



(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication du fascicule du brevet :  
**30.12.92 Bulletin 92/53**

(21) Numéro de dépôt : **90402981.6**

(22) Date de dépôt : **23.10.90**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> : **C10M 159/20**, C10M 163/00,  
// (C10M163/00, 125:26,  
129:38, 159:20), C10N10:02,  
C10N70:00

(54) **Additif surbasé pour huiles lubrifiantes renfermant un dérivé du cuivre ou un dérivé du cuivre et du bore, son procédé de préparation et compositions renfermant ledit additif.**

(30) Priorité : **26.10.89 FR 8914053**

(43) Date de publication de la demande :  
**02.05.91 Bulletin 91/18**

(45) Mention de la délivrance du brevet :  
**30.12.92 Bulletin 92/53**

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

(56) Documents cités :  
**EP-A- 0 225 580**  
**WO-A-87/01723**  
**WO-A-87/04454**  
**WO-A-88/07073**  
**FR-A- 1 538 885**

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

(72) Inventeur : **Bourgognon, Henri**  
**3, Chemin de la Pomme**  
**F-69160 Tassin la demi Lune (FR)**  
Inventeur : **Hoornaert, Pierre**  
**61, rue Nicolas Boileau**  
**F-69780 Saint Pierre de Chandieu (FR)**  
Inventeur : **Rey, Claude**  
**14, rue du Professeur Patel**  
**F-69006 Lyon (FR)**  
Inventeur : **Rodes, Christian**  
**Chemin de la Passardière**  
**F-38200 Vienne (FR)**

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

**EP 0 425 367 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 des additifs surbasés pour huiles lubrifiantes renfermant un dérivé du cuivre ou un dérivé du cuivre et du bore, leur procédé de préparation et des compositions lubrifiantes renfermant lesdits additifs.

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 stabilisées par les sels de métal alcalin 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 dans les brevets US 4 606 219, 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 dérivés soufrés 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.

Certains additifs surbasés, en particulier les sulfonates surbasés ont l'inconvénient de dégrader notablement les performances antioxydantes des formulations lubrifiantes.

L'utilisation des additifs selon l'invention permet d'éviter cette dégradation et même d'améliorer la résistance des lubrifiants à l'oxydation.

Les métaux à valences multiples, comme le cuivre, le molybdène, le fer et le cobalt exercent une influence sur l'oxydation des huiles. Le cuivre, par exemple, à des concentrations inférieures à 50 ppm, catalyse l'oxydation du lubrifiant. Dans le domaine de concentration compris entre 50 et 500 ppm, il présente par contre un effet inhibiteur de l'oxydation.

La demande de brevet EP-A-0024146 décrit des formulations renfermant de telles concentrations en cuivre sous forme d'oléate cuivrique.

Le brevet américain 4 715 974 décrit l'utilisation dans les lubrifiants de sels de cuivre d'acides gras insaturés sulfurisés. Le brevet américain 4 770 799 concerne les sels de cuivre d'esters succiniques de phénols substitués.

Les dérivés du cuivre sont également utilisés en association avec des amines, qui de leur côté favorisent la décomposition des peroxydes.

Les brevets américains 3 093 585, 3 634 238, 4 110 234 et 4 122 033 décrivent de telles associations entre sels de cuivre et amines.

Les sels de cuivre oléosolubles, comme l'oléate de cuivre ne peuvent pas être utilisés dans les additifs surbasés. Le surbasage d'un mélange réactionnel renfermant l'oléate de cuivre n'est pas possible et l'addition de l'oléate de cuivre à un additif surbasé donne un mélange instable.

La demande de brevet EP-A-0225580 décrit l'introduction dans un additif surbasé d'un carboxylate de cuivre insoluble dans les hydrocarbures, dont le nombre total de carbones ne dépasse pas six. Ces carboxylates de cuivre insolubles dans les huiles se retrouvent à l'intérieur des micelles de la dispersion colloïdale, au même titre que le carbonate de métal alcalin ou alcalinoterreux, le plus souvent le carbonate de calcium.

La stabilité de ces dispersions dont les micelles sont chargées de carbonate de calcium et de carboxylate de cuivre nécessite la présence de quantités importantes de détergents.

Nous avons trouvé maintenant qu'il était possible d'introduire dans un additif surbasé, des carboxylates de cuivre, de longueur de chaîne moyenne, à effet détergent. Ces carboxylates n'entrent pas à l'intérieur de la micelle, mais restent à l'interface et participent eux-mêmes à sa stabilisation, au même titre que des sels alcalins ou alcalinoterreux d'acides organiques, habituellement utilisés comme détergents dans les additifs surbasés.

