

12 **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: **90401695.3**

51 Int. Cl.⁵: **C10M 159/18, C10M 159/20,**
//C10N30:04

22 Date de dépôt: **15.06.90**

30 Priorité: **19.06.89 FR 8908095**

43 Date de publication de la demande:
27.12.90 Bulletin 90/52

64 Etats contractants désignés:
BE DE ES GB IT NL

71 Demandeur: **SOCIETE NATIONALE ELF**
AQUITAINE
Tour Elf 2 Place de la Coupole La Défense 6
F-92400 Courbevoie(FR)

72 Inventeur: **Gallo, Roger**
136 La Salle
F-13320 Bouc bel Air(FR)
Inventeur: **Hornaert, Pierre**
66 Rue Nicolas Boileau
F-69780 Saint Pierre de Chandieu(FR)
Inventeur: **Roman, Jean-Philippe**
8 Rue Henri IV
F-69002 Lyon(FR)

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

54 **Additifs surbasés pour huiles lubrifiantes renfermant un complexe du molybdène, leur procédé de préparation et compositions renfermant lesdits additifs.**

57 Cette invention concerne des additifs surbasés pour huiles lubrifiantes renfermant un complexe organique du molybdène, pratiquement insoluble dans les hydrocarbures. Les complexes sont formés avec les composés organiques tels que amines, diamines, amines alkoxyliées, glycols et polyols.

Les additifs selon l'invention présentent des propriétés antiusure, réductrice de friction et antioxydantes dans les formulations lubrifiantes.

EP 0 404 650 A1

**ADDITIFS SURBASES POUR HUILES LUBRIFIANTES RENFERMANT UN COMPLEXE DU MOLYBDENE, LEUR
PROCEDURE DE PREPARATION ET COMPOSITIONS RENFERMANT LESDITS ADDITIFS**

Cette invention concerne des additifs surbasés pour huiles lubrifiantes renfermant un complexe organique du molybdène pratiquement insoluble dans les hydrocarbures.

Les additifs surbasés sont des sels de métaux alcalins ou alcalinoterreux d'acides organiques, surbasés par carbonatation avec l'anhydride carbonique. Le terme surbasé est utilisé pour désigner l'excès de métal alcalin ou alcalinoterreux par rapport à la quantité stœchiométrique nécessaire pour neutraliser l'acide organique utilisé.

La structure des additifs surbasés est celle d'une dispersion colloïdale dont les micelles renferment le carbonate de métal alcalin ou alcalinoterreux formé lors de la carbonatation. Les micelles sont stabilisés par les sels de métaux alcalins ou alcalinoterreux d'acides organiques qui ont un effet détergent.

Les sels d'acides organiques utilisés dans les additifs surbasés sont en général les sulfonates, les salicylates ou les phénates sulfurisés, décrits respectivement des les brevets US 4 604 219, EP-A 279 493 et FR 2 305 494.

Ces additifs surbasés sont particulièrement utiles dans les lubrifiants utilisés dans les moteurs à combustion interne du type "essence" ou du type "diesel".

Grâce à leur effet détergent et dispersant, ils évitent la formation de laques et de vernis et maintiennent en dispersion les suies issues de la combustion incomplète du carburant.

Une autre fonction importante de ces additifs est la neutralisation des composés acides, comme des acides organiques formés par oxydation de l'huile et les acides formés lors de la combustion des produits sulfurés apportés par les combustibles.

Cette fonction de neutralisation est particulièrement appréciée lors de l'utilisation de combustibles riches en soufre, comme les fuels lourds utilisés dans les moteurs marins.

Il est connu par ailleurs, d'utiliser dans les lubrifiants des additifs au molybdène comme réducteurs de frottement. Le produit le plus anciennement utilisé est le bisulfure de molybdène sous forme de dispersion stable.

Pour éviter les opérations de broyage et de mise en dispersion stable du bisulfure de molybdène, on a proposé l'utilisation de composés organiques oléosolubles du molybdène, qui peuvent être incorporés directement dans les lubrifiants.

Parmi les composés oléosolubles du molybdène on peut citer les dithiocarbamates (EP-A 205 165), et les complexes du molybdène avec l'oxazoline (US 4 176 073). Les complexes du molybdène avec les composés renfermant un azote basique issu de succinimides, amides, phosphonamides ou bases de Mannich sont utilisés sous forme sulfurisées (US 4 263 152, US 4 369 119, US 4 395 343).

On connaît également des additifs surbasés au molybdène. Le molybdène est incorporé sous forme d'un composé minéral, pendant (US 4 601 837) ou après (US 3 496 105) le surbasage.

Nous avons trouvé maintenant de façon inattendue qu'il était possible d'incorporer dans les additifs surbasés des dérivés du molybdène pratiquement insolubles dans les hydrocarbures, car ces dérivés se solubilisent pendant la réaction de surbasage.

Nous ne voulons pas être limités par cette explication mais nous suggérons que le dérivé du molybdène est incorporé dans les micelles de la dispersion colloïdale avec le carbonate de métal alcalin ou alcalinoterreux.

L'incorporation du dérivé du molybdène dans la micelle résulte dans la formation d'un additif unique multifonctionnel, ayant les propriétés des additifs surbasés et ceux des dérivés du molybdène. L'avantage de cet additif multifonctionnel par rapport aux mélanges de détergents surbasés et de dérivés oléosolubles du molybdène, réside dans leur plus grande stabilité et le fait qu'il n'y a pas de compétition entre les deux additifs pour l'accès à la surface métallique à lubrifier.

Les additifs selon l'invention présentent des propriétés antiusure, réductrice de friction et antioxydante dans les formulations lubrifiantes.

Cette invention concerne donc des additifs surbasés pour huiles lubrifiantes, composés d'au moins un détergent et d'un carbonate de métal alcalin ou alcalinoterreux dans une huile diluante caractérisés en ce qu'ils renferment au moins un complexe organique du molybdène pratiquement insoluble dans les hydrocarbures.

Parmi les complexes organiques du molybdène conviennent tout particulièrement les complexes amine-molybdène.

Les complexes amine-molybdène sont préparés par réaction d'un composé minéral du molybdène à réaction acide, avec une amine.

