

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑲ Numéro de dépôt: 83401269.2

⑥ Int. Cl.³: **C 10 M 1/42**

C 07 C 149/00, C 07 F 3/04

⑳ Date de dépôt: 20.06.83

⑳ Priorité: 24.06.82 FR 8211060

⑦ Demandeur: **O ROGIL**
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie(FR)

④ Date de publication de la demande:
07.03.84 Bulletin 84/10

⑦ Inventeur: **le Coent, Jean-Louis**
80, rue du Général Rouelle
F-76620 Le Havre(FR)

⑧ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR IT LI NL SE

⑦ Mandataire: **Fabre, Madeleine-France et al,**
RHONE-POULENC RECHERCHES Service Brevets
Chimie et Polymères 25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cedex(FR)

⑤ Procédé de préparation d'alkylphénates sulfurisés de métaux alcalino-terreux utilisables comme additifs pour huiles lubrifiantes.

⑤ Procédé de préparation d'alkylphénates sulfurisés de métaux alcalino-terreux, en particulier de calcium par :

- neutralisation d'un alkylphénol sulfurisé par une base alcalino-terreuse (chaux), en présence d'huile, de glycol, d'un alcool de point d'ébullition supérieur à 150°C et d'ions halogénures ;

- distillation et filtration ;

- carbonatation puis distillation et filtration.

Le produit obtenu peut être utilisé comme additif détergent-dispersant de haute alcalinité pour huiles lubrifiantes.

PROCEDE DE PREPARATION D'ALKYLPHENATES SULFURISES
DE METAUX ALCALINO-TERREUX UTILISABLES COMME ADDITIFS
POUR HUILES LUBRIFIANTES

5 La présente invention a pour objet un nouveau procédé de
préparation d'alkylphénates sulfurisés de métaux alcalino-terreux,
notamment de calcium, de haute alcalinité et l'application desdits
alkylphénates sulfurisés comme additifs détergents-dispersants pour
huiles lubrifiantes.

10 Il est connu de préparer des alkylphénates sulfurisés de
calcium de haute alcalinité :

. en sulfurisant-neutralisant du dodécylphénol par du soufre
et de la chaux en présence d'huile et de glycol (ou en neutralisant
un alkylphénol sulfurisé par de la chaux en présence d'huile et de
glycol)

15 . en carbonatant

. puis en filtrant la solution huileuse d'alkylphénate sulfu-
risé de calcium après distillation du glycol.

20 Il est nécessaire pour réaliser ce procédé de mettre en oeuvre
une grande quantité de glycol, car celui-ci joue à la fois le rôle
de solvant diluant et celui de dispersant du carbonate de calcium
dans le milieu.

On a constaté :

- qu'environ 50 % du glycol mis en oeuvre reste dans le pro-
duit fini, ce qui est néfaste pour les moteurs ;

25 - que la viscosité du milieu, notamment en fin de sulfuration-
neutralisation est élevée ;

- qu'il se produit des réactions d'oxydo-réduction entre le
soufre et le glycol, ce qui est néfaste pour les performances du
produit fini (en particulier pour ses propriétés antioxydantes) ;

30 - qu'un grand excès de soufre est nécessaire pour sulfurer
l'alkylphénol, ce qui crée un fort dégagement d' H_2S et un phénomène
important d'oxydo-réduction avec le glycol.

La demanderesse a trouvé un procédé permettant de diminuer la
quantité de glycol à mettre en oeuvre, ce qui présente l'avantage :

35 - de diminuer la viscosité du milieu notamment après sulfuri-
sation-neutralisation et de ce fait de diminuer la quantité d'huile
de dilution ;

- de diminuer la quantité de glycol résiduaire ;
- de diminuer le dégagement d' H_2S ;
- de diminuer l'importance de la réaction d'oxydo-réduction entre le soufre et le glycol.

