



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 436 422 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **90403691.0**

(51) Int. Cl.⁵ : **C10M 159/22**

(22) Date de dépôt : **20.12.90**

(30) Priorité : **28.12.89 FR 8917350**

(43) Date de publication de la demande :
10.07.91 Bulletin 91/28

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

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

(72) Inventeur : **Roman, Jean-Philippe
8, rue Henri IV
F-69002 Lyon (FR)
Inventeur : Hoornaert, Pierre
61, rue Nicolas Boileau
F-69780 Saint-Pierre de Chandieu (FR)
Inventeur : Barbier, Anne-Christine
7, rue du Sorbier
F-38090 Villefontaine (FR)
Inventeur : Lhopital, Michel
Le Grillon -Bât A.
F-69340 Francheville (FR)**

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

(54) Phénate alcalin ou alcalinoterreux surbase contenant du phosphore et compositions lubrifiantes renfermant ledit phénate.

(57) Phénate alcalin ou alcalinoterreux surbasé obtenu par carbonatation d'un mélange contenant un composé phénolique, un dérivé organique du phosphore, un dérivé d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, un promoteur azoté et/ou oxygéné, un solvant hydrocarboné et éventuellement une huile diluante et de l'eau.

L'incorporation du phosphore pendant la carbonatation permet d'éviter les interactions négatives entre phénates surbasés et dérivés organiques du phosphore.

EP 0 436 422 A1

**PHENATE ALCALIN OU ALCALINOTERREUX SURBASE CONTENANT DU PHOSPHORE ET
COMPOSITIONS LUBRIFIANTES RENFERMANT LEDIT PHENATE**

Cette invention concerne les phénates alcalins ou alcalinoterreux surbasés, à valeur alcaline élevée renfermant un dérivé organique du phosphore et leur utilisation dans les formulations lubrifiantes.

Les phénates surbasés sont des sels de métaux alcalins ou alcalinoterreux de phénols 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 stoechiométrique nécessaire pour neutraliser le phénol.

La structure des phénates 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 phénates alcalins ou alcalinoterreux qui ont un effet détergent.

Ces phénates surbasés sont particulièrement utiles dans les lubrifiants utilisés dans les moteurs à combustion interne du type "essence" ou "diesel" qu'il s'agisse de moteurs terrestres ou marins.

Grâce à leur effet détergent et dispersant ils empêchent la formation de laques et de vernis sur les pistons, 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 issus de l'oxydation de l'huile ou de la combustion des produits soufrés apportés par le combustible. Cette fonction est particulièrement appréciée lors de l'utilisation de combustibles riches en soufre comme par exemple les fuels lourds utilisés dans les moteurs marins.

Les phénates surbasés améliorent en outre la résistance à l'oxydation des huiles auxquelles ils sont incorporés. Cette propriété est plus particulièrement marquée en cas d'utilisation de phénols sulfurisés. Cette fonction est particulièrement appréciée pour les formulations lubrifiantes soumises à des contraintes thermiques sévères, comme par exemple dans les moteurs diesels fortement suralimentés. Les phénates surbasés sulfurisés sont dans la pratique plus utilisés que leurs homologues non sulfurisés.

Les phénates surbasés sont caractérisés 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. Une réserve d'alcalinité importante se traduit par un VA élevée.

Il existe dans l'art antérieur essentiellement deux types de procédés permettant la fabrication de phénates surbasés.

Les demandes de brevet européen 0300486 et 0259974 décrivent un procédé à haute température, vers 160°C et à une pression supérieure à la pression atmosphérique. Ce procédé, ne permet d'obtenir des phénates surbasés de valeur alcaline élevée qu'à condition qu'un alkysulfonate soit associé à l'alkylphénate lors de la carbonatation.

Le brevet français 2305494 concerne un procédé à basse température, vers 50°C. En absence d'un alkylsulfonate, la valeur alcaline des phénates seuls ne dépasse jamais 240. En outre, ces produits présentent l'inconvénient d'être instables au cours du temps et d'avoir une viscosité élevée. Ces procédés ne permettent donc pas la synthèse des phénates à haute valeur alcaline.