Parmi ces composés du molybdène on peut énumérer l'acide molybdique, les molybdates alcalins, le sodium hydrogène molybdate, le molybdate d'ammonium, le MoOCl_4 , le $\text{MoO}_2 \text{ Br}_2$, le $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ et le trioxyde de molybdène.

On utilise de préférence le molybdate de sodium et le molybdate d'ammonium.

5 Les amines utilisées sont de structure aliphatiques ou aromatiques.

Parmi les amines aliphatiques conviennent des amines primaires, secondaires ou tertiaires condition de former avec des composés du molybdène des complexes pratiquement insolubles dans les hydrocarbures. L'emploi des amines primaires, dont les complexes avec le molybdène sont très peu solubles dans les hydrocarbures est particulièrement recommandé.

10 Parmi les amines primaires nous citerons l'oleylamine, la stéarylamine, la dodécylamine, la ter-dodécylamine, l'éthyl-2-hexylamine et la cyclohexylamine.

Le groupe amine peut être attaché à un carbone primaire, comme dans les amines déjà citées, mais également à un carbone secondaire ou tertiaire, comme dans le 1-amino-1,1-diméthyl-décane et le 1-amino-1,1-diméthyl-dodécane.

15 L'utilisation de certaines amines secondaires peut être recommandée. Ainsi les amines secondaires, dans lesquelles le nombre total de carbone ne dépasse pas 12, donnent en général avec le molybdène, des complexes insolubles dans les hydrocarbures.

Parmi les amines aromatiques nous pouvons mentionner la para-dodécylaniline.

L'utilisation des diamines ayant un groupe amine primaire est également recommandée.

20 Les diamines de la formule générale $\text{R}_1\text{R}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2(l)$ où R_1 et R_2 identiques ou différents représentent l'hydrogène ou un radical aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C_1 à C_{30} et de préférence en C_8 à C_{20} , un des radicaux R_1 ou R_2 représentant obligatoirement un radical aliphatique et n étant compris entre 1 et 8 et de préférence entre 2 et 4, forment des complexes très peu solubles dans les hydrocarbures.

25 Certaines des diamines de formule générale (I) sont commercialisées par la société CECA S.A. sous la dénomination de DINORAM.

Dans la série DINORAM, R_1 représente l'hydrogène et R_2 des radicaux aliphatiques saturés ou insaturés issus d'acides gras. Il s'agit en général de mélanges contenant des radicaux alkyle de C_{12} à C_{18} .

30 Le complexe amine-molybdène est en général préparé en milieu aqueux. L'amine est ajoutée à une solution aqueuse de composé minéral de molybdène.

Le milieu réactionnel est maintenu à une température comprise entre 20 et 100 ° C, de préférence entre 50 et 90 ° C, pendant 0,5 à 3 heures après l'addition de l'amine.

La quantité d'acide nécessaire à la neutralisation du milieu réactionnel est ajoutée avant ou après l'introduction de l'amine. On utilise un acide minéral fort, de préférence l'acide sulfurique.

35 Le complexe amine-molybdène précipite. Il est récupéré par filtration, lavé à l'eau et éventuellement séché.

Le complexe présente un aspect solide ou pateux, selon le type d'amine utilisé. Sa couleur varie du blanc au bleu. Il est pratiquement insoluble ou très peu soluble dans les hydrocarbures.

40 Le rapport atomique de l'azote au molybdène dans le complexe est en général compris entre 0,25 et 4 et de préférence entre 0,5 et 2.

La teneur en molybdène du complexe varie en fonction de la nature de l'amine utilisée: elle est comprise entre environ 10 et 45 %.

Parmi les complexes organique du molybdène on peut également citer les complexes avec des composés oxygénés.

45 Conviennent tout particulièrement les glycols 1-2, 1-3 et 1-4. On utilise de préférence l'éthylène glycol et le propylène glycol.

Parmi les polyols nous pouvons mentionner le glycerol et le triméthylol propane.

50 Certaines amines, ou polyamines alkoxyées, de préférence avec l'oxyde de l'éthylène ou l'oxyde de propylène conviennent également. Nous pouvons mentionner les dérivés de la diethanolamine ou de la tri-ethanolamine.

La préparation de ces complexes peut être réalisée par chauffage à 90-100 ° C du composé oxygéné, en présence d'un composé du molybdène, comme le molybdate d'ammonium. L'eau produite par la réaction est éliminée sous courant d'azote.

55 La teneur en molybdène des complexes obtenus varie entre 7 et 50 % poids, selon le degré d'élimination du composé oxygéné non réagi.

Le complexe organique du molybdène peut être sulfurisé par exemple par action de l'anhydride sulfurique (H_2S) sur une suspension du complexe dans un solvant aromatique comme le xylène ou le toluène, à une température comprise entre 40 ° C et 100 ° C. Dès l'introduction de l'anhydride sulfurique, la

couleur de la suspension passe du bleu-vert à l'orangé puis au rouge. La quantité d'anhydre sulfurique introduite est telle que le rapport atomique du soufre au molybdène soit compris entre environ 1 et 3.

Le procédé de préparation d'additifs surbasés selon l'invention consiste à carbonater un mélange renfermant un détergent ou un précurseur de détergent, un dérivé d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, un promoteur azoté et/ou oxygéné, éventuellement un solvant hydrocarboné, une huile diluante et/ou de l'eau, caractérisé en ce que ledit mélange renferme au moins un complexe organique du molybdène pratiquement insoluble dans les hydrocarbures.

Parmi les détergents utilisables dans le cadre de l'invention on peut citer les sulfonates, les phénates, les naphtenates, les salicylates, les phosphonates et les thiophosphonates alcalins ou alcalinoterreux solubles dans le milieu hydrocarboné.

Les acides sulfoniques utilisés pour la préparation des sulfonates peuvent être d'origine pétrolière ou synthétique. Les acides sulfoniques pétroliers sont préparés par sulfonation d'huiles issues de la distillation du pétrole. Leur structure ne correspond pas à une formule bien définie mais leur poids moléculaire moyen doit être au moins égal à 300.

