



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑰ Numéro de dépôt : **93402746.7**

⑸ Int. Cl.<sup>5</sup> : **C10M 159/20, C10M 159/24,  
C10M 159/12**

⑱ Date de dépôt : **09.11.93**

⑳ Priorité : **18.11.92 FR 9213934**

④③ Date de publication de la demande :  
**25.05.94 Bulletin 94/21**

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

⑦① Demandeur : **INSTITUT FRANCAIS DU  
PETROLE**  
**4, avenue de Bois Préau**  
**F-92502 Rueil-Malmaison (FR)**

⑦② Inventeur : **Delfort, Bruno**  
**15 rue Broca**  
**F-75005 Paris (FR)**  
Inventeur : **Daoudal, Bertrand**  
**Domaine de l'Abbaye**  
**F-89230 Pontigny (FR)**

Inventeur : **Hipeaux, Jean-Claude**  
**22, rue de la Fraternité**  
**F-92700 Colombes (FR)**

Inventeur : **Lallement, Jacques**  
**84/86 Boulevard Félix Faure**  
**F-93300 Aubervilliers (FR)**

Inventeur : **Born, Maurice**  
**74 rue du Vieux-Pont**  
**F-92000 Nanterre (FR)**

Inventeur : **Marchand, Pierre**  
**25 bis du docteur Maurer**  
**F-78630 Orgeval (FR)**

Inventeur : **Dixmier, Françoise**  
**25 rue Mozart**  
**F-92320 Sceaux (FR)**

Inventeur : **Pregent, Monique**  
**4 ter rue Saint Léger**  
**F-78100 Saint Germain en Laye (FR)**

⑦④ Mandataire : **Andreeff, François**  
**INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**  
**4, avenue de Bois-Préau**  
**F-92502 Rueil-Malmaison (FR)**

⑤④ **Produits colloïdaux contenant du calcium, et/ou du magnésium ainsi que du bore et/ou du phosphore, et/ou du soufre, leur préparation et leur utilisation comme additifs pour lubrifiants.**

⑤⑦ Les produits colloïdaux de l'invention sont obtenus par un procédé comprenant éventuellement une étape (a) dans laquelle on fait réagir sur un produit colloïdal contenant au moins un carbonate de métal alcalino-terreux sous forme micellaire, au moins un composé choisi parmi les acides alkylsulfoniques et alkylarylsulfoniques et leurs sels et les acides carboxyliques aliphatiques à longue chaîne et leurs sels de manière à modifier une proportion allant jusqu'à 70 % de la réserve de basicité du produit colloïdal de départ et une étape (b) dans laquelle on neutralise la réserve de basicité résiduelle par au moins un acide contenant au moins un élément choisi parmi le bore, le phosphore et le soufre. Ces produits colloïdaux peuvent être utilisés comme additifs antiusure et extrême-pression dans les lubrifiants.

L'invention concerne des produits colloïdaux contenant du calcium et/ou du magnésium, ainsi que du bore et/ou du phosphore et/ou du soufre, leur préparation et leur utilisation comme additifs pour lubrifiants.

On connaît les produits colloïdaux obtenus par carbonatation d'un excès d'oxyde ou d'hydroxyde alcalino-terreux dispersé au sein de micelles par des tensioactifs tels que les acides sulfoniques et leurs sels. Ces produits contiennent du carbonate de métal alcalino-terreux dispersé à l'état colloïdal.

On a déjà proposé dans l'art antérieur de modifier de telles micelles par différentes réactions.

Ainsi, dans la demande de brevet français FR-A-2645168, on a décrit des composés thiophosphorés obtenus par réaction d'un sulfonate de sodium ou de calcium surbasifié par du carbonate de sodium ou de calcium, avec un sulfure de phosphore, en général  $P_4S_{10}$ , cette réaction étant éventuellement suivie d'une réaction avec un composé à hydrogène actif, qui peut être l'eau, le méthanol, l'isopropanol, un phénol, l'acide acétique, un dialkylphosphite, l'acide borique, l'acide phosphorique, l'ammoniac, un amide, le dimercaptothiadiazole, ou un de ses dérivés. Les composés obtenus rendus solubles en milieu hydrocarboné par micellisation, sont utilisables comme additifs antiusure et extrême-pression dans les huiles lubrifiantes.

Par ailleurs, dans la demande de brevet français publiée 2681872 (laquelle correspond la demande européenne publiée 0536020), la demanderesse a décrit et revendiqué des produits colloïdaux contenant du bore et du phosphore, obtenus par un procédé dans lequel on prépare un sulfonate alcalin ou alcalino-terreux surbasique boraté ; on fait réagir sur ce produit un sulfure de phosphore et on sépare le produit résultant. Ces produits sont également utilisés comme additifs antiusure et extrême-pression dans les huiles et graisses lubrifiantes. On peut encore citer la demande de brevet français publiée 2689031 (correspondant à la demande européenne publiée 0562912), qui décrit et revendique des produits colloïdaux, eux aussi utilisables comme additifs antiusure et extrême-pression dans les huiles lubrifiantes. Ils sont définis comme étant obtenus par réaction d'un composé détergent surbasé (tel qu'un sulfonate, un phénate, un salicylate ou un naphaté alcalin ou alcalino-terreux surbasé par un carbonate ou un hydroxyde alcalin ou alcalino-terreux) avec un acide carboxylique soufré.

Dans les cas précités, les modifications apportées au coeur des micelles étaient partielles et il restait du carbonate alcalin ou alcalino-terreux résiduel.

On a maintenant découvert qu'il était possible de modifier des micelles par action de différents acides sur la totalité de la réserve alcaline du substrat. Le coeur des nouvelles micelles obtenues est alors totalement exempt de carbonate, mais contient les sels de métal alcalino-terreux (principalement de calcium et/ou de magnésium) des acides mis en jeu. Ces sels sont réputés intrinsèquement insolubles dans les milieux hydrocarbonés. Ils sont ici solubilisés sous forme colloïdale et constituent le coeur des micelles.

Dans son principe, la technique de l'invention consiste essentiellement à modifier le coeur d'une micelle de carbonate de métal alcalino-terreux préexistante jusqu'à obtention d'une nouvelle micelle exempte de carbonate, sans que cela porte atteinte à la stabilité colloïdale des produits obtenus.

D'une manière générale, les produits colloïdaux de l'invention sont préparés par un procédé qui comprend une étape facultative (a) de modification partielle de la réserve alcaline d'un produit colloïdal contenant au moins un carbonate de métal alcalino-terreux, par action d'un composé choisi parmi les acides alkylsulfoniques et alkylarylsulfoniques et leurs sels et les acides carboxyliques aliphatiques à longue chaîne (par exemple d'au moins 10 atomes de carbone) tels que l'acide stéarique, et leurs sels, cette modification, lorsqu'elle est effectuée, pouvant affecter une proportion allant jusqu'à 70 %, plus particulièrement une proportion de 30 à 60 % de la réserve de basicité du produit colloïdal de départ ; et une étape (b) de neutralisation de la réserve de basicité résiduelle du produit colloïdal par au moins un acide dit "fonctionnel" contenant du bore et/ou du phosphore et/ou du soufre. Les sels formés dans l'étape (a) sont solubles dans l'huile et sont localisés à la périphérie de la micelle. Les sels formés dans l'étape (b) sont insolubles dans l'huile et constituent le coeur de la micelle.

Les substrats de départ sont constitués en général de carbonates de métal alcalino-terreux (plus particulièrement le magnésium et/ou le calcium) micellisés par un sulfonate surbasique. Ils présentent une réserve de basicité qui peut aller par exemple de 200 à environ 600 (TBN ou indice totale de base en mg de potasse par g de produit).

Ces substrats sont connus de l'homme du métier comme additifs détergents surbasiques. Certains d'entre eux et leur préparation ont été décrits par exemple dans les brevets US 2 865 956, 3 150 088, 3 537 996, 3 830 739, 3 865 737, 4 148 740, 3 953 519, 3 966 621 et 4 505 830 et le brevet français 2 101 813. Il existe des variantes de la réaction de surbasification qui font notamment appel à des carbonates préformés à partir d'alcoxydes et de  $CO_2$  avant la mise en contact avec le sel alcalin ou alcalino-terreux du composé acide ; elles sont décrites notamment dans les brevets US 2 956 018, 3 932 289 et 4 104 180.

Les acides sulfoniques utilisés dans l'étape (a) de modification sont connus et décrits dans de nombreux documents, par exemple dans le brevet français 2 101 813.

