

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 80 09501

⑤④ Composés hydroxy-aromatiques couplés par oxydation et combustibles et lubrifiants les contenant.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. ³). C 10 M 1/14; C 07 C 37/11, 39/12, 43/02;
C 08 G 65/38; C 10 L 1/14.

②② Date de dépôt 28 avril 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 44 du 30-10-1981.

⑦① Déposant : THE LUBRIZOL CORP., résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Jerome Martin Cohen.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,
26, av. Kléber, 75116 Paris.

La présente invention concerne de nouvelles compositions de matières utilisables pour couplage par oxydation, des produits couplés par oxydation préparés à partir de ces compositions et un procédé pour leur
5 préparation, ainsi que des concentrés d'additifs, des lubrifiants et des combustibles contenant de tels produits. Plus particulièrement, les produits couplés par oxydation selon la présente invention sont préparés à partir d'un mélange réactionnel comprenant :

10 (A) au moins un composé hydroxy-aromatique ne contenant pas de substituant aliphatique ayant plus
" de 4 atomes de carbone; et

(B) au moins un composé hydroxy-aromatique
15 contenant au moins un substituant aliphatique ayant au moins environ 12 atomes de carbone;

au moins une position ortho par rapport à un groupe hydroxy dans chacun des réactifs A et B n'étant pas substituée.

Des procédés et des réactifs pour couplage par
20 oxydation de composés hydroxy-aromatiques sont décrits par Taylor et autres dans Oxidative Coupling of Phenols (Marcel Dekker, Inc., 1967); par Patai dans The Chemistry of the Hydroxyl Group, chapitres 10 et 16 (Interscience Publishers, 1971); et dans de nombreux brevets
25 E.U.A. comprenant les suivants :

3 306 875	3 873 627
3 630 900	3 876 709
3 631 208	3 928 355
3 772 373	3 956 223
30 3 819 579	3 970 640

Ces publications sont incorporées ici par référence

pour leur description de la réaction de couplage par oxydation et des réactifs qui y sont utilisés. En général, cette réaction comprend l'oxydation de composés hydroxy-aromatiques en présence de réactifs qui favorisent la formation de liaisons carbone-carbone ou carbone-oxygène enchaînant des noyaux aromatiques. La structure moléculaire précise des produits résultants peut ne pas être facilement identifiable et il est souvent très commode de définir les produits par leur procédé de préparation.

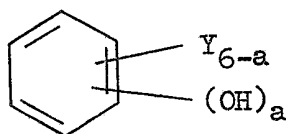
Les produits selon la présente invention sont préparés par couplage par oxydation d'un mélange d'au moins deux types différents de composés hydroxy-aromatiques. Le premier type, fréquemment appelé ici "réactif A", contient un ou plusieurs noyaux aromatiques et ne contient pas de substituant aliphatique ayant plus de 4 atomes de carbone. Si des substituants aliphatiques sont présents, ce sont généralement des groupes alcoyle. Si plus d'un noyau aromatique est présent, les noyaux peuvent être condensés, liés par des liaisons carbone-carbone directes ou liés par l'intermédiaire d'autres atomes tels que d'oxygène ou de carbone. Des composés contenant plus d'un groupe hydroxy lié aux portions aromatiques sont inclus, de même que des composés contenant d'autres substituants tels que des halogènes, des groupes alcoyle, hydroxyalcoyle, alcoxy ou alcoylthio (du moment que tous groupes alcoyle dans ces substituants ne contiennent pas plus de 4 atomes de carbone). Il est essentiel, toutefois, que les composés hydroxy-aromatiques contiennent au moins une portion non-substituée en position ortho par rapport à un groupe hydroxy. Des composés hydroxy-aromatiques utilisables sont, par exemple, le phénol, le m-crésol, le p-crésol, le p-octylphénol, l' α -naphtol, le β -naphtol, le 4-méthyl- α -naphtol, le p-chlorophénol, l'o-méthoxy-

-3-

phénol, le catéchol, le résorcinol, l'hydroquinone, l'hydroxybiphényle et le bisphénol A.

Un sous-groupe préféré de composés utiles comme réactif A a la formule

5

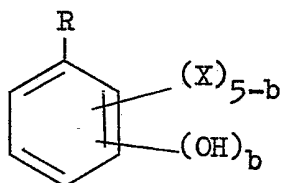


10 dans laquelle a est 1 ou 2, habituellement 1; chaque Y est individuellement de l'hydrogène, un halogène, un groupe alcoyle, hydroxyalcoyle ou halogénoalcoyle ayant jusqu'à 4 atomes de carbone ou un groupe alcoxy ou, alcoylthio ayant jusqu'à 4 atomes de carbone; et au
15 moins une et de préférence deux positions ortho par rapport à un groupe hydroxy ne sont pas substituées. Le plus souvent, au maximum deux des Y (de préférence aucun) sont des radicaux alcoyle ou hydroxyalcoyle ayant jusqu'à 2 atomes de carbone et tous les autres
20 sont de l'hydrogène. Il est préféré aussi que les positions adjacentes aux positions ortho non-substituées mentionnées précédemment ne contiennent pas de substituants volumineux tels que des groupes tertibutyle ou phényle qui auraient tendance à empêcher le couplage
25 par oxydation dans ces positions.

Le deuxième type de composé hydroxy-aromatique, fréquemment appelé ici "réactif B", est similaire à de très nombreux points de vue au réactif A, mais en diffère en ce que ses molécules contiennent
30 au moins un (habituellement seulement un) substituant aliphatique ayant au moins 12 atomes de carbone. Les substituants aliphatiques peuvent être liés au radical aromatique par une liaison carbone-carbone directe ou par l'intermédiaire d'un hétéro-atome tel que d'oxygène
35 ou de soufre; la liaison directe carbone-carbone est préférée.

Le substituant aliphatique dans le réactif B est habituellement "sensiblement saturé". Par "sensiblement saturé", on veut dire qu'il est exempt d'insaturation acétylénique et n'a pas plus d'une liaison oléfinique par 12 atomes de carbone, habituellement pas plus d'une liaison oléfinique par 25 atomes de carbone aliphatiques. C'est ordinairement un radical d'hydrocarbure aliphatique, mais il peut contenir aussi des substituants non-aliphatiques tels que phényle, hydroxy, nitro, carbalcoxy, alcoxy, cyano, halogéno, etc. En général, pas plus d'un tel substituant n'est présent pour 5 atomes de carbone et habituellement pour 25 atomes de carbone.

