

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 786 448 A2

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
30.07.1997 Bulletin 1997/31

(51) Int. Cl.⁶: **C07C 65/10**, C10M 159/22,
C07G 17/00

(21) Numéro de dépôt: **97102055.7**

(22) Date de dépôt: **14.03.1995**

(84) Etats contractants désignés:
DE FR GB NL

(30) Priorité: **17.03.1994 FR 9403138**

(62) Numéro(s) de document de la (des) demande(s)
initiale(s) en application de l'article 76 CBE:
95913194.7 / 0 750 659

(71) Demandeur: **Chevron Chemical S.A.**
F-92527 Neuilly-sur-Seine Cédex (FR)

(72) Inventeurs:
• **Le Coent, Jean-Louis**
76620 Le Harve (FR)

- **Cazin, Jacques**
76290 Montivilliers (FR)
- **Triconnet, Thierry**
27290 Montfort sur Risle (FR)
- **Willis, William Woodford, Jr.**
Pinole, Contra Costa County, CA 94654 (US)

(74) Mandataire: **Santarelli, Marc et al**
Cabinet Rinuy et Santarelli
14, avenue de la Grande Armée
75017 Paris (FR)

Remarques:

Cette demande a été déposée le 10 - 02 - 1997
comme demande divisionnaire de la demande
mentionnée sous le code INID 62.

(54) **Additifs détergents-dispersants pour huiles lubrifiantes du type alkylsalicylates-alkylphénates, alcoolino-terreux sulfurisés et suralcalinisés**

(57) La présente invention a pour objet des additifs détergents dispersants pour huiles lubrifiantes.

Ils sont préparés par neutralisation, carboxylation, sulfurisation-suralcalinisation, carbonatation, distillation, filtration et dégazage à partir d'alkyl phénols contenant de 35 à 85 % en poids de substituants alkyles linéaires. Ce procédé ne nécessite pas, à la phase neutralisation, la présence d'un tiers solvant, lequel, en formant un azéotrope avec l'eau, favorise l'élimination de l'eau provenant de la réaction de neutralisation.

Les additifs selon l'invention présentent des propriétés améliorées de stabilité à l'hydrolyse, de dispersion, de compatibilité et de moussage.

EP 0 786 448 A2

Description

La présente invention a pour objet de nouveaux additifs détergents-dispersants pour huiles lubrifiantes du type alkylsalicylates-alkylphénates, alcalino-terreux, sulfurisés et suralcalinisés présentant des propriétés améliorées de moussage, de compatibilité et de dispersion dans les huiles et de stabilité à l'hydrolyse ainsi qu'un procédé pour leur préparation.

Il est déjà connu, du brevet US-A-3.036.971, publié le 29 mai 1962, de préparer des additifs détergents-dispersants à base d'alkylphénates sulfurisés de métaux alcalino-terreux de haute basicité, par sulfuration d'un alkylphénol, neutralisation de l'alkylphénol sulfurisé à l'aide d'une base alcalino-terreuse, puis suralcalinisation par carbonatation de la base alcalino-terreuse dispersée dans l'alkylphénate sulfurisé ; ce type de produit présente l'inconvénient d'être peu stable à l'hydrolyse, avec formation de précipité de carbonate de calcium cristallisé, notamment lorsque ce type de produit est fortement suralcalinisé, ce qui entraîne des risques de colmatage des filtres de moteurs marins.

Il est également connu, du brevet français 1.563.557, publié le 11 avril 1969, de préparer des additifs détergents à base d'alkylsalicylates sulfurisés de calcium par carboxylation d'un alkylphénate de potassium, échange avec du chlorure de calcium, puis sulfuration de l'alkylsalicylate de calcium obtenu avec du soufre en présence de chaux, d'un acide carboxylique et d'un alkylène glycol ou alkyléther d'alkylène glycol ; un tel procédé présente l'inconvénient de nécessiter une réaction d'échange.

Dans ces conditions, la demanderesse a décrit dans la demande du brevet français 2.625.220, publiée le 30 juin 1989, un procédé de préparation d'additifs détergents-dispersants suralcalinisés à base d'alkylphénates et d'alkylsalicylates, qui comprend les étapes suivantes :

- a) neutralisation d'un alkylphénol à substituants alkyles en C_8 à C_{30} par une base alcalino-terreuse, en présence d'un acide en C_1 à C_{18} et d'un solvant formant un azéotrope avec l'eau de la réaction à une température correspondant à la température de reflux de l'azéotrope ;
- b) distillation du solvant ;
- c) carboxylation à l'aide de gaz carbonique sous pression pour transformer l'alkylphénate en alkylsalicylate ;
- d) sulfuration et suralcalinisation par le soufre et une base alcalino-terreuse en présence d'un glycol et d'un tiers solvant, suivie d'une carbonatation ;
- e) et enfin filtration.

Toutefois, ce procédé mis au point par la demanderesse, et les produits obtenus par ce procédé présentent plusieurs inconvénients.

Tout d'abord, dans l'étape de neutralisation, l'utilisation d'un solvant donnant un azéotrope avec l'eau est nécessaire pour obtenir un taux de transformation suffisant de l'alkylphénol en alkylphénate.

L'étape de carboxylation s'effectue à des pressions élevées généralement comprises entre 5 et $15 \cdot 10^5$ Pa pour convertir l'alkylphénate en alkylsalicylate.

Et l'étape de sulfuration et suralcalinisation est dangereuse du point de vue industriel car elle donne lieu à un dégagement brutal d'hydrogène sulfuré qu'on ne pouvait pas maîtriser.

Enfin les produits obtenus par ce procédé antérieur présentent des propriétés de dispersion et de compatibilité avec les huiles lubrifiantes inférieures à celles des alkylsalicylates, ayant une même teneur en métaux alcalino-terreux et surtout, présentaient une stabilité médiocre à l'hydrolyse, nécessitant de fréquents changements des filtres utilisés dans les circuits de lubrification de moteurs marins.

La demanderesse a maintenant trouvé qu'elle pouvait améliorer de manière substantielle les performances de ces additifs, notamment dans les tests de moussage, de compatibilité et de dispersion dans une huile neuve et dans les tests de stabilité à l'hydrolyse, en les préparant par un procédé comprenant les étapes suivantes :

A) Neutralisation d'alkylphénols contenant au moins 35 % et au plus 85 % en poids d'alkylphénol linéaire dans lequel le radical alkyle linéaire contient 12 à 40, et de préférence 18 à 30 atomes de carbone, en mélange avec au maximum 65 et d'au minimum 15 % en poids d'alkylphénol ramifié dans lequel le radical alkyle ramifié contient 9 à 24 et de préférence 12 atomes de carbone, à l'aide d'une base alcalino-terreuse, en présence d'au moins un acide carboxylique contenant de 1 à 4 atomes de carbone, ladite opération de neutralisation étant effectuée à une température d'au moins 215°C , avec mise progressive sous vide du réacteur dans lequel s'effectue la réaction de neutralisation, afin d'éliminer l'eau de la réaction, en l'absence de tout solvant pouvant former un azéotrope avec cette dernière. Les quantités de réactifs mises en oeuvre correspondent aux rapports molaires suivants :

- base alcalino-terreuse/alkylphénol total compris entre 0,2 et 0,7 et, de préférence, entre 0,3 et 0,5,
- acide carboxylique total/alkylphénol total compris entre 0,01 et 0,5 et, de préférence, entre 0,03 et 0,15 ;

B) Carboxylation de l'alkylphénate obtenu dans l'étape A) pour transformer au moins 22 % et, de préférence, au

moins 25 % en moles des alkylphénols de départ en alkylsalicylate (mesuré en tant qu'acide salicylique), par action du gaz carbonique, à une température comprise entre 180 et 240°C, de préférence comprise entre 190 et 220°C, sous une pression pouvant aller de la pression atmosphérique à 15×10^5 Pa (15 bars), pendant une durée d'une à huit heures, en présence éventuellement d'une huile de dilution (100 N par exemple) ajoutée au début ou à la fin de l'étape A ou de l'étape B ;

C) Sulfurisation et suralcalinisation du mélange d'alkylphénate et d'alkylsalicylate obtenu par du soufre élémentaire, en présence d'une base alcalino-terreuse, d'un mono-alcool ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C, et de préférence supérieur à 175°C, et éventuellement à ce stade d'un alkylène-glycol ou d'un alkyléther d'alkylène-glycol à une température comprise entre 145 et 180°C, de préférence entre 150 et 160°C. Les quantités de réactifs mises en oeuvre correspondent aux rapports molaires suivants :

- soufre/alkylphénol total compris entre 0,3 et 1,5 et, de préférence entre 0,8 et 1,0 ;
- base alcalino-terreuse totale/alkylphénol total compris entre 1,0 et 3,5 et, de préférence, entre 1,4 et 3,0 ;
- base alcalino-terreuse totale/mono alcool de point d'ébullition supérieur à 150°C compris entre 0,3 et 0,5

puis, après addition de l'alkylène-glycol ou son alkyléther s'il n'a pas été déjà ajouté dans un rapport molaire base alcalino-terreuse totale/alkylène-glycol compris entre 1,0 et 3,0 et, de préférence, entre 1,4 et 1,8, carbonatation du milieu obtenu par du gaz carbonique à une température de 145 à 180°C et sous pression voisine de la pression atmosphérique, la quantité de CO₂ utilisée étant comprise entre celle pouvant être complètement absorbée par le milieu réactionnel et un excès de 30 % de cette quantité ;

D) Elimination de l'alkylène-glycol et du mono-alcool par distillation ;

E) Filtration pour éliminer les sédiments ;

F) et enfin dégazage à l'air à une température comprise entre 80 et 160°C, de préférence entre 100 et 140°C, jusqu'à ce que la cotation de la lame de cuivre soit 1A à l'essai selon la norme ASTM D-130, effectué pendant au moins 15 minutes à 150°C et de préférence 1 heure à 150°C.

