



⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet :
27.10.93 Bulletin 93/43

⑤① Int. Cl.⁵ : **C10M 159/18, C10M 159/20,**
// C10N30:04

②① Numéro de dépôt : **90401695.3**

②② Date de dépôt : **15.06.90**

⑤④ **Additifs surbasés pour huiles lubrifiantes renfermant un complexe du molybdène, leur procédé de préparation et compositions renfermant lesdits additifs.**

Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.

③⑦ Priorité : **19.06.89 FR 8908095**

④③ Date de publication de la demande :
27.12.90 Bulletin 90/52

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :
27.10.93 Bulletin 93/43

⑥④ Etats contractants désignés :
BE DE ES GB IT NL

⑤⑥ Documents cités :
EP-A- 0 184 043
EP-A- 0 205 165
GB-A- 796 732
GB-A- 882 295
GB-A- 997 335
GB-A- 2 053 267
US-A- 3 541 014
US-A- 4 601 837

⑦③ Titulaire : **SOCIETE NATIONALE ELF**
AQUITAINE
Tour Elf, 2, Place de la Coupole, La Défense 6
F-92400 Courbevoie (FR)

⑦② Inventeur : **Gallo, Roger**
136 La Salle
F-13320 Bouc bel Air (FR)
Inventeur : **Hoornaert, Pierre**
66 Rue Nicolas Boileau
F-69780 Saint Pierre de Chandieu (FR)
Inventeur : **Roman, Jean-Philippe**
8 Rue Henri IV
F-69002 Lyon (FR)

⑦④ Mandataire : **Boillot, Marc**
SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE
Division Propriété Industrielle Tour Elf
F-92078 Paris la Défense Cédex 45 (FR)

EP 0 404 650 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

Cette invention concerne des additifs surbasés pour huiles lubrifiantes renfermant un complexe organique du molybdène pratiquement insoluble dans les hydrocarbures.

5 Les additifs surbasés sont des sels de métaux alcalins ou alcalinoterreux d'acides organiques, surbasés par carbonatation avec l'anhydride carbonique. Le terme surbasé est utilisé pour désigner l'excès de métal alcalin ou alcalinoterreux par rapport à la quantité stœchiométrique nécessaire pour neutraliser l'acide organique utilisé.

10 La structure des additifs surbasés est celle d'une dispersion colloïdale dont les micelles renferment le carbonate de métal alcalin ou alcalinoterreux formé lors de la carbonatation. Les micelles sont stabilisées par les sels de métaux alcalins ou alcalinoterreux d'acides organiques qui ont un effet détergent.

Les sels d'acides organiques utilisés dans les additifs surbasés sont en général les sulfonates, les salicylates ou les phénates sulfurisés, décrits respectivement des les brevets US 4 604 219, EP-A 279 493 et FR 2 305 494.

15 Ces additifs surbasés sont particulièrement utiles dans les lubrifiants utilisés dans les moteurs à combustion interne du type "essence" ou du type "diesel".

Grâce à leur effet détergent et dispersant, ils évitent la formation de laques et de vernis et maintiennent en dispersion les suies issues de la combustion incomplète du carburant.

20 Une autre fonction importante de ces additifs est la neutralisation des composés acides, comme des acides organiques formés par oxydation de l'huile et les acides formés lors de la combustion des produits soufrés apportés par les combustibles.

Cette fonction de neutralisation est particulièrement appréciée lors de l'utilisation de combustibles riches en soufre, comme les fuels lourds utilisés dans les moteurs marins.

25 Il est connu par ailleurs, d'utiliser dans les lubrifiants des additifs au molybdène comme réducteurs de frottement. Le produit le plus anciennement utilisé est le bisulfure de molybdène sous forme de dispersion stable.

Pour éviter les opérations de broyage et de mise en dispersion stable du bisulfure de molybdène, on a proposé l'utilisation de composés organiques oléosolubles du molybdène, qui peuvent être incorporés directement dans les lubrifiants.

30 Parmi les composés oléosolubles du molybdène on peut citer les dithiocarbamates (EP-A 205 165), et les complexes du molybdène avec l'oxazoline (US 4 176 073). Les complexes du molybdène avec les composés renfermant un azote basique issu de succinimides, amides, phosphonamides ou bases de Mannich sont utilisés sous forme sulfurisés (US 4 263 152, US 4 369 119, US 4 395 343).

On connaît également des additifs surbasés au molybdène. Le molybdène est incorporé sous forme d'un composé minéral, pendant (US 4 601 837) ou après (US 3 496 105) le surbasage.