Les acides sulfoniques synthétiques sont préparés par alkylation de composés aromatiques comme le benzène, toluène, xylène ou naphthalène avec des coupes oléfiniques puis par sulfonation de l'alkylat obtenu. La structure des chaînes alkyles fixées sur le noyau est linéaire ou ramifiée selon les oléfines utilisées pour l'alkylation. Le nombre d'atomes de carbone par chaîne alkyle est supérieur ou égal à 8.

La préparation du sulfonate de métal alcalin ou alcalinoterreux est réalisée par mise en contact de l'acide sulfonique avec un dérivé de métal alcalin ou alcalinoterreux (oxyde ou hydroxyde préférentiellement) dans un solvant hydrocarboné, éventuellement en présence d'un alcool.

Les phénates de métal alcalin ou alcalinoterreux sont préparés dans des conditions analogues ou sensiblement différentes pour ce qui est de la température, à partir d'alkylphénol ou d'alkylphénol sulfurisé. Le noyau phénol peut porter une ou deux chaînes alkyl linéaires ou ramifiées, comptant au moins huit atomes de carbone. Le composé le plus répandu est le dodécylphénol.

La sulfuration éventuelle du phénol est réalisée par action du monochlorure de soufre $S_2 Cl_2$ ou par action du soufre élémentaire à des températures allant de 150 à 200 °C. Le produit sulfurisé contient environ 1 à 1,5 atomes de soufre par noyau phénolique.

Les acides alkylsalicyliques sont préparés par alkylation de l'acide salicylique ou par carboxylation sous pression des alkylphénols. La chaîne alkyl contient un minimum de 12 atomes de carbone.

Les phosphonates et thiophosphonates sont préparés par action de P_2O_5 ou P_2S_5 sur un polyisobutène puis neutralisation par un oxyde ou hydroxyde alcalin ou alcalinoterreux. Le poids moléculaire du polyisobutène est compris entre 300 et 2000.

Tous ces détergents peuvent être utilisés en mélange avec des dispersants solubles en milieu hydrocarboné par exemple du type alkylsuccinimide ou esters d'acides alkylsucciniques de poids moléculaire 300 à 2500.

A la place des détergents, le milieu réactionnel peut renfermer les précurseurs. Dans ce cas la neutralisation est réalisée dans le milieu réactionnel juste avant la carbonatation.

Les dérivés de métal alcalin ou alcalinoterreux peuvent être les oxydes, hydroxydes ou alcoolates. Les dérivés préférés sont les oxydes et hydroxydes.

Ceux-ci sont ajoutés au milieu réactionnel en excès stœchiométrique par rapport au détergent ou à son précurseur. L'excès stœchiométrique peut varier entre 5:1 et 30:1.

Dans le procédé selon l'invention, on introduit dans le milieu réactionnel avant carbonatation un promoteur oxygéné, qui est généralement un alcool aliphatique ou aromatique, un alkoxyalcool, un glycol ou encore une alcanolamine. On utilise de préférence les alcools aliphatique en C_1 à C_{20} ou leurs mélanges. Les alcools aliphatiques peuvent être utilisés en mélange avec des glycols, des alkoxyalcools ou alcanolamines.

Le rapport molaire du promoteur oxygéné au détergent est généralement compris entre 1 et 30.

L'utilisation d'un promoteur azoté est facultative. Ce promoteur azoté est généralement choisi parmi l'ammoniaque, les sels d'ammonium, les amines primaires, secondaires ou tertiaires en C_2 à C_{10} et leurs sels avec les acides carboxyliques ou l'acide borique, les polyamines ou encore les alcanolamines.

Parmi les promoteurs azotés, on préfère l'ammoniaque, le carbonate et le chlorure d'ammonium, l'éthylènediamine, l'éthanolamine ou la diéthanolamine.

Le rapport molaire du promoteur au détergent est généralement compris entre 1 et 30.

Le solvant hydrocarboné permet une homogénéisation parfaite des différents réactifs ainsi qu'un abaissement de la viscosité ce qui facilitera ultérieurement la récupération des résidus solides de carbonatation. Le solvant représente de 10 à 70 % poids du mélange réactionnel. Les solvants utilisés sont les composés aliphatiques ou aromatiques en C_6 et C_{12} . Les solvants préférés sont les solvant aromatiques

comme le benzène, toluène, xylène, éthylbenzène et les aromatiques chlorés. Leur choix est dicté par les caractéristiques de l'additif recueilli, par leur point d'ébullition et par le point d'ébullition des azéotropes qu'ils peuvent former avec les promoteurs oxygénés et l'eau.

La manipulation de l'additif surbasé au molybdène, obtenu selon l'invention est facilitée par l'addition d'huile. L'huile représente environ 20 à 50 % poids de l'additif obtenu. Celle-ci peut être ajoutée au milieu réactionnel avant la carbonatation ou encore après celle-ci, c'est-à-dire juste avant l'élimination du solvant. Les huiles diluantes utilisées sont de nature paraffinique, du type 100 ou 150 Neutral solvant ou de nature majoritairement naphthénique telle que la 100 - 150 pale solvant.

La réaction de carbonatation peut être réalisée après addition éventuelle d'eau au milieu réactionnel. L'addition d'eau s'avère particulièrement bénéfique lorsque le dérivé de métal alcalin ou alcalinoterreux est un oxyde. Généralement la quantité d'eau ajoutée est telle que le rapport molaire eau/oxyde de métal soit de l'ordre de 0,5.

La mise en oeuvre du procédé selon l'invention consiste à introduire successivement dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'une régulation de température, d'un dispositif de barbotage de gaz carbonique, d'un système de chauffage et de mise sous vide :

- 0 à 700 parties poids d'un solvant hydrocarboné
- 100 à 400 parties poids d'un détergent ou d'un précurseur de détergent
- un dérivé de métal alcalin ou alcalinoterreux en excès stoechiométrique par rapport au détergent ou à son précurseur. Cet excès stoechiométrique est compris entre 5:1 et 30:1
- un promoteur oxygéné dont le rapport molaire au détergent ou à son précurseur est compris entre 1 et 30
- éventuellement un promoteur azoté dont le rapport molaire au détergent est compris entre 1 et 30
- éventuellement une quantité d'eau telle que le rapport molaire eau/oxyde de métal soit de l'ordre de 0.5
- éventuellement de l'huile diluante en quantité telle que celle-ci représente 20 à 50 % poids de l'additif récupéré à la fin des opérations
- un complexe organique du molybdène décrit précédemment en quantité telle que la teneur en molybdène du produit fini soit comprise entre 0,1 et 10 % poids.

