



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication :

**0 101 334
B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet :
11.11.87

(51) Int. Cl.⁴ : **C 07 C149/00**, C 07 F 3/04,
C 10 M135/10

(21) Numéro de dépôt : **83401255.1**

(22) Date de dépôt : **17.06.83**

(54) **Nouvel additif détergent-dispersant métallique de haute alcalinité pour huiles lubrifiantes.**

(30) Priorité : **24.06.82 FR 8211059**

(43) Date de publication de la demande :
22.02.84 Bulletin 84/08

(45) Mention de la délivrance du brevet :
11.11.87 Bulletin 87/46

(84) Etats contractants désignés :
AT BE CH DE FR IT LI NL SE

(56) Documents cités :
EP-A- 0 006 796
EP-A- 0 007 257
FR-A- 1 605 316
US-A- 4 016 093

**Le dossier contient des informations techniques
présentées postérieurement au dépôt de la demande
et ne figurant pas dans le présent fascicule.**

(73) Titulaire : **OROGIL**
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie (FR)

(72) Inventeur : **Le Coent, Jean-Louis**
80, rue du Général Rouelle
F-76620 Le Havre (FR)
Inventeur : **Demoures, Bernard**
15, Résidence Boildieu
F-92800 Puteaux (FR)

(74) Mandataire : **Fabre, Madeleine-France et al**
RHONE-POULENC INTERSERVICES Service Brevets
Chimie 25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

EP 0 101 334 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention a pour objet un nouvel additif détergent-dispersant métallique de haute alcalinité pour huiles lubrifiantes.

Il est connu d'après la demande européenne n° 7257 au nom de la Demanderesse, de préparer des additifs détergents-dispersants contenant des taux élevés de magnésium (jusqu'à 5 %) et des taux de calcium pouvant aller jusqu'à près de 4 % en poids, par sulfuration d'un alkylphénol en présence d'un alkylbenzènesulfonate de magnésium, d'huile, de chaux et de glycol, suivie de la carbonatation du milieu obtenu en présence d'un mélange de MgO et de glycol, puis élimination du glycol, de l'eau et des sédiments.

Il est connu d'après le brevet américain n° 4 016 093 de traiter thermiquement les alkylphénols sulfurisés par une petite quantité d'amine pour éliminer l'H₂S restant, préalablement à la neutralisation en alkylphénate sulfurisé...

Le nouvel additif faisant l'objet de l'invention est caractérisé en ce qu'il est obtenu selon un procédé qui consiste :

- 1) à carbonater un milieu réactionnel constitué :
 - d'un alkylbenzènesulfonate de magnésium de TBN (Total Basic Number) inférieur ou égal à 20
 - d'un alkylphénate sulfurisé de calcium de TBN pouvant aller jusqu'à 200
 - et d'une huile de dilution

en présence d'un « lait de magnésie » constitué d'un mélange d'oxyde de magnésium actif, de glycol et d'une amine.

- 2) à éliminer l'eau et le glycol
- 3) et à filtrer pour éliminer les sédiments.

On désigne par « alkylbenzènesulfonate de magnésium » toute solution contenant de 25 à 80 % en poids, de préférence de 30 à 70 % en poids d'un alkylbenzènesulfonate de magnésium dans une huile de dilution qui peut être ou peut ne pas être la même que celle mise en œuvre pour préparer le nouvel additif.

Parmi les alkylbenzènesulfonates de magnésium pouvant être mis en œuvre, on peut citer les sels de magnésium d'acides sulfoniques obtenus par sulfonation d'alkylbenzènes dérivant d'oléfines ou de polymères d'oléfines en C₁₅-C₃₀.

Parmi les huiles de dilution pouvant être mises en œuvre, on peut citer de préférence les huiles paraffiniques telles que l'huile 100 Neutral ; les huiles naphéniques ou mixtes peuvent également convenir. La quantité d'huile de dilution pouvant être mise en œuvre est telle que la quantité d'huile contenue dans le produit final (y compris celle provenant de l'alkylbenzènesulfonate de magnésium de départ) représente de 20 à 60 % en poids dudit produit, de préférence de 25 à 55 % et tout particulièrement de 30 à 45 % en poids dudit produit.

On désigne par « alkylphénate sulfurisé de calcium » toute solution contenant de 25 à 70 % en poids, de préférence de 30 à 55 % en poids d'un alkylphénate sulfurisé de calcium dans une huile de dilution qui peut être ou peut ne pas être la même que celle mise en œuvre pour préparer le nouvel additif.

