

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 738 776 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

23.10.1996 Bulletin 1996/43

(51) Int Cl.⁶: **C10M 159/24**

(21) Numéro de dépôt: **96400631.6**

(22) Date de dépôt: **26.03.1996**

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

(30) Priorité: **20.04.1995 FR 9504863**

(71) Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
92502 Rueil-Malmaison (FR)

(72) Inventeurs:
• **Delfort, Bruno**
75005 Paris (FR)

- **Dixmier, Françoise**
92300 Sceaux (FR)
- **Daoudal, Bertrand**
89230 Pontigny (FR)
- **Born, Maurice**
92000 Nanterre (FR)
- **Lacome, Thierry**
92500 Rueil Malmaison (FR)

(54) **Carbonates alcalins ou alcalinoterreux colloïdaux contenant un composé de calcium, de phosphore et de soufre sous forme miscellisée**

(57) On décrit des produits colloïdaux comprenant des micelles de carbonate de métal alcalin ou alcalino-terreux maintenues à l'état colloïdal par au moins un alkyl ou alkylarylsulfonate de métal alcalin ou alcalino-terreux, et comprenant en outre des micelles d'un produit renfermant du calcium, du phosphore et du soufre ré-

sultant de la réaction in situ d'oxyde ou d'hydroxyde de calcium avec un sulfure de phosphore, en particulier le décasulfure de tétraphosphore et de l'eau.

Utilisation de ces produits colloïdaux comme additifs antiusure et extrême-pressure dans les huiles et graisses lubrifiantes.

EP 0 738 776 A1

Description

La présente invention concerne des produits colloïdaux, du type sulfonate hyperbasique et leur utilisation comme additifs pour lubrifiants.

Dans un brevet français antérieur FR - B - 2 698 018, le même déposant a déjà décrit des produits colloïdaux obtenus par micellisation du produit de la réaction d'oxyde ou d'hydroxyde de calcium avec un sulfure de phosphore tel que le décasulfure de tétraphosphore, et de l'eau, réalisée en présence d'un agent tensioactif tel qu'un acide alkylarylsulfonique ou un sel de calcium d'un tel acide. Dans la présente demande, les produits colloïdaux ne sont plus obtenus en présence d'agent tensio-actif mais en présence d'une micelle pré-existante.

En effet, on a maintenant découvert qu'il était possible de micelliser le produit de la réaction de l'oxyde ou de l'hydroxyde de calcium avec du décasulfure de tétraphosphore et de l'eau au sein même d'une micelle pré-existante de carbonate alcalin ou alcalino-terreux stabilisée par un alkyl- ou un alkylarylsulfonate de métal alcalin ou alcalino-terreux (ce dernier étant dit : "surbasé" ou "hyperbasique").

Les produits de l'invention peuvent être définis d'un manière générale par le fait qu'ils consistent en des produits colloïdaux comprenant des micelles de carbonate alcalin ou alcalino-terreux maintenues à l'état colloïdal par un agent tensioactif consistant en au moins un alkyl ou alkylarylsulfonate de métal alcalin ou alcalino-terreux et comprenant en outre, maintenu à l'état colloïdal par l'agent tensioactif de la micelle pré-existante, un produit contenant du calcium, du phosphore et du soufre résultant de la réaction in situ d'oxyde ou d'hydroxyde de calcium avec un sulfure de phosphore, en général le décasulfure de tétraphosphore, et de l'eau. La structure de ce produit correspond à celle d'au moins un thiophosphate et/ou d'au moins un polythiophosphate de calcium.