35 Nous avons trouvé maintenant de façon inattendue qu'il était possible d'incorporer dans les additifs surbasés des dérivés du molybdène pratiquement insolubles dans les hydrocarbures, car ces dérivés se solubilisent pendant la réaction de surbasage.

Nous ne voulons pas être limités par cette explication mais nous suggérons que le dérivé du molybdène est incorporé dans les micelles de la dispersion colloïdale avec le carbonate de métal alcalin ou alcalinoterreux.

40 L'incorporation du dérivé du molybdène dans la micelle résulte dans la formation d'un additif unique multifonctionnel, ayant les propriétés des additifs surbasés et ceux des dérivés du molybdène. L'avantage de cet additif multifonctionnel par rapport aux mélanges de détergents surbasés et de dérivés oléosolubles du molybdène, réside dans leur plus grande stabilité et le fait qu'il n'y a pas de compétition entre les deux additifs pour l'accès à la surface métallique à lubrifier.

45 Les additifs selon l'invention présentent des propriétés antiusure, réductrice de friction et antioxydante dans les formulations lubrifiantes.

50 Cette invention concerne donc des additifs surbasés pour huiles lubrifiantes, composés d'au moins un détergent et d'un carbonate de métal alcalin ou alcalino-terreux dans une huile diluante se présentant sous la forme d'une dispersion colloïdale dont les micelles renferment ledit carbonate caractérisés en ce que au moins un complexe organique du molybdène pratiquement insoluble dans les hydrocarbures est incorporé dans les micelles de la dispersion colloïdale.

Parmi les complexes organiques du molybdène conviennent tout particulièrement les complexes amine-molybdène.

55 Les complexes amine-molybdène sont préparés par réaction d'un composé minéral du molybdène à réaction acide, avec une amine.

Parmi ces composés du molybdène on peut énumérer l'acide molybdique, les molybdates alcalins, le sodium hydrogène molybdate, le molybdate d'ammonium, le MoOCl_4 , le MoO_2Br_2 , le $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ et le trioxyde de molybdène.

On utilise de préférence le molybdate de sodium et le molybdate d'ammonium.

Les amines utilisées sont de structure aliphatiques ou aromatiques.

5 Parmi les amines aliphatiques conviennent des amines primaires, secondaires ou tertiaires condition de former avec des composés du molybdène des complexes pratiquement insolubles dans les hydrocarbures. L'emploi des amines primaires, dont les complexes avec le molybdène sont très peu solubles dans les hydrocarbures est particulièrement recommandé.

Parmi les amines primaires nous citerons l'oleylamine, la stéarylamine, la dodécylamine, la ter-dodécylamine, l'éthyl-2-hexylamine et la cyclohexylamine.

10 Le groupe amine peut être attaché à un carbone primaire, comme dans les amines déjà citées, mais également à un carbone secondaire ou tertiaire, comme dans le 1-amino-1,1-diméthyl-décane et le 1-amino-1,1-diméthyl-dodécane.

L'utilisation de certaines amines secondaires peut être recommandée. Ainsi les amines secondaires, dans lesquelles le nombre total de carbone ne dépasse pas 12, donnent en général avec le molybdène, des complexes insolubles dans les hydrocarbures.

Parmi les amines aromatiques nous pouvons mentionner la para-dodécylaniline.

L'utilisation des diamines ayant un groupe amine primaire est également recommandée.

20 Les diamines de la formule générale $R_1R_2N-(CH_2)_n-NH_2(I)$ où R_1 et R_2 identiques ou différents représentent l'hydrogène ou un radical aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C_1 à C_{30} et de préférence en C_8 à C_{20} , un des radicaux R_1 ou R_2 représentant obligatoirement un radical aliphatique et n étant compris entre 1 et 8 et de préférence entre 2 et 4, forment des complexes très peu solubles dans les hydrocarbures.

Certaines des diamines de formule générale (I) sont commercialisées par la société CECA S.A. sous la dénomination de DINORAM.

25 Dans la série DINORAM, R_1 représente l'hydrogène et R_2 des radicaux aliphatiques saturés ou insaturés issus d'acides gras. Il s'agit en général de mélanges contenant des radicaux alkyle de C_{12} à C_{18} .

Le complexe amine-molybdène est en général préparé en milieu aqueux. L'amine est ajoutée à une solution aqueuse de composé minéral de molybdène.