Parmi les alkylphénates sulfurisés de calcium pouvant être mis en œuvre, on peut citer : ceux obtenus par action de la chaux sur un alkylphénol sulfurisé portant de préférence un ou plusieurs substituants alkyles en C₉-C₃₀, (et de préférence en C₉-C₂₂), tels que les nonyl, décyl, dodécyl ou tétradécylphénols sulfurisés suivie éventuellement d'une carbonatation ; ceux obtenus par sulfuration au soufre d'un alkylphénol présentant de préférence un ou plusieurs substituants alkyles en C₉-C₃₀ (de préférence en C₉-C₂₂) en présence de chaux et de glycol, suivie éventuellement d'une carbonatation.

Pour une bonne réalisation du procédé mis en œuvre pour préparer le nouvel additif, on peut utiliser un alkylphénate sulfurisé de calcium caractérisé par un rapport molaire chaux/alkylphénol compris entre 0,2 et 2,5 et de préférence entre 0,4 et 2, et par un rapport molaire soufre/alkylphénol compris entre 1,1 et 2,2 et de préférence entre 1,3 et 1,8.

On désigne par oxyde de magnésium « actif » de l'oxyde de magnésium MgO de surface spécifique supérieure ou égale à 80 m²/g, par exemple comprise entre 100 et 170 m²/g. A titre d'exemple, on peut citer la « Maglite DE » de surface spécifique voisine de 140 m²/g commercialisée par Merck et le « Ferumag » de surface spécifique voisine de 160 m²/g et commercialisée par Rhône-Poulenc.

Parmi les amines pouvant être utilisées, on peut citer : les polyalkylèneamines, telles que les polyéthylèneamines et tout particulièrement l'éthylènediamine ; les étheramines et tout particulièrement la tris(oxa-3 amino-6 hexyl)amine.

L'amine mise en œuvre peut être présente dans le « lait de magnésie » dès le début de l'opération de carbonatation ou au cours de celle-ci.

Une bonne réalisation du procédé permettant de préparer le nouvel additif est obtenue en mettant en œuvre des quantités de réactifs suivantes :

le rapport de la quantité d'alkylbenzènesulfonate de magnésium exprimée en moles d'acide alkylbenzène sulfonique à la quantité d'alkylphénate sulfurisé de calcium, exprimée en moles d'alkylphénol est compris entre 0,15 et 5,5, et de préférence entre 0,25 et 2 ;

la quantité de MgO actif correspond à un « base ratio » c'est-à-dire à un rapport moles de magnésium basique non fixé sur l'acide alkylbenzènesulfonique/moles de magnésium non basique fixé à l'acide alkylbenzènesulfonique, compris entre 5 et 14, et de préférence entre 7 et 11 ;

la quantité de glycol correspond à un rapport molaire MgO/glycol compris entre 0,1 et 0,7, et de préférence entre 0,3 et 0,65 ;

la quantité d'amine correspond à un rapport moles d'amine/moles de magnésium basique compris entre 0,01 et 0,4, et de préférence entre 0,04 et 0,25 ;

5 L'opération de carbonatation est favorablement réalisée à une température pouvant aller de 90 à 140 °C et de préférence de 110 à 140 °C, en un ou plusieurs stades avec introduction du « lait de magnésie » dans le milieu contenant l'alkylbenzènesulfonate de magnésium, l'alkylphénate sulfurisé de calcium et l'huile de dilution en un ou plusieurs stades, chaque stade d'introduction de « lait de magnésie » étant suivi d'un stade de carbonatation. Ladite opération de carbonatation est réalisée
10 jusqu'à stabilisation du taux de sédiments ; celle-ci dure au maximum 6 heures.

Il a été constaté que l'addition d'une quantité d'eau correspondant à un rapport pondéral H₂O/MgO compris entre 0,1 et 0,9 vers la fin de la carbonatation est favorable au bon déroulement du procédé.

Une variante du procédé permettant de préparer le nouvel additif, consiste à faire précéder l'opération de carbonatation d'une étape de précarbonatation du milieu réactionnel constitué de
15 l'alkylbenzène sulfonate de magnésium, de l'alkylphénate sulfurisé de calcium et de l'huile de dilution, en présence de glycol et éventuellement de soufre.

