



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑲ Numéro de dépôt : **94401783.9**

⑥ Int. Cl.⁶ : **C10M 159/20, // C10N30/06, C10N60/10, C10N60/12, C10N60/14**

⑳ Date de dépôt : **03.08.94**

⑳ Priorité : **18.08.93 FR 9310128**

④③ Date de publication de la demande : **22.02.95 Bulletin 95/08**

⑧④ Etats contractants désignés : **AT BE DE ES FR GB IT LU NL PT**

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

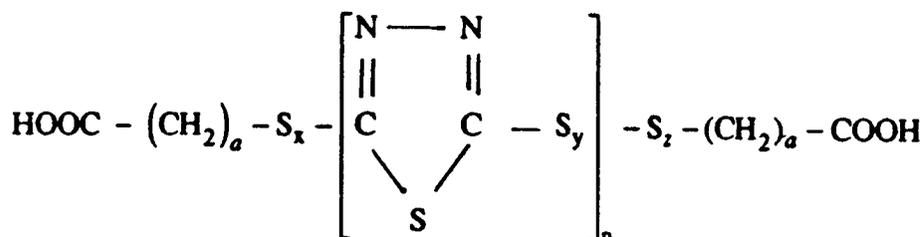
⑦② Inventeur : **Delfort, Bruno**
15 rue Broca
F-75005 Paris (FR)

Inventeur : **Daoudal, Bertrand**
Domaine de l'Abbaye
F-89230 Pontigny (FR)
Inventeur : **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 : **Born, Maurice**
74 rue du Vieux-Pont
F-92000 Nanterre (FR)
Inventeur : **Marchand, Pierre**
24, bis rue 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 calcium, et/ou du magnésium, ainsi que du soufre et de l'azote, leur préparation et leur utilisation notamment comme additifs dans les huiles lubrifiantes.**

⑤⑦ Les produits colloïdaux décrits sont obtenus par neutralisation au moins partielle de la réserve de basicité d'au moins un sulfonate surbasique chargé de carbonate de calcium et/ou de carbonate de magnésium dispersé au sein de micelles, au moyen d'au moins un acide dicarboxylique fonctionnel de formule générale :



où chaque symbole a est un nombre entier de 1 à 8, x et z sont chacun un nombre de 1 à 4, y est un nombre entier de 0 à 4 et n est 1 ou 2. Ces produits sont utilisables comme additifs dans les huiles lubrifiantes.

La présente invention concerne de nouveaux produits colloïdaux renfermant du calcium et/ou du magnésium, ainsi que du soufre et de l'azote, leur préparation et leur utilisation notamment comme additifs dans les huiles lubrifiantes.

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.

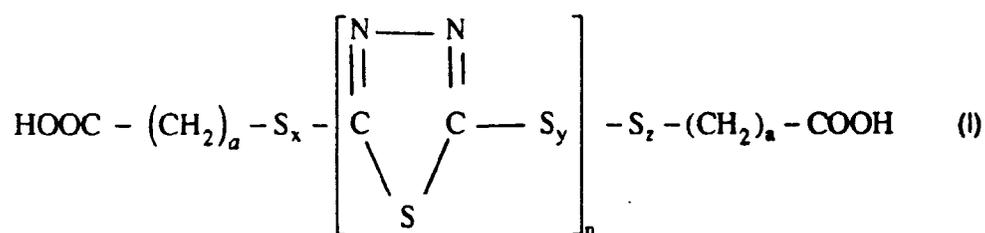
Il est également connu de modifier des additifs détergents surbasiques par incorporation de dérivés du bore, comme décrit par exemple dans les brevets US 3.907.691, 3.929.650, 4.965.003 et 4.965.004.

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.

Par ailleurs, le brevet français FR-B-2645168 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 P₄S₁₀, cette réaction étant éventuellement suivie d'une réaction avec un composé à hydrogène actif, qui pouvait 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.

En outre, le brevet français FR-B-2681872 décrit et revendique 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 le brevet français FR-B 2689031, 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 naphthénate alcalin ou alcalino-terreux surbasé par un carbonate ou un hydroxyde alcalin ou alcalino-terreux) avec un acide carboxylique soufré.

On a maintenant découvert, et c'est l'un des objets de la présente invention, qu'il était possible de préparer de nouveaux produits colloïdaux contenant du calcium et/ou du magnésium, ainsi que du soufre et de l'azote, par modification de produits colloïdaux comprenant un sulfonate surbasique et/ou un phénate surbasique et/ou un salicylate surbasique chargé de carbonate de calcium et/ou de magnésium sous la forme de micelles, ladite modification consistant en une réaction de neutralisation partielle ou totale de la réserve de basicité (représentée par le TBN ou indice de base total du produit) des micelles au moyen d'au moins un acide dicarboxylique répondant à la formule générale suivante :



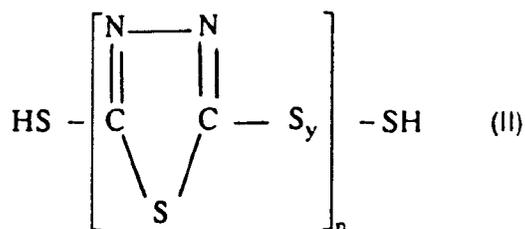
dans laquelle les symboles a représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un nombre entier de 1 à 8, x et z représentent chacun séparément un nombre de 1 à 4, y représente un nombre entier de 0 à 4 et n prend la valeur 1 ou 2; en particulier, quand n a la valeur 1, g est en général 0; et quand n a la valeur 2 y peut être 1 ou plus.

