



NUMERO DE PUBLICATION : 1002985A3

NUMERO DE DEPOT : 8900907

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: C07G C10M

Date de délivrance : 15 Octobre 1991

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 25 Aout 1989 à 14h35
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : AMOCO CORPORATION
East Randolph Drive 200, CHICAGO ILLINOIS 60601(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)(s) par : PLUCKER Guy, OFFICE KIRKPATRICK, Square de Meeus, 4
- B-1040 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : SULFONATES DE METAUX ALCALINS SURALCANISES.

Priorité(s) 26.08.88 US USA 237150

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 15 Octobre 1991
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur

Sulfonates de métaux alcalins suralcanisés

Arrière-plan de l'invention

Domaine de l'invention

La présente invention concerne des sulfonates de métaux alcalins suralcalinisés et des compositions d'huile lubrifiante contenant ces sulfonates. Plus particulièrement, elle concerne des sulfonates de métaux alcalins suralcalinisés carbonatés qui sont préparés d'une manière particulière réduisant au minimum la formation d'un produit trouble.

Etat connu de la technique

L'utilisation des sels normaux des acides pétrole-sulfoniques comme additifs pour les compositions d'huile lubrifiante est bien connue. Au cours de la Seconde Guerre Mondiale, les sulfonates métalliques normaux dérivant des acides acajou ou pétrole-sulfoniques ont été utilisés comme additifs détergents dans les huiles pour les moteurs à combustion interne. Le calcium et le baryum ont été utilisés comme métaux dans ces sulfonates. Ultérieurement, des sulfonates contenant jusqu'à deux fois autant de métal que n'en contient le sulfonate métallique normal ou neutre correspondant se sont révélés avoir un meilleur pouvoir détergent et la capacité de neutraliser les impuretés acides et ils ont dès lors été utilisés au lieu des sulfonates normaux. Plus récemment, des sulfonates complètement solubles dans l'huile contenant 3 à 20 fois autant de métal, ou même davantage, qu'un sulfonate métallique normal correspondant ont été mis au point. Ces sulfonates très basiques ont été appelés "suralcalinisés," "superalcalinisés," et "hyperalcalinisés."

De nombreux procédés pour préparer des sulfonates suralcalinisés ont été décrits depuis lors. En règle générale, ces sulfonates suralcalinisés sont

préparés en mélangeant un promoteur et un solvant avec un sulfonate normal et un excès d'une base dérivant d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, en chauffant le mélange obtenu, en carbonatant le mélange de réaction résultant avec suffisamment de dioxyde de carbone pour augmenter la quantité de base métallique en dispersion colloïdale à l'état de carbonate métallique dans le produit et en filtrant ensuite ce dernier.

Le brevet EUA 3.488.284 de LeSuer, et al. décrit un procédé de préparation de complexes métalliques basiques, suivant lequel un mélange d'un composé organique acide liposoluble, comme un acide sulfonique, d'un composé métallique à réaction alcaline, comme l'hydroxyde de sodium, et d'un promoteur alcoolique comptant 1 à 4 radicaux hydroxyle, comme le méthanol, est traité au moyen d'un agent acide inorganique, comme le dioxyde de carbone, pour la formation du complexe métallique basique souhaité, après quoi les matières volatiles, qui comprennent principalement le promoteur alcoolique, sont chassées du produit. Il est précisé aussi que pendant le stade où le mélange est traité à l'aide de l'agent acide inorganique, il faut que le mélange ne contienne sensiblement pas d'eau libre et que si de l'eau est libérée pendant ce stade, par exemple sous forme d'eau d'hydratation dans le composé métallique à réaction alcaline, les conditions de réaction doivent être telles que sensiblement toute cette eau libérée soit chassée à mesure de sa formation.

Le brevet RFA 1.122.526 de Groot décrit un procédé pour la préparation d'un sel de métal alcalin d'un acide organique carboxylique ou d'un acide organique sulfonique ayant un haut degré d'alcalinité. Suivant ce brevet, le sel de métal alcalin basique liposoluble d'un acide organique sulfonique

ou carboxylique est préparé par un procédé suivant lequel on fait réagir le sel alcalin de l'acide organique en solution dans une huile hydrocarbonée, en présence d'eau et/ou d'un solvant organique contenant de l'oxygène qui est miscible à l'eau, avec le carbonate d'un métal alcalin qui est avantageusement formé dans le mélange de réaction lui-même. Le solvant organique peut être choisi parmi les alcools aliphatiques, comme le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le n-butanol et l'isobutanol. Le carbonate d'un métal alcalin particulier peut être formé in situ par addition de l'hydroxyde du métal alcalin au mélange de réaction, puis par passage de dioxyde de carbone dans ce mélange de réaction. Ce brevet RFA mentionne que des températures entre 20°C (68°F) et 150°C (302°F) et spécialement entre 40°C (104°F) et 120°C (248°F) conviennent, mais il indique que le procédé doit être exécuté à une température qui n'excède de préférence pas le point d'ébullition du réactant ayant le point d'ébullition le moins élevé dans le mélange de réaction. Il précise ensuite que le mélange de réaction peut être séché par chauffage à des températures de 135°C (275°F) à 160°C (320°F). Dans chacun des exemples, les températures pendant l'addition du dioxyde de carbone au mélange de réaction sont maintenues bien au-dessous de 100°C (212°F).

Le brevet UK 1.481.553 de King décrit un procédé pour la préparation d'une dispersion stable et liposoluble d'un sulfonate de métal alcalin basique dont le rapport de métal est d'au moins 4, suivant lequel un agent gazeux acide choisi entre le dioxyde de carbone, le sulfure d'hydrogène, le dioxyde de soufre et leurs mélanges est mis en contact avec un mélange de réaction comprenant un ou plusieurs acides

sulfoniques liposolubles ou leurs dérivés, un ou plusieurs métaux alcalins, hydrures de métaux alcalins ou composés de métaux alcalins à réaction alcaline, un ou plusieurs alcools aliphatiques et un ou plusieurs acides carboxyliques liposolubles ou leurs dérivés pendant une durée qui est suffisante pour que l'agent gazeux acide et les composants du mélange de réaction forment une dispersion de sulfonate de métal alcalin basique présentant le rapport de métal souhaité. La réaction est exécutée à une température de l'intervalle de 25°C (77°F) à 200°C (392°F).

