



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(51) Int. Cl.³: C 07 C 93/10
 C 08 F 8/32
 C 10 L 1/22
 C 10 M 1/32

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



(12) FASCICULE DU BREVET A5

(11)

631 152

(21) Numéro de la demande: 1866/78

 (73) Titulaire(s):
 Orogil, Courbevoie (FR)

(22) Date de dépôt: 21.02.1978

(30) Priorité(s): 22.02.1977 FR 77 05006

 (72) Inventeur(s):
 Gérard Soula, Meyzieu (FR)

(24) Brevet délivré le: 30.07.1982

 (45) Fascicule du brevet
 publié le: 30.07.1982

 (74) Mandataire:
 Kirker & Cie, Genève

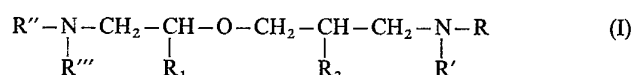
(54) Alcénylamines utilisables comme additifs pour lubrifiantes et carburants.

(57) Les alcénylamines sont préparées par action d'une polyoléfine halogénée sur au moins une polyamine à groupement éther, du type tris (amino-6 oxa-3 hexyl) amine, NN bis (amino-6 oxa-3 hexyl)ethanol amine, N ethyl NN bis (amino-6 oxa-3 hexyl) amine.

Ces nouvelles alcénylamines sont utilisables comme additifs détergents-dispersants pour huiles lubrifiantes et carburants.

REVENDEICATIONS

1. Alcénylamines de formule:



formule dans laquelle:

- R représente un groupe alcényle en C₂₀-C₃₅₀,
- R' représente un atome d'hydrogène ou le radical R,
- R₁ et R₂ sont semblables ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,
- R'' représente
 - un radical $-CH_2 - CH - O - CH_2 - CH - CH_2 - N - R'_1$

où R'₁ et R'₂ sont semblables ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou le radical R, ou

- un radical $-CH_2 - CH - OH$,

— R''' représente

- un radical $-CH_2 - CH - O - CH_2 - CH - CH_2 - N - R'_3$

où R'₃ et R'₄ sont semblables ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou le radical R, ou

- un radical $-CH_2 - CH - OH$,

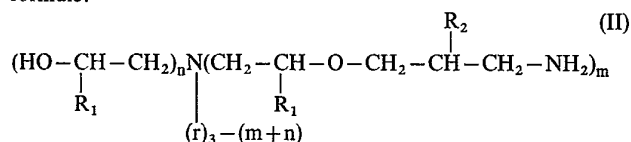
- un radical $-CH_2 - CH - CH_2 - N - R'_5$

où R'₅ et R'₆ sont semblables ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou le radical R, ou

- un groupe alcoyle en C₁-C₄ ou phényle.

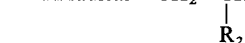
2. Alcénylamines selon la revendication 1, caractérisées en ce que R représente un groupe alcényle en C₅₀-C₃₅₀.

3. Procédé de préparation des alcénylamines selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir au moins une amine de formule:



formule dans laquelle:

- R₁ et R₂ sont semblables ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,
- r représente
 - un radical $-CH_2 - CH - CH_2 - NH_2$, ou



- un radical alcoyle en C₁-C₄ ou phényle,

— m est un nombre entier égal à 1, 2 ou 3,

— n est un nombre entier égal à 0, 1 ou 2,

— m + n étant égal à 2 ou 3,

avec une polyoléfine halogénée de formule RX, où R représente un groupe alcényle en C₂₀-C₃₅₀ et X représente du chlore ou du brome, selon un rapport molaire amine/polyoléfine halogénée compris entre 2/1 et 1/6, à une température comprise entre 120 et 200°C.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la polyoléfine halogénée contient de 50 à 300 atomes de carbone et de 1 à 1,5 atome-gramme d'halogène par molécule-gramme de polyoléfine halogénée.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la polyoléfine halogénée est un propylène halogéné, un polybutène halogéné ou un polyisobutène halogéné.