L'invention concerne un additif surbasé pour huiles lubrifiantes, composé d'un carbonate de métal alcalin ou alcalinoterreux dispersé dans une huile diluante à l'aide d'un mélange de détergents, caractérisé en ce que ledit mélange renferme au moins un carboxylate de cuivre, issu d'acides carboxyliques aliphatiques à chaîne linéaire ou ramifiée en C<sub>7</sub> à C<sub>10</sub>.

Ces carboxylates de cuivre en C<sub>7</sub> à C<sub>10</sub> sont partiellement solubles dans les hydrocarbures, suffisamment

pour passer à travers d'une membrane de dialyse. Par contre, l'additif obtenu, après élimination des promoteurs, solvants et résidus solides, ne dialyse pas à travers d'une membrane. Ceci prouve que le carboxylate de cuivre n'est pas présent sous forme de molécules libres, mais fait partie d'une micelle.

5 L'examen au microscope électronique confirme la présence de micelles dont le diamètre est compris entre 5 et 10 nm. Les carboxylates de cuivre de longueur de chaîne moyenne, entre C<sub>7</sub> et C<sub>10</sub> font partie de cette micelle et participent à sa stabilité grâce à leur effet tensioactif. Au même temps, la présence de cuivre confère à l'additif un effet antioxydant.

Il est également possible d'incorporer le carboxylate de cuivre sous forme d'association formée avec un dérivé inorganique du bore. La présence du bore contribue à l'effet antioxydant et permet d'améliorer les performances extrême-pression de l'additif.

L'incorporation du cuivre et éventuellement du bore dans la micelle, selon l'invention permet d'obtenir des additifs multifonctionnels, à effet antioxydant et extrême-pression. De tels additifs multifonctionnels sont supérieurs à des mélanges d'additifs, puisqu'ils permettent d'éviter les problèmes d'incompatibilité entre additifs et l'instabilité des mélanges.

15 Les carboxylates de cuivre utilisés, sont issus d'acides carboxyliques aliphatiques à chaîne linéaire ou ramifiée en C<sub>7</sub> à C<sub>10</sub>, comme l'acide n-heptanoïque, l'acide éthyl-hexanoïque ou l'acide n-décanoïque. Il peut être avantageux d'utiliser des mélanges d'acides, obtenus à partir d'alpha-oléfines ou plutôt de coupes d'alpha-oléfines, par synthèse oxo. Parmi ces mélanges d'acides on peut mentionner les acides oxo en C<sub>7</sub> à C<sub>10</sub> ramifiés en position alpha ou bêta ou bien les acides VERSATIC 10, commercialisés par SHELL. Les acides VER-  
20 SATIC 10 sont obtenus par réaction oxo à partir d'un mélange d'oléfines ramifiées, en C<sub>9</sub>. Ils sont constitués surtout d'acides tertiaires, de structure acide trialkylacétique.

Les carboxylates de cuivre sont obtenus en général par réaction d'un acide carboxylique avec l'hydroxyde cuivrique ou un mélange d'hydroxyde et de carbonate cuivrique dans un solvant organique. On peut également préparer les carboxylates de cuivre par déplacement du sodium d'un carboxylate de sodium par une solution  
25 d'un sel minéral du cuivre, comme le chlorure cuivrique.

Les carboxylates de cuivre peuvent être préparés sous forme de solides contenant environ 12 à 17 % poids de cuivre ou sous forme de solution. Dans ce deuxième cas, le solvant est de préférence identique à celui utilisé pour la carbonatation. Ces carboxylates de cuivre dialysent à travers une membrane de latex.

Les associations des carboxylates de cuivre avec les dérivés inorganiques du bore sont préparés par réaction d'une solution de carboxylate de cuivre avec une solution d'un composé minéral du bore, tel que le borate d'ammonium, le tétraborate de sodium, le métaborate de sodium ou l'anhydride borique. Le composé préféré du bore est l'anhydride borique, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le solvant préféré est un éther de glycol, comme le méthylether de propylène glycol. Les deux solutions sont mélangées à une température voisine de 100°C, puis le mélange est porté à reflux pendant au moins une heure. Après distillation d'une partie des solvants on rajoute éventuellement une petite quantité d'un glycol, tel que le butylglycol. La concentration de ce dernier ne dépasse pas 5%  
30 poids du mélange final. Les associations carboxylates de cuivre/composés du bore obtenues renferment entre environ 8 à 12 % poids de cuivre et 0,8 à 2 % poids de bore et se présentent sous forme d'une solution d'un bleu intense, traversant très rapidement une membrane de dialyse en latex. Dans les additifs selon l'invention, le carboxylate de cuivre ou l'association carboxylate du cuivre-bore est utilisé en mélange avec un détergent habituel des additifs surbasés.