L'obtention des produits de l'invention met donc en jeu comme produits de départ des alkylsulfonates ou des alkylarylsulfonates alcalins ou alcalino-terreux, par exemple de sodium, potassium, calcium ou magnésium, surbasifiés par un carbonate alcalin ou alcalino-terreux, tel que le carbonate de calcium, de magnésium, de sodium ou de potassium. De tels alkylsulfonates et alkylarylsulfonates dérivent des acides correspondants, qui ont été décrits dans de nombreux documents, par exemple dans FR - B-2 101813. Les alkyl ou alkylarylsulfonates surbasés utilisés peuvent avoir une réserve de basicité de 50 à environ 500 ou davantage (indice total de base exprimé en mg de potasse par gramme de produit).

Le plus souvent le sulfure de phosphore mis en jeu est le décasulfure de tétraphosphore P_4S_{10} .

Les réactifs utilisés sont l'oxyde ou l'hydroxyde de calcium dispersé, le sulfure de phosphore et l'eau dans les proportions suivantes :

- le rapport molaire de l'oxyde ou de l'hydroxyde de calcium au sulfure de phosphore peut aller de 4/1 à 20/1;
- le rapport molaire de l'eau au sulfure de phosphore peut aller de 2/1 à 20/1; et
- le sulfure de phosphore est mis en jeu en une proportion de 1 à 30 g pour 100 g d'alkyl ou d'alkylarylsulfonate surbasé.

Au départ de la réaction, l'alkyl ou l'alkylarylsulfonate de métal alcalin ou alcalino-terreux surbasé est en solution colloïdale dans un solvant qui peut consister en un hydrocarbure aliphatique (comme par exemple les hexanes, les heptanes ou les octanes); aromatique (comme par exemple le toluène ou les xylènes); cycloaliphatique (comme par exemple le cyclohexane); un hydrocarbure chloré (comme par exemple le mono-ou le dichlorobenzène); ou encore un éther (comme par exemple le tétrahydrofuranne).

On peut aussi mettre en jeu une huile de dilution consistant en une huile minérale ou synthétique telle qu'une huile lubrifiante, avec éventuellement un des solvants mentionnés ci-dessus.

La température de la réaction peut aller en général de la température ambiante à 170° C, plus particulièrement à la température de reflux du solvant choisi.

Les produits selon l'invention peuvent être obtenus par le procédé tel que décrit ci-dessus en présence d'une huile et contiennent alors le plus souvent de 30 à 70 % en masse de matière active. Ils présentent en général une teneur en calcium allant jusqu'à 30 % en masse ; une teneur en sodium de 5 à 30 % en masse lorsque le substrat de départ est le carbonate de sodium colloïdal; une teneur en phosphore de 0,5 à 10 % en masse et une teneur en soufre de 1 à 20 % en masse.

Le cœur de la micelle contient le carbonate alcalin ou alcalino-terreux de départ ainsi qu'une quantité supplémentaire de composé de calcium, phosphore et soufre micellisé, vraisemblablement sous la forme de thiophosphate de calcium.

On peut noter à ce stade de la description de la présente invention que, dans un brevet français antérieur FR - B - 2 698 019, le même déposant avait déjà décrit la modification de micelles de carbonate de calcium ou de magnésium par le produit de la réaction de décasulfure de tétraphosphore et d'eau. Dans ce cas, l'acide formé - vraisemblablement de l'acide thiophosphorique - réagissait avec le carbonate de calcium ou de magnésium colloïdal présent.

De manière différente, dans la présente demande, l'acide thiophosphorique formé réagit préférentiellement avec

l'oxyde ou l'hydroxyde de calcium ajouté, sans consommer la réserve de basicité du carbonate alcalin ou alcalino-terreux déjà micellisé. Ce mode de réaction se trouve confirmé par l'analyse de la teneur en calcium avant et après réaction, ainsi que par la détermination de l'indice total de base, qui n'est pas affecté par la réaction.

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 localisent ces éléments dans la fraction n'ayant pas dialysé (concentrat), qui constitue la partie colloïdale de l'additif. Les produits colloïdaux de l'invention, conservent les propriétés détergentes bien connues des produits surbasés de départ dont ils dérivent.