Il est connu par ailleurs d'utiliser dans les lubrifiants des mélanges de phénates surbasés et d'additifs phosphorés ou phosphosoufrés. Ces derniers apportent des propriétés antiusure et antioxydante. Les plus couramment utilisés sont les sels métalliques de l'acide dithiophosphorique et plus particulièrement le sel de zinc de l'acide dialkyldithiophosphorique.

Néanmoins, il s'avère que des interactions négatives peuvent exister entre les phénates surbasés et les dérivés organiques du phosphore, et notamment le sel de zinc de l'acide dialkyldithiophosphorique. La compétition, lors de l'adsorption sur les surfaces métalliques à lubrifier, entre les phénates surbasés et les sels de zinc ou des réactions entre ces deux additifs dans le volume du lubrifiant peuvent entraîner une diminution importante des propriétés antioxydante et antiusure. Nous avons trouvé maintenant qu'en effectuant la carbonatation des phénates en présence d'un composé organique du phosphore, il y a incorporation du phosphore dans la micelle, renfermant par ailleurs le carbonate de métal alcalin ou alcalinoterreux. Ainsi les interactions négatives entre les phénates surbasés et les dérivés organiques du phosphore sont évitées. De façon surprenante, les phénates surbasés carbonatés en présence de dérivés organiques du phosphore, présentent une valeur alcaline supérieure à celle des phénates surbasés de l'art antérieur. Au même temps leur stabilité est meilleure et leur viscosité suffisamment basse pour que n'apparaisse aucun problème de manipulation.

A notre connaissance, la carbonatation d'un phénate alcalin ou alcalinoterreux en présence d'un composé organique du phosphore n'est pas décrit dans l'art antérieur. La demande de brevet britannique 2197336 concerne l'addition de quantités catalytiques d'un dialkyldithiophosphate de zinc oléosoluble, à un phénate alcalin, mais il s'agit d'une utilisation comme catalyseur de sulfuration, dans un procédé en deux étapes, comportant la sulfuration du phénol puis sa carbonatation. A la température de sulfuration, entre 145 et

165°C, le dialkyldithiophosphate se décompose en mercaptan et oléfine, et dans l'étape de carbonatation le mélange ne recèle plus de phosphore organique.

L'invention concerne donc un phénate alcalin ou alcalinoterreux surbasé, obtenu par carbonatation d'un mélange renfermant un composé phénolique, un dérivé d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, choisi parmi les oxydes, hydroxydes ou alcoolates, un promoteur azoté et/ou oxygéné, un solvant hydrocarboné et éventuellement une huile diluante et de l'eau caractérisé en ce que le mélange renferme du phosphore sous forme de dérivé organique.

Les phénates surbasés obtenus selon l'invention se présentent sous forme d'une dispersion colloïdale, limpide et stable.

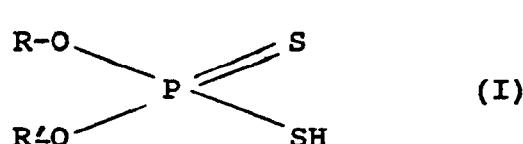
Leur valeur alcaline (VA) est supérieure ou égale à 250. Les procédés de l'art antérieur ne permettaient pas d'obtenir des phénates à VA supérieure à 240. Les valeurs supérieures n'ont été obtenues qu'avec des mélanges de phénates et sulfonates.

La présence du dérivé organique du phosphore confère aux phénates surbasés selon l'invention des propriétés antioxydantes renforcées ainsi que des propriétés antiusures.

Parmi les dérivés organiques du phosphore on utilise de préférence des composés non-métalliques. Ces dérivés organiques non-métalliques du phosphore sont choisis parmi les phosphites, phosphoramides, les dérivés des acides phosphoriques, thiophosphoriques, dithiophosphoriques, trithiophosphoriques, tetrathiophosphoriques et leurs sels organiques.