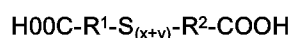
Dans ces acides sulfoniques, la portion hydrocarbonée de la molécule présente avantageusement une

masse moléculaire au moins égale à 370 pour assurer la miscibilité des sulfonates correspondants dans les huiles minérales. Il peut s'agir d'acides dits "naturels", issus de la sulfonation de coupes pétrolières, ou d'acides synthétiques préparés par sulfonation de charges préparées par voie synthétique : les hydrocarbures alkényliques, tels que polyisobutènes (brevet US 4 159 956), les hydrocarbures alkylaryliques, comme par exemple les postdodécylbenzènes obtenus comme produit de queue de la fabrication du dodécylbenzène.

Dans l'étape (b) du procédé de préparation des produits colloïdaux de l'invention, les acides dits "fonctionnels" peuvent être introduits directement dans le milieu réactionnel ou peuvent être formés in situ.

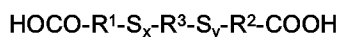
Comme acides fonctionnels introduits directement, on peut citer par exemple les acides boriques, en particulier l'acide orthoborique ou l'acide métaborique, les acides phosphoriques et leurs dérivés ; ainsi que les acides carboxyliques soufrés, répondant à la formule générale :  $X-R^1S_x-R^3-S_y-R^3-COOH$  dans laquelle  $R^1$  et  $R^2$  représentent chacun un radical hydrocarboné divalent, par exemple un radical alkylène de 1 à 6 atomes de carbone, ou un radical phénylidène,  $R^3$  représente une simple liaison ou un radical hydrocarboné divalent, par exemple un radical alkylène de 1 à 4 atomes de carbone, X représente un atome d'hydrogène ou un groupement carboxylique; x et y ont chacun une valeur moyenne de 1 à 4 lorsque  $R^3$  est un radical hydrocarboné divalent, et la somme (x + y) a une valeur moyenne de 1 à 4 lorsque  $R^3$  représente une simple liaison.

Plus particulièrement, lorsque  $R^3$  est une simple liaison et X représente COOH, les acides carboxyliques soufrés sont de la forme:



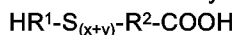
et on peut en donner comme exemples les acides thio-, dithio-, trithio- et tétrathiodiglycoliques, dipropioniques et dibutyriques, ainsi que l'acide 2,2' -dithiodibenzoïque..

Lorsque  $R^3$  est un radical hydrocarboné divalent et X un groupement carboxylique, les acides sont de la forme:



et on peut en donner comme exemples les acides méthylène- et éthylène-bis (thio-, dithio- et trithioacétique) et les acides méthylène- et éthylène-bis (thio-, dithio- et trithiopropioniques).

Enfin, lorsque  $R^3$  est une simple liaison et X un atome d'hydrogène, les acides sont de la forme



et on peut en donner comme exemples les acides éthylthio-, dithio- et trithio-acétiques, propioniques et butyriques.

Des méthodes de préparation de ces acides carboxyliques soufrés ont été décrites dans la demande de brevet français 2 689 031 déjà citée plus haut.

Lorsque, dans la préparation des produits colloïdaux de la présente invention, on forme les acides in situ, ces acides peuvent être formés plus particulièrement entre d'une part, les sulfures de phosphore, en particulier  $P_4S_{10}$ , et leurs dérivés, les oxydes de phosphore, tels que  $P_2O_5$ , les oxydes de bore, tel que  $B_2O_3$  et leurs mélanges ; et d'autre part de l'eau et/ou un monoalcool aliphatique, tel que par exemple le méthanol.

Les acides ci-dessus peuvent être mis en jeu séparément ou en mélanges selon différentes combinaisons. On peut en particulier introduire directement au moins un acide, tout en en formant au moins un autre in situ.

La préparation des produits colloïdaux selon l'invention est en général réalisée au sein d'un solvant organique, qui peut consister plus particulièrement en un hydrocarbure aliphatique (tel par exemple qu'un hexane, un heptane, un octane ou un nonane), un hydrocarbure cycloaliphatique (tel par exemple que le cyclohexane), un hydrocarbure aromatique (tel par exemple que le toluène ou un xylène), éventuellement associés à du tétrahydrofurane ou du méthanol, utilisés comme co-solvants.

On peut en outre opérer en présence d'une huile de dilution.

La température de réaction des étapes (a) et (b) va par exemple de la température ambiante jusqu'à la température de reflux du solvant utilisé.

Les produits de l'invention se caractérisent par leur teneur élevée en bore et/ou en soufre et/ou en phosphore à l'état colloïdal. Les teneurs en ces éléments actifs sont plus élevées que celles observées dans l'art antérieur lors de la modification partielle de micelles contenant du carbonate de calcium et/ou du carbonate de sodium, par exemple dans la demande de brevet français 2 681 872 et dans la demande de brevet français 2 689 031 précitées.

Ainsi, la teneur en soufre des produits colloïdaux de l'invention peut aller par exemple jusqu'à environ 30 % en masse, la teneur en bore jusqu'à environ 15 % en masse, et la teneur en phosphore jusqu'à environ 15 % en masse, ces pourcentages étant comptés par rapport à la masse de matière active. Par ailleurs, la teneur des produits colloïdaux de l'invention en calcium et/ou en magnésium peut aller par exemple jusqu'à environ 25 % en masse. Dans ces produits, le calcium et le magnésium, ne sont plus sous forme de carbonates comme cela a pu être montré par les spectres infrarouge des produits, qui ne comportent pas de bande correspondant à l'ion carbonate. Cela confirme la substitution complète des carbonates du coeur de la micelle par les sels des acides introduits. En outre, des essais de dialyse permettent de localiser le bore et/ou le soufre et/ou le

phosphore dans le concentrat de dialyse, confirmant ainsi la micellisation des sels formés et leur insolubilité intrinsèque dans les huiles.

5 Les produits colloïdaux renfermant du bore et/ou du soufre et/ou du phosphore selon l'invention constituent d'excellents additifs antiusure et extrême-pression. Les additifs antiusure et extrême-pression sont incorporés aux lubrifiants lorsque ceux-ci sont destinés à lubrifier des organes soumis à des contraintes mécaniques importantes, tels que la distribution dans les moteurs thermiques, les engrenages, les roulements ou les butées. Des contraintes mécaniques importantes apparaissent également lors de l'usinage des métaux, qu'il s'agisse de coupe ou de formage.

10 En outre, les produits colloïdaux renfermant du bore et/ou du soufre, et/ou du phosphore selon l'invention sont doués d'une grande stabilité thermique ce qui autorise leur emploi dans les lubrifiants soumis en service à des températures très élevées pouvant atteindre 160°C, comme dans certains carters de moteurs poussés, dans des transmissions très chargées ou des coupes de métaux à grande vitesse.

15 Dans l'utilisation des produits de l'invention comme additifs pour huiles lubrifiantes et graisses, on peut les incorporer à celles-ci par exemple à une concentration de 0,1 à 25 % en masse, de préférence de 1 à 15 % en masse.

20 Les huiles lubrifiantes (ou les graisses) contiennent en outre en général un ou plusieurs autres additifs tels que des additifs améliorant l'indice de viscosité, des additifs d'abaissement du point d'écoulement, des antioxydants, des antirouille, des additifs anticorrosion du cuivre, des antimousse, des dispersants, des détergents, des réducteurs de frottement, avec lesquels les produits de l'invention sont compatibles.

Les exemples suivants illustrent l'invention. Les figures annexées montrent des spectres infrarouges

- d'un sulfonate de calcium surbasique de TBN 500 et des produits des exemples 2, 4 et 7 (figures 1 à 4))
- 25 - d'un sulfonate de calcium surbasique de TBN 410 et des produits des exemples 11 et 12 (figures 5 à 7).