Ils présentent en outre des propriétés 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 et les butées. Des contraintes mécaniques importantes apparaissent également lors de l'usinage des métaux, qu'il s'agisse de coupe ou de formage.

En outre, les produits colloïdaux de 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 200° 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 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.

Dans les exemples 1 à 5, la préparation de produits selon l'invention est réalisée à partir de substrats colloïdaux consistant en des alkylarylsulfonates de calcium ou de sodium dits hyperbasiques notés A, B et C, dont la réserve alcaline est pour l'essentiel constituée respectivement de carbonate de calcium et de carbonate de sodium. Leurs caractéristiques sont les suivantes:

Substrat	Réserve alcaline	TBN (1)	Matière active (2) (% masse)	Huile (2) (% masse)	Ca ou Na (% masse)	S (% masse)
A	CaCO ₃	300	59	41	11,6	1,8
B	CaCO ₃	500	61,8	38,2	18,6	1,3
C	Na ₂ CO ₃	377	59,1	40,9	15,7	1,8

(1) Indice total de base exprimé en mg de potasse par g de produit (ASTM D 2896)

(2) Détermination par dialyse

Exemple 1

Dans un réacteur on introduit 50g du sulfonate de calcium hyperbasique A dissous dans 250 ml de xylène et 50ml de tétrahydrofuranne, puis on disperse 6 g (0,0135 mole) de décasulfure de tétraphosphore ainsi que 15g (0,267 mole) de chaux CaO. On introduit alors en une heure à 30°C une solution de 4,9 g d'eau dans 50 ml de tétrahydrofuranne sous agitation constante. Le milieu est maintenu sous agitation pendant 3 heures, puis le tétrahydrofuranne ainsi que l'eau excédentaire sont éliminés par distillation. Après retour à la température ambiante, le milieu est filtré et le filtrat est évaporé sous pression réduite. On recueille un produit liquide homogène dont les concentrations en masse sont les suivantes:

Ca = 14,7%

P = 2,3%

S = 6,2%

Exemple 2

Dans un réacteur on introduit 50g du sulfonate de calcium hyperbasique A dissous dans 250 ml de xylène, 30 g d'huile 130 Neutral et 50ml de tétrahydrofuranne puis on disperse 10 g (0,0225 mole) de décasulfure de tétraphosphore ainsi que 20g (0,357 mole) de chaux CaO. On introduit alors en une heure à 30°C une solution de 8,1 g d'eau dans 50 ml de tétrahydrofuranne sous agitation constante. Le milieu est maintenu sous agitation pendant 3 heures, puis le tétrahydrofuranne ainsi que l'eau excédentaire sont éliminés par distillation. Après retour à la température ambiante,

EP 0 738 776 A1

le milieu est filtré et le filtrat est évaporé sous pression réduite. On recueille un produit liquide homogène dont les concentrations en masse sont les suivantes :

Ca = 11,3 %

P = 2,4 %

S = 6,4 %

Exemple 3

Dans un réacteur on introduit 50g du sulfonate de calcium hyperbasique B dissous dans 250 ml de xylène et 50ml de tétrahydrofurane, puis on disperse 5 g (0,0113 mole) de décasulfure de tétraphosphore ainsi que 20g (0,27 mole) de chaux Ca(OH)_2 . On introduit alors en une heure à 30°C une solution de 4,1 g d'eau dans 50 ml de tétrahydrofurane sous agitation constante. Le milieu est maintenu sous agitation pendant 3 heures, puis le tétrahydrofurane ainsi que l'eau excédentaire sont éliminés par distillation. Après retour à la température ambiante, le milieu est filtré et le filtrat est évaporé sous pression réduite. On recueille un produit liquide homogène dont les concentrations en masse sont les suivantes :