On utilise plus particulièrement les dérivés phosphosoufrés comme les acides thiophosphoriques ou dithiophosphoriques et leurs sels organiques et de préférence les dérivés d'acides dithiophosphoriques et leurs sels organiques.

Parmi les dérivés d'acides dithiophosphoriques on utilise en général les acides dihydrocarbyldithiophosphoriques, de formule générale



30 où R et R' identiques ou différents représentent des chaînes alkyles linéaires ou ramifiées en C₁ à C₂₀, les cycles aliphaticques ou aromatiques.

Parmi ces dérivés nous pouvons mentionner l'acide diéthyldithiophosphorique, l'acide diisopropyldithiophosphorique, l'acide dicyclohexyldithiophosphorique ou l'acide dicrésyldithiophosphorique.

35 Il est particulièrement avantageux d'utiliser les composés de formule générale (I) insolubles dans les huiles. Ces composés présentent en plus du pouvoir antioxydant et antiusure, un effet tensioactif. Ainsi ils participent comme cotensioactifs à la stabilisation des micelles.

Les phénates surbasés obtenus selon l'invention renferment 0,5 % à 10 % poids et de préférence 1 à 5 % poids de phosphore.

40 Pour obtenir cette concentration finale en phosphore, le mélange à carbonater doit renfermer au moins 3 % de phosphore sous forme de dérivé organique.

Les acides dihydrocarbyldithiophosphoriques de formule générale (I) peuvent être préparés par l'action du pentasulfure de phosphore sur un alcool ou phénol de formule générale R-OH ou un mélange d'alcools ou phénols de formule R-OH et R'-OH.

45 Le rapport molaire du pentasulfure de phosphore à l'alcool ou phénol doit être au moins de 1 pour 4. La réaction peut être réalisée à une température comprise entre 40 et 200°C, celle-ci dépendant du type d'alcool ou de phénol choisi.

Les méthodes de préparation des acides dialkyldithiophosphoriques sont décrites dans les brevets américains 3089850, 3101096, 3293181 et 3489682.

50 Les composés phénoliques sont en général des alkylphénols, comportant un ou plusieurs groupes alkyles linéaires ou ramifiés en C₁ à C₃₀. Pour assurer la solubilité aux phénates alcalins ou alcalinoterreux correspondants, dans l'huile de dilution, le nombre total de carbones du ou des groupes alkyles doit être égal ou supérieur à huit.

55 Les alkylphénols peuvent être préparés par la réaction d'une oléfine ou d'un mélange d'oléfines sur le phénol, en présence d'un catalyseur à une température comprise entre 60 et 200°C.

Les alkylphénols utilisés peuvent être éventuellement sulfurisés par action du soufre élémentaire à des températures allant de 150 à 200°C., ou par action d'un halogénure de soufre tel que le mono ou dichlorure de soufre. Le produit sulfurisé contient 1 à 1,5 atomes de soufre par noyau phénolique, mais sa structure n'est

pas connue avec précision.

Parmi les dérivés de métal alcalin ou alcalinoterreux on utilise les oxydes, hydroxydes ou alcoolates. Les dérivés préférés sont les oxydes et hydroxydes.

Ceux-ci sont ajoutés au milieu réactionnel en excès stoechiométrique par rapport au composé phénolique.

5 L'excès stoechiométrique peut varier entre 5 : 1 et 30 : 1.

Le promoteur oxygéné est généralement un alcool aliphatique ou aromatique, un alkoxyalcanol, un glycol ou encore une alcanolamine. On utilise de préférence les alcools aliphatiques en C₁ à C₂₀ ou leurs mélanges. Les alcools aliphatiques peuvent être utilisés en mélange avec des glycols, des alkoxyalcanols ou des alcanolamines.