Selon un autre aspect, la présente invention a également pour objet un additif détergent-dispersant pour huile lubrifiante du type alkylsalicylate-alkylphénate alcalino-terreux, sulfurisé et suralcalinisé caractérisé en ce que

- a) les substituants alkyls dudit alkylsalicylate-alkylphénate sont dans une proportion d'au moins 35 % et au plus 85 % en poids d'alkyl linéaire dans lequel le nombre d'atomes de carbone est compris entre 12 et 40, de préférence entre 18 et 30 atomes de carbone, avec au maximum 65 % en poids d'alkyl ramifié dans lequel le nombre d'atome de carbone est compris entre 9 et 24 et de préférence 12 atomes de carbone,
- b) en ce que la proportion de l'alkylsalicylate dans le mélange alkylsalicylate-alkylphénate est d'au moins 22 % et de préférence d'au moins 25 % en moles et
- c) en ce que la proportion molaire de base alcalino-terreuse par rapport à l'ensemble alkyl salicylate-alkylphénate est compris entre 1,0 et 3,5.

Les additifs obtenus selon la présente invention peuvent présenter une haute basicité, reflétée par le BN de ces additifs et mesurée selon la norme ASTM-D2896 et qui peut atteindre facilement des valeurs de 250 à 350 et même davantage.

On remarquera que les additifs selon l'invention sont à base de métaux alcalino-terreux, à l'exclusion de tout métal alcalin, tel que notamment de sodium et le potassium.

La demanderesse a trouvé que l'amélioration des propriétés de moussage, de compatibilité et de dispersion et de stabilité à l'hydrolyse des additifs ainsi obtenus nécessitait l'utilisation d'alkylphénols de départ contenant au moins 35 % et au plus 85 % en poids d'alkylphénols dans lesquels le radical alkyle qui contient de 12 à 40 atomes de carbone est linéaire et non ramifié.

En effet, il était conventionnel d'utiliser jusqu'à présent pour la préparation de tels additifs des alkylphénols dans lesquels le radical alkyle était en général un tétramère de propylène, c'est-à-dire un radical dodécyle ramifié.

Or, l'utilisation d'un tel alkylphénol ramifié, dans la mesure où il est présent à plus de 65 % en poids dans l'alkylphénol du départ, ne permet pas d'obtenir des additifs présentant les propriétés améliorées selon l'invention ;

Des alkylphénols ramifiés, obtenus par réaction du phénol avec une oléfine ramifiée contenant 9 à 24 atomes de carbone et provenant généralement du propylène, consistent en un mélange d'isomères monosubstitués en très grande majorité en position para, très peu en position ortho et pratiquement pas en position méta, ce qui les rend relativement réactifs vis-à-vis d'une base alcalino-terreuse, puisque la fonction phénol est pratiquement dépourvue d'encombrement stérique.

Par contre, les alkylphénols linéaires, obtenus par réaction du phénol avec une oléfine linéaire contenant 12 à 40 et de préférence 18 à 30 atomes de carbone et provenant généralement de l'éthylène, consistent en un mélange d'isomères monosubstitués dans lequel la proportion des substituants alkyles linéaires en positions ortho et para et même

méta est beaucoup mieux répartie, ce qui les rend nettement moins réactifs vis-à-vis d'une base alcalino-terreuse, puis-que la fonction phénol est beaucoup moins accessible par suite d'un encombrement stérique important dû à la présence de substituants alkyles plus proches et généralement plus lourds.

Il est d'autant plus surprenant, dans ces conditions, de pouvoir obtenir des additifs alcalino-terreux suralcalinisés à partir de mélanges d'alkylphénol pouvant contenir jusqu'à 85 % en poids de radical alkyle linéaire en supprimant, dans l'étape de neutralisation, le tiers solvant formant un mélange azéotrope avec l'eau et qui était jugé indispensable jusqu'à présent pour faire réagir les alkylphénols ramifiés, plus réactifs, avec la base alcalino-terreuse.

La demanderesse y est parvenue en maintenant dans cette première étape de neutralisation la présence d'un acide carboxylique qui sert d'agent de transfert du calcium d'un réactif minéral à un réactif organique et en prévoyant des conditions de réaction plus poussées, à savoir une température d'au moins 215 °C avec une mise progressive du réacteur sous vide, de façon à atteindre une pression absolue très faible d'au plus 7 000 Pa (70 mbars), à cette température afin de faciliter l'élimination de l'eau.

Parmi les bases alcalino-terreuses pouvant être mises en oeuvre pour réaliser les différentes étapes de préparation des additifs selon la présente invention, on peut citer les oxydes ou hydroxydes de calcium, magnésium, baryum ou strontium et tout particulièrement ceux de calcium.

Dans le cadre de la présente invention, la chaux éteinte répondant à la formule chimique Ca(OH)_2 est préférée et sera utilisée à titre illustratif dans les différents exemples sous le nom de chaux.

Parmi les acides carboxyliques en C_1 à C_4 utilisés dans l'étape de neutralisation, on peut citer les acides formique, acétique, propionique et butyrique, qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

On préfère utiliser les mélanges de ces acides, par exemple le mélange acide formique-acide acétique, selon un rapport molaire acide acétique/acide formique compris entre 0,01 et 5, de préférence entre 0,25 et 2 et tout particulièrement de l'ordre de 1, comme décrit notamment dans le brevet français 2 625 220, demandé le 23 Décembre 1987 par la Société OROGIL.

Comme exemples d'alkylène-glycols convenables pour l'étape de sulfuration-suralcalinisation, on peut citer l'éthylène-glycol, le propylène-glycol, le butylène glycol.

Enfin, parmi les monoalcools ayant un point d'ébullition supérieur à 150°C à utiliser dans cette même étape de sulfuration-suralcalinisation, on peut citer les alcanols ou cycloalcanols en C_6 - C_{14} tels que l'éthyl-2-hexanol, les alcools oxo, l'alcool décyclique, l'alcool tridécylique, le triméthylcyclohexanol ; les éthers d'alkylène-glycols tels que le butoxy-2 éthanol, le butoxy-2 propanol, l'hexyloxy-2- éthanol et les éthers méthyliques du dipropylène glycol.

La première étape de neutralisation A) de l'alkylphénol est caractérisée par l'utilisation d'un alkylphénol particulier et des conditions de réaction, notamment de température et de pression bien déterminées.

En effet, l'utilisation d'un alkylphénol présentant une teneur d'au moins 35 % en poids et pouvant aller jusqu'à 85 % en alkylphénol linéaire, notamment dans lequel le radical alkyle linéaire contient un nombre important d'atomes de carbone (de 18 à 30 atomes de carbone) est particulièrement intéressant car une longue chaîne alkyle linéaire favorise la compatibilité et la solubilité des additifs dans les huiles lubrifiantes.

Mais la présence de radicaux alkyles linéaires, relativement lourds, dans les alkylphénols, rend ces derniers moins réactifs que des alkylphénols ramifiés, d'où la nécessité d'utiliser des conditions de réaction plus énergiques pour effectuer leur neutralisation par une base alcalino-terreuse.

La réaction de neutralisation est réalisée à une température d'au moins 215°C, avec mise progressive sous vide, de façon à atteindre une pression très faible d'au plus 7 000 Pa (70 mbars) à 215°C.

L'étape A) de neutralisation peut être réalisée à une température d'au moins 220°C avec mise progressive sous vide, de façon à atteindre une pression très faible d'au plus 7 000 Pa (70 mbars) à 220°C.

Des conditions particulièrement avantageuses de mise en oeuvre consistent à réaliser l'étape de neutralisation A) à une température d'au moins 225°C, avec mise progressive sous vide, de façon à atteindre une pression très faible d'au plus 7 000 Pa (70 mbars) à 225°C.

Selon un autre mode de réalisation, l'étape de neutralisation A) est réalisée à une température d'au moins 240°C avec mise progressive sous vide, de façon à atteindre une pression très faible d'au plus 7 000 Pa (70 mbars) à 240°C.

A la fin de cette étape de neutralisation, on maintient, de préférence, l'alkylphénate obtenu pendant une période n'excédant pas 15 heures, généralement comprise entre 2 et 6 heures, à une température d'au moins 215°C et une pression absolue comprise entre 5 000 et 10^5 Pa (0,05 et 1,0 bar), notamment entre 10 000 et 20 000 Pa (0,1 et 0,2 bar).

En effet, on peut obtenir dans ces conditions, en présence de la proportion indiquée d'acide carboxylique en C_1 à C_4 , une transformation, à un taux suffisant, de l'alkylphénol en alkylphénate, qui conditionne la teneur finale de l'additif en métal alcalino-terreux et par conséquent ses propriétés d'agent détergent-dispersant dans les huiles.

A condition d'opérer à une température suffisamment élevée et d'effectuer une mise progressive sous vide du réacteur, la réaction de neutralisation est réalisée sans qu'il soit nécessaire d'ajouter dans cette étape un tiers solvant formant un azéotrope avec l'eau formée au cours de cette réaction.