Ca = 21,1 %

P = 1,9 %

S = 5,7 %

Exemple 4

Dans un réacteur, on introduit 50g du sulfonate de calcium hyperbasique B dissous dans 250 ml de xylène et 50ml de tétrahydrofurane, puis on disperse 6 g (0,0135 mole) de décasulfure de tétraphosphore ainsi que 20g (0,357 mole) de chaux CaO . On introduit alors en une heure à 30°C une solution de 4,9 g d'eau dans 50 ml de tétrahydrofurane sous agitation constante. Le milieu est maintenu sous agitation pendant 3 heures, puis le tétrahydrofurane ainsi que l'eau excédentaire sont éliminés par distillation. Après retour à la température ambiante, le milieu est filtré et le filtrat est évaporé sous pression réduite. On recueille un produit liquide homogène dont les concentrations en masse sont les suivantes:

Ca = 22,3 %

P = 2,4 %

S = 6,7 %

Exemple 5

Dans un réacteur on introduit 50g du sulfonate de sodium hyperbasique C dissous dans 250 ml de xylène et 50ml de tétrahydrofurane, puis on disperse 4 g (0,009 mole) de décasulfure de tétraphosphore ainsi que 20g (0,357 mole) de chaux CaO . On introduit alors en une heure à 30°C une solution de 3,2 g d'eau dans 50 ml de tétrahydrofurane sous agitation constante. Le milieu est maintenu sous agitation pendant 3 heures, puis le tétrahydrofurane ainsi que l'eau excédentaire sont éliminés par distillation. Après retour à la température ambiante, le milieu est filtré et le filtrat est évaporé sous pression réduite. On recueille un produit liquide homogène dont les concentrations en masse sont les suivantes:

Na = 15,6 %

Ca = 1,3 %

P = 1,4 %

S = 3,9 %

Exemple 6 : Examen des produits par dialyse

Les produits des exemples 1 à 6 sont dialysés dans le n-heptane à travers une membrane en latex. La fraction non colloïdale (huile de dilution) appelée dialysat dialyse à travers la membrane tandis que la fraction colloïdale appelée concentrat est retenue à l'intérieur de celle-ci. La localisation du calcium, sodium, phosphore et du soufre dans la fraction n'ayant pas dialysée confirme le caractère colloïdal des produits de l'invention. La concentration en calcium dans la matière active est supérieure pour chacun des produits modifiés à celle de son précurseur. Ceci confirme l'incorporation dans la micelle de calcium additionnel provenant de la chaux dispersée présente lors de la synthèse.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1

produit	CONCENTRAT					DIALYSAT				
de	%	Ca	Na	S	P	%	Ca	Na	S	P
l'exemple	(% en masse)					(% en masse)				
1	63,4	23,5		9,3	3,7	36,6	0		0,7	0
2	45,2	26,0		14,3	5,6	54,8	0		0,6	0
3	62,0	33,8		8,6	2,9	38,0	0		0,6	0
4	64,0	34,2		10,7	3,9	36,0	0		0,5	0
5	63,0	1,9	24,6	6,0	2,4	37,0	0	0	0,4	0
A	59,0	20,9		3,0		41,0			0,4	
B	61,3	30,1		2,2		38,2			0,1	
C	59,1	26,4	25,6	2,6		40,9		0	0,4	

Exemple 7 : Evaluation des performances antiusure et extrême-pression

Les produits de l'invention préparés comme décrits dans les exemples 1 à 5 ci-dessus sont caractérisés par leur propriétés antiusure et extrême-pression dans une huile minérale 130 Neutral solvant à une concentration permettant d'ajuster la concentration en matière active à 7,5 % en masse. La caractérisation est effectuée au moyen d'une machine 4 billes selon l'essai ASTM D2783. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2. Figurent également les résultats obtenus avec les sulfonates hyperbasiques non-modifiés A, B et C évalués à la même concentration. L'examen des résultats confirme les meilleures performances antiusure et extrême-pression des produits de l'invention (produits des exemples 1 et 2 comparés à A, exemples 2 et 3 comparés à B, exemple 5 comparé à C).