Plus particulièrement encore dans la formule (I), chaque nombre a est 1 ou 2, x et z sont chacun 1 ou 2 et y est zéro ou 1.

Les sulfonates et/ou les phénates et/ou les salicylates surbasiques utilisés comme produits de base pour la préparation des produits colloïdaux de l'invention ont une réserve alcaline sous forme de carbonate de calcium ou de magnésium correspondant à un TBN (ou indice de base total) qui peut aller jusqu'à environ 600 mg KOH/g de produit.

Les acides dicarboxyliques mis en jeu pour la préparation des produits colloïdaux de l'invention peuvent être obtenus notamment par réaction d'un composé à groupement dimercaptothiadiazole de formule générale :

5



10 avec au moins un acide monocarboxylique substitué de formule générale :
 (III) $\text{X}-(\text{CH}_2)_a-\text{COOH}$ éventuellement en présence de soufre élémentaire. Dans les formules (II) et (III), y , n et a ont chacun la même signification que dans la formule (I) (Cf supra) et X représente un atome d'halogène, par exemple chlore, brome, iode ou fluor ou un groupement nitro.

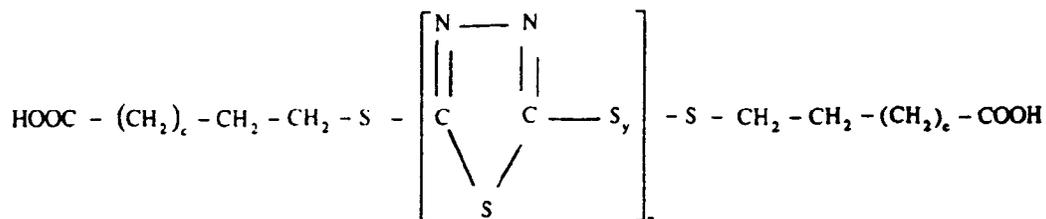
Lorsque l'on met en jeu du soufre élémentaire la proportion considérée est de $x + z - 2$ atome-gramme par mole de composé de formule (II), x et z étant définis comme dans la formule (I). On remarque que si x et z sont chacun égaux à 1, la quantité de soufre élémentaire à mettre en jeu est nulle.

La réaction décrite ci-dessus peut être réalisée en milieu basique, par exemple, en présence d'un hydroxyde de métal alcalin (en particulier soude ou potasse), ou d'hydroxyde d'ammonium. En fin de réaction, une neutralisation en milieu acide fort, tel que par exemple l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique sera en général effectuée.

Une autre méthode pouvant conduire à certains des acides dicarboxyliques de formule (I), en particulier ceux dans lesquels chaque a prend une valeur de 2 à 8 consiste à faire réagir sur un composé répondant à la formule (II) un acide monocarboxylique insaturé de formule générale (IV) $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}-(\text{CH}_2)_c-\text{COOH}$ dans laquelle c a une valeur entière de 0 à 6. L'acide dicarboxylique obtenu répond à la formule générale suivante :

25

30



35

(V)

qui correspond à la formule (I) dans laquelle a serait remplacé par $c + 2$ et x et z seraient chacun égaux à 1.

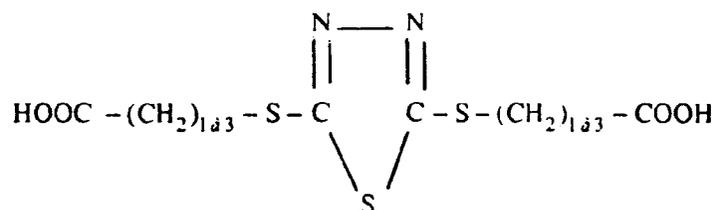
Comme exemples d'acides dicarboxyliques de formule (I) que l'on peut utiliser dans la préparation des produits colloïdaux de l'invention, on peut citer :

- l'acide 3,3'-(1,3,4 - thiadiazole -2,5 - diyl) bis (3-thiapropanoïque) ;
- l'acide 4,4'-(1,3,4 - thiadiazole -2,5 - diyl) bis (4-thiabutanoïque) ;
- l'acide 4,4'-(1,3,4 - thiadiazole -2,5 - diyl) bis (3,4-dithiabutanoïque) ;
- l'acide 5,5'-(1,3,4 - thiadiazole -2,5 - diyl) bis (4,5-dithiapentanoïque) ;
- l'acide bis (3-(5 thio-1,3,4-thiadiazole-2-yl)-3-thiapropanoïque) ;
- et l'acide bis (4-(5 thio-1,3,4-thiadiazole-2-yl)-4-thiabutanoïque).