Cette opération de précarbonatation est favorablement réalisée à une température comprise entre 150 et 180 °C, et de préférence entre 160 et 175 °C, en présence d'une quantité :

20 de glycol correspondant à un rapport molaire calcium/glycol compris entre 0,15 et 0,77 et de préférence entre 0,2 et 0,6 ;

de soufre correspondant à un rapport molaire soufre/calcium compris entre 0 et 1,5 et de préférence entre 0 et 1 ;

de CO₂ correspondant à un rapport molaire CO₂/calcium compris entre 0,2 et 0,8 et de préférence entre 0,4 et 0,65.

25 Le nouvel additif faisant l'objet de l'invention présente l'avantage d'être parfaitement compatible avec les huiles visqueuses, de contenir un faible taux de sédiments et d'être faiblement visqueux.

La présente invention a également pour objet l'utilisation du nouvel additif pour améliorer les propriétés détergentes, dispersantes et anti-usure des huiles lubrifiantes.

La quantité d'additif à utiliser est fonction de l'utilisation future desdites huiles.

30 Ainsi pour une huile pour moteur à essence, la quantité d'additif à ajouter est généralement comprise entre 1 et 3,5 % ; pour une huile pour moteur diesel elle est généralement comprise entre 1,8 et 5 % ; pour une huile pour moteur marin, elle peut aller jusqu'à 25 %.

Les huiles lubrifiantes que l'on peut ainsi améliorer peuvent être choisies parmi des huiles lubrifiantes très variées, comme les huiles lubrifiantes de base naphénique, de base paraffinique et de
35 base mixte, d'autres lubrifiants hydrocarbonés, par exemple des huiles lubrifiantes dérivées de produits de la houille, et des huiles synthétiques, par exemple des polymères d'alkylène, des polymères du type oxyde d'alkylène et leurs dérivés, y compris les polymères d'oxyde d'alkylène préparés en polymérisant de l'oxyde d'alkylène en présence d'eau ou d'alcools, par exemple d'alcool éthylique, les esters d'acides dicarboxyliques, des esters liquides d'acides du phosphore, des alkylbenzènes et des dialkylbenzènes,
40 des polyphényles, des alkylbiphényl-éthers, des polymères du silicium.

Des additifs supplémentaires peuvent également être présents dans lesdites huiles lubrifiantes à côté du nouvel additif de l'invention ; on peut citer par exemple des additifs anti-oxydants, anti-corrosion, des additifs dispersants sans cendres...

45 Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif et ne peuvent être considérés comme une limite du domaine et de l'esprit de l'invention.

Exemples 1 à 9

A) Préparation d'un alkylbenzène sulfonate de magnésium de TBN = 3

50 On charge dans un ballon de 3 litres :
une solution à environ 70 % dans de l'huile de dilution 100 N d'acide sulfonique de masse moléculaire 470 environ (masse du sel de sodium)
de l'huile 100 Neutral

On chauffe à 80 °C et on introduit :

55 de la « Maglite DE » de façon à obtenir un alkylbenzène sulfonate de magnésium de TBN voisin de 3 puis du glycol en cinq minutes.

On chauffe le milieu réactionnel pendant 30 minutes à 110 °C à pression atmosphérique, puis
30 minutes sous vide de façon à distiller l'eau de réaction.

On prend un échantillon pour mesurer le taux de sédiments.

60 B) Préparation de l'alkylphénate sulfurisé de calcium

On charge à 110 °C sur le produit préparé ci-dessus :

du dodécylphénol (DDP) sulfurisé contenant environ 11 % en poids de soufre

de la chaux éteinte

65 du glycol en cinq minutes.

O 101 334

On chauffe à 120 °C pendant 2 heures (1 h 30 à pression atmosphérique et 30 minutes sous un vide de 120 10² Pa), puis on casse le vide.

C) Carbonatation

5

On prépare dans un bécher un lait de magnésie par mélange sous agitation d'oxyde de magnésium actif, de glycol et d'une amine.

On divise ce lait en trois fractions relativement égales.

On introduit :

10 la première fraction de lait dans le ballon, puis du CO₂ à 110 °C,

2 heures après, la 2^e fraction de lait et du CO₂

2 heures après l'introduction de la 2^e fraction, la 3^e fraction de lait ainsi que de l'eau.

On poursuit l'opération de carbonatation pendant 2 heures.

15 D) Elimination du glycol

Après l'arrêt de la carbonatation, le ballon est mis progressivement sous vide (40 10² Pa) puis est chauffé pendant 2 heures à 200 °C.