5 Selon l'invention, le procédé de préparation d'alkylphénate sulfurisé de métaux alcalino-terreux de haute alcalinité comprend les étapes suivantes :

- neutralisation d'un alkylphénol sulfurisé par une base alcalino-terreuse en présence d'huile de dilution, de glycol ;
- 10 - filtration après distillation de l'eau et du glycol ;
- carbonatation du filtrat suivie d'une distillation de l'eau et du glycol puis d'une filtration pour éliminer les sédiments, ledit procédé étant caractérisé en ce que :

. le glycol est présent en mélange avec un alcool de point 15 d'ébullition supérieur à $150^{\circ}C$, la quantité dudit alcool mise en oeuvre correspondant à un rapport molaire alcool/glycol supérieur ou égal à 0,4, généralement de l'ordre de 0,4 à 10 ;

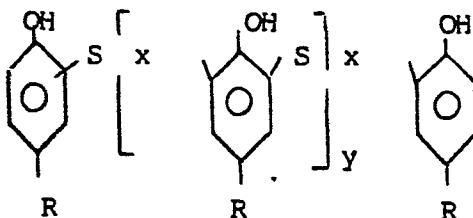
.le rapport de la quantité de base alcalino-terreuse mise en oeuvre exprimée en mole à la quantité d'alkylphénol sulfurisé 20 exprimée en moles d'alkylphénol est compris entre 0,4 et 3 et de préférence entre 0,6 et 2,5 ;

. la quantité de glycol mise en oeuvre correspond à un rapport molaire base alcalino-terreux/glycol compris entre 2,6 et 8, et de préférence entre 2,7 et 6 ;

25 . les opérations de neutralisation et de carbonatation sont réalisées en présence d'ions halogénures en quantité correspondant à un rapport atome-gramme d'halogénure/mole de base alcalino-terreuse compris entre 0,01 et 0,15 et de préférence entre 0,015 et 0,09 ;

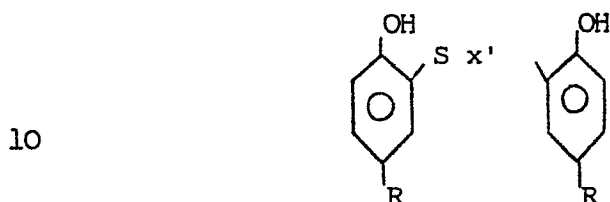
. la quantité de CO_2 mise en oeuvre correspond à un rapport 30 molaire CO_2 /métal alcalino-terreux compris entre 0,25 et 0,75.

On entend par "alkylphénol sulfurisé" le mélange obtenu par sulfuration de l'alkylphénol à l'aide de soufre ou de chlorure de soufre, ledit mélange étant constitué principalement d'alkylphénol non sulfurisé et d'alkylphénol sulfurisé pouvant être représenté 35 par la formule suivante :



où R représente un radical alkyl en C_9-C_{30} (de préférence en C_9-C_{22})
 x varie de 1 à 3
 y varie de 0 à 6.

5 Une représentation simplifiée dudit mélange constituant l'"alkylphénol sulfurisé" peut être la formule moyenne suivante :



où X' varie de 1 à 3 et généralement de 1,4 à 2,5

15 Parmi les bases alcalino-terreuses, on peut citer les oxydes ou hydroxydes de calcium, baryum ou strontium, et tout particulièrement la chaux.

20 Parmi les huiles de dilution pouvant être mises en oeuvre, on peut citer de préférence les huiles paraffiniques telles que l'huile 100 Neutral, les huiles naphthéniques ou mixtes peuvent également convenir. La quantité d'huile de dilution pouvant être mise en oeuvre est telle que la quantité d'huile contenue dans le produit final représente de 25 à 65 % en poids dudit produit et de préférence de 30 à 50 % en poids dudit produit.

25 Parmi les alcools de point d'ébullition supérieur à 150°C, on peut citer les alcanols en C_6-C_{14} tels que l'éthylhexanol, les alcool oxo, l'alcool décylrique, l'alcool tridécylrique ; des alcoxyalcanols tels que le butoxy-2 éthanol, le butoxy-2 propanol, l'éther méthylrique du dipropylène glycol.

30 Les ions halogénures sont de préférence des ions Cl^- ; ceux-ci peuvent être mis en oeuvre par l'intermédiaire du chlorure d'ammonium ou de chlorures métalliques tels que chlorure de calcium, de zinc...

35 L'opération de neutralisation est favorablement réalisée à une température comprise entre 120 et 180°C et de préférence entre 130 et 170°C à une pression légèrement inférieure à la pression atmosphérique ($930 \cdot 10^2 Pa - 960 \cdot 10^2 Pa$).

Ladite opération de neutralisation peut également être réalisée en présence d'une amine, selon un rapport molaire amine/base alcalino-terreuse, pouvant aller jusqu'à 0,2. Parmi les amines pouvant être utilisées, on peut citer : les polyalkylèneamines,

telles que les polyéthylèneamines et tout particulièrement l'éthylènediamine et la tris(oxa-3 amino-6 hexyl)amine. Ladite opération est également favorablement réalisée en présence d'acide acétique en quantité correspondant à un rapport molaire acide acétique/base
5 alcalino-terreuse pouvant aller jusqu'à 0,2 et de préférence jusqu'à 0,1.