Parmi ces détergents on peut citer les naphthénates, les sulfonates, les phénates, 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  
45 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 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 sulfurisation éventuelle du phénol est réalisée par action du monochlorure de soufre S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou par action du soufre élémentaire à des températures allant de 150 à 200°C. Le produit sulfurisé contient environ 0,6 à 2

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 alkyle 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.

Le carbonate de métal alcalin ou alcalinoterreux entrant dans la composition de l'additif selon l'invention est en général le carbonate de calcium ou le carbonate de magnésium.

L'additif multifonctionnel selon l'invention est préparé par carbonatation d'un milieu réactionnel renfermant un mélange de détergents, un dérivé d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, un promoteur azoté et/ou oxygéné et éventuellement un solvant hydrocarboné dans une huile diluante, caractérisé en ce que le mélange de détergents renferme au moins un carboxylate de cuivre issu d'acides aliphatiques à chaîne linéaire ou ramifiée en  $C_7$  à  $C_{10}$  ou une association de ce carboxylate avec un dérivé inorganique du bore.

Le mélange de détergents contient en plus du carboxylate de cuivre, un détergent habituel des additifs surbasés, comme les naphthénates, les sulfonates, les phénates, les salicylates, les phosphonates et les thiophosphonates alcalins ou alcalinoterreux.

Les dérivés de métal alcalin ou alcalinoterreux peuvent être les oxydes, hydroxydes ou alcoolates. Les dérivés préférés sont les oxydes et hydroxydes et particulièrement l'oxyde ou l'hydroxyde de calcium ou de magnésium.

Ceux-ci sont ajoutés au milieu réactionnel en excès stoechiométrique par rapport au détergent ou à son précurseur. L'excès stoechiométrique 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 alkoxyalcanol, 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 alkoxyalcanols 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 en 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 carbonation. Le solvant représente de 10 à 70 % poids du mélange réactionnel. Les solvants utilisés sont les composés aliphatiques ou aromatiques en  $C_6$  à  $C_{12}$ . Les solvants préférés sont les solvants 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 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 naphénique 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
- un dérivé de métal alcalin ou alcalinoterreux en excès stoechiométrique par rapport au détergent ou à

son précurseur. Cet excès stœchiométrique 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

- 15 à 200 parties poids de carboxylate de cuivre sous forme solide ou en solution ou encore une solution d'une association carboxylate de cuivre-bore

- 100 à 400 parties poids d'un détergent classique ou d'un précurseur de détergent.

Dans le cas où on utilise un précurseur de détergent, il est préférable d'introduire successivement, le précurseur, l'excès du dérivé de métal alcalin ou alcalinoterreux et le promoteur oxygéné. On réalise ensuite la neutralisation du précurseur avant d'ajouter les autres constituants du mélange en vue de la carbonatation.

On procède à la carbonatation de l'excès stœchiométrique 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  $\text{CO}_2$  introduit à l'excès stœchiométrique 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.

Le taux d'incorporation du cuivre et éventuellement du bore est proche de 100 %.

Les additifs surbasés selon l'invention sont des liquides limpides et stables. Leur coloration est généralement bleue. Les phénates et salicylates sont beaucoup plus foncés que les sulfonates.

Ni le cuivre, ni le bore, présents dans l'additif ne dialysent pas à travers une membrane de latex, ce qui prouve que ces composés sont incorporés dans les micelles.

Ces additifs ont une teneur en cuivre comprise entre 0,2 et 5 % poids de préférence 0,8 à 3 % et une teneur en bore comprise entre 0 et 1 %, de préférence 0,2 à 0,8 %.

Ils sont caractérisés par leur teneur en cuivre et en bore, par leur valeur alcaline (VA) exprimée en mg de KOH/g et déterminée selon la norme ASTM D-2896 et par leur stabilité en dilution à une VA de 70mg de KOH/g dans un mélange d'huiles de base.