10 Le rapport molaire du promoteur oxygéné au composé phénolique est généralement compris entre 1 à 30.

L'utilisation d'un promoteur azoté est facultative. Le promoteur azoté est généralement choisi parmi l'ammoniaque, les sels d'ammonium, les amines primaires, secondaires ou tertiaires en C₂ à C₁₀ et leurs sels, les polyamines ou alcanolamines ainsi que les composés minéraux nitrés.

15 Parmi les promoteurs azotés on préfère l'ammoniaque, le carbonate et le chlorure d'ammonium, l'éthylène-nediamine, l'éthanolamine ou la diéthanolamine, ainsi que le nitrate de calcium.

Le rapport molaire du promoteur azoté au composé phénolique est généralement compris entre 0,05 et 30.

20 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 en général 10 à 70% en poids du mélange réactionnel. Les solvants utilisés sont les composés aliphatiques ou aromatiques en C₆ à C₁₂. 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 composés oxygénés et l'eau.

25 La manipulation des phénates surbasés est facilitée par l'addition d'une huile diluante. 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 des solvants. Les huiles diluantes utilisées sont de nature paraffinique, du type 100 ou 150 Neutral Solvant ou de nature majoritairement naphténique telle que la 100-150 Pale Solvant.

30 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 5.

Plus en détail, le procédé d'obtention des phénates consiste à :

35 a, neutraliser le composé phénolique, en général un alkylphénol ou un alkylphénol sulfurisé dont le nombre total de carbones des groupes alkyles est égal ou supérieur à huit, par un dérivé de métal alcalin ou alcalinoterreux, en présence d'un promoteur azoté et/ou oxygéné et éventuellement une huile diluante, un solvant hydrocarboné et l'eau,

40 b, ajouter un dérivé organique du phosphore, de préférence un dérivé non-métallique et mieux un dérivé phosphosoufré, puis carbonater le mélange par l'anhydride carbonique gazeux pendant un temps suffisant pour consommer en partie ou en totalité l'excès de métal alcalin ou alcalinoterreux,

c, éliminer les résidus solides ainsi que les solvants. Une mise en œuvre préférentielle du procédé consiste à introduire successivement dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'une régulation de température, d'un système de chauffage et de mise sous vide :

45 – 0 à 700 parties poids d'un solvant hydrocarboné,
– 100 à 400 parties poids d'un alkylphénol ou d'un alkylphénol préalablement sulfurisé,
– un dérivé de métal alcalin ou alcalinoterreux en excès stoechiométrique par rapport au phénol.

Cet excès stoechiométrique est compris entre 5 : 1 et 30 : 1,

50 – un promoteur oxygéné dont le rapport molaire au phénol est compris entre 1 et 30,
– éventuellement un promoteur azoté dont le rapport molaire au phénol est compris entre 0,05 et 30,
– éventuellement une quantité d'eau telle que le rapport molaire eau/oxyde de métal alcalin ou alcalinoterreux soit de l'ordre de 0,5,
– une huile diluante en quantité telle que celle-ci représente 20 à 50% en poids de l'additif récupéré à la fin des opérations.

55 La réaction de neutralisation du composé phénolique est réalisée à une température comprise entre environ 30 et 120°C et préférentiellement à une température comprise entre 50 et 100°C, pendant une durée d'environ 0,5 à 4 heures.

Après cette neutralisation on ajoute au milieu réactionnel le dérivé organique du phosphore. La concen-

tration en phosphore du milieu réactionnel doit être supérieure ou égale à 3%.

On procède alors à la carbonatation de l'excès stoechiométrique de métal alcalin ou alcalinoterreux à une température comprise entre la température ambiante et la température de reflux du mélange et plus particulièrement à une température comprise entre la température ambiante et 50°C et préférentiellement à une température comprise entre 30°C et 45°C.

Le rapport molaire du gaz carbonique 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 réaction de carbonatation. Les résidus solides sont éliminés, en général par centrifugation et/ou filtration à l'aide de terre à diatomées.