Les opérations de distillation succédant à l'opération de neutralisation et à l'éventuelle opération de carbonatation sont réalisées de manière à éliminer de l'eau, du glycol et de l'alca-
nol.

10 L'opération de carbonatation est réalisée à une température comprise entre 145 et 180°C à une pression inférieure ou égale à la pression atmosphérique ($930 \cdot 10^2$ à $1010 \cdot 10^2$ Pa).

La présente invention a également pour objet une variante du procédé ci-dessus décrit, variante consistant à préparer "in situ"
15 dans le milieu de neutralisation l'alkylphénolsulfurisé à partir d'alkylphénol et de soufre.

La quantité de soufre mise en oeuvre correspond à un rapport molaire soufre/alkylphénol compris entre 0,8 et 2.

L'opération de sulfuration-neutralisation est favorablement
20 réalisée à une température comprise entre 145 et 175°C et de préférence entre 155 et 170°C, éventuellement en présence d'une amine comme ci-dessus indiqué pour l'étape générale de neutralisation.

L'opération de carbonatation est alors réalisée à une température comprise entre 155 et 180°C et de préférence entre 165 et 175°C.
25 éventuellement en présence d'ions halogénures comme ci-dessus indiqué.

La présente invention a également pour objet le produit obtenu selon le procédé ci-dessus décrit ainsi que son application comme
30 additif pour améliorer les propriétés détergentes et dispersantes des huiles lubrifiantes.

La quantité d'additif à utiliser est fonction de l'utilisation future desdites huiles. Ainsi pour une huile pour moteur à essence,
35 la quantité d'additif à ajouter est généralement comprise entre 1 et 2,5 % ; pour une huile pour moteur diesel elle est généralement comprise entre 1,8 et 4 %, pour une huile pour moteur marin, celle-ci peut aller jusqu'à 30 %.

Les huiles lubrifiantes que l'on peut ainsi améliorer peuvent être choisies parmi des huiles lubrifiantes très variées, comme les huiles lubrifiantes de base naphthénique, de base paraffinique et de 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, des polyphényles, des alkylbiphényléthers, des polymères du silicium.

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

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 8

A) Sulfuration, déshydratation, neutralisation

On charge sous agitation :

- . du dodécylphénol (DDP)
- . du soufre
- . de la chaux
- . du chlorure de calcium, de zinc ou d'ammonium
- . de l'huile

On chauffe jusqu'à 160°C puis on ajoute lentement un mélange de glycol et d'éthylhexanol en 80 minutes, sous légère dépression.

On reste 1 heure à 165°C sous légère dépression (930 10²Pa)

On recueille un distillat D₁.

B) Carbonatation

On carbonate pendant 100 minutes à 165-175°C à pression atmosphérique puis on ajoute le restant d'huile de dilution.

C) Élimination du glycol

On serre le vide progressivement jusqu'à $66,5 \cdot 10^2$ Pa. On chauffe à 190°C pendant 1 heure, puis on effectue un stripping à l'azote pendant 1 heure à 190°C .

On recueille un distillat D_2 .

5 D) Filtration

Caractéristiques du produit

Mesure du taux de sédiments

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

- 10 . vitesse de rotation de la centrifugeuse 6000 t/mn
 . force centrifuge relative 10.000
 . le produit à analyser est dilué au quart dans l'essence E (25 cm³ de produit à analyser + 75 cm³ d'essence E)
15 . durée de la centrifugation 10 minutes.

Test de compatibilité

Le produit fini est ajouté à une huile SAE 50 à tendance paraffinique de façon à obtenir une solution contenant 25 % d'additif.

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

- . vitesse de rotation 6000 t/mn
- . force centrifuge relative 10.000
- . durée de centrifugation 1 heure.

- 25 puis on mesure le taux de sédiments.

Les quantités de réactifs mises en oeuvre aux différentes étapes sont indiquées aux tableaux I à IV ; les résultats obtenus figurent aux tableaux III et IV.

Exemples 9 à 11

30 A) Neutralisation

On charge :

- du dodécylphénol sulfurisé contenant environ 11 % de soufre
- de la chaux
- 35 - de l'huile de dilution.