Ces additifs sont incorporés aux huiles lubrifiantes d'origine naturelle ou synthétique à une concentration comprise entre 0,5 et 40 % poids et de préférence 1 à 30 % poids, ce qui correspond à une concentration de 0,004 à 1,2 % poids de cuivre et de 0 à 0,32 % poids de bore dans la formule lubrifiante finale.

Les compositions lubrifiantes ainsi obtenues peuvent renfermer d'autres additifs à effet antiusure, dispersant, détergent, antioxydant, modificateur de friction, ainsi que des polymères améliorant l'indice de viscosité.

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

Les pourcentages indiqués sont en poids, sauf indication contraire.

#### **EXEMPLE A: Carboxylate de cuivre**

Dans un réacteur muni d'un système d'agitation et d'un dispositif de chauffage on met en contact 25g d'acide cécanoïque  $\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{O}_2$  à 96 % de matière active (CDF chimie) et 316ml de soude 0,5N. Après chauffage à 90°C pendant 30 minutes, on ajoute en 30 minutes 53,8g de chlorure cuivrique  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dilué dans 100ml d'eau. Le précipité bleu formé est récupéré par filtration, lavé et séché. On récupère 27,9g de solide pulvérulent à 16,5 % de cuivre.

#### **EXEMPLE B : Carboxylate de cuivre :**

Dans un réacteur muni d'un système d'agitation, d'une régulation de température et d'un appareil de Dean-Stark on introduit 72g de xylène, 120g d'un mélange 50/50 en poids d'acide éthyl-2-hexanoïque et d'acide Versatic 10 (SHELL chimie) ainsi que 43g de carbonate basique de cuivre  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . On recueille 13,2ml d'eau par entraînement azeotropique en une heure trente. On obtient après filtration ou centrifugation, 214g d'une solution dans le xylène de sels neutre de cuivre dont la teneur en cuivre est de 10,3 %.

**EXEMPLE C : Association carboxylate de cuivre/bore**

On utilise 770g d'une solution de carboxylate obtenue à l'exemple B. Celle-ci est maintenue à 130°C. On solubilise 32g d'anhydride borique B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans 288g de méthylether du propylèneglycol (PE:120°C) à une température de 100°C. On introduit la solution de bore en 20 minutes dans la solution de carboxylate. Après une heure de reflux on observe une clarification totale du milieu réactionnel; on distille alors la totalité de l'éther ainsi qu'une partie du solvant de façon à obtenir une teneur en cuivre de l'ordre de 11,2 %. On rajoute alors 30g de butylglycol pour stabiliser parfaitement le mélange : le produit obtenu renferme 10,7 % de cuivre et 1,38 % de bore.

**EXEMPLE 1 : (comparatif)**

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:

- 130ml de toluène, 32,95g d'acide alkylarylsulfonique à chaîne alkyl linéaire, de poids moléculaire 430 et à 96% de matière active, 42 g d'huile diluante 100 Neutral solvant, 28,31g de chaux éteinte à 96 % de pureté et 12 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 13,5g 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 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 103g de produit contenant 13% de calcium. Sa valeur alcaline est de 313mg KOH/g.

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.

**EXEMPLE 2 : comparatif**

On opère comme dans l'exemple 1 mais on introduit 30g d'acide alkyl aryl sulfonique à chaîne alkyl ramifiée dont le poids moléculaire est de 520 et à 70 % de matière active et 10g de CO<sub>2</sub>.

La quantité d'huile diluante est de 22,5g.

Le produit se présente sous la forme d'un liquide brun, sa valeur alcaline est de 378mg KOH/g. Il est stable en dilution dans les huiles lubrifiantes et sa viscosité est de 18250 mPa.s à 20°C;

**EXEMPLE 3 :**

On opère comme dans l'exemple 1 mais on introduit dans le milieu réactionnel 10g d'une solution préparée dans l'exemple C, avant de carbonater par 12g de gaz carbonique.

On récupère 112g de sulfonate surbasé contenant 0,96 % de cuivre et 0,117 % de bore. Sa valeur alcaline est de 314mg KOH/g et sa viscosité de 3500 mPa.s à 20°C. Il est d'une couleur bleue et parfaitement stable en dilution dans les huiles.

**EXEMPLE 4:**

On opère comme dans l'exemple 1 mais on introduit 15g de solution décrit à l'exemple C avant de carbonater par 12g de CO<sub>2</sub>. On recueille alors 111g de sulfonate surbasé contenant 1,41 % de cuivre et 0,15 % de bore. La valeur alcaline est de 309mg KOH/g et la viscosité à 20°C de 4950 mPa.s. La stabilité en dilution dans les huiles est remarquable.