La deuxième étape de carboxylation B) a pour but de transformer une partie de l'alkylphénate en alkylsalicylate par simple barbotage de gaz carbonique dans le milieu réactionnel provenant de l'étape précédente de neutralisation. Elle

doit avoir lieu sous pression pour éviter toute décarboxylation du salicylate qui se forme.

Cette réaction de carboxylation d'un alkylphénate contenant au moins 35 % d'alkylphénate linéaire relativement inerte et lourd, nécessite un chauffage à une température qui doit être d'autant plus élevée que la pression dans le réacteur l'est moins. C'est ainsi que si on veut limiter la pression dans le réacteur à $3,5 \cdot 10^5$ Pa (3,5 bars) au maximum,

Selon une variante, l'étape B) de carboxylation est réalisée à l'aide de gaz carbonique à une température égale ou supérieure à 200°C , sous une pression de 4×10^5 Pa (4 bars)

Au cours de cette étape de carboxylation, la transformation de l'alkylphénate en alkylsalicylate peut impliquer la formation d'alkylphénol, qu'il convient de convertir en alkylphénate au cours de l'étape suivante.

La troisième étape (C) du procédé de préparation des additifs selon la présente invention se divise en une réaction C_1 de sulfuration et suralcalinisation suivie d'une réaction C_2 de carbonatation.

La réaction C_1 de sulfuration et suralcalinisation est dangereuse à l'échelle industrielle car l'addition de soufre élémentaire au mélange réactionnel à une température comprise entre 145 et 180°C se traduit par un dégagement d'hydrogène sulfuré qui ne peut être maîtrisé que dans certaines conditions.

La Demanderesse a trouvé que cette réaction pouvait être maîtrisée après refroidissement du produit obtenu à la fin de l'étape de carboxylation à 155°C environ, par le chargement à cette température du soufre élémentaire puis progressivement pendant une durée de 1 à deux heures, d'un mélange de la base alcalino-terreuse, d'un mono-alcool de point d'ébullition supérieur à 150°C , à une température de 150 à 160°C et éventuellement d'alkylène-glycol.

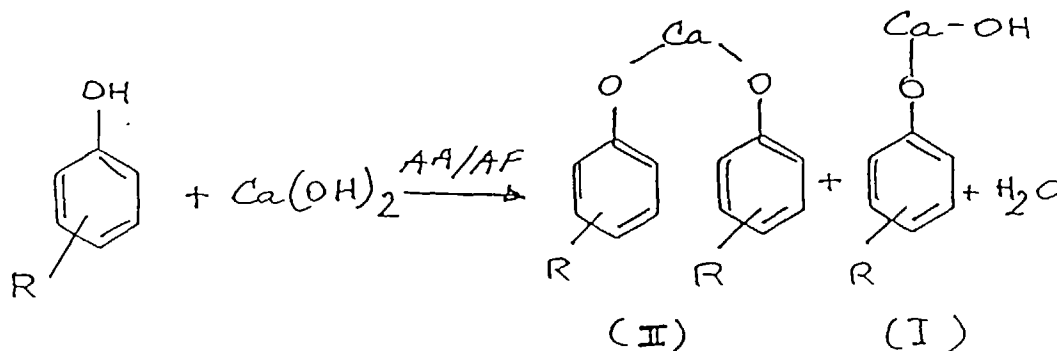
L'arrêt du chargement de ce mélange entraîne l'arrêt du dégagement d'hydrogène sulfuré.

Une telle mise en oeuvre de la réaction de sulfuration et de suralcalinisation permet d'incorporer environ 50 % en moles de soufre mis à réagir dans l'alkylsalicylate-alkylphénate obtenu, les 50 % restant étant éliminés sous forme d'hydrogène sulfuré.

Dans la mesure où le soufre est utilisé dans une proportion molaire de 0,5 à 1,5 voire de 0,8 à 1,0 par rapport à l'alkylphénol total de départ, cela signifie qu'on retrouve dans l'alkylsalicylate-alkylphénate alcalino-terreux, sulfurisé et suralcalinisé une proportion molaire comprise entre 0,25 et 0,75, voire entre 0,4 et 0,5.

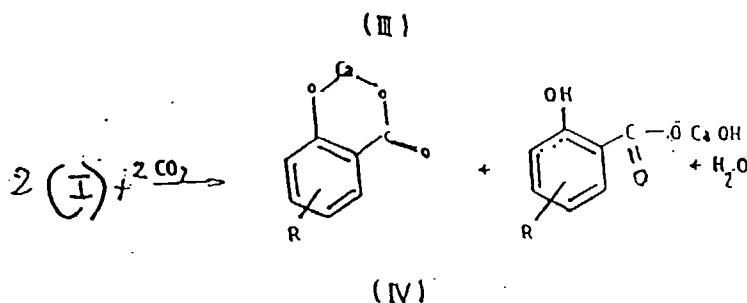
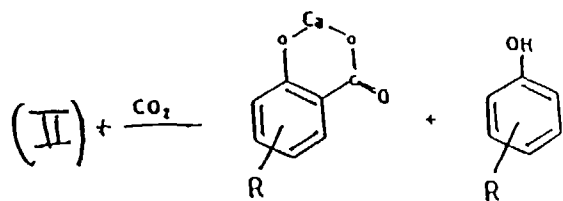
Bien que la demanderesse ne soit pas liée par une explication scientifique quelconque, on peut supposer qu'au cours des étapes du procédé de préparation des additifs selon la présente invention, les principales réactions chimiques sont les suivantes :

lors de la neutralisation :

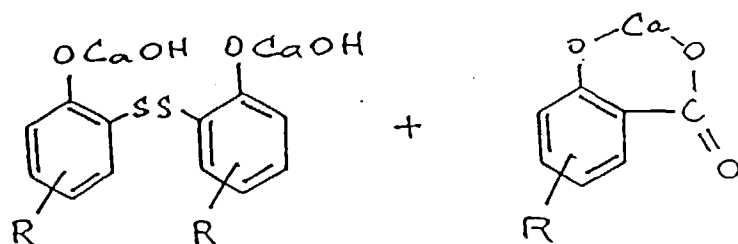
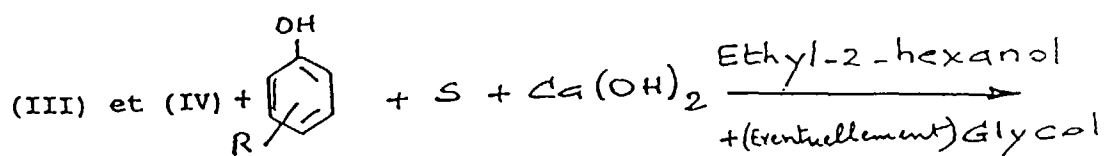


où AA/AF désigne un mélange d'acide acétique et d'acide formique et où (II) est en proportion majoritaire et (I) en proportion minoritaire.

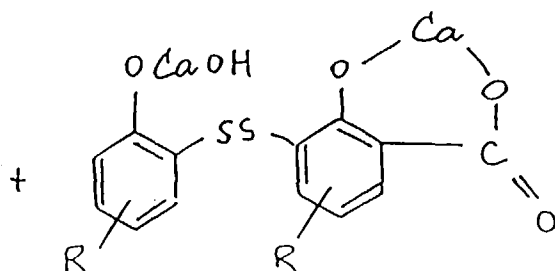
- lors de la carboxylation :



et lors de la sulfuration/suralcalinisation :



en proportion majoritaire



en proportion minoritaire

La réaction C₂ de carbonatation par barbotage de gaz carbonique dans le milieu réactionnel contenant un excès de base alcalino-terreuse par rapport à l'alkylphénol ayant réagi avec le soufre à une température de 145 à 180°C exige

la présence d'alkylène-glycol qui doit être ajouté dans cette étape C₂ s'il ne l'a pas été en C₁ ; cette étape C₂ a pour but de transformer la base alcalino-terreuse additionnelle en alkylphénate et en carbonate de calcium finement divisé, ce dernier se trouvant piégé entre les molécules d'alkylphénate et d'alkylsalicylate sulfurisées et provoquant ainsi la suralcalinisation de l'additif.

La quatrième étape de distillation D a pour but d'éliminer l'alkylène-glycol et le mono-alcool introduit dans le milieu réactionnel lors de l'étape précédente pour faciliter la sulfurisation, la suralcalinisation et la carbonatation de l'additif selon la présente invention.

La cinquième étape de filtration E a pour but de se débarrasser des sédiments et notamment du carbonate de calcium cristallisé qui pourrait s'être formé lors des étapes précédentes et qui colmate les filtres installés sur les circuits d'huile de lubrification.

Enfin, la sixième et dernière étape de dégazage à l'air F est importante car elle permet à l'additif de passer le test de stabilité à l'hydrolyse, ce qui n'est pas le cas d'un additif qui serait fabriqué exclusivement à partir d'un alkylphénol ramifié comme le dodécylphénol obtenu par addition du tétramère de propylène sur du phénol.

La présente invention vise également le procédé correspondant de préparation de ces additifs et des compositions d'huile lubrifiante, notamment pour moteurs marins, mais aussi pour automobiles et chemins de fer contenant une proportion majeure d'huile lubrifiante et de 2 à 20 % en poids d'un additif détergent dispersant selon l'invention. Ces additifs peuvent aussi être utilisés en applications industrielles comme les huiles hydrauliques dans des proportions qui varient de 0,1 à 3 % en poids.