#### Exemple 1 :

30 Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50g d'un sulfonate de calcium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente à 500 mg de KOH par gramme de produit (soit ici 0,4456 équivalent basique), que l'on dissout dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. A ce milieu, on ajoute à 130°C une solution de 65,5 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire moyenne équivalente à 700 (soit 0,094 équivalent acide) dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. Après élimination de l'eau de réaction par entraînement azéotropique, on introduit à une température comprise entre 50°C et 70°C, une solution de 0,176 g (0,352 équivalent acide) d'acide dithiodiglycolique dans 80 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne. La totalité de la réserve alcaline est ainsi consommée. La durée de l'addition est comprise entre 1 et 2 heures. On ajoute alors 200 cm<sup>3</sup> de xylène puis on procède à l'élimination du tétrahydrofuranne et de l'eau de réaction par distillation. Le milieu est maintenu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on ajoute 60 g d'huile 130 Neutral, puis on procède à la filtration du milieu, suivie de l'évaporation sous pression réduite du xylène. On recueille un produit homogène et limpide, qui contient :

Ca = 5,3 % en masse

S = 6,7 % en masse

#### Exemple 2 :

45 Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50 g d'un sulfonate de calcium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente à 500 mg de KOH par gramme de produit (soit ici 0,4456 équivalent basique), que l'on dissout dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. A ce milieu, on ajoute à 130°C une solution de 32,9 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire moyenne équivalente à 700 (soit 0,047 équivalent acide) dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. Après élimination de l'eau de réaction par entraînement azéotropique, on introduit à une température comprise entre 50°C et 70°C, une solution de 36,3 g (0,40 équivalent acide) d'acide dithiodiglycolique dans 80 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne. La totalité de la réserve alcaline est ainsi consommée. La durée de l'addition est comprise entre 1 et 2 heures. On ajoute alors 200 cm<sup>3</sup> de xylène puis on procède à l'élimination du tétrahydrofuranne et de l'eau de réaction par distillation. Le milieu est maintenu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on ajoute 40 g d'huile 130 Neutral, puis on procède à la filtration du milieu, suivie de l'évaporation sous pression réduite du xylène. On recueille un produit homogène et limpide, qui contient :

Ca = 6,1 % en masse

S = 8,9 % en masse.

**Exemple 3 :**

5 Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50 g d'un sulfonate de calcium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente à 500 mg de KOH par gramme de produit (soit ici 0,4456 équivalent basique), que l'on dissout dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. A ce milieu, on ajoute à 130°C une solution de 39,1 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire moyenne équivalente à 700 (soit 0,056 équivalent acide) dans 100 cm<sup>3</sup> de xylène. Après élimination de l'eau de réaction par entraînement azéotropique, on introduit dans le milieu 50 cm<sup>3</sup> de méthanol et on remplace le séparateur de Dean et Stark par un dispositif de Soxhlet dont la cartouche est remplie par 24,0 g (0,397 mole) d'acide orthoborique. Le mélange réactionnel est alors maintenu à reflux jusqu'à dissolution et extraction complète de l'acide borique. Le méthanol est ensuite distillé, puis l'eau de réaction est éliminée par entraînement azéotropique. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu puis à l'évaporation sous pression réduite du xylène. On recueille 97,5 g d'un produit homogène et limpide, qui contient :

15 Ca = 9,4 % en masse

B = 4,7 % en masse

**Exemple 4 :**

20 Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50 g d'un sulfonate de calcium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente à 500 mg de KOH par gramme de produit (soit ici 0,4456 équivalent basique), que l'on dissout dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. A ce milieu, on ajoute à 130°C une solution de 39,1 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire moyenne équivalente à 700 (soit 0,056 équivalent acide) dans 100 cm<sup>3</sup> de xylène. Après élimination de l'eau de réaction par entraînement azéotropique, on introduit dans le milieu 50 cm<sup>3</sup> de méthanol et on remplace le séparateur de Dean et Stark par un dispositif de Soxhlet dont la cartouche est remplie par 48,2 g (0,779 mole) d'acide orthoborique. Le mélange réactionnel est alors maintenu à reflux jusqu'à dissolution complète de l'acide borique. Le méthanol est ensuite distillé, puis l'eau de réaction est éliminée par entraînement azéotropique. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu puis à l'évaporation sous pression réduite du xylène.

30 On recueille 107 g d'un produit homogène et limpide, qui contient :

Ca = 12,3 % en masse

B = 9,0 % en masse

**Exemple 5 :**

35 Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50 g d'un sulfonate de calcium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente à 500 mg de KOH par gramme de produit (soit ici 0,4456 équivalent basique), que l'on dissout dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. A ce milieu, on ajoute à 130°C une solution de 39,1 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire moyenne équivalente à 700 (soit 0,056 équivalent acide) dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. Après élimination de l'eau de réaction par entraînement azéotropique, on introduit dans le milieu 50 cm<sup>3</sup> de méthanol et on remplace le séparateur de Dean et Stark par un dispositif de Soxhlet dont la cartouche est remplie par 24,1 g (0,389 mole) d'acide orthoborique. Le mélange réactionnel est alors maintenu à reflux jusqu'à dissolution complète de l'acide borique. Le méthanol est ensuite distillé puis l'eau de réaction est éliminée par entraînement azéotropique. On répète l'opération avec la même quantité d'acide borique. Après retour à la température ambiante on ajoute 21,8 g d'huile 130 Neutral puis on procède à la filtration du milieu et à l'évaporation sous pression réduite du xylène. On recueille 130,8 g d'un produit homogène et limpide, qui contient :

45 Ca = 9,4 % en masse

B = 6,4 % en masse

**Exemple 6 :**

55 Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et de Spark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50 g d'un sulfonate de calcium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente à 500 mg de KOH par gramme de produit (soit ici 0,4456 équivalent basique), que l'on dissout dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. A ce milieu, on ajoute à 130°C une solution de 55,2 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire moyenne équivalente à 700 (soit 0,079 équivalent acide) dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. Après élimination de l'eau de réaction par entraînement azéotropique, on introduit dans le réacteur, à la température ambiante 20,4 g (0,917 mole) de pentasulfure de phosphore que l'on maintient en dispersion sous une bonne agitation. On introduit alors en 45 mi-

nutes, à une température n'excédant pas 50°C, une solution de 16,5 g d'eau dans 80 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne. Le milieu est ensuite maintenu à 50°C jusqu'à disparition du pentasulfure de phosphore, puis on élimine par distillation le tétrahydrofuranne et l'eau. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation du xylène sous pression réduite. On recueille 101,2 g d'un produit homogène et limpide, qui contient :

Ca = 8,1 % en masse

P = 5,1 % en masse

S = 4,0 % en masse

#### Exemple 7 :

Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50 g d'un sulfonate de calcium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente à 500 mg de KOH par gramme de produit (soit ici 0,4456 équivalent basique), que l'on dissout dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. A ce milieu, on ajoute à 130°C une solution de 39,2 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire moyenne équivalente à 700 (soit 0,059 équivalent acide) dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. Après élimination de l'eau de réaction par entraînement azéotropique, on introduit dans le réacteur, à la température ambiante 21,65 g (0,974 mole) de pentasulfure de phosphore que l'on maintient en dispersion sous une bonne agitation. On introduit alors en 45 minutes, à une température n'excédant pas 50°C une solution de 8,8 g d'eau dans 80 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne. Le milieu est ensuite maintenu à 50°C jusqu'à disparition du pentasulfure de phosphore, puis on élimine par distillation le tétrahydrofuranne et l'eau. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation du xylène sous pression réduite. On recueille 94,0 g d'un produit homogène et limpide, qui contient :

Ca = 8,7 % en masse

P = 5,9 % en masse

S = 4,0 % en masse

#### Exemple 8 :

Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50 g d'un sulfonate de calcium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente à 500 mg de KOH par gramme de produit (soit ici 0,4456 équivalent basique), que l'on dissout dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. A ce milieu, on ajoute à 130°C une solution de 39,1 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire moyenne équivalente à 700 (soit 0,056 équivalent acide) dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. Après élimination de l'eau de réaction par entraînement azéotropique, on introduit dans le milieu 50 cm<sup>3</sup> de méthanol et on remplace le séparateur de Dean et Stark par un dispositif de Soxhlet dont la cartouche est remplie par 6,0 g (0,097 mole) d'acide orthoborique. Le mélange réactionnel est alors maintenu à reflux jusqu'à dissolution et extraction complète de l'acide borique. Le méthanol est ensuite distillé puis l'eau de réaction est éliminée par entraînement azéotropique. Après retour à la température ambiante, on remplace le dispositif de Soxhlet par une ampoule de coulée et on disperse dans le milieu 10,8 g (0,049 mole) de pentasulfure de phosphore. On introduit alors en 45 minutes une solution de 4,4 g d'eau dans 50 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne en maintenant la température à une valeur inférieure à 50°C. On poursuit l'agitation jusqu'à consommation totale du pentasulfure de phosphore, puis on élimine par distillation le tétrahydrofuranne et l'eau. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du xylène. On recueille un produit homogène et limpide, qui contient :

Ca = 9,1 % en masse

B = 1,1 % en masse

P = 2,8 % en masse

S = 2,8 % en masse.