Tableau 2

Produit de l'exemple	Concentration mat active/130N (% en masse)	Charge de soudure (daN)	Indice charge/usure (saN)	Diamètre empreinte après 1 heure/40 daN (mm)
1	7,5	300	43	0,42
2	7,5	360	45	0,45
3	7,5	400	65	0,34
4	7,5	410	63	0,35
5	7,5	340	60	0,38
A	7,5	220	32	0,41
B	7,5	280	43	0,34
C	7,5	260	49	0,53

Revendications

- Produit colloïdal comprenant des micelles de carbonate d'au moins un métal alcalin et / ou d'au moins un métal alcalino-terreux maintenues à l'état colloïdal par au moins un alkyl ou alkylarylsulfonate de métal alcalin ou alcalino-terreux, caractérisé en ce qu'il comprend en outre, maintenu à l'état colloïdal par l'agent tensioactif des micelles pré-existantes, sous forme de micelles, un produit contenant du calcium, du phosphore et du soufre, résultant de la réaction in situ d'oxyde ou d'hydroxyde de calcium avec un sulfure de phosphore et de l'eau ; la structure de ce produit correspondant à celle d'au moins un thiophosphate et/ou au moins d'un polythiophosphate de calcium.
- Produit colloïdal selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend des micelles de carbonate de sodium, de potassium, de calcium ou de magnésium maintenues à l'état colloïdal par un alkyl ou un alkylarylsulfonate de

sodium, de potassium, de calcium ou de magnésium.

3. Produit colloïdal selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'alkyl ou l'alkylarylsulfonate initial présente une réserve de basicité d'environ 50 à 500 mg de potasse par gramme.

4. Produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit sulfure de phosphore est le décasulfure de tétraphosphore.

5. Produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, pour la micellisation du produit contenant du calcium, du phosphore et du soufre, on met en jeu le sulfure de phosphore à raison de 1 à 30 g pour 100 g d'alkyl ou d'alkylarylsulfonate ; de l'oxyde ou de l'hydroxyde de calcium, à raison de 4 à 20 moles par mole de sulfure de phosphore ; et de l'eau, à raison de 2 à 20 moles par mole de sulfure de phosphore.

6. Produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la réaction est mise en oeuvre dans un solvant choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques, ou cycloaliphatiques, les hydrocarbures chlorés et les éthers, et/ou dans une huile de dilution, à une température située entre la température ambiante et 170°C.

7. Produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend une huile de dilution et une proportion de 30 à 70 % en masse de matière active.

8. Produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il contient jusqu'à 30 % en masse de calcium, éventuellement de 5 à 30 %, en masse de sodium, de 0,5 à 10 % en masse de phosphore et de 1 à 20 % en masse de soufre.

9. Utilisation d'un produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 8 comme additif à action détergente et/ou antiusure et extrême-pression dans les huiles ou les épaisses lubrifiantes.

10. Composition d'huile ou de graisse lubrifiante caractérisée en ce qu'elle renferme de 0,1 à 25 % en masse d'au moins un produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 8.

11. Composition d'huile ou de graisse lubrifiants selon la revendication 10, caractérisée en ce que ledit produit colloïdal est incorporé à une concentration de 1 à 15% en masse.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 96 40 0631

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)
A	FR-A-2 074 723 (ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) * page 4, ligne 34 - page 5, ligne 8 * * page 6; exemples 1,2 * * page 7; exemple 5 * * revendications 1-4,19 * ---	1,2,7-11	C10M159/24
A	EP-A-0 598 646 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) * revendications 1,4 *		
D,A	& FR-A-2 698 018 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) ---		
A	US-A-3 655 558 (J.GEYER) * colonne 4, ligne 34 - ligne 38 * * colonne 4, ligne 60 - colonne 5, ligne 5 * -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C10M C07G C07C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 26 Juillet 1996	Examineur 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 03.82 (P04C02)