Les exemples suivants illustrent des mises en oeuvre particulières de l'invention et ont pour but d'assister l'homme de métier pour obtenir des additifs faisant l'objet de la présente invention.

EXEMPLE N°1

A) Neutralisation :

- Dans un réacteur tétracol en verre de 4 litres, surmonté d'un vigreux calorifugé, on charge 875 g de dodécylphénol (DDP) de masse moléculaire 270, soit (3,24 moles) et 875 g d'alkylphénol linéaire de masse moléculaire 390 environ (soit 2,24 moles).

On met l'agitateur en route et on chauffe à 65°C ; à cette température on ajoute 158 g de chaux Ca(OH)₂ (soit 2,135 moles) et 19 g d'un mélange (50/50 en poids) d'acide formique et d'acide acétique.

On poursuit le chauffage du milieu réactionnel, à 120°C, température à laquelle on met le réacteur sous atmosphère d'azote, puis jusqu'à 165°C, où on arrête l'atmosphère d'azote ; à cette température, la distillation de l'eau commence.

On monte la température jusqu'à 220°C et on fait le vide progressivement jusqu'à l'obtention d'une pression absolue de 5 000 Pa (50 mbars).

On maintient le mélange réactionnel pendant 5 heures dans les conditions précédentes.

On laisse refroidir jusqu'à 180°C puis on casse le vide sous atmosphère d'azote et on prend un échantillon pour analyse.

La quantité totale de distillat obtenu est d'environ 114 cm³ ; une démixtion se produit à la phase inférieure (62 cm³ étant de l'eau).

B) Carboxylation :

Le produit obtenu à l'étape A) est transféré dans un autoclave de 3,6 l et chauffé à 180°C.

A cette température, on commence à balayer le réacteur par du gaz carbonique (CO₂) pendant 10 minutes. La quantité de CO₂ mis en oeuvre dans cette étape est de l'ordre de 20 g.

Après avoir porté la température à 200°C, on ferme l'autoclave en laissant une fuite minime et on continue l'introduction du CO₂ de façon à maintenir une pression de 3,5x10⁵ Pa (3,5 bars) pendant 5 heures à 200°C.

La quantité de CO₂ introduite est de l'ordre de 50 g.

Après refroidissement de l'autoclave à 165°C, on décomprime jusqu'à la pression atmosphérique puis on purge à l'azote.

On récupère une quantité totale de produit de 1916 g.

C1) Sulfurisation et Suralcalinisation :

On transfère 1114 g du produit obtenu à l'étape B) dans un réacteur tétracol en verre de 4 l, muni d'un système de chauffage et d'un agitateur.

Après mise en route du chauffage, on introduit sous agitation 487 g d'huile 100 N et 0,2 g d'antimousse.

A 155°C, on charge 90 g de soufre (2,81 moles) et on met sous légère dépression de 0,96 x 10⁵ Pa (960 mbars).

Dans un bûcher, on prépare séparément un mélange de 193,6 g de glycol, de 273 g de chaux et de 589 g (dont 200 de rinçage) de 2-éthylhexanol.

On ajoute ledit mélange en 1 heure 30 dans le réacteur tout en maintenant la température à 155°C sous la même

EP 0 786 448 A2

légère dépression. On observe un dégagement d'hydrogène sulfuré.

Après introduction du mélange, on augmente la température jusqu'à 170°C en 1 heure et on recueille, lors de cette étape, 170 g de distillat qui se sépare en deux phases dont la phase inférieure contient l'eau et le glycol.

On reste une heure dans les conditions ci-dessus, puis on revient à la pression atmosphérique.

C2 Carbonatation :

On introduit 101 g de gaz carbonique à un débit de 0,9 g/mn (environ).

La quantité totale de distillat recueilli est de 190 g, qui se séparent en une phase aqueuse de 100 g d'un mélange d'eau et de glycol et une phase organique de 90 g de 2-éthylhexanol.

D) Elimination du glycol et du 2-éthylhexanol

On chauffe le mélange à 195°C tout en faisant progressivement le vide jusqu'à l'obtention d'une pression absolue de 5 000 Pa (50 mbars).

On maintient pendant une heure les conditions finales ci-dessus et on prend un échantillon pour détermination du pourcentage de sédiment brut qui est de 1,2 %.

E) Filtration sous pression (4.10⁵ Pa à 150°C)

F) Dégazage à l'air :

Le produit ci-dessus est dégazé à l'air à 110°C durant 6 heures jusqu'à l'obtention d'une lame de cuivre de 1A au test normalisé ASTM D 130 effectué dans les conditions suivantes : 15 minutes à 150°C.

L'additif final obtenu présentait les caractéristiques suivantes :

ANALYSES DU PRODUIT OBTENU A L'EXEMPLE 1 :	
Calcium, %	9,1
Soufre, %	2,25
BN ASTM D 2896	255
Viscosité à 100°C (en m ² /s x 10 ⁶)	100

EXEMPLE N° 2 :

A) Neutralisation

Dans un réacteur de 5,1, on charge 875 g de dodécylphénol (dont la chaîne alkyle est le tétramère de propylène), 875 g d'alkylphénol linéaire (l'oléfine de départ étant une coupe d'alpha-oléfine linéaire C₂₀-C₂₈ de la Société CHEVRON CHEMICAL), 158 g de chaux et 22 g d'un mélange acide formique/acide acétique (chacun des 2 acides étant à égalité de poids) ; ce dernier composant doit être ajouté à une température inférieure ou égale à 80°C.

On met en route le chauffage et l'agitateur et on effectue un léger balayage à l'azote pour chasser l'air se trouvant dans le réacteur.

A 170°C, les premières gouttes de distillat apparaissent.

A 220°C, l'envoi d'azote est stoppé et la mise sous vide est commencée.

Le vide maxi est atteint au bout d'une heure environ et le produit est laissé 4 heures dans les conditions ci-dessus. Le distillat recueilli se compose de 2 couches, à savoir une couche supérieure de 60 cm³ constituée principalement de l'alkylphénol et une couche inférieure de 80 cm³ constituée principalement de l'eau.

Après avoir cassé le vide à l'azote, le produit est refroidi à 200°C et un échantillon est pris pour déterminer le pourcentage de sédiment qui est de 2,8 %.

B. Carboxylation

On purge le réacteur au CO₂ pendant 15 minutes puis on le met sous une pression de 3,5x10⁵ Pa (3,5 bars) de CO₂ qu'on maintient pendant 5 heures dans ces conditions, avant de décompresser.

C. Sulfurisation - Suralcalinisation

On soutire dans un autre réacteur 800 g du produit carboxylé ci-dessus et on ajoute 350 g d'huile.

Dans un bêcher, on prépare séparément sous agitation un mélange de 334 g de 2-éthylhexanol, de 139 g de glycol et de 196 g de chaux.

On met en route le chauffage du réacteur.

A 155°C, on charge 64 g de soufre (2 moles), puis après une période d'attente de 10 minutes, on introduit le mélange ci-dessus en modulant le débit pendant 1 heure et demi de façon à ce que la variation de température se

EP 0 786 448 A2

situé entre 152 et 158°C.

On laisse monter la température du réacteur pour atteindre 170°C.

Après la fin du chargement du mélange contenant la chaux, on compte deux heures de sulfuration.

L'introduction du CO₂ est effectué en 1h30' à 170°C. Le pourcentage de sédiment est de 1 %.

D) On élimine l'éthylèneglycol et le 2-éthylhexanol par distillation. Les conditions finales sont 1h à 195°C sous 8 000 Pa (80 mbars). Le pourcentage de sédiment est de 1 %.

E) On filtre le produit ainsi obtenu sous pression.

F) Le produit ci-dessus est dégazé à l'air à 120°C pendant 6 heures. Un échantillon y est prélevé afin de vérifier le test à la lame de cuivre ASTM D 130, effectué dans les conditions suivantes : 15 minutes à 150°C.

L'additif obtenu présente les caractéristiques suivantes :

% calcium	9
% soufre	2,34
BN D 2896	261
indice d'acide salicylique (en mg KOH/g.)	33,6
Viscosité à 100°C (en m ² /s x 10 ⁶)	117
Lame de cuivre ASTM D130	1a
% Sédimentation (ASTM D 2273) (vol.)	0,02

EXEMPLES N°3, 4, 5, 6 et 7 :

ETAPE A) : NEUTRALISATION

Dans un réacteur de 500 l, on charge sous agitation et dans l'ordre :

- 87,5 Kg de dodécylphénol,
- 87,5 Kg d'alkylphénol linéaire (le même que celui utilisé dans l'exemple n°2)
- 15,8 Kg de chaux,
- 1,1 Kg d'acide formique
- 1,1 Kg d'acide acétique

Les acides formique et acétique sont chargés à une température inférieure à 80°C.

On met en route le chauffage du réacteur et on le maintient à 220°C. Dès que cette température est atteinte, on commence à faire le vide jusqu'à l'obtention d'une pression de 6 000 Pa (60 mbar) ce qui nécessite environ 1 heure. Le réacteur est maintenu 4 heures dans les conditions ci-dessus puis le vide est cassé au gaz carbonique.

ETAPE B : CARBOXYLATION

Les conditions sont 5 heures à 200°C sous une pression de 3,5 x 10⁵ Pa (3,5 bars) de CO₂.

On décomprime le réacteur et on refroidit. Le produit est ensuite transféré dans un bac de stockage. Une partie de ce produit sera reprise pour l'étape C.