Le brevet EUA 4.326.972 de Chamberlin décrit la préparation et l'utilisation d'un sulfonate de métal alcalin basique et dispersable en milieu huileux. Lors de la préparation, un mélange de réaction comprenant au moins un acide sulfonique liposoluble ou un dérivé de celui-ci, au moins un composé de métal alcalin ou de métal alcalin basique, au moins un alcool aliphatique inférieur et au moins un acide carboxylique liposoluble ou un dérivé fonctionnel de celui-ci est mis à réagir avec au moins un agent gazeux acide choisi entre le dioxyde de carbone, le sulfure d'hydrogène, le dioxyde de soufre et leurs mélanges. L'auteur précise que la température de réaction n'est pas critique et qu'elle devrait se situer entre la température de solidification du mélange de réaction et sa température de décomposition, c'est-à-dire la température de décomposition la plus basse d'un composant quelconque du mélange. Il est indiqué qu'habituellement la température devrait être d'environ 25°C (77°F) à environ 200°C (392°F) et de préférence d'environ 50°C (122°F) à environ 150°C (302°F). Dans un exemple, un courant de dioxyde de carbone est entretenu tandis que la température est inférieure à 100°C (212°F).

La Demanderesse a découvert à présent un procédé pour préparer un sulfonate de métal alcalin suralcalinisé carbonaté supérieur. Ce sulfonate suralcalinisé est un produit extrêmement limpide. Il a un indice de base fort élevé, est liposoluble et est peu visqueux.

Aperçu de l'invention

La présente invention a pour objet un procédé pour préparer un sulfonate de métal alcalin suralcalinisé carbonaté, suivant lequel un composé de métal alcalin, un alcanol de poids moléculaire inférieur comptant 1 à 4 atomes de carbone, un diluant, un solvant et un sulfonate sont mélangés pour former un mélange, le mélange est chauffé jusqu'à une température d'au moins 104°C (220°F) pendant une durée suffisante pour chasser sensiblement tout l'alcanol en tête et obtenir un mélange chauffé, tandis que le solvant qui est chassé et remplacé, le mélange chauffé est mis en contact avec du dioxyde de carbone à une température d'au moins 104°C (220°F) pour donner un produit carbonaté, le produit carbonaté est chauffé après la carbonatation à une température de l'intervalle d'environ 116°C (240°F) à environ 177°C (350°F) pour en chasser l'eau de réaction résiduelle éventuelle et l'alcool résiduel éventuel, puis le produit carbonaté résultant est traité en vue de l'élimination des solides et de tout solvant résiduel. Un composé de métal alcalin préféré est l'hydroxyde de sodium. Un alcanol préféré est le méthanol. Des solvants tels que le xylène, le toluène et l'isooctane conviennent. Un diluant approprié est une huile lubrifiante de faible viscosité.

Le produit de réaction, qui est un sulfonate de métal alcalin suralcalinisé contenant du carbonate de métal alcalin, peut être utilisé avec succès comme

additif dans les huiles lubrifiantes. L'invention a donc aussi pour objet une composition d'huile lubrifiante qui comprend une huile que sa viscosité rend lubrifiante et une quantité mineure du sulfonate de métal alcalin suralcalinisé carbonaté précité.

Description et formes de réalisation préférées

Les détergents sont des composants importants dans une composition d'huile lubrifiante. Un exemple d'un tel détergent est un sulfonate de métal alcalin suralcalinisé qui est utilisé non seulement en raison de son pouvoir détergent, mais aussi en raison de son aptitude à neutraliser les impuretés acides dans une composition d'huile lubrifiante.

La présente invention a pour objet un procédé pour préparer un sulfonate de métal alcalin suralcalinisé contenant du carbonate de métal alcalin, lequel procédé comprend: (1) la formation d'un mélange d'un composé de métal alcalin, d'un alcanol de poids moléculaire inférieur comptant 1 à 4 atomes de carbone, d'un diluant, d'un solvant et d'un sulfonate; (2) le chauffage de ce mélange à une température d'au moins 104°C (220°F) pendant une durée qui est suffisante pour chasser sensiblement tout l'alcanol en fraction de tête et obtenir un mélange chauffé tandis que le solvant qui est chassé en même temps que l'alcanol est remplacé; (3) la carbonatation de ce mélange chauffé à une température d'au moins 104°C (220°F) pour la formation d'un produit carbonaté comprenant le sulfonate de métal alcalin suralcalinisé tandis que l'eau de réaction est chassée en fraction de tête à mesure de sa formation; (4) après la carbonatation, le chauffage du produit carbonaté jusqu'à une température de l'intervalle d'environ 116°C (240°F) à environ 177°C (350°F) pour en chasser l'eau de réaction résiduelle éventuelle; et (5) le traitement

ultérieur du produit carbonaté pour en séparer les solides et le solvant résiduel.

Le procédé de l'invention se distingue du procédé décrit par LeSuer, et al. dans le brevet EUA 3.488.284 du fait que dans le procédé LeSuer, et al., les constituants volatils, notamment le promoteur alcoolique, sont chassés du produit de réaction après la carbonatation et qu'un solvant n'est pas nécessaire. En outre, le procédé LeSuer, et al. ne nécessite pas une température d'au moins 104°C (220°F) pendant la carbonatation.

Suivant une forme de réalisation, l'invention a pour objet un procédé pour préparer un sulfonate de métal alcalin suralcalinisé contenant du carbonate de métal alcalin, lequel procédé comprend: (1) l'incorporation mutuelle d'un sulfonate alcoyl-substitué, d'un diluant et d'un solvant pour former un mélange contenant un sulfonate; (2) la préparation d'une solution d'un composé de métal alcalin dans un alcanol de poids moléculaire inférieur comptant 1 à 4 atomes de carbone; (3) l'addition de cette solution au mélange contenant un sulfonate pour former un mélange de réaction; (4) le chauffage de ce mélange de réaction à une température d'au moins 104°C (220°F) pendant une durée suffisante pour chasser sensiblement tout l'alcanol en fraction de tête et obtenir un mélange chauffé tandis que le solvant chassé conjointement avec l'alcanol est remplacé; (5) le passage d'un courant de dioxyde de carbone dans le mélange de réaction à une température d'au moins 104°C (220°F) pour former un produit carbonaté comprenant le sulfonate de métal alcalin suralcalinisé contenant du carbonate de métal alcalin tandis que l'eau de réaction est chassée en fraction de tête à mesure de sa formation; (6) lorsque la carbonatation est achevée, l'interruption du

courant de dioxyde de carbone et le chauffage du produit carbonaté à une température de l'intervalle d'environ 116°C (240°F) à environ 177°C (350°F) pour chasser l'alcool résiduel ou l'eau de réaction résiduelle éventuels; et (7) le traitement du produit carbonaté pour en séparer les solides et le solvant.

Le produit que donne le procédé de préparation décrit ci-dessus est un sulfonate de métal alcalin suralcalinisé contenant du carbonate. Le terme "suralcalinisé" peut être considéré comme synonyme de "alcalin" et "superalcalin." Aux fins de la présente invention, l'expression "sulfonates de métaux alcalins suralcalinisés" désigne les sulfonates qui se caractérisent par un excès stoechiométrique du métal alcalin par rapport à l'acide sulfonique. Dès lors, un sulfonate de métal alcalin normal présenterait un rapport des équivalents de métal alcalin aux équivalents d'acide sulfonique de 1:1, tandis qu'un sulfonate suralcalinisé présenterait un rapport des équivalents de métal alcalin aux équivalents d'acide sulfonique supérieur à 1:1.

L'alcalinité d'un sulfonate suralcalinisé peut être exprimée commodément sous la forme de l'indice de base total (IBT) qui se détermine suivant la norme ASTM D-2896 et est définie comme étant le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium faisant l'équivalent de la quantité d'acide nécessaire pour neutraliser la substance alcaline présente dans un gramme de la composition examinée.

L'un des composants du mélange est un sulfonate. Un sulfonate approprié est un sel d'ammonium ou un sel de métal alcalin d'un acide sulfonique, comme un sulfonate de sodium, ou bien un acide sulfonique. Des exemples d'acides sulfoniques sont les acides acajou ou pétrole-sulfoniques, les acides vase-

line-sulfoniques, les acides naphthalène-sulfoniques mono- et polycire-substitués, les acides cire-sulfoniques paraffiniques, les acides cire-sulfoniques paraffiniques insaturés, les acides cire-sulfoniques paraffiniques hydroxy-substitués et les acides naphthalène-sulfoniques de pétrole. Les sels métalliques et sels d'ammonium des acides sulfoniques se prêtent fort bien à la suralcalinisation. Les acides sulfoniques sont préparés en traitant les produits pétroliers avec de l'acide sulfurique ou du SO_3 . Les composés du produit pétrolier qui se trouvent sulfonés contiennent des radicaux conférant la solubilité dans l'huile, comme des radicaux hydrocarbyle, qui sont des radicaux organiques formés de carbone et d'hydrogène, sauf pour des quantités mineures d'autres éléments tels que l'oxygène, le chlore, etc. Le radical hydrocarbyle peut être un radical aliphatique ou aromatique ou un radical qui est une combinaison d'un radical aliphatique et d'un radical aromatique, à savoir un radical alcaryle. Il est préféré que le radical hydrocarbyle soit aliphatique et relativement exempt d'insaturations aliphatiques. Les substituants hydrocarbyle devraient contenir au moins 18 atomes de carbone et contiennent typiquement 30 à 200 atomes de carbone, sinon davantage. Aux fins de l'invention, le poids équivalent d'un acide sulfonique ou de son dérivé est son poids moléculaire divisé par le nombre de radicaux acide sulfonique ou de radicaux dérivé d'acide sulfonique qui s'y trouvent présents.

Le composé de métal alcalin qui est utilisé dans le procédé de l'invention peut être choisi avec avantage parmi les hydroxydes, alcoolates, hydrures et amidures de lithium, de sodium et de potassium. Des composés de métaux alcalins basiques appropriés et utiles sont notamment l'hydroxyde de sodium, l'hy-

droxyde de potassium, l'hydroxyde de lithium, le propylate de sodium, le méthylate de lithium, l'éthylate de potassium, le butylate de sodium, l'hydrure de lithium, l'hydrure de sodium, l'hydrure de potassium, l'amidure de lithium, l'amidure de sodium et l'amidure de potassium. Les composés de métaux alcalins qui sont préférés sont l'hydroxyde de sodium et les alcoolates de sodium, à savoir ceux comptant jusqu'à 4 atomes de carbone. Du fait que les métaux alcalins sont monovalents, le poids équivalent du composé de métal alcalin est équivalent au poids moléculaire de ce même composé.

L'alcanol de poids moléculaire inférieur est utilisé comme promoteur et est choisi avantageusement parmi les alcanols de 1 à 4 atomes de carbone, tels que le méthanol, l'éthanol, le 1-propanol, l'isopropanol et l'isobutanol. Le méthanol est utilisé par préférence comme alcanol.

Dans le procédé de la présente invention, sensiblement tout l'alcanol est chassé avant le traitement de carbonatation. Le terme "sensiblement tout" désigne en l'occurrence une quantité d'au moins environ 80% et de préférence s'élevant jusqu'à environ 90% de l'alcanol.

Le solvant qui est utilisé dans le procédé de la présente invention est choisi parmi les liquides organiques aliphatiques et aromatiques ayant des points d'ébullition supérieurs à 93°C (200°F). Typiquement, ces solvants ont des points d'ébullition tombant dans l'intervalle d'environ 93°C (200°F) à environ 204°C (400°F). Des liquides appropriés sont le n-heptane, le xylène et le toluène. D'autres solvants sont les dérivés halogénés de ces mêmes liquides. Un solvant préféré est le xylène.

Les diluants qui se prêtent à l'application

du procédé de l'invention sont notamment des diluants inertes quelconques. Le diluant approprié est de préférence toute huile naturelle ou synthétique que sa viscosité rend lubrifiante. Toute huile que sa viscosité rend lubrifiante peut servir de diluant, mais les huiles qui ont typiquement des viscosités de l'intervalle d'environ 35 secondes Saybolt universelles (SSU) à 37,8°C (100°F) à environ 500 SSU à 37,8°C (100°F) sont préférées.

Les différents composants utilisés dans le mélange de réaction pour préparer le sulfonate de métal alcalin suralcalinisé contenant du carbonate de métal alcalin de l'invention sont présents dans le mélange de réaction en les quantités énumérées au tableau I ci-après.

TABLEAU I

Composition du mélange de réaction initial

<u>Composant</u>	<u>Quantité, % en poids (1)</u>	
	<u>Typique</u>	<u>Préférée</u>
Diluant	6-20	9-12
Solvant	30-60	35-45
Sulfonate	4- 8	5- 6
Solution de métal alcalin		
dans l'alcanol (2)	20-45	40-45

(1) sur base du poids du mélange de réaction.

(2) contient environ 5 à environ 20% en poids et de préférence environ 15 à environ 20% en poids de composé de métal alcalin, sur base du poids de la solution dans l'alcanol.

Les sulfonates qui sont préparés par le procédé de la présente invention sont des sulfonates de métaux alcalins suralcalinisés contenant du carbonate de métal alcalin dans lesquels le substituant hydrocarbyle peut être un radical alcoyle ou un radical alcaryle. Si c'est un radical alcoyle, celui-ci

compte environ 18 à environ 200, de préférence environ 30 à environ 100 et plus avantageusement environ 30 à environ 50 atomes de carbone. Si c'est un radical alcaryle, comme un radical alcoylbenzène, celui-ci compte environ 14 à environ 70 et de préférence environ 18 à environ 30 atomes de carbone. La chaîne alcoyle doit être sensiblement saturée pour assurer la stabilité. Par "sensiblement saturée", on entend qu'au moins environ 90% et de préférence environ 95% des liaisons covalentes carbone-carbone sont saturées. Si la molécule contient de trop nombreux sites d'insaturation, elle peut subir plus aisément la polymérisation, l'oxydation et/ou la dégradation. Une oxydation et une polymérisation trop importantes font que le produit ne convient pas pour l'usage dans les huiles hydrocarbonées. Les substituants alcoyle sensiblement saturés peuvent dériver principalement de polymères d'oléfine sensiblement saturés, en particulier de polymères de monooléfines comptant environ 2 à environ 5 atomes de carbone. Les polymères de 1-mono-oléfines telles que l'éthylène, le propène, le 1-butène et l'isobutène sont particulièrement utiles.

Le sulfonate de métal alcalin suralcalinisé contenant du carbonate qui est préparé par le procédé de l'invention peut être utilisé avec avantage comme détergent dans une composition d'huile lubrifiante. Des huiles lubrifiantes appropriées qu'il est envisagé d'utiliser dans ces compositions d'huile lubrifiante sont des huiles que leur viscosité rend lubrifiantes et qui sont d'origine pétrolière ou d'origine synthétique. Les huiles peuvent être des hydrocarbures paraffiniques, naphténiques, halogéno-substitués, des esters synthétiques, ou des combinaisons les comprenant. Ces huiles sont celles qui sont d'usage habituel pour la fabrication des lubrifiants. Des

huiles lubrifiantes appropriées sont notamment celles ayant une viscosité de l'intervalle d'environ 35 SSU à environ 1000 SSU à 37,8°C (100°F), de préférence de l'intervalle d'environ 35 SSU à environ 500 SSU à 37,8°C (100°F) et plus avantageusement de l'intervalle d'environ 50 SSU à environ 350 SSU à 37,8°C (100°F). Les huiles peuvent être raffinées ou autrement traitées pour la formation d'huiles ayant la qualité souhaitée. Il est évident que des combinaisons de deux ou plusieurs huiles différentes dans une seule composition lubrifiante sont à envisager. Il est souhaitable que les compositions d'huiles lubrifiantes de la présente invention comprennent une proportion majeure de l'huile que sa viscosité rend lubrifiante, à savoir environ 70% en poids et de préférence au moins environ 90% en poids de l'huile que sa viscosité rend lubrifiante, sur base du poids total de la composition. Les compositions d'huile lubrifiante de la présente invention contiennent environ 10 à environ 45% en poids et de préférence environ 15 à environ 40% en poids du sulfonate de métal alcalin suralcalinisé contenant du carbonate de métal alcalin, sur base du poids de la composition d'huile lubrifiante.

La présente invention a aussi pour objet le sulfonate de métal alcalin suralcalinisé contenant du carbonate de métal alcalin produit par le procédé de l'invention et la composition d'huile lubrifiante qui contient ce sulfonate de métal alcalin suralcalinisé.

Par conséquent, la composition d'huile lubrifiante de la présente invention comprend une proportion majeure d'une huile que sa viscosité rend lubrifiante et une proportion mineure du sulfonate de métal alcalin suralcalinisé contenant du carbonate de métal alcalin préparé par le procédé de l'inven-

tion. De plus, cette composition d'huile lubrifiante peut contenir d'autres additifs qui sont d'usage habituel dans les compositions d'huile lubrifiante. Ces autres additifs peuvent être utilisés en combinaison avec le sulfonate de métal alcalin suralcalinisé contenant du carbonate de métal alcalin de la présente invention. Ces autres additifs sont notamment, mais non limitativement, des inhibiteurs d'oxydation, des améliorants de l'indice de viscosité, des dispersants, des agents antimousse, des agents abaissant le point d'écoulement et des additifs semblables.

Les compositions d'huile lubrifiante qui sont préparées conformément à l'invention sont utiles pour la lubrification des moteurs à combustion interne. Ces compositions d'huile lubrifiante non seulement lubrifient le moteur à combustion interne dans lequel elles sont utilisées, mais de plus entretiennent la propreté des différents organes du moteur. Les sulfonates de métaux alcalins suralcalinisés contenant du carbonate de métal alcalin de la présente invention sont particulièrement utiles comme additifs pour les huiles économisant le carburant et pour les huiles diesel pour chemin de fer.

Les exemples ci-après ont pour objet d'illustrer non limitativement le domaine de la présente invention.

EXEMPLE 1

Le présent exemple illustre le procédé de la présente invention, c'est-à-dire un procédé pour préparer un sulfonate de métal alcalin suralcalinisé contenant du carbonate.

Pour cette expérience ou test n° 1, on introduit dans un ballon de 1 litre muni d'un agitateur mécanique, d'un condenseur et d'un diffuseur à gaz,

81,3 g de sulfonate d'ammonium de qualité commercialisée typique de la société Amoco Petroleum Products Company, 200 ml de xylène de qualité technique de la société Baker Chemical Company et 25,9 g d'une huile 5W de la société Amoco Oil Company. Le ballon contient à ce moment 44,5% de sulfonate, 35% d'huile et 20,5% de xylène. On commence à mélanger le contenu du ballon. On ajoute au contenu du ballon une aliquote de 250 g d'une solution préparée au préalable d'hydroxyde de sodium à 20% dans du méthanol. L'hydroxyde de sodium et le méthanol sont des produits chimiquement purs de la société Baker Chemical Company. On chauffe ensuite le mélange à environ 116°C (240°F). Pendant le chauffage, on chasse environ 385 ml de méthanol/xylène du ballon et on introduit 350 ml de xylène frais pour empêcher toute augmentation appréciable de la viscosité du mélange. Les séquences de distillation et d'addition dans la préparation sont détaillées au tableau II ci-après.

TABLEAU II

Détails de la distillation et de l'addition de xylène dans le test n° 1

Température		Fraction de tête cumulée	Xylène ajouté
<u>°C</u>	<u>°F</u>	<u>ml</u>	<u>ml</u>
76	169	--	50
79	174	--	25
83	181	45	75
84	183	65	--
87	189	110	75
90	193	135	25
90	194	180	--
91	196	230	--
94	201	270	--
100	211	290	100
103	218	300	--
111	232	320	--
115	238	370	--
115	239	385	--
117	241	390	--
TOTAL		<u>390</u>	<u>350</u>

A ce moment, le mélange est fluide et forme deux phases. Celle d'hydroxyde est partiellement gélatineuse.

On ajoute ensuite du dioxyde de carbone au mélange, à raison de 0,25 g par minute. On ajoute un total de 25,5 g de dioxyde de carbone à une température d'environ 116°C (240°F). Pendant la carbonatation, il se forme de l'eau qu'on chasse en fraction de tête et qu'on condense. Le tableau III présente le profil de carbonatation et la fraction de tête qui en résulte.

TABLEAU III

Profil de carbonatation et fraction de tête dans le test n° 1

<u>CO₂ ajouté g</u>	<u>Fraction de tête cumulée ml</u>
Début	--
5,5	6
7,5	9
9,5	11,5
13,2	16,5
15,5	18,5
24,7	39,5
25,5	42,5

Après l'addition d'environ 7,5 g de dioxyde de carbone, l'aspect gélatineux de la phase d'hydroxyde disparaît. Au terme de la carbonatation, on poursuit le chauffage à une température de 127°C (260°F) pour chasser l'eau de réaction résiduelle éventuelle. On isole le produit par centrifugation des solides et on chasse le xylène par distillation. Le produit résultant, dit ci-après produit A, est un produit extrêmement limpide ayant un IBT de 366. Il est soluble dans les huiles et se révèle avoir une faible viscosité. La viscosité est de 71 cS à 99°C (210°F).

On constate que le procédé de préparation de l'invention donne un sulfonate de métal alcalin suralcalinisé contenant du carbonate d'une qualité supérieure à celle des sulfonates traditionnels. De l'eau est présente et se forme aussi pendant la carbonatation. L'eau est une cause d'instabilité. En éliminant la majeure partie du méthanol au début de la préparation, on élimine à ce moment aussi une partie de l'eau. Ceci augmente la stabilité. Il

convient d'observer en outre que la carbonatation est exécutée à une température fort élevée et que l'eau qui se forme pendant la carbonatation est éliminée en fraction de tête. L'élimination de l'eau à mesure de sa formation mène à un produit très limpide. Si on ne procédait pas ainsi, le produit serait trouble et serait évidemment inacceptable pour une huile moteur.

Il est important d'exécuter la carbonatation à haute température. La température de carbonatation doit être d'au moins 104°C (220°F). Il est envisagé que les températures appropriées pour la carbonatation se situent dans l'intervalle d'environ 104°C (220°F) à environ 127°C (260°F). Il est préférable que la carbonatation soit exécutée à une température de l'intervalle d'environ 113°C (235°F) à environ 119°C (245°F).

Le dioxyde de carbone est utilisé à raison d'environ 1,8 à environ 0,08 g par minute et pendant une durée d'environ 15 minutes à environ 5 heures ou davantage.

Après la carbonatation, le produit est chauffé à une température de l'intervalle d'environ 116°C (240°F) à environ 177°C (350°F) et de préférence de l'intervalle d'environ 116°C (240°F) à 132°C (270°F) pour éliminer le résidu d'eau de réaction.

EXEMPLE 2

On exécute une seconde expérience dite ci-après test n° 2. Lors de cette expérience, une forme de réalisation du procédé de l'invention donne un sulfonate de sodium suralcalinisé contenant du carbonate de sodium, dit ci-après produit B.

On introduit dans un récipient de réaction approprié muni d'un agitateur mécanique, d'un condenseur et d'un diffuseur à gaz, 406,5 g d'une composi-

tion de sulfonate d'ammonium commercialisée de la société Amoco Petroleum Products Company, 129,5 g d'une huile 5W de la société Amoco Oil Company et 1000 ml de xylène de qualité technique de la société Baker Chemical Company. La composition de sulfonate d'ammonium contient 46,2% de sulfonate ayant un poids équivalent de 680, 51,8% d'huile et 2% de solvant. On mélange soigneusement le contenu du récipient. On ajoute au mélange résultant 1300 g d'une solution préalablement préparée d'hydroxyde de sodium à 20% dans du méthanol.

On chauffe ensuite le mélange à une température d'environ 107°C (225°F). Pendant ce chauffage, on chasse une partie du xylène et la majeure partie du méthanol du mélange. Afin d'entretenir une viscosité satisfaisante, on ajoute du xylène comme le précise le tableau IV ci-après.

TABLEAU IV

Détails de la distillation et de l'addition de xylène dans le test n° 2

Temps, <u>min.</u>	Température		Fraction de tête cumulée	Xylène ajouté
	<u>°C</u>	<u>°F</u>	<u>ml</u>	<u>ml</u>
0	27	80	--	--
14	78	172	1	--
19	80	176	110	--
25	83	181	330	250
29	84	183	400	250
33	86	186	500	250
34	86	187	550	500
37	87	189	630	500
40	88	191	700	500
45	90	194	880	500
47	90	194	1010	750
54	90	194	1230	1000
57	90	194	1320	1250
62	96	204	1550	1250
65	100	212	1580	1250
69	102	216	1670	1250
76	107	224	1730	1250
78	107	225	1760	1250

Comme il ressort du tableau IV, on sépare du produit une fraction de tête cumulée de 1760 ml de xylène-méthanol. Toutefois, on ajoute au total 1250 ml de xylène frais au contenu du récipient de réaction. Le mélange de réaction final est faiblement gélatineux, a un aspect opalescent et semble être formé de deux phases.

En l'absence de refroidissement, on commence la carbonatation à une température de 107°C (225°F) en faisant passer du dioxyde de carbone dans le mélange à raison d'environ 1,3 g par minute. Pendant

la carbonatation, il se forme de l'eau qui est éliminée en fraction de tête avec une partie du méthanol. La température et la quantité de fraction de tête pendant cette carbonatation sont précisées au tableau V ci-après.

TABLEAU V

Profil de carbonatation et fraction de tête dans le test n° 2

<u>Temps,</u>	<u>Température</u>		<u>Fraction de tête cumulée</u>
<u>min.</u>	<u>°C</u>	<u>°F</u>	<u>ml</u>
0	107	225	--
6	107	225	29
8	107	225	40
12	106	224	60
38	106	223	240
64	107	225	405
100	107	225	605
106	107	225	615

Après la carbonatation, on interrompt le courant de dioxyde de carbone et on chauffe le mélange ensuite à une température d'environ 127°C (260°F) pour éliminer l'eau de réaction résiduelle éventuelle. On clarifie le produit résultant en le diluant jusqu'à environ 70% de xylène et en laissant le mélange dilué au repos jusqu'au lendemain. Ensuite, on décante et on filtre. On élimine le solvant par distillation classique jusqu'à une température d'environ 182°C (360°F) avec entraînement par de l'azote.

Le produit fini, dit ci-après produit B, a les propriétés détaillées au tableau VI ci-dessous.

TABLEAU VI

Propriétés du produit B

Indice de base total (IBN)	409
Poids équivalent	689
Sulfonate % (calculé)	24,0
Sodium % (calculé)	17,6
Soufre % (calculé)	1,11
Viscosité à 100°C (212°F), cS	64,0
Densité	1,21
Sédiment % (ASTM D-91)	0,03

Les propriétés détaillées au tableau VI ci-dessus indiquent que le produit B est une composition comprenant un sulfonate de sodium suralcalinisé ou hautement basique.

EXEMPLE 3

On essaie le produit au cours du test n° 3 dans un moteur à entraînement électrique qui mesure les caractéristiques de friction des lubrifiants et permet de prévoir la baisse du frottement aux surfaces et les économies de combustible. Ce moteur à entraînement électrique a les caractéristiques de performance précisées au tableau VII ci-dessous.

TABLEAU VII

Caractéristiques de performance du moteur Oldsmobile
à entraînement électrique utilisé pour le
test n° 3

Moteur	Oldsmobile 1967 5,7 litres
Moteur électrique	GE 15 cv
Modifications au moteur	soupapes d'admission et de sortie calées dans la culasse
Pression des ressorts de soupape	97,5 kg à 1,3 cm
Pistons et segments	trous de 25,4 mm (1 pouce) et segments chromés
Chemise d'eau	vide (sèche)
Système d'entraînement	courroie en V
Tours par minute	1650
Température au carter	
°C	38-148
°F	100-316

Un trou d'un diamètre de 25,4 mm (1 pouce) est ménagé au centre de chaque piston du moteur et les soupapes d'admission et de sortie sont calées dans la culasse. Il n'y a ni collecteurs, ni carburateur. L'absence des collecteurs et du carburateur supprime les effets de pompage pour l'air. La chemise d'eau est vide et un réfrigérant à huile extérieur est utilisé. A mesure que le test progresse, la température au carter augmente à cause des frottements internes de 37,8°C (100°F) à 149°C (300°F) à une vitesse du moteur de 1550 tours par minute. Aux basses températures de l'huile dans le carter, les données révèlent que la lubrification est presque complètement hydrodynamique et que la viscosité de l'huile est de première importance. Aux températures élevées du carter, l'énergie consommée par les frottements

est une fonction de la lubrification hydrodynamique et de la lubrification limite.

On prépare un échantillon pour le test en ajoutant 0,3% du produit B à une huile pour moteur d'automobile composée de façon traditionnelle. On essaie ensuite l'échantillon dans le moteur à entraînement électrique. De plus, on essaie un échantillon témoin de l'huile pour moteur d'automobile composée de façon traditionnelle. L'expérience prouve une réduction de 59% de la lubrification limite par comparaison avec l'huile de base pour moteur d'automobile exempte du sulfonate de sodium suralcalinisé.

EXEMPLE 4

On exécute une autre forme de réalisation du procédé de l'invention au cours du test n° 4. Pour ce test, on introduit dans un récipient approprié semblable à celui utilisé dans l'exemple 1, 53,6 g d'acide sulfonique SA-117, qui est un acide sulfonique de la société Exxon Chemical Company contenant 70% d'acide sulfonique et 30% d'huile, 37,7 g d'huile 5W de la société Amoco Oil Company et 300 ml d'un solvant qui est un raffinat de la société Union Oil Company of California, à savoir un solvant aliphatique ayant un intervalle d'ébullition d'environ 116°C (240°F) à environ 143°C (290°F). On mélange les matières premières soigneusement et on utilise de l'ammoniac gazeux pour neutraliser l'acide sulfonique. On ajoute alors 286 g d'une solution méthanolique à 20% d'hydroxyde de sodium au mélange qu'on chauffe pour porter la température à 116°C (240°F) en vue de la carbonatation. Pendant ce chauffage et la distillation, on ajoute des suppléments du raffinat comme le précise le tableau VIII ci-après.

TABLEAU VIII

Distillation et addition du raffinat lors du test n° 4

Température		Commentaire	Fraction de tête cumulée
<u>°C</u>	<u>°F</u>		<u>ml</u>
80	175	Début de distillation	--
85	185	Addition de 130 ml de raffinat	100
88	190	Addition de 50 ml de raffinat	180
93	200	Addition de 150 ml de raffinat	330
97	206	--	365
104	219	--	380
116	240	--	500

On carbonate ensuite le mélange résultant à une température de 116°C (240°F) au moyen de dioxyde de carbone pris à raison de 0,25 g par minute. Pendant la carbonatation, il se forme de l'eau et une certaine quantité de méthanol est également dégagée. Pour obtenir un produit limpide, on chasse l'eau et le méthanol en fraction de tête qu'on condense et qu'on évacue du récipient de réaction. Le profil relevé pendant la carbonatation est présenté au tableau IX ci-après.

TABLEAU IX

Profil de carbonatation et fraction de tête dans le
test n° 4

<u>Temps,</u> <u>min.</u>	<u>Température</u>		<u>Fraction de tête cumulée</u>
	<u>°C</u>	<u>°F</u>	<u>ml</u>
0	116	240	--
20	116	240	7
42	116	240	21
61	116	240	27
82	116	240	40
128	115	239	85
150	116	240	90

Au terme de la carbonatation, on chauffe le produit résultant à une température d'environ 127°C (260°F) pour chasser le résidu éventuel d'eau de réaction. On dilue le produit en une composition contenant environ 70% de xylène pour clarifier le produit, puis on laisse reposer la composition diluée au moins jusqu'au lendemain, après quoi on la décante et on la filtre. On élimine le solvant par distillation traditionnelle jusqu'à une température de 182°C (360°F) avec entraînement par l'azote. Le produit fini, dit ci-après produit C, est une huile foncée limpide et brillante ayant les propriétés détaillées au tableau X.

TABLEAU X

Propriétés du produit C

Indice de base total (IBN)	395
Sulfonate de sodium, %	25,0
Sodium, %	17,2
Viscosité à 100°C (212°F), cS	59,6

Les données ci-dessus indiquent qu'un excellent sulfonate de sodium suralcalinisé a été obtenu.

EXEMPLE 5

Dans le présent exemple, on applique une forme de réalisation du procédé de l'invention pour produire un sulfonate de potassium suralcalinisé contenant du carbonate de potassium. Ce test est dit ci-après test n° 5.

Comme dans les exemples précédents, on introduit dans un récipient approprié muni d'un agitateur mécanique, d'un condenseur et d'un diffuseur à gaz 84,9 g d'une composition de sulfonate d'ammonium commercialisée de la société Amoco Petroleum Products Company, 40,9 g d'une huile 5W de la société Amoco Oil Company et 250 ml de xylène de la qualité des réactifs de laboratoire de la société Baker Chemical Company. On mélange soigneusement le contenu du récipient tandis qu'on prépare un second mélange. Pour le second mélange, on introduit 33 g d'hydroxyde de potassium dans 150 ml de méthanol. On porte ce mélange d'hydroxyde de potassium et de méthanol au reflux et on l'y maintient pendant 30 minutes. On ajoute ensuite le premier mélange contenant le sulfonate d'ammonium, l'huile et le xylène à la composition d'hydroxyde de potassium dans du méthanol. On chauffe ensuite le mélange résultant et on procède à la distillation comme il est précisé au tableau XI ci-après.

TABLEAU XI

Distillation et addition de xylène lors du test n° 5

Temps,	Température		Fraction de tête cumulée	Xylène ajouté
<u>min.</u>	<u>°C</u>	<u>°F</u>	<u>ml</u>	<u>ml</u>
0	77	170	--	--
5	78	172	15	--
10	83	182	65	--
15	94	202	110	--
18	102	216	130	--
21	108	226	150	100
27	113	235	160	50
30	114	236	160	--
34	115	239	165	--

On commence la carbonatation du mélange résultant à une température d'environ 114°C (236°F) sans refroidissement, la carbonatation étant effectuée par passage de dioxyde de carbone dans le mélange. On consomme le dioxyde de carbone à raison de 0,25 g par minute. Pendant la carbonatation, il se forme de l'eau de réaction qui se dégage avec un peu de méthanol hors du mélange et forme une fraction de tête. On évacue celle-ci du récipient de réaction pour améliorer la limpidité de la composition résultante. Le profil obtenu au cours de ce traitement de carbonatation est précisé au tableau XII.

TABLEAU XII

Profil de carbonatation et fraction de tête lors du
test n° 5

<u>Temps,</u> <u>min.</u>	<u>Température</u>		<u>Fraction de tête cumulée</u>
	<u>°C</u>	<u>°F</u>	<u>ml</u>
0	114	236	--
9	116	240	23
13	117	241	44
21	117	241	66
39	116	240	83
64	116	240	94
90	116	240	104
120	116	240	194

Au terme de la carbonatation, on chauffe le mélange à une température d'environ 127°C (260°F) pour chasser le résidu éventuel d'eau de réaction. Pour clarifier le produit, on le dilue avec du xylène jusqu'à environ 70% de xylène et on laisse reposer la matière diluée au moins jusqu'au lendemain, après quoi on décante et on filtre. On chasse le solvant par distillation traditionnelle jusqu'à une température de 182°C (360°F) avec entraînement par l'azote.

Le produit clarifié résultant, dit produit D, d'un poids de 130,9 g a les propriétés détaillées ci-dessous.

TABLEAU XIII

Propriétés du produit D

Indice de base total (IBN)	158
Sulfonate de potassium, %	29,2
Potassium, %	12,5
Viscosité à 100°C (212°F), cS	22,3

Le produit fini, qui comprend du sulfonate de potassium suralcalinisé contenant du carbonate de potassium, a une viscosité et un indice de base total

convenables.

Chacun des quatre produits obtenus dans les exemples ci-dessus est un excellent sulfonate de métal alcalin suralcalinisé. Chacun a un indice de base total relativement élevé et une faible viscosité. Comme il ressort de l'exemple 3, le produit B, qui est un sulfonate de métal alcalin suralcalinisé contenant du carbonate de métal alcalin que donne le procédé de l'invention, assure une réduction appropriée de la lubrification limite et par conséquent procure des économies de combustible. Comme il a été démontré ci-dessus, le procédé de l'invention permet de produire un très bon détergent pour les lubrifiants destinés aux moteurs à combustion interne.

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé pour préparer un sulfonate de métal alcalin suralcalinisé contenant du carbonate par une opération de carbonatation en un seul stade, caractérisé en ce qu'il comprend: (1) la formation d'un mélange de réaction consistant essentiellement en un composé de métal alcalin, en un alcanol de poids moléculaire inférieur comptant 1 à 4 atomes de carbone, en un diluant, en un solvant et en un sulfonate; (2) le chauffage de ce mélange de réaction jusqu'à une température d'au moins 104°C (220°F) pendant une durée qui est suffisante pour chasser sensiblement tout l'alcanol en fraction de tête et obtenir un mélange chauffé tandis que le solvant qui est chassé en même temps que l'alcanol est remplacé; (3) l'exécution sur ce mélange chauffé d'une carbonatation unique à une température d'au moins 104°C (220°F) pour la formation d'un produit carbonaté comprenant le sulfonate de métal alcalin suralcalinisé tandis que l'eau de réaction est chassée en fraction de tête à mesure de sa formation; (4) après la carbonatation, le chauffage du produit carbonaté jusqu'à une température de l'intervalle d'environ 116°C (240°F) à environ 177°C (350°F) pour en chasser l'eau de réaction résiduelle éventuelle; et (5) le traitement ultérieur du produit carbonaté pour en séparer les solides et le solvant résiduel.

2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange de réaction est formé en mélangeant le sulfonate, le diluant et le solvant pour constituer un premier mélange, en préparant une solution du composé de métal alcalin dans l'alcanol et en ajoutant la solution au premier mélange pour constituer le mélange de réaction.

3 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition initiale du mélange de réaction comprend environ 6 à environ 20% en poids de diluant, environ 30 à environ 60% en poids de solvant, environ 4 à environ 8% en poids de sulfonate et environ 20 à environ 45% en poids de la somme de l'alcanol et du composé de métal alcalin, chaque quantité étant basée sur le poids total du mélange de réaction et la somme de l'alcanol et du composé de métal alcalin contenant environ 5 à environ 20% en poids du composé de métal alcalin, sur base du poids de la somme.

4 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le sulfonate appartient à la classe formée par l'acide sulfonique, le sulfonate d'ammonium, les sulfonates métalliques et leurs mélanges.

5 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le diluant appartient à la classe formée par les huiles naturelles et synthétiques.

6 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant appartient à la classe formée par les liquides organiques aliphatiques et aromatiques ayant des points d'ébullition de l'intervalle d'environ 93°C (200°F) à environ 204°C (400°F).

7 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'alcanol appartient à la classe formée par le méthanol, l'éthanol, le 1-propanol, l'isopropanol, l'isobutanol et leurs mélanges.

8 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé de métal alcalin appartient à la classe

formée par les hydroxydes, alcoolates, hydrures et amidures d'un ou plusieurs membres de la classe formée par le sodium, le potassium et le lithium.

9 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température entretenue pendant la carbonatation se situe dans l'intervalle d'environ 104°C (220°F) à environ 127°C (260°F).

10 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le diluant est une huile naturelle que sa viscosité rend lubrifiante, le solvant est le xylène, le composé de métal alcalin est l'hydroxyde de sodium et l'alcanol est le méthanol.

11 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend: (1) le mélange d'un sulfonate d'ammonium ou sulfonate métallique, d'une huile ayant une viscosité dans l'intervalle d'environ 35 SSU à environ 500 SSU à 37,8°C (100°F) comme diluant et de xylène comme solvant pour former un premier mélange; (2) la préparation d'une solution d'environ 5 à environ 20% en poids d'hydroxyde de sodium dans du méthanol; (3) l'addition de cette solution au premier mélange pour obtenir un second mélange; (4) le chauffage du second mélange à une température de l'intervalle d'environ 104°C (220°F) à environ 127°C (260°F) pendant une durée suffisante pour éliminer sensiblement tout le méthanol en fraction de tête, tandis que le xylène qui est éliminé dans la fraction de tête est remplacé; (5) le passage d'un courant de dioxyde de carbone dans le mélange à une température de l'intervalle d'environ 104°C (220°F) à environ 127°C (260°F) jusqu'à ce que la carbonatation soit achevée; (6) l'interruption du courant de dioxyde de carbone et le chauffage du

produit carbonaté à une température de l'intervalle d'environ 116°C (240°F) à environ 177°C (350°F) pour chasser l'eau de réaction résiduelle; et (7) le traitement du produit carbonaté pour en séparer les solides et le solvant.

12 - Sulfonate de métal alcalin suralcalinisé carbonaté préparé par le procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes.

13 - Composition d'huile lubrifiante comprenant une proportion majeure d'une huile que sa viscosité rend lubrifiante et une quantité mineure du sulfonate de métal alcalin suralcalinisé carbonaté préparé par le procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 11.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8900907
BO 1880

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.5)
A	GB-A-1 037 241 (THE LUBRIZOL CORP.) -----		C 07 G 17/00 C 10 M 159/24
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 07 G 17/00 C 10 M 159/00
Date d'achèvement de la recherche 21-03-1991		Examineur VAN GEYT J.J.A.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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		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	

BE 8900907
BO 1880

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A- 1037241		DE-B- 1221226	
		DE-B- 1274774	
		FR-A- 1382559	
		FR-A- 1400401	
		GB-A- 1038253	
		GB-A- 1038263	
		US-A- 3256186	
		US-A- 3282835	