**EXEMPLE 5:**

On opère comme dans l'exemple 1 mais on ajoute 20g de solution préparée à l'exemple C avant de carbonater par 11g de gaz carbonique.

On recueille 115,5g d'un sulfonate surbasé contenant 1,88 % de cuivre et 0,224 % de bore. La valeur alcaline est de 297mg KOH/g et la viscosité à 20°C de 11650 mPa.s. Il est parfaitement stable dans les huiles minérales et synthétiques.

Remarquons que contrairement à la solution C, aucun des produits des exemples 3,4,5, ne passe pas au travers d'une membrane de dialyse, ce qui constitue une preuve indirecte de l'incorporation du cuivre et du

bore dans la dispersion colloïdale de carbonate de calcium, constituant majoritaire des produits 3,4,5.

#### **EXEMPLE 6 :**

- 5 On opère comme dans l'exemple 2 mais on ajoute 4g de carboxylate de cuivre décrit dans l'exemple A au milieu réactionnel avant de carbonater par 8,3g de gaz carbonique.  
On récupère 75g de sulfonate surbasé contenant 0,85 % de cuivre et dont la stabilité en dilution dans les huiles est correcte. La couleur est vert foncé, la viscosité à 20°C est de 260000 mPa.s et la valeur alcaline de 334mg KOH/g.

10

#### **EXEMPLE 7:**

- On opère comme dans l'exemple 2 mais on introduit 1,5g du carboxylate de cuivre décrit dans l'exemple A avant de carbonater par 8,3g de gaz carbonique.
- 15 On récupère après un traitement analogue à celui de l'exemple 2, 73g de produit fini de valeur alcaline 323mg KOH/g et de couleur brun vert. La viscosité à 20°C est de 8850 mPa.s et la teneur en cuivre de 0,33 %.
- Le produit est stable en dilution dans les huiles.
- Contrairement au produit de l'exemple A, les produits des exemples 6 et 7 dilués par un solvant ne traversent pas une membrane de dialyse.
- 20

#### **EXEMPLE 8 :**

- On opère comme dans l'exemple 1 mais on introduit 20g de la solution cuivrique préparée à l'exemple B avant de carbonater par 12g de gaz carbonique. On récupère après un traitement analogue à celui de l'exemple 1, 113g d'un sulfonate surbasé contenant 1,77 % de cuivre et dont la valeur alcaline est de 321mg KOH/g. Sa couleur est bleu-vert et sa stabilité dans les huiles est remarquable.
- 25

#### **EXEMPLE 9 : (Comparatif)**

30

- Dans un réacteur de 250ml 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 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 250ml 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 d'huile diluante 100 Neutral solvant, 90ml de xylène, 11,8g d'oxyde de calcium, 66ml 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 66ml 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 par filtration.
- 35
- Après évaporation du solvant, on recueille un dodécyl phénate sulfurisé surbasé de couleur brun vert, stable dans les huiles. Sa valeur alcaline est de 245mg KOH/g.
- 40
- 45

#### **EXEMPLE 10 :**

- On opère comme dans l'exemple 9 mais on introduit 10g d'une solution cuivrique telle que celle préparée à l'exemple B, dans le milieu réactionnel juste après l'élimination de l'eau de neutralisation du dodécylphénol sulfurisé. Le reste de la procédure est identique à celle de l'exemple 9.
- 50
- On récupère alors 91g de dodécylphénate de calcium sulfurisé surbasé contenant 1,1 % de cuivre et de valeur alcaline 251mg KOH/g.
- La couleur du produit est vert noirâtre et il est stable en dilution dans les huiles de base.

#### **EXEMPLE 11 (comparatif)**

55

On opère comme dans l'exemple 1 mais on introduit dans le réacteur 78g d'acide ( $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{18}$ -alkyl)salicylique, 9,49g de chaux éteinte, 37ml de méthanol et 25g d'huile diluante. Après neutralisation et carbonatation à 42°C

par 1,9g de CO<sub>2</sub>, on rajoute 7,5g de chaux que l'on carbonate par 2,5g de CO<sub>2</sub>. On recueille un additif de couleur brun foncé, stable dans les huiles. Sa teneur en calcium est de 7,6 %, et sa valeur alcaline 205mgKOH/g.

#### EXEMPLE 12

On opère comme dans l'exemple 11 mais on introduit 10g de la solution cuivrique de l'exemple B après la neutralisation de l'acide salicylique. Le reste des opérations est identique à celles de l'exemple 11.