Si l'huile diluante n'a pas été ajoutée avant carbonatation, elle est alors ajoutée avant l'élimination du solvant hydrocarboné et éventuellement l'alcool. Ces derniers sont éliminés par chauffage sous vide à des températures de l'ordre de 100 à 200°C.

Les phénates surbasés, obtenus selon l'invention sont de coloration brune et stables dans le temps. Leur viscosité est telle qu'ils sont manipulables à température ambiante. Ils renferment 0,5 à 10% poids et de préférence 1 à 5% de phosphore.

Ces phénates surbasés sont entièrement compatibles avec les hydrocarbures. Ils sont incorporés aux huiles lubrifiantes d'origine naturelle ou synthétique à une concentration comprise entre environ 0,5 et 40% en poids et de préférence entre 1 et 30% en 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 des phénates surbasés est caractérisée par leur valeur alcaline (VA) exprimée en mg KOH/g de produit. La VA 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

30 Préparation d'acide diméthyldithiophosphorique

Dans un réacteur de 1 l muni d'un système d'agitation, d'une régulation de température, d'un réfrigérant et d'un système d'introduction des réactifs, couplé à un système de neutralisation des gaz acides, on met en suspension dans 600ml de tétrachlorure de carbone, 133,45g de pentasulfure de phosphore. La suspension est refroidie à 3°C et 153,6g de méthanol sont additionnés en 0,5h, en maintenant la température inférieure à 5°C. On additionne alors en 1h et par portions, un excès d'environ 30% de méthanol par rapport à la stoechiométrie de la réaction. Le mélange est alors porté à reflux jusqu'à ce qu'il devienne parfaitement limpide.

La solution est refroidie et filtrée sur filtre Millipore de 0,22 µm, puis le solvant évaporé.

On récupère 177,6g d'acide diméthyldithiophosphorique à 75,5% de pureté.

40 EXEMPLE B

Préparation d'acide diéthyldithiophosphorique

On procède comme dans l'exemple A à ceci près qu'on utilise 220,8g d'éthanol anhydre à la place du méthanol.

On récupère 211g d'acide diéthyldithiophosphorique à 95% de pureté.

EXEMPLE C

50 Préparation d'acide diisopropyldithiophosphorique

On procède comme dans l'exemple A à ceci près qu'on utilise 288g d'alcool isopropylique.

On récupère 243g d'acide diisopropyldithiophosphorique à 80% de pureté.

55 EXEMPLE D

Préparation d'acide dicyclohexyldithiophosphorique

On procède comme dans l'exemple A à ceci près qu'on utilise 66,7g de pentasulfure de phosphore et 240g de cyclohexanol.

On récupère 209g d'acide dicyclohexylthiophosphorique à 75% de pureté.

5 EXEMPLE E

Préparation d'acide dicrésyldithiophosphorique

On procède comme dans l'exemple A à ceci près qu'on utilise 400ml de toluène à la place du tétrachlorure de carbone, 66,7g de pentasulfure de phosphore, et 259,2g de para-crésol.

On récupère 401,2g d'acide dicrésyldithiophosphorique à 42% de pureté.

EXEMPLE F

15 Sulfuration du dodécyphénol

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 dodécyphénol et 20g de chlorure de soufre à une température de 20°C à 30°C. On chauffe le mélange sous balayage d'azote et sous agitation pendant 1h à 150°C, puis 1h à 180°C et enfin 1h à 200°C.

On recueille un dodécyphénol sulfurisé dont les teneurs respectives en chlore et en soufre sont de 2200 ppm et 11,4%.

