



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 598 646 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **93402747.5**

(51) Int. Cl.⁵ : **C10M 159/24**

(22) Date de dépôt : **09.11.93**

(30) Priorité : **18.11.92 FR 9213933**

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

(84) Etats contractants désignés :
BE DE ES FR 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 : **Lallement, Jacques**
84/86 Boulevard Félix Faure
F-93300 Aubervilliers (FR)
Inventeur : **Hipeaux, Jean-Claude**
22, rue de la Fraternité
F-92700 Colombes (FR)
Inventeur : **Daoudal, Bertrand**
Domaine de l'Abbaye
F-89230 Pontigny (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)

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

(54) **Produits colloïdaux renfermant du soufre, et/ou du phosphore, et/ou du bore, leur préparation et leur utilisation comme additifs pour lubrifiants.**

(57) On décrit des produits colloïdaux renfermant un élément choisi parmi le soufre et le phosphore et éventuellement du bore, ainsi qu'un élément choisi parmi les métaux alcalins, alcalino-terreux et le zinc, micellisés au sein d'au moins un agent détergent. Ils peuvent être obtenus sous forme micellaire par réaction d'au moins un acide, minéral ou organique, renfermant du soufre et/ou du phosphore et éventuellement un acide renfermant du bore, ces acides étant introduits directement ou formés *in situ*, avec au moins un dérivé basique renfermant un métal alcalin et/ou un métal alcalino-terreux et/ou du zinc, en présence d'au moins un agent tensioactif. Ces produits colloïdaux sont utilisables comme additifs antiusure et extrême-pression dans les lubrifiants.

EP 0 598 646 A1

L'invention concerne de nouveaux produits colloïdaux compatibles avec les huiles lubrifiantes, leur préparation, leur utilisation comme additifs à action antiusure et extrême-pression dans les huiles minérales et synthétiques, par exemple dans les lubrifiants moteurs, les huiles d'engrenages, les fluides hydrauliques, les huiles pour le travail des métaux, les graisses, etc.

5 Ces nouveaux produits contiennent au moins un élément choisi parmi le soufre et le phosphore et éventuellement du bore, ainsi qu'un élément choisi parmi le calcium, le magnésium et le zinc, tous ces éléments étant à l'état colloïdal.

10 Les additifs détergents surbasiques sont connus depuis longtemps. 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, 3.953.519, 3.966.621 4.148.740, 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 CO₂ 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.

15 Il est également connu de modifier des additifs détergents surbasiques par incorporation de dérivés du bore, comme décrit par exemple dans les brevets US 3.907.691, 3.929.650, 4.965.003 et 4.965.004.

Enfin, la modification d'additifs détergents surbasiques par certains acides carboxyliques, des acides boriques ou des acides phosphoriques a également été décrite dans le brevet US 4.328.111, ainsi que dans la demande de brevet français publiée 2 689031 (à laquelle correspond la demande européenne publiée 0562912).

20 Par ailleurs, dans la demande de brevet français FR-A- 2.645.168, on décrit la préparation de composés thiophosphorés par réaction d'au moins un sulfure de phosphore avec au moins un additif détergent dit "surbasique".

25 On a maintenant découvert qu'il était possible de préparer des produits colloïdaux renfermant du soufre et/ou du phosphore et éventuellement du bore, par réaction d'au moins un acide minéral ou organique renfermant du soufre et/ou du phosphore et éventuellement au moins un acide minéral renfermant du bore, avec au moins un dérivé basique de métal, alcalin ou alcalino-terreux ou du zinc, en présence d'au moins un agent tensioactif.

30 D'une manière générale, la préparation des produits colloïdaux de l'invention peut-être effectuée comme suit :

En présence d'au moins un agent tensioactif, on fait réagir au moins un acide minéral ou organique (que l'on introduit directement ou que l'on forme in situ), avec un dérivé basique non micellisé de métal alcalin ou alcalino-terreux ou de zinc, la température de réaction étant par exemple comprise entre la température ambiante (20°C) et 140°C, pendant une durée allant par exemple de 30 minutes à 7 heures.

35 Le milieu réactionnel contient en général un solvant, par exemple un hydrocarbure aliphatique ou cycloaliphatique (tel que par exemple l'hexane, le cyclohexane, l'heptane, les octanes ou les nonanes), un hydrocarbure aromatique (tel que le toluène ou les xylènes), du tétrahydrofurane, ou du sulfure de carbone, et éventuellement une huile de dilution. A titre de promoteur de micellisation du produit, on peut mettre en jeu une amine (telle que la triéthylamine) un composé d'ammonium quaternaire, par exemple un sel (tel que le chlorure de méthyltriocetyl ammonium), de l'hydrazine ou un monoalcool aliphatique tel que par exemple le méthanol.