ETAPE C : SULFURISATION - SURALCALINISATION

5

Charges :	
- PRODUIT CARBOXYLE	80 Kg
- HUILE 100N	35 Kg
- 2-ETHYLHEXANOL 1	33,4 Kg
- 2-ETHYLHEXANOL 2	8,7 Kg
- CHAUX	19,6 Kg
- GLYCOL	13,9 Kg
- SOUFRE	6,5 Kg
- CO2	7,5 Kg

10

15

20

On charge dans le réacteur le produit carboxylé et l'huile ; on met sous agitation et on chauffe.

Par ailleurs, on prépare dans un récipient séparé un prémélange de 2-éthylhexanol 1, du glycol auquel on ajoute la chaux sous agitation, dans les proportions indiquées ci-dessus.

Lorsque la température atteint 135°C, le réacteur est mis sous légère dépression (96 000 Pa, soit 960 mbar)

25

- A 155°C, on introduit dans le réacteur le prémélange, en 1 heure environ, puis la tuyauterie est rincée avec le 2-éthylhexanol 2.

On chauffe alors le réacteur jusqu'à 170°C et on le maintient pendant 2 heures dans ces conditions.

30

L'introduction du CO2 est enfin effectuée en 1 h 30 minutes.

ETAPE D :

On élimine l'éthylène glycol et le 2-éthylhexanol par distillation. Les conditions finales sont 1 h à 195°C sous 6 000 Pa (60 mbar).

35

ETAPE E :

On filtre le produit à 150°C sous une pression de 4 bars. Le pourcentage de sédiments est de 2,4 %.

40

ETAPE F :

Le produit ci-dessus est dégazé à l'air à 120°C jusqu'à l'obtention d'une lame de cuivre de cotation 1A au test ASTM D130, effectué dans les conditions suivantes : 1 heure à 150°C.

45

La principale variante des essais 3, 4, 5, 6 et 7 se situe au niveau de la phase neutralisation.

n°3 - chauffage à 220°C puis mise sous vide.

n°4 - la mise sous vide commence à 180°C.

n°5 - minoration de la charge en chaux.

50

n°6 - minoration de la charge en chaux, la mise sous vide commence à 165°C.

n°7 - Idem n°6, mais un reflux est introduit en tête de la colonne menant du réacteur au condenseur afin de diminuer la perte en alkylphénol.

Les résultats de ces essais figurent sur le tableau I.

55

Exemple n°8ETAPE A : NEUTRALISATION

5 Dans un réacteur de 500 l, on charge :

- 87,4 Kg de dodécylphénol
- 87,4 Kg d'alkylphénol linéaire en C₂₀-C₂₈

10 On chauffe à 80°C puis on introduit 18 Kg de chaux (hydroxyde de calcium : Ca(OH)₂) ; on met sous agitation et on charge 0,53 Kg d'acide acétique et 0,37 Kg d'acide formique ainsi que 66 Kg d'huile 100 N.

Après chauffage à 220°C, on met progressivement sous vide jusqu'à l'obtention d'une pression de 5 000 Pa (50 mbar) et on maintient les conditions ci-dessus pendant cinq heures.

15 ETAPE B: CARBOXYLATION

Cette phase est effectuée dans les conditions suivantes : 200°C sous une pression de 3,5 x 10 Pa (3,5 bars) - durée : 7 h 00

20 ETAPE C : SULFURISATION/SURALCALINISATION

Le procédé retenu est celui décrit dans l'exemple n°1, à l'exception des charges.

Ces dernières sont de :

- 25 - 100 Kg du produit de l'étape B,
- 6 Kg d'huile 100N,
 - 12 Kg de sulfonate de calcium de TBN environ 20
 - 18 kg de chaux hydratée,
 - 12,8 Kg de glycol,
- 30 - 5,6 Kg de soufre,
- 6,5 Kg de gaz carbonique,
 - 23 Kg 2-éthylhexanol-1
 - 15 Kg 2-éthylhexanol-2

35 Les autres étapes, D : Elimination glycol et 2-éthylhexanol, E: Filtration et F: Dégazage, sont identiques à celle décrites dans l'exemple n°1.

Les analyses obtenues sur le produit filtré et dégazé sont les suivantes :

40

- calcium, %	8,79
- soufre, %	2,03
- BN D 2896	242
- viscosité à 100°C (m ² /s x 10 ⁶)	74
45 - % SED (Vol, %) ASTM D 2273	0,004
- Lame de cuivre ASTM D 130	1A

50

EXEMPLES 9, 10 et 11 :

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE SULFURISATION

55

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans les étapes A et B de l'exemple 4 et on divise ensuite en trois fractions égales une partie du produit obtenu à la fin de l'étape B de carboxylation.

On poursuit ensuite l'ensemble des étapes suivantes tel que décrit dans ce même exemple 4, à la différence près que, dans la première fraction (exemple 9) la sulfurisation est effectuée à une température de 165°C, dans la seconde

EP 0 786 448 A2

fraction (exemple 10) à une température de 155°C et dans la troisième fraction (exemple 11) à une température de 145°C.

D'un point de vue analytique, comme le montre les résultats des analyses figurant dans le tableau ci-dessous, aucune différence vraiment significative n'est observée sur le produit final.

N° EXEMPLE	9	10	11
TAUX DE CONVERSION (30%) (étape B)			
C) SULFURISATION/CARBONATATION			
Température de sulfuration (°C)	165	155	145
CHARGES (g)			
Carboxylate	1516	1516	1516
Soufre	87,5	87,5	87,5
Chaux	288	288	288
Glycol	194	194	194
2-Ethylhexanol 1	465	465	465
2-Ethylhexanol 2	120	131	119
CO ₂	121	131	119
HUILE	90	90	90
% SEDIMENTS BRUTS	1,8	1,8	2,0
ANALYSES :			
% SEDIMENTS FILTRES (ASTM D2273)	0,2	0,12	0,08
Acide salicylique mg KOH/g	33	32	32
% Calcium	9,15	9,2	9,0
% Soufre	2,3	2,35	2,3
BN D 2896	257	259	255
Viscosité 100°C (m ² /s x 10 ⁶)	103	93	90

EXEMPLE 12 :

On opère de manière identique à l'exemple 1, avec cette différence que dans l'étape C de sulfuration/carbonatation, la chaux est ajoutée en premier puis le glycol et l'éthylhexanol progressivement.

D'un point de vue analytique et performances, aucune différence vraiment significative n'est observée sur le produit final.

EXEMPLE COMPARATIF 13

On refait l'expérience faisant l'objet de l'exemple 7 du brevet français 2.625.220 de la demanderesse, déjà cité précédemment.

Les principales caractéristiques du procédé suivi dans cet exemple sont un mélange d'alkylphénols contenant 30% d'alkylphénol linéaire, une température de neutralisation comprise entre 145 et 195°C et l'utilisation de 2-éthylhexanol comme solvant azéotropique.

Les résultats obtenus montrent que la température de neutralisation est trop basse pour faire réagir de façon significative les alkylphénols linéaires.

De même on refait l'expérience faisant l'objet de l'exemple 1 du brevet US-A-4.902.436 de la Société COSMO OIL.

Là encore la température de neutralisation, qui était de 160°C pendant 3 heures, n'a pas permis aux alkylphénols de départ de participer de façon significative à la réaction avec l'oxyde de calcium.

EXEMPLES 14 à 18

On a procédé à une série d'exemples 14 à 18 pour déterminer l'influence de la température de neutralisation, celle-ci étant respectivement de 180°C pour l'exemple 14, de 200°C pour l'exemple 15, de 220°C pour l'exemple 16, de 230°C pour l'exemple 17 et enfin de 240°C pour l'exemple 18.

Les conditions opératoires et les résultats obtenus dans chacun de ces exemples 14 à 18, parmi lesquels seuls les exemples 16 à 18 représentent des mises en oeuvre selon la présente invention, figurent dans le tableau III ci-après.

Les conditions opératoires, en ce qui concerne l'exemple 16, sont précisées dans la description qui suit.

EXEMPLE 16A) Neutralisation :

Dans un réacteur tétracol en verre de 4 litres, surmonté d'un vigreux calorifugé, on charge 875 g de dodécylphénol (DDP) de masse moléculaire 270, (soit 3,24 moles) et 875 g d'alkylphénol linéaire de masse moléculaire 390 environ, (soit 2,24 moles) correspondant à une coupe d'alpha oléfines en C₂₀-C₂₈. On met l'agitateur à 350 tours par minute et on chauffe à 65°C ; à cette température on ajoute 139 g de chaux Ca(OH)₂ (soit 1,878 moles) et 18,9 g d'un mélange (50/50 en poids) d'acide formique et d'acide acétique (soit 0,36 mole de ce mélange).

On poursuit le chauffage du milieu réactionnel, à 120°C, température à laquelle on met le réacteur sous atmosphère d'azote, puis jusqu'à 165°C, où on arrête l'atmosphère d'azote ; à cette température, la distillation de l'eau commence.

On monte la température jusqu'à 220°C en 1 heure, en faisant le vide progressivement jusqu'à l'obtention d'une pression absolue de 5 000 Pa (50 mbars).

On maintient le mélange réactionnel pendant 3 heures dans les conditions précédentes.

On laisse refroidir jusqu'à 180°C puis on casse le vide sous atmosphère d'azote et on prend un échantillon pour analyse.