EXEMPLE 1 (comparatif)

25 Dans un réacteur de 250ml muni d'un réfrigérant, d'une régulation de température et d'un dispositif de barbotage de gaz, on introduit successivement :

- 90ml de xylène
- 49,5g du produit de l'exemple F
- 30 - 20,1g de chaux éteinte à 96% de pureté
- 50ml de méthanol
- 2,55g d'ammoniaque à 20%

Le mélange est porté à reflux pendant 0,75h avant élimination de l'eau produite par la neutralisation du dodécyphénol sulfurisé. On ajoute 50ml de méthanol avant de procéder à la carbonatation par le gaz carbonique de l'excès stoechiométrique de chaux, à une température de 40°C. Après carbonatation on élimine par chauffage sous vide partiel l'eau résiduelle et le méthanol avant de récupérer les résidus solides par filtration. On ajoute 30g d'huile diluante 100 Neutral avant d'éliminer le solvant.

On récupère un phénate sulfurisé surbasé de couleur brune, de VA = 240 et d'une viscosité de 48 Pa.s.

40 EXEMPLE 2 (comparatif)

Dans un montage identique à celui de l'exemple 2, on introduit successivement :

- 90ml de xylène
- 43g du produit de l'exemple F
- 45 - 12g de chaux vive
- 66ml de méthanol
- 2g de nitrate de calcium

On procède alors comme dans l'exemple 2 et recueille un phénate sulfurisé surbasé de VA= 245, d'une viscosité de 115 Pa.s.

50 EXEMPLE 3

On opère comme dans l'exemple 1 à la différence qu'on ajoute 16g du produit de l'exemple B juste avant l'opération de carbonatation. La procédure est la même que dans l'exemple 1 à ceci près qu'on élimine les résidus par centrifugation.

Le produit recueilli est brun foncé et sa viscosité est de 30 Pa.s. Sa VA = 250 et ses teneurs en calcium et phosphore sont de 8,6% et 2,2% respectivement.

Ce phénate sulfurisé surbasé renfermant un composé phosphosoufré est remarquablement stable en dilu-

tion dans l'huile après plusieurs mois.

EXEMPLE 4

5 On opère comme dans l'exemple 3 à ceci près qu'on ajoute 15g de diéthyldithiophosphate d'ammonium à 95% de pureté de JANSSEN CHEMICA à la place du produit de l'exemple B.

On récupère un phénate sulfurisé surbasé de VA = 255 dont les teneurs en calcium et phosphore sont de 8,7% et 2,1% respectivement. L'additif présente une bonne stabilité en dilution dans l'huile après plusieurs mois.

10

EXEMPLE 5

On opère comme dans l'exemple 2 à la différence qu'on ajoute 13g du produit de l'exemple B.
Le phénate sulfurisé surbasé recueilli à une VA = 250 et sa viscosité est de 70 Pa.s. Les teneurs en calcium et phosphore de l'additif sont de 8,1% et 2,1% respectivement. Le produit présente une bonne stabilité en dilution dans l'huile après plusieurs mois.

EXEMPLE 6

20 On opère comme dans l'exemple 3 à la différence qu'on introduit 25g de chaux éteinte dans le mélange initial.

On récupère un phénate sulfurisé surbasé de VA = 280, dont les teneurs en calcium et phosphore sont de 9,7% et 2,1% respectivement. L'additif a une viscosité de 200 Pa.s et sa stabilité en dilution dans l'huile est bonne.

25

EXEMPLE 7

On opère comme dans l'exemple 6 à la différence qu'on introduit 48,5g du produit de l'exemple F dans le mélange initial.

30 On récupère un phénate sulfurisé surbasé de VA = 305 dont les teneurs en calcium et en phosphore sont de 10,6% et de 2% respectivement. L'additif a une viscosité de 250 Pa.s et sa stabilité en dilution dans l'huile est bonne.

EXEMPLE 8

35

Les performances des nouveaux phénates surbasés renfermant un composé organique du phosphore sont examinées sur des essais en laboratoire de stabilité, d'usure, de détergence et d'oxydation.

Les matrices d'essai correspondent à des lubrifiants pour moteurs marins d'une part et pour moteur terrestre d'autre part.

40

Les produits sont tout d'abord testés en simple dilution.