Un sous-genre préféré de composés utiles comme réactif B a la formule



dans laquelle b est 1 ou 2, habituellement 1; chaque X est individuellement de l'hydrogène, un halogène, un groupe alcoyle, hydroxyalcoyle ou halogénoalcoyle ayant jusqu'à 4 atomes de carbone ou un groupe alcoxy ou alcoylthio ayant jusqu'à 4 atomes de carbone; R est un radical aliphatique ayant au maximum environ 12 atomes de carbone; au moins une et de préférence deux positions ortho par rapport à un groupe hydroxy ne sont pas substituées. Comme on le comprendra, ce sous-genre de composés préféré diffère du sous-genre préféré comme réactif A par la présence du radical aliphatique R. Le groupe R est très avantageusement en position para par rapport au groupe hydroxyle. Le plus souvent, au maximum deux des X (de préférence aucun) sont des radicaux alcoyle ou hydroxyalcoyle ayant jusqu'à 2 atomes de

carbone et tous les autres sont de l'hydrogène; de plus, la préférence exprimée à propos du réactif A pour l'absence de substituants volumineux s'applique également au réactif B.

5 Comme exemples de substituants aliphatiques sur le réactif B et représentés par R dans la formule concernant le sous-genre préféré, on peut mentionner les groupes n-dodécyle, tétra-propényle, n-octadécyle, oléyle, chloro-octadécyle, triacontanyle, etc. Le radical R contient de préférence au moins 40 atomes de
10 carbone environ, auquel cas il est dérivé très souvent d'un polymère d'oléfine comme de polypropylène, polybutène, copolymère éthylène-propylène, copolymère butène-isoprène, etc. Ces polymères ont habituellement
15 une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 environ et 15 000 environ, de préférence entre 600 environ et 5 000 environ et très avantageusement entre 800 environ et 3 000 environ, comme déterminé par osmométrie en phase vapeur. Des radicaux aliphatiques spécialement préférés sont ceux dérivés de polybutènes
20 contenant principalement des mailles d'isobutène.

En ce qui concerne la formule développée préférée pour le constituant B, des composés de ce type peuvent être préparés facilement à partir de composés
25 hydroxy-aromatiques ne contenant de substituants R par alcoylation par des procédés connus. L'invention envisage aussi l'utilisation comme réactif B du produit d'une réaction antérieure de couplage par oxydation selon l'invention.

30 Le rapport du réactif A au réactif B peut varier entre de larges limites; par exemple, de 0,1 à 20 moles environ de réactif A par mole de réactif B. L'intervalle préféré est d'environ 0,2 à environ 20 moles, très avantageusement d'environ 0,33 à environ
35 15 moles de réactif A par mole de réactif B.

-6-

Les produits couplés par oxydation selon la présente invention sont préparés en faisant réagir les mélanges de composés hydroxy-aromatiques décrits ci-dessus avec un agent de couplage par oxydation.

5 Des agents de couplage par oxydation utilisables sont connus de l'homme de l'art. Ils comprennent, par exemple, l'oxygène moléculaire en combinaison avec des sels de cuivre et des amines; des composés ferriques comme le ferricyanure de potassium et le chlorure ferrique; des composés du plomb tétravalent comme le tétra-
10 acétate de plomb et le bioxyde de plomb; des composés peroxy comme l'eau oxygénée, des peroxydes d'alcyle, des peroxydes d'acyle et des persulfates; des periodates; le sel de Frémy; l'oxyde d'argent; le bioxyde
15 de nickel; des halogènes comme le chlore et le brome; le permanganate de potassium et d'autres permanganates; et des mélanges de dichromate de potassium et d'acétate de manganèse. D'autres agents appropriés de couplage par oxydation et des procédés pour leur utilisation
20 sont décrits dans les manuels et brevets incorporés par référence ci-dessus.

Pour les buts de la présente invention, il est préféré d'utiliser comme agent de couplage par oxydation de l'oxygène moléculaire ou de l'air en présence
25 d'un catalyseur préparé en combinant un sel de cuivre avec une amine. L'amine utilisée dans la préparation du catalyseur peut être primaire, secondaire ou tertiaire et peut être une monoamine ou une polyamine. Des amines aliphatiques (y compris arylaliphatiques),
30 alicycliques et hétérocycliques sont préférées; elles comprennent la triméthylamine, la triéthylamine, la tripropylamine, la benzyldiamylamine, l'éthylisopropylamine, la 4-pentényldiméthylamine, la méthyl (cyclohexylamine), l'octyl(chlorobenzyl)amine, la méthyl-
35 (phénéthyl)amine, le 1-éthylamino-2-phénylheptane, la

benzyl(dihexyl)amine, la 2-méthyl-octyldiéthylamine, la pyridine, le pyrrole, la pyrrolidine, la pipéridine, l'isoquinoléine, la morpholine et des dérivés substitués des amines hétérocycliques indiquées ci-dessus.

5 On préfère des amines tertiaires et spécialement des amines hétérocycliques tertiaires comme les pyridines.

Le constituant sel de cuivre du catalyseur peut être n'importe quel sel de cuivre qui forme un complexe soluble ou dispersable avec l'amine. Les sels
10 de cuivre utilisables comprennent des halogénures et sulfates cuivreux et cuivriques. On préfère les sels cuivreux, et spécialement le chlorure cuivreux.

Le catalyseur sel de cuivre-amine est normalement préparé sous la forme d'un complexe soit avant
15 l'addition au mélange à coupler par oxydation, soit in situ dans ce mélange par addition du sel de cuivre et de l'amine séparément à ce mélange. Les proportions relatives de sel de cuivre et d'amine dans le complexe catalytique sont connues de l'homme de l'art et sont
20 indiquées, par exemple, dans les brevets E.U.A. n° 3 306 875, 3 630 900, 3 631 208 et 3 959 223.

