

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 82 20224**

---

⑤④ Procédé pour la préparation de détergents superbasiques pour compositions lubrifiantes.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. 3). C 10 M 3/34.

⑫② Date de dépôt ..... 2 décembre 1982.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : IT, 3 décembre 1981, n° 25425 A/81.

④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 23 du 10-6-1983.

---

⑦① Déposant : Société dite : AGIP PETROLI SPA. — IT.

⑦② Invention de : Paolo Koch et Alberto Santambrogio.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Bureau D. A. Casalonga, office Josse et Petit,  
8, av. Percier, 75008 Paris.

Procédé pour la préparation de détergents superbasisques  
pour compositions lubrifiantes.

Dans les compositions lubrifiantes pour moteurs à combustion interne des additifs détergents sont généralement introduits pour empêcher la formation de dépôts non désirables tels que vernis ou carbone, dans les gorges et les segments (segments de pistons) qui sont susceptibles d'endommager le moteur.

On utilise généralement des benzènesulfonates ou sulfo-phénates qui sont alkylés et sont salifiés par des métaux alcalins ou des métaux alcalino-terreux. Pendant le fonctionnement du moteur des substances organiques et minérales acides indésirables sont formées ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{RCOOH}$  et d'autres) provenant soit de la combustion partielle du combustible ou de l'oxydation du lubrifiant et ces substances doivent être neutralisées pour empêcher leur action corrosive sur les parties des éléments métalliques.

Ce résultat est obtenu en introduisant dans la composition lubrifiante une base minérale forte.

Le moyen qui est le plus fréquemment utilisé pour obtenir ce résultat est de soumettre l'additif détergent à un procédé pour le rendre superbasisque.

Ce procédé comprend essentiellement le stade de la préparation d'une suspension d'un oxyde (ou d'un hydroxyde) d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux dans l'additif détergent (sels d'acides alkylbenzènesulfoniques ou sels d'alkyl-phénols) en présence d'eau, d'un alcool ou, éventuellement, d'un solvant hydrocarboné.

Le gaz carbonique est ensuite introduit afin de convertir l'oxyde ou l'hydroxyde en question en son carbonate correspondant. L'eau, l'alcool et le solvant, s'il y en a, sont finalement éliminés de sorte qu'une dispersion colloïdale stable du carbonate minéral dans l'additif est obtenue.

L'objet du présent procédé, n'est pas évidemment, celui de la préparation d'un carbonate à partir d'un oxyde ou d'un hydroxyde et de  $\text{CO}_2$ , mais plutôt celui d'obtenir une dispersion colloïdale stable dans l'additif, ladite dispersion étant soluble dans les bases lubrifiantes.

Pour réaliser cet objet, cela n'est pas une tâche facile du fait que, si le procédé n'est pas effectué avec tous les moyens nécessaires, la coagulation du colloïde peut se produire avec une tendance à la formation de gel.

5 Un grand nombre de brevets revendiquent des améliorations dans les propriétés des produits obtenus par ce procédé chaque fois qu'il est effectué en présence de substances qui sont définies comme des activateurs tels que méthanol (brevet U.S. n° 3 956 018), éthylène-glycol (brevet U.S. n° 2 680 096 et 2 680 097), des  
10 alcools supérieurs (brevet U.S. n° 3 178 368) ou des co-activateurs tels que des amines (brevet U.S. 2 924 617), des acides organiques (brevet U.S. 3 928 216), ou des co-solvants tels que chlorobenzène ou hydrocarbures aromatiques et aliphatiques.

D'autres brevets revendiquent des améliorations des  
15 propriétés de produits fortement basiques (solubilité dans les huiles, faible viscosité, aptitude à la filtration) basés sur l'utilisation par exemple d'oxyde de magnésium ou d'oxyde de calcium : oxyde de magnésium de qualité du commerce (brevet U.S. 3 865 737), oxyde de magnésium qualité active (brevet U.S.  
20 n° 4 192 758), oxyde de magnésium léger (brevet U.S. 3 629 109), oxyde de magnésium lourd (brevet U.S. 3 928 216), oxyde de calcium ayant une réactivité moyenne vis-à-vis de l'eau (brevet U.S. 4 086 170).

Les auteurs de la présente invention ont maintenant  
25 découvert que des détergents fortement basiques peuvent être obtenus sans utiliser un quelconque activateur, co-activateur, co-solvant et quel que soit le type d'oxyde et d'hydroxyde utilisé, en effectuant purement et simplement le procédé pour rendre le détergent superbasique à partir de benzène-sulfonate et/ou de  
30 sulfophénate avec un oxyde ou un hydroxyde d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux en présence d'un ester de l'acide carbonique, de préférence un ester alkylique et, encore mieux, particulièrement en présence de carbonate de diméthyle.