Le milieu réactionnel est maintenu à une température comprise entre 20 et 100°C, de préférence entre 50 et 90°C, pendant 0,5 à 3 heures après l'addition de l'amine.

30 La quantité d'acide nécessaire à la neutralisation du milieu réactionnel est ajoutée avant ou après l'introduction de l'amine. On utilise un acide minéral fort, de préférence l'acide sulfurique.

Le complexe amine-molybdène précipite. Il est récupéré par filtration, lavé à l'eau et éventuellement séché.

Le complexe présente un aspect solide ou pateux, selon le type d'amine utilisé. Sa couleur varie du blanc au bleu. Il est pratiquement insoluble ou très peu soluble dans les hydrocarbures.

35 Le rapport atomique de l'azote au molybdène dans le complexe est en général compris entre 0,25 et 4 et de préférence entre 0,5 et 2.

La teneur en molybdène du complexe varie en fonction de la nature de l'amine utilisée: elle est comprise entre environ 10 et 45 %.

40 Parmi les complexes organique du molybdène on peut également citer les complexes avec des composés oxygénés.

Conviennent tout particulièrement les glycols 1-2, 1-3 et 1-4. On utilise de préférence l'éthylène glycol et le propylène glycol.

Parmi les polyols nous pouvons mentionner le glycerol et le triméthylol propane.

45 Certaines amines, ou polyamines alkoxylées, de préférence avec l'oxyde de l'éthylène ou l'oxyde de propylène conviennent également. Nous pouvons mentionner les dérivés de la diethanolamine ou de la tri-ethanolamine.

La préparation de ces complexes peut être réalisée par chauffage à 90-100°C du composé oxygéné, en présence d'un composé du molybdène, comme le molybdate d'ammonium. L'eau produite par la réaction est éliminée sous courant d'azote.

50 La teneur en molybdène des complexes obtenus varie entre 7 et 50 % poids, selon le degré d'élimination du composé oxygéné non réagi.

Le complexe organique du molybdène peut être sulfurisé par exemple par action de l'anhydride sulfurique (H_2S) sur une suspension du complexe dans un solvant aromatique comme le xylène ou le toluène, à une température comprise entre 40°C et 100°C. Dès l'introduction de l'anhydride sulfurique, la couleur de la suspension passe du bleu-vert à l'orangé puis au rouge. La quantité d'anhydride sulfurique introduite est telle que le rapport atomique du soufre au molybdène soit compris entre environ 1 et 3.

Le procédé de préparation d'additifs surbasés selon l'invention consiste à carbonater un mélange renfermant un détergent ou un précurseur de détergent, un dérivé d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, un promoteur azoté et/ou oxygéné, éventuellement un solvant hydrocarboné, une huile diluante et/ou de l'eau, caractérisé

en ce que ledit mélange renferme au moins un complexe organique du molybdène pratiquement insoluble dans les hydrocarbures.

Parmi les détergents utilisables dans le cadre de l'invention on peut citer les sulfonates, les phénates, les naphtenates, les salicylates, les phosphonates et les thiophosphonates alcalins ou alcalinoterreux solubles dans le milieu hydrocarboné.

Les acides sulfoniques utilisés pour la préparation des sulfonates peuvent être d'origine pétrolière ou synthétique. Les acides sulfoniques pétroliers sont préparés par sulfonation d'huiles issues de la distillation du pétrole. Leur structure ne correspond pas à une formule bien définie mais leur poids moléculaire moyen doit être au moins égal à 300.

Les acides sulfoniques synthétiques sont préparés par alkylation de composés aromatiques comme le benzène, toluène, xylène ou naphthalène avec des coupes oléfiniques puis par sulfonation de l'alkylat obtenu. La structure des chaînes alkyles fixées sur le noyau est linéaire ou ramifiée selon les oléfines utilisées pour l'alkylation. Le nombre d'atomes de carbone par chaîne alkyle est supérieur ou égal à 8.

La préparation du sulfonate de métal alcalin ou alcalinoterreux est réalisée par mise en contact de l'acide sulfonique avec un dérivé de métal alcalin ou alcalinoterreux (oxyde ou hydroxyde préférentiellement) dans un solvant hydrocarboné, éventuellement en présence d'un alcool.

Les phénates de métal alcalin ou alcalinoterreux sont préparés dans des conditions analogues ou sensiblement différentes pour ce qui est de la température, à partir d'alkylphénol ou d'alkylphénol sulfurisé. Le noyau phénol peut porter une ou deux chaînes alkyl linéaires ou ramifiées, comptant au moins huit atomes de carbone. Le composé le plus répandu est le dodécylphénol.