6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le rapport molaire amine/polyoléfine halogénée est compris entre 2/1 et 1/4.

7. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la réaction de l'amine de formule (II) avec la polyoléfine halogénée RX est réalisée à une température comprise entre 130 et 180°C.

8. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les amines de formule (II) sont choisies parmi la tris(amino-6 oxa-3 hexyl)amine, la N,N-bis(amino-6 oxa-3 hexyl)éthanolamine, la N-éthyl-N,N-bis(amino-6 oxa-3 hexyl)amine.

9. Alcénylamines obtenues par le procédé selon l'une des revendications 4 à 8.

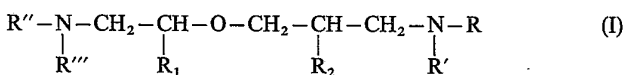
10. Utilisation des alcénylamines selon la revendication 1 comme additifs pour huiles lubrifiantes et carburants.

La présente invention a pour objet de nouvelles alcénylamines, leur procédé de préparation et leur utilisation comme additifs pour huiles lubrifiantes et carburants.

Il est connu de conférer aux huiles lubrifiantes et aux carburants des propriétés de détergence/dispersion par addition d'alcénylamines de haut poids moléculaire. A titre d'exemple, on peut citer comme alcénylamines celles décrites notamment dans les brevets français Nos 1410399 et 1410400, dans les brevets anglais Nos 1378708 et 1378709, dans le brevet belge No 307986 et dans les brevets américains Nos 3438757, 3565804, 3574576, 3755433, 3822209, 3844958, 3873277, 3873460, 3876704, 3884821.

On a trouvé une nouvelle classe d'alcénylamines conférant aux huiles lubrifiantes et aux carburants des propriétés de détergence/dispersion particulièrement intéressantes.

La présente invention a pour objet les alcénylamines de formule:



formule dans laquelle:

- R représente un groupe alcényle en C₂₀-C₃₅₀ de préférence en C₅₀-C₃₀₀,
- R' représente un atome d'hydrogène ou le radical R,
- R₁ et R₂ sont semblables ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,
- R'' représente
 - un radical $-CH_2 - CH - O - CH_2 - CH - CH_2 - N - R'_1$

où R'₁ et R'₂ sont semblables ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou le radical R, ou

- un radical $-CH_2 - CH - OH$,



— R''' représente

- un radical $-CH_2 - CH - O - CH_2 - CH - CH_2 - N - R'_3$

où R'₃ et R'₄ sont semblables ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou le radical R, ou

- un radical $-CH_2 - CH - OH$,

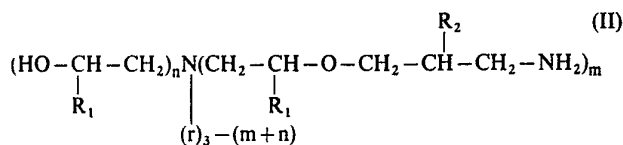


- un radical $-CH_2 - CH - CH_2 - N - R'_5$

où R'₅ et R'₆ sont semblables ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou le radical R, ou

- un groupe alcoyle en C₁-C₄ ou phényle.

Les alcénylaminés, objet de la présente invention, peuvent être préparées par action d'au moins une amine de formule:



formule dans laquelle:

- R_1 et R_2 ont la définition donnée ci-dessus,
- r représente
- un radical $-CH_2-\underset{\underset{R_2}{|}}{CH}-CH_2-NH_2$, ou

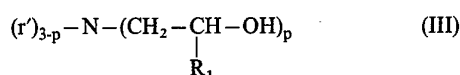
- un radical alcoyle en C_1-C_4 ou phényle,
 - m est un nombre entier égal à 1, 2 ou 3,
 - n est un nombre entier égal à 0, 1 ou 2,
 - $m+n$ étant égal à 2 ou 3,
- avec une polyoléfine halogénée de formule RX , où R a la définition donnée ci-dessus et X représente du chlore ou du brome, selon un rapport molaire amine/polyoléfine halogénée compris entre 2/1 et 1/6, de préférence entre 2/1 et 1/4, à une température comprise entre 120 et 200°C, de préférence entre 130 et 180°C.