Le procédé selon la présente invention, tout en adoptant  
35 un réactif qui est plus cher que  $\text{CO}_2$ , offre les avantages considérables suivants sur les procédés indiqués dans la littérature.

- Dans la mesure où la réaction est extrêmement sélective dans la formation du carbonate minéral sous une forme telle

- qu'il soit complètement solubilisé dans la phase organique, il est possible de limiter la quantité d'ester de l'acide carbonique et celle de l'oxyde ou de l'hydroxyde du métal alcalin ou du métal alcalino-terreux à ce qui est strictement nécessaire pour obtenir le degré désiré d'extrême basicité (ou superbasicité) dans l'additif. Cette condition entraîne également une diminution importante des résidus solides minéraux qui doivent être éliminés par filtration ou centrifugation du produit fini.
- 10 - Il devient possible d'éviter l'utilisation d'activateurs co-activateurs, solvants, avec une économie considérable et une meilleure exploitation de la capacité de production de l'installation tout en supprimant la récupération de ces substances par distillation une fois la réaction terminée.
- 15 - En générale on adopte de basses températures et des temps courts, de sorte qu'une économie d'énergie considérable est obtenue.
- Il est possible d'obtenir des détergents superbasique et hyperbasiques en partant des acides alkylbenzènesulfonique et/ou des alkylsulfophénols, en une seule opération, sans modifier les conditions opératoires de l'installation en accord avec les produits alimentés dans l'installation elle-même.
- 20 - Les produits ayant le degré désiré de basicité peuvent être obtenus sans avoir à se trouver en face de difficultés et ce qui concerne la filtration, la solubilité et la viscosité de l'additif final.
- Tout type d'oxyde ou d'hydroxyde de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux peut être utilisé.
- Une fois la réaction terminée l'alcool provenant de l'ester d'acide carbonique est quantitativement récupéré.
- 30 Le procédé selon la présente invention est généralement effectué en deux opérations, mais il peut être réalisé avantageusement en une seule opération si on le désire.
- L'acide benzènesulfonique ou le sulfophénol alkylé est généralement dilué dans une huile minérale et transformé en un sel neutre en y ajoutant un oxyde ou un hydroxyde d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux, et 2 % à 10 % en poids de méthanol par rapport à l'additif, le mélange réactionnel étant chauffé à 80°C-90°C jusqu'à ce que l'acide soit complé-
- 35

salifié, après quoi le méthanol et l'eau de salification sont chassés par distillation.

Les sels neutres, c'est-à-dire les benzène sulfonates et/ou sulfophénates sont rendus superbasiqes en leur ajoutant une certaine quantité d'un oxyde ou d'un hydroxyde de métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux et un carbonate dialkylque en quantités équimoléculaires, afin d'avoir dans l'additif final le degré désiré de superbasicité, le mélange est chauffé à 70°C tout en ajoutant de petites quantités d'eau 0,1% à 10% par rapport au carbonate de diméthyle. Finalement, l'alcool provenant de l'ester de l'acide carbonique est chassé par distillation et on obtient, par filtration, le produit désiré.

D'une autre façon on pourrait une fois supprimer l'élimination par distillation du méthanol et de l'eau dans le stade de la salification afin de ne pas avoir l'obligation d'ajouter de l'eau pendant le stade de fabrication du produit superbasique.

La présente invention est illustrée en détail par les exemples descriptifs et non limitatifs ci-après.

#### 20 EXEMPLE 1

On charge un réacteur en verre avec 500 g d'acide alkylbenzènesulfonique ayant un poids moléculaire de 350 et un taux d'acide de 70%, 500 g d'une huile minérale paraffinique ayant une viscosité de 5,5 cSt à 100°C, et 55 g d'hydroxyde de calcium avec 100 ml de méthanol.

On agite le mélange tandis que la température s'élève spontanément. Au bout de 15 minutes, on chauffe le mélange à 65°C jusqu'à ébullition au reflux du méthanol et on maintient cette condition pendant 30 minutes. En élevant peu à peu la température à 120°C, on chasse par distillation le méthanol et l'eau de salification. On refroidit le contenu du réacteur à 70°C et on ajoute 260 g d'hydroxyde de calcium, 315 g de carbonate de diméthyle et 3 ml d'eau. Après 5 minutes on constate un reflux abondant du méthanol dans le réfrigérant. On maintient la température de 70°C dans cette condition pendant 30 minutes. On chasse ensuite le méthanol par distillation et on élimine les dernières traces de méthanol en chauffant à 100°C et en faisant passer un courant d'air dans le réacteur pendant 15

minutes. On récupère 215 g de méthanol. On filtre le produit après avoir ajouté 20 g d'un adjuvant. On obtient 1250 g d'un produit qui, à l'analyse infrarouge, montre la bande caractéristique due au caractère superbasique à  $860\text{ cm}^{-1}$  et a un indice d'alcalinité total (TBN) de 360 mg KOH/g.