La sulfurisation éventuelle du phénol est réalisée par action du monochlorure de soufre $S_2 Cl_2$ ou par action du soufre élémentaire à des températures allant de 150 à 200°C. Le produit sulfurisé contient environ 1 à 1,5 atomes de soufre par noyau phénolique.

Les acides alkylsalicyliques sont préparés par alkylation de l'acide salicylique ou par carboxylation sous pression des alkylphénols. La chaîne alkyl contient un minimum de 12 atomes de carbone.

Les phosphonates et thiophosphonates sont préparés par action de P_2O_5 ou P_2S_5 sur un polyisobutène puis neutralisation par un oxyde ou hydroxyde alcalin ou alcalinoterreux. Le poids moléculaire du polyisobutène est compris entre 300 et 2000.

Tous ces détergents peuvent être utilisés en mélange avec des dispersants solubles en milieu hydrocarboné par exemple du type alkylsuccinimide ou esters d'acides alkylsucciniques de poids moléculaire 300 à 2500.

A la place des détergents, le milieu réactionnel peut renfermer les précurseurs. Dans ce cas la neutralisation est réalisée dans le milieu réactionnel juste avant la carbonatation.

Les dérivés de métal alcalin ou alcalinoterreux peuvent être les oxydes, hydroxydes ou alcoolates. Les dérivés préférés sont les oxydes et hydroxydes.

Ceux-ci sont ajoutés au milieu réactionnel en excès stœchiométrique par rapport au détergent ou à son précurseur. L'excès stœchiométrique peut varier entre 5:1 et 30:1.

Dans le procédé selon l'invention, on introduit dans le milieu réactionnel avant carbonatation un promoteur oxygéné, qui est généralement un alcool aliphatique ou aromatique, un alkoxyalcanol, un glycol ou encore une alcanolamine. On utilise de préférence les alcools aliphatique en C_1 à C_{20} ou leurs mélanges. Les alcools aliphatiques peuvent être utilisés en mélange avec des glycols, des alkoxyalcanols ou alcanolamines.

Le rapport molaire du promoteur oxygéné au détergent est généralement compris entre 1 et 30.

L'utilisation d'un promoteur azoté est facultative. Ce promoteur azoté est généralement choisi parmi l'ammoniaque, les sels d'ammonium, les amines primaires, secondaires ou tertiaires en C_2 à C_{10} et leurs sels avec les acides carboxyliques ou l'acide borique, les polyamines ou encore les alcanolamines.

Parmi les promoteurs azotés, on préfère l'ammoniaque, le carbonate et le chlorure d'ammonium, l'éthylènediamine, l'éthanolamine ou la diéthanolamine.

Le rapport molaire du promoteur au détergent est généralement compris entre 1 et 30.

Le solvant hydrocarboné permet une homogénéisation parfaite des différents réactifs ainsi qu'un abaissement de la viscosité ce qui facilitera ultérieurement la récupération des résidus solides de carbonatation. Le solvant représente de 10 à 70 % poids du mélange réactionnel. Les solvants utilisés sont les composés aliphatiques ou aromatiques en C_6 et C_{12} . Les solvants préférés sont les solvant aromatiques comme le benzène, toluène, xylène, éthylbenzène et les aromatiques chlorés. Leur choix est dicté par les caractéristiques de l'additif recueilli, par leur point d'ébullition et par le point d'ébullition des azéotropes qu'ils peuvent former avec les promoteurs oxygénés et l'eau.

La manipulation de l'additif surbasé au molybdène, obtenu selon l'invention est facilitée par l'addition d'huile. L'huile représente environ 20 à 50 % poids de l'additif obtenu. Celle-ci peut être ajoutée au milieu réactionnel avant la carbonatation ou encore après celle-ci, c'est-à-dire juste avant l'élimination du solvant. Les huiles di-

luantes utilisées sont de nature paraffinique, du type 100 ou 150 Neutral solvant ou de nature majoritairement naphénique telle que la 100 - 150 pale solvant.

La réaction de carbonatation peut être réalisée après addition éventuelle d'eau au milieu réactionnel. L'addition d'eau s'avère particulièrement bénéfique lorsque le dérivé de métal alcalin ou alcalinoterreux est un oxyde. Généralement la quantité d'eau ajoutée est telle que le rapport molaire eau/oxyde de métal soit de l'ordre de 0,5.

La mise en oeuvre du procédé selon l'invention consiste à introduire successivement dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'une régulation de température, d'un dispositif de barbotage de gaz carbonique, d'un système de chauffage et de mise sous vide :

- 0 à 700 parties poids d'un solvant hydrocarboné
- 100 à 400 parties poids d'un détergent ou d'un précurseur de détergent
- un dérivé de métal alcalin ou alcalinoterreux en excès stoechiométrique par rapport au détergent ou à son précurseur. Cet excès stoechiométrique est compris entre 5:1 et 30:1
- un promoteur oxygéné dont le rapport molaire au détergent ou à son précurseur est compris entre 1 et 30
- éventuellement un promoteur azoté dont le rapport molaire au détergent est compris entre 1 et 30
- éventuellement une quantité d'eau telle que le rapport molaire eau/oxyde de métal soit de l'ordre de 0.5
- éventuellement de l'huile diluante en quantité telle que celle-ci représente 20 à 50 % poids de l'additif récupéré à la fin des opérations
- un complexe organique du molybdène décrit précédemment en quantité telle que la teneur en molybdène du produit fini soit comprise entre 0,1 et 10 % poids.

Dans le cas où on utilise un précurseur de détergent il est préférable d'introduire successivement le précurseur, le complexe du molybdène et enfin l'excès de dérivé de métal alcalin ou alcalinoterreux.

On réalise ensuite la neutralisation du précurseur du détergent, puis on procède à la carbonatation de l'excès stoechiométrique du dérivé de métal alcalin ou alcalinoterreux à une température comprise entre la température ambiante et la température de reflux du mélange. Le rapport molaire du CO₂ introduit à l'excès stoechiométrique de métal alcalin ou alcalinoterreux est compris entre 0,6 et 1,2. Le mélange est éventuellement stabilisé par chauffage sous vide ou sous courant d'azote de façon à éliminer les promoteurs oxygénés de bas point d'ébullition et l'eau ajoutée ainsi que l'eau produite par la carbonatation. Les résidus solides sont éliminés par centrifugation et/ou filtration à l'aide de terres à diatomées. Si l'huile diluante n'a pas été ajoutée avant carbonatation, elle est alors ajoutée avant élimination éventuelle du solvant hydrocarboné et des alcools lourds, par chauffage sous vide à des températures de l'ordre de 100 à 200°C.

Il faut remarquer que l'opération de filtration peut être réalisée après récupération du solvant.

Les produits surbasés contenant du molybdène, obtenus selon l'invention, sont limpides et stables, de coloration brune pour les sulfonates, vert foncé pour les phénates et noire pour les salicylates. La couleur est généralement rouge pour les détergents surbasés en présence d'un complexe sulfurisé.

Le taux d'incorporation du molybdène dans l'additif est proche de 100 %, nettement supérieur aux taux obtenus lors de l'incorporation de dérivés inorganiques du molybdène.

L'additif renferme entre 0,1 à 10 % poids et de préférence 1 à 4 % de molybdène.

Les additifs surbasés selon l'invention sont entièrement solubles dans les hydrocarbures. Ils sont incorporés aux huiles lubrifiantes d'origine naturelle ou synthétique à une concentration comprise entre 0,5 et 40 % poids et de préférence entre 1 et 30 % poids.

Les compositions lubrifiantes ainsi obtenues peuvent renfermer d'autres additifs, à effet antiusure, dispersant, antioxydant, et des polymères améliorant l'indice de viscosité.

Les exemples ci-dessous illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

Dans les exemples la basicité de ces additifs surbasés est caractérisée par leur valeur alcaline (VA) exprimée en mg de KOH par gramme de produit. Elle est déterminée par titration à l'aide d'un acide fort selon la norme ASTM D-2896.

Sauf indication contraire, tous les pourcentages sont en poids.

EXEMPLE A : Complexe Dinoram C/Molybdène

Dans un réacteur muni d'une régulation de température et d'un dispositif d'agitation on réalise une solution de 41,17g de molybdate de sodium Na₂MoO₄ · 2H₂O dans 100 ml d'eau. Le milieu est acidifié par addition de 55,6g d'H₂SO₄ à 30 % puis chauffé à 60°C. On procède ensuite à l'addition de 21g Dinoram C de CECA SA.

Le Dinoram C correspond à la formule R-NH-(CH₂)₃-NH₂ où R est un mélange de radicaux alkyles linéaires et saturés, à 60 % de C₁₂, 20 % C₁₄, 10 % C₁₆ et 5 % C₁₈.

Le précipité bleu est récupéré par filtration puis lavé à l'eau et au méthanol avant séchage.