Essai de stabilité (simple dilution)

Les produits testés sont dilués à VA = 70 et à VA = 20 dans un mélange de bases lubrifiantes 600 Neutral Solvant/Bright Stock Solvant (20/80), les échantillons sont placés dans une étuve à 60°C et leur stabilité est observée après un mois.

Le tableau I montre que les nouveaux phénates surbasés renfermant un composé du phosphore sont parfaitement stables en dilution alors que ce n'est pas le cas pour les phénates surbasés classiques préparés par un procédé "basse température".

50

55

TABLEAU I

5	produit de l'exemple	stabilité en dilution	
		VA=70	VA=20
10	1 (comparatif)	trouble-dépôt	dépôt
	2 (comparatif)	dépôt	dépôt
	3)	limpide	limpide
	4)	limpide	limpide
15	5)	limpide	limpide
	6)	limpide	limpide
	7)	limpide	limpide

Essai d'usure (lubrifiant pour moteur marin)

Les produits sont ensuite testés dans une formulation lubrifiante pour moteurs marins (huile cylindre). La basicité de l'huile est de 70mg KOH/g dont seulement 10mg KOH/g apportés par le phénate sulfurisé surbasé renfermant un composé phosphoré.

Essai FALEX

L'essai est réalisé dans les conditions suivantes :

- rodage : 5 minutes sous 300 lbs (normal load)
- 3 heures d'essai sous 900 lbs (normal load)

Ces conditions sont proches de l'extrême pression.

Le tableau II montre une réduction significative de l'usure avec le phénate sulfurisé surbasé renfermant un composé phosphosoufré.

35 TABLEAU II

40	Produit de l'exemple	résultats FALEX	
		usure(dents)	perte de poids (mg)
	1 (comparatif)	32	29
45	3	3	5

Essai d'usure (lubrifiant pour moteur diesel terrestre)

50 Les formulations lubrifiantes pour moteur diesel terrestre renferment 2,8% de phénate surbasé et 1,5% de phosphore. Ce phosphore est apporté d'une part par le composé phosphosoufré, d'autre part par le dialkyl-dithiophosphate de zinc (DTPZ)

Essai FALEX

L'essai est réalisé dans les condition suivantes :

- rodage = 5 minutes sous 200 lbs (normal load)
- 3 heures d'essai sous 540 lbs (normal load)

Le tableau III montre qu'il y a une réduction significative de l'usure.

TABLEAU III

5 Produit de l'exemple	résultats FALEX	
	usure(dents)	perte de poids (mg)
10 1 (comparatif)	32	38
6	14	7,4

15

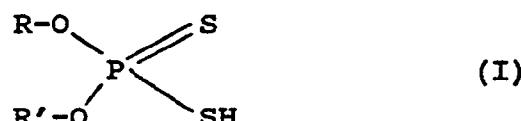
Revendications

20

1. - Phénate alcalin ou alcalinoterreux surbasé, obtenu par carbonatation d'un mélange renfermant un composé phénolique, un dérivé d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, choisi parmi les oxydes, hydroxydes ou alcoolates, un promoteur azoté et/ou oxygéné, un solvant hydrocarboné et éventuellement une huile diluante et de l'eau caractérisé en ce que le mélange renferme du phosphore sous forme de dérivé organique.
2. - Phénate selon la revendication 1 caractérisé en ce que le mélange renferme au moins 3% de phosphore sous forme de dérivé organique.
- 30 3. - Phénate selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le dérivé organique du phosphore est un composé non-métallique, comme les phosphites, phosphoramides et les dérivés des acides phosphoriques.
4. - Phénate selon la revendication 3 caractérisé en ce que le dérivé non-métallique du phosphore est un dérivé phosphosoufré comme l'acide thiophosphorique, dithiophosphorique, trithiophosphorique ou tétrathiophosphorique et leurs sels organiques.
5. - Phénate selon la revendication 4 caractérisé en ce que le dérivé de l'acide dithiophosphorique est un acide dihydrocarbyldithiophosphorique de formule générale

40

45



où R et R' identiques ou différents représentent des chaînes alkyles linéaires ou ramifiées en C₁ à C₂₀, les cycles aliphatiques ou aromatiques.