On chauffe jusqu'à 130°C , puis on ajoute du glycol en mélange avec de l'éthylhexanol ou du butoxy-2 éthanol.

On chauffe jusqu'à 145°C , puis on reste sous vide de $345 \cdot 10^2$ Pa pendant 30 minutes.

On recueille un distillat D₁.

On casse le vide.

B) Carbonatation

5 On carbonate pendant 100 minutes à pression atmosphérique ; la température de début de carbonatation est de 145°C, puis on chauffe pour atteindre 170°C en fin de carbonatation.

On ajoute le restant d'huile de dilution.

C) Elimination du glycol

10 On serre progressivement le vide jusqu'à 66,5 10²Pa tout en chauffant jusqu'à 190°C. On reste une heure à 190°C, puis on effectue un stripping à l'azote pendant 1 heure à 190°C.

On recueille un distillat D₂.

D) On filtre

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

Exemples 12 à 23 et 28

A) Sulfurisation, déshydratation, neutralisation

On charge sous agitation :

- 20
- du dodécylphénol
 - du soufre
 - de la chaux
 - du chlorure de calcium ou d'ammonium
 - de l'huile

25 On chauffe jusqu'à 155°C sous légère dépression (930 10²Pa), on ajoute lentement une première charge d'alcool constituée d'un mélange de glycol et de butoxyéthanol ou butoxypropanol en 30 minutes, puis une deuxième charge de butoxyéthanol ou butoxypropanol seul en 40 minutes.

30 On reste 1 heure à 165°C sous légère dépression (930 10²Pa).
On recueille un distillat D1.

B) Carbonatation

On carbonate pendant 120 minutes à 165°C à pression atmosphérique puis on ajoute lentement l'huile de dilution.

35 C) Elimination du glycol

On serre le vide progressivement jusqu'à 66,5 10²Pa. On chauffe à 190°C pendant 1 heure, puis on effectue un stripping à l'azote pendant 1 heure à 190°C.

On recueille un distillat D2.

D) Filtration

Les quantités de réactifs mises en oeuvre aux différentes étapes sont indiquées aux tableaux V à VIII ; les résultats obtenus figurent aux tableaux VI et VIII.

5 Exemple 24

On réalise l'opération décrite à l'exemple 13 en introduisant le mélange de 10 g de glycol et de 10 g de butoxyéthanol (lère charge) dès le départ (et non lorsque la température atteint 155°C).

Les résultats obtenus sont équivalents.

10 Exemple 25

On réalise l'opération décrite à l'exemple 12 en introduisant les 10 g de glycol au départ puis les 10 g de butoxyéthanol à 155°C.

Les résultats obtenus sont équivalents.

Exemple 26

15 On réalise les opérations décrites aux exemples 9 à 11 à partir d'un dodécylphénol sulfurisé contenant environ 8 % de soufre.

Les quantités de réactifs mises en oeuvre aux différentes étapes sont indiquées aux tableaux VII et VIII ; les résultats obtenus figurent au tableau VIII.

20 Exemple 27

On réalise l'opération décrite à l'exemple 26 en mettant en oeuvre un dodécylphénol contenant 7 % de soufre et une quantité supplémentaire de soufre.

25 Les quantités de réactifs mises en oeuvre figurent aux tableaux VII et VIII ; les résultats obtenus figurent au tableau VIII.

30

35

TABLEAU I

Exemples	1	2	3	4	5	6	7
<u>Etape A</u>							
DDP	100	100	100	100	100	100	100
S	12,8	12,8	12,8	12,8	12,8	12,8	12,8
Chaux	45	45	45	45	45	49,5	49,5
DDP sulfurisé	-	-	-	-	-	-	-
CaCl ₂	1,4	1,4	-	-	1,4	1,4	-
ZnCl ₂	-	-	1,4	-	-	-	-
NH ₄ Cl	-	-	-	1,4	-	-	-
Huile	35	35	35	35	35	35	35
Glycol	16	11	11	11	11	12,6	12,6
Ethylhexanol	44	20	20	20	20	20	20
Butoxyéthanol	-	-	-	-	-	-	-
<u>DI</u>							
H ₂ O	11	11	11	11	11	12,2	12,2
Glycol	1	1	1	1	1	2	2
Ethylhexanol	8	7	7	7	7	7	7
Butoxyéthanol	-	-	-	-	-	-	-
<u>Etape B</u>							
CO ₂	14,6	14,7	14,4	15	14,7	17	17
Huile	35	35	35	35	44	35	35
<u>D2</u>							
Glycol	9	6	6	6	6	7	7
Ethylhexanol	35	12	12	12	12	12	12
Butoxyéthanol	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ S dégagé	4,8	4,8	4,7	4,9	4,8	4,8	4,8