20 E) Filtration

Caractéristiques du produit

Mesure du taux de sédiments

25 Les % de sédiments sont mesurés selon la norme ASTM D 2273-67, en apportant toutefois les modifications suivantes :

vitesse de rotation de la centrifugeuse 6 000 t/mn.

force centrifuge relative 10 000

30 le produit à analyser est dilué au quart dans l'essence E (25 cm³ de produit à analyser + 75 cm³ d'essence E).

durée de la centrifugation 10 minutes.

Tests de compatibilité

N° 1

35

Ce test est réalisé par addition de 10 % en poids de produit à tester à une huile minérale SAE 30, stockage de la solution obtenue pendant 1 mois à 20 °C et étude de l'aspect de la solution en fonction du temps.

On donne la cotation

40 1 pour un produit clair et brillant

2 pour un produit très légèrement trouble

3 pour un produit trouble.

N° 2

45

Le produit fini est ajouté à une huile SAE 50 à tendance paraffinique de façon à obtenir une solution contenant 125 millimoles de calcium + magnésium.

La solution est stockée pendant 24 heures puis centrifugée dans les conditions suivantes :

50 vitesse de rotation 6 000 t/m

force centrifuge relative 10 000

durée de centrifugation 1 heure

puis on mesure le taux de sédiments.

Les quantités de réactifs mises en œuvre aux différentes étapes sont indiquées aux tableaux I et II ; les résultats obtenus figurent au tableau II.

55

Exemple 10

On répète les opérations décrites à l'exemple 1 en remplaçant les 16,5 g d'éthylènediamine par 8 g de tris(oxa-3 amino-6 hexyl) amine dénommée « TOA ».

60 Les résultats sont identiques à ceux de l'exemple 1.

Exemple 11

65 On répète les opérations décrites à l'exemple 1 en réalisant le début de l'étape de carbonatation à 130 °C au lieu de 110 °C.

O 101 334

Les résultats sont identiques à ceux de l'exemple 1.

Exemple 12

- 5 A) Préparation de l'alkylbenzènesulfonate de magnésium de TBN = 18 dans un ballon de 3 litres :
- 500 g de solution à environ 70 % dans de l'huile 100 Neutral d'acide sulfonique de masse moléculaire 470
- 615 g d'huile 100 Neutral
25 g d'oxyde de magnésium actif
- 10 7 g d'une solution aqueuse à environ 50 % en poids de chlorure de calcium.
- On chauffe à 110 °C et on charge 112 g de glycol en 1 heure.
On continue à chauffer jusqu'à 160 °C.
- 15 B) Préparation de l'alkylphénate sulfurisé de calcium.
- On charge 411 g de dodécylphénol sulfurisé contenant environ 10 % de soufre, 100 g de chaux et 45 g de soufre.
On met le réacteur sous vide.
- 20 On introduit 100 g de glycol en 1 heure tout en continuant à chauffer.
On reste 1 heure à 165 °C sous 345 10² Pa.
- C) Précarbonatation
- 25 On casse le vide, on arrête le chauffage et on carbonate pendant 1 heure à un débit de 0,5 g/mn.
- D) Carbonatation
- On prépare dans un bécher un mélange de 129 g de MgO et de 349 g de glycol, mélange que l'on introduit en 5 minutes dans le réacteur.
- 30 On introduit du CO₂ dans le milieu. Deux heures après on introduit 16,5 g d'éthylènediamine, puis deux heures encore après 85 g d'eau, puis on poursuit la carbonatation pendant encore 2 heures.
Pendant les 6 heures de carbonatation, le débit de CO₂ est régulé de façon à obtenir un léger rejet de CO₂.
- 35 E) Distillation
- Le milieu est distillé pendant 2 heures à 200 °C sous 40 10² Pa.
Le % de sédiment brut est de 2,3.
- 40 F) Filtration
- | | |
|---------------------------|---|
| Analyse du produit obtenu | |
| % Ca | 3 |
| % Mg | 4,4 |
| 45 % sédiment | 0,06 |
| viscosité à 100 °C | 350 cst |
| TBN | 266 |
| compatibilité | |
| 50 test 1 | 1 |
| test 2 | 0,01 % de sédiments après centrifugation. |

Exemple 12 bis

- 55 Les opérations décrites à l'exemple 12 sont répétées en l'absence d'éthylènediamine.
Les résultats obtenus sont les suivants :
- Le % de sédiment brut est de 6,5
- | | |
|------------------------------------|---------|
| % Ca | 2,9 |
| % Mg | 3,2 |
| 60 % sédiment après filtration 0,1 | |
| viscosité | 320 cst |
| TBN | 210 |
| compatibilité | |
| test 1 | 2 |
| 65 test 2 | 1,5 |