Un aspect de la présente invention envisage des compositions utilisables pour couplage par oxydation. Ces compositions comprennent les composés hydroxy-
25 aromatiques identifiés précédemment comme réactif A et réactif B en combinaison avec les constituants solides et liquides de l'agent de couplage par oxydation. (Les constituants gazeux de l'agent de couplage par oxydation, comme l'oxygène moléculaire, doivent être intro-
30 duits séparément quand on désire amorcer la réaction de couplage). Les compositions peuvent contenir aussi un diluant organique normalement liquide sensiblement inerte tel qu'un hydrocarbure aliphatique ou aromatique, un composé aliphatique ou aromatique chloré ou
35 nitré, un éther, etc. Des diluants utilisables sont,

par exemple, le benzène, le toluène, le xylène, le chlorobenzène, l'o-dichlorobenzène, le nitrobenzène, le nonane, le dodécane, l'huile minérale, le chloroforme et l'oxyde de butyle. Des composés aromatiques sont spécialement préférés comme diluants. Il est compris aussi dans le cadre général de la présente invention d'utiliser comme diluant un excès du constituant amine du catalyseur de couplage par oxydation (par exemple la pyridine).

La réaction de couplage par oxydation peut être conduite en mettant en contact les composés hydroxy-aromatiques avec l'agent de couplage par oxydation à une température assez élevée pour amorcer la réaction, mais pas assez élevée pour causer une dégradation des corps en réaction ou du produit. Normalement, cette température sera comprise entre 20°C environ et 300°C environ, le plus souvent entre 75°C environ et 250°C environ. Dans les cas où la réaction de couplage par oxydation est amorcée à des températures relativement basses, il peut être avantageux de conserver le mélange comprenant les composés hydroxy-aromatiques et l'agent de couplage par oxydation à de basses températures, comme avec réfrigération. Quand l'agent de couplage par oxydation comprend au moins un réactif gazeux comme de l'oxygène moléculaire, le mélange des composés hydroxy-aromatiques et des constituants solides et liquides de l'agent de couplage par oxydation peut être conservé dans des conditions ambiantes normales jusqu'à ce qu'on désire amorcer la réaction, et à ce moment on fait passer de l'air ou de l'oxygène à travers le mélange de manière connue.

On peut souvent contrôler le cours de la réaction de couplage par oxydation en mesurant la viscosité du mélange de réaction, qui en général augmente au cours de la réaction. Quand la réaction a progressé

dans la mesure désirée, on peut éliminer le catalyseur et isoler le produit en éliminant les diluants (par exemple par strippage sous vide). Si le diluant est une matière relativement non-volatile telle qu'une
5 huile minérale, son élimination peut ne pas être nécessaire et le produit peut être utilisé en solution comme additif pour lubrifiants ou combustibles.

La préparation des produits de couplage par oxydation selon la présente invention est illustrée
10 par les exemples suivants. Toutes les parties sont en poids; les masses moléculaires sont des masses moléculaires moyennes en nombre et sont déterminées par osmométrie en phase vapeur. Les portions polybutényle, quand on les utilise, contiennent principalement des
15 mailles d'isobutène.

Exemple 1

Un mélange de 1,666 parties d'o-dichlorobenzène, de 273 parties d'un p-polybutényl phénol (masse moléculaire 1200), de 91 parties de phénol, de
20 43 parties de sulfate de magnésium, de 71 parties de pyridine et de 0,94 partie de chlorure cuivreux est soumis à une insufflation sous sa surface d'air à 140°C pendant 8 heures. La composition résultante est refroidie à la température ambiante, filtrée et sou-
25 mise à un strippage pour donner le produit désiré de couplage par oxydation.

Exemple 2

Un mélange de 3100 parties d'o-dichlorobenzène, de 48 parties de sulfate de magnésium, de 80 par-
30 ties de pyridine et de 1 partie de chlorure cuivreux est chauffé à 75°C tandis qu'on y fait barboter de l'air. On ajoute une solution de 300 parties de p-polybutényl phénol (masse moléculaire 1200) et 100 parties de phénol dans 780 parties d'o-dichlorobenzène et on
35 chauffe le mélange à 140-150°C tandis qu'on continue à

insuffler de l'air. On ajoute 500 parties d'huile minérale, on filtre la solution et on la soumet à un stripping à 210°C sous vide pour obtenir une solution dans l'huile du produit désiré de couplage par oxydation.

5 Exemple 3

Un mélange de 1300 parties d'o-dichlorobenzène, de 39,5 parties de pyridine, de 24 parties de sulfate de magnésium et de 0,495 partie de chlorure cuivreux est chauffé à 70°C tandis qu'on y fait barboter de l'air. On ajoute au mélange 64 parties d'o-hexadécyl phénol et 3,2 parties de p-crésol. On chauffe le mélange à 70°C pendant 4 heures tandis qu'on continue à y insuffler de l'air. On ajoute 40 parties de terre à diatomées, on filtre la composition et on la soumet à un stripping sous vide à 160°C. On lave le résidu avec une solution de 10 parties d'acide chlorhydrique concentré dans 1000 parties de méthanol, on le filtre et on le soumet à un stripping pour obtenir le produit désiré de couplage par oxydation.

20 Exemple 4

On répète le mode opératoire de l'exemple 1, à ceci près que la période d'insufflation d'air est portée de 8 heures à 18 heures.

Exemple 5

25 Un mélange de 910 parties d'o-dichlorobenzène, de 24 parties de sulfate de magnésium, de 40 parties de pyridine et de 0,5 partie de chlorure cuivreux est chauffé à 75°C. On ajoute une solution de 100 parties de p-polybutényl phénol (masse moléculaire 860) et de 9,4 parties de phénol dans 390 parties d'o-dichlorobenzène et on chauffe le mélange à 140-150°C pendant 7 heures tandis qu'on y fait barboter de l'air. On filtre le mélange et on le soumet à un stripping à 210°C sous vide. On ajoute 100 parties de xylène au filtrat pour
30 obtenir une solution dans le xylène du produit désiré de couplage par oxydation.
35

Exemple 6

On répète le mode opératoire de l'exemple 2, à ceci près que la quantité de phénol est portée à 200 parties.

5 Exemple 7

A un mélange de 100 parties de carbonate de sodium, de 400 parties d'eau, de 100 parties d'éthanol et de 165 parties de ferricyanure de potassium, on ajoute un mélange de 300 parties de p-polybutényl phénol (masse moléculaire 1200), de 25 parties de phénol et de 325 parties d'huile minérale. On chauffe le mélange à 70°C sous azote pendant 2 heures. On ajoute 1000 parties de toluène et on lave la solution trois fois avec de l'eau, on la soumet à un strippage à 15 210°C sous vide et on la filtre pour obtenir une solution dans l'huile du produit désiré de couplage par oxydation.