La quantité totale de distillat obtenu est d'environ 94 cm³ ; une démixtion se produit à la phase inférieure (51 cm³ étant de l'eau). On ajoute alors 640 g d'huile 100 N.

B) Carboxylation :

Le produit obtenu à l'étape A) est transféré dans un autoclave de 3,6 l et chauffé à 180°C.

A cette température, on commence à balayer le réacteur par du gaz carbonique (CO₂) pendant 10 minutes. La quantité de CO₂ mis en oeuvre dans cette étape est de l'ordre de 20 g.

Après avoir porté la température à 200°C, on ferme l'autoclave en laissant une fuite minime et on continue l'introduction du CO₂ de façon à maintenir une pression de 3,5 x 10⁵ Pa (3,5 bars) pendant 6 heures à 200°C.

La quantité de CO₂ introduite est de l'ordre de 50 g. Après refroidissement de l'autoclave à 165°C, on décomprime jusqu'à la pression atmosphérique puis on purge à l'azote.

On récupère une quantité totale de produit de 2513 g.

C) Sulfuration et Suralcalinisation :

On transfère 1516 g du produit obtenu à l'étape B) dans un réacteur tétracol en verre de 4 l, muni d'un système de chauffage et d'un agitateur (600 tours par minute).

Après mise en route du chauffage, on introduit sous agitation 91 g d'huile 100 N et 0,2 g d'antimousse.

A 110°C, on charge 90,5 g de soufre et on met sous légère dépression de 0,96 x 10⁵ Pa (960 mbars). Dans un bûcher, on prépare séparément un mélange de 193,6 g de glycol, de 304 g de chaux et de 589 g (dont 200 de rinçage) de 2-éthylhexanol. On ajoute ledit mélange en 1 heure dans le réacteur tout en maintenant la température à 155°C sous la même légère dépression. On observe un dégagement d'hydrogène sulfuré.

Après introduction du mélange, on augmente la température jusqu'à 170°C en 1 heure et on recueille, lors de cette étape, 170 g de distillat qui se sépare en deux phases dont la phase inférieure contient l'eau et le glycol.

On reste une heure dans les conditions ci-dessus, puis on revient à la pression atmosphérique.

Carbonatation :

On introduit 103 g de gaz carbonique à un débit de 0,9 g/mn (environ).

La quantité totale de distillat recueilli est de 220 cm³ qui se séparent en une phase aqueuse de 90 cm³ d'un mélange d'eau et de glycol et une phase organique de 130 cm³ de 2-éthylhexanol.

D) Elimination du glycol et du 2-éthylhexanol

On chauffe le mélange à 195°C tout en faisant progressivement le vide jusqu'à l'obtention d'une pression absolue de 5 000 Pa (50 mbars).

On maintient pendant une heure les conditions finales ci-dessus et on prend un échantillon pour détermination du pourcentage de sédiment brut qui est de 1,6 %.

E) Filtration sous pression (4.10⁵ Pa à 150°C).

On utilise un filtre à toile métallique et un adjuvant de filtration.

F) Dégazage à l'air :

EP 0 786 448 A2

Le produit ci-dessus est dégazé à l'air à 110°C durant 16 heures jusqu'à l'obtention d'une lame de cuivre de 1A au test normalisé ASTM D130 effectué dans les conditions suivantes : 60 minutes à 150°C.

L'additif final obtenu présentait les caractéristiques suivantes :

ANALYSES DU PRODUIT OBTENU A L'EXEMPLE 16	
Calcium, %	9,1
Soufre, %	2,4
TBN ASTM D 2896	254
Viscosité à 100°C (m ² /s x 10 ⁶)	87
Indice acide salicylique	26 mg KOH/g

EXEMPLES 19 à 22

On a également procédé à une autre série d'expériences selon les exemples 19 à 22, qui avait pour but de déterminer l'influence de la proportion relative des alkylphénols linéaires dans le mélange d'alkylphénols de départ.

C'est ainsi que cette proportion était de 0 % dans l'exemple 19, de 20 % dans l'exemple 20, de 80 % dans l'exemple 21 et de 100 % dans l'exemple 22. Seules les exemples 16 et 21 font partie de l'invention.

Les conditions opératoires étaient les mêmes que celles utilisées dans l'exemple 16, décrit précédemment, dans lequel la proportion relative des alkylphénols dans le mélange d'alkylphénols du départ était, rappelons-le, de 50% en poids.

Ces conditions et les résultats obtenus figurent dans le Tableau III ci-après.

DESCRIPTION DES ESSAIS DE PERFORMANCES

1. STABILITE A L'HYDROLYSE : MAO 29

Cette méthode est inspirée de la méthode ASTM D 2619 modifiée. Elle a pour but d'étudier la sensibilité à l'eau d'une huile et, est applicable aux huiles marines.

La méthode consiste à introduire un échantillon d'huile additionné d'eau déminéralisée dans une bouteille et à l'agiter dans une étuve thermostatée. En fin d'essai, l'échantillon est séché, filtré et analysé. La stabilité à l'hydrolyse est exprimée par : la présence ou non de carbonate cristallisé, caractérisé par spectrométrie IR. Les résultats sont qualifiés de "BON" en cas d'absence de carbonate cristallisé et de "MAUVAIS" en cas de présence de ce dernier.

2. DISPERSION MAO 60A :

Cette méthode a pour but d'évaluer les propriétés dispersives d'une huile ou d'un additif et de prévoir son niveau de performance (dépôts, boue) comparativement à une huile de référence.

Elle est généralement applicable aux huiles moteurs terrestres et marins.

Selon cette méthode, le pouvoir dispersif de l'huile est obtenu en effectuant une chromatographie sur papier d'un mélange d'huile à tester et de boue artificielle dans les conditions suivantes :

- Tache n°1 : température ambiante sans eau
- Tache n°2 : 10 mn à 200°C sans eau
- Tache n°3 : 10 mn à 250°C avec eau
- Tache n°4 : température ambiante avec eau
- Tache n°5 : 1 mn à 200°C avec eau
- Tache n°6 : 10 mn à 200°C avec eau

Les taches sont observées après 48h de repos, manuellement ou à l'aide du photomètre CCD.

Sur chaque tache, on mesure le diamètre (d) de diffusion du mélange et le diamètre (D) de diffusion de l'huile seule et le rapport d/D x 100 est calculé.

EP 0 786 448 A2

Le pouvoir dispersif de l'huile est obtenu en comparant la somme des 6 taches à la valeur trouvée sur l'une des huiles de référence qui devra être testée dans la même série de mesure.

L'addition des rapports $d/D \times 100$ dans les six conditions énumérées ci-dessus correspond à un pouvoir dispersif maximal de 600, correspondant à une dispersion idéale de 100 % dans toutes les conditions. Dans les résultats de cet essai, plus le chiffre est élevé, meilleur est le pouvoir dispersif de l'huile.

3. COMPATIBILITE MAO 25

Cette méthode a pour but d'évaluer l'aspect et la stabilité au stockage des additifs et des huiles correspondantes les contenant.

Cette méthode est applicable aux additifs pour lubrifiants.

Dans cette méthode l'additif et l'huile correspondante le contenant sont stockés simultanément à température ambiante et à chaud pendant une période déterminée.

L'aspect des produits est évalué avant et après stockage et les résultats sont qualifiés de "BON" ou de "MAUVAIS" selon qu'il y a maintien ou non d'une phase unique sans dépôt par sédimentation.

4. MOUSSAGE

La méthode utilisée pour déterminer si un composé donné donne lieu à un moussage est la méthode normalisée ASTM-D 892, dans laquelle plus le chiffre est bas, meilleur est le produit.

TABLEAU I

N° EXEMPLE	3	4	5	6	7
CHARGES (Kg)					
A) NEUTRALISATION					
DODECYLPHENOL	87,5	87,5	87,5	87,5	87,5
ALKYLPHENOL LINEAIRE	87,5	87,5	87,5	87,5	87,5
CHAUX	15,8	15,8	13,9	13,9	13,9
ACIDE FORMIQUE	1,1	1,1	0,95	0,95	0,95
ACIDE ACETIQUE	1,1	1,1	0,95	0,95	0,95
CHAUX/ALKYLPHENOL (MOLE)					
DISTILLAT (litres)	0,39	0,39	0,34	0,34	0,34
EAU	5,25	5,75	5,0	5,0	6,75
PHASE ORGANIQUE	8,0	8,0	9,5	13,0	2,0
% SED	3,2	3,2	1,3	2,0	3,2
BN D 664	113,2	111,1	99,2	98	104,2
B) CARBOXYLATION					
TEMPERATURE (°C)	200	200	200	200	200
PRESSION (BAR)	3,7	3,5	3,6	3,6	3,5
DUREE (heures)	5	5	5	5	5
TAUX DE CONVERSION (%)	29,1	25,0	27,1	27,6	28,7
% SEDIMENTS	3,2	3,2	1,2	1,6	2

TABLEAU I (Suite)