Tableau I

EXEMPLES	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<u>Etape A</u>									
Solution ac. sulfurique	500	500	500	500	700	400	500	500	500
huile	615	615	615	615	700	615	615	615	615
MgO	19	19	19	19	27	10	19	19	19
solution CaCl_2	4	4	4	4	12	4	4	4	4
glycol	38	38	38	38	81	20	38	38	38
% sédiments	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,4	0,3	0,4
<u>Etape B</u>									
DDP sulfurisé	419	419	419	419	136	550	419	419	419
chaux	100	100	100	100	70	100	100	100	100
glycol	100	100	100	100	80	100	100	100	100
% sédiments	0,9	0,9	0,9	0,9	0,5	0,4	0,6	0,9	0,9

Tableau II

EXEMPLES	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ETAPE C									
MgO g	129	129	129	129	200	129	129	129	160
glycol g	390	390	390	390	500	390	390	390	460
éthylènediamine g	16,5	16,5	33	8,5	25	16,5	-	-	19,5
T O A g	-	-	-	-	-	-	16,5	-	-
H ₂ O g	85	24	85	85	112	85	85	85	100
CO ₂ g	180	180	180	180	260	190	180	190	212
% sédiments	2,5	3	2,5	2,9	3,3	3,1	2,7	7	2,7
ANALYSE PRODUIT FINI									
% sédiments	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,06	0,09	0,2	0,15
% Mg	4,4	4,36	4,44	4,35	5,2	4,3	4,38	3,5	5,1
% Ca	3,0	3,0	3,0	3,0	2,4	2,95	3	2,8	2,9
viscosité 100°C (cst)	(310)	(304)	(340)	(325)	(430)	(322)	(296)	(410)	(380)
en m ² /s	310 10 ⁻⁶	304 10 ⁻⁶	340 10 ⁻⁶	325 10 ⁻⁶	430 10 ⁻⁶	322 10 ⁻⁶	296 10 ⁻⁶	410 10 ⁻⁶	380 10 ⁻⁶
TBN	264	259	266	264	270	258	262	218	281
Comptabilité									
Test n° 1	1	1	1	1	1	1	1	2	1
Test n° 2	traces	traces	traces	traces	traces	traces	traces	2	traces