La réaction peut être réalisée en l'absence de solvant ou en présence d'un solvant inerte tel que le xylène, l'octanol, etc. et d'un accepteur d'acide tel que le carbonate ou le bicarbonate de sodium et la chaux.

Parmi les polyoléfines halogénées pouvant être utilisées, on peut citer les polypropylènes halogénés, les polybutènes halogénés et, tout particulièrement, les polyisobutènes de masse moléculaire gramme comprise entre 300 et 5000, de préférence comprise entre 600 et 4200, possédant de 1 à 1,5 atome-gramme d'halogène par molécule-gramme de polyoléfine halogénée.

De telles polyoléfines halogénées peuvent être obtenues par tout procédé classique d'halogénéation des polyoléfines, par exemple par chloration ou bromation thermique ou photochimique.

Les polyamines de formule (II) peuvent être préparées selon le procédé décrit dans les demandes de brevet enregistrées respectivement le 18 avril 1975 et le 24 décembre 1975 sous les N^{os} 7512135 et 7539690 au nom de Rhône-Poulenc Industries; le procédé consiste en une cyanoéthylolation d'une alcanolamine de formule:



formule dans laquelle:

- R_1 a la définition donnée ci-dessus,
 - r' représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle en C_1-C_4 ou phényle,
 - p est un nombre entier égal à 2 ou 3,
- par de l'acrylonitrile ou du méthacrylonitrile, suivie d'une hydrogénation du ou des nitriles obtenus.

Parmi les polyamines de formule (II) préférentiellement mises en œuvre on peut citer:

- la tris(oxa-3 amino-6 hexyl)amine,
- la N-éthyl-N,N-bis(oxa-3 amino-6 hexyl)amine,
- la N(amino-3 propyl)-N,N bis(méthyl-2 oxa-3 amino-6 hexyl)-amine,
- la tris(méthyl-2 oxa-3 amino-6 hexyl)amine,
- la tris(diméthyl-2,5 oxa-3 amino-6 hexyl)amine,
- la tris(oxa-3 méthyl-5 amino-6 hexyl)amine,
- la N-(hydroxy-2 éthyl)-N,N-bis(oxa-3 amino-6 hexyl)amine,
- la N,N-bis(hydroxy-2 éthyl)-N-(oxy-3 amino-6 hexyl)amine,
- la N-éthyl-N-(hydroxy-2 éthyl)-N-(oxa-3 amino-6 hexyl)amine,
- la N-éthyl-N-(hydroxy-2 éthyl)-N-(oxa-3 méthyl-5 amino-6 hexyl)amine,
- la tris(oxa-3 méthyl-5 amino-6 hexyl)amine,
- la N-(hydroxy-2 éthyl)-N,N-bis(oxa-3 méthyl-5 amino-6 hexyl)-amine, et

— la N,N-bis(hydroxy-2 éthyl)-N-(oxa-3 méthyl-5 amino-6 hexyl)-amine.

Par addition aux huiles lubrifiantes et aux carburants d'une quantité mineure de leur poids, les alcénylaminés décrites ci-dessus apportent leurs propriétés détergentes/dispersantes auxdites huiles et auxdits carburants. Lesdits composés confèrent en outre aux huiles lubrifiantes des propriétés antirouille et antimoisse.

Les huiles lubrifiantes que l'on peut utiliser peuvent être choisies parmi les huiles lubrifiantes très variées, comme les huiles lubrifiantes de base naphénique, de base paraffinique et de base mixte, d'autres lubrifiants hydrocarbonés, par exemple des huiles lubrifiantes dérivées de produits de la houille, et des huiles synthétiques, par exemple des polymères d'alkylène, des polymères du type oxyde d'alkylène et leurs dérivés, y compris les polymères d'oxyde d'alkylène préparés en polymérisant l'oxyde d'alkylène en présence d'eau ou d'alcools, par exemple d'alcool éthylique, les esters d'acides dicarboxyliques, des esters liquides d'acides du phosphore, des alkylbenzènes et des dialkylbenzènes, des polylphényles, des alkylbiphénylthères, des polymères du silicium.