40 La réaction est en général suivie d'une filtration des solides présents dans le milieu et de l'élimination du (ou des) solvant(s) utilisé(s).

L'agent tensioactif mis en jeu dans la préparation des produits colloïdaux de l'invention est en général un acide sulfonique, tel que les acides alkylarylsulfoniques ou leurs sels.

45 Les acides mis en jeu dans la préparation des produits de l'invention peuvent être introduits directement dans le milieu réactionnel, ou être formés dans celui-ci (in situ) par réaction appropriée.

Pour ce qui est des acides mis en jeu directement dans le milieu réactionnel, on peut citer les acides carboxyliques soufrés répondant à la formule générale :

50 X-R¹-Sx-R³-R²-COOH dans laquelle R¹ et R² représentent chacun un radical hydrocarboné divalent, par exemple un radical alkylène de 1 à 6 atomes de carbone, ou un radical phénylidène, R³ 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 hydrogène ou un groupement carboxylique ; x et y ont chacun une valeur moyenne de 1 à 4 lorsque R³ est un radical hydrocarboné divalent et la somme (x + y) a une valeur moyenne de 1 à 4 lorsque R³ représente une simple liaison.

Plus particulièrement, lorsque R³ est une simple liaison et X représente COOH, les acides carboxyliques soufrés sont de la forme



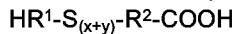
et on peut en donner comme exemples les acides thio-, dithio-, trithio- et tétrathiodiglycoliques, dipropioniques et dibutyriques, ainsi que l'acide 2,2' -dithio dibenzoïque.

Lorsque R³ 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 trithioacétiques) et les acides méthylène- et éthylene-bis (thio-, dithio, et trithiopropioniques)..

Enfin, lorsque R³ 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 trithioacétiques, -propioniques et -butyriques.

Des méthodes de préparation de ces acides carboxyliques soufrés ont été décrites dans la demande de brevet français 2689031 déjà citée plus haut.

Lorsque dans la préparation des produits colloïdaux de la présente invention, on met en jeu des acides formés in situ, ces acides peuvent être formés plus particulièrement entre d'une part, les sulfures de phosphore, en particulier P₄S₁₀, et leurs dérivés et d'autre part, l'eau et/ou un monoalcool aliphatique tel que par exemple le méthanol.

Les acides organiques contenant du soufre introduits directement et les acides minéraux contenant du soufre et du phosphore formés in situ peuvent être mis en jeu conjointement à au moins un acide contenant du phosphore ou du bore introduit directement ou formé in situ à partir des oxydes correspondants. Ainsi, dans ce cas, on peut mettre en jeu directement les acides orthoborique et métaborique ou l'acide phosphorique H₃PO₄ et ses dérivés, ou mettre en jeu des acides formés in situ entre d'une part un oxyde de phosphore tel que P₂O₅ et/ou un oxyde de bore tel que B₂O₃ et d'autre part de l'eau et/ou au moins un alcool aliphatique tel que par exemple le méthanol.

Les dérivés alcalins ou alcalino-terreux mis en jeu dans la préparation des produits colloïdaux de l'invention peuvent consister plus particulièrement en des oxydes, hydroxydes, carbonates ou hydroxycarbonates. On peut citer par exemple les oxydes de calcium, de magnésium, les hydroxydes de calcium, ou de magnésium, les hydroxycarbonates de calcium et de magnésium, et les carbonates de calcium et de magnésium. On peut encore utiliser l'oxyde de zinc.

Les produits colloïdaux obtenus sont stables, solubles dans les lubrifiants minéraux et synthétiques et sont caractérisés par leur teneur en soufre et/ou en phosphore et éventuellement en bore, et par leur teneur en calcium, en magnésium, et/ou en zinc :

- leur teneur en soufre peut aller jusqu'à environ 30% en masse ; leur teneur en phosphore, jusqu'à environ 15% en masse; et leur teneur éventuelle en bore, jusqu'à environ 10% en masse;
- leur teneur en calcium peut aller par exemple jusqu'à environ 25 % en masse, leur teneur en magnésium jusqu'à environ 20 % en masse et leur teneur en zinc jusqu'à environ 25 % en masse.