Revendications

1. Nouvel additif détergent-dispersant obtenu par :
 - a) carbonatation d'un milieu réactionnel constitué :
 - d'un alkylbenzènesulfonate de magnésium de TBN inférieur ou égal à 20 ;
 - d'un alkylphénate sulfurisé de calcium de TBN pouvant aller jusqu'à 200 ;
 - d'une huile de dilution, en présence d'un « lait de magnésie » contenant de l'oxyde de magnésium actif et du glycol ;
 - b) élimination de l'eau et du glycol
 - c) puis filtration pour éliminer les sédiments ;
 caractérisé en ce que le « lait de magnésie » présent à l'opération de carbonatation contient en outre une amine et en ce que les quantités des réactifs mises en œuvre sont telles que :
 - le rapport de la quantité d'alkylbenzènesulfonate de magnésium exprimée en moles d'acide alkylbenzène sulfonique à la quantité d'alkylphénate sulfurisé de calcium, exprimée en moles d'alkylphénol soit compris entre 0,15 et 5,5 ;
 - la quantité de MgO actif corresponde à un « base ratio » compris entre 5 et 14 ;
 - la quantité de glycol corresponde à un rapport molaire MgO/glycol compris entre 0,1 et 0,7 ;
 - la quantité d'amine corresponde à un rapport moles d'amine/moles de magnésium basique compris entre 0,01 et 0,4 ;
2. Nouvel additif selon la revendication 1, caractérisé en ce que les quantités de réactifs sont telles que :
 - le rapport de la quantité d'alkylbenzènesulfonate de magnésium exprimée en moles d'acide alkylbenzènesulfonique à la quantité d'alkylphénate sulfurisé de calcium, exprimée en moles d'alkylphénol soit compris entre 0,25 et 2 ;
 - la quantité de MgO actif corresponde à un « base ratio » compris entre 7 et 11 ;
 - la quantité de glycol corresponde à un rapport molaire MgO/glycol compris entre 0,3 et 0,65 ;
 - la quantité d'amine corresponde à un rapport moles d'amine/moles de magnésium basique compris entre 0,04 et 0,25.
3. Nouvel additif selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'alkylphénate sulfurisé de calcium présente un rapport molaire chaux/alkylphénol compris entre 0,2 et 2,5 et un rapport molaire soufre/alkylphénol compris entre 1,1 et 2,2.
4. Nouvel additif selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'alkylphénate sulfurisé de calcium présente un rapport molaire chaux/alkylphénol compris entre 0,4 et 2 et un rapport molaire soufre/alkylphénol compris entre 1,3 et 1,8.
5. Nouvel additif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'amine mise en œuvre est une polyéthylèneamine.
6. Nouvel additif selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'amine est l'éthylènediamine.
7. Nouvel additif selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'amine est une étheramine.
8. Nouvel additif selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'étheramine est la tris(oxa-3 amino-6 hexyl)amine.
9. Nouvel additif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'opération de carbonatation est réalisée à une température allant de 90 à 140 °C, en un ou plusieurs stades avec introduction du « lait de magnésie » dans le milieu contenant l'alkylbenzènesulfonate de magnésium, l'alkylphénate sulfurisé de calcium et l'huile de dilution en un ou plusieurs stades, chaque stade d'introduction de « lait de magnésie » étant suivi d'un stade de carbonatation.
10. Nouvel additif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'amine est présente dans le « lait de magnésie » dès le début de l'opération de carbonatation ou au cours de celle-ci.
11. Nouvel additif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que une quantité d'eau correspondant à un rapport pondéral H₂O/MgO compris entre 0,1 et 0,9 est introduite vers la fin de la carbonatation.
12. Nouvel additif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on fait précéder l'opération de carbonatation d'une étape de précarbonatation du milieu réactionnel constitué de l'alkylbenzènesulfonate de magnésium, de l'alkylphénate sulfurisé de calcium et de l'huile de dilution, en présence de glycol et éventuellement de soufre.
13. Nouvel additif selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'opération de précarbonatation est réalisée à une température comprise entre 150 et 180 °C.
14. Nouvel additif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de précarbonatation est réalisée en présence d'une quantité :
 - de glycol correspondant à un rapport molaire calcium/glycol compris entre 0,15 et 0,77 ;
 - de soufre correspondant à un rapport molaire soufre/calcaim compris entre 0 et 1,5 ;
 - de CO₂ correspondant à un rapport molaire CO₂/calcaim compris entre 0,2 et 0,8.
15. Nouvel additif selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'étape de précarbonatation est réalisée en présence d'une quantité :

de glycol correspondant à un rapport molaire calcium/glycol compris entre 0,2 et 0,6 ;
de soufre correspondant à un rapport molaire soufre/calcium compris entre 0 et 1 ;
de CO₂ correspondant à un rapport molaire CO₂/calcium compris entre 0,4 et 0,65.

16. Application du nouvel additif faisant l'objet de l'une quelconque des revendications précédentes
pour améliorer les propriétés détergentes, dispersantes et anti-usure des huiles lubrifiantes.