N° EXEMPLE	3	4	5	6	7
<u>ETAPE C :</u> <u>SULFURISATION/CARBONATATION</u> <u>CHARGES (Kg)</u> CARBOXYLATE SOUFRE CHAUX GLYCOL 1 2-ETHYLHEXANOL 1 2-ETHYLHEXANOL 2 CO2 HUILE 100N % SED BRUT	80 6,5 19,6 13,9 33,6 8,7 7,5 35 1	80 6,6 19,6 13,9 33,6 8,7 7,0 35 1,4	80 6,6 19,6 13,9 33,6 8,7 7,0 35 0,6	80 6,5 19,6 13,9 33,6 8,7 6,6 35 1,0	80 6,5 19,6 13,9 33,6 8,7 6,6 35 1,0
<u>ANALYSES PRODUIT FINAL</u> % SED FILTRE ACIDE SALICYLIQUE (mgKOH/g) CALCIUM, % SOUFRE, % BN D 2896 VISCOSITE 100°C (cSt) STABILITE MAO 29 DISPERSION MAO 60A	0,012 33,6 8,98 2,34 252 117 BON 335	0,048 28,0 9,13 2,48 256 125 BON 331	0,04 32,0 8,95 2,61 253 125 BON 329	0,08 26,5 8,67 2,40 240 117 BON 317	0,024 28,6 8,59 2,39 242 108 BON 314

TABLEAU II

N° EXEMPLE	8	9	10	11	12	13
STABILITE MAO 29	BON	BON	BON	BON	BON	MAUVAIS
DISPERSION MAO 60A	330	333	333	333	333	335
COMPTABILITE MAO 25	BON	BON	BON	BON	BON	MAUVAIS

TABLEAU III

ALKYLPHENOL (LINEAIRE/LINEAIRE+ RAMIFIE X 100)	50	50	50	50	50	50	0	20	50	80	100
N° EXEMPLE	14	15	16	17	18	19	20	20	16	21	22
TEMPERATURE NEUTRALISATION (°C)	180	200	220	230	240	220	220	220	220	220	220
ETAPE A : NEUTRALISATION (charges, g)											
DODECYLPHENOL	875	875	875	875	875	1750	1400	1400	876	350	0
ALKYLPHENOL LINEAIRE	875	875	875	876	876	0	350	876	876	1400	1750
CHAUX	139	139	139	139	139	163,1	152,7	139	139	122,6	112,9
ACIDE FORMIQUE (AF)	9,45	9,45	9,45	9,45	9,45	11,1	10,3	9,45	9,45	8,2	7,75
ACIDE ACETIQUE (AA)	9,45	9,45	9,45	9,45	9,45	11,1	10,3	9,45	9,45	8,2	7,75
CHAUX/ALKYLPHENOLS (MOLE)	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34
AA/AF/ALKYLPHENOLS (mole)	0,065	0,065	0,065	0,065	0,065	0,065	0,065	0,065	0,065	0,065	0,065
DISTILLAT (ml)											
EAU	25	30	45	52	63	64	68	45	45	26	9
PHASE ORGANIQUE	9	24	39	40	41	78,	49	39	39	18	10
% SED (% Vol)	8	3,6	2	0,8	1	0,4	0,6	2	2	6	9
BN D 2896	61	93	103	106	109	139	109	103	103	60	13
ETAPE B : CARBOXYLATION (charges, g)											
HUILE	640	640	640	640	640	640	640	640	640	640	640
TEMPERATURE (°C)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
PRESSION (10 ³ PA)	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
DUREE (heures)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
TAUX DE CONVERSION	10	21	24	26	28	28	28	24	24	16	4
INDICE D'ACIDE SALICYLIQUE mg/KOH/g	12	23	26	29	31	36	31	26	26	14	4
SED (% Vol)	8	2	1,8	0,8	1	0,4	0,4	1,8	1,8	6	8
BN D 2896	36	65	76	78	78	94	83	76	76	49	9

TABLEAU III (Suite et fin)

N° EXEMPLE	14	15	16	17	18	19	20	21	22
ETAPE C : SULFURATION/ CARBONATATION									
(Charges, g)									
CARBOXYLATE	1616	1516	1516	1516	1516	1516	1516	1516	1516
SOUFRE	90,5	90,5	90,5	90,5	90,5	107,8	100,3	90,6	80,4
CHAUX	304	304	304	304	304	304	304	304	304
GLYCOL	193,6	193,6	193,6	193,6	193,6	193,6	193,6	193,6	193,6
2-ETHYLHEXANOL	689	689	689	689	689	689	689	689	689
EAU	11	11	11	11	11	11	11	11	11
HUILE 100N	91	91	91	91	91	91	91	91	91
ANTIMOUSSE	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
CO ₂	103	120	103	111	116	118	125	103	118,5
% SED BRUT	6	2	1,6	1	1	1,2	1,2	1,6	3,2
VITESSE FILTRATION Kg/m ²	65	75	350	340	350	80	150	350	17
ANALYSES PRODUIT FINAL :									
% SED FILTRE	0,4	0,18	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,1	0,12
INDICE D'ACIDE SALICYLIQUE	17	24	26	29	30	34	30	26	19
(mg KOH/g)									
CALCIUM, %	8,9	9,1	9,1	9,1	9,2	9,65	9,4	9,0	8,7
SOUFRE, %	2,6	2,65	2,4	2,7	2,6	2,9	3,0	2,4	2,3
BN D 2896	247	250	250	250	254	270	260	250	240
LAME DE CUIVRE (ASTM D 130)	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A
VISCOSITE A 100°C (m/s X 10 ³)	77	82	87	80	110	590	188	87	86
A TBN 250						220	129	87	-
SOUFRE/ALKYLPHENOL (mole)	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85
COULEUR ASTM D 1500	<5DD	<4,5DD	<4DD	<5DD	<6DD	<3DD	<4 DD	<6,6 DD	<7 DD
STABILITE MAO 29	mauvais	mauvais	bon	bon	bon	mauvais	mauvais	bon	mauvais
DISPERSION MAO 60 A	320	330	333	336	338	295	311	333	337
COMPATIBILITE MAO 25	bon	bon	bon	bon	bon	mauvais	mauvais	bon	bon
MOUSSAGE D 892 SEQ I	440/180	200/20	130/10	130/10	140/10	750/650	630/420	130/10	30/0
SEQ II	500/0	300/0	250/0	200/0	190/07	720/10	410/0	250/0	80/0
SEQ III	350/30	220/30	150/0	180/0	210/0	600/460	580/370	160/0	450/0

A la lecture des résultats obtenus dans les exemples 14 à 18 destinés à mesurer l'influence de la température de neutralisation, on peut faire les commentaires suivants.

Il apparaît que la teneur en salicylate exprimée sous la forme d'indice d'acide salicylique à la fin de l'étape de carboxylation B augmente avec la température de neutralisation pour donner les résultats respectifs suivants 12, 23, 26, 29 et 31 (mg KOH/g produit).

D'autre part, il apparaît clairement que le domaine de température de neutralisation (145°C - 195°C) utilisée dans le brevet français 2.625.220 précité est nettement insuffisant pour la neutralisation de l'alkylphénol linéaire par la chaux.

EP 0 786 448 A2

Ceci est mis en évidence par le pourcentage de sédiment brut (chiffre qui rend compte de l'incorporation de la chaux) et la réussite ou l'échec au test de stabilité à l'hydrolyse, comme le montre le tableau ci-dessous :

N° EXEMPLE	14	15	16	17	18
Température de neutralisation	180°C	200°C	220°C	230°C	240°C
SEDIMENT Vol, % (fin étape de neutralisation)	8	3,6	2	0,8	1
STABILITE A L'HYDROLYSE MAO 29	MAUVAIS	MAUVAIS	BON	BON	BON

On notera également une diminution du moussage du produit fini quand la température de neutralisation augmente, ceci s'explique par une plus grande réactivité des alkylphénols linéaires à haute température et il est connu d'une manière générale que les produits linéaires sont moins moussants que les produits ramifiés. En outre, la spectroscopie infra rouge met en évidence une diminution de la teneur en orthoalkylphénols (provenant principalement du produit linéaire) quand la température de neutralisation augmente.

D'autre part, à la lecture des résultats obtenus dans les exemples 19, 20, 16, 21 et 22, on peut faire les commentaires suivants.

Dans les exemples en question, seule variait la proportion d'alkylphénols linéaires dans le mélange de départ qui comprenait des alkylphénols linéaires et/ou des alkylphénols ramifiés, comme le montre le tableau ci-dessous :

N° EXEMPLES	19	20	16	21	22
ALKYLPHENOL LIN. ALKYLPHENOL (LIN. + RAM.)MP x 100 en pds en moles	0	20	50	80	100
	0	14,7	40,9	73,5	100
LIN. = Linéaire RAM. = Ramifié					

Les autres paramètres qui ont été maintenus constants dans ces exemples sont :

a) à l'étape de neutralisation (A) :

- . la quantité en poids totale d'alkylphénol ramifié et d'alkylphénol linéaire
- . la quantité d'huile de dilution
- . le rapport molaire : $\frac{\text{ACIDE ACETIQUE} + \text{ACIDE FORMIQUE}}{\text{ALKYLPHENOL}}$
- . et le rapport molaire : $\frac{\text{CHAUX}}{\text{ALKYLPHENOL}}$

b) à l'étape de carboxylation (B) : la pression de CO₂ et les autres conditions opératoires

c) à l'étape de sulfuration et suralcalinisation (C) : les charges des différents réactifs et les conditions opératoires.

Le but poursuivi dans le choix de ces différents paramètres pour les exemples 19, 20, 16, 21 et 22 était l'obtention d'un produit satisfaisant aux quatre essais de performance suivants :

- . stabilité à l'hydrolyse MAO 29
- . dispersion dans les huiles neuves MAO 60A ; plus le chiffre est élevé, meilleur est le produit.
- . compatibilité MAO 25 (pass = bon, ou échec = mauvais).
- . moussage ASTM D 892 - plus le chiffre est bas, meilleur est le produit.