Exemple 8

Un mélange de 300 parties de p-polybutényl phénol (masse moléculaire 1200), de 3100 parties d'o-dichlorobenzène, de 48 parties de sulfate de magnésium, de 80 parties de pyridine et de 1 partie de chlorure cuivreux est chauffé à 75°C. On ajoute en 1 heure une solution de 100 parties de phénol dans 780 parties d'o-dichlorobenzène tandis qu'on insuffle de l'air dans le mélange; on continue à insuffler l'air pendant 17 heures à 140-160°C. On ajoute 500 parties d'huile minérale, on filtre la composition et on la soumet à un strippage à 210°C sous vide pour obtenir une solution dans l'huile du produit de couplage par oxydation désiré. 30

Exemple 9

Un mélange de 510 parties d'o-dichlorobenzène, de 24 parties de sulfate de magnésium (desséchant utilisé pour éliminer l'eau à mesure qu'elle se forme), 35

de 40 parties de pyridine et de 1 partie de chlorure cuivreux est chauffé à 75°C tandis qu'on y fait barboter de l'air. On ajoute une solution de 105 parties du produit de couplage par oxydation de l'exemple 6 et de 25 parties de phénol dans 300 parties d'o-dichlorophénol et on chauffe le mélange réactionnel à 140-150°C pendant 13 heures tandis qu'on continue à insuffler de l'air. On ajoute 50 parties d'huile minérale, on filtre la composition et on la soumet à un strippage sous vide à 210°C pour obtenir une solution dans le xylène du produit de couplage par oxydation désiré.

Exemple 10

On répète le mode opératoire de l'exemple 9, à ceci près que le produit de l'exemple 6 est remplacé par 232 parties du produit de l'exemple 2.

Exemple 11

On répète le mode opératoire de l'exemple 1, à ceci près que l'o-dichlorobenzène est remplacé par un poids égal de xylène.

Exemples 12 à 21

On prépare des compositions couplées par oxydation à partir des mélanges réactionnels indiqués dans le tableau suivant selon le mode opératoire général de l'exemple 1.

Exemple	Réactif A		Réactif B		Rapport moléculaire A:B
	Identité	Masse moléculaire	Identité		
12	p-polybutényl phénol	950	Catéchol		1:3
13	p-(p-polybutényl phénoxy) phénol	1000*	Phénol		1:4
14	o-polybutényl phénol	900	o-chlorophénol/phénol (mélange équimolaire)		3:5
15	p-polybutényl phénol	1300	β -naphтол		1:5
16	p-tétrapropényl phénol		Xylénol		6:1
17	p-polybutényl phénol	1800	o-crésol/p-crésol (mélange équimolaire)		1:5
18	p-polybutényl phénol	950	Anisole		1:8
19	p-polypropényl phénol	800	Résorcinol		1:2
20	p-polybutényl phénol	950	Bisphénol A		5:1
21	Polybutényl crésol	1000	Phénol		1:3

* Masse moléculaire du radical polybutényle.

Comme indiqué précédemment, les produits cou-
plés par oxydation selon la présente invention sont
utiles comme additifs pour des lubrifiants, dans les-
quels ils servent principalement de dispersants, d'in-
hibiteurs d'oxydation et de modificateurs de viscosité.
5 Ils peuvent être utilisés dans divers lubrifiants à
base de diverses huiles d'une viscosité lubrifiante,
comprenant des huiles lubrifiantes naturelles et syn-
thétiques et leurs mélanges. Ces lubrifiants compren-
nent des huiles de graissage pour les moteurs à com-
bustion interne à allumage par étincelle et à allumage
10 par compression, comprenant les moteurs d'automobiles
et de camions, les moteurs à deux temps, les moteurs à
pistons d'aviation, les moteurs Diesel marins et pour
15 chemins de fer, etc. Ils peuvent aussi être utilisés
dans des moteurs à gaz, des groupes électrogènes fixes,
des turbines, etc. Des fluides pour transmissions au-
tomatiques, des lubrifiants pour ensemble boîte de vi-
tesse pont arrière combiné, des lubrifiants pour engre-
nages, des lubrifiants pour travail de métaux, des
20 fluides hydrauliques et d'autres compositions d'huiles
lubrifiantes et de graisses peuvent aussi être amélio-
rés par l'incorporation des compositions selon la pré-
sente invention.

25 Les huiles naturelles comprennent des huiles
animales et des huiles végétales (par exemple huile de
ricin, huile de lard) ainsi que des huiles liquides de
pétrole et des huiles lubrifiantes minérales traitées
à l'acide ou traitées au solvant des types paraffi-
30 nique, naphténique ou mixte paraffinique-naphténique.
Des huiles d'une viscosité lubrifiante dérivées de la
houille ou du schiste sont aussi des huiles de base
utiles. Les huiles lubrifiantes synthétiques compren-
nent des huiles d'hydrocarbures et des huiles d'hydro-
35 carbures halogénés comme des oléfines polymérisées et

interpolymérisées (par exemple des polybutylènes, des polypropylènes, des copolymères propylène-isobutylène, des polybutylènes chlorés, des poly(1-décènes), etc., et leurs mélanges); des alcoylbenzènes (par exemple des
5 dodécylbenzènes, des tétradécylbenzènes, des dinonylbenzènes, des di(2-éthylhexyl)benzènes, etc.); des polyphényles (par exemple des biphényles, des terphényles, des polyphényles alcoylés, etc.), des oxydes de diphényle alcoylés, des sulfures de diphényle alcoylés
10 et leurs dérivés, analogues et homologues, etc.