On récupère alors 120g d'un alkylsalicylate de calcium surbasé contenant 0,85 % de cuivre. Sa valeur alcaline est de 201mg KOH/g et il est stable en dilution dans les huiles de base.

#### EXEMPLE 13

On opère comme dans l'exemple 2 mais on ajoute au milieu réactionnel après carbonatation, 4g de carboxylate de cuivre décrit dans l'exemple B. On obtient un mélange de couleur bleu légèrement trouble. Sa valeur alcaline est de 300mgKOH/g.

#### EXEMPLE 14

Les performances des additifs sont évaluées à l'aide d'un test d'oxydation. Les échantillons de 30g de lubrifiant, renfermant des quantités variables d'additifs, sont chauffés à 165°C pendant 64 heures. L'oxydation est catalysée par 40 ppm de fer sous forme d'acétylacétonate. En fin d'essai, on ramène la température à 40°C, et on compare la viscosité à 40°C avant et après oxydation. L'augmentation de la viscosité ( $\Delta V$ ) est exprimée en pourcentage de la viscosité initiale. Plus ce pourcentage est faible, plus l'additif est efficace.

Les tableaux 1 et 2 résument les résultats de mesure de viscosité avec deux formules lubrifiantes A et B.

A = huile minérale à 0,6 % de soufre,

1 % de dithiophosphate de Zn primaire

B = huile minérale à 0,6 % de soufre

1 % de dithiophosphate de Zn primaire

3,3 % de dispersant.

Les deux tableaux montrent l'effet pro-oxydant des sulfonates surbasés. En effet les sulfonates surbasés préparés selon les exemples comparatifs 1 et 2 conduisent à une prise en masse, et la viscosité ne peut plus être mesurée. Les phénates surbasés (exemple comparatif 9) augmentent également la viscosité par rapport à l'échantillon sans additif, mais leur effet pro-oxydant est plus faible. Le tableau 1 montre que l'addition d'additifs selon l'invention permet de diminuer voire de supprimer l'effet pro-oxydant des additifs surbasés (Exemples 5, 7 et 10). L'additif 5 renfermant également du bore est plus efficace que l'additif 7 contenant uniquement du cuivre.

Les additifs selon l'invention peuvent être utilisés en mélange avec les additifs surbasés classiques, à condition que la teneur en cuivre soit d'au moins 160 ppm: en effet la présence de 40 ppm de cuivre n'empêche pas la prise en masse.

TABLEAU 1

FORMULE LUBRIFIANTE = A

Additif de l'ex.	Additif %poids	Cuivre ppm	Bore ppm	$\Delta V$ à 40°C %
1 (comp.	0,85	-	-	masse
5	0,85	160	20	137
2 (comp.)	4,23	-	-	masse
2 + 6	3,5 + 0,5	40	-	masse
2 + 6	2,5 + 2	166	-	259
7	5	166	-	509
9 (comp.)	1,5	-	-	257
10	1,45	166	-	35



Le tableau 2 montre que l'effet pro-oxydant de l'additif surbasé est atténué par l'addition d'un additif au cuivre (Exemple 7), par contre l'addition d'un anti-oxydant aminé classique n'évite pas la prise en masse de l'échantillon.

On constate que pour les teneurs en cuivre identiques, autour de 160 ppm, l'utilisation d'un seul additif (Exemple 7) est plus efficace que l'utilisation de mélanges de sulfonates surbasés classiques et d'additifs surbasés au cuivre (Exemple 2+6, 1+3, 1+5).

L'utilisation de mélanges de sulfonates surbasés classiques et de carboxylates de cuivre donne de très mauvais résultats.

10

TABLEAU 2 - FORMULE LUBRIFIANTE = B

Additif de	Additif	cuivre	Bore	$\Delta V$ à 40°C
1'exemple	% poids	ppm	ppm	%
2 (comp.)	4,23	-	-	masse
2 (comp.)	4,23	-	-	masse
	+			
	0,2% L <sub>57</sub> *			
2 + 6	2,5 + 2	166	-	1300
7	5	166	-	298
1 (comp.)	4,8	-	-	masse
1 + 3	3,09 + 1,7	163	20	1010
1 + 5	3,96 + 0,88	165	20	1000
2 + 13	1,7 + 2,6	160	-	3450
* L <sub>57</sub> : antioxydant aminé.				