Le caractère colloïdal des produits de l'invention est vérifié par dialyse à travers une membrane en latex. Les analyses de soufre et/ou de phosphore et éventuellement de bore localisent ces éléments dans la fraction n'ayant pas dialysé (concentrat), qui constitue la partie colloïdale de l'additif.

Les composés colloïdaux renfermant du soufre et/ou du phosphore et éventuellement du bore 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'usage des métaux, qu'il s'agisse de coupe ou de formage.

En outre, les composés colloïdaux renfermant du soufre et/ou du phosphore et éventuellement du bore 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 sévères, dans des transmissions très chargées ou des coupes de métaux à grande vitesse.

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.

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

Les exemples suivant illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1 : dans un réacteur équipé d'un agitateur, on introduit 32,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 20,0 g d'huile 100 Neutral, 15,4 g de chaux CaO, 5 g de méthanol,

1g d'eau et 75 ml de tétrahydrofurane. Après agitation pendant 30 minutes, on introduit en 5 heures 15,6 g d'acide dithiodiglycolique préalablement dissous dans 50 ml de tétrahydrofurane. On porte le mélange à 50°C pendant 2 heures sous agitation, puis, après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu réactionnel. Après évaporation des solvants sous pression réduite, on recueille 56 g d'un produit homogène, limpide, qui contient :

Ca = 4,62 % en masse

S = 7,40 % en masse

Exemple 2 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 30,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 30,0 g d'huile 130 Neutral, 15,0 g de chaux CaO 13,21 g de pentasulfure de phosphore, 400 ml de xylène et 100 ml de tétrahydrofurane. Après mélange, on introduit goutte à goutte, à une température n'excédant pas 50°C, une solution de 9,64 g d'eau dans 150 ml de tétrahydrofurane. On porte ensuite le milieu à une température, comprise entre 50°C et 70°C pendant 2 heures puis, après élimination du tétrahydrofurane et de l'eau par distillation, on chauffe le milieu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 70 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :

Ca = 6,40 % en masse

P = 4,05 % en masse

S = 3,80 % en masse

Exemple 3 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule coulée, on introduit 20,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire moyenne équivalente à 700, 20,0 g d'huile 130 Neutral, 20,0 g de chaux Ca(OH)2, 15,0 g de pentasulfure de phosphore et 300 ml de xylène. Après mélange, on introduit goutte à goutte, à une température comprise entre 50°C et 70°C pendant 2 heures puis, après élimination du tétrahydrofurane et de l'eau par distillation, on chauffe le milieu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 49,6 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :

Ca = 8,40 % en masse

P = 4,04 % en masse

S = 4,50 % en masse

Exemple 4 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 20,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 20,0 g d'huile 130 Neutral, 25,0 g de chaux CaO 15,0 g de pentasulfure de phosphore, 350 ml de xylène et 100 ml de tétrahydrofurane. Après mélange, on introduit goutte à goutte, à une température n'excédant pas 50°C, une solution de 12,20 g d'eau dans 80 ml de tétrahydrofurane. On porte ensuite le milieu à une température comprise entre 50°C et 70°C pendant 5 heures puis, après élimination du tétrahydrofurane et de l'eau par distillation, on chauffe le milieu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 55,7 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :

Ca = 13,60 % en masse

P = 4,90 % en masse

S = 9,60 % en masse

Exemple 5 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 20,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 20 g d'huile 130 Neutral, 26,4 g de chaux Ca(OH)2, 15,0 g de pentasulfure de phosphore, 300 ml de xylène, 40 ml de tétrahydrofurane et 50 ml de sulfure de carbone. Après mélange, on introduit goutte à goutte, à température n'excédant pas 50°C, une solution de 12,16 g d'eau dans 40 ml de tétrahydrofurane. On porte ensuite le milieu à une température comprise entre 50°C et 70°C pendant 2 heures, puis après élimination du sulfure de carbone du tétrahydrofurane et de l'eau par distillation, on chauffe le milieu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 54,9 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :

Ca = 10,85 % en masse

P = 4,45 % en masse

S = 10,50 % en masse

Exemple 6 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 20,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 20,0 g d'huile 130 Neutral, 15,4 g de chaux CaO, 15,0 g de pentasulfure de phosphore, 700 ml de xylène et 50 ml

de sulfure de carbone. Après mélange, on introduit goutte à goutte à une température n'excédant pas 50°C, une solution de 12,16 g d'eau dans 50 ml de tétrahydrofurane. On porte ensuite le milieu à une température comprise entre 50°C et 70°C pendant 2 heures, puis, après élimination du sulfure de carbone du tétrahydrofurane et de l'eau par distillation, on chauffe le milieu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures.

Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 56,1 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :

Ca = 9,40% en masse
 P = 5,70 % en masse
 S = 9,90 % 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 20,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 20,0 g d'huile 130 Neutral, 22,7 g de chaux CaO, 5 ml de méthanol et 450 ml de xylène. On porte le milieu à 50°C pendant 30 minutes, puis on procède à l'élimination du méthanol et de l'eau de réaction par distillation. Après retour à la température ambiante, on introduit dans le réacteur 18,0 g de pentasulfure de phosphore, que l'on disperse dans le milieu. On introduit alors goutte à goutte, à une température n'excédant pas 50°C, une solution de 12,16 g d'eau dans 50 ml de tétrahydrofurane. On porte ensuite le milieu à une température comprise entre 30°C et 50°C pendant 3 heures puis, après élimination du tétrahydrofurane et de l'eau par distillation, on chauffe le milieu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 55,1 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :

Ca = 12,20 % en masse
 P = 4,55 % en masse
 S = 12,20 % 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 20,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 20,0 g d'huile 130 Neutral, 20,0 g de chaux CaO, 14,8 g de pentasulfure de phosphore et 300 ml de xylène. Après mélange, on introduit 2,2 g d'acide phosphorique et 2,0 g d'hydrazine, puis on introduit goutte à goutte à une température n'excédant pas 50°C, une solution de 9,60 g d'eau dans 50 ml de tétrahydrofurane. On porte ensuite le milieu à une température comprise entre 50°C et 70°C pendant 3 heures puis, après élimination du tétrahydrofurane et de l'eau par distillation, on chauffe le milieu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 50,3 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :

Ca = 4,05 % en masse
 P = 4,60 % en masse
 S = 8,25 % 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 20,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 20,0 g d'huile 130 Neutral, 40,5 g de carbonate de calcium, 15,0 g de pentasulfure de phosphore, 300 ml de xylène et 100 ml de tétrahydrofurane. Après mélange on introduit goutte à goutte, à une température n'excédant pas 50°C, une solution de 12,16 g d'eau dans 50 ml de tétrahydrofurane. On porte ensuite le milieu à une température comprise entre 50°C et 70°C pendant 2 heures puis, après élimination du tétrahydrofurane et de l'eau par distillation, on chauffe le milieu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 34 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :

Ca = 4,86 % en masse
 P = 0,69 % en masse
 S = 5,60 % 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 20 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 20 g d'huile 130 Neutral, 25 g de magnésie Mg(OH)2, 15,0 g de pentasulfure de phosphore, 200 ml de xylène et 100 ml de tétrahydrofurane. Après mélange, on introduit goutte à goutte, à une température n'excédant pas 50°C, une solution de 12,2 g d'eau dans 70 ml de tétrahydrofurane. On porte ensuite le milieu à une température comprise entre 50°C et 70°C pendant 2 heures puis, après élimination du tétrahydrofurane et de l'eau par distillation, on chauffe le milieu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 45 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :

Mg = 5,5 % en masse
 P = 7,1 % en masse

S = 3,7 % 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 20,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 20,0 g d'huile 130 Neutral, 22,7 g de chaux CaO, 15,0 g de pentasulfure de phosphore, 6,9 g de pentoxyde de phosphore, 450 ml de xylène et 100 ml de tétrahydrofurane. Après mélange, on introduit goutte à goutte, à une température n'excédant pas 50°C, une solution de 12,16 g d'eau dans 50 ml de tétrahydrofurane. On porte ensuite le milieu à une température comprise entre 50°C et 70°C pendant 2 heures puis, après élimination du tétrahydrofurane et de l'eau par distillation, on chauffe le milieu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 48 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :

Ca = 7,6 % en masse

P = 5,8 % en masse

S = 1,9 % 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 30,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 30,0 g d'huile 130 Neutral, 30,0 g de chaux CaO 17,5 g de pentasulfure de phosphore, 400 ml de xylène et 100 ml de tétrahydrofurane. Après mélange, on introduit goutte à goutte, à une température n'excédant pas 50°C, une solution de 14,19 g dans 150 ml de tétrahydrofurane. On porte ensuite le milieu à une température comprise entre 50°C et 70°C pendant 2 heures. Après élimination du tétrahydrofurane et de l'eau par distillation, on introduit 5,0 g d'acide orthoborique H₃BO₃, 2,5 ml de méthanol, 5,0 g de chaux CaO, puis on maintient la température à 45°C pendant 7 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 79 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :

Ca = 9,7 % en masse

P = 3,7 % en masse

S = 7,5 % en masse

B = 1,0 % 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 20,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 20,0 g d'huile 130 Neutral, 25,0 g de chaux CaO, 15,0 g de pentasulfure de phosphore, 350 ml de xylène et 100 ml de tétrahydrofurane. Après mélange, on introduit goutte à goutte, à une température n'excédant pas 50 °C, une solution de 8,54 g d'eau et de 6,51 g de méthanol dans 80 ml de tétrahydrofurane. On porte ensuite le milieu à une température comprise entre 50°C et 70°C pendant 5 heures puis, après élimination du tétrahydrofurane et de l'eau par distillation, on chauffe le milieu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 41,0 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :

Ca = 4,8 % en masse

P = 1,0 % en masse

S = 5,4 % en masse

Exemple 14 : Examen des produits par dialyse dans l'heptane à travers une membrane en latex.

Les produits des exemples 1 à 7 et 11 précédents 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. Les résultats figure dans le tableau I ci-après.

50

55

Tableau I

Produit de l' exemple	CONCENTRAT			DIALYSAT		
	Quan- tité (% en masse)	Teneur en éléments (% en masse)		Quan- tité (% en masse)	Teneur en éléments (% en masse)	
		P	S		P	S*
1	54,2		10,5	45,8		0,3
2	45,4	7,8	6,0	56,4	0,0	0,3
3	49,3	8,3	7,3	50,7	0,0	0,3
4	59,8	8,3	14,0	40,2	0,0	0,4
5	54,9	8,1	14,0	45,1	0,0	0,3
6	54,4	10,4	16,0	55,6	0,0	0,4
7	59,6	8,1	17,3	40,4	0,0	0,5
11	52,2	10,2	3,6	47,8	0,0	0,4

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

L'examen des résultats indique que le soufre et 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 15 : Évaluation des propriétés antiusure et extrême-pression

Les produits des exemples 2 à 4, 8 et 12 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 procédure ASTM D 2783. Les résultats figurent dans le tableau II ci-après.

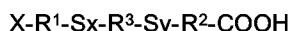
Tableau II

5	Produit de l'exemple	CONCENTRATION/HUILE (% en masse)		PERFORMANCES ANTIUSURE ET EXTRÊME-PRESSION SUR MACHINES 4 BILLES		
		Additif	Ca	Indice charge/usure (daN)	Charge de soudure (daN)	Diamètre d'empreinte après 1 heure sous 40 daN (m m)
10	2	10	0,64	42	250	0,45
	3	10	0,99	60	315	0,46
	4	5	0,61	47	250	0,47
	4	10	1,22	73	400	0,47
	8	10	0,40	70	400	0,46
	12	10	1,03	56	400	0,50
Exemples comparatifs						
25	Sulfonate de Ca basique à 11,90 % de Ca	5	0,59	29	170	0,75
		10	1,19	36	200	0,36

30 Les additifs selon l'invention présentent des propriétés antiusure et extrême-pression marquées. Les performances obtenues sont supérieures à celles relevées pour des formulations renfermant des additifs colloïdaux surbasiques classiques.

35 Revendications

40 1- Produit colloïdal contenant au moins un élément choisi parmi le soufre et le phosphore et éventuellement du bore ainsi que au moins un élément choisi parmi le magnésium, le calcium et le zinc, tous ces éléments étant présents dans des composés micellisés au sein d'au moins un agent tensio-actif, caractérisé en ce qu'il est obtenu sous forme micellaire par réaction d'au moins un acide organique ou minéral avec au moins un dérivé basique non micellisé d'au moins un métal choisi parmi le magnésium, le calcium et le zinc en présence d'au moins un agent tensio-actif, ledit acide étant choisi parmi les acides carboxyliques soufrés répondant à la formule générale



45 dans laquelle R¹ et R² représentent chacun un radical hydrocarboné divalent, R³ représente une simple liaison ou un radical hydrocarboné divalent, X représente un atome hydrogène ou un groupement carboxylique ; x et y ont chacun une valeur moyenne de 1 à 4 lorsque R³ est un radical hydrocarboné divalent et la somme (x + y) a une valeur moyenne de 1 à 4 lorsque R³ représente une simple liaison et les acides contenant du soufre et du phosphore formés *in situ* entre d'une part un sulfure de phosphore et d'autre part de l'eau et/ou un monoalcool aliphatique.