Des polymères et interpolymères d'oxydes d'alcoylène et leurs dérivés dans lesquels les groupes hydroxyle terminaux ont été modifiés par estérification, éthérification, etc., constituent une autre classe
15 d'huiles lubrifiantes synthétiques connues. Des exemples en sont les huiles préparées par polymérisation d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène, les éthers alcoyliques ou aryliques de ces polymères polyoxyalcoylène (par exemple l'éther méthylique de polyisopropylène-glycol ayant une masse moléculaire de 1000, l'éther diphénylique de polyéthylène-glycol ayant une
20 masse moléculaire de 500-1000, l'éther diéthylique de polypropylène-glycol ayant une masse moléculaire de 1000-1500, etc.) ou leurs esters mono- et polycarboxyliques, par exemple les esters d'acide acétique, les esters d'acides gras en C_3 - C_8 mélangés ou le diester d'Oxo acide en C_{13} de tétraéthylène-glycol.

Une autre classe appropriée d'huiles lubrifiantes synthétiques comprend les esters d'acides dicarboxyliques (par exemple acide phtalique, acide
30 succinique, acides alcoyl succiniques et acides alcényl succiniques, acide maléique, acide azélaïque, acide subérique, acide sébacique, acide fumarique, acide adipique, dimère d'acide linoléique, acide malonique, acides alcoyl maloniques, etc.) avec divers al-

35

cools (par exemple alcool butylique, alcool hexylique, alcool dodécylique, alcool 2-éthylhexylique, éthylène-glycol, monoéther de diéthylène-glycol, propylène-glycol, etc.). Des exemples particuliers de ces esters
5 comprennent l'adipate de dibutyle, le sébacate de di(2-éthylhexyle), le fumarate de di-n-hexyle, le sébacate de dioctyle, l'azélaate de diisooctyle, l'azélaate de diisodécyle, le phtalate de dioctyle, le phtalate de didécyle, le sébacate de dieicosyle, le diester de 2-éthylhexyle du dimère d'acide linoléique, l'ester com-
10 plexe formé en faisant réagir une mole d'acide sébacique avec deux moles de tétraéthylène-glycol et deux moles d'acide 2-éthylhexanoïque, etc.

Les esters utiles comme huiles synthétiques
15 comprennent aussi ceux formés à partir d'acides monocarboxyliques de C_5 à C_{12} et de polyols et polyol éthers comme le néopentyl-glycol, le triméthylolpropane, le penta-érythritol, le dipenta-érythritol, le tripenta-érythritol, etc.

Des huiles à base de silicium comme les polyalcoyl-, polyaryl-, polyalcoxy- ou polyaryloxy-siloxanes et les huiles de silicates constituent une autre
20 classe utile de lubrifiants synthétiques (par exemple le silicate de tétraéthyle, le silicate de tétraisopropyle, le silicate de tétra(2-éthylhexyle), le silicate de tétra-(4-méthyl-2-éthylhexyle), le silicate de tétra-(p-tertiobutylphényle), l'hexa-(4-méthyl-2-pentoxy)-disiloxane, des poly(méthyl)-siloxanes, des poly(méthylphényl)-siloxanes, etc.). D'autres huiles lubri-
25 fiantes synthétiques comprennent des esters liquides d'acides contenant du phosphore (par exemple phosphate de tricrésyle, phosphate de trioctyle, ester de diéthyle d'acide décylphosphonique, etc.), des tétrahydrofurannes polymères, etc.

35 Des huiles non raffinées, raffinées et reraf-

finées (et des mélanges mutuels de ces huiles) du type décrit ci-dessus peuvent être utilisées dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention. Les huiles non raffinées sont celles obtenues directement à partir d'une source naturelle ou synthétique sans autre traitement de purification. Par exemple, une huile de schiste obtenue directement en provenance d'opérations de distillation à la cornue, une huile de pétrole obtenue directement par distillation ou une huile d'ester obtenue directement en provenance d'un procédé d'estérification et utilisée sans autre traitement serait une huile non raffinée. Les huiles raffinées sont similaires aux huiles non raffinées, à ceci près qu'elles ont été traitées encore dans une ou plusieurs étapes de purification pour améliorer une ou plusieurs propriétés. De nombreuses telles techniques de purification sont connues de l'homme de l'art, comme l'extraction au solvant, l'extraction acide ou basique, la filtration, la percolation, etc. Les huiles reraffinées sont obtenues par des procédés similaires à ceux utilisés pour obtenir des huiles raffinées appliqués à des huiles raffinées qui ont déjà été utilisées en service. Ces huiles reraffinées sont appelées aussi huiles régénérées ou traitées de nouveau et souvent sont traitées en outre par des techniques visant à l'élimination d'additifs usés et de produits de décomposition de l'huile.

Généralement, les lubrifiants selon la présente invention contiennent une quantité de la composition selon la présente invention suffisante pour leur donner des propriétés dispersantes, d'inhibition de l'oxydation ou de modification de la viscosité. Normalement, cette quantité sera comprise entre 0,05 % environ et 20 % environ, de préférence entre 0,1 % environ et 10 % environ du poids total du lubrifiant.

L'invention envisage aussi l'utilisation d'autres additifs en combinaison avec les produits de couplage par oxydation selon la présente invention. Ces additifs comprennent, par exemple, des détergents produisant de la cendre, des dispersants auxiliaires sans cendre, des inhibiteurs de corrosion et d'oxydation, des abaisseurs de point d'écoulement, des agents d'extrême-pression, des agents de stabilisation de la couleur et des agents anti-mousse.

Des exemples des détergents produisant de la cendre sont des sels neutres et basiques solubles dans l'huile de métaux alcalins et alcalino-terreux avec des acides sulfoniques, des acides carboxyliques ou des acides organiques du phosphore caractérisés par au moins une liaison directe carbone-phosphore comme ceux préparés par le traitement d'un polymère d'oléfine (par exemple d'un polyisobutène ayant une masse moléculaire de 1000) avec un agent de phosphorisation comme du trichlorure de phosphore, de l'heptasulfure de phosphore, du pentasulfure de phosphore, du trichlorure de phosphore et du soufre, du phosphore blanc et un halogénure de soufre ou du chlorure phosphorothioïque. Les sels le plus couramment utilisés de ces acides sont ceux de sodium, de potassium, de lithium, de calcium, de magnésium, de strontium et de baryum.