45

Certains acides répondant à la formule (I) ont déjà été décrits antérieurement. Ainsi par exemple le document DE-A-1921 740 décrit une méthode de synthèse des composés de formule :

50



55

Les documents EP-A-146 087 et US-A-4.371.610 décrivent l'utilisation de tels composés dans des pro-

cedés photographiques.

La modification des sulfonates surbasiques par les acides dicarboxyliques définis ci-dessus consiste en une neutralisation au moins partielle de leur réserve de basicité (TBN).

5 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.

10 Lorsque la neutralisation est partielle, on peut réaliser conjointement une modification du sulfonate surbasique par réaction avec d'autres acides ou divers réactifs qui peuvent être mis en jeu avant ou après l'acide dicarboxylique soufré et azoté ou en même temps que celui-ci.

15 Les acides et réactifs additionnels considérés peuvent être par exemple les acides métaborique ou orthoborique, des acides carboxyliques renfermant du soufre tels que ceux décrits dans la demande de brevet français E.N. 92/03 789 déjà citée plus haut, ou encore les acides phosphoriques et alkyles et/ou aryles phosphoriques.

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

20 Leur teneur en soufre dans la matière active peut aller jusqu'à environ 30 % en masse et la teneur en azote jusqu'à environ 15 % en masse.

Leur teneur en calcium dans la matière active peut aller par exemple jusqu'à environ 30 % en masse et la teneur en magnésium jusqu'à environ 20 % en masse.

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

30 Les composés colloïdaux renfermant du soufre et de l'azote 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.

35 En outre, les composés colloïdaux renfermant du soufre et de l'azote 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 la coupe 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 en matière active de 0,1 à 25 % en masse, de préférence de 1 à 15 % en masse.

40 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.

45 Les exemples suivants illustrent l'invention. Dans les exemples A à F, on décrit la synthèse de divers acides utilisables dans la préparation des produits selon l'invention décrite dans les exemples 1 à 11. Les exemples 12 et 13 décrivent des tests effectués sur certains de ces produits.

EXEMPLE A : Synthèse de l'acide 3,3'-(1,3,4-thiadiazole-2,5-diyl) bis (3-thiapropanoïque).

50 À une solution de 15,0 g (0,1 mole) de dimercapto-2,2'-thiadiazole et 8,0 g (0,2 mole) de soude dans 100 cm³ d'eau, on ajoute à température ambiante en 2 heures une solution de 18,9 g (0,2 mole) d'acide chloroacétique, 8,0 g (0,2 mole) de soude dans 100 cm³ d'eau. Après une heure supplémentaire à température ambiante, le milieu est porté à 90 °C pendant 2 heures, puis, après retour à la température ambiante, on introduit sous agitation de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à apparition d'un pH acide persistant. On procède alors à la filtration du précipité obtenu. Après lavage à l'eau et séchage, on isole 21,5 g (92 %) de produit.

55 Le produit présente les caractéristiques suivantes (% masse) :

C=27,4 %	(théorie = 27,8 %)
H= 2,3 %	(2,3 %)
N= 9,9 %	(10,5 %)
S=36,0 %	(36,1 %)

5

10

EXEMPLE B : Synthèse de l'acide 4,4'-(1,3,4-thiadiazole-2,5-diyl) bis (4-thiabutanoïque)

À une solution de 15,0 g (0,1 mole) de dimercapto-2,2'-thiadiazole et 8,0 g (0,2 mole) de soude dans 100 cm³ d'eau , on ajoute à température ambiante en 2 heures une solution de 32,5 g (0,3 mole) d'acide chloropropionique, 12,0 g (0,3 mole) de soude dans 100 cm³ d'eau. Après une heure supplémentaire à température ambiante, le milieu est porté à 90 °C pendant 2 heures, puis après retour à la température ambiante, on introduit sous agitation de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à apparition d'un pH acide persistant. On procède alors à la filtration du précipité obtenu. Après lavage à l'eau et séchage, on isole 28,8 g (98 %) de produit.