La quantité de nouveaux additifs à ajouter est fonction de l'utilisation future de l'huile lubrifiante à améliorer; ainsi, pour huile moteur à essence, la quantité d'additif à ajouter sera de 1 à 10%; pour une huile pour moteur Diesel, elle sera de 4 à 10%.

Les huiles lubrifiantes améliorées peuvent également contenir des adjuvants antioxydants, anticorrosion, etc.

Les carburants que l'on peut utiliser sont des hydrocarbures du type distillat du pétrole, tels que l'essence d'automobile, l'essence d'avion, les combustibles pour moteurs Diesel, le mazout, etc. La quantité, de nouveaux additifs à ajouter est de l'ordre de 5 à 6000 ppm, de préférence de l'ordre de 40 à 2000 ppm.

Les carburants améliorés peuvent également contenir des agents antidétonants, d'autres agents de dispersions, des épurateurs pour le plomb, des antioxydants, des antirouille, des antigivre, des désémulsionnants, etc.

Les exemples ci-après sont donnés à titre indicatif.

Exemple 1:

L'appareillage utilisé est constitué d'un ballon tricol de 4 l équipé d'un agitateur mécanique, d'un plongeur et d'un système de distillation suivi de deux flacons, le premier contenant de l'eau et le second de la soude à 20%.

On verse dans le ballon 2 kg (soit environ 2 mol) de polyisobutène de masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) de 960; on chauffe à 110°C et on introduit du chlore gazeux pendant 5 h à cette température.

L'analyse révèle une teneur en chlore du polyisobutène chloré préparé de 4,8% en poids.

Exemple 2:

On réalise la chloration décrite à l'exemple 1 à 110°C par introduction du chlore gazeux pendant 3 h dans 2 kg de polyisobutène de M_n de 960.

L'analyse révèle une teneur en chlore du polyisobutène chloré préparé de 3,75% en poids.

Exemple 3:

L'appareil utilisé est constitué d'un ballon tricol de 3 l équipé d'un agitateur mécanique, d'un plongeur et d'un condenseur. On verse dans le ballon 1360 g (soit 1 mol) de polyisobutène de M_n de 1360, et 1360 g de tétrachlorure de carbone. On ajoute un cristal d'iode, puis on introduit du chlore gazeux à 40°C pendant 3 h (jusqu'à la disparition de la coloration de l'iode).

On maintient la température pendant encore 1 h, puis on évapore le tétrachlorure de carbone.

L'analyse révèle une teneur en chlore du polyisobutène chloré préparé de 3,1% en poids.

Exemple 4:

L'appareil utilisé est constitué d'un ballon de 2 l équipé d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un condenseur.

On verse dans le ballon 1190 g (soit 0,35 mol) de polyisobutène de M_n de 3400, et on introduit à 90° C, goutte à goutte, 56 g de brome en 2 1/2 h.

On laisse dégazer pendant 1 h en fin de réaction.

L'analyse révèle une teneur en brome du polyisobutène bromé préparé de 2,5% en poids.

Exemple 5:

Dans un ballon tricol de 1 l équipé d'un agitateur mécanique, d'un vertex et d'un condenseur ascendant, on introduit successivement 207 g (soit 0,2 mol) de polyisobutène chloré préparé à l'exemple 1, 15 g de Na_2CO_3 , et 21,5 g (soit 0,67 mol) de tris(amino-6 oxa-3 hexyl)amine, ce qui correspond à un rapport molaire amine/polyisobutène chloré de 0,33.

Le mélange est chauffé à 160° C pendant 15 h. On refroidit à 90° C, et on ajoute alors 250 cm³ d'une solution aqueuse de soude à 10%.