On récupère finalement 47,1g de solide bleu contenant 32,6 % de molybdène et 4,4 % d'azote.

EXEMPLE B : Complexe Dinoram C/Molybdène

5

On opère comme dans l'exemple A mais l'addition de Dinoram C est effectuée à 60°C avant chauffage et avant l'acidification.

Le solide bleu pâle récupéré contient 34,1 % de molybdène 0,3 % de sodium et 4,46 % d'azote.

10

EXEMPLE C : Sulfurisation au complexe Dinoram C/Molybdène

Dans un réacteur de 250 ml équipé d'une régulation de température, d'une agitation et d'un système de barbotage de gaz, on réalise une dispersion de 20g du complexe préparé à l'exemple A dans 200 ml de xylène.

15

Dans la dispersion maintenue à 80°C on injecte 6,7g d'H₂S ; le solide rouge foncé recueilli après élimination du solvant contient 28,4 % de molybdène, 3,8 % d'azote et 23,7 % de soufre.

EXEMPLE D : Complexe Dinoram O/Molybdène

20

On opère comme dans l'exemple mais on utilise 9,68g de molybdate de sodium dans 35 ml d'eau. On ajoute à 65°C 4,8g de Dinoram O (PM 270) de CECA SA avant chauffage du milieu pendant 1 heure à 60°C

Le Dinoram O est une N-alkyle-propylène-diamine. Le radical alkyle correspond à un mélange renfermant 80 % de radical oléyle. On observe alors la formation progressive d'un solide blanc qui vire au bleu lors de l'acidification. Après lavage et séchage on récupère 8,85g d'un solide bleu contenant 23 % de molybdène.

25

EXEMPLE E : Complexe Noram C/Molybdène

30

On opère comme dans l'exemple B mais on utilise 7g de monoamine primaire Noram C de CECA SA. La Noram C est une monoamine, R-NH₂ où R est un mélange de radicaux alkyles linéaires et saturés, à 60 % de C₁₂, 20 % C₁₄, 10 % C₁₆ et 5 % C₁₈. On récupère finalement 11g d'un solide bleu clair contenant 26,7 % de molybdène.

EXEMPLE F : Complexe Stearylamine/Molybdène

35

On opère comme dans l'exemple D mais on utilise 6,74g de stéarylamine de CECA SA.

On récupère 7,68g d'un solide bleu pâle contenant 20,5 % de molybdène et 3,4 % d'azote.

EXEMPLE G : Complexe Primène 81-R/Molybdène

40

On opère comme dans l'exemple D mais on utilise 8g de Primène 81-R ROHM et HAAS (PM 185 à 213).

Le Primène 81-R est un mélange de deux monoamines, le 1-amino-1,1-diméthyl-décane et le 1-amino-1,1-diméthyl-dodécane.

On recueille 15,75g d'un produit pâteux bleu contenant 12,5% de molybdène.

EXEMPLE H : Complexe ethyl-2-hexylamine/Molybdène

45

On opère comme dans l'exemple B mais on introduit en 20 minutes 9,9g d'ethyl-2-hexylamine à 98 % dans une solution aqueuse contenant 15,44g de molybdate de sodium et maintenue à 60°C. Après chauffage de 45 minutes à 60°C, on acidifie par 23,1g d'acide sulfurique à 30 %, avant lavage et séchage du produit. Celui-ci se présente sous la forme d'un solide blanc contenant 36,8 % de molybdène et 4,38 % d'azote.

50

EXEMPLE I : Complexe p-dodécylaniline/Molybdène

55

On opère comme dans l'exemple A mais on acidifie par 65,4g d'acide sulfurique à 30 % une solution aqueuse contenant 48,4g de molybdate de sodium. La solution étant maintenue à 60°C on ajoute 52,2g de p-dodécyle aniline. Le solide pâteux bleu vert est solubilisé dans le xylène afin d'en éliminer l'eau par distillation azeotrope. On récupère après élimination du solvant 80g de solide pâteux contenant 11,5 % de molybdène et 3,41 % d'azote. On peut remarquer que les complexes préparés dans les exemples A à I sont pratiquement insolubles dans les composés hydrocarbonés ainsi d'ailleurs que dans l'eau ou les alcools.

Leur incorporation dans les additifs surbasés ne se fait donc pas par dissolution dans la phase hydrocar-

bonée, mais par incorporation du complexe dans les particules colloïdales de carbonate.