15

Le produit présente les caractéristiques suivantes (% masse) :

20

C= 33,1 %	(théorie = 32,6 %)
H= 3,5 %	(3,4 %)
N= 9,2 %	(9,5 %)
S=30,8 %	(32,6 %)

25

30

EXEMPLE C : Synthèse de l'acide 4,4'-(1,3,4-thiadiazole-2,5-diyl) bis (4-thiabutanoïque)

À une solution de 15,0 g (0,1 mole) de dimercapto 2,2' dithiadiazole dans 250 cm³ d'eau et 50 cm³ d'éthanol, on ajoute, à température ambiante, en 30 minutes, une solution de 21,6 g (0,3 mole) d'acide acrylique, 12,0 g (0,3 mole) de soude et 25 mg de paraméthoxyphénol dans 250 cm³ d'eau. On porte ensuite le milieu à reflux pendant 3 heures, puis, après retour à la température ambiante, on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à apparition d'un pH acide. On procède à la filtration et au lavage à l'eau du précipité blanc obtenu. Après séchage on recueille 25,5 g (87 %) de produit.

35

Le produit présente les caractéristiques suivantes (% masse) :

40

C= 33,0 %	(théorie=32,6 %)
H= 3,2 %	(3,4 %)
N= 9,2 %	(9,5 %)
S= 32,1 %	(32,6 %)

45

EXEMPLE D : Synthèse de l'acide bis [3-(5-thio-1,3,4-thiadiazole-2-yl)-3-thiapropanoïque]

À une dispersion de 29,8 g (0,1 mole) de dimercapto-2,2' dithiadiazole dans 100 cm³ d'eau et 100 cm³ de méthanol en présence de 8,0 g (0,2 mole) de soude, on ajoute à température ambiante en 2 heures une solution de 28,9 g (0,3 mole) d'acide chloroacétique, 12,0 g (0,3 mole) de soude dans 100 cm³ d'eau. Après une heure supplémentaire à température ambiante, le milieu est porté à reflux pendant 2 heures, puis, après retour à la température ambiante, on introduit sous agitation de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à apparition d'un pH acide persistant. Après évaporation du méthanol, on procède à la filtration du précipité obtenu. Après lavage à l'eau et séchage, on isole 32,6 g (79 %) de produit.

50

55

Le produit présente les caractéristiques suivantes (% masse) :

C= 24,1 % (théorie = 23,2 %)

H= 1,5 % (1,45 %)

N= 13,0 % (13,5 %)

S= 44,0 % (46,4 %)

EXEMPLE E : Synthèse de l'acide bis [4-(5-thio-1,3,4-thiadiazole-2-yl)-4-thiabutanoïque]

À une dispersion de 29,8 g (0,1 mole) de dimercapto- 2,2' dithiadiazole dans 100 cm³ d'eau et 100 cm³ de méthanol en présence de 8,0 g (0,2 mole) de soude, on ajoute à température ambiante en 2 heures une solution de 32,5 g (0,3 mole) d'acide chloropropionique, 12,0 g (0,3 mole) de soude dans 100 cm³ d'eau. Après une heure supplémentaire à température ambiante, le milieu est porté à reflux pendant 2 heures, puis, après retour à la température ambiante, on introduit sous agitation de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à apparition d'un pH acide persistant. Après évaporation du méthanol, on procède à la filtration du précipité obtenu. Après lavage à l'eau et séchage, on isole un produit présentant les caractéristiques suivantes (% masse) :

C= 28,2 %	(théorie= 27,2 %)
H= 2,2 %	(2,3 %)
N= 13,0 %	(12,7 %)
S= 44,5 %	(43,5 %)

EXEMPLE F : Synthèse de l'acide 5,5'- (1,3,4-thiadiazole-2,5-diyl) bis (4,5-dithiapentanoïque)

À une solution de 15,0 g (0,1 mole) de dimercapto-2,2'-thiadiazole et 8,0 g (0,2 mole) de soude dans 100 cm³ d'eau, on ajoute une solution de 6,4 g (0,2mole) de soufre dans 40 cm³ d'éthanolamine, puis à température ambiante en 2 heures 32.5 g (0,3 mole) d'acide chloropropionique , 12,0 g (0,3 mole) de soude dans 100 cm³ d'eau. Après une heure supplémentaire à température ambiante, le milieu est porté à 90 °C pendant 2 heures, puis, après retour à la température ambiante, on introduit sous agitation de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à apparition d'un pH acide persistant. On procède alors à l'extraction du milieu par deux fois 150 cm³ d'éther éthylique. Après lavage à l'eau et séchage de la phase étherée, on isole 28,8 g (98 %) de produit.