L'expression "sel basique" est utilisée pour désigner des sels de métaux dans lesquels le métal est présent en quantités stoechiométriquement plus grandes que le radical d'acide organique. Les procédés couramment utilisés pour préparer les sels basiques comprennent le chauffage d'une solution dans l'huile minérale d'un acide avec un excès stoechiométrique d'un agent de neutralisation métallique comme l'oxyde, l'hydroxyde, le carbonate, le bicarbonate ou le sulfure du métal à une température supérieure à 50°C et la filtra-

tion de la masse résultante. L'utilisation d'un "promoteur" dans l'étape de neutralisation pour aider à l'incorporation d'un excès important de métal est connue aussi. Des exemples de composés utiles comme promoteur sont notamment des substances phénoliques comme le phénol, le naphthol, un alcoylphénol, le thio-phénol, un alcoylphénol sulfuré et des produits de condensation du formaldéhyde avec une substance phénolique; des alcools comme le méthanol, le 2-propanol, l'alcool octylique, le Cellosolve, le Carbitol, l'éthylène-glycol, l'alcool stéarylique et l'alcool cyclohexylique; et des amines comme l'aniline, la phénylène-diamine, la phénothiazine, la phényl- β -naphtylamine et la dodécylamine. Un procédé particulièrement efficace pour préparer ces sels basiques comprend le mélange d'un acide avec un excès d'un agent de neutralisation basique dérivé d'un métal alcalino-terreux et au moins un promoteur alcool, et la carbonatation du mélange à une température élevée comme à 60-200°C.

Les détergents et dispersants auxiliaires sans cendre sont ainsi appelés en dépit du fait que, suivant sa constitution, le dispersant peut donner par combustion une matière non-volatile comme de l'oxyde borique ou de l'anhydride phosphorique; toutefois, il ne contient ordinairement pas de métal et ne donne donc pas par combustion une cendre contenant un métal. De nombreux types sont connus dans la technique et n'importe lesquels d'entre eux sont utilisables dans les lubrifiants selon la présente invention. Des exemples en sont les suivants :

(1) Des produits de réaction d'acides carboxyliques (ou de leurs dérivés) contenant au moins environ 34 et de préférence au moins environ 54 atomes de carbone avec des composés contenant de l'azote comme une amine, des composés organiques hydroxylés comme

des phénols et des alcools et/ou des matières inorganiques basiques. Des exemples de ces "dispersants carboxyliques" sont décrits dans le brevet britannique n° 1 306 529 et dans de nombreux brevets E.U.A. comprenant les suivants :

5	3 163 603	3 351 552	3 541 012
	3 184 474	3 381 022	3 542 678
	3 215 707	3 399 141	3 542 680
	3 219 666	3 415 750	3 567 637
10	3 271 310	3 433 744	3 574 101
	3 272 746	3 444 170	3 576 743
	3 281 357	3 448 048	3 630 904
	3 306 908	3 448 049	3 632 510
	3 311 558	3 451 933	3 632 511
15	3 316 177	3 454 607	3 697 428
	3 340 281	3 467 668	3 725 441
	3 341 542	3 501 405	Re 26 433
	3 346 493	3 522 179	

(2) Des produits de réaction d'halogénures aliphatiques ou alicycliques de masse moléculaire relativement élevée avec des amines, de préférence des polyalcoylène polyamines. Ils peuvent être caractérisés comme étant des "dispersants amine" et des exemples en sont décrits, par exemple, dans les brevets E.U.A. suivants :

3 275 554	3 454 555
3 438 757	3 565 804

(3) Des produits de réaction d'alcoylphénols dans lesquels le groupe alcoyle contient au moins environ 30 atomes de carbone avec des aldéhydes (spécialement le formaldéhyde) et des amines (spécialement des polyalcoylène polyamines) qui peuvent être caractérisés comme étant des "dispersants de Mannich". Les matières décrites dans les brevets E.U.A. suivants en sont des exemples :

3 413 347 3 725 480
 3 697 574 3 726 882
 3 725 277

- (4) Des produits obtenus en soumettant à un
 5 traitement ultérieur les dispersants carboxyliques,
 amine ou de Mannich avec des réactifs tels que l'urée,
 la thio-urée, le sulfure de carbone, des aldéhydes, des
 cétones, des acides carboxyliques, des anhydrides hy-
 drocarbyl-succiniques, des nitriles, des époxydes, des
 10 composés du bore, des composés du phosphore, etc. Des
 exemples de matières de ce type sont décrits dans les
 brevets E.U.A. suivants :

	3 036 003	3 282 955	3 493 520	3 639 242
	3 087 936	3 312 619	3 502 677	3 649 229
15	3 200 107	3 366 569	3 513 093	3 649 659
	3 216 936	3 367 943	3 533 945	3 658 836
	3 254 025	3 373 111	3 539 633	3 697 574
	3 256 185	3 403 102	3 573 010	3 702 757
	3 278 550	3 442 808	3 579 450	3 703 536
20	3 280 234	3 455 831	3 591 598	3 704 308
	3 281 428	3 455 832	3 600 372	3 708 522

- (5) Des interpolymères de monomères ayant un
 effet de solubilisation dans l'huile comme le méthacry-
 late de décyle, l'oxyde de vinyle et de décyle et des
 25 oléfines de masse moléculaire élevée avec des monomères
 contenant des substituants polaires, par exemple des
 acrylates d'aminoalcoyle ou des acrylamides et des
 acrylates à substitution poly(oxyéthylène). Ils peuvent
 être caractérisés comme étant des "dispersants poly-
 30 mères" et des exemples en sont décrits dans les brevets
 E.U.A. suivants :

3 329 658	3 666 730
3 449 250	3 687 849
3 519 565	3 702 300

Les brevets cités ci-dessus sont incorporés ici par référence pour leurs descriptions de dispersants sans cendre.

Des exemples d'agents d'extrême-pression et
5 d'agents inhibiteurs de corrosion et d'oxydation sont des hydrocarbures aliphatiques chlorés comme de la paraffine chlorée; des sulfures et polysulfures organiques comme le disulfure de benzyle, le disulfure de bis(chlorobenzyle), le tétrasulfure de dibutyle, l'es-
10 ter de méthyle sulfuré d'acide oléique, un alcoylphénol sulfuré, le dipentène sulfuré et le terpène sulfuré; des hydrocarbures phosphosulfurés comme le produit de réaction d'un sulfure de phosphore avec de la térébenthine ou de l'oléate de méthyle; des esters de phos-
15 phore comprenant principalement des phosphites de dihydrocarbyle et de trihydrocarbyle comme le phosphite de dibutyle, le phosphite de diheptyle, le phosphite de dicyclohexyle, le phosphite de pentyle et de phényle, le phosphite de dipentyle et de phényle, le phosphite de tridécyle, le phosphite de distéaryle, le phosphite de diméthyle et de naphtyle, le phosphite de polypropylène (masse moléculaire 500)-phényle, le phosphite de diisobutyl-phényle; des thiocarbamates de métaux,
20 comme le dioctyldithiocarbamate de zinc et l'heptylphényldithiocarbamate de baryum; des phosphorodithioates de métaux du groupe II comme le dicyclohexylphosphorodithioate de zinc, le dioctylphosphorodithioate de zinc, le di(heptylphényl)phosphorodithioate de baryum, le dinonylphosphorodithioate de cadmium et le
30 sel de zinc d'un acide phosphorodithioïque produit par la réaction de pentasulfure de phosphore avec un mélange équimolaire d'alcool isopropylique et d'alcool n-hexylique.

Les produits de couplage par oxydation selon
35 la présente invention peuvent aussi être utilisés

comme additifs dispersants et anti-oxydants dans des combustibles. Les compositions combustibles selon l'invention contiennent une proportion majeure d'un combustible normalement liquide, habituellement un combustible hydrocarboné de distillation de pétrole comme l'essence pour moteurs telle que définie par la norme ASTM D-439-73 et le combustible pour moteurs Diesel ou le fuel-oil tels que définis par la norme ASTM D-396. Des compositions combustibles normalement liquides comprenant des matières autres que des hydrocarbures comme des alcools, des éthers, des composés organo-nitro, etc. (par exemple du méthanol, de l'éthanol, de l'oxyde d'éthyle, de l'oxyde de méthyle et d'éthyle, du nitrométhane) sont comprises aussi dans le cadre général de la présente invention, de même que des combustibles liquides dérivés de sources végétales ou minérales comme le maïs, la luzerne, le schiste et le charbon. Des combustibles normalement liquides qui sont des mélanges d'un ou plusieurs combustibles hydrocarbonés et d'une ou plusieurs matières autres que des hydrocarbures sont envisagés aussi. Des exemples de tels mélanges sont des combinaisons d'essence et d'éthanol, de combustible pour moteurs Diesel et d'éther, etc. On préfère particulièrement l'essence, c'est-à-dire un mélange d'hydrocarbures ayant en distillation ASTM un point 10 % distillé de 60°C environ et un point 90 % distillé de 205°C environ.

Généralement, ces compositions combustibles contiennent une quantité du produit de couplage par oxydation selon la présente invention suffisante pour donner au combustible des propriétés dispersantes et de résistance à l'oxydation; habituellement, cette quantité est d'environ 1 à environ 10 000, de préférence d'environ 10 à environ 5000 parties en poids du produit de couplage par oxydation par million de parties de combustible.

Les compositions combustibles selon la présente invention peuvent contenir, en plus du produit de couplage par oxydation, d'autres additifs qui sont bien connus de l'homme de l'art. Ces additifs peuvent
5 comprendre des agents anti-détonants tels que des composés du type plomb-tétraalcoyle, des agents de balayage du plomb tels que des halogéno-alcanes (par exemple le dichlorure d'éthylène et le dibromure d'éthylène), des agents empêchant ou modifiant les dépôts
10 comme des phosphates de triaryle, des colorants, des agents améliorant l'indice de cétone, des anti-oxydants comme le 2,6-ditertiobutyl-4-méthylphénol, des agents anti-rouille, comme des acides et anhydrides succiniques alcoylés, des agents bactériostatiques, des inhibiteurs de gommes, des désactivateurs de métaux, des
15 désémulsionnants, des lubrifiants pour hauts de cylindres, des dégivreurs, etc.

Les produits de couplage par oxydation selon la présente invention peuvent être ajoutés directement
20 au combustible ou au lubrifiant. De préférence, toutefois, ils sont dilués au moyen d'un diluant organique normalement liquide sensiblement inerte comme de l'huile minérale, du naphta, du benzène, du toluène ou du xylène pour former un concentré d'additif. Ces concentrés contiennent habituellement d'environ 20 % à environ
25 90 % en poids du produit de couplage par oxydation selon la présente invention et peuvent contenir, en outre, un ou plusieurs autres additifs connus dans la technique ou décrits ci-dessus.

30 On donne ci-après des exemples de compositions lubrifiantes et de compositions combustibles selon la présente invention. Toutes les parties sont en poids, sauf indication contraire.

Composition A (Lubrifiant pour moteurs)

	Huile minérale	81,45 parties
	Produit de l'exemple 1	6,5 parties
5	Produit de réaction anhydride poly-butényl succinique-éthylène polyamine boraté	1 partie
	Cyclohexénylcarboxylate d'alcoyle inférieur sulfuré	1,3 partie
	Acide tétrapropényl succinique	0,5 partie
10	Poly(acrylate d'isodécyle)	7,75 parties
	Inhibiteur d'oxydation phénol empêché	1,5 partie
	Agent anti-mousse siliconique	0,006 partie

Composition B (Fluide pour transmissions automatiques)

	Huile synthétique alcoylaromatique	89,3 parties
15	Huile minérale	0,3 partie
	Produit de l'exemple 9	6 parties
	Produit de réaction anhydride poly-butényl succinique-éthylène polyamine boraté	0,5 partie
20	Hydrogénophosphite de di-(alcoyle inférieur)	0,1 partie
	Mélange sulfuré huile grasse-acide gras-oléfine	0,5 partie
	Anti-oxydant amine empêchée	0,1 partie
25	Modificateur de friction alcoylamine éthoxylée	0,2 partie

Composition C (Combustible à base de distillat moyen)

Fuel -oil distillat moyen contenant 50 parties par million du produit de l'exemple 3.

30 Composition D (Essence)

Essence contenant 0,528 g par litre de plomb sous la forme de plomb-tétraéthyle et 20 parties par million du produit de l'exemple 5.