#### EXEMPLE 2

On charge un réacteur en verre avec 500 g de dodécylsulfophénol tel qu'obtenu par réaction, dans un rapport molaire de 2 pour 1, de dodécylphénol et de monochlorure de soufre, 500 g d'une huile minérale paraffinique ayant une viscosité de 5,5 cSt à  $100^{\circ}\text{C}$ , 230 g de chaux éteinte et 100 ml de méthanol. On chauffe le mélange en agitant à  $68^{\circ}\text{C}$  produisant ainsi l'ébullition au reflux du méthanol pendant 60 minutes. Une fois la salification terminée qui se produit dans le réacteur, lequel contient également l'eau de salification, on introduit dans le réacteur par l'entonnoir de chargement et pendant 30 minutes 200 g de carbonate de diméthyle.

Pendant toute l'addition, on maintient la température à  $68^{\circ}\text{C}$  tandis que simultanément le méthanol qui s'est formé distille. On amène peu à peu la température à  $120^{\circ}\text{C}$  pour éliminer l'eau de salification et les dernières de méthanol. On ajoute 20 g d'un adjuvant, et on filtre le mélange. On obtient 1100 g d'un produit ayant une viscosité de 170 cSt à  $100^{\circ}\text{C}$  et un indice d'alcalinité total (TBN) de 250 mg KOH/g.

#### EXEMPLE 3

On charge un réacteur en verre avec 500 g de dodécylsulfophénol tel qu'obtenu par sulfuration du dodécylphénol avec le soufre dans un rapport molaire de 1:1 en présence de 3% de NaOH, 500 g d'une huile minérale paraffinique ayant une viscosité de 5,5 cSt à  $100^{\circ}\text{C}$ , 50 g d'oxyde de calcium et 100 ml de méthanol. On chauffe le mélange à  $68^{\circ}\text{C}$  pendant 60 minutes et une fois la salification terminée, on chasse par distillation le méthanol et l'eau de salification en chauffant le mélange graduellement jusqu'à  $120^{\circ}\text{C}$ . On refroidit alors le mélange à  $60^{\circ}\text{C}$ , on y ajoute 130 g d'oxyde de calcium, 210 g de carbonate de diméthyle et 10 ml d'eau. On chauffe le mélange à  $68^{\circ}\text{C}$  et on recueille le méthanol qui distille en 30 minutes, 145 g de méthanol sont recueillis. On monte la température à  $100^{\circ}\text{C}$  afin d'éliminer complètement le méthanol. On ajoute 20 g d'un

adjuvant et on filtre le mélange. On obtient 1090 g d'un produit ayant une viscosité de 150 cSt à 100°C et un TBN de 257 mgKOH/g.

#### EXEMPLE 4

5 On charge un réacteur en verre avec 500 g d'acide alkylbenzènesulfonique ayant un poids moléculaire de 350 et un taux d'acide de 70%, 500 g d'une huile paraffinique minérale ayant une viscosité de 5,5 cSt à 100°C, 40 g de NaOH et 100 ml de méthanol. On agite le mélange tandis que la température  
10 s'élève à 50°C spontanément.

Après 15 minutes on chauffe le mélange à 65°C jusqu'à ce qu'on obtienne le reflux du méthanol et on maintient cette condition pendant 30 minutes. En montant graduellement la température à 120°C, on chasse par distillation à la fois le méthanol et l'eau de salification.  
15

On refroidit le contenu du réacteur à 70°C, et on ajoute 200 g de NaOH en paillettes, 300 g de carbonate de diméthyle et 1 ml d'eau.

Le méthanol est chassé par distillation au début et  
20 est éliminé du réacteur. On poursuit la distillation pendant 60 minutes tout en maintenant la température à 70°C. On filtre le produit après y avoir ajouté 20 g d'un adjuvant.

On obtient 1200 g d'un produit qui montre la bande infrarouge caractéristique à  $860\text{ cm}^{-1}$ , a un indice d'alcalinité totale (TBN) de 200 mgKOH/g et une viscosité de 31,4 cSt à  
25 100°C.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la préparation de détergents superbasi-  
ques à partir de sulfonates et/ou de sulfophénates comprenant  
le stade de la réaction de ces produits avec un hydroxyde et/ou  
5 un oxyde d'un métal alcalin et/ou d'un métal alcalinoterreux  
en présence d'un ester de l'acide carbonique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par  
le fait que le diester de l'acide carbonique est de préférence  
le carbonate de diméthyle.