### Revendications

- Additif surbasé pour huiles lubrifiantes, composé d'un carbonate de métal alcalin ou alcalino-terreux dispersé dans une huile diluante à l'aide d'un mélange de détergents, caractérisé en ce que ledit mélange renferme au moins un carboxylate de cuivre, issu d'acides carboxyliques aliphatiques à chaîne linéaire ou ramifiée en C<sub>7</sub> à C<sub>10</sub>.
- Additif selon la revendication 1 caractérisé en ce que le carboxylate de cuivre est incorporé sous forme d'association formée avec un dérivé inorganique du bore.
- Additif selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il renferme 0,2 à 5 % poids et de préférence 0,8 à 3 % de cuivre et 0 à 1 % poids de préférence 0,2 à 0,8 % de bore.
- Additif selon la revendication 2 caractérisé en ce que le dérivé inorganique du bore est le borate d'ammonium, le tétraborate de sodium, le métaborate de sodium et de préférence l'anhydride borique.
- Additif selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que l'acide carboxylique est l'acide n-heptanoïque, l'acide ethyl-hexanoïque, ou l'acide n-décanoïque.
- Additif selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que l'acide carboxylique est un mélange, obtenu à partir d'alpha-oléfines ou coupes d'alpha-oléfines par synthèse oxo.
- Additif selon la revendication 6 caractérisé en ce que la coupe d'alpha-oléfines est composée d'oléfines ramifiées en C<sub>9</sub>.

8. Additif selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le mélange de détergents renferme un naphtenate, un sulfonate, un phénate, un salicylate, un phosphonate ou un thiophosphonate alcalin ou alcalinoterreux.
- 5 9. Additif selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que le carbonate de métal alcalin ou alcalinoterreux est un carbonate de calcium ou de magnésium.
- 10 10. Procédé de préparation d'additifs surbasés selon l'une des revendications 1 à 9 par carbonatation d'un milieu réactionnel renfermant un mélange de détergents, un dérivé d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, un promoteur azoté et/ou oxygéné et éventuellement un solvant hydrocarboné dans une huile diluante, caractérisé en ce que le mélange de détergents renferme au moins un carboxylate de cuivre issu d'acides aliphatiques à chaîne linéaire ou ramifié en C<sub>7</sub> à C<sub>10</sub> ou une association de ce carboxylate avec un dérivé inorganique du bore.
- 15 11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que le dérivé d'un métal alcalin ou alcalinoterreux est un oxyde, hydroxyde ou alcoolate et de préférence un oxyde ou hydroxyde de calcium ou de magnésium.
- 20 12. Composition lubrifiante caractérisée en ce qu'elle renferme 0,5 à 40 % poids et de préférence 1 à 30 % poids d'un additif selon l'une des revendications 1 à 9.
- 25 13. Composition selon la revendication 12 caractérisée en ce qu'elle renferme des additifs à effet antiusure, dispersant, détergent, antioxydant, modificateur de friction, ainsi que des polymères améliorant l'indice de viscosité.

#### Patentansprüche

- 30 1. Überalkalinisiertes Additiv für Schmieröle, das aus einem mit Hilfe eines Detergensgemisches in einem Öl zur Verdünnung dispergierten Alkalimetallcarbonat oder Erdalkalimetallcarbonat zusammengesetzt ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch mindestens ein Kupfercarboxylat, das aus aliphatischen Carbonsäuren mit linearer oder verzweigter Kette und 7 bis 10 Kohlenstoffatomen erhalten ist, enthält.
- 35 2. Additiv nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kupfercarboxylat in Form eines Assoziats mit einem anorganischen Borderivat enthalten ist.
3. Additiv nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,2 bis 5 Masse-% und vorzugsweise 0,8 bis 3 Masse-% Kupfer und 0 bis 1 Masse-%, vorzugsweise 0,2 bis 0,8 Masse-% Bor enthält.
- 40 4. Additiv nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Borderivat Ammoniumborat, Natriumtetraborat, Natriummetaborat und vorzugsweise Borsäureanhydrid ist.
5. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäure n-Heptansäure, Ethylhexansäure oder n-Decansäure ist.
- 45 6. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäure ein Gemisch ist, das über die Oxosynthese, ausgehend von  $\alpha$ -Olefinen oder  $\alpha$ -Olefinfraktionen, erhalten ist.
7. Additiv nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die  $\alpha$ -Olefinfraktion aus verzweigten Olefinen mit 9 Kohlenstoffatomen besteht.
- 50 8. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Detergensgemisch ein Alkalioder Erdalkalimetallnaphthenat, -sulfonat, -phenat, -salicylat oder -thiophosphonat enthält.
9. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalimetallcarbonat oder Erdalkalimetallcarbonat Calcium- oder Magnesiumcarbonat ist.
- 55 10. Verfahren zur Herstellung von überalkalinisierten Additiven nach einem der Ansprüche 1 bis 9 durch Carbonisierung eines Reaktionsgemisches, das ein Detergensgemisch, ein Derivat eines Alkali- oder Erdal-