Le produit présente les caractéristiques suivantes (% masse) :

C= 27.1 %	(théorie= 26,8 %)
H= 2,9 %	(2,8 %)
N= 7,9 %	(7,8 %)
S= 44,0 %	(44,7 %)

EXEMPLE 1

Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un condenseur, d'un séparateur de Dean & Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50 g d'un sulfonate de calcium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente à 500 milliéquivalents de potasse par gramme de produit et contenant 18,70 % de calcium soit 0.4456 équivalent basique, 15 g d'une huile minérale 130 Neutral et 300 cm³ de xylène. On porte le milieu à 90 °C puis on introduit en 1 heure à l'aide de l'ampoule une solution de 5,93 g (0,0223 mole soit 0,0446 équivalent acide) d'acide 3,3'-(1,3,4-thiadiazole-2,5-diyl) bis (3-thiapropanoïque) dans 70cm³ de tétrahydrofuranne. On maintient le milieu à cette température une heure supplémentaire, puis on distille le tétrahydrofuranne et l'eau de réaction .Après filtration, on procède à l'évaporation du xylène sous pression réduite. On recueille un produit liquide et limpide dont la composition en masse est la suivante :

Ca= 13,1 % S= 4,9% N= 0,8%

EXEMPLE 2

5 Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un condenseur, d'un séparateur de Dean & Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50 g d'un sulfonate de calcium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente à 500 milliéquivalents de potasse par gramme de produit et contenant 18,70 % de calcium soit 0.4456 équivalent basique, 20 g d'une huile minérale 130 Neutral et 300 cm³ de xylène. On porte le milieu à 90 °C puis on introduit en 1 heure à l'aide de l'ampoule une solution de 6,55 g (0,0223 mole soit 0,0446 équivalent acide)

10 d'acide 4,4'-(1,3,4-thiadiazole-2,5-diyl) bis (3-thiabutanoïque) dans 70cm³ de tétrahydrofuranne. On maintient le milieu à cette température une heure supplémentaire, puis on distille le tétrahydrofuranne et l'eau de réaction. Après filtration, on procède à l'évaporation du xylène sous pression réduite. On recueille un produit liquide et limpide dont la composition en masse est la suivante :

Ca= 12,8 % S= 5,5 % N= 0,8 %

15

EXEMPLE 3

Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un condenseur, d'un séparateur de Dean & Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50 g d'un sulfonate de calcium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente à 500 milliéquivalents de potasse par gramme de produit et contenant 18,70 % de calcium soit 0.4456 équivalent basique, 50 g d'une huile minérale 130 Neutral et 300 cm³ de xylène. On porte le milieu à 90 °C puis on introduit en 1 heure à l'aide de l'ampoule une solution de 6,45 g (0,0223 mole soit 0,0446 équivalent acide) d'acide bis [3-(5-thio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-3-thiapropanoïque] dans 70cm³ de tétrahydrofuranne. On maintient le milieu à cette température une heure supplémentaire, puis on distille le tétrahydrofuranne et l'eau de réaction. Après filtration, on procède à l'évaporation du xylène sous pression réduite. On recueille un produit liquide et limpide dont la composition en masse est la suivante :

Ca= 8,5% S= 5,1 % N= 1,1 %

EXEMPLE 4

30

Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un condenseur, d'un séparateur de Dean & Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50 g d'un sulfonate de calcium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente à 500 milliéquivalents de potasse par gramme de produit et contenant 18,70 % de calcium soit 0.4456 équivalent basique, 50 g d'une huile minérale 130 Neutral et 300 cm³ de xylène. On porte le milieu à 90 °C puis on introduit en 1 heure à l'aide de l'ampoule une solution de 4,92 g (0,0113 mole soit 0,0226 équivalent acide) d'acide bis [4-(5-thio-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-4-thiabutanoïque] dans 70cm³ de tétrahydrofuranne. On maintient le milieu à cette température une heure supplémentaire, puis on distille le tétrahydrofuranne et l'eau de réaction. Après filtration, on procède à l'évaporation du xylène sous pression réduite. On recueille un produit liquide et limpide dont la composition en masse est la suivante :

40 Ca= 8,6% S= 3,1 % N= 0,7 %

EXEMPLE 5

Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un condenseur, d'un séparateur de Dean & Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50 g d'un sulfonate de magnésium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente à 400 milliéquivalents de potasse par gramme de produit et contenant 9,4 % de magnésium soit 0.356 équivalent basique, 40 g d'une huile minérale 130 Neutral et 300 cm³ de xylène. On porte le milieu à 90 °C puis on introduit en une heure à l'aide de l'ampoule une solution de 6,3 g (0,0237mole soit 0,0474 équivalent acide) d'acide 3,3'-(1,3,4-thiadiazole-2,5-diyl) bis (3-thiapropanoïque) dans 70cm³ de tétrahydrofuranne. On maintient le milieu à cette température une heure supplémentaire, puis on distille le tétrahydrofuranne et l'eau de réaction. Après filtration, on procède à l'évaporation du xylène sous pression réduite. On recueille un produit liquide et limpide dont la composition en masse est la suivante :

Mg= 4,4 % S= 3,4 % N= 0,7 %

EXEMPLE 6

55

Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un condenseur, d'un séparateur de Dean & Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50 g d'un sulfonate de calcium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente

à 500 milliéquivalents de potasse par gramme de produit et contenant 18,70 % de calcium soit 0.4456 équivalent basique, 15 g d'une huile minérale 130N et 300 cm³ de xylène. On porte le milieu à 130 °C puis on introduit en 30 minutes à cette température une solution de 10,8 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente à 700 (soit 0,0154 équivalent acide) dans 100 cm³ de xylène. Après distillation azéotropique de l'eau de réaction formée, on refroidit le milieu à 90 °C puis on introduit en 1 heure à l'aide de l'ampoule une solution de 11,85 g (0,0446 mole soit 0,0891 équivalent acide) d'acide 3,3'-(1,3,4-thiadiazole-2,5-diyl) bis (3-thiapropanoïque) dans 70cm³ de tétrahydrofuranne. Le milieu est maintenu à cette température une heure supplémentaire, puis on distille le tétrahydrofuranne et l'eau de réaction. Après filtration, on procède à l'évaporation du xylène sous pression réduite. On recueille un produit liquide et limpide dont la composition en masse est la suivante :

Ca= 8,5 % S= 5,1 % N= 1,1 %

EXEMPLE 7

Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un condenseur, d'un séparateur de Dean & Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50 g d'un sulfonate de calcium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente à 500 milliéquivalents de potasse par gramme de produit et contenant 18,70 % de calcium soit 0.4456 équivalent basique, 50 g d'une huile minérale 130N et 300 cm³ de xylène. On porte le milieu à 130 °C puis on introduit en 30 minutes à cette température une solution de 10,8 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente à 700 (soit 0,0154 équivalent acide) dans 100 cm³ de xylène. Après distillation azéotropique de l'eau de réaction formée, on refroidit le milieu à 90 °C puis on introduit en 1 heure à l'aide de l'ampoule une solution de 13,1 g (0,0446 mole soit 0,0891 équivalent acide) d'acide 4,4'-(1,3,4-thiadiazole-2,5-diyl) bis (3-thiabutanoïque) dans 70cm³ de tétrahydrofuranne. Le milieu est maintenu à cette température une heure supplémentaire, puis on distille le tétrahydrofuranne et l'eau de réaction. Après filtration, on procède à l'évaporation du xylène sous pression réduite. On recueille un produit liquide et limpide dont la composition en masse est la suivante :

Ca= 7,6 % S= 4,9 % N= 1,1 %

EXEMPLE 8

Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un condenseur, d'un séparateur de Dean & Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50 g d'un sulfonate de calcium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente à 500 milliéquivalents de potasse par gramme de produit et contenant 18,70 % de calcium soit 0.4456 équivalent basique, 50 g d'une huile minérale 130N et 300 cm³ de xylène. On porte le milieu à 130 °C puis on introduit en 30 minutes à cette température une solution de 10,8 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente à 700 (soit 0.0154 équivalent acide) dans 100 cm³ de xylène. Après distillation azéotropique de l'eau de réaction formée, on refroidit le milieu à 90 °C puis on introduit en 1 heure à l'aide de l'ampoule une solution de 14,7 g (0,0322 mole soit 0,0664 équivalent acide) d'acide bis [4-(5-thio-1,3,4-thiadiazole-2-yl)-4-thiabutanoïque] dans 70cm³ de tétrahydrofuranne. Le milieu est maintenu à cette température une heure supplémentaire, puis on distille le tétrahydrofuranne et l'eau de réaction . Après filtration, on procède à l'évaporation du xylène sous pression réduite. On recueille un produit liquide et limpide dont la composition en masse est la suivante :

Ca= 7,2% S= 4,1% N= 1,0%

EXEMPLE 9

Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un condenseur, d'un séparateur de Dean & Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50 g d'un sulfonate de calcium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente à 500 milliéquivalents de potasse par gramme de produit et contenant 18,70 % de calcium soit 0.4456 équivalent basique, 80 g d'une huile minérale 130N et 300 cm³ de xylène. On porte le milieu à 130° C puis on introduit en 30 minutes à cette température une solution de 63,4 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente à 700 (soit 0,09 équivalent acide) dans 100 cm³ de xylène. Après distillation azéotropique de l'eau de réaction formée, on refroidit le milieu à 90 °C puis on introduit en 1 heure à l'aide de l'ampoule une solution de 47,2 g (0,177mole soit 0,354 équivalent acide) d'acide 3,3'-(1,3,4-thiadiazole-2,5-diyl)bis(3-thiapropanoïque) dans 70 cm³ de tétrahydrofuranne. Le milieu est maintenu à cette température une heure supplémentaire, puis on distille le tétrahydrofuranne et l'eau de réaction. Après filtration, on procède à l'évaporation du xylène sous pression réduite. On recueille un produit liquide et limpide dont la composition en masse est la suivante :

Ca= 3,7 % S= 8,7 % N= 2,3 %

L'examen de ce produit par spectroscopie infrarouge confirme la totale consommation de la réserve alcaline initiale constituée de carbonate de calcium (absence de signal à 862 cm⁻¹).