#### Exemple 9 :

Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50 g d'un sulfonate de calcium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente à 500 mg de KOH par gramme de produit (soit ici 0,4456 équivalent basique), que l'on dissout dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. A ce milieu on ajoute à 130°C une solution de 39,1 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire moyenne équivalente à 700 (soit 0,056 équivalent acide) dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. Après élimination de l'eau de réaction par entraînement azéotropique, on introduit dans le réacteur à la température ambiante 10,8 g de pentasulfure

de phosphore (0,048 mole) que l'on maintient en dispersion sous une bonne agitation. On introduit alors en 45 minutes, à une température n'excédant pas 50°C une solution de 4,4 g d'eau dans 50 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne. Le milieu est ensuite maintenu à 50°C jusqu'à disparition du pentasulfure de phosphore, puis on élimine par distillation le tétrahydrofuranne et l'eau. Après retour à la température ambiante, on introduit 50 cm<sup>3</sup> de méthanol, puis on remplace le séparateur de Dean et Stark par un dispositif de Soxhlet dont la cartouche est remplie par 6,0 g d'acide orthoborique. Le mélange réactionnel est alors maintenu à reflux jusqu'à dissolution complète de l'acide orthoborique. Le méthanol est alors distillé, puis l'eau de réaction est éliminée par entraînement azéotropique. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu puis à l'évaporation sous pression réduite du xylène. On recueille 92 g d'un produit homogène et limpide, qui contient :

Ca = 10,4 % en masse  
 P = 2,8 % en masse  
 S = 4,3 % en masse  
 B = 0,9 % en masse

#### Exemple 10 :

Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50 g d'un sulfonate de calcium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente à 500 mg de KOH par gramme de produit (soit ici 0,4456 équivalent basique), que l'on dissout dans 350 cm<sup>3</sup> de xylène. A ce milieu on ajoute à 130°C une solution de 39,1 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire moyenne égale à 700 (soit 0,056 équivalent acide) dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. Après élimination de l'eau de réaction par entraînement azéotropique, on introduit dans le réacteur à une température comprise entre 50°C et 70°C, une solution de 17,75 g (0,195 équivalent acide) d'acide dithiodiglycolique dans 50 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne. La durée de l'addition est comprise entre 1 et 2 heures. Après élimination du tétrahydrofuranne par distillation, on disperse dans le milieu à la température ambiante 18,8 g de pentasulfure de phosphore (soit 0,048 mole), puis on introduit en 45 minutes une solution de 4,4 g d'eau dans 80 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne. Le milieu est maintenu à 50°C jusqu'à disparition du pentasulfure de phosphore. Après ajout de 20 g d'huile 130 Neutral, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation des solvants sous pression réduite. On recueille un produit homogène qui contient :

Ca = 6,0 % en masse  
 S = 4,7 % en masse  
 P = 2,5 % en masse

#### Exemple 11 :

Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50 g d'un sulfonate de calcium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente à 410 mg de KOH par gramme de produit (soit ici 0,366 équivalent basique), que l'on dissout dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. A ce milieu, on ajoute à 130°C une solution de 25,1 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire moyenne équivalente à 700 (soit 0,0358 équivalent acide) dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. Après élimination de l'eau de réaction par entraînement azéotropique, on introduit à une température comprise entre 50°C et 70°C, une solution de 30,0 g (0,165 équivalent acide) d'acide dithiodiglycolique dans 80 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne. La totalité de la réserve alcaline est ainsi consommée. La durée de l'addition est comprise entre 1 et 2 heures. On ajoute alors 200 cm<sup>3</sup> de xylène, puis on procède à l'élimination du tétrahydrofuranne et de l'eau de réaction par distillation. Le milieu est maintenu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante on ajoute 20 g d'huile 130 Neutral, puis on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du xylène. On recueille 111 g d'un produit homogène et limpide, qui contient :

Ca = 6,7 % en masse  
 S = 9,85 % en masse

#### Exemple 12 :

Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50 g d'un sulfonate de calcium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente à 410 mg de KOH par gramme de produit (soit ici 0,366 équivalent basique), que l'on dissout dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. A ce milieu, on ajoute à 130°C une solution de 25,1 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire moyenne équivalente à 700 (soit 0,0358 équivalent acide) dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. Après élimination de l'eau de réaction par en-

traînement azéotropique, on introduit dans le réacteur, à la température ambiante, 18,3 g (0,0824 mole) de pentasulfure de phosphore que l'on maintient en dispersion sous une bonne agitation. On introduit alors en 45 minutes à une température n'excédant pas 50°C, une solution de 7,4 g d'eau dans 50 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne. Le milieu est ensuite maintenu à 50°C jusqu'à la disparition du pentasulfure de phosphore, puis on élimine par distillation le tétrahydrofuranne et l'eau. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation du xylène sous pression réduite. On recueille 77 g d'un produit homogène et limpide, qui contient :

Ca = 9,2 % en masse

P = 4,7 % en masse

S = 4,1 % en masse

#### Exemple 13 :

Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50 g d'un sulfonate de calcium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente à 420 mg de KOH par gramme de produit (soit ici 0,374 équivalent basique), que l'on dissout dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. A ce milieu, on ajoute à 130°C une solution de 26,6 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire moyenne équivalente à 700 (soit 0,038 équivalent acide) dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. Après élimination de l'eau de réaction par entraînement azéotropique, on introduit dans le réacteur, à la température ambiante, 18,6 g (0,0838 mole) de pentasulfure de phosphore que l'on maintient en dispersion sous une bonne agitation. On introduit alors en 45 minutes à une température n'excédant pas 50°C, une solution de 7,6 g d'eau dans 50 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne. Le milieu est ensuite maintenu à 50°C jusqu'à disparition du pentasulfure de phosphore, puis on élimine par distillation le tétrahydrofuranne et l'eau. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation du xylène sous pression réduite. On recueille 73 g d'un produit homogène et limpide, qui contient :

Ca = 9,6 % en masse

P = 5,9 % en masse

S = 4,4 % en masse

#### Exemple 14 :

Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50 g d'un sulfonate de magnésium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente à 400 mg de KOH par gramme de produit (soit ici 0,356 équivalent basique), que l'on dissout dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. A ce milieu, on ajoute à 130°C une solution de 23,5 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire moyenne équivalente à 700 (soit 0,0336 équivalent acide) dans 150 cm<sup>3</sup> de xylène. Après élimination de l'eau de réaction par entraînement azéotropique, on introduit dans le réacteur, à la température ambiante, 17,9 g (0,0806 mole) de pentasulfure de phosphore que l'on maintient en dispersion sous une bonne agitation. On introduit alors en 45 minutes à une température n'excédant pas 50°C, une solution de 7,3 g d'eau dans 80 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne. Le milieu est ensuite maintenu à 50°C jusqu'à disparition du pentasulfure de phosphore, puis on élimine par distillation le tétrahydrofuranne et l'eau. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation du xylène sous pression réduite. On recueille un produit homogène et limpide, qui contient :

Mg = 7,9 % en masse

P = 3,7 % en masse

S = 4,0 % en masse

#### Exemple 15 : Examen des produits par spectrométrie infrarouge

L'examen des produits préparés dans les exemples 2, 4, 7, 11 et 12 par analyse infrarouge confirme la totale consommation du carbonate qui constituait le coeur de la micelle dans les produits de départ. En effet, aucun des spectres considérés ne présente de bande caractéristique des motifs carbonates à 862 cm<sup>-1</sup> ou à 1500 cm<sup>-1</sup>, bandes qui sont présentes dans les spectres des sulfonates surbasiques avant leur modification.

Les spectres des produits des exemples 2, 4 et 7 (figures 2, 3 et 4) sont à comparer au spectre du même sulfonate de calcium surbasique avant modification (figure 1). Les spectres des produits des exemples 11 et 12 (figures 6 et 7) sont à comparer au spectre du même sulfonate de calcium surbasique avant modification (figure 5).

Sur les spectres des figures 1 à 7, ont été portés en abscisses les nombres d'ondes en cm<sup>-1</sup> et en ordon-

nées les absorbances.

### Exemple 16 : Examen des produits par dialyse dans l'heptane à travers une membrane en latex

5

Les produits préparés selon les exemples précédents 2 à 9, 11 et 12 sont soumis à une dialyse en solution, dans l'heptane normal à travers une membrane en latex. Pour chaque essai, on détermine la fraction massique ayant dialysé (dialysat) et celle n'ayant pas dialysé (concentrat), cette dernière constituant la partie colloïdale. On détermine également pour chaque fraction la concentration en phosphore et/ou en soufre et/ou en bore. Les résultats figurent dans le Tableau I ci-après.

