

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 18.11.92.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 20.05.94 Bulletin 94/20.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : Delfort Bruno, Daoudal Bertrand,
Lallement Jacques, Born Maurice, Hipeaux Jean-
Claude et Marchand Pierre.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire :

⑤4 Produits colloïdaux renfermant du bore, et/ou du soufre, et/ou du phosphore, leur préparation et leur utilisation comme additifs pour lubrifiants.

⑤7 On décrit des produits colloïdaux renfermant un élément choisi parmi le bore, le soufre et le phosphore, ainsi qu'un élément choisi parmi les métaux alcalins, alcalinotereux et le zinc, micellisés au sein d'au moins un agent détergent. Ils peuvent être obtenus sous forme micellaire par réaction d'au moins un acide, minéral ou organique, introduit directement ou formé in situ, renfermant du bore et/ou du soufre et/ou du phosphore avec au moins un dérivé basique renfermant un métal alcalin et/ou un métal alcalinotereux et/ou du zinc, en présence d'au moins un agent tensioactif.

Ces produits colloïdaux sont utilisables comme additifs antiusure et extrême pression dans les lubrifiants.

FR 2 698 018 - A1



L'invention concerne de nouveaux produits colloïdaux compatibles avec les huiles lubrifiantes, leur préparation, leur utilisation comme additifs à action antiusure et extrême-pression dans les huiles minérales et synthétiques, par exemple dans les lubrifiants moteurs, les huiles d'engrenages, les fluides hydrauliques, les huiles pour le travail des métaux, les graisses, etc.

Ces nouveaux produits contiennent au moins un élément choisi parmi le bore, le soufre et le phosphore, ainsi qu'un élément choisi parmi le calcium, le magnésium et le zinc, à l'état colloïdal.

Les additifs détergents surbasiques sont connus depuis longtemps. Certains d'entre-eux et leur préparation ont été décrits par exemple dans les brevets US 2.865.956, 3.150.088, 3.537.996, 3.830.739, 3.865.737, 3.953.519, 3.966.621 4.148.740, et 4.505.830 et le brevet français 2.101.813. Il existe des variantes de la réaction de surbasification qui font notamment appel à des carbonates préformés à partir d'alcoxydes et de CO₂ avant la mise en contact avec le sel alcalin ou alcalino-terreux du composé acide ; elles sont décrites notamment dans les brevets US 2.956.018, 3.932.289 et 4.104.180.

Il est également connu de modifier des additifs détergents surbasiques par incorporation de dérivés du bore, comme décrit par exemple dans les brevets US 3.907.691, 3.929.650, 4.965.003 et 4.965.004.

Enfin, la modification d'additifs détergents surbasiques par certains acides carboxyliques, des acides boriques ou des acides phosphoriques a également été décrite dans le brevet US 4.328.111, ainsi que dans la demande de brevet français déposée par la demanderesse le 26 mars 1992 sous le numéro d' EN 92 03789, pour "Produits colloïdaux surbasés, contenant du soufre organique et leur utilisation comme additifs détergents à action antiusure et extrême-pression dans les huiles lubrifiantes".

Par ailleurs, dans la demande de brevet français FR-A- 2.645.168, on décrit la préparation de composés thiophosphorés par réaction d'au moins un sulfure de phosphore avec au moins un additif détergent dit "surbasique".

On a maintenant découvert qu'il était possible de préparer des produits colloïdaux renfermant du bore et/ou du soufre et/ou du phosphore, par réaction d'un acide minéral ou organique, renfermant du bore et/ou du soufre et/ou du phosphore sur des dérivés basiques de métal alcalin ou alcalino-terreux ou de zinc, en présence d'au moins un agent tensioactif.

D'une manière générale, la préparation des produits colloïdaux de l'invention peut-être effectuée comme suit :

En présence d'au moins un agent tensioactif, on fait réagir au moins un acide minéral ou organique (que l'on introduit directement ou que l'on forme in situ), avec un dérivé basique non micellisé de métal alcalin ou alcalino-terreux ou de zinc, la température de réaction étant par exemple comprise entre la température ambiante (20°C) et 140°C, pendant une durée allant par exemple de 30 minutes à 7 heures.

Le milieu réactionnel contient en général un solvant, par exemple un hydrocarbure aliphatique ou cycloaliphatique (tels que par exemple l'hexane, le cyclohexane, l'heptane, les octanes ou les nonanes), un hydrocarbure aromatique (tels que le toluène ou les xylènes), du tétrahydrofuranne, ou du sulfure de carbone, et éventuellement une huile de dilution. A titre de promoteur de micellisation du produit, on peut mettre en jeu une amine (telle que la triéthylamine), un composé d'ammonium quaternaire, par exemple un sel (tel que le chlorure de méthyltrioctylammonium), de l'hydrazine ou un monoalcool aliphatique, tel que par exemple le méthanol.

La réaction est en général suivie d'une filtration des solides présents dans le milieu et de l'élimination du (ou des) solvant(s) utilisé(s).

L'agent tensioactif mis en jeu dans la préparation des produits colloïdaux de l'invention est en général un acide sulfonique, tel que les acides alkylarylsulfoniques ou leurs sels.

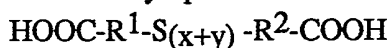
Les acides mis en jeu dans la préparation des produits de l'invention peuvent être introduits directement dans le milieu réactionnel, ou être formés dans celui-ci (in situ) par une réaction appropriée.

Pour ce qui est des acides mis en jeu directement dans le milieu réactionnel, on peut citer à titre d'exemples :

- 5 - les acides orthoborique et métaborique,
 - l'acide phosphorique $H_3 PO_4$ et ses dérivés,
 - les acides carboxyliques soufrés répondant à la formule générale :

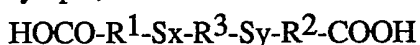
10 $X-R^1-S_x-R^3-S_y-R^2-COOH$ dans laquelle R^1 et R^2 représentent chacun un radical hydrocarboné divalent, par exemple un radical alkylène de 1 à 6 atomes de carbone, ou un radical phénylidène, R^3 représente une simple liaison ou un radical hydrocarboné divalent, par exemple un radical alkylène de 1 à 4 atomes de carbone, X représente un atome hydrogène ou un groupement carboxylique ; x et y ont chacun une valeur moyenne de 1 à 4 lorsque R^3 est radical hydrocarboné divalent et la somme (x + y) a une valeur moyenne de 1 à 4 lorsque R^3 représente une simple liaison.

Plus particulièrement, lorsque R^3 est une simple liaison et X représente $COOH$, les acides carboxyliques soufrés sont de la forme



20 et on peut en donner comme exemples les acides thio-, dithio-, trithio- et tétrathiodiglycoliques, dipropioniques et dibutyriques, ainsi que l'acide 2,2' -dithio dibenzoïque.

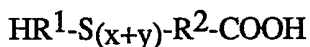
25 Lorsque R^3 est un radical hydrocarboné divalent et X un groupement carboxylique, les acides sont de la forme



et on peut en donner comme exemples : les acides méthylène- et éthylène-bis (thio-, dithio- et trithioacétiques) et les acides méthylène- et éthylène-bis (thio-, dithio, et trithiopropioniques).

30

Enfin, lorsque R^3 est une simple liaison et X un atome d'hydrogène, les acides sont de la forme



et on peut en donner comme exemples les acides éthylthio-, dithio- et trithio-acétiques, -propioniques et -butyriques.

Des méthodes de préparation de ces acides carboxyliques soufrés ont été décrites
5 dans la demande de brevet français EN 92 03789 déjà citée plus haut.

Lorsque dans la préparation des produits colloïdaux de la présente invention, on forme les acides in situ, ces acides peuvent être formés plus particulièrement entre d'une part, les sulfures de phosphore, en particulier P_4S_{10} , et leurs dérivés, les
10 oxydes de phosphore, tel que P_2O_5 , les oxydes de bore tel que B_2O_3 et leurs mélanges, et d'autre part, l'eau et/ou un monoalcool aliphatique tel que par exemple le méthanol.

Les acides ci-dessus peuvent être mis en jeu séparément ou en mélanges selon
15 différentes combinaisons. On peut en particulier introduire directement au moins un acide, tout en en formant au moins un autre in situ.

Les dérivés alcalins ou alcalino-terreux mis en jeu dans la préparation des produits colloïdaux de l'invention peuvent consister plus particulièrement en des
20 oxydes, hydroxydes, carbonates ou hydroxycarbonates. On peut citer par exemple les oxydes de calcium ou de magnésium, les hydroxydes de calcium ou de magnésium, les hydroxycarbonates de calcium ou de magnésium, et les carbonates de calcium ou de magnésium. On peut encore utiliser l'oxyde de zinc.

25 Les produits colloïdaux obtenus sont stables, solubles dans les lubrifiants minéraux et synthétiques et sont caractérisés par leur teneur en bore, en soufre et/ou en phosphore, et par leur teneur en calcium, en magnésium, et/ou en zinc

Leur teneur en bore peut aller jusqu'à environ 10 % en masse ; leur teneur en soufre, jusqu'à environ 30 % en masse et leur teneur en phosphore, jusqu'à environ
30 15 % en masse.

Leur teneur en calcium peut aller par exemple jusqu'à environ 25 % en masse, leur teneur en magnésium, jusqu'à environ 20 % en masse et leur teneur en zinc, jusqu'à environ 25 % en masse.

Le caractère colloïdal des produits de l'invention est vérifié par dialyse à travers une membrane en latex. Les analyses de bore et/ou de soufre et/ou de phosphore localisent ces éléments dans la fraction n'ayant pas dialysé (concentrat), qui constitue la partie colloïdale de l'additif.

5

Les composés colloïdaux renfermant du bore et/ou, du soufre et/ou du phosphore selon l'invention constituent d'excellents additifs antiusure et extrême-pression. Les additifs antiusure et extrême-pression sont incorporés aux lubrifiants lorsque ceux-ci sont destinés à lubrifier des organes soumis à des contraintes
10 mécaniques importantes, tels que la distribution dans les moteurs thermiques, les engrenages, les roulements ou les butées. Des contraintes mécaniques importantes apparaissent également lors de l'usinage des métaux, qu'il s'agisse de coupe ou de formage.

15

En outre, les composés colloïdaux renfermant du bore et/ou, du soufre et/ou du phosphore selon l'invention sont doués d'une grande stabilité thermique ce qui autorise leur emploi dans les lubrifiants soumis en service à des températures très élevées pouvant atteindre 160°C, comme dans certains carters de moteurs sévères, dans des transmissions très chargées ou des coupes de métaux à grande vitesse.

20

Dans l'utilisation des produits de l'invention comme additifs pour huiles lubrifiantes et graisses, on peut les incorporer à celles-ci par exemple à une concentration de 0,1 à 25 % en masse, de préférence de 1 à 15 % en masse.

25

Les huiles lubrifiantes (ou les graisses) contiennent en outre en général un ou plusieurs autres additifs tels que les additifs améliorant l'indice de viscosité, des additifs d'abaissement du point d'écoulement, des antioxydants, des antirouille, des additifs anticorrosion du cuivre, des détergents, des antiusure, des antimousse, des dispersants, des réducteurs de frottements, avec lesquels les produits de l'invention
30 sont compatibles.

Les exemples suivant illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, on introduit 32,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 20,0 g d'huile 100 Neutral, 15,4 g de chaux CaO, 5 g de méthanol, 1g d'eau et 75 ml de tétrahydrofuranne. Après agitation pendant 30 minutes, on introduit en 5 heures 15,6 g d'acide dithiodiglycolique préalablement dissous dans 50 ml de tétrahydrofuranne. On porte le mélange à 50°C pendant 2 heures sous agitation, puis, après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu réactionnel. Après évaporation des solvants sous pression réduite, on recueille 56 g d'un produit homogène, limpide, qui contient :

Ca = 4,62 % en masse
S = 7,40 % en masse

Exemple 2 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, on introduit 32,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 20,0 g d'huile 100 Neutral, 20,0 g de chaux CaO, 5 g de méthanol, 1g d'eau et 80 ml de toluène. Après agitation pendant 30 minutes, on introduit en 1 heure 15,0 g d'acide orthoborique H₃BO₃ et 5,0 ml de méthanol. On porte le mélange à 45°C pendant 7 heures sous agitation puis, après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu réactionnel. Après évaporation des solvants sous pression réduite, on recueille 92 g d'un produit homogène, limpide, qui contient :