Claims

1. A novel detergent-dispersant additive obtained by :
 - a) carbonation of a reaction medium formed by :
a magnesium alkylbenzenesulphonate with a TBN lower than or equal to 20 ;
a sulphurized calcium alkylphenate with a TBN which can be up to 200 ;
a dilution oil, in the presence of a « milk of magesia », containing active magnesium oxide and glycol ;
 - b) removal of the water and the glycol ;
 - c) then filtration to remove the sediments ;characterised in that the « milk of magesia » present in the carbonation operation further contains an amine and that the amounts of the reactants used are such that :
the ratio of the amount of magnesium alkylbenzenesulphonate expressed in moles of alkylbenzenesulphonic acid to the amount of sulphurized calcium alkylphenate expressed in moles of alkylphenol is between 0.15 and 5.5 ;
the amount of active MgO corresponds to a base ratio of between 5 and 14 ;
the amount of glycol corresponds to an MgO/glycol molar ratio of between 0.1 and 0.7 ;
the amount of amine corresponds to a ratio between moles of amine and moles of basic magnesium of between 0.01 and 0.4.
2. A novel additive according to claim 1 characterised in that the amounts of reactants are such that :
the ratio of the amount of magnesium alkylbenzenesulphonate expressed in moles of alkylbenzenesulphonic acid to the amount of sulphurized calcium alkylphenate expressed in moles of alkylphenol is between 0.25 and 2 ;
the amount of active MgO corresponds to a base ratio of between 7 and 11 ;
the amount of glycol corresponds to an MgO/glycol molar ratio of between 0.3 and 0.65 ; and
the amount of amine corresponds to a ratio of moles of amine to moles of basic magnesium of between 0.04 and 0.25.
3. A novel additive according to claim 1 or claim 2 characterised in that the sulphurized calcium alkylphenate has a lime/alkylphenol molar ratio of between 0.2 and 2.5 and a sulphur/alkylphenol molar ratio of between 1.1 and 2.2.
4. A novel additive according to claim 3 characterised in that the sulphurized calcium alkylphenate has a lime/alkylphenol molar ratio of between 0.4 and 2 and a sulphur/alkylphenol molar ratio of between 1.3 and 1.8.
5. A novel additive according to any one of the preceding claims characterised in that the amine used is a polyethyleneamine.
6. A novel additive according to claim 5 characterised in that the amine is ethylenediamine.
7. A novel additive according to any one of claims 1 to 4 characterised in that the amine is an ether amine.
8. A novel additive according to claim 7 characterised in that the ether amine is tris(3-oxa-6-aminoheptyl)amine.
9. A novel additive according to any one of the preceding claims characterised in that the carbonation operation is carried out at a temperature ranging from 90 to 140 °C in one or more stages with introduction of the « milk of magesia » into the medium containing the magnesium alkylbenzenesulphonate, the sulphurized calcium alkylphenate and the dilution oil in one or more stages, each stage of introducing « milk of magesia » being followed by a carbonation stage.
10. A novel additive according to any one of the preceding claims characterised in that the amine is present in the « milk of magesia » from the beginning of the carbonation operation or in the course thereof.
11. A novel additive according to any one of the preceding claims characterised in that an amount of water corresponding to an H₂O/MgO weight ratio of between 0.1 and 0.9 is introduced towards the end of the carbonation operation.
12. A novel additive according to any one of the preceding claims characterised in that the carbonation operation is preceded by a step for the pre-carbonation of the reaction medium formed by the magnesium alkylbenzenesulphonate, the sulphurized calcium alkylphenate and the dilution oil, in the presence of glycol and possibly sulphur.
13. A novel additive according to claim 12 characterised in that the pre-carbonation operation is carried out at a temperature of between 150 and 180 °C.
14. A novel additive according to any one of the preceding claims characterised in that the pre-carbonation step is performed in the presence of amounts :

of glycol corresponding to a calcium/glycol molar ratio of between 0.15 and 0.77 ;
 of sulphur corresponding to a sulphur/calcium molar ratio of between 0 and 1.5 ;
 of CO₂ corresponding to a CO₂/calcium molar ratio of between 0.2 and 0.8.

- 15 A novel additive according to claim 14 characterised in that the pre-carbonation step is carried out
 in the presence of amounts :
 of glycol corresponding to a calcium/glycol molar ratio of between 0.2 and 0.6 ;
 of sulphur corresponding to a sulphur/calcium molar ratio of between 0 and 1 ;
 of CO₂ corresponding to a CO₂/calcium molar ratio of between 0.4 and 0.65.
 16. Use of the novel additive according to any one of the preceding claims for improving the
 10 detergent, dispersant and anti-wear properties of lubricating oils.