10

Tableau I

15

20

25

30

35

40

DE L'EXEMPLE	CONCENTRAT				DIALYSAT			
	Concentrat (% en masse)	TENEUR EN ELEMENTS (% MASSE)			Dialysat (% masse)	TENEUR EN ELEMENTS (% MASSE)		
		B	P	S		B	P	S*
2	53,0			16,2	47,0			0,3
3	69,5	6,1			30,5	0,0		
4	61,6	13,9			28,4	0,0		
5	58,0	11,8			42,0	0,0		
6	68,9		6,7	6,3	31,1		0,0	0,3
7	68,3		7,9	5,8	31,7		0,0	0,3
8	68,1		4,1	4,8	31,9		0,0	0,4
9	66,9	1,3	4,2	5,9	33,1	0,0	0,0	0,8
11	56,1			17,2	43,9			0,5
12	62,2		8,1	6,0	37,8		0,0	0,8

\* La teneur en soufre de l'huile 130 Neutral utilisée lors de la synthèse est de 0,3 % en masse.

L'examen des résultats indique que le soufre, le bore, le phosphore contenus dans les produits de l'invention se retrouvent intégralement après dialyse dans le concentrat (c'est à dire dans la fraction colloïdale), et sont absents du dialysat.

### Exemple 17 : Évaluation des propriétés antiusure et extrême-pression

50

Les produits de l'invention sont évalués pour leurs propriétés antiusure et extrême-pression dans une huile minérale 130 Neutral. Les performances antiusure et extrême-pression sont évaluées sur machine 4 billes selon la norme ASTM D 2783. Les résultats figurent dans le Tableau II ci-après.

55

Tableau II

5	PRODUIT DE L'EXEMPLE	CONCENTRATION HUILE (% en masse)		PERFORMANCES ANTIUSURE ET EXTRÊME-PRESSION SUR MACHINE 4 BILLES		
		Additif	Ca	Indice charge/usure (daN)	Charge de soudure (daN)	Diamètre d'empreinte après 1 heure sous 40 daN (mm)
10	2	10	0,61	44	315	0,47
15	6	10	0,81	48	315	0,48
	6	15	1,22	60	400	0,43
	7	10	0,87	50	315	0,42
	7	15	1,29	67	400	0,43
20	8	10	0,91	44	315	0,41
	9	10	1,04	41	250	0,40
	12	10	0,92	53	315	0,41
25	13	10	0,96	52	315	0,44
Exemples comparatifs						
30	CaCO <sub>3</sub> colloïdal à 11,90 % de Ca	5	0,59	29	170	0,75
		10	1,19	36	200	0,36

### 35 Revendications

1- Produit colloïdal modifié, caractérisé en ce qu'il est obtenu par un procédé qui comprend :

- éventuellement une étape (a) dans laquelle on fait réagir sur un produit colloïdal contenant au moins un carbonate de métal alcalino-terreux sous forme micellaire, au moins un composé choisi parmi les acides alkylsulfoniques et alkylarylsulfoniques et leurs sels et les acides carboxyliques aliphatiques à longue chaîne et leurs sels de manière à modifier une proportion allant jusqu'à 70 % de la réserve de basicité du produit colloïdal de départ et

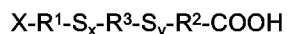
- une étape (b) dans laquelle on neutralise la réserve de basicité résiduelle par au moins un acide contenant au moins un élément choisi parmi le bore, le phosphore et le soufre.

2- Produit colloïdal selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit produit colloïdal de départ consiste essentiellement en au moins un carbonate de métal alcalino-terreux micellisé par un sulfonate de métal alcalino-terreux et présentant une réserve de basicité de 200 à 600 mg de potasse par gramme.

3- Produit colloïdal selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que, dans l'étape (a) on met en jeu une quantité d'acide ou de sel suffisante pour que la modification affecte une proportion de 30 à 60 % de la réserve de basicité du produit colloïdal de départ.

4- Produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, dans l'étape (b), l'acide contenant au moins un élément choisi parmi le bore, le phosphore et le soufre est introduit directement dans le milieu réactionnel.

5- Produit colloïdal selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit acide minéral est l'acide orthoborique ou métaborique ou l'acide phosphorique ou ses dérivés, et ledit acide organique est un acide carboxylique soufré répondant à la formule générale



dans laquelle R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent chacun un radical hydrocarboné divalent, R<sup>3</sup> représente une simple liaison ou un radical hydrocarboné divalent, X représente un atome d'hydrogène ou un groupement carboxylique ; x

et y ont chacun une valeur moyenne de 1 à 4 lorsque R<sup>3</sup> est un radical hydrocarboné divalent et la somme (x + y) a une valeur moyenne de 1 à 4 lorsque R<sup>3</sup> représente une simple liaison.

5 **6-** Produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que, dans l'étape (b), l'acide contenant au moins un élément choisi parmi le bore, le phosphore et le soufre, est formé in situ.

**7-** Produit colloïdal selon la revendication 6 caractérisé en ce que ledit acide est formé in situ entre d'une part un sulfure de phosphore et/ou un oxyde de phosphore et/ou un oxyde de bore, et d'autre part de l'eau et/ou un monoalcool aliphatique.

10 **8-** Produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on opère au sein d'un solvant organique choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques.

**9-** Produit colloïdal selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on utilise en outre un co-solvant choisi parmi le tétrahydrofurane et le méthanol.

**10-** Produit colloïdal selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisés en ce que l'on opère à une température allant de la température ambiante à la température de reflux du solvant utilisé.

15 **11-** Produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on opère au sein d'une huile de dilution.

**12-** Produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il renferme jusqu'à environ 15 % en masse de bore et/ou jusqu'à 30 % en masse de soufre, et/ou jusqu'à environ 15 % en masse de phosphore ainsi que jusqu'à environ 25 % en masse de calcium, et/ou jusqu'à environ 20 % en masse de magnésium.

20 **13-** Composition lubrifiante caractérisée en ce qu'elle comprend une proportion majeure d'au moins un lubrifiant minéral ou synthétique et une proportion mineure d'au moins un produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 12.

25 **14-** Composition lubrifiante selon la revendication 13, caractérisée en ce que le produit colloïdal y est incorporé à une concentration de 0,1 à 25 % en masse.