Ca = 6,82 % en masse
B = 2,90 % en masse

Exemple 3 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, on introduit 32,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 30,0 g d'huile 100 Neutral, 20,0 g de chaux CaO, 5 g de méthanol, 1g d'eau et 100 ml de toluène. Après agitation pendant 30 minutes, on introduit en 3 heures 18,5 g d'acide diméthylpyrophosphorique. On porte le mélange à 40°C pendant 3 heures sous agitation puis, après retour à température ambiante, on procède à la filtration du milieu réactionnel. Après évaporation des solvants sous pression réduite, on recueille 76 g d'un produit homogène, limpide, qui contient :

Ca = 3,04 % en masse

P = 1,91 % en masse

5

Exemple 4 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, on introduit 20,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 5,0 g d'huile 100 Neutral, 20,0 g de chaux CaO, 5 g de méthanol, 1g d'eau, 300 ml de xylène et 80 ml de tétrahydrofuranne. Après agitation pendant 30 minutes, on introduit en 2 heures une solution préparée par mélange à 5°C de 3,27 g d'acide phosphorique, 4,73 g de pentoxyde de phosphore et 1,5 g d'eau dans 100 ml de tétrahydrofuranne. On porte le mélange à 50°C pendant 4 heures sous agitation puis, après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu réactionnel. Après évaporation des solvants sous pression réduite, on recueille 30 g d'un produit homogène, limpide, qui contient :

Ca = 3,82 % en masse

P = 1,40 % en masse

20

Exemple 5 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, on introduit 32,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 20,0 g d'huile Neutral, 20,0 g de magnésie MgO, 5 g de méthanol, 1 g d'eau et 200 ml de xylène. Après agitation pendant 30 minutes, on introduit en 1 heure 15,0 g d'acide orthoborique H₃BO₃ et 5 ml de méthanol. On porte le mélange à 45°C pendant 5 heures sous agitation puis, après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu réactionnel. Après évaporation des solvants sous pression réduite, on recueille 55 g d'un produit homogène, limpide, qui contient :

Mg = 6,0 % en masse

30

B = 1,3 % en masse

Exemple 6 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 30,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 30,0 g d'huile 130 Neutral, 15,0 g de chaux

CaO 13,21 g de pentasulfure de phosphore, 400 ml de xylène et 100 ml de tétrahydrofuranne. Après mélange, on introduit goutte à goutte, à une température n'excédant pas 50°C, une solution de 9,64 g d'eau dans 150 ml de tétrahydrofuranne. On porte ensuite le milieu à une température, comprise entre 50°C et 70°C pendant 2 heures puis, après élimination du tétrahydrofuranne et de l'eau par distillation, on chauffe le milieu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 70 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :

Ca = 6,40 % en masse

P = 4,05 % en masse

S = 3,80 % en masse

Exemple 7 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule coulée, on introduit 20,0 g d'un acide alkylarysulfonique de masse molaire moyenne équivalente à 700, 20,0 g d'huile 130 Neutral, 20,0 g de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 15,0 g de pentasulfure de phosphore et 300 ml de xylène. Après mélange, on introduit goutte à goutte, à une température comprise entre 50°C et 70°C pendant 2 heures puis, après élimination du tétrahydrofuranne et de l'eau par distillation, on chauffe le milieu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 49,6 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :

Ca = 8,40 % en masse

P = 4,04 % en masse

S = 4,50 % en masse

Exemple 8 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 20,0g d'un acide alkylarysulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 20,0 g d'huile 130 Neutral, 25,0 g de chaux CaO 15,0 g de pentasulfure de phosphore, 350 ml de xylène et 100 ml de tétrahydrofuranne. Après mélange, on introduit goutte à goutte, à une température

- n'excédant pas 50°C, une solution de 12,20 g d'eau dans 80 ml de tétrahydrofuranne. On porte ensuite le milieu à une température comprise entre 50°C et 70°C pendant 5 heures puis, après élimination du tétrahydrofuranne et de l'eau par distillation, on chauffe le milieu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 55,7 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :

$$\begin{array}{lcl} & \text{Ca} & = 13,60 \% \text{ en masse} \\ 10 & \text{P} & = 4,90 \% \text{ en masse} \\ & \text{S} & = 9,60 \% \text{ en masse} \end{array}$$

- 15 Exemple 9 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 20,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 20 g d'huile 130 Neutral, 26,4 g de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 15,0 g de pentasulfure de phosphore, 300 ml de xylène, 40 ml de tétrahydrofuranne et 50 ml de sulfure de carbone. Après mélange, on introduit goutte à
- 20 goutte, à température n'excédant pas 50°C, une solution de 12,16 g d'eau dans 40 ml de tétrahydrofuranne. On porte ensuite le milieu à une température comprise entre 50°C et 70°C pendant 2 heures, puis après élimination du sulfure de carbone du tétrahydrofuranne et de l'eau par distillation, on chauffe le milieu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on procède
- 25 à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 54,9 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :

$$\begin{array}{lcl} & \text{Ca} & = 10,85 \% \text{ en masse} \\ & \text{P} & = 4,45 \% \text{ en masse} \\ 30 & \text{S} & = 10,50 \% \text{ en masse} \end{array}$$

Exemple 10 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 20,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 20,0 g d'huile 130 Neutral, 15,4 g de chaux

- CaO, 15,0 g de pentasulfure de phosphore, 700 ml de xylène et 50 ml de sulfure de carbone. Après mélange, on introduit goutte à goutte à une température n'excédant pas 50°C, une solution de 12,16 g d'eau dans 50 ml de tétrahydrofuranne. On porte ensuite le milieu à une température comprise entre 50°C et 70°C pendant 2 heures, puis, après élimination du sulfure de carbone du tétrahydrofuranne et de l'eau par distillation, on chauffe le milieu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 56,1 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :
- 10
- Ca = 9,40% en masse
P = 5,70 % en masse
S = 9,90 % en masse
- 15 Exemple 11 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 20,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 20,0 g d'huile 130 Neutral, 22,7 g de chaux CaO, 5 ml de méthanol et 450 ml de xylène. On porte le milieu à 50°C pendant 30 minutes, puis on procède à l'élimination du méthanol et de l'eau de réaction par distillation. Après retour à la température ambiante, on introduit dans le réacteur 18,0 g de pentasulfure de phosphore, que l'on disperse dans le milieu. On introduit alors goutte à goutte, à une température n'excédant pas 50°C, une solution de 12,16 g d'eau dans 50 ml de tétrahydrofuranne. On porte ensuite le milieu à une température comprise entre 30°C et 50°C pendant 3 heures puis, après élimination du tétrahydrofuranne et de l'eau par distillation, on chauffe le milieu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 55,1 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :
- 20
- 25

- 30
- Ca = 12,20 % en masse
P = 4,55 % en masse
S = 12,20 % en masse

Exemple 12 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 20,0 g d'un acide alkylarylsulfonique

de masse molaire équivalente égale à 700, 20,0 g d'huile 130 Neutral, 20,0 g de chaux CaO, 14,8 g de pentasulfure de phosphore et 300 ml de xylène. Après mélange, on introduit 2,2 g d'acide phosphorique et 2,0 g d'hydrazine, puis on introduit goutte à goutte à une température n'excédant pas 50°C, une solution de 9,60 g d'eau dans 50 ml de tétrahydrofuranne. On porte ensuite le milieu à une température comprise entre 50°C et 70°C pendant 3 heures puis, après élimination du tétrahydrofuranne et de l'eau par distillation, on chauffe le milieu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 50,3 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :

Ca = 4,05 % en masse

P = 4,60 % en masse

S = 8,25 % en masse

15

Exemple 13 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 20,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 20,0 g d'huile 130 Neutral, 40,5 g de carbonate de calcium, 15,0 g de pentasulfure de phosphore, 300 ml de xylène et 100 ml de tétrahydrofuranne. Après mélange on introduit goutte à goutte, à une température n'excédant pas 50°C, une solution de 12,16 g d'eau dans 50 ml de tétrahydrofuranne. On porte ensuite le milieu à une température comprise entre 50°C et 70°C pendant 2 heures puis, après élimination du tétrahydrofuranne et de l'eau par distillation, on chauffe le milieu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 34 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :

Ca = 4,86 % en masse

30

P = 0,69 % en masse

S = 5,60 % en masse

Exemple 14 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 20 g d'un acide alkylarylsulfonique de

masse molaire équivalente égale à 700, 20 g d'huile 130 Neutral, 25 g de magnésie $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 15,0 g de pentasulfure de phosphore, 200 ml de xylène et 100 ml de tétrahydrofuranne. Après mélange, on introduit goutte à goutte, à une température n'excédant pas 50°C , une solution de 12,2 g d'eau dans 70 ml de tétrahydrofuranne.

- 5 On porte ensuite le milieu à une température comprise entre 50°C et 70°C pendant 2 heures puis, après élimination du tétrahydrofuranne et de l'eau par distillation, on chauffe le milieu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 45 g d'un produit homogène, limpide et
- 10 liquide, qui contient :

Mg = 5,5 % en masse

P = 7,1 % en masse

S = 3,7 % en masse

15

Exemple 15 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 20,0 g d'acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 20,0 g d'huile 130 Neutral, 5,5 g de chaux CaO , 6,96 g de pentoxyde de phosphore et 250 ml de tétrahydrofuranne. Après

20 mélange, on introduit goutte à goutte, à une température n'excédant pas 50°C une solution de 2,60 g d'eau dans 50 ml de tétrahydrofuranne. On porte ensuite le milieu à 50°C pendant 4 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille

25 43,1 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :

Ca = 4,10 % en masse

P = 3,30 % en masse

- Exemple 16 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et
- 30 Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 20,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 20,0 g d'huile 130 Neutral, 20,0 g de chaux CaO , 4,96 g de pentoxyde de phosphore, 250 ml de xylène et 80 ml de tétrahydrofuranne. Après mélange, on introduit goutte à goutte, à une température n'excédant pas 50°C , une solution de 0,80 g d'eau et de 2,86 g de méthanol dans 80

ml de tétrahydrofuranne. On porte ensuite le milieu à une température comprise entre 30°C et 50°C pendant 4 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 44 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :

5

Ca = 5,25 % en masse

P = 4,05 % en masse

- Exemple 17 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 20,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 20,0 g d'huile 130 Neutral, 20,0 g de chaux CaO, 7,0 g d'anhydride borique B₂O₃, 350 ml de xylène et 100 ml de tétrahydrofuranne. Après mélange, on introduit goutte à goutte, à une température n'excédant pas 50°C, une solution de 5,4 g d'eau et de 2,7 g de chlorure de méthyltriocetylammmonium dans 50 ml de tétrahydrofuranne. On porte ensuite le milieu à une température comprise entre 50°C et 70°C pendant 2 heures, puis, après élimination du tétrahydrofuranne et de l'eau par distillation, on chauffe le milieu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat..
- On recueille 45 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :

Ca = 4,82 % en masse

B = 2,81 % en masse

- Exemple 18 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 20,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 20,0 g d'huile 130 Neutral, 22,7 g de chaux CaO, 15,0 g de pentasulfure de phosphore, 6,9 g de pentoxyde de phosphore, 450 ml de xylène et 100 ml de tétrahydrofuranne. Après mélange, on introduit goutte à goutte, à une température n'excédant pas 50°C, une solution de 12,16 g d'eau dans 50 ml de tétrahydrofuranne. On porte ensuite le milieu à une température comprise entre 50°C et 70°C pendant 2 heures puis, après élimination du tétrathydrofuranne et de l'eau par distillation, on chauffe le milieu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à

l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 48 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :

	Ca	= 7,6 % en masse
5	P	= 5,8 % en masse
	S	= 1,9 % en masse

Exemple 19 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 30,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 30,0 g d'huile 130 Neutral, 30,0 g de chaux CaO 17,5 g de pentasulfure de phosphore, 400 ml de xylène et 100 ml de tétrahydrofurane. Après mélange, on introduit goutte à goutte, à une température n'excédant pas 50°C, une solution de 14,19 g dans 150 ml de tétrahydrofurane. On porte ensuite le milieu à une température comprise entre 50°C et 70°C pendant 2 heures. Après élimination du tétrahydrofurane et de l'eau par distillation, on introduit 5,0 g d'acide orthoborique H₃BO₃, 2,5 ml de méthanol, 5,0 g de chaux CaO, puis on maintient la température à 45°C pendant 7 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 79 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :

	Ca	= 9,7 % en masse
	P	= 3,7 % en masse
	S	= 7,5 % en masse
25	B	= 1,0 % en masse

Exemple 20 : Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un séparateur de Dean et Stark et d'une ampoule de coulée, on introduit 20,0 g d'un acide alkylarylsulfonique de masse molaire équivalente égale à 700, 20,0 g d'huile 130 Neutral, 25,0 g de chaux CaO, 15,0 g de pentasulfure de phosphore, 350 ml de xylène et 100 ml de tétrahydrofurane. Après mélange, on introduit goutte à goutte, à une température n'excédant pas 50 °C, une solution de 8,54 g d'eau et de 6,51 g de méthanol dans 80 ml de tétrahydrofurane. On porte ensuite le milieu à une température comprise entre 50°C et 70°C pendant 5 heures puis, après élimination du tétrahydrofurane et de l'eau

par distillation, on chauffe le milieu à la température de reflux du xylène pendant 2 heures. Après retour à la température ambiante, on procède à la filtration du milieu, puis à l'évaporation sous pression réduite du filtrat. On recueille 41,0 g d'un produit homogène, limpide et liquide, qui contient :

5

Ca = 4,8 % en masse

P = 1,0 % en masse

S = 5,4 % en masse

10 Exemple 21 : Examen des produits par dialyse dans l'heptane à travers une membrane en latex.

15 Les produits des exemples 1 à 3, 6 à 11 et 15 à 18 précédents sont soumis à une dialyse en solution dans l'heptane normal à travers une membrane en latex. Pour chaque essai, on détermine la fraction massique ayant dialysé (dialysat) et celle n'ayant pas dialysé (concentrat), cette dernière constituant la partie colloïdale. On détermine également pour chaque fraction la concentration en phosphore et/ou en soufre et/ou en bore. Les résultats figurent dans le tableau I ci-après.

Tableau I

PRODUIT DE L'EXEMPLE	CONCENTRAT				DIALYSAT			
	Quantité % (% en masse)	Teneur en éléments (% en masse)			Quantité % (% en masse)	Teneur en éléments (% en masse)		
		B	P	S		B	P	S*
1	54,2	4,5	4,9	10,5	45,8	0,0	0,0	0,3
2	46,7				53,2			
3	52,0				48,0			
6	45,4				56,4			
7	49,3				50,7			
8	59,8				40,2			
9	54,9				45,1			
10	54,4				55,6			
11	59,6				40,4			
15	44,4				55,6			
16	43,4	7,1	6,5		56,6	0,0	0,0	
17	39,3				60,7			
18	52,2				47,8			

5 * la teneur en soufre de l'huile utilisée lors de la synthèse est de 0,3 % en masse.

10 L'examen des résultats indique que le soufre, le bore, le phosphore contenus dans les produits de l'invention se retrouvent intégralement après dialyse dans le concentrat (c'est à dire dans la fraction colloïdale), et sont absents du dialysat.

Exemple 22 : Évaluation des propriétés antiusure et extrême-pression

Les produits des exemples 6 à 8, 12 et 19 sont évalués pour leurs propriétés antiusure et extrême-pression dans une huile minérale 130 Neutral.

- 5 Les performances antiusure et extrême-pression sont évaluées sur machine 4 billes selon la procédure ASTM D 2783. Les résultats figurent dans le tableau II ci-après.

Tableau II

10

PRODUIT DE L'EXEMPLE	CONCENTRATION/ HUILE (% en masse)		PERFORMANCES ANTIUSURE ET EXTREME-PRESSION SUR MACHINE 4 BILLES		
	Additif	Ca	Indice charge/usure (daN)	Charge de soudure (daN)	Diamètre d'empreinte après 1 heure sous 40 daN (mm)
6	10	0,64	42	250	0,45
7	10	0,99	60	315	0,46
8	5	0,61	47	250	0,47
8	10	1,22	73	400	0,47
12	10	0,40	70	400	0,46
19	10	1,03	56	400	0,50
Exemples comparatifs					
Sulfonate de	5	0,59	29	170	0,75
Ca basique à	10	1,19	36	200	0,36
11,90 % de Ca					

- 15 Les additifs selon l'invention présentent des propriétés antiusure et extrême-pression marquées. Les performances obtenues sont supérieures à celles relevées pour des formulations renfermant des additifs colloïdaux surbasiques classiques.

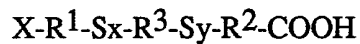
Revendications

5 1- Produit colloïdal caractérisé en ce qu'il contient au moins un élément choisi parmi le bore, le soufre et le phosphore et au moins un élément choisi parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux et le zinc à l'état colloïdal, micellisés au sein d'au moins un agent tensioactif.