Dans le cas où on utilise un précurseur de détergent il est préférable d'introduire successivement le précurseur, le complexe du molybdène et enfin l'excès de dérivé de métal alcalin ou alcalinoterreux.

On réalise ensuite la neutralisation du précurseur du détergent, puis on procède à la carbonatation de l'excès stoechiométrique du dérivé de métal alcalin ou alcalinoterreux à une température comprise entre la température ambiante et la température de reflux du mélange. Le rapport molaire du CO₂ introduit à l'excès stoechiométrique de métal alcalin ou alcalinoterreux est compris entre 0,6 et 1,2. Le mélange est éventuellement stabilisé par chauffage sous vide ou sous courant d'azote de façon à éliminer les promoteurs oxygénés de bas point d'ébullition et l'eau ajoutée ainsi que l'eau produite par la carbonatation. Les résidus solides sont éliminés par centrifugation et/ou filtration à l'aide de terres à diatomées. Si l'huile diluante n'a pas été ajoutée avant carbonatation, elle est alors ajoutée avant élimination éventuelle du solvant hydrocarboné et des alcools lourds, par chauffage sous vide à des températures de l'ordre de 100 à 200 ° C.

Il faut remarquer que l'opération de filtration peut être réalisée après récupération du solvant.

Les produits surbasés contenant du molybdène, obtenus selon l'invention, sont limpides et stables, de coloration brune pour les sulfonates, vert foncé pour les phénates et noire pour les salicylates. La couleur est généralement rouge pour les détergents surbasés en présence d'un complexe sulfurisé.

Le taux d'incorporation du molybdène dans l'additif est proche de 100 %, nettement supérieur aux taux obtenus lors de l'incorporation de dérivés inorganiques du molybdène.

L'additif renferme entre 0,1 à 10 % poids et de préférence 1 à 4 % de molybdène.

Les additifs surbasés selon l'invention sont entièrement solubles dans les hydrocarbures. Ils sont incorporés 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 compositions lubrifiantes ainsi obtenues peuvent renfermer d'autres additifs, à effet antiusure, dispersant, antioxydant, et des polymères améliorant l'indice de viscosité.

Les exemples ci-dessous illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

Dans les exemples la basicité de ces additifs surbasés est caractérisée par leur valeur alcaline (VA) exprimée en mg de KOH par gramme de produit. Elle est déterminée par titration à l'aide d'un acide fort selon la norme ASTM D-2896.

Sauf indication contraire, tous les pourcentages sont en poids.

EXEMPLE A : Complexe Dinoram C/Molybdène

EP 0 404 650 A1

Dans un réacteur muni d'une régulation de température et d'un dispositif d'agitation on réalise un solution de 41,17g de molybdate de sodium $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 100 ml d'eau. Le milieu est acidifié par addition de 55,6g d' H_2SO_4 à 30 % puis chauffé à 60 °C. On procède ensuite à l'addition de 21g Dinoram C de CECA SA.

- 5 Le Dinoram C correspond à la formule $\text{R-NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ où R est un mélange de radicaux alkyles linéaires et saturés, à 60 % de C_{12} , 20 % C_{14} , 10 % C_{16} et 5 % C_{18} .

Le précipité bleu est récupéré par filtration puis lavé à l'eau et au méthanol avant séchage.

On récupère finalement 47,1g de solide bleu contenant 32,6 % de molybdène et 4,4 % d'azote.

10

EXEMPLE B : Complexe Dinoram C/Molybdène

On opère comme dans l'exemple A mais l'addition de Dinoram C est effectuée à 60 °C avant chauffage et avant l'acidification.

- 15 Le solide bleu pale récupéré contient 34,1 % de molybdène 0,3 % de sodium et 4,46 % d'azote.

EXEMPLE C : Sulfuration au complexe Dinoram C/Molybdène

- 20 Dans un réacteur de 250 ml équipé d'une régulation de température, d'une agitation et d'un système de barbotage de gaz, on réalise une dispersion de 20g du complexe préparé à l'exemple A dans 200 ml de xylène. Dans la dispersion maintenue à 80 °C on injecte 6,7g d' H_2S ; le solide rouge foncé recueilli après élimination du solvant contient 28,4 % de molybdène, 3,8 % d'azote et 23,7 % de soufre.

25

EXEMPLE D : Complex Dinoram O/Molybdène

On opère comme dans l'exemple mais on utilise 9,68g de molybdate de sodium dans 35 ml d'eau. On ajoute à 65 °C 4,8g de Dinoram O (PM 270) de CECA SA avant chauffage du milieu pendant 1 heure à 60 °C

30

Le Dinoram O est une N-alkyle-propylène-diamine. Le radical alkyle correspond à un mélange renfermant 80 % de radical oléyle. On observe alors la formation progressive d'un solide blanc qui vire au bleu lors de l'acidification. Après lavage et séchage on récupère 8,85g d'un solide bleu contenant 23 % de molybdène.

35

EXEMPLE E : Complexe Noram C/Molybdène

On opère comme dans l'exemple B mais on utilise 7g de monoamine primaire Noram C de CECA SA. La Noram C est une monoamine, R-NH_2 où R est un mélange de radicaux alkyles linéaires et saturés, à 60 % de C_{12} , 20 % C_{14} , 10 % C_{16} et 5 % C_{18} . On récupère finalement 11g d'un solide bleu clair contenant 26,7 % de molybdène.

40

EXEMPLE F : Complexe Stearylamine/Molybdène

45

On opère comme dans l'exemple D mais on utilise 6,74g de stéarylamine de CECA SA. On récupère 7,68g d'un solide bleu pale contenant 20,5 % de molybdène et 3,4 % d'azote.

EXEMPLE G : Complexe Primène 81-R/Molybdène

50

On opère comme dans l'exemple D mais on utilise 8g de Primène 81-R ROHM et HAAS (PM 185 à 213).