50

6. - Phénate selon la revendication 5 caractérisé en ce l'acide dihydrocarbyldithiophosphorique est l'acide diéthyldithiophosphorique, l'acide diisopropyldithiophosphorique, l'acide dicycloexyldithiophosphorique ou l'acide dicrésyldithiophosphorique.
7. - Phénate selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'il a une valeur alcaline d'au moins 250 et renferme 0,5 à 10% poids et de préférence 1 à 5% poids de phosphore.
8. - Phénate selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le composé phénolique est un alkyl-phénol comportant un ou plusieurs groupes alkyles linéaires ou ramifiés en C₁ à C₃₀, le nombre total de

carbone du ou des groupes alkyles étant égal ou supérieur à huit.

9. - Phénate selon la revendication 8 caractérisé en ce que l'alkylphénol est carbonaté sous forme sulfurisée.
- 5 10. - Phénate selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le dérivé du métal alcalin ou alcali-noterroux est un oxyde ou hydroxyde.
- 10 11. - Phénate selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que le promoteur oxygéné et un alcool aliphatique ou aromatique, un alkoxyalcanol, un glycol ou une alcanolamine, de préférence un alcool aliphatique en C₁ à C₂₀ ou leurs mélanges.
- 15 12. - Phénate selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que le promoteur azoté est choisi parmi l'ammoniaque, les sels d'ammonium, les amines primaires, secondaires ou tertiaires en C₂ à C₁₀ et leurs sels, les polyamines, alcanolamines ou les composés minéraux nitrés, de préférence l'ammoniaque, le carbonate et le chlorure d'ammonium, l'éthylènediamine, l'éthanolamine, la diéthanolamine ou le nitrate de calcium.
- 20 13. - Phénate selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce que le solvant hydrocarboné est un composé aliphatique ou aromatique en C₆ à C₁₂ et de préférence un composé aromatique, comme le benzène, toluène, xylène, ethylbenzène et les composés aromatiques chlorés.
- 25 14. - Phénate selon l'une des revendications 1 à 13 caractérisé en ce que l'huile diluante est de nature parafinique ou naphténique.
15. - Composition lubrifiante caractérisée en ce qu'elle renferme une huile lubrifiante d'origine naturelle ou synthétique et 0,5 à 40% poids et de préférence 1 à 10% poids d'un phénate selon les revendications 1 à 14.
- 30 16. - Composition selon la revendication 15 caractérisée en ce qu'elle renferme des additifs à effet antiusure, dispersant, antioxydant et des polymères améliorant la viscosité.

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 90 40 3691

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)
X	US-A-4 328 111 (R.W. WATSON) * Colonne 2, ligne 28 - colonne 3, ligne 8; colonne 3, ligne 27 - colonne 4, ligne 8; colonne 6, ligne 14 - colonne 7, ligne 25; colonne 8, ligne 11 - colonne 9, ligne 16; exemples 14-17; revendication 38; exemple 24; colonne 15, lignes 41-50 * ---	1-6, 8-16	C 10 M 159/22
A	FR-A-1 589 108 (ESSO CHIMIE) * Page 4, exemple; résumé *	1, 2, 8, 10, 14-16	
A	FR-A-2 616 441 (ELF FRANCE) * Revendications 1, 4, 6-9, 14; page 4, lignes 15-18 *	1, 10-15	
A	FR-A-1 083 354 (THE LUBRIZOL CO.) * Page 8, exemple 23; page 17, exemple 34aa *	1, 3-6, 10, 11, 14-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL.5)
			C 10 M
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	04-04-1991	HILGENGA K.J.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date		
A : arrière-plan technologique	D : cité dans la demande		
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons		
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant		