



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C07C 321/14, 321/18 C10M 135/22	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 92/12126 (43) Date de publication internationale: 23 juillet 1992 (23.07.92)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR91/01026 (22) Date de dépôt international: 17 décembre 1991 (17.12.91) (30) Données relatives à la priorité: 90/16438 28 décembre 1990 (28.12.90) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE [FR/FR]; 4, avenue de Bois-Préau, F-92502 Rueil-Malmaison (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : ABERKANE, Ourida [FR/FR]; 8, boucle de la Seille, F-57290 Fameck (FR). BORN, Maurice [FR/FR]; 72, rue du Vieux-Pont, F-92000 Nanterre (FR). MIELOSZYNSKI, Jean-Luc [FR/FR]; 286, rue Pont-à-Mousson, F-57158 Montigny-les-Metz (FR). PAQUER, Daniel [FR/FR]; Résidence Minerve, 2, rue d'Anvers, F-54500 Vandœuvre (FR). PARC, Guy [FR/FR]; 27, rue du Château, F-92500 Rueil-Malmaison (FR).		(74) Représentant commun: INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE; 4, avenue de Bois-Préau, F-92502 Rueil-Malmaison (FR). (81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), CA, CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), MC (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: NOVEL SULPHURIZED COMPOUNDS, THEIR PREPARATION AND USE AS ADDITIVES FOR LUBRICATING OILS (54) Titre: NOUVEAUX COMPOSÉS SULFURÉS, LEUR PRÉPARATION ET LEUR UTILISATION COMME ADDITIFS POUR HUILES LUBRIFIANTES (57) Abstract Novel sulphurized compounds, their preparation and use. The compounds are based on the general formula $\{[R-S_x-(CH_2)_n]_z-CH_3\}_y$, in which R is a monovalent hydrocarbon radical having 1 to 30 carbon atoms, optionally functionalized; x is a number equal to or greater than 1; z is an integer equal to 1 or 2; when z = 1, n is an integer from 0 to 3 and p is an integer from 0 to 3, with n + p being an integer from 0 to 3; when z = 2, n is an integer from 1 to 3 and p is an integer from 0 to 3; and y is a number equal to or greater than 1, at least one of the numbers x and y being strictly greater than 1. The sulphurized compounds can be used as extreme pressure or wear prevention additives in lubricating oils, in particular in oils for gear systems and those used in working metal. (57) Abrégé On décrit de nouveaux composés sulfurés, leur préparation et leur utilisation. Ils répondent à la formule générale: $\{[R-S_x-(CH_2)_n]_z-CH_3\}_y$ dans laquelle R représente un radical hydrocarboné monovalent de 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement fonctionnalisé; x est un nombre égal ou supérieur à 1; z est un nombre entier égal à 1 ou 2; lorsque z = 1, n est un nombre entier de 0 à 3 et p est un nombre entier de 0 à 3, avec n + p entier de 0 à 3; lorsque z = 2, n est un nombre entier de 1 à 3 et p un nombre entier de 0 à 3; et y est nombre égal ou supérieur à 1, au moins un des nombres x et y étant strictement supérieur à 1. Ces composés sulfurés peuvent être utilisés comme additifs extrême-pression et anti-usure dans les huiles lubrifiantes, notamment les huiles d'engrenages et les huiles pour le travail des métaux.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MG	Madagascar
AU	Australie	FI	Finlande	ML	Mali
BB	Barbade	FR	France	MN	Mongolie
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Faso	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	GR	Grèce	NO	Norvège
BR	Brésil	HU	Hongrie	PL	Pologne
CA	Canada	IT	Italie	RO	Roumanie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	RU	Fédération de Russie
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CH	Suisse	KR	République de Corée	SE	Suède
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
DE	Allemagne	MC	Monaco	TG	Togo
DK	Danemark			US	Etats-Unis d'Amérique

NOUVEAUX COMPOSES SULFURES, LEUR PREPARATION ET LEUR
UTILISATION COMME ADDITIFS POUR HUILES LUBRIFIANTES

La présente invention concerne de nouveaux composés sulfurés, leur préparation et leur utilisation comme additifs pétroliers, notamment comme additifs antiusure et extrême-pressure pour huiles lubrifiantes.

5

L'utilisation d'additifs antiusure et extrême pressure notamment dans les huiles moteurs, les fluides de transmission, les fluides hydrauliques se pratique depuis plusieurs décennies. de nombreux types d'additifs ont ainsi été développés et plusieurs
10 d'entre eux ont permis de réduire très sensiblement la détérioration des mécanismes et ont, de ce fait, permis de prolonger leur durée de vie.

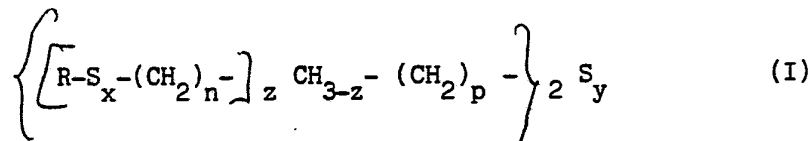
Parmi les nombreux additifs antiusure et extrême-pressure
15 qui ont été étudiés, les dialkyl- et diaryldithiophosphates et les dialkyldithiocarbamates métalliques (ceux de zinc notamment), les alkylthiophosphates, le tricrésylphosphate, le didodécylphosphate, les terpènes sulfurés, l'huile de spermacéti soufrée et divers composés chlorés se sont montrés les plus actifs et ont connu un développement
20 industriel important. Certains d'entre eux sont décrits dans les brevets US-A-2.364.283, 2.364.284, 2.365.938, 2.410.650, 2.438.876 et 3.190.833. Il s'agit généralement de composés renfermant des hétéroatomes tels que le soufre et le phosphore, soit seuls (par exemple le tricrésylphosphate, les terpènes soufrés, les
25 dithiocarbamates), soit en association (par exemple des dialkyldithiophosphates métalliques, des alkylthiophosphates).

Parmi les composés soufrés, certains peuvent renfermer des fonctions chimiques conférant au composé, dans son utilisation comme
30 additif, des propriétés physico-chimiques ou des performances mécaniques améliorées. Il s'agit entre autres des fonctions phénol, nitrile, sulfoxyde, xanthate, etc. A cet égard, on peut citer les brevets américains US-A-3.434.852, 3.984.336 et 3.994.923.

La quantité de soufre contenue dans la molécule de ces composés soufrés est généralement fixée par la stoechiométrie des réactions mises en oeuvre lors de leur synthèse, ce que leur confère des propriétés antiusure et extrême-pressure sur lesquelles on ne peut exercer aucune modification.

Or, on a maintenant découvert de nouveaux composés soufrés, utilisables comme additifs pour lubrifiants, pour lesquels il est possible de modifier la proportion de soufre qu'ils contiennent dans leur molécule et donc de moduler à volonté leurs propriétés antiusure et extrême-pressure.

Les composés sulfurés de l'invention peuvent être définis par le fait qu'ils répondent à la formule générale :



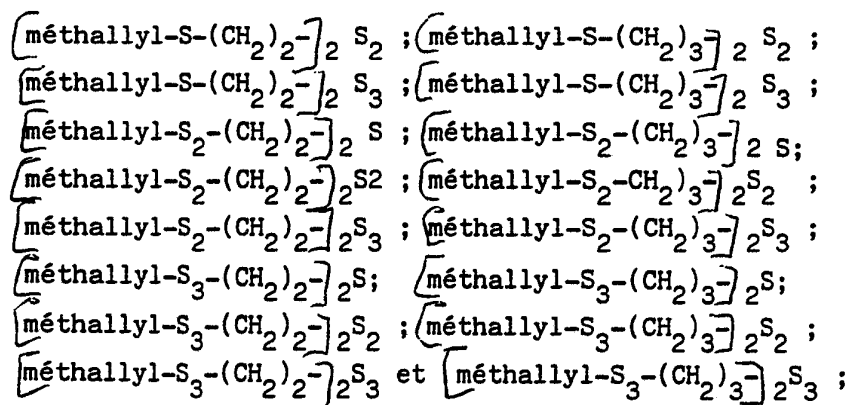
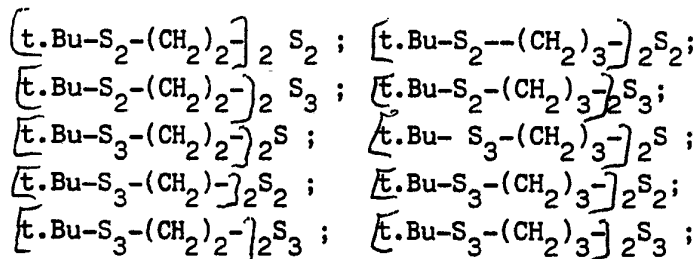
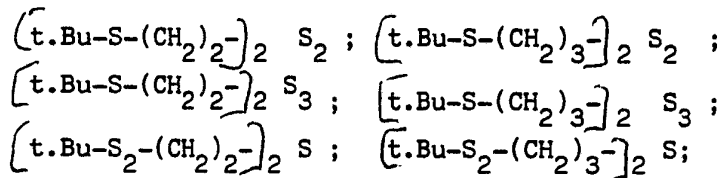
dans laquelle R représente un radical hydrocarboné monovalent de 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement fonctionnalisé ; x est un nombre égal ou supérieur à 1 ; z est un nombre entier égal à 1 ou 2 ; lorsque z = 1, n est un nombre entier de 0 à 3 et p est un nombre entier de 0 à 3, avec n + p entier de 0 à 3 ; lorsque z = 2, n est un nombre entier de 1 à 3 et p un nombre entier de 0 à 3 ; et y est un nombre égal ou supérieur à 1 ; au moins un des nombres x et y étant strictement supérieur à 1.

Par radical fonctionnalisé, on entend, pour la définition de R, un radical comportant au moins un hétéroatome monovalent pendant, tel que par exemple au moins un atome de chlore, et/ou au moins un hétéroatome divalent dans la chaîne hydrocarbonée, tel que par exemple au moins un atome d'oxygène ou de soufre, et/ou au moins une fonction chimique telle que acide carboxylique, aldéhyde, cétone, nitrile, hydroxyle ou époxyde.

Par ailleurs, il doit être entendu que les composés de l'invention peuvent consister en des mélanges de plusieurs molécules répondant à la formule (I) dans lesquelles la valeur de x et la valeur de y seront différentes d'une molécule à l'autre. Ainsi, on peut considérer que dans la formule (I) les nombres x et y représentent des valeurs statistiques.

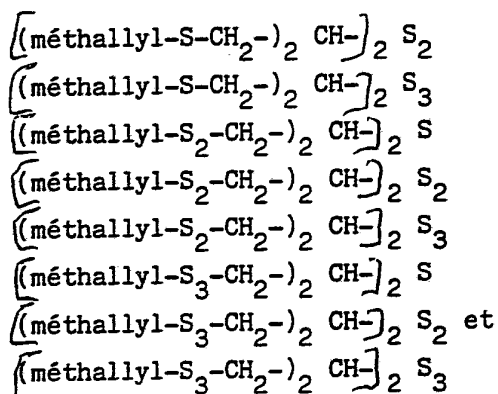
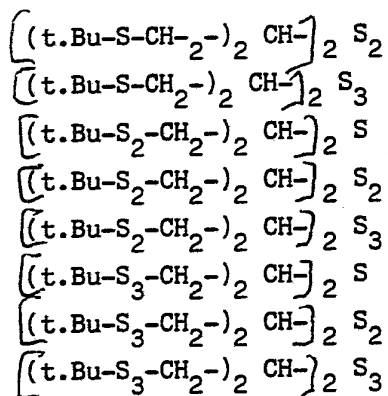
Dans la formule (I) des composés sulfurés de l'invention, plus particulièrement R représente un radical alkyle renfermant par exemple de 1 à 10 atomes de carbone ou un radical alkényle renfermant par exemple de 2 à 10 atomes de carbone, par exemple un radical tertiobutyle $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ ou un radical méthallyle $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; x a une valeur moyenne de 1 à 3 ; z=1, avec n + p de 1 à 3, et y a une valeur moyenne de 1 à 3.

Comme exemples de tels composés sulfurés selon l'invention, on peut citer les composés de formules :



On peut également considérer plus particulièrement les composés répondant à la forme générale (I) dans laquelle R représente un radical alkyle renfermant par exemple de 1 à 10 atomes de carbone ou un radical alkényle renfermant par exemple de 2 à 10 atomes de carbone, plus particulièrement un radical tertio-butyle ou méthallyle; x a une valeur moyenne de 1 à 3, z est égal à 2 avec n=1 et p=0, et y a une valeur moyenne de 1 à 3.

Comme exemples de tels composés selon l'invention, on peut citer ceux qui répondent aux formules suivantes :



Dans les formules ci-dessus t.Bu désigne en abrégé le radical tertio-butyle.

Les composés sulfurés de l'invention peuvent être préparés par des procédés tels qu'illustrés dans les exemples que l'on trouvera plus loin.

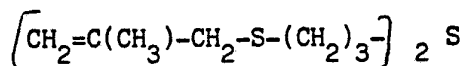
Les composés sulfurés de l'invention ont en général une teneur en soufre assez élevée, qui varie suivant le nombre d'atomes de soufre des enchaînements $-S_x-$ et $-S_y-$ présents dans leur molécule. La teneur en soufre peut être par exemple de 20 à 45% en poids.

Ces composés présentent de bonnes propriétés antiusure et extrême-pression, et peuvent être avantageusement utilisés comme additifs pour huiles lubrifiantes (minérales et/ou synthétiques), notamment les huiles pour engrenages et celles destinées au travail des métaux. La proportion de composé sulfuré dans l'huile peut être par exemple de 0,05 à 20% en poids, plus particulièrement de 0,2 à 5% en poids.

Les exemples suivants illustrent l'invention. L'exemple 1 est donné à titre de comparaison.

EXEMPLE 1 : (comparatif)

Synthèse du composé



Première étape :

Synthèse du méthyl-2 propène-1 thiol-3

On dissout 125,7 g (1,65 mole-g) de thiourée dans 250 cm³ de triéthylène glycol porté à 75°C, puis on ajoute progressivement 135,75 g (1,5 mole-g) de chlorure de méthallyle, en maintenant la température réactionnelle inférieure à 130°C.

On ajoute ensuite progressivement 283,5 g (1,5 mole-g) de tétraéthylène pentamine, le thiol formé qui distille (Point d'ébullition = 40°C) est recueilli et conservé.

Deuxième étape :

Synthèse de l'alcool monosulfuré éthylénique correspondant :

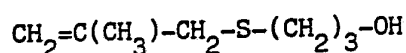
On dissout 9,6 g (0,24 mole-g) de NaOH pur dans 200 cm³ d'alcool éthylique puis, après dissolution, on ajoute lentement 21,1 g (0,24 mole-g) du thiol préparé dans la première étape, en maintenant la température réactionnelle en dessous de 40°C; puis on porte le mélange à 50°C, on maintient cette température pendant 0,5 heure, puis on refroidit à 20°C.

On ajoute 18,9 g (0,2 mole-g) de chloro-3 propanol-1 puis le mélange est porté à la température du reflux, on maintient cette température pendant 6 heures, on refroidit et on filtre pour éliminer le NaCl formé.

La solution alcoolique filtrée est diluée avec 1000 cm³ d'eau, l'alcool soufré est extrait avec du benzène et lavé à l'eau; la solution organique récupérée est séchée sur Na₂SO₄ anhydre, filtrée, puis évaporée sous pression réduite. L'alcool insaturé soufré obtenu (24 g) répond aux caractéristiques analytiques suivantes :

:	C % Masse	:	H % Masse	:	S % Masse	:
:	Trouvé : Théorie	:	Trouvé : Théorie	:	Trouvé : Théorie	:
:	57,81 : 57,51	:	9,74 : 9,58	:	22,12 : 21,95	:

Les analyses infra-rouge et RMN ¹³C confirment la structure chimique du produit attendu :



Troisième étape :

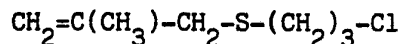
Synthèse du dérivé chloré correspondant à l'alcool soufré éthylénique :

20 g (0,137 mole-g) d'alcool soufré éthylénique obtenu dans la deuxième étape sont dissous dans 200 cm³ de chloroforme; on ajoute ensuite lentement 8,16 g (0,685 mole-g) de SOCl₂, puis le mélange est porté à la température du reflux; on rajoute encore la même quantité de SOCl₂, puis on laisse à ébullition pendant deux heures.

Après refroidissement, le solvant est éliminée par évaporation sous pression réduite; on recueille 22,2g de produit répondant aux caractéristiques analytiques suivantes :

: C % Masse :	H % Masse :	S % Masse :	Cl % Masse :
:Trouvé:	Théorie:	Trouvé:	Théorie:
:50,81 :	51,04 :	7,98 :	7,90 :
19,31 :	19,48 :	21,94 :	21,57 :

Les analyses infra-rouge et RMN ¹³C confirment la structure chimique du produit attendu :

Quatrième étape :

Synthèse du dérivé monosulfuré correspondant au dérivé éthylénique monosulfuré chloré précédent :

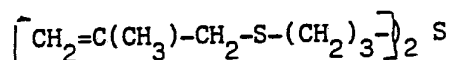
On dissout 19,3 g (0,08 mole-g) de Na₂S, 9 H₂O dans 100 cm³ d'alcool éthylique; on porte la solution obtenue à 40°C, puis on ajoute lentement 20 g (0,121 mole-g) du dérivé chloré précédent

dissous dans 25 cm³ d'alcool éthylique. Le mélange est porté à la température du reflux et est conservé à cette température pendant 4 heures.

Après refroidissement, le mélange est filtré pour éliminer le NaCl formé, dilué avec 500 cm³ d'eau et extrait au benzène; la phase organique récupérée est séchée sur Na₂SO₄ anhydre, filtrée puis évaporée sous pression réduite; le produit récupéré (17g) répond aux caractéristiques analytiques suivantes :

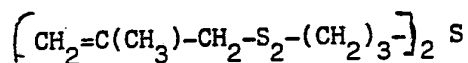
:	C % Masse	:	H % Masse	:	S % Masse	:
:	Trouvé	:	Théorie	:	Trouvé	:
:	58,01	:	57,90	:	9,08	:
:		:		:	8,96	:
:		:		:	32,87	:
:		:		:	33,15	:

Les analyses infra-rouge et RMN ¹³C confirment la structure chimique du produit attendu :



Exemple 2 :

Synthèse du composé :



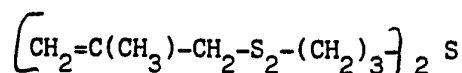
L'expérimentation de l'exemple 1 est reprise au niveau de la seconde étape pour la préparation d'un alcool disulfuré (statistique) éthylénique, en opérant dans les conditions suivantes :

On dissout 9,6g (0,24 mole-g) de NaOH pur dans 200 cm³ d'alcool éthylique puis, après dissolution, on ajoute lentement 21,1g (0,24 mole-g) du thiol préparé dans la première étape de l'exemple 1, en maintenant la température réactionnelle en dessous de 40° C; on ajoute alors 7,7 g (0,24 atome-g) de soufre élémentaire pour former le disulfure statistique, puis on porte le mélange à 50° C, on maintient cette température pendant 0,5 heure, puis on refroidit à 20°C.

Les troisième et quatrième étapes de l'expérimentation de l'exemple 1 sont ensuite poursuivies, avec les mêmes conditions opératoires et avec les mêmes proportions molaires de réactifs, pour obtenir 24 g d'un produit possédant les caractéristiques analytiques suivantes :

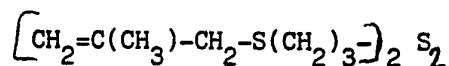
: C % Masse	:	H % Masse	:	S % Masse	:
: Trouvé	:	: Théorie	:	: Trouvé	:
: 47,87	:	: 47,41	:	: 7,54	:
	:		:	: 7,34	:
	:		:	: 44,79	:
	:		:	: 45,19	:

Les analyses infra-rouge et RMN ¹³C confirment la structure chimique du produit attendu :



Exemple 3 :

Synthèse du composé :



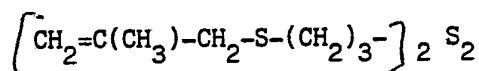
L'expérimentation de l'exemple 1 est reprise au niveau de la quatrième étape pour la préparation d'un disulfure (statistique) de sodium, en opérant dans les conditions suivantes :

On dissout 19,3 g (0,08 mole-g) de Na_2S , 9 H_2O dans 100 cm^3 d'alcool éthylique; on porte la solution obtenue à 40°C, puis on ajoute 2,66 g (0,08 atome-g) de soufre élémentaire; on laisse le disulfure de sodium se former pendant 0,5 heure à cette même température, puis la même quantité de dérivé chloré préparé comme indiqué dans la troisième étape de l'exemple 1 est ajoutée : 20 g (0,121 mole-g) dans 25 cm^3 d'alcool éthylique. Le mélange est porté à la température du reflux et est conservé à cette température pendant 4 heures.

Après refroidissement, le mélange est filtré pour éliminer le NaCl formé, dilué avec 500 cm^3 d'eau et extrait au benzène ; la phase organique récupérée est séchée sur Na_2SO_4 anhydre, filtrée puis évaporée sous pression réduite; le produit récupéré (20,3 g) possède les caractéristiques analytiques suivantes :

:	C % Masse	:	H % Masse	:	S % Masse	:
:	Trouvé : Théorie	:	Trouvé : Théorie	:	Trouvé : Théorie	:
:	52,48 : 52,13	:	8,34 : 8,07	:	39,12 : 39,80	:

Les analyses infra-rouge et RMN ^{13}C confirment la structure chimique du produit attendu :



Exemple 4 :

Evaluation des propriétés extrême-pression et antiusure des additifs des exemples 1 à 3.

On a réalisé des essais mettant en évidence les propriétés extrême-pression et antiusure des additifs des exemples 1 à 3, à l'aide d'une machine 4 billes selon la procédure de l'ASTM D 2783-82 à des concentrations telles que la teneur en soufre de l'huile minérale SAE 90 soit égale à 0,4 % en masse; les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.

On constate au vu de ces résultats que les additifs des exemples 2 et 3 possèdent des propriétés antiusure et extrême-pressure améliorées, à concentration de soufre égale, par rapport à celle de l'additif de l'exemple comparatif 1.

EXEMPLE 5: Synthèse du composé (t.Bu-S-(CH₂)₃)₂ S₂

Première étape: Synthèse de l'alcool soufré correspondant
t.Bu-S-(CH₂)₃-OH

5

On dissout 100 g (2,5 mole-g) de soude dans 1250 cm³ de d'alcool méthylique anhydre puis, après dissolution, on ajoute lentement 180,0 g (2,0 mole-g) de 2-méthyl-2 propanethiol (tert-butylmercaptan) en maintenant la température réactionnelle en dessous de 40°C . On porte ensuite le mélange à 50°C et l'on maintient cette

10

température pendant 0,5 heure, puis on refroidit à 20°C .

On ajoute 189,0 g (2,0 mole-g) de 3-chloro-1 propanol puis le mélange est porté à la température du reflux, on maintient cette température pendant 6 heures, on refroidit et l'on filtre pour éliminer le NaCl formé .

15

La solution alcoolique filtrée recueillie est diluée avec 7500 cm³ d' eau, l'alcool soufré est extrait avec du dichlorométhane et lavé à l'eau; la solution organique récupérée est séchée sur Na₂SO₄ anhydre, filtrée puis évaporée sous pression réduite pour obtenir l'alcool soufré (290,0 g) dont les caractéristiques analytiques sont les suivantes :

20

C % masse		H % masse		S % masse	
trouvé	théorie	trouvé	théorie	trouvé	théorie
56,92	56,71	10,94	10,88	21,35	21,63

Les analyses infra-rouge et RMN ¹³C confirment la structure chimique du produit attendu .

25 **Seconde étape:** Synthèse du dérivé chloré correspondant à l'alcool soufré
t.Bu-S-(CH₂)₃-Cl

240 g (0,8 mole-g) de l'alcool soufré obtenu dans la première étape sont dissous dans 1250 cm³ de chloroforme; on ajoute ensuite lentement 49,2 g (0,41 mole-g) de SOCl₂ puis le mélange est porté au reflux; on ajoute encore la même quantité de SOCl₂, puis on laisse à ébullition pendant deux heures .

30

Après refroidissement, lavage à l'eau et séchage sur Na₂SO₄ anhydre, le solvant est éliminé par évaporation sous pression réduite; on recueille 130 g de produit répondant aux caractéristiques analytiques suivantes:

C % masse		H % masse		S % masse		Cl % masse	
trouvé	théorie	trouvé	théorie	trouvé	théorie	trouvé	théorie
50,67	50,43	9,17	9,07	19,10	19,23	21,12	21,27

5

Les analyses infra-rouge et RMN ¹³C confirment la structure chimique du produit attendu .

Troisième étape : Synthèse du composé polysoufré visé

10

On dissout 6,6 g (0,165 mole-g) de soude dans 100 cm³ d'alcool méthylique absolu puis, après dissolution, on introduit lentement 2,83 g (0,083 mole-g) d'H₂S gazeux . On ajoute ensuite 2,66 g (0,083 at-g) de soufre en fleur pour former le disulfure de sodium statistique; on porte le mélange obtenu à 40°C puis on ajoute lentement 25 g (0,15 mole-g) du dérivé halogéné obtenu au terme de la seconde étape; on porte le mélange à la température du reflux et on laisse réagir pendant 4 heures. Après refroidissement le mélange est filtré pour éliminer le NaCl formé, dilué avec 1 l d'eau extrait au chloroforme, séché sur Na₂SO₄, filtré puis évaporé sous pression réduite .

15

20 On recueille ainsi 23,0 g de produit dont les caractéristiques analytiques sont les suivantes :

C % masse		H % masse		S % masse	
trouvé	théorie	trouvé	théorie	trouvé	théorie
52,12	51,48	9,43	9,26	38,50	39,26

25 Les analyses infra-rouge et RMN ¹³C confirment la structure chimique disulfure statistique attendue :



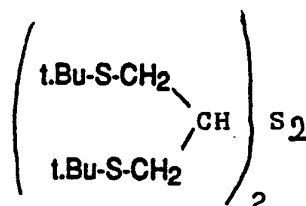
EXEMPLE 6: Synthèse du composé (t.Bu-S-(CH₂)₃)₂ S₃

- La troisième étape de l'exemple 5 est reprise en utilisant cette fois 5,32 g (0,166 mole-g) de soufre élémentaire pour former le trisulfure statistique visé; après
- 5 réaction avec 25 g du dérivé halogéné obtenu à la seconde étape de ce même exemple et après poursuite du mode opératoire, on recueille 25,5 g de produit dont les caractéristiques analytiques sont les suivantes :

C % masse		H % masse		S % masse	
trouvé	théorie	trouvé	théorie	trouvé	théorie
47,01	46,87	8,75	8,43	44,14	44,69

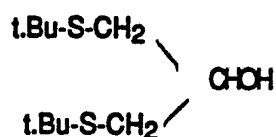
- 10 Les analyses infra-rouge et RMN ¹³C confirment la structure chimique trisulfure statistique attendue .

15

EXEMPLE 7: Synthèse du composé :

- Synthèse de l'alcool soufré correspondant.

20



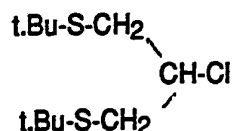
25

- La première étape de l'exemple 5 est reprise en utilisant 12 g (0,3 mole-g) de soude, 150 cm³ d'alcool méthylique, 27 g (0,3 mole-g) de tert-butylmercaptan et 12,9 g (0,1 mole-g) de 1,3-dichloro 2-propanol; après traitements on récupère 22 g
- 30 d'alcool soufré dont les caractéristiques analytiques sont les suivantes :

C % masse		H % masse		S % masse	
trouvé	théorie	trouvé	théorie	trouvé	théorie
56,02	55,88	10,36	10,23	26,82	27,12

Les analyses infra-rouge et RMN ^{13}C confirment la structure chimique du produit attendu .

5 - Synthèse du dérivé halogéné correspondant à l'alcool soufré .



10

La seconde étape de l'exemple 5 est reprise en utilisant 20 g (0,0846 mole-g) d'alcool soufré précédent, 125 cm³ de chloroforme, et 11,17 g (0,093 mole-g) de SOCl_2 ; après traitements on récupère 19,5 g de produit répondant aux caractéristiques suivantes :

15

C % masse		H % masse		S % masse		Cl % masse	
trouvé	théorie	trouvé	théorie	trouvé	théorie	trouvé	théorie
52,04	51,83	9,27	9,09	24,95	25,16	13,67	13,91

Les analyses infra-rouge et RMN ^{13}C confirment la structure chimique du produit attendu .

20 - Synthèse du composé polysoufré visé .

La troisième étape de l'exemple 5 est reprise en utilisant 3,3 g (0,0815 mole-g) de soude dans 100 cm³ d'alcool méthylique, 1,4 g (0,0425 mole-g) d' H_2S , 1,36 g (0,0425 at-g) de soufre et 19 g (0,0745 mole-g) du dérivé halogéné précédent; après réaction puis traitements on récupère 17 g de produit répondant aux caractéristiques suivantes :

25

C % masse		H % masse		S % masse	
trouvé	théorie	trouvé	théorie	trouvé	théorie
52,88	52,53	9,47	9,22	37,69	38,25

Les analyses infra-rouge et RMN ^{13}C confirment la structure chimique disulfure statistique attendue .

5 EXEMPLE 8 : Synthèse du composé $(\text{t.Bu-S-(CH}_2)_2\text{)}_2 \text{S}_2$

L'expérimentation de l'exemple 5 est reprise, avec les mêmes proportions molaires de réactifs et les mêmes conditions opératoires, en utilisant le 2-chloroéthanol; après réactions et traitement on récupère un produit répondant aux caractéristiques suivantes :

10

C % masse		H % masse		S % masse	
trouvé	théorie	trouvé	théorie	trouvé	théorie
48,78	48,27	8,98	8,78	42,21	42,95

Les analyses infra-rouge et RMN ^{13}C confirment la structure chimique disulfure statistique attendue .

15

EXEMPLE 9 Synthèse du composé $(\text{t.Bu-S}_2\text{-(CH}_2)_3\text{)}_2 \text{S}$

Première étape : Synthèse de l'alcool soufré correspondant
 $\text{t.Bu-S}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-OH}$

20

L'expérimentation de l'exemple 5 est reprise en utilisant dans la première étape 16 g (0,4 mole-g) de soude dans 250 cm³ d'alcool méthylique, 36 g (0,4 mole-g) de tert-butylmercaptan et en ajoutant 12,83 g (0,4 at-g) de soufre pour former le disulfure alcalin statistique .

25

La synthèse est poursuivie en utilisant 28,35 g (0,3 mole-g) de 3-chloro-1 propanol; après traitements on recueille 50 g de produit .

Seconde étape : Synthèse du dérivé chloré correspondant à l'alcool soufré
 $t\text{-Bu-S}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-Cl}$

- 5 On fait réagir, dans les conditions opératoires de la seconde étape de l'exemple 5, 45 g (0,277 mole-g) de l'alcool soufré précédent, avec 34 g de SOCl_2 ; après réaction et traitements, on récupère 51 g de produit chloré .

Troisième étape : Synthèse du composé polysoufré visé

- 10 Dans les conditions indiquées dans l'exemple 5 on fait réagir 6,6 g (0,165 mole-g) de soude dans 100 cm³ d'alcool méthylique avec 2,81 g (0,825 mole-g) d' H_2S . On ajoute ensuite 25 g (0,125 mole-g) de produit chloré obtenu précédemment; après traitements on recueille 21 g de produit dont les caractéristiques sont les suivantes :

C % masse		H % masse		S % masse	
trouvé	théorie	trouvé	théorie	trouvé	théorie
47,53	46,87	8,94	8,43	43,53	44,69

15

Les analyses GPC, infra-rouge et RMN ^{13}C confirment la structure chimique disulfure statistique attendue, avec des impuretés du type polysulfures de di-tert-butyle en quantité très minoritaire .

- 20 EXEMPLE 10: Synthèse du composé $(t\text{-Bu-S}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{)}_2\text{S}_2$

- 25 L'expérimentation de l'exemple 9 est reprise en ajoutant dans la troisième étape 2,41g (0,075 at-g) de soufre pour former un disulfure alcalin statistique. Après réaction avec le dérivé chloré (25 g - 0,0125 mole-g) puis traitements on recueille 20 g de produit répondant aux caractéristiques suivantes :

C % masse		H % masse		S % masse	
trouvé	théorie	trouvé	théorie	trouvé	théorie
43,84	43,03	7,89	7,74	48,32	49,23

Les analyses GPC, infra-rouge et RMN ^{13}C confirment la structure chimique disulfure statistique attendue, avec des impuretés du type polysulfures de di-tert-butyle en quantité très minoritaire .

5 EXEMPLE 11 :

Evaluation des propriétés extrême-pression et antiusure des additifs des exemples de 5 à 10.

10 On a réalisé des essais mettant en évidence les propriétés extrême-pression et antiusure des additifs des exemples 5 à 11, à l'aide d'une machine 4 billes selon les procédures ASTM D 2783-82 Et NF E 48.617 (Méthode PEUGEOT-RENAULT N°1078), à des concentrations en additifs telles que la teneur en soufre de l'huile minérale utilisée SAE 90 soit égale à 0.4% en masse; les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2 dans lequel on a rappelé les résultats obtenus avec
15 l'additif de l'exemple comparatif 1.

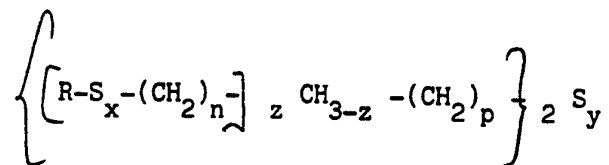
On peut constater, au vu des résultats obtenus, que les additifs des exemples 5 à 10 possèdent, à concentration de soufre égale, des propriétés extrêmes-pression et antiusure bien supérieures à celles de l'additif de l'exemple comparatif 1 dans lequel le
20 soufre ne se trouve qu'à l'état de monosulfure.

TABLEAU 2

EXEMPLE	QUANTITE DE S DANS L'ADDITIF (% masse)	QUANTITE D'ADDITIF DANS L'HUILE (% masse)	QUANTITE DE S DANS L'HUILE (% masse)	EXTREME-PRESSION				USURE			
				INDICE CHARGE		CHARGE DE		DIAMETRE D'EMPREINTE (mm)		1 h SOUS CHARGE DE	
				Kgf	N	Kgf	N	40 Kg	60 Kg	80 Kg	784.8 N
1	22.12	0	-	22.50	220.7	160	1569.5	0.82	1.98	2.08	
5	38.50	1.81	0.4	37.10	363.9	250	2452.5	0.64	0.92	1.95	
6	44.14	1.04	"	41.80	410.0	315	3090.2	0.59	0.78	1.35	
7	37.69	0.91	"	58.20	570.9	400	3924.0	0.54	0.72	1.00	
8	42.21	1.06	"	43.20	423.8	315	3090.2	0.52	0.66	1.07	
9	43.53	0.95	"	42.10	413.0	315	3090.2	0.55	0.77	1.43	
10	48.32	0.92	"	45.70	448.3	315	3090.2	0.51	0.63	1.04	
		0.83	"	57.40	563.1	400	3924.0	0.53	0.68	1.01	

REVENDEICATIONS

1. Un composé polysulfuré caractérisé en ce qu'il répond à la formule générale :

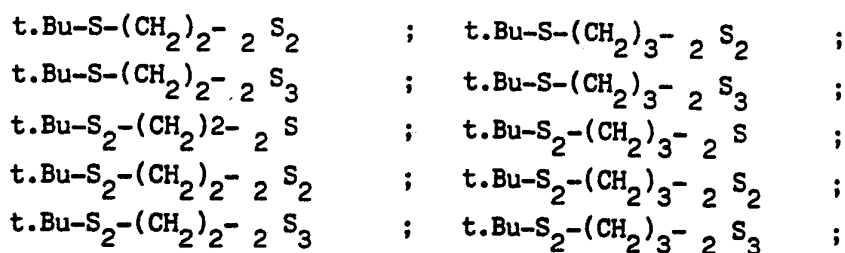


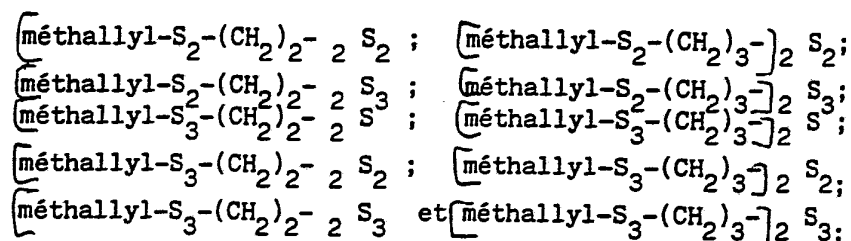
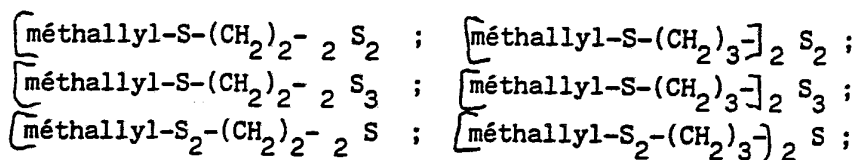
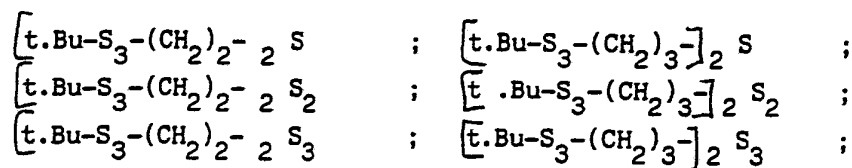
dans laquelle R représente un radical hydrocarboné monovalent, ou un radical hydrocarboné fonctionnalisé monovalent, de 1 à 30 atomes de carbone ; x est un nombre au moins égal à 1 ; z est un nombre entier égal à 1 ou 2; lorsque z = 1, n est un nombre entier de 0 à 3, et p est un nombre entier de 0 à 3, avec n + p de 0 à 3 ; lorsque z = 2, n est un nombre entier de 1 à 3 et p un nombre entier de 0 à 3 ; et y est un nombre au moins égal à 1, au moins un des nombres x et y étant strictement supérieur à 1.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R représente un radical alkyle de 1 à 10 atomes de carbone ou un radical alkényle de 2 à 10 atomes de carbone; x a une valeur moyenne de 1 à 3; z est égal à 1, avec n + p de 1 à 3, et y a une valeur moyenne de 1 à 3.

3. Composé selon la revendication 2, caractérisé en ce que R représente un radical tertibutyle ou un radical méthallyle.

4. Composé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il répond à l'une des formules

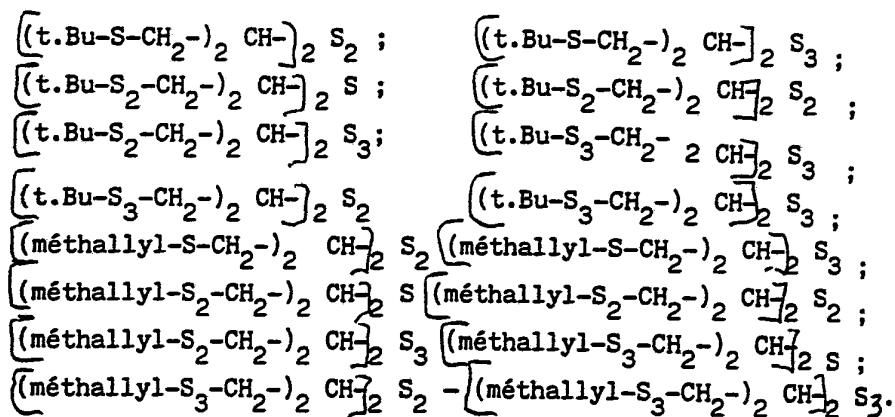




5. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R représente un radical alkyle de 1 à 10 atomes de carbone ou un radical alkényle de 2 à 10 atomes de carbone; x a une valeur moyenne de 1 à 3; z est égal à 2, avec n égal à 1 et p égal à zéro; et y a une valeur moyenne de 1 à 3.

6. Composé selon la revendication 5, caractérisé en ce que R représente un radical tertibutyle ou un radical méthallyle.

7. Composé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il répond à l'une des formules



8. Utilisation d'un composé selon l'une des revendications 1 à 7 comme additif pour huiles lubrifiantes.

9. Utilisation selon la revendication 8, dans laquelle la concentration en ledit composé est de 0,05 à 20% en poids par rapport à ladite huile lubrifiante.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 91/01026

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁵ C07C321/14; C07C321/18; C10M135/22		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵ C07C		
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	CHEMISCHE BERICHTE. vol. 91, 1958, WEINHEIM DE pages 996 - 1005; F. FEHER ET AL: "Zur Kenntniss der Thiaalkane" see page 1000; table 1 -----	
* Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
26 March 1992 (26.03.92)		10 April 1992 (10.04.92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 91/01026

Demande Internationale No

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB 5 C07C321/14; C07C321/18; C10M135/22		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	C07C	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie ^o	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
A	CHEMISCHE BERICHTE. vol. 91, 1958, WEINHEIM DE pages 996 - 1005; F. FEHER ET AL: 'Zur Kenntnis der Thiaalkane' voir page 1000; tableau 1 ---	
^o Catégories spéciales de documents cités:¹¹ "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier. "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
26 MARS 1992	10.04.92	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	J. VAN GEYT 