10 2- Produit colloïdal selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est obtenu sous forme micellaire par réaction d'au moins un acide minéral ou organique, renfermant au moins un élément choisi parmi le bore, le soufre et le phosphore avec au moins un dérivé basique non micellisé d'au moins un métal choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux et le zinc, en présence d'au moins un agent tensioactif.

15 3- Produit colloïdal selon la revendication 2 caractérisé en ce que l'on met en jeu directement au moins un acide minéral ou organique.

20 4- Produit colloïdal selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que ledit acide minéral est l'acide orthoborique ou métaborique ou l'acide phosphorique ou ses dérivés, et ledit acide organique est un acide carboxylique soufré répondant à la formule générale



25 dans laquelle R^1 et R^2 représentent chacun un radical hydrocarboné divalent, R^3 représente une simple liaison ou un radical hydrocarboné divalent, X représente un atome hydrogène ou un groupement carboxylique ; x et y ont chacun une valeur moyenne de 1 à 4 lorsque R^3 est un radical hydrocarboné divalent et la somme (x + y) a une valeur moyenne de 1 à 4 lorsque R^3 représente une simple liaison.

30 5- Produit colloïdal selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que l'acide mis en jeu est formé in situ.

6- Produit colloïdal selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit acide est formé in situ entre d'une part un sulfure de phosphore et/ou un oxyde de phosphore et/ou un oxyde de bore, et d'autre part de l'eau et/ou un monoalcool aliphatique.

5 7- Produit colloïdal selon l'une des revendications 2 à 6, caractérisé en ce que ledit dérivé basique est un oxyde, un hydroxyde, un carbonate, ou un hydroxycarbonate de magnésium ou de calcium, ou l'oxyde de zinc.

10 8- Produit colloïdal selon l'une des revendications 2 à 7, caractérisé en ce que le dit agent tensioactif est un acide sulfonique tel qu'un acide alkylarylsulfonique et/ou un sel qui en dérive.

15 9- Produit colloïdal selon l'une des revendications 2 à 8, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en présence d'un solvant choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques ou cycloaliphatiques, les hydrocarbures aromatiques, le tétrahydrofuranne, le sulfure de carbone, et une huile de dilution.

20 10- Produit colloïdal selon l'une des revendications 2 à 9, caractérisé en ce que l'on opère en présence d'un promoteur de micellisation choisi parmi les amines, les composés d'ammonium quaternaire, l'hydrazine et les monoalcools aliphatiques.

25 11- Produit colloïdal selon l'une des revendications 2 à 10, caractérisé en ce que la réaction a lieu à une température de 20 à 140°C pendant un temps de 30 minutes à 7 heures.

30 12- Produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il renferme jusqu'à environ 10 % en masse de bore et/ou jusqu'à environ 30 % en masse de soufre, et/ou jusqu'à environ 15 % en masse de phosphore, ainsi que jusqu'à environ 25 % en masse de calcium, et/ou jusqu'à environ 20 % en masse de magnésium et/ou jusqu'à environ 25 % en masse de zinc.

13- Composition lubrifiante caractérisée en ce qu'elle comprend une proportion majeure d'au moins un lubrifiant minéral ou synthétique et une proportion mineure d'au moins un produit colloïdal selon l'une des revendications 1 à 12.

14- Composition lubrifiante selon la revendication 13, caractérisé en ce que le produit colloïdal y est incorporé à une concentration de 0,1 à 25 % en masse.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

**établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche**

FR 9213933
FA 481273

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	FR-A-1 394 739 (U.B.BRAY) * page 7, colonne 2; revendications 1,2A * ---	1-14
X	WO-A-8 804 685 (THE LUBRIZOL) * page 14, ligne 1 - ligne 28; revendications 1-17,20-28 * ---	1-14
X	GB-A-912 561 (U.A.BRAY) * page 8; exemple 12 * ---	1-14
D,A	US-A-4 328 111 (R.W.WATSON) * revendication 1 * ---	1-14
D,A	FR-A-2 645 168 (IFP) * revendications 1-12 * -----	1-14
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C10M
Date d'achèvement de la recherche 15 JUILLET 1993		Examinateur RO TSAERT L.D.C.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
& : membre de la même famille, document correspondant