- kalimetalls, einen stickstoffhaltigen und/oder sauerstoffhaltigen Promotor und eventuell ein Kohlenwasserstofflösungsmittel in einem Öl zur Verdünnung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Detergensgemisch mindestens ein Kupfercarboxylat, das aus aliphatischen Säuren mit linearer oder verzweigter Kette und 7 bis 10 Kohlenstoffatomen erhalten ist, oder ein Assoziat des Carboxylats mit einem anorganischen Borderivat enthält.
- 5
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalimetall- oder Erdalkalimetallderivat ein Oxid, Hydroxid oder Alkoholat und vorzugsweise ein Oxid oder Hydroxid von Calcium oder Magnesium ist.
- 10
12. Schmiermittelzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,5 bis 40 Masse-% und vorzugsweise 1 bis 30 Masse-% eines Additivs nach einem der Ansprüche 1 bis 9 enthält.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie Additive mit Antiverschleißwirkung, dispergierender Wirkung, Detergenswirkung, Antioxidanzwirkung, Mittel zur Beeinflussung der Reibung und Polymere zur Verbesserung der Viskosität enthält.
- 15

### Claims

- 20
1. Overbased additive for lubricating oils, comprising an alkali metal or alkaline earth metal carbonate dispersed in a diluting oil by means of a mixture of detergents, characterised in that the said mixture contains at least one copper carboxylate obtained from C<sub>7</sub> to C<sub>10</sub> linear or branched aliphatic carboxylic acids.
- 25
2. Additive according to claim 1, characterised in that the copper carboxylate is incorporated in the form of an association with an inorganic boron derivative.
3. Additive according to either of claims 1 or 2, characterised in that it contains 0.2 - 5 weight % and preferably 0.8 to 3 weight % copper, and 0 to 1 weight % and preferably 0.2 to 0.8 weight % boron.
- 30
4. Additive according to claim 2, characterised in that the inorganic boron derivative is ammonium borate, sodium tetraborate, sodium metaborate or preferably boric anhydride.
5. Additive according to any one of claims 1 to 4, characterised in that the carboxylic acid is n-heptanoic acid, ethyl-hexanoic acid, or n-decanoic acid.
- 35
6. Additive according to any one of claims 1 to 4, characterised in that the carboxylic acid is a mixture obtained from alpha-olefins or alpha-olefin fractions by oxo-synthesis.
7. Additive according to claim 6, characterised in that the alpha-olefin fraction comprises C<sub>9</sub> branched olefins.
- 40
8. Additive according to any one of claims 1 to 7, characterised in that the detergent mixture contains an alkali metal or alkaline earth metal naphthenate, sulphonate, phenate, salicylate, phosphonate or thiophosphonate.
9. Additive according to any one of claims 1 to 8, characterised in that the alkali or alkaline earth metal carbonate is a calcium or magnesium carbonate.
- 45
10. Method of preparing overbased additives according to any one of claims 1 to 9 by carbonation of a reactive medium containing a mixture of detergents, an alkali or alkaline earth metal derivative, a nitrogen and / or oxygen-containing catalyst promoter, and optionally a hydrocarbonated solvent in a diluting oil, characterised in that the detergent mixture contains at least one copper carboxylate obtained from C<sub>7</sub> to C<sub>10</sub> linear or branched aliphatic acids, or an association of this carboxylate with an inorganic boron derivative
- 50
11. Method according to claim 10, characterised in that the alkali or alkaline-earth metal derivative is an oxide, hydroxide or alcoholate, and preferably a calcium or magnesium oxide or hydroxide.
- 55
12. Lubricating composition characterised in that it contains 0.5 to 40 weight % and preferably 1 to 30 weight % of an additive according to any one of claims 1 to 9.

- 13.** Composition according to claim 12, characterised in that it contains additives anti-wear, dispersant, detergent, anti-oxidant, and friction modification purposes, as well as polymers to improve the viscosity rating.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55