55

Le Primène 81-R est un mélange de deux monoamines, le 1-amino-1,1-diméthyl-décane et le 1-amino-1,1-diméthyl-dodécane.

On recueille 15,75g d'un produit pâteux bleu contenant 12,5% de molybdène.

EXEMPLE H : Complexe ethyl-2-hexylamine/Molybdène

On opère comme dans l'exemple B mais on introduit en 20 minutes 9,9g d'ethyl-2-hexylamine à 98 % dans une solution aqueuse contenant 15,44g de molybdate de sodium et maintenue à 60 ° C. Après
 5 chauffage de 45 minutes à 60 ° C, on acidifie par 23,1g d'acide sulfurique à 30 %, avant lavage et séchage du produit . Celui-ci se présente sous la forme d'un solide blanc contenant 36,8 % de molybdène et 4,38 % d'azote.

10 EXEMPLE I : Complexe p-dodécylaniline/Molybdène

On opère comme dans l'exemple A mais on acidifie par 65,4g d'acide sulfurique à 30 % une solution aqueuse contenant 48,4g de molybdate de sodium. La solution étant maintenue à 60 ° C on ajoute 52,2g de
 15 p-dodécyle aniline.
 Le solide pateux bleu vert est solubilisé dans le xylène afin d'en éliminer l'eau par distillation azéotropique. On récupère après élimination du solvant 80g de solide pateux contenant 11,5 % de molybdène et 3,41 % d'azote.
 On peut remarquer que les complexes préparés dans les exemples A à I sont pratiquement insolubles dans les composés hydrocarbonés ainsi d'ailleurs que dans l'eau ou les alcools.
 20 Leur incorporation dans les additifs surbasés ne se fait donc pas par dissolution dans la phase hydrocarbonée, mais par incorporation du complexe dans les particules colloïdales de carbonate.

EXEMPLE 1 : (comparatif)

25 Dans un réacteur de 1 litre équipé d'une régulation de température d'un réfrigérant, d'un système d'agitation et d'un dispositif de barbotage de gaz on introduit successivement :
 - 520 ml de toluène, 131,8g d'acide alkylxylènesulfonique à chaîne alkyl linéaire en C₁₆-C₁₈, de poids moléculaire 430 et à 96 % de matière active, 168g d'huile diluante 100 Neutral solvent, 113,24g de chaux
 30 éteinte à 96 % de pureté et 48 ml de méthanol.
 Après neutralisation de l'acide sulfonique par la chaux qui peut éventuellement être réalisée par chauffage à 60 ° C du milieu réactionnel pendant 30 minutes, on introduit alors 55,2g de gaz carbonique dans le mélange maintenu à une température de 42 ° C.
 Après carbonatation, on élimine le méthanol et l'eau produite par la réaction en chauffant le mélange sous
 35 vide partiel. Le milieu est clarifié par filtration en utilisant 2 % poids de Diatomées Clarcel DICS de CECA SA. Après élimination du solvant on récupère 400g de produit contenant 13,1 % de calcium.
 VA=321. Le produit est brun limpide et stable en dilution dans les huiles minérales ou synthétiques. On n'observe aucun trouble ou aucune décantation après plusieurs semaines à 60 ° C.

40 EXEMPLE 2 : comparatif

On opère comme dans l'exemple 1 mais on introduit 219,2g d'acide alkyl aryl sulfonique à chaîne alkyl ramifiée (de l'acide didodecylbenzènesulfonique) dont le poids moléculaire est de 520 et à 70 % de matière
 45 active.
 La quantité d'huile diluante est de 108g.
 Le produit se présente sous la forme d'un liquide brun de VA 304. Il est stable en dilution dans les huiles lubrifiantes.

50 EXEMPLE 3 :

On opère comme dans l'exemple 1 mais on met en dispersion 30g du complexe Dinoram C/Molybdène décrit dans l'exemple A, dans 520 ml de xylène, avant l'introduction des autres réactifs. Après carbonatation
 55 et élimination de l'eau et du méthanol, les résidus solides sont éliminés par centrifugation. Après évaporation du solvant on récupère 448g de sulfonate surbasé contenant du molybdène ; VA=300, sa teneur en calcium est de 11,7 % et sa teneur en molybdène de 2,17 %. Il est stable en dilution dans les huiles lubrifiantes.

EXEMPLE 4

On opère comme dans l'exemple 1 mais on introduit 28g du complexe préparé dans l'exemple B dans 520 ml de toluène avant l'addition des autres réactifs.

- 5 On récupère un sulfonate surbasé contenant du molybdène. VA=303, la teneur en calcium est de 11,9 % et la teneur en molybdène de 1,94 %. Il est stable en dilution dans les huiles.

EXEMPLE 5

10

On opère comme dans l'exemple 2 mais on introduit 28g du complexe préparé dans l'exemple A dans 520 ml de xylène. Après carbonatation, élimination de l'eau et du méthanol, récupération des résidus solides par centrifugation puis évaporation du solvant, on recueille 440g de produit, VA=290 et contenant 1,69 % de molybdène et 11,5 % de calcium. La stabilité en dilution dans l'huile est remarquable.

15

EXEMPLE 6

20 On opère comme dans l'exemple 1 mais on met en suspension dans 520 ml de xylène, 28g de complexe Dinoram C/Molybdène sulfurisé comme décrit dans l'exemple C et ceci avant introduction des autres réactifs. La suite des opérations est identique à celle de l'exemple 1 à la différence près que les résidus sont éliminés par centrifugation. On recueille un sulfonate surbasé contenant du molybdène, VA=304. Les teneurs en molybdène, soufre et calcium sont respectivement de 1,63, 3,4 et 11,7 %. Le produit obtenu a une couleur brun rouge et il est stable en dilution dans les huiles lubrifiantes.

25

EXEMPLE 7

30 On opère comme dans l'exemple 1 mais on met en suspension 28g du complexe préparé à l'exemple H dans 520 ml de xylène avant l'introduction des autres réactifs. La procédure est la même que dans l'exemple 1 à la différence près que les résidus sont éliminés par centrifugation. On recueille un produit brun VA=353. Les teneurs en calcium et molybdène sont respectivement de 12,2 et 1,97 %. La stabilité en dilution dans les huiles lubrifiantes est parfaite.