On porte à reflux pendant 1 h, puis on transvase le mélange dans une ampoule à décanter. On sépare les deux phases après refroidissement.

On rajoute 350 cm³ de xylène à la phase organique pour favoriser les décantations suivantes. On procède à 6 lavages successifs avec 250 cm³ d'eau; on rajoute éventuellement 80 cm³ d'isopropanol pour favoriser la décantation.

Après filtration, les solvants sont éliminés à 140° C sous 20 mmHg.

On obtient un produit lavé et visqueux.

L'analyse de ce produit révèle un taux d'azote de 1,5% et un taux de chlore résiduel de 0,5%.

Exemple 6:

Dans un ballon tricol de 2 l équipé d'un agitateur mécanique, d'un vertex et d'un condenseur ascendant, on introduit successivement 1007 g (soit environ 1 mol) du polyisobutène chloré préparé à l'exemple 1, 15 g de Na_2CO_3 et 152 g d'un mélange d'amines contenant 75% de tris(amino-6 oxa-3 hexyl)amine et 25% de N,N-bis(amino-6 oxa-3 hexyl)éthanolamine, ce qui correspond à un rapport molaire amine/polybutène chloré d'environ 0,5.

Le mélange est chauffé à 140° C pendant 15 h.

On refroidit à 90° C, et on ajoute alors 200 cm³ d'une solution aqueuse de soude à 10%.

Le mélange est ensuite traité comme à l'exemple 5.

On obtient en fin de traitement un produit clair, dont l'analyse révèle la présence de 2,1% d'azote et 0,6% de chlore résiduel.

Exemple 7:

Dans un ballon tricol de 6 l équipé d'un agitateur mécanique, d'un vertex et d'un condenseur ascendant, on introduit successivement 2800 g (soit environ 2 mol) du polyisobutène chloré préparé à l'exemple 3 et 215 g de tris(amino-6 oxa-3 hexyl)amine (soit 0,67 mol), ce qui correspond à un rapport molaire/polyisobutène de 0,33.

Le mélange est chauffé à 160° C pendant 18 h. On refroidit à 100° C, et on ajoute alors 2 l d'une solution aqueuse de soude à 10%.

Ce mélange est ensuite traité comme à l'exemple 5.

On obtient en fin de traitement un produit clair, dont l'analyse révèle la présence de 1,25% d'azote et 0,3% de chlore résiduel.

Exemple 8:

Dans un ballon tricol de 10 l équipé d'un agitateur mécanique, d'un vertex et d'un condenseur à reflux, on introduit successivement 3400 g (soit 1 mol) du polyisobutène bromé préparé à l'exemple 4, 2,6 l de xylène, 10 g de Na_2CO_3 et 145 g d'un mélange d'amines contenant 50% en mole de bis(amino-6 oxa-3 hexyl)éthanolamine et

50% en mole de tris(amino-6 oxa-3 hexyl)amine, ce qui correspond à un rapport molaire amine/polyisobutène bromé d'environ 0,5.

Le mélange est chauffé à 135° C pendant 18 h. On refroidit à 90° C, et on ajoute alors 1 l d'une solution aqueuse de soude à 10%.

Le mélange est ensuite traité comme à l'exemple 5.

On obtient un produit clair, dont l'analyse révèle la présence de 0,65% d'azote et 0,2% de brome résiduel.

Exemple 9:

Dans un ballon tricol de 10 l équipé d'un agitateur mécanique, d'un vertex et d'un condenseur à reflux, on introduit successivement 3400 g (soit 1 mol) du polyisobutène bromé préparé à l'exemple 4, 2,6 l de xylène et 282 g (soit 0,9 mol) de tris(amino-6 oxa-3 hexyl)amine, ce qui correspond à un rapport molaire amine/polyisobutène de 0,9.

Le mélange est chauffé à 135° C pendant 21 h.

On refroidit à 90° C, et on ajoute ensuite 2 l d'une solution aqueuse de soude à 10%.

Le produit est traité selon la méthode décrite à l'exemple 5.