50 2- Produit colloïdal selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit acide carboxylique soufré est choisi parmi les acides thio-, dithio-, trithio- et tétra thio-diglycoliques, -dipropioniques et -dibutyriques, l'acide 2, 2'-dithio dibenzoïque, les acides méthylène- et éthylène- bis (thio-, dithio- et trithio acétiques), les acides méthylène- et éthylène- bis (thio-, dithio- et trithio propioniques) et les acides éthyl-thio-, dithio-, et trithio-acétiques, -propioniques et -butyriques.

55 3- Produit colloïdal selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit acide carboxylique soufré est l'acide dithiodiglycolique.

4- Produit colloïdal selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit acide est formé *in situ* entre le sulfure de phosphore P₄S₁₀ d'une part, et de l'eau ou du méthanol d'autre part.

5- Produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit acide est mis en jeu conjointement à au moins un acide additionnel contenant du phosphore ou du bore introduit directement ou formé *in situ* à partir des oxydes correspondants.

5 6- Produit colloïdal selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit acide additionnel introduit directement est choisi parmi les acides orthoborique et métaborique, l'acide phosphorique H₃PO₄ et les acides dérivés, et ledit acide additionnel formé *in situ* est choisi parmi les acides formés entre un oxyde de phosphore et/ou un oxyde de bore d'une part, et de l'eau et/ou un monoalcool aliphatique d'autre part.

10 7- Produit colloïdal selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit acide additionnel introduit directement est l'acide phosphorique H₃PO₄ ou l'acide borique H₃BO₃ et ledit acide additionnel formé *in situ* est formé entre le pentoxyde de phosphore P₂O₅ et l'eau.

8- Produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ledit dérivé basique est un oxyde, un hydroxyde, un carbonate ou un hydroxycarbonate de magnésium ou de calcium, ou de l'oxyde de zinc.

15 9- Produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ledit agent tensioactif est un acide sulfonique, tel qu'un acide alkylarylsulfonique, et/ou un sel qui en dérive.

10 10- Produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en présence d'au moins un solvant choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques ou cycloaliphatiques, les hydrocarbures aromatiques, le tétrahydrofurane, le sulfure de carbone et une huile de dilution.

20 11- Produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on opère en présence d'un promoteur de micellisation choisi parmi les amines, les composés d'ammonium quaternaire, l'hydrazine et les monoalcools aliphatiques.

12- Produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la réaction a lieu à une température de 20 à 140°C pendant un temps de 30 minutes à 7 heures.

25 13- Produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il renferme 30% en masse de soufre et/ou jusqu'à environ 15% en masse de phosphore et éventuellement jusqu'à environ 10% en masse de bore, ainsi que jusqu'à environ 25 % en masse de calcium , et/ou jusqu'à environ 20 % en masse de magnésium et/ou jusqu'à environ 25 % en masse de zinc.

30 14- 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 colloidal selon l'une des revendications 1 à 13.

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

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 93 40 2747

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
A	FR-A-1 394 739 (U.B.BRAY) * page 7, colonne 2; revendications 1,2A * ---	1-15	C10M159/24
A	WO-A-88 04685 (THE LUBRIZOL) * page 14, ligne 1 - ligne 28; revendications 1-17,20-28 * ---	1-15	
A	GB-A-912 561 (U.A.BRAY) * page 8; exemple 12 * ---	1-15	
D,A	US-A-4 328 111 (R.W.WATSON) * revendication 1 * ---	1,4-15	
D,X	FR-A-2 645 168 (IFP) * revendications 1-12 * ---	1,4-15	
D,P, X	EP-A-0 536 020 (IFP) * revendications 1-11,13,14 * ---	1,4-15	
D,P, X	EP-A-0 562 912 (IFP) * page 2, ligne 23 - page 6, ligne 12 * * page 11; exemple 8 * * revendications 1-13 * -----	1-3,5-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5) C10M
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	22 Février 1994	Rotstaert, L	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul			
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie			
A : arrière-plan technologique			
O : divulgarion non écrite			
P : document intercalaire			