35

EXEMPLE 8

40 On opère comme dans l'exemple 1 mais on introduit avant les autres réactifs 32g du complexe préparé dans l'exemple 1 dans 520 ml de xylène. La procédure est identique à celle de l'exemple 1 à la différence près que les résidus sont éliminés par centrifugation. Le sulfonate surbasé contenant du molybdène est brun foncé et stable dans les huiles, VA=311, ses teneurs en calcium et molybdène sont respectivement, 11,9 et 1,09 %.

45 EXEMPLE 9

On opère comme dans l'exemple 1 mais on introduit 30g du complexe préparé dans l'exemple A dans les 520 ml de toluène avant addition des autres réactifs. La suite des opérations est identique à celle de l'exemple 1 à ceci près que l'on introduit 52,7g de CO₂ lors de la carbonatation. On récupère après 50 centrifugation 448g de sulfonate surbasé contenant du molybdène. VA=298. Les teneurs en calcium et molybdène sont respectivement de 11,7 % et 2,1 %. La stabilité dans les huiles est remarquable.

EXEMPLE 10

55

On opère comme dans l'exemple 9 mais on récupère après filtration sur Diatomées, 440g de sulfonate surbasé contenant du molybdène, VA=292. La teneur en molybdène est de 1,96 % et le produit est limpide et stable en dilution dans les huiles.

EXEMPLE 11

On opère comme dans l'exemple 1 mais on introduit successivement dans le réacteur - 600 ml de xylène, 132 g d'acide didodécylbenzène sulfonique de poids moléculaire 520g et à 70 % de matière active
 5 - 30g du complexe préparé à l'exemple A - 104g de chaux éteinte - 52ml de méthanol - 4,4ml d'ammoniaque et 90g d'huile diluante.

Le produit recueilli est brun, limpide et stable dans les huiles. Les teneurs en calcium et molybdène sont respectivement de 10 et 2,35.

70

EXEMPLE 12 (comparatif)

Dans un réacteur de 250 ml muni d'un réfrigérant d'une régulation de température et d'un dispositif de barbotage de gaz, on introduit 77,8g de dodécylphénol et 20g de chlorure de soufre à une température de
 15 20 à 30 ° C. On chauffe le mélange sous balayage d'azote et sous agitation pendant une heure à 150 ° C puis 1 heure à 180 ° C et enfin 1 heure à 200 ° C. On recueille le dodécylphénol sulfurisé dont les teneurs respectives en chlore et en soufre sont de 2200 ppm et 11,4%.

Dans un autre réacteur de 250 ml muni d'un système d'agitation, d'une régulation de température et d'un dispositif de barbotage de gaz on introduit successivement 43g de dodécylphénol sulfurisé, 30g
 20 d'huile diluante 100 Neutral solvent, 90 ml de xylène, 11,8g d'oxyde de calcium, 66 ml de méthanol et 2g de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Le mélange est porté à reflux pendant 45 minutes avant élimination de l'eau produite par la neutralisation. On ajoute 66 ml de méthanol au mélange avant de carbonater par le gaz carbonique l'excès stœchiométrique de chaux, à une température de 50 ° C. Après carbonatation on élimine par chauffage sous vide partiel l'eau résiduelle et le méthanol avant de récupérer les résidus solides
 25 par filtration.

Après évaporation du solvant, on recueille un dodécylphénol sulfurisé surbasé de couleur brun vert, stable dans les huiles. VA = 240.

30 EXEMPLE 13

On opère comme dans l'exemple 12 mais on introduit dans le milieu réactionnel, juste après l'élimination de l'eau de neutralisation, 5,6g du complexe amine/molybdène préparé à l'exemple B. On récupère un phénate surbasé, VA = 243 et dont la teneur en molybdène est de 1,89 %. Le produit est stable
 35 en dilution dans l'huile.

EXEMPLE 14 (comparatif)

On opère comme dans l'exemple 1 mais on introduit dans le réacteur 312g d'acide (C_{14} , C_{18} -alkyl)-salicylique, 37,5g de chaux éteinte, 150ml de méthanol et 100g d'huile diluante. Après neutralisation et carbonatation à 42 ° C par 7,65g de CO_2 , on rajoute 30g de chaux que l'on carbonate par 10g de CO_2 . On recueille un additif de couleur brun foncé stable dans les huiles. Sa teneur en calcium est de 7,6 %, VA = 205.
 45

EXEMPLE 15

On opère comme dans l'exemple 14 mais on introduit avant la chaux, 27g du complexe préparé à l'exemple B. Le produit recueilli à la fin des opérations est brun foncé, stable dans les huiles. VA = 197, sa teneur en molybdène de 1,77 %.

EXEMPLE 16

55

Les performances des nouveaux détergents surbasés contenant du molybdène sont examinées sur des essais en laboratoire d'usure, de frottement et d'oxydation. Les matrices d'essai correspondent à des lubrifiants pour moteurs terrestre d'une part et pour moteurs marins d'autre part.

EP 0 404 650 A1

Tout d'abord les produits sont testés dans une formulation lubrifiante utilisée dans les moteurs à essence (ELF Presti 15 W 40) en simple substitution du détergent surbasé.

Les échantillons renferment 1,25 % de détergent surbasé.

5

ESSAI D'USURE et de FROTTEMENT (lubrifiant pour moteurs à essence)

Essai Falex : (selon la norme ASTM 2670).

10

L'essai est réalisé dans les conditions suivantes :

Rodage 5 minutes sous 200 lbs (normal load)

3 heures sous 540 lbs (normal load)

15 En fin d'essai on note la valeur du couple de frottement, de l'usure en nombre de dents de la roue à rochet et de la température du bain d'huile testée. (L'usure est autant plus faible que le nombre de dents, le couple de frottement et la température sont moins élevés). Le tableau 1 permet de constater que les sulfonates surbasés contenant un complexe amine-molybdène permettent une réduction de 50 à 70 % en moyenne du couple de frottement. L'utilisation d'un réducteur de frottement au molybdène classique, associé à un sulfonate de référence donne un résultat catastrophique (Exemple 1 + 1,2 % MOLYVAN L) bien que la teneur en molybdène dans ce dernier cas soit de l'ordre de 1200ppm contre 250ppm pour les huiles formulées avec les sulfonates surbasés contenant du molybdène selon l'invention.