EXEMPLE 1 : (comparatif)

5

Dans un réacteur de 1 litre équipé d'une régulation de température d'un réfrigérant, d'un système d'agitation et d'un dispositif de barbotage de gaz on introduit successivement :

- 520 ml de toluène, 131,8g d'acide alkylxylènesulfonique à chaîne alkyl linéaire en C₁₆-C₁₈, de poids moléculaire 430 et à 96 % de matière active, 168g d'huile diluante 100 Neutral solvent, 113,24g de chaux éteinte à 96 % de pureté et 48 ml de méthanol.

10

Après neutralisation de l'acide sulfonique par la chaux qui peut éventuellement être réalisée par chauffage à 60°C du milieu réactionnel pendant 30 minutes, on introduit alors 55,2g de gaz carbonique dans le mélange maintenu à une température de 42°C.

Après carbonatation, on élimine le méthanol et l'eau produite par la réaction en chauffant le mélange sous vide partiel. Le milieu est clarifié par filtration en utilisant 2 % poids de Diatomées Clarcel DICS de CECA SA. Après élimination du solvant on récupère 400g de produit contenant 13,1 % de calcium.

15

VA=321. Le produit est brun limpide et stable en dilution dans les huiles minérales ou synthétiques. On n'observe aucun trouble ou aucune décantation après plusieurs semaines à 60°C.

20

EXEMPLE 2 : comparatif

On opère comme dans l'exemple 1 mais on introduit 219,2g d'acide alkyl aryl sulfonique à chaîne alkyl ramifiée (de l'acide didodecylbenzènesulfonique) dont le poids moléculaire est de 520 et à 70 % de matière active.

La quantité d'huile diluante est de 108g.

25

Le produit se présente sous la forme d'un liquide brun de VA 304. Il est stable en dilution dans les huiles lubrifiantes.

EXEMPLE 3 :

30

On opère comme dans l'exemple 1 mais on met en dispersion 30g du complexe Dinoram C/Molybdène décrit dans l'exemple A, dans 520 ml de xylène, avant l'introduction des autres réactifs. Après carbonatation et élimination de l'eau et du méthanol, les résidus solides sont éliminés par centrifugation. Après évaporation du solvant on récupère 448g de sulfonate surbasé contenant du molybdène ; VA=300, sa teneur en calcium est de 11,7 % et sa teneur en molybdène de 2,17 %. Il est stable en dilution dans les huiles lubrifiantes.

35

EXEMPLE 4

On opère comme dans l'exemple 1 mais on introduit 28g du complexe préparé dans l'exemple B dans 520 ml de toluène avant l'addition des autres réactifs.

40

On récupère un sulfonate surbasé contenant du molybdène. VA=303, la teneur en calcium est de 11,9 % et la teneur en molybdène de 1,94 %. Il est stable en dilution dans les huiles.

EXEMPLE 5

45

On opère comme dans l'exemple 2 mais on introduit 28g du complexe préparé dans l'exemple A dans 520 ml de xylène. Après carbonatation, élimination de l'eau et du méthanol, récupération des résidus solides par centrifugation puis évaporation du solvant, on recueille 440g de produit, VA=290 et contenant 1,69 % de molybdène et 11,5 % de calcium. La stabilité en dilution dans l'huile est remarquable.

50

EXEMPLE 6

On opère comme dans l'exemple 1 mais on met en suspension dans 520 ml de xylène, 28g de complexe Dinoram C/Molybdène sulfurisé comme décrit dans l'exemple C et ceci avant introduction des autres réactifs. La suite des opérations est identique à celle de l'exemple 1 à la différence près que les résidus sont éliminés par centrifugation. On recueille un sulfonate surbasé contenant du molybdène, VA=304. Les teneurs en molybdène, soufre et calcium sont respectivement de 1,63, 3,4 et 11,7 %. Le produit obtenu a une couleur brun rouge et il est stable en dilution dans les huiles lubrifiantes.

55

EXEMPLE 7

On opère comme dans l'exemple 1 mais on met en suspension 28g du complexe préparé à l'exemple H dans 520 ml de xylène avant l'introduction des autres réactifs. La procédure est la même que dans l'exemple 1 à la différence près que les résidus sont éliminés par centrifugation. On recueille un produit brun VA=353. Les teneurs en calcium et molybdène sont respectivement de 12,2 et 1,97 %. La stabilité en dilution dans les huiles lubrifiantes est parfaite.

