT UN DERIVE INORGANIQUE DU BORE, L'ADDITIF AINSI OBTENU ET COMPOSITIONS LUBRIFIANTES RENFERMANT LEDIT ADDITIF

Cette invention concerne un procédé de préparation d'un additif suralcanisé 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 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 (brevets américains 3 907691 et 4 100081) tandis que les composés organiques apportent plutôt des propriétés antiusure et antifric-tion (brevets américains 4 549975 et 4 599 183).

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 les brevets américains 3 853774 et 4 601837. Cependant pour des raisons liées à la différence de réactivité entre l'anhydride carbonique et l'acide ou l'anhydride borique, signalées dans le brevet américain 3 785976, 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 les brevets américains 3 480548, 4 089790, 3 829381 et 4 560489 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, le brevet américain 3 929650 revendique la possibilité d'utiliser un produit dispersant du type alkénylsuccinimide.

Le brevet américain 3 907691 prévoit la formation d'un complexe par chauffage du produit intermédiaire formé par réaction de l'acide borique avec le sulfonate surbasé. Le brevet américain 4 539126 revendique la préparation de complexes par réaction d'acide borique avec un alkylsalicylate surbasé.

Le brevet américain 3 928216 signale l'utilisation de quantités catalytiques de sels de bore d'une amine pendant la réaction de surbasage.

Le brevet américain 3 679584 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 particules 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.

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.

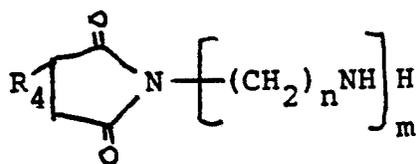
Le procédé de préparation d'additifs suralcalinisés à effet antiusure selon l'invention consiste à carbonater un mélange réactionnel composé d'au moins un détergent, d'un dérivé de métal alcalin ou alcalinoterreux, d'au moins un promoteur azoté et/ou oxygéné dans une huile diluante et un solvant hydrocarboné caractérisé en ce qu'un dérivé inorganique du bore utilisé sous forme de dispersion dans l'huile est ajouté au mélange réactionnel avant l'introduction de l'anhydride carbonique.

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 $(\text{Pb}(\text{BO}_2)_2)$.

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-succinamides de formule générale :



ou R_4 est un radical 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 tétramères de propylène (acide C_{24} -benzenesulfonique).

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 nonylphenol, le dinonylphenol, le dodecylphenol et leurs mélanges.

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

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.

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_5 , le plus souvent le méthanol, l'éthanol, le butanol ou les glycols. On utilise également des éthers comme le dioxolanne ou les dialcoxymethanes. Les alcools peuvent être utilisés seuls ou en mélange avec de l'eau.

Les promoteurs azotés sont entre autres l'ammoniaque, l'éthylènediamine, les ethanolamines, 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 naphténiques, 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 azeotropes 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 metal 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.

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.

Il peut être avantageux de porter à reflux le mélange réactionnel renfermant le dérivé du bore, pendant une durée de 30 minutes à 2 heures avant la carbonatation.

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.

nues.

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 150mg 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 250ml, équipé d'un agitateur, d'une arrivée de gaz carbonique et d'un réfrigérant, on introduit 27g d'acide C₂₄-alkylbenzenesulfonique à 70% de matière active, 35g d'hydroxyde de calcium à 97% de pureté, 13,3ml de méthanol, 22,5g d'huile 100 N, 1,1ml d'ammoniaque à 20%, 150ml de xylène.

Le mélange est agité à 700 tours/minute et sa température est réglée 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 :

Dans un réacteur d'un litre thermostaté à 60 °C contenant 114g d'huile 200 Neutral additivée de 12,8% de dispersant on introduit, sous forte agitation 500ml d'une solution aqueuse à 80 °C contenant 50 g/l de tetraborate de sodium. L'addition de la solution aqueuse se fait au goutte à goutte en 3 heures.

L'émulsion homogène ainsi obtenue est deshydraté le plus rapidement possible. On obtient ainsi une dispersion fluide de tetraborate de sodium à 17% poids dans l'huile.

EXEMPLE 3 : (Comparatif)

On prépare un simple mélange de 13g de sulfonate surbasé de l'exemple 1 avec 3g de la dispersion de tétraborate de sodium de l'exemple 2. 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 6nm de diamètre et de particules de borate de sodium de 0,6µm de diamètre.

EXEMPLE 4

On répète l'expérience décrite dans l'exemple 1 à la différence qu'on introduit que 4g d'huile diluante 200N au lieu de 22,5g. On ajoute avant le début de la carbonatation 20,5g de la dispersion de tétraborate de sodium de l'exemple 2. On recueille alors un produit à l'aspect limpide, de VA 369mg KOH/g à 0,46 % poids de bore.

L'examen au microscope électronique révèle la présence de globules d'environ 6nm de diamètre uniquement. L'analyse des globules en pertes d'énergie donne un spectre où l'on remarque un pic caractéristique de la présence de bore. La procédure de l'exemple 4 selon l'invention, permet d'incorporer effectivement le bore dans les globules de la dispersion colloïdale.

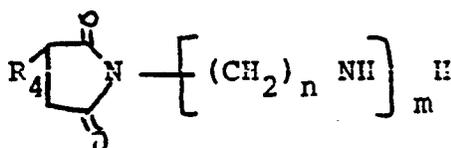
Revendications

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 de dispersion dans l'huile est ajouté au mélange réactionnel avant l'introduction

de l'anhydride carbonique.

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 alkylsuccinamide de formule générale



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 alcoolate 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 naphtéinique.

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 ou 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 - Procédé selon l'une des revendications

précédentes caractérisé en ce que le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 30 minutes à 2 heures avant la carbonatation.

11 - Additif suralcalinisé à effet antiusure caractérisé en ce qu'il est préparé selon le procédé décrit dans les revendications 1 à 10 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.

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

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

6