On obtient un produit clair, dont l'analyse révèle la présence de 0,5% d'azote et 0,1% de brome résiduel.

Exemple 10:

Dans un ballon tricol de 10 l équipé d'un agitateur mécanique, d'un vertex et d'un condenseur à reflux, on introduit successivement 2880 g (soit 3 mol) du polyisobutène chloré préparé à l'exemple 2, 2 l de xylène et 667 g (soit 2,7 mol) de N,-éthyl-N,N-bis(amino-6 oxa-3 hexyl)amine, ce qui correspond à un rapport molaire amine/polyisobutène chloré de 0,9.

Le mélange est chauffé à 135° C pendant 18 h. On refroidit à 90° C, et on ajoute alors 2 l d'une solution aqueuse de soude à 10%.

Le mélange est ensuite traité comme à l'exemple 5. On obtient un produit clair, dont l'analyse révèle la présence de 2,2% d'azote et 0,2% de chlore résiduel.

Exemple 11:

Dans un ballon tricol de 6 l équipé d'un agitateur mécanique, d'un vertex et d'un condenseur ascendant, on introduit successivement 1035 g (soit environ 1 mol) de polyisobutène chloré préparé à l'exemple 1, 2,5 l d'octanol, 53 g de Na_2CO_3 et 80 g (soit 0,25 mol) de tris(amino-6 oxa-3 hexyl)amine, ce qui correspond à un rapport molaire amine/polyisobutène chloré de 0,25.

Le mélange est chauffé à 160° C pendant 15 h. On refroidit à 90° C, et on ajoute alors 1 l d'une solution aqueuse de soude à 10%.

On porte à reflux pendant 1 h puis on transvase le mélange dans une ampoule à décanter; on sépare les deux phases.

Le mélange est ensuite traité comme à l'exemple 5.

On obtient en fin de traitement un produit clair dont l'analyse révèle la présence de 0,9% d'azote et 0,5% de chlore.

Exemple 12:

Dans l'appareillage décrit à l'exemple 10, on introduit successivement 3400 g (soit 1 mol) de polyisobutène bromé préparé à l'exemple 4 et 576 g (soit 1,8 mol) de tris(amino-6 oxa-3 hexyl)amine, ce qui correspond à un rapport molaire amine/polyisobutène chloré de 1,8, et 2 l d'octanol.

Le mélange est chauffé à 160° C pendant 15 h. On refroidit à 90° C, et on ajoute alors 1 l d'une solution aqueuse de soude à 10%.

Le mélange est ensuite traité comme à l'exemple 5. On obtient en fin de traitement un produit clair, dont l'analyse révèle la présence de 0,8% d'azote et 0,1% de brome.

Exemple 13:

Dans l'appareillage décrit à l'exemple 11, on introduit successivement 2070 g (soit environ 2 mol) de polyisobutène chloré préparé à l'exemple 1, 106 g de Na_2CO_3 et 189 g (soit 1 mol) de tétraéthylène-pentamine, ce qui correspond à un rapport molaire amine/polyisobutène chloré de 0,5.

Le mélange est chauffé à 160° C pendant 18 h.

On refroidit à 90° C, et on introduit alors 2 l d'une solution aqueuse de soude 10N.

Le mélange est traité selon la méthode décrite à l'exemple 5.

L'analyse du produit fini révèle la présence de 1,43 % d'azote et 0,2 % de chlore résiduel.

Exemple 14:

Les produits de l'invention obtenus selon les exemples 5 à 12 ci-dessus ont été testés sur le plan de leurs propriétés dispersantes dans les lubrifiants. L'étude du pouvoir dispersif a été conduite selon la méthode à la tâche décrite dans le tome I de l'ouvrage de A. Schilling «Les huiles pour moteurs et le graissage des moteurs», édition 1962, p. 89-90.

La méthode est réalisée à partir de 20 g d'huile SAE 30, auxquels on ajoute 5 g de sludge provenant d'un moteur Petter AV1 et contenant environ 2 % de matières charbonneuses.