Les résultats obtenus dans lesdits exemples peuvent être résumés dans le tableau ci-dessous :

N° EXEMPLES	19	20	16	21	22	$\frac{19+22}{2}$
$\frac{AP^* \text{ LINEAIRE}}{AP^* (\text{LIN}^* + \text{RAM}^*)} \times 100$ (poids)	0	20	50	80	100	50
NEUTRALISATION						
BN D 2896	139	109	103	60	13	76
SED (% Vol)	0,4	0,6	2	6	9	4,7
EAU DISTILLEE (ml)	64	58	45	26	9	36,5
PRODUIT FINAL INDICE D'ACIDE SALICYLIQUE (mg KOH/g)	34	30	26	19	7	20,5
RESULTATS DES ESSAIS						
STABILITE A L'HYDROLYSE MAO 29	mauvais	mauvais	bon	bon	mauvais	mauvais
DISPERSION MAO 60A	295	311	333	337	318	309
COMPTABILITE MAO 25	mauvais	mauvais	bon	bon	bon	mauvais
MOUSSAGE D 892 SEQ 1	750/650	530/420	130/10	30/0	460/220	550/180
SEQ II	720/10	410/0	250/0	80/0	600/0	-
SEQ III	600/460	580/370	150/0	45/0	400/60	-
AP* = Alkylphénol LIN* = linéaire RAM* = ramifié						

Nous observons tout d'abord que la réaction de neutralisation est beaucoup plus complète avec des alkylphénols ramifiés qu'avec des alkylphénols linéaires, ce qui est confirmé par les 4 analyses suivantes.

- Le BN ASTM D 2896 qui, après élimination de la chaux non réagie par filtration, rend compte de la basicité du Milieu.
- Le pourcentage de sédiment en volume, c'est-à-dire la chaux non réagie.
- La quantité d'eau recueillie qui provient de la réaction acide base : (Alkylphénol + chaux).
- La teneur en salicylate exprimée sous la forme acide salicylique mg KOH/g produit dans le produit final.

Les résultats ci-dessus étaient en partie prévisibles car l'alkylphénol ramifié de chaîne plus courte donc plus réactive est constituée majoritairement à 86 % de l'isomère para et à 8 % de l'isomère ortho alors que l'alkylphénol linéaire est constitué à 45 % seulement de l'isomère para et à 55 % de l'isomère ortho. La neutralisation de l'isomère ortho est nettement plus difficile du fait de l'encombrement stérique.

Par contre, on observe une amélioration inattendue de la stabilité à l'hydrolyse MAO 29 et de la compatibilité MAO 25 consécutive à une augmentation en alkylphénol linéaire ainsi qu'une amélioration du moussage et de la dispersion MAO 60A quand la proportion relative de départ passe de 0 à 80 % d'alkylphénols linéaires.

L'exemple 20 dans lequel la proportion d'alkylphénol linéaire dans le mélange d'alkylphénols de départ était seulement de 20% en poids ne permet pas d'obtenir des résultats satisfaisants dans les tests de stabilité à l'hydrolyse MAO 29 et de compatibilité MAO 25.

Des essais complémentaires ont permis de déterminer que la proportion minimale d'alkylphénol linéaire dans le mélange d'alkylphénols de départ doit être d'au moins 35 % en poids pour obtenir des résultats satisfaisants dans l'ensemble des tests figurant sur le tableau précédent et notamment ceux de stabilité à l'hydrolyse MAO 29 et de compatibilité MAO 25.

D'autre part, on observe également, de façon tout à fait surprenante, que le mélange chimique d'alkylphénols linéaires et ramifiés 50/50 en poids (exemple 16) a, par rapport, au mélange physique :

ALKYLPHENOL 100% RAM. (EX. 19) + 100% D'ALKYLPHENOL LIN. (EX 22)
2

un comportement analytique inattendu, les résultats étant nettement meilleurs, comme le montrent les résultats résumés dans le tableau ci-dessous :

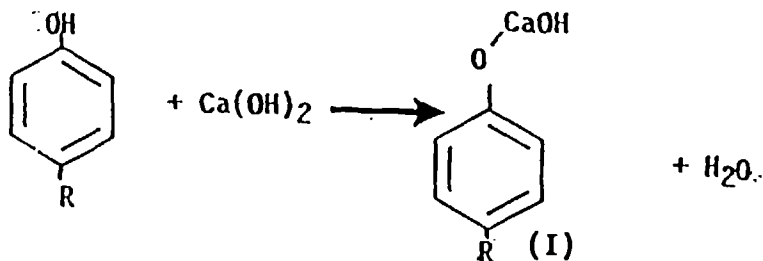
A LA PHASE DE NEUTRALISATION		
EXEMPLES	16	(19 + 22) / 2
BN	103	76
% SED	2	4,7
EAU DISTILLEE (ml)	45	36,5
PRODUIT FINAL INDICE D'ACIDE SALICYLIQUE (mg KOH/g)	26	20,5

Ces performances du mélange chimique 50/50 sont d'autant plus inattendues que le mélange physique ne passe pas les tests de compatibilité, et de stabilité à l'hydrolyse, alors que le mélange chimique (exemple 16) les passe. En outre, dans les tests de moussage et de dispersion un phénomène inattendu est observé : les résultats s'améliorent quand le taux en alkylphénol linéaire augmente pour se détériorer nettement pour les produits à 100 % d'alkylphénol linéaire. Il faut donc admettre une synergie entre la présence simultanée d'alkylphénols linéaires et alkylphénols ramifiés à la phase de neutralisation et sur les performances des produits finis.

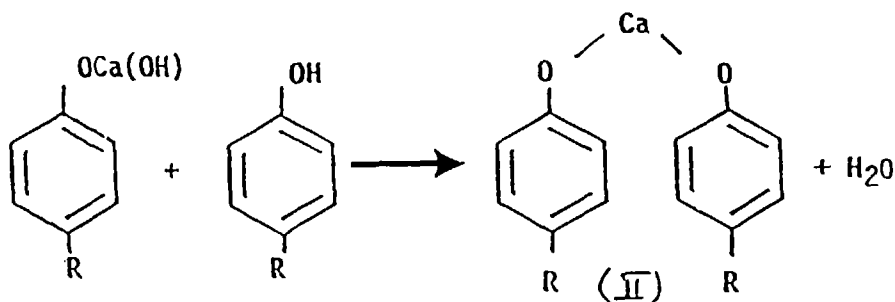
Bien que la demanderesse ne tienne pas à être liée par une explication quelconque, elle propose l'explication suivante de la synergie entre alkylphénol linéaire et alkylphénol ramifié.

Au cours de l'étape de neutralisation, la neutralisation de l'alkylphénol linéaire est faible pour les raisons suivantes : faible réactivité due à la longueur de la chaîne et à la présence prépondérante d'isomère ortho ; en outre, du fait de sa masse moléculaire élevée, l'effet d'entraînement de l'eau de réaction est faible. Par contre l'introduction d'un alkylphénol ramifié dans le milieu améliore le taux de conversion de l'alkylphénol linéaire en alkylphénate pour les raisons suivantes :

La chaux réagit d'abord avec un alkylphénol ramifié R'-OH pour conduire au produit (I) suivant :



lequel étant plus basique que la chaux dans un milieu organique permet la neutralisation d'une 2ème mole alkylphénol R'-OH qui peut être linéaire.



En outre, la volatilité relative de l'alkylphénol ramifié à cette température facilite le départ de l'eau.

Une autre preuve de l'effet de synergie due à la présence d'un mélange d'alkylphénol ramifié et d'alkylphénol

linéaire et observée à l'étape de neutralisation par la chaux est le BN ASTM D 2896 qui rend compte de l'incorporation de la chaux, car cette analyse est effectuée après filtration, c'est-à-dire élimination de la chaux non réagie.

Le tableau ci-dessous donne le BN (ASTM D2896) obtenu d'une part pour l'alkylphénol ramifié pur puis pour l'alkylphénol linéaire pur d'autre part pour des mélanges 20/80 50/50 et 80/20 en poids.

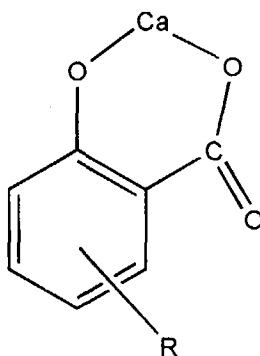
Nous observons que plus la fraction linéaire augmente, plus l'écart entre le BN réel et le BN théorique (20/80, 50/50 et 80/20) augmente.

N° EXEMPLES	19	20	16	21	22
AP LINEAIRE en %	0	20	50	80	100
AP RAMIFIE en %	100	80	50	20	0
BN PHASE NEUTRALISATION REEL	139	109	103	60	13
BN THEORIQUE	139*	113,8	76	38,2	13*
BN THEORIQUE / BN REEL	1	1,04	0,74	0,64	1

* PRODUIT PURS

Revendications

1. Composé caractérisé par la formule générale suivante :



dans laquelle

R est un alkyle linéaire dans lequel le nombre d'atomes de carbone compris entre 12 et 40 ou un alkyle ramifié dans lequel le nombre d'atomes de carbone est compris entre 9 et 24.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R est un alkyle linéaire dans lequel le nombre d'atomes de carbone est compris entre 9 et 24.

3. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R est un alkyle ramifié dans lequel le nombre d'atomes de carbone est 12.