Patentansprüche

- 15 1. Neues Detergens-Dispergier-Additiv, erhalten durch :
 a) Sättigung eines Reaktionsmediums mit CO₂, bestehend aus :
 einem Magnesium-alkylbenzolsulfonat mit einer TBN kleiner oder gleich 20,
 einem sulfurisierten Calcium-alkylphenolat mit einer TBN bis zu 200,
 einem Verdünnungsöl, mit Kohlensäure in Gegenwart einer « Magnesiamilch », enthaltend aktives
 20 Magnesiumoxid, sowie Glykol ;
 b) Entfernen des Wassers und des Glycols (und)
 c) anschließendes Abfiltrieren der Sedimente,
 dadurch gekennzeichnet, daß die während der Sättigung mit CO₂ vorhandene « Magnesiamilch »
 zusätzlich ein Amin enthält und daß die Reaktionspartner in solchen Mengen eingesetzt worden sind, daß
 25 das Mengenverhältnis von Magnesium-alkylbenzolsulfonat, angegeben in Mole Alkylbenzolsulfonsä-
 ure, zu sulfurisiertem Calcium-alkylphenolat, angegeben als Mole Alkylphenol, 0,15 bis 5,5 beträgt,
 die Menge an aktivem MgO einem « Basenverhältnis » von 5 bis 14 entspricht,
 die Menge an Glykol einem Molverhältnis MgO/Glykol von 0,1 bis 0,7 entspricht (und)
 die Menge an Amin einem Molverhältnis von Amin zu basischem Magnesium von 0,01 bis 0,4
 30 entspricht.
 2. Neues Additiv nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengen der Reaktionspartner so
 gewählt wurden, daß
 das Mengenverhältnis von Magnesium-alkylbenzolsulfonat angegeben in Mole Alkylbenzolsulfonsä-
 ure zu sulfurisiertem Calcium-alkylphenolat, angegeben in Mole Alkylphenol 0,25 bis 2 beträgt,
 35 die Menge an aktivem MgO einem « Basenverhältnis » von 7 bis 11 entspricht,
 die Menge an Glykol einem Molverhältnis MgO/Glykol von 0,3 bis 0,65 entspricht,
 die Menge an Amin einem Molverhältnis von Amin zu basischem Magnesium von 0,04 bis 0,25
 entspricht.
 3. Neues Additiv nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das sulfurisierte Calcium-
 40 alkylphenolat ein Molverhältnis Kalk zu Alkylphenol von 0,2 bis 2,5 und ein Molverhältnis Schwefel zu
 Alkylphenol von 1,1 bis 2,2 aufweist.
 4. Neues Additiv nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das sulfurisierte Calcium-alkylphe-
 nolat ein Molverhältnis Kalk zu Alkylphenol von 0,4 bis 2 und ein Molverhältnis Schwefel zu Alkylphenol
 von 1,3 bis 1,8 aufweist.
 45 5. Neues Additiv nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das
 eingesetzte Amin ein Polyethylenamin ist.
 6. Neues Additiv nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin Ethylendiamin ist.
 7. Neues Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin ein
 Etheramin ist.
 50 8. Neues Additiv nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Etheramin das Tris (3-oxa-6-
 amino-hexyl) amin ist.
 9. Neues Additiv nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die
 Sättigung mit CO₂ bei einer Temperatur von 90 bis 140 °C in einer oder mehreren Stufen vorgenommen
 worden ist mit Zugabe der « Magnesiamilch » zu dem Medium, das das Magnesium-alkylbenzolsulfonat,
 55 sulfurisierte Calcium-alkylphenolat und das Verdünnungsöl enthält, in einer oder mehreren Stufen, wobei
 auf jede Zugabe von « Magnesiamilch » eine Stufe der Sättigung mit CO₂ gefolgt ist.
 10. Neues Additiv nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das
 Amin in der « Magnesiamilch » bei Beginn der Sättigung mit CO₂ oder im Verlauf dieser Maßnahme
 vorhanden gewesen ist.
 60 11. Neues Additiv nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine
 Menge Wasser entsprechend einem Gewichtsverhältnis H₂O/MgO von 0,1 bis 0,9 gegen Ende der
 Sättigung mit CO₂ zugegeben worden ist.
 12. Neues Additiv nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß vor der
 Sättigung mit CO₂ eine Vorsättigung mit CO₂ des Reaktionsmediums, bestehend aus Magnesium-
 65 alkylbenzolsulfonat, sulfurisiertem Calcium-alkylphenolat und Verdünnungsöl, in Gegenwart von Glykol

0 101 334

und gegebenenfalls Schwefel stattgefunden hat.

13. Neues Additiv nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorsättigung mit CO₂ bei einer Temperatur von 150 bis 180 °C vorgenommen worden ist.

5 14. Neues Additiv nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe der Voraussättigung mit CO₂ in Gegenwart folgender Mengen vorgenommen worden ist :

Glykol entsprechend einem Molverhältnis Calcium zu Glykol von 0,15 bis 0,77,

Schwefel entsprechend einem Molverhältnis Schwefel zu Calcium von 0 bis 1,5,

CO₂ entsprechend einem Molverhältnis CO₂ zu Calcium von 0,2 bis 0,8.

10 15. Neues Additiv nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe der Voraussättigung mit CO₂ durchgeführt worden ist in Gegenwart von folgenden Mengen :

Glykol entsprechend einem Molverhältnis Calcium zu Glykol von 0,2 bis 0,6,

Schwefel entsprechend einem Molverhältnis Schwefel zu Calcium von 0 bis 1,

CO₂ entsprechend einem Molverhältnis CO₂ zu Calcium von 0,4 bis 0,65.

15 16. Anwendung des neuen Additivs nach einem der vorangehenden Ansprüche zur Verbesserung der Detergens-, Dispergier- und Antiverschleiß-Eigenschaften von Schmierölen.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65