5 **EXEMPLE 10**

Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un condenseur, d'un séparateur de Dean & Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50 g d'un sulfonate de calcium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente à 500 milliéquivalents de potasse par gramme de produit et contenant 18,70 % de calcium soit 0.4456 équivalent basique, 50 g d'une huile minérale 130N et 300 cm³ de xylène. On introduit 4,11 g d'acide orthoborique (0,066 mole) dispersé dans 30 cm³ de méthanol puis on porte le milieu à reflux pendant 1 heure. Après distillation azéotropique du méthanol et de l'eau de réaction formée, on refroidit le milieu à 90 °C puis on introduit en 1 heure à l'aide de l'ampoule une solution de 4,74 g (0,0178 mole soit 0,0356 équivalent acide) d'acide 3,3'-(1,3,4-thiadiazole-2,5-diyl)bis(3-thiapropanoïque) dans 70 cm³ de tétrahydrofuranne. Le milieu est maintenu à cette température une heure supplémentaire, puis on distille le tétrahydrofuranne et l'eau de réaction. Après filtration, on procède à l'évaporation du xylène sous pression réduite. On recueille un produit liquide et limpide dont la composition en masse est la suivante :

Ca= 7,8 % S=2,6 % N=0,6 % B=0,5%

20 **EXEMPLE 11**

Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un condenseur, d'un séparateur de Dean & Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 50 g d'un sulfonate de calcium surbasique de réserve alcaline (TBN) équivalente à 500 milliéquivalents de potasse par gramme de produit et contenant 18,70 % de calcium soit 0.4456 équivalent basique, 50 g d'une huile minérale 130 Neutral et 300 cm³ de xylène. On porte le milieu à 90 °C puis on introduit en 1 heure à l'aide de l'ampoule une solution de 5,98 g (0,0167 mole soit 0,0334 équivalent acide) d'acide 5,5'-(1,3,4-thiadiazole-2,5-diyl) bis (4,5-dithiapentanoïque) dans 70cm³ de tétrahydrofuranne. On maintient le milieu à cette température une heure supplémentaire, puis on distille le tétrahydrofuranne et l'eau de réaction. Après filtration, on procède à l'évaporation du xylène sous pression réduite. On recueille un produit liquide et limpide dont la composition en masse est la suivante :

Ca= 8,0 % S= 3,5 % N= 0,6 %

35 **EXEMPLE 12** : Examen des produits par dialyse dans l'heptane à travers une membrane en latex.

Les produits des exemples 1 à 7 et 10 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 soufre et/ou en azote. Les résultats sont rassemblés dans le tableau n°1. La localisation de l'azote et du soufre exclusivement dans les concentrats confirme le caractère colloïdal des carboxylates de calcium ou de magnésium des différents acides considérés.

45 **EXEMPLE 13** : Evaluation des propriétés anti-usure et extrême-pression

Les produits des exemples 1 à 7, 10 et 11 précédents sont évalués pour leurs propriétés anti-usure et extrême-pression dans une huile lubrifiante minérale 130 Neutral. Les performances sont évaluées sur machine 4 billes selon la méthode ASTM D 2783. Les résultats sont rassemblés dans le tableau n° 2. On a donné à titre de comparaison les résultats obtenus à la même concentration dans l'huile avec un sulfonate de calcium surbasique équivalent non modifié selon le procédé décrit dans l'invention. Les résultats confirment les performances accrues des produits de l'invention : les indices charge/usure et les charges de soudure sont très nettement améliorés alors que le diamètre d'empreinte après un heure sous charge de 40 daN reste dans tous les cas inférieur à 0,50 mm.

55

Tableau n° 1 - Examen des produits par dialyse

Produit de l'exemple	Produit brut (% masse)			Concentrat			Dialysat			
	N°	Ca %	S %	N %	%	S %	N %	%	S % *	N %
1		13,1	4,9	0,8	51	9,1	1,5	49	0,4	0
2		12,8	5,5	0,7	48	10,7	1,5	52	0,5	0
3		8,5	5,1	1,1	35,9	10,1	2,7	64,1	0,5	0
4		8,6	3,1	0,7	32,7	8,6	1,9	67,3	0,5	0
5		4,4 (Mg)	3,4	0,7	31,7	10,1	2	68,3	0,5	0
6		8,3	5,1	1,1	42,2	10,9	2,1	57,8	0,5	0
7		7,6	4,9	1,1	41	9,9	2,4	59	0,4	0
10		7,8	2,6	0,6	34,8	7,1	1,7	65,2	0,5	0

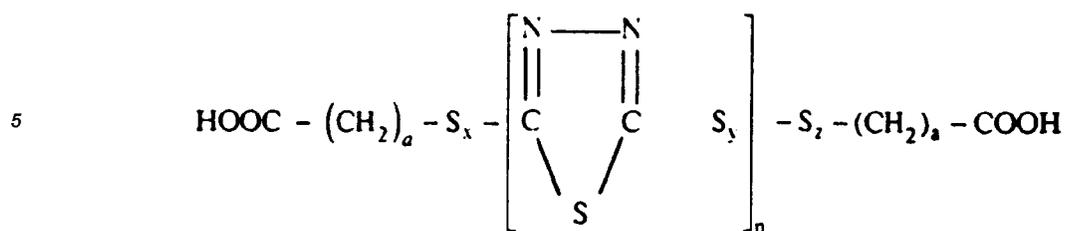
* Concentration en soufre de l'huile 130 Neutral utilisée = 0,45 % en masse.