30

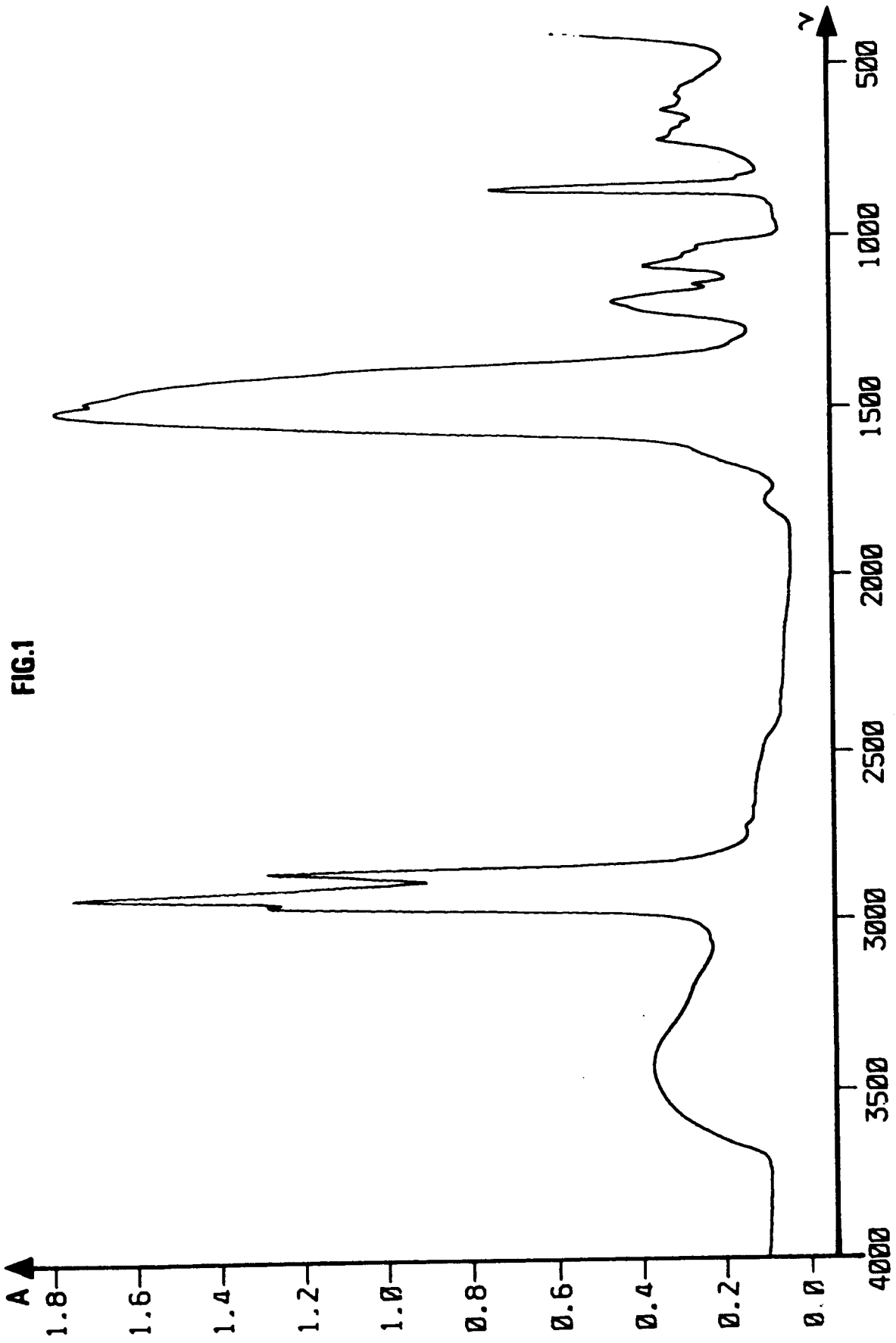
35

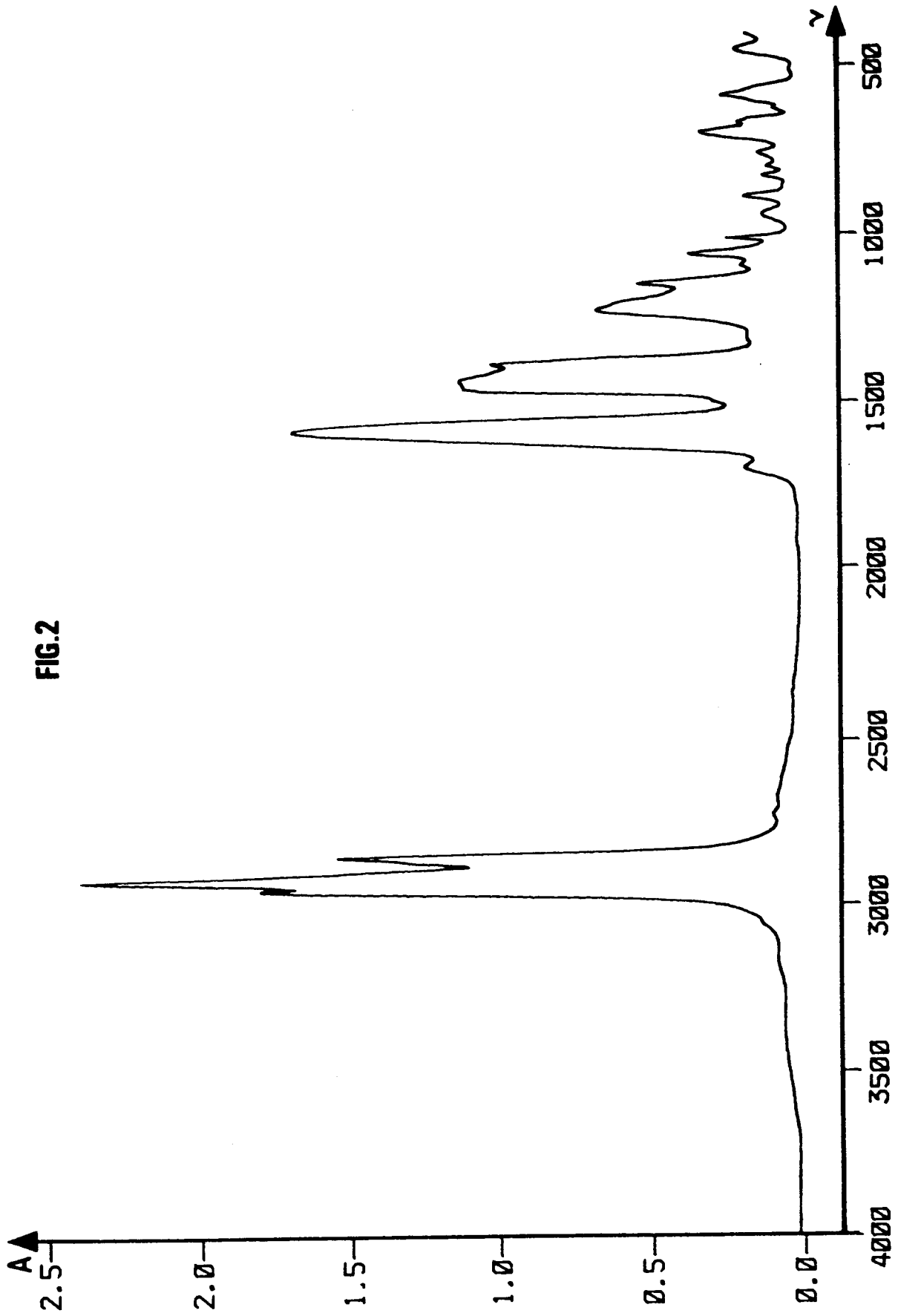
40

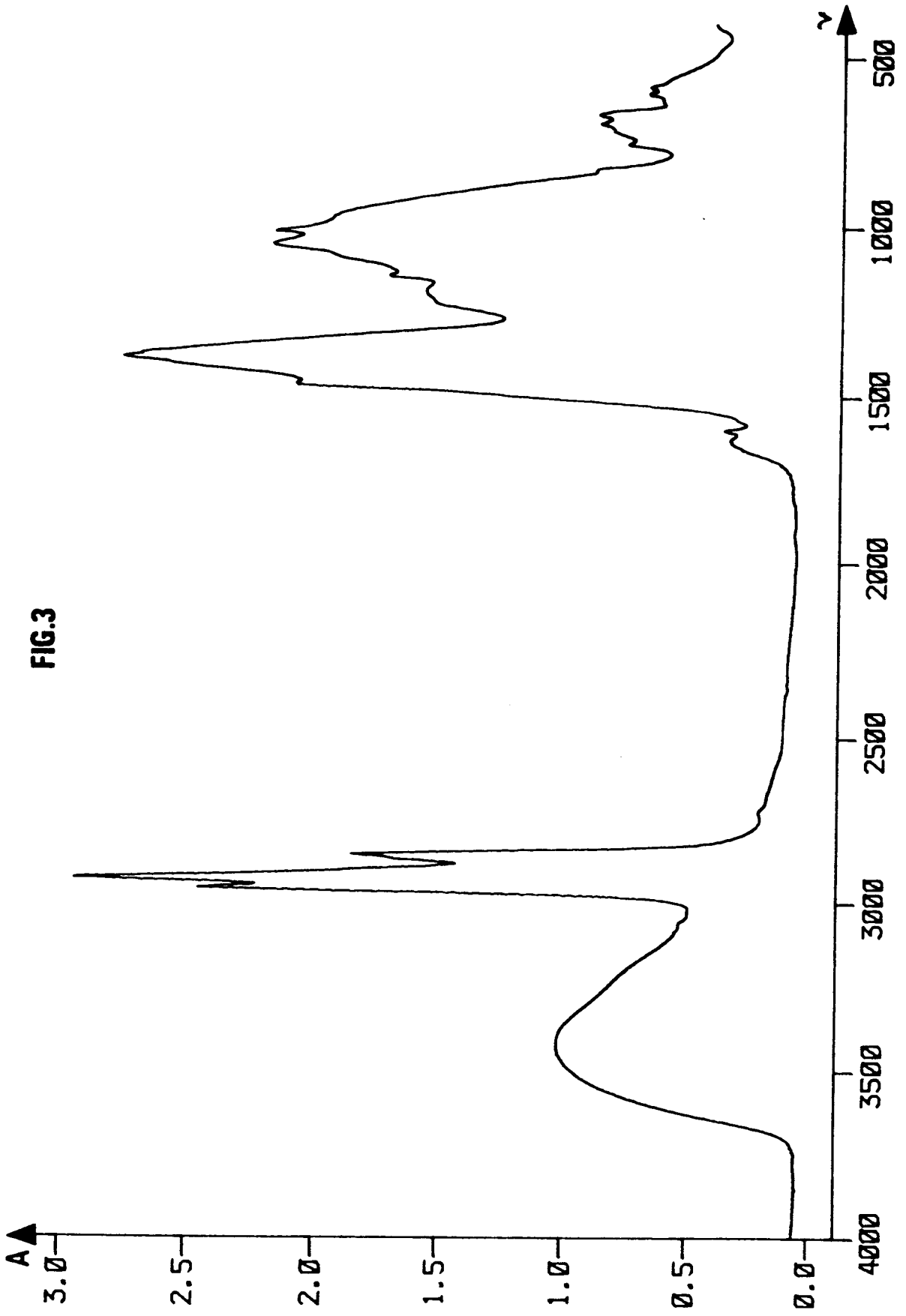
45

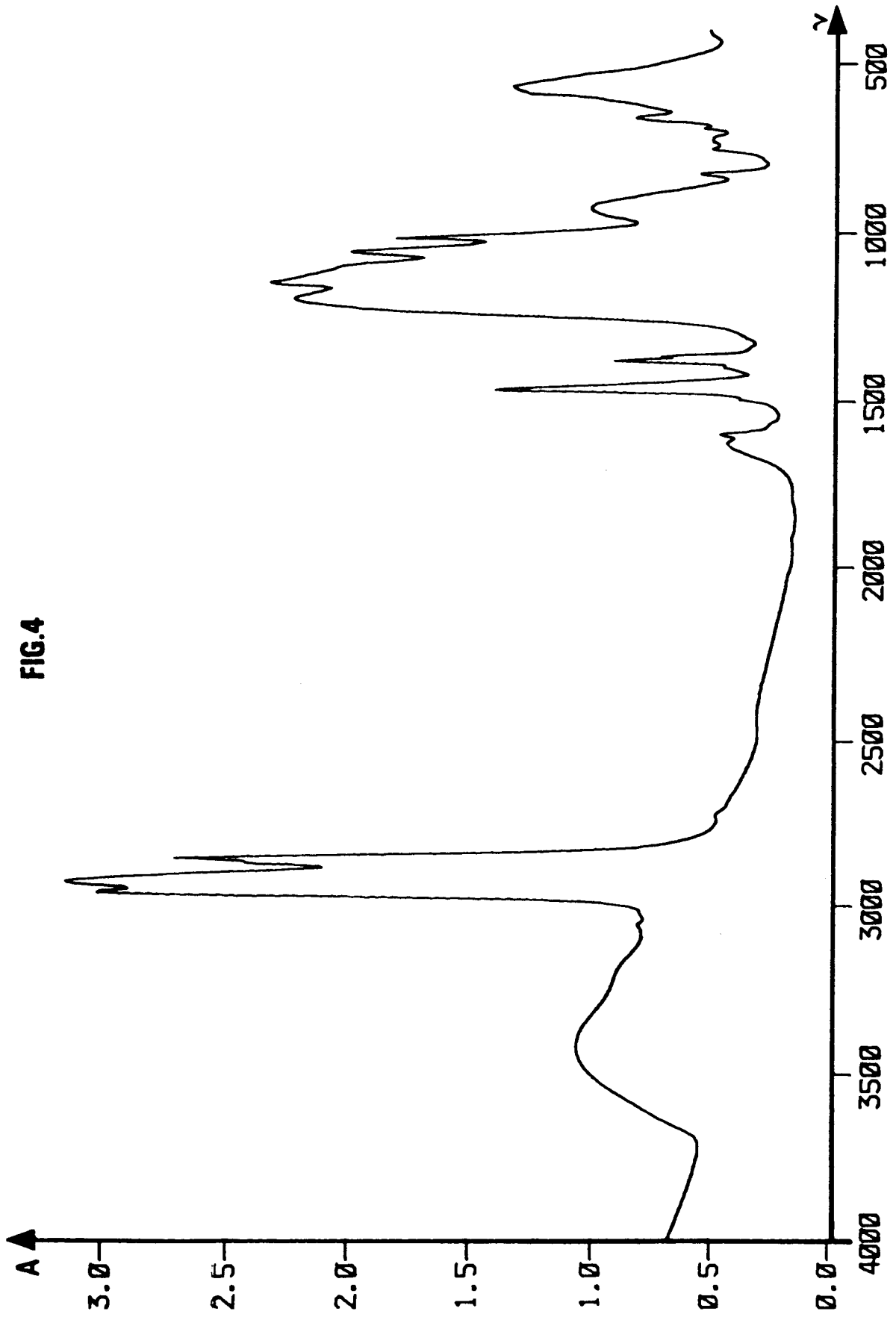
50

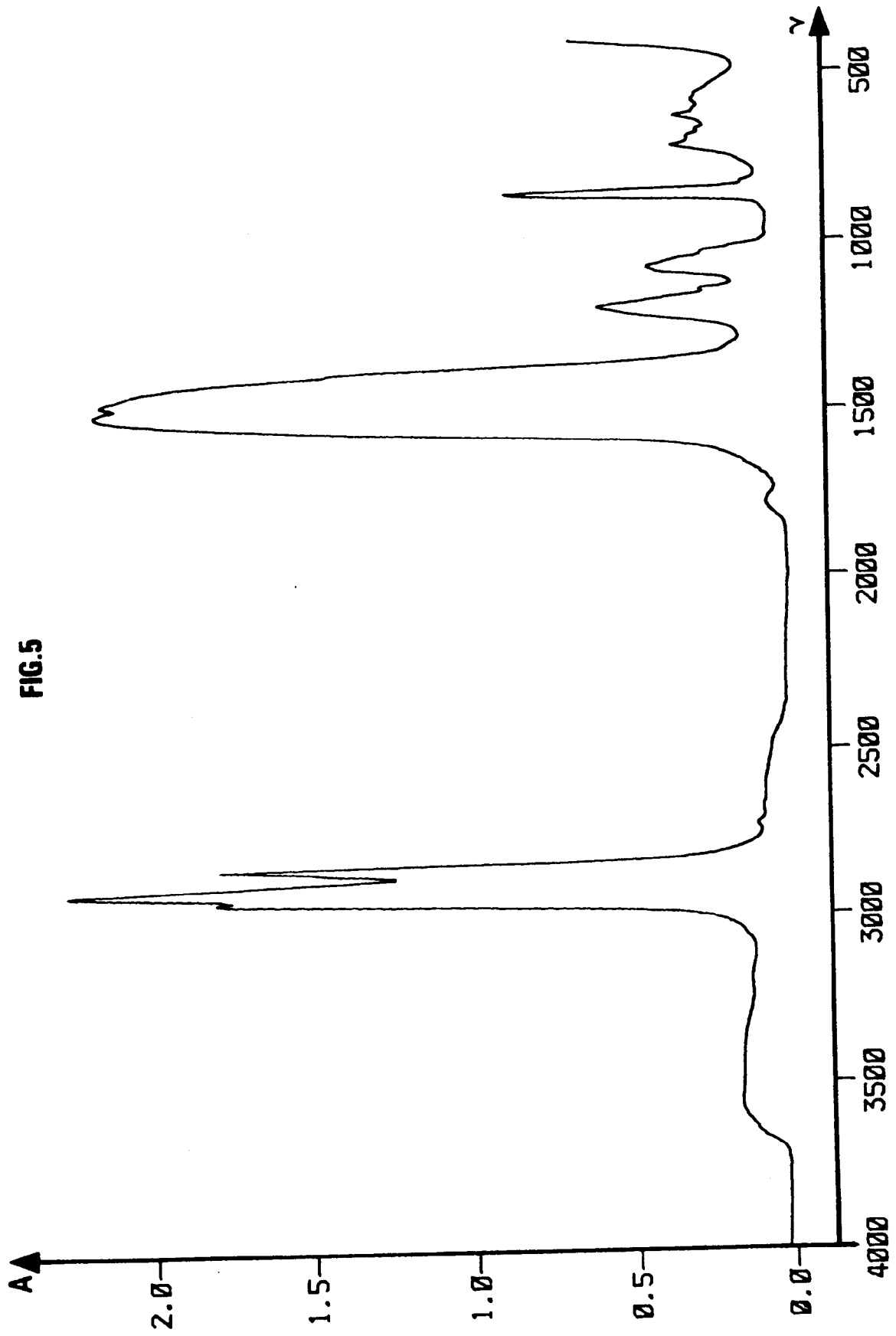
55

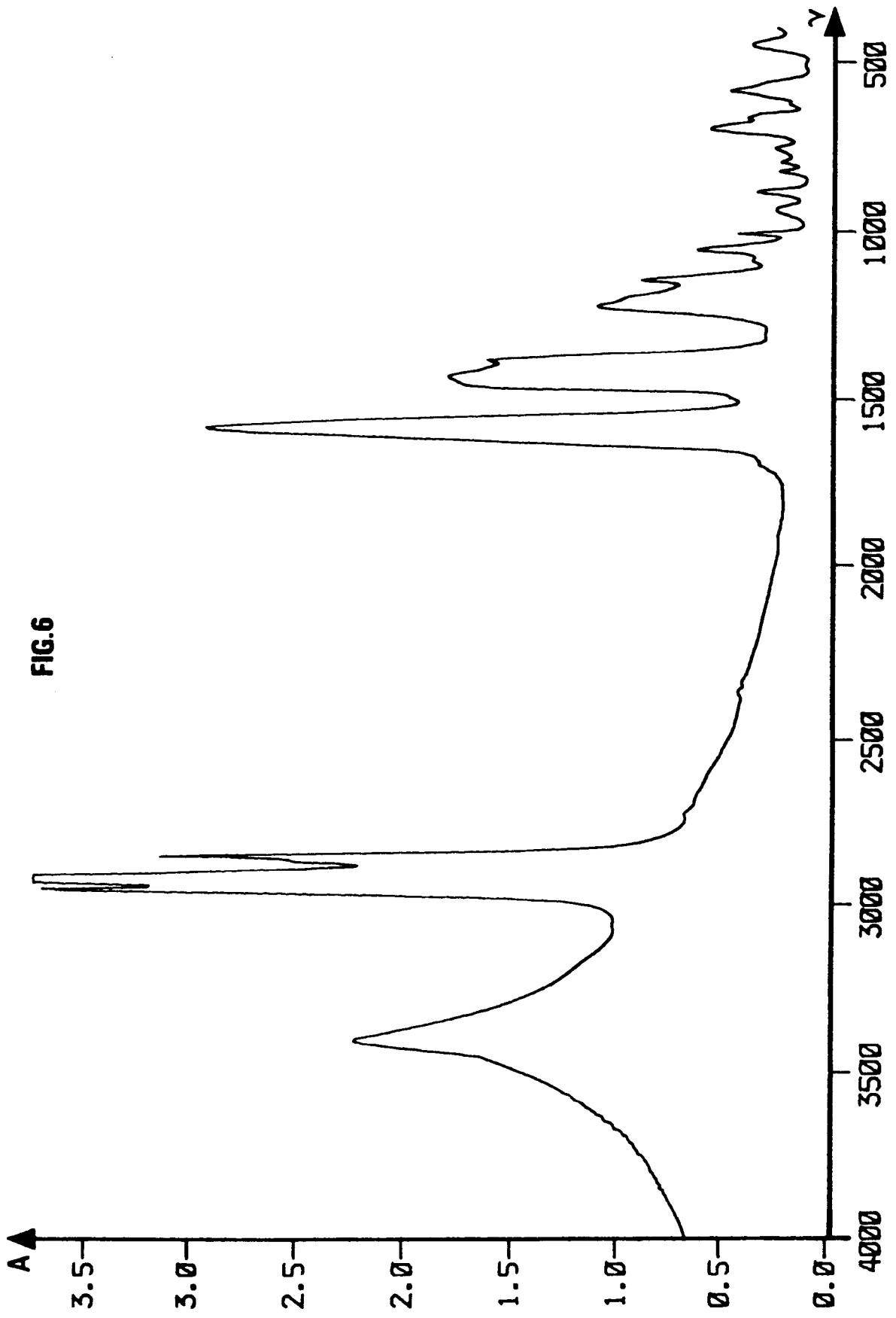


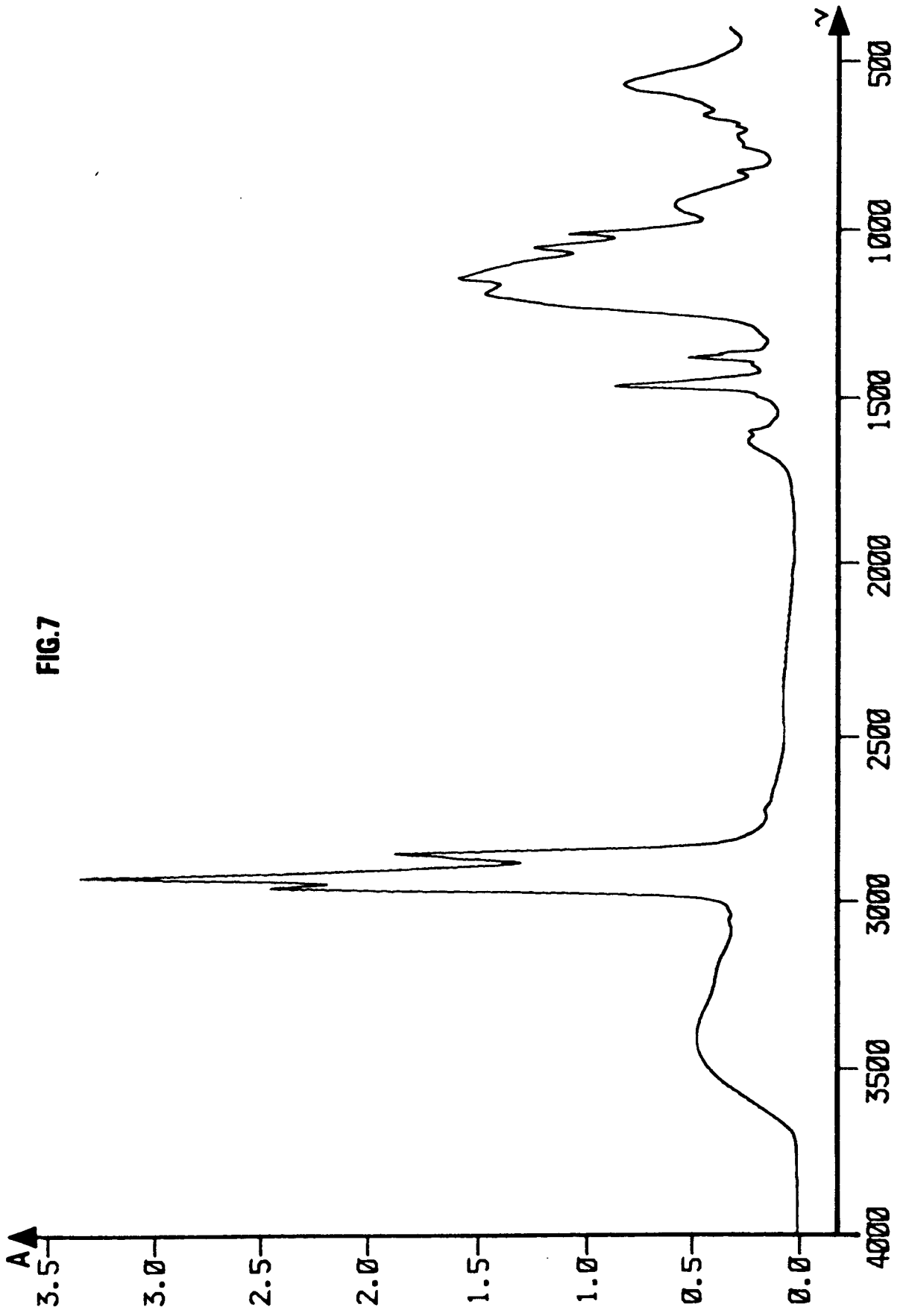














Office européen  
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 93 40 2746

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CL5)