20

TABLEAU

25

Produit de l'exemple (1,25 %)	usure en nombre de dents	couple de frottement N x cm	température huile °C
1 (comparatif)	24	164	161
4	34	81	87
9	33	63	94
6	28	102	111
7	38	84	94
10	35	51	92
2 (comparatif)	27	178	143
5	30	84	108
1 (comparatif)	rupture	190	
+)	en	en	
1,2% MOLYVAN L)	1h30	1h30	

30

35

40

45

50

On remarque aussi une forte diminution de l'échauffement liée à la réduction de frottement apportée par les sulfonates surbasés selon l'invention.

55 Machine 4 billes (selon la norme ASTM 2783-71)

Les conditions d'essai sont les suivantes
vitesse : 1500 tr/minutes

Durée : 1 heure

Charge : 60 Kg

Le tableau 2 donne les résultats obtenus après oxydation du lubrifiant pendant 24 heures à 160 ° C sous débit d'oxygène 15 l/heure. La cotation est obtenue par détermination du diamètre d'empreinte.

5

TABLEAU 2

10

15

Produit de l'exemple	Diamètre d'empreinte en mm
2 (comparatif)	1,53
5	0,82
11	0,79

20

On constate l'effet bénéfique de l'emploi des additifs au molybdène sur les performances antiusure du lubrifiant après oxydation.

ESSAI D'OXYDATION(TFOUT)

25

Le test TFOUT (thin film oxygen uptake test) est pratiqué sur les mêmes formulations essence. Il est réalisé à 160 ° C dans une bombe pressurisée à l'oxygène (90 psi) en présence de catalyseur métallique (Naphténaate de Pb, Cu, Fe, Mn et Sn), d'eau et d'essence nitro oxydée de façon à simuler, en partie les conditions auxquelles l'huile peut être soumise dans un moteur à essence.

30

Le tableau 3 donne des valeurs du temps d'induction c'est-à-dire le temps entre le début de l'essai et le début de la chute rapide de pression dans la bombe.

L'augmentation du temps d'induction est significative en présence de l'additif contenant le complexe molybdène-amine.

TABLEAU 3

35

40

45

Produit de l'exemple	Temps d'induction en mn
1 comparatif	135
4	150
9	153
2 comparatif	137
5	159

Les détergents surbasés contenant du molybdène sont ensuite testés dans une formulation lubrifiante pour moteur marin (huile cylindre).

50

La basicité de l'huile est de 70 mg KOH/g dont seulement 20 mg KOH/g apportés par le détergent surbasé.

L'huile contient en outre 0,5 % de DTPZ.

ESSAI D'USURE et de FROTTEMENT (lubrifiants pour moteurs marin)

55

Essai Falex :

Conditions : Rodage 5 minutes sous 300 lbs
3 heures

Charge 700 lbs (normal load)

Ces conditions sont proches de l'extrême pression.

- 5 Le tableau 4 permet de constater que l'huile cylindre pour moteurs marin formulée avec les détergents surbasés selon l'invention permet de réduire significativement voire de supprimer totalement l'usure sur machine Falex.

TABLEAU 4

10

Produits de l'exemple	DTPZ en %	usure en mg
1 (comparatif)	0	163
1 (comparatif)	0,5	180
4	0	115
4	0,5	73
9	0	1
9	0,5	7
10	0,5	18

15

20

25

Revendications

1 - Additifs surbasés pour huiles lubrifiantes composés d'au moins un détergent et d'un carbonate de métal alcalin ou alcalinoterreux dans une huile diluante caractérisés en ce qu'ils renferment au moins un complexe organique du molybdène pratiquement insoluble dans les hydrocarbures.

30 2 - Additifs selon la revendication 1 caractérisés en ce qu'ils renferment 0,1 à 10 % poids et de préférence 1 à 4 % de molybdène.

3 - Additifs selon les revendications 1 ou 2 caractérisés en ce que le complexe organique du molybdène est formé avec une amine.

35 4 - Additif selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisés en ce que le complexe amine-molybdène est préparé par réaction d'un composé minéral du molybdène à réaction acide avec une amine.

5 - Additifs selon la revendication 4 caractérisés en ce que le composé minéral du molybdène est l'acide molybdique, un molybdate alcalin, le sodium hydrogène molybdate, le molybdate d'ammonium, le MoOCl_4 , le $\text{MoO}_2 \text{Br}_2$, le $\text{MO}_2 \text{O}_3 \text{Cl}_6$ ou le trioxyde de molybdène, de préférence le molybdate de sodium ou le molybdate d'ammonium.

40 6 - Additifs selon la revendication 4 caractérisés en ce que l'amine est une amine aliphatique primaire, secondaire ou tertiaire.

7 - Additifs selon la revendication 6 caractérisés en ce que l'amine est une amine primaire, comme l'oléylamine, la stéarylamine, la dodécylamine, la ter-dodécylamine, l'éthyl-2-hexylamine, la cyclohexylamine, le 1-amino-1,1-diméthyl-décane et le 1-amino-1,1-diméthyl-dodécane.

45 8 - Additifs selon la revendication 6 caractérisés en ce que l'amine est une amine secondaire dont le nombre total de carbone ne dépasse pas 12.

9 - Additifs selon la revendication 4 caractérisés en ce que l'amine est une amine aromatique comme la para-dodécylaniline.

50 10 - Additifs selon la revendication 4 caractérisés en ce que l'amine est une diamine ayant un groupe amine primaire.

11 - Additifs selon la revendication 10 caractérisés en ce que la diamine correspond à la formule générale $\text{R}_1 \text{R}_2 \text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ (I) où R_1 et R_2 identiques ou différents représentent l'hydrogène ou un radical aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C_1 à C_{30} et de préférence en C_8 à C_{20} , un des radicaux R_1 ou R_2 représentant obligatoirement un radical aliphatique et n est compris entre 1 et 8 et de préférence entre 2 et 4.