TABLEAU II

Exemples	8	9	10	11
<u>Etape A</u>				
DDP	100	-	-	-
S	12	-	-	-
Chaux	25	45	45	44,5
DDP sulfurisé	-	110	110	110
CaCl ₂	1,4	1,4	1,4	1,4
ZnCl ₂	-	-	-	-
NH ₄ Cl	-	-	-	-
Huile	40	35	35	35
Glycol	7	11	11	7
Ethylhexanol	15	20	20	-
Butoxyéthanol	-	-	-	20
<u>D1</u>				
H ₂ O	6	11	11	11
Glycol	0,5	1	1	1
Ethylhexanol	5	7	7	-
Butoxyéthanol	-	-	-	8
<u>Etape B</u>				
CO ₂	4,6	14,8	14,8	14,8
Huile	46	44	44	44
<u>D2</u>				
Glycol	3,2	6	7	4
Ethylhexanol	9	12	12	-
Butoxyéthanol	-	-	-	11
H ₂ S dégagé	3,9	0,8	0,8	0,9

TABLEAU IV

Exemples.	8	9	10	11
<u>Etape D</u>				
Vitesse filtration (kg/h/m ²)	210	120	120	120
% sed.brut	0,6	1,3	1,2	1,4
<u>Analyse produit fini</u>				
% Ca	5,85	10,47	10,45	10,4
% S	3,45	3,5	3,7	3,7
Viscosité 100°C (cst)	120	380	410	410
TBN (ASTM 2896)	161	280	280	279
% sédiments	0,04	0,03	0,05	0,05
% CO ₂	2	5,3	5,3	5,3
% Glycol	1	1,4	1	0,5
Compatibilité	traces	traces	traces	traces

TABLEAU V

Exemples		12	13	14	15	16	17	18
<u>Etape A</u>								
DDP	g	87,5	87,5	75	87,5	87,5	87,5	75
S	g	10,9	10,9	9,2	10,9	10,9	9,5	13,5
chaux	g	44	44	44	44	44	44	44
DDP sulfurisé	g	-	-	-	-	-	-	-
NH ₄ Cl	g	-	-	2	-	-	-	-
CaCl ₂	g	2	2	-	2	2	2	2
CH ₃ COOH	g	-	-	-	-	-	-	-
huile	g	35	35	35	35	35	35	35
glycol	g	10	6,2	10	9,2	13,2	10	10
butoxyéthanol	g	10+70	10+70	10+70	10+70	10+70	10+70	10+70
butoxypropanol	g	-	-	-	-	-	-	-
<u>DI</u>								
H ₂ O	g	11	11	11	11	11	11	11
glycol	g	4	1	4	3	4	4	4
butoxyéthanol	g	15	15	15	15	15	15	15
butoxypropanol	g	-	-	-	-	-	-	-

TABLEAU VII

Exemples	19	20	21	22	23	26	27	28
<u>Etape A</u>								
DDP g	87,5	87,5	87,5	87,5	87,5	-	-	75
S g	10,9	10,9	10,9	10,9	10,9	0	2,5	10
chaux g	44	44	44	44	44	44	44	50
DDP sul- furisé g	-	-	-	-	-	82	82	-
NH ₄ Cl g	-	-	-	-	-	2	2	-
CaCl ₂ g	-	0,5	0,5	2	2	-	-	2
CH ₃ COOH g	-	-	1	-	-	-	-	1
huile g	35	35	35	35	35	35	35	35
glycol g	10	10	10	10	10	10	10	10
butoxy- éthanol g	10+70	10+70	10+70	-	-	10+70	10+70	10+70
butoxy- propanol g	-	-	-	10+70	-	-	-	-
<u>D1</u>								
H ₂ O g	11	11	11	11	11	11	11	12
glycol g	4	4	4	4	4	4	4	4
butoxy- éthanol g	15	15	15	-	-	15	15	15
butoxy- propanol g	-	-	-	15	-	-	-	-

REVENDEICATIONS

1) Procédé de préparation d'alkylphénates sulfurisés de métaux alcalino-terreux de haute alcalinité comprenant les étapes suivantes :