On a préalablement ajouté à l'huile SAE 30 la formulation suivante (les quantités des différents additifs étant données pour 1 kg d'huile):

- 50 mmol de dispersant à étudier,
- 30 mmol d'alkylbenzène sulfonate de calcium,
- 30 mmol d'alkylphénate de calcium suralcalinisé, et
- 15 mmol de dihexyldithiophosphate de zinc.

Le mélange huile additivée/sludge est séparé en 5 fractions qui sont agitées et soumises aux 5 traitements thermiques suivants:

- une fraction soumise à un chauffage à 50° C pendant 10 min,
- une fraction soumise à un chauffage à 200° C pendant 10 min,
- une fraction soumise à un chauffage à 250° C pendant 10 min,
- une fraction soumise à un chauffage à 50° C pendant 10 min en présence de 1 % d'eau, et
- une fraction soumise à un chauffage à 200° C pendant 10 min en présence de 1 % d'eau.

Une goutte de chaque mélange obtenu après traitement thermique est déposée sur un papier-filtre.

La cotation est effectuée au bout de 48 h. Pour chaque tache, on calcule le pourcentage de produit dispersé par rapport à la tache d'huile, en faisant le rapport des diamètres respectifs de la tache d'huile et du produit dispersé. Plus le pourcentage de produit dispersé est élevé, meilleure est la dispersion vis-à-vis du sludge.

On obtient ainsi les cotations figurant au tableau final.

Exemple 15:

Les propriétés anti-rouille des produits des exemples 5 à 12 sont testées dans l'huile SAE 30 à laquelle on a ajouté la formulation de l'exemple précédent, pour 1 kg d'huile:

- 50 mmol des produits des exemples 5 à 12,

- 30 mmol d'alkylbenzènesulfonate de calcium,
- 30 mmol d'alkylphénate de calcium suralcalinisé, et
- 16 mmol de dihexyldithiophosphate de zinc.

Le principe du test consiste à ajouter à l'huile à étudier les produits susceptibles de se trouver dans les gaz de blow-by et jouant un rôle dans la formation de la rouille sur l'ensemble poussoir et tige de soupape, et à immerger pendant un certain temps dans le mélange ainsi formé une pièce faisant partie de l'ensemble précédent. La rouille formée est cotée visuellement.

Le test est réalisé par:

- introduction de 700 g d'huile dans un ballon et chauffage à 50° C sous agitation,
- addition successive, lorsque la température est stabilisée, de 20 cm³ d'une solution aqueuse de formol à 30 %, 4,5 cm³ de méthanol, 5 cm³ d'un mélange 50/50 de dichloréthane et dibromoéthane et 8,5 cm³ d'une solution aqueuse d'acide nitrique à 78,5 %, et
- immersion pendant 19 h d'une pièce de l'ensemble poussoir et tige de soupape.

Lorsqu'il n'y a pas d'attaque, on attribue au produit la note 20;

lorsque l'attaque est très importante on attribue la note 0.

Les résultats des cotations figurent dans le tableau final.

Exemple 16:

Les propriétés anti-mousse des produits des exemples 5 à 12 sont mesurées selon la norme ASTM D 89263 dans l'huile SAE 30 à laquelle on a ajouté la formulation indiquée aux exemples 14 et 15.

Les résultats des cotations figurent dans le tableau final.

A titre comparatif, on donne au tableau final le résultat des tests des propriétés dispersantes, anti-rouille et anti-mousse réalisés dans les conditions décrites aux exemples 14 et 16, sur une alcénylamine antérieure dérivée de la tétraéthylènepentamine décrite à l'exemple 13.

Produit de l'exemple N°	Performances		
	Dispersion	Anti-rouille	Anti-mousse
5	410	16	100-300
6	440	17	100-300
7	400	16	100-300
8	430	16	100-300
9	450	15	100-300
10	400	15	100-300
11	310	14	100-300
12	470	10	100-300
13	380	12	300-500