Composition E (Combustible pour moteurs Diesel)

35 Combustible pour moteurs Diesel contenant 40 parties par million de la composition de l'exemple 2.

- REVENDICATIONS -

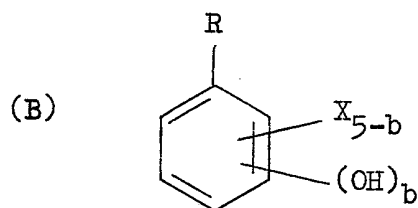
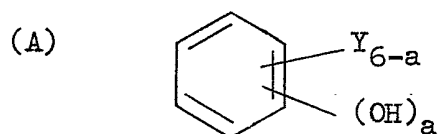
1 - Un procédé pour préparer un produit cou-
plé par oxydation, caractérisé en ce qu'on fait réagir
un agent de couplage par oxydation avec un mélange
réactionnel comprenant :

(A) au moins un composé hydroxy-aromatique ne
contenant pas de substituant ayant plus de 4 atomes de
carbone; et

(B) au moins un composé hydroxy-aromatique
contenant au moins un substituant aliphatique ayant
au moins 12 atomes de carbone;

au moins une position ortho par rapport à un
groupe hydroxy dans chacun des réactifs A et B n'étant
pas substituée.

2 - Un procédé selon la revendication 1, ca-
ractérisé en ce que les réactifs A et B ont les for-
mules



où R est un radical aliphatique contenant au moins en-
viron 12 atomes de carbone; X et Y sont chacun indivi-
duellement de l'hydrogène, un halogène, un groupe al-
coyle, hydroxyalcoyle ou halogénoalcoyle ayant jusqu'à
4 atomes de carbone ou un groupe alcoxy ou alcoylthio
ayant jusqu'à 4 atomes de carbone; et a et b sont cha-
cun 1 ou 2.

3 - Un procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que R a au moins environ 40 atomes de carbone.

5 4 - Un procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que R a une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 600 environ et 5000 environ.

10 5 - Un procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que R est un radical d'hydrocarbure ayant une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 800 environ et 3000 environ.

6 - Un procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que a et b sont chacun 1.

15 7 - Un procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que les deux positions ortho par rapport aux groupes hydroxy dans les réactifs A et B sont non-substituées.

8 - Un procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que R est en position para par rapport au groupe hydroxy.

20 9 - Un procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que jusqu'à deux X et jusqu'à deux Y sont des radicaux alcoyle ou hydroxyalcoyle ayant jusqu'à 2 atomes de carbone et tous les autres X et Y sont de l'hydrogène.

25 10 - Un procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que tous les X et Y sont de l'hydrogène.

30 11 - Un procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'agent de couplage par oxydation comprend de l'oxygène en combinaison avec un catalyseur préparé en combinant un sel de cuivre avec une amine.

12 - Un procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le sel de cuivre est un sel cuivreux et l'amine est une amine tertiaire.

35 13 - Un procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'amine est de la pyridine et le

sel cuivreux est du chlorure cuivreux.

14 - Les produits couplés par oxydation préparés par un procédé selon l'une des revendications 1 à 10.

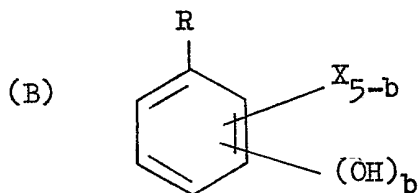
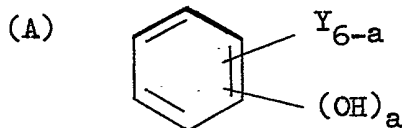
15 - Une composition comprenant les constituants solides et liquides d'un agent de couplage par oxydation en combinaison avec :

(A) au moins un composé hydroxy-aromatique ne contenant pas de substituant aliphatique ayant plus de 4 atomes de carbone; et

(B) au moins un composé hydroxy-aromatique contenant au moins un substituant aliphatique ayant au moins environ 12 atomes de carbone;

au moins une position ortho par rapport à un groupe hydroxy dans chacun des réactifs A et B n'étant pas substituée.

16 - Une composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que les réactifs A et B ont les formules



où R est un radical aliphatique ayant au moins environ 12 atomes de carbone; X et Y sont chacun individuellement de l'hydrogène, un halogène, un groupe alcoyle, hydroxyalcoyle ou halogénoalcoyle ayant jusqu'à 4 atomes de carbone ou un groupe alcoxy ou alcoylthio ayant jus-

qu'à 4 atomes de carbone; et a et b sont chacun 1 ou 2.

17 - Une composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que R a au moins environ 40 atomes de carbone.

5 18 - Une composition selon la revendication 17, caractérisée en ce que R a une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 600 environ et 5000 environ.

10 19 - Une composition selon la revendication 18, caractérisée en ce que R est un radical d'hydrocarbure ayant une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 800 environ et 3000 environ.

20 - Une composition selon la revendication 19, caractérisée en ce que a et b sont chacun 1.

15 21 - Une composition selon la revendication 20, caractérisée en ce que les deux positions ortho par rapport aux groupes hydroxy dans les réactifs A et B sont non-substituées.

20 22 - Une composition selon la revendication 21, caractérisée en ce que R est en position para par rapport au groupe hydroxy.

25 23 - Une composition selon la revendication 22, caractérisée en ce que jusqu'à deux X et jusqu'à deux Y sont des radicaux alcoyle ou hydroxyalcoyle ayant jusqu'à 2 atomes de carbone et tous les autres X et Y sont de l'hydrogène.

24 - Une composition selon la revendication 22, caractérisée en ce que tous les X et Y sont de l'hydrogène.

30 25 - Une composition selon la revendication 24, caractérisée en ce que les constituants solides et liquides de l'agent de couplage par oxydation comprennent un catalyseur préparé en combinant un sel de cuivre avec une amine.

26 - Une composition selon la revendication 25, caractérisée en ce que le sel de cuivre est un sel cuivreux et l'amine est une amine tertiaire.

5 26, caractérisée en ce que l'amine est de la pyridine et le sel cuivreux est du chlorure cuivreux.

10 28 - Un concentré d'additif comprenant un diluant organique normalement liquide sensiblement inerte et d'environ 20 % à environ 90 % en poids d'un produit couplé par oxydation selon la revendication 14.

29 - Une composition lubrifiante comprenant une quantité majeure d'une huile lubrifiante et une quantité mineure d'un produit couplé par oxydation selon la revendication 14.

15 30 - Une composition combustible comprenant une quantité majeure d'un combustible normalement liquide et une quantité mineure d'un produit couplé par oxydation selon la revendication 14.