- 5 - neutralisation d'un alkylphénol sulfurisé par une base alcalino-terreuse en présence d'huile de dilution et de glycol
- filtration après distillation de l'eau et du glycol
- carbonatation du filtrat suivie d'une distillation de l'eau et du glycol puis d'une filtration pour éliminer les sédiments, le-
- 10 dit procédé étant caractérisé en ce que :
- le glycol est présent avec un alcool de point d'ébullition supérieur à 150°C
- les opérations de neutralisation et de carbonatation sont réalisées en présence d'ions halogénures
- 15 - et en ce que les quantités suivantes de réactifs sont mises en oeuvre :
- . la quantité d'alcool correspond à un rapport molaire alcool/glycol supérieur ou égal à 0,4
- . la quantité de base alcalino-terreuse correspond à un
- 20 rapport molaire base alcalino-terreuse/alkylphénol compris entre 0,4 et 3
- . la quantité de glycol correspond à un rapport molaire base alcalino-terreuse/glycol compris entre 2,6 et 8
- . la quantité d'ions halogénures correspond à un
- 25 rapport atome-gramme d'halogénure/mole de base alcalino-terreuse compris entre 0,01 et 0,15
- . la quantité de CO₂ correspond à un rapport molaire CO₂/métal alcalino-terreux compris entre 0,25 et 0,75.
- 30 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que :
- le rapport molaire alcool/glycol est de 0,4-10
- le rapport molaire base alcalino-terreuse/alkylphénol est de 0,6-2,5
- le rapport molaire base alcalino-terreuse/glycol est de
- 35 2,7 - 6
- le rapport atome-gramme d'halogénure/mole de base alcalino-terreuse de 0,015 - 0,09

3) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la base alcalino-terreuse est de l'hydroxyde de calcium.

5 4) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'alcool de point d'ébullition supérieur à 150°C est un alcanol en C₆-C₁₄, ou un alcoxyalcanol.

5) Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'alcool est de l'éthylhexanol ou du butoxy-2 éthanol.

10 6) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le rapport atome-gramme d'halogénure/mole de base alcalino-terreuse est de 0,015-0,09.

7) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les ions halogénures sont des ions chlorures.

15 8) Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les ions chlorures sont introduits par l'intermédiaire de CaCl₂, ZnCl₂, NH₄Cl...

20 9) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'opération de neutralisation est réalisée en présence d'une amine, selon une quantité correspondant à un rapport molaire amine/base alcalino-terreuse pouvant aller jusqu'à 0,2.

10) Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'amine est l'éthylène diamine ou la tris(oxa-3 amino-6 hexyl)amine.

25 11) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'opération de neutralisation est réalisée en présence d'acide acétique selon une quantité correspondant à un rapport molaire acide acétique/base alcalino-terreuse pouvant aller jusqu'à 0,2.

30 12) Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le rapport molaire acide acétique/base alcalino-terreuse peut aller jusqu'à 0,1.

35 13) Variante du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'alkylphénol est préparé "in situ" dans le milieu de neutralisation à partir d'alkylphénol et de soufre.

14) Application du produit obtenu selon le procédé décrit dans l'une quelconque des revendications précédentes comme additif permettant d'améliorer les propriétés détergentes et dispersantes des huiles lubrifiantes.



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. *)
X,Y	FR-A-2 271 280 (EXXON) * En entier *	1-5,13 ,14	C 10 M 1/42 C 07 C 149/00 C 07 F 3/04
X,Y	US-A-3 464 970 (Y. SAKAI) * Revendications 1,4-7; colonne 3, ligne 58 - colonne 6, ligne 60 *	1-5,13 ,14	
X,Y	GB-A-1 280 749 (MARUZEN OIL) * Revendications 1-18 *	1-5,13 ,14	
Y	US-A-4 016 093 (E. KOFT) * Revendications 1-6 *	9	
Y	FR-A-1 382 559 (LUBRIZOL) * Résumé, point I,1 *	6-8	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. *)
Y	FR-A-2 026 567 (MOBIL OIL) * Revendications 1-5,8,11-18,22-24 *	1,6-8	C 10 M
Y	FR-A-2 277 145 (EXXON) * Revendication 1 *	11,12	
Y	US-A-3 493 516 (N.L. ALLPHIN) * Revendication 1; colonne 1, lignes 59-62 *	11,12	
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 11-11-1983	Examineur RO TSAERT L.D.C.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			