D,X	FR-A-2 645 168 (IFP) * page 2, ligne 23 - page 6, ligne 12 * * page 11; exemple 8 * * revendications 1-13 * ---	1-14	C10M159/20 C10M159/24 C10M159/12
D,P, X	EP-A-0 562 912 (IFP) * page 3, ligne 26 - ligne 35; revendications 1-12 * ---	1-14	
D,P, X	EP-A-0 536 020 (IFP) * revendications 1-11,13,14 * ---	1-14	
X	US-A-4 328 111 (R.W.WATSON) * colonne 3, ligne 40 - colonne 4, ligne 39; revendication 1 * ---	1-6,8-14	
A	WO-A-88 04686 (THE LUBRIZOL) * revendications 1-30 * ---	1-14	
A	FR-A-2 554 825 (SHELL) * revendication 1 * ---	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5) C10M
A	US-A-3 480 548 (W.W.HELLMUTH) * colonne 4, ligne 63 - colonne 6, ligne 23; revendications 1,2,5,7,8,11,13 * ---	1-14	
A	US-A-2 417 429 (M.W.MCLENNAN) * colonne 4, ligne 64 - colonne 5, ligne 21 * ---	1-14	
A	GB-A-912 561 (U.B.BRAY) * page 8; exemple 12 * -----	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 7 Mars 1994	Examineur Rotsaert, L
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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		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	

EPO FORM 150 03.82 (F04C02)