Tableau n° 2 - Évaluation des propriétés anti-usure et extrême-pression

Produit de l'exemple N°	Composition dans l'huile (% en masse)			Indice Charge/usure (daN)	Charge de soudure (daN)	Diamètre d'empreinte sous 40 daN (mm)
	% matière active	% Ca	% S			
1	7,1	1,8	0,7	71	450	0,37
2	7,2	1,9	0,7	68	490	0,39
3	6,5	1,5	0,9	65	390	0,36
4	6,8	1,8	0,6	68	410	0,44
5	6,6	0,9 (Mg)	0,7	51	300	0,41
6	9,3	1,8	1,1	61	390	0,41
7	9,9	1,8	1,2	51	390	0,44
10	7,3	1,6	0,5	60	320	0,37
11	6,9	1,6	0,7	66	370	0,48
Référence	6,4	1,9		42	260	0,34

Revendications

1 - Produit colloïdal contenant du calcium et/ou du magnésium ainsi que du soufre et de l'azote, caractérisé en ce qu'il est obtenu par neutralisation au moins partielle de la réserve de basicité d'un sulfonate et/ou phénate et/ou salicylate surbasique chargé de carbonate de calcium et/ou de magnésium dispersé au sein de micelles, au moyen d'au moins un acide dicarboxylique répondant à la formule générale :



10

dans laquelle les symboles a représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un nombre entier de 1 à 8, x et z représentent chacun séparément un nombre de 1 à 4, y représente un nombre entier de 0 à 4 et n prend la valeur 1 ou 2.

15 **2** - Produit colloïdal selon la revendication 1 caractérisé en ce que dans la formule (I), chaque nombre a est 1 ou 2, x et z sont chacun 1 ou 2 et y est zéro ou 1.

3 - Produit colloïdal selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'acide dicarboxylique mis en jeu dans sa préparation est choisi parmi :

- l'acide 3,3'-(1,3,4 - thiadiazole -2,5 - diyl) bis (3-thiapropanoïque) ;
- l'acide 4,4'-(1,3,4 - thiadiazole -2,5 - diyl) bis (4-thiabutanoïque) ;
- 20 • l'acide 4,4'-(1,3,4 - thiadiazole -2,5 - diyl) bis (3,4-dithiabutanoïque) ;
- l'acide 5,5'-(1,3,4 - thiadiazole -2,5 -diyl) bis (4,5-dithiapentanoïque);
- l'acide bis (3-(5 thio-1,3,4-thiadiazole-2-yl)-3-thiapropanoïque);
- et l'acide bis (4-(5 thio-1,3,4-thiadiazole-2-yl) (4-thiabutanoïque).

25 **4** - Produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit acide carboxylique de formule (I) est associé à au moins un autre acide choisi parmi les acides métaborique et orthoborique, les acides carboxyliques soufrés, les acides phosphoriques et les acides alkyl-, aryl- et alkylarylphosphoriques.

5 - Produit colloïdal selon l'un des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le composé surbasique, sulfonate et/ou phénate et/ou salicylate, de départ présente une réserve de basicité correspondant à un indice total de base (TBN) allant jusqu'à 600 mg de potasse par gramme.

30 **6** - Produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il présente une teneur en soufre allant jusqu'à environ 30 % en masse et une teneur en azote allant jusqu'à environ 15 % en masse, exprimées par rapport à la masse de matière active.

7 - Produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce qu'il présente une teneur en calcium allant jusqu'à environ 30 % en masse et/ou une teneur en magnésium allant jusqu'à environ 15 % en masse, exprimées par rapport à la masse de matière active.

35 **8** - Composition d'huile ou de graisse lubrifiante caractérisée en ce qu'elle comprend une proportion majeure d'huile ou de graisse lubrifiante et une proportion en masse de matière active de 0,1 à 25 % en masse d'au moins un produit selon l'une des revendications 1 à 6.

40

45

50

55

Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 1783

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.6)
D,A	EP-A-0 536 020 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) * page 5, ligne 6 - ligne 29; revendications 13,14 * ---	1,4,5,8	C10M159/20 //C10N30:06, C10N60:10, C10N60:12, C10N60:14
D,A	EP-A-0 390 664 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) * revendications 5,6,10 * -----	1,4,5,8	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C10M
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 22 Novembre 1994	Examinateur Hilgenga, K
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C02)