55

12 - Additifs selon la revendication 11 caractérisés en ce que dans la formule générale (I) R_1 est l'hydrogène et R_2 est un radical saturé ou insaturé issu d'acides gras ou de mélanges d'acides gras.

13 - Additifs selon la revendication 12 caractérisés en ce que R_2 correspond à au moins un radical alkyl

saturé ou insaturé en C₁₂ à C₁₈.

14 - Additifs selon l'une des revendications 3 à 13 caractérisés en ce que le rapport atomique de l'azote au molybdène du complexe est compris entre 0,25 et 4 et de préférence entre 0,5 et 2 et sa teneur en molybdène est comprise entre 10 et 45 % poids.

5 15 - Additifs selon l'une des revendications 3 à 14 caractérisés en ce que le complexe amine-molybdène est préparé par addition de l'amine à une solution aqueuse du composé minéral de molybdène, la température étant maintenue entre 20 et 100 ° C, de préférence entre 50 et 90 ° C pendant 0,5 à 3 heures après l'addition de l'amine.

16 - Additifs selon la revendication 15 caractérisés en ce que le milieu réactionnel est neutralisé par addition d'un acide minéral fort, de préférence l'acide sulfurique, avant ou après l'introduction de l'amine.

17 - Additifs selon les revendications 1 ou 2 caractérisés en ce que le complexe organique du molybdène est formé avec un composé oxygéné.

18 - Additifs selon la revendication 17 caractérisés en ce que le composé oxygéné est une amine ou polyamine alkoxylée.

15 19 - Additifs selon la revendication 18 caractérisés en ce que l'amine ou polyamine est alkoxylée avec l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène.

20 - Additifs selon les revendications 18 ou 19 caractérisés en ce que l'amine ou polyamine alkoxylée est un dérivé de la diéthanolamine ou de la tri-éthanolamine.

21 - Additifs selon la revendication 17 caractérisés en ce que le composé oxygéné est un glycol 1-2, 1-3 ou 1-4, de préférence l'éthylène glycol ou le propylène glycol.

22 - Additifs selon la revendication 17 caractérisés en ce que le composé oxygéné est un polyol comme le glycérol ou le triméthylolpropane.

23 - Additifs selon l'une des revendications 17 à 22 caractérisés en ce que le complexe organique de molybdène renferme entre 7 et 50 % poids de molybdène.

24 - Additifs selon l'une des revendications 1 à 23 caractérisés en ce que le complexe organique du molybdène est utilisé sous forme sulfurisé.

25 - Additifs selon la revendication 24 caractérisés en ce que le complexe est sulfurisé par l'hydrogène sulfuré.

26 - Procédé de préparation d'additifs surbasés selon les revendications 1 à 25 par carbonatation d'un mélange renfermant un détergent ou un précurseur de détergent, un dérivé d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, un promoteur azoté et/ou oxygéné et éventuellement un solvant hydrocarboné, une huile diluante et/ou de l'eau caractérisé en ce que ledit mélange à carbonater renferme au moins un complexe organique du molybdène pratiquement insoluble dans les hydrocarbures.

27 - Procédé selon la revendication 26 caractérisé en ce que le détergent est choisi parmi les sulfonates, les phénates, les naphthénates, les salicylates, les phosphonates et les thiophosphonates alcalins ou alcalinoterreux.

28 - Composition lubrifiante caractérisée en ce qu'elle renferme une huile lubrifiante d'origine naturelle ou synthétique et 0,5 à 40 % poids, de préférence 1 à 30 % poids d'un additif selon les revendications 1 à 25.

40 29- Composition selon la revendication 28 caractérisée en ce qu'elle renferme des additifs à effet antiusure, dispersant, antioxydant et des polymères améliorant la viscosité.

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 90 40 1695

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
D, Y	US-A-4 601 837 (J. VALCHO) * Colonne 3, ligne 51 - colonne 4, ligne 60; colonne 5, ligne 29 - colonne 6, ligne 51; colonne 12, lignes 29-46 *	1-6, 10, 17-19, 21, 26-29	C 10 M 159/18 C 10 M 159/20 // C 10 N 30:04
Y	GB-A- 796 732 (CALIFORNIA RES. COR.) * Page 2, lignes 9-27, 106-125; page 3, lignes 78-95; page 3, ligne 127 - page 4, ligne 7; page 4, lignes 60-80; page 5, exemple 2; page 12, lignes 26-46 *	1-6, 10, 17-19, 21, 26-29	
A	GB-A- 997 335 (CONTINENTAL OIL CO.) * Page 1, ligne 65 - page 2, ligne 10; page 2, ligne 120 - page 3, ligne 16; page 3, ligne 105 - page 4, ligne 20; page 4, lignes 48-90; page 4, ligne 118 - page 5, ligne 13; page 5, lignes 60-68; page 10, exemple 18 *	1, 26-29	
A	US-A-3 541 014 (W. LE SUER) * Colonne 2, lignes 6-65; colonne 7, ligne 43 - colonne 8, ligne 61; revendications 1-3, 13 *	1, 26, 28, 29	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
D, A	EP-A-0 205 165 (ASAHI DENKA KOGYO K.K.) * Page 3, ligne 16 - page 4, ligne 5; page 4, ligne 10 - page 5, ligne 24; page 6, ligne 4 - page 7, ligne 14; page 14, exemple 1 *	1, 3-7, 15, 16	C 10 M
A	GB-A- 882 295 (CASTROL LTD) * Page 1, ligne 55 - page 2, ligne 36; page 3, lignes 22-52; page 17, ligne 107 - page 18, ligne 11 *	1-7, 15, 16	
-/-			
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 27-09-1990	Examinateur HILGENGA K.J.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons * : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 184 043 (OPTIMOL ÖLWERKE GmbH) * Revendications 1-3; page 7, exemple 1 *	1-6, 17-20	
A	GB-A-2 053 267 (CHEVRON RES. CO.) * Page 1, ligne 46 - page 3, ligne 13; page 3, ligne 60 - page 4, ligne 24; page 4, exemple 1 * -----	1-5, 10, 14, 24, 25, 28, 29	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 27-09-1990	Examineur HILGENGA K.J.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			