10 EXEMPLE 8

On opère comme dans l'exemple 1 mais on introduit avant les autres réactifs 32g du complexe préparé dans l'exemple I dans 520 ml de xylène. La procédure est identique à celle de l'exemple 1 à la différence près que les résidus sont éliminés par centrifugation. Le sulfonate surbasé contenant du molybdène est brun foncé et stable dans les huiles, VA=311, ses teneurs en calcium et molybdène sont respectivement, 11,9 et 1,09 %.

15 EXEMPLE 9

On opère comme dans l'exemple 1 mais on introduit 30g du complexe préparé dans l'exemple A dans les 520 ml de toluène avant addition des autres réactifs. La suite des opérations est identique à celle de l'exemple 1 à ceci près que l'on introduit 52,7g de CO₂ lors de la carbonatation. On récupère après centrifugation 448g de sulfonate surbasé contenant du molybdène. VA=298. Les teneurs en calcium et molybdène sont respectivement de 11,7 % et 2,1 %. La stabilité dans les huiles est remarquable.

25 EXEMPLE 10

On opère comme dans l'exemple 9 mais on récupère après filtration sur Diatomées, 440g de sulfonate surbasé contenant du molybdène, VA=292. La teneur en molybdène est de 1,96 % et le produit est limpide et stable en dilution dans les huiles.

30 EXEMPLE 11

On opère comme dans l'exemple 1 mais on introduit successivement dans le réacteur - 600 ml de xylène, 132 g d'acide didodecylbenzène sulfonique de poids moléculaire 520g et à 70 % de matière active - 30g du complexe préparé à l'exemple A - 104g de chaux éteinte - 52ml de méthanol - 4,4ml d'ammoniaque et 90g d'huile diluante.

Le produit recueilli est brun, limpide et stable dans les huiles. Les teneurs en calcium et molybdène sont respectivement de 10 et 2,35.

40 EXEMPLE 12 (comparatif)

Dans un réacteur de 250 ml muni d'un réfrigérant d'une régulation de température et d'un dispositif de barbotage de gaz, on introduit 77,8g de dodécylphénol et 20g de chlorure de soufre à une température de 20 à 30°C. On chauffe le mélange sous balayage d'azote et sous agitation pendant une heure à 150°C puis 1 heure à 180°C et enfin 1 heure à 200°C. On recueille le dodécylphénol sulfurisé dont les teneurs respectives en chlore et en soufre sont de 2200 ppm et 11,4%.

Dans un autre réacteur de 250 ml muni d'un système d'agitation, d'une régulation de température et d'un dispositif de barbotage de gaz on introduit successivement 43g de dodécylphénol sulfurisé, 30g d'huile diluante 100 Neutral solvent, 90 ml de xylène, 11,8g d'oxyde de calcium, 66 ml de méthanol et 2g de nitrate de calcium Ca(NO₃)₂, 4H₂O. Le mélange est porté à reflux pendant 45 minutes avant élimination de l'eau produite par la neutralisation. On ajoute 66 ml de méthanol au mélange avant de carbonater par le gaz carbonique l'excès stœchiométrique de chaux, à une température de 50°C. Après carbonatation on élimine par chauffage sous vide partiel l'eau résiduelle et le méthanol avant de récupérer les résidus solides par filtration. Après évaporation du solvant, on recueille un dodécylphénol sulfurisé surbasé de couleur brun vert, stable dans les huiles. VA=240.

55 EXEMPLE 13

On opère comme dans l'exemple 12 mais on introduit dans le milieu réactionnel, juste après l'élimination de

l'eau de neutralisation, 5,6g du complexe amine/molybdène préparé à l'exemple B. On récupère un phénate surbasé, VA=243 et dont la teneur en molybdène est de 1,89 %. Le produit est stable en dilution dans l'huile.

5 EXEMPLE 14 (comparatif)

On opère comme dans l'exemple 1 mais on introduit dans le réacteur 312g d'acide (C₁₄, C₁₈-alkyl)salicylique, 37,5g de chaux éteinte, 150ml de méthanol et 100g d'huile diluante. Après neutralisation et carbonatation à 42°C par 7,65g de CO₂, on rajoute 30g de chaux que l'on carbonate par 10g de CO₂. On recueille un additif
10 de couleur brun foncé stable dans les huiles. Sa teneur en calcium est de 7,6 %, VA=205.

EXEMPLE 15

On opère comme dans l'exemple 14 mais on introduit avant la chaux, 27g du complexe préparé à l'exemple
15 B. Le produit recueilli à la fin des opérations est brun foncé, stable dans les huiles. VA=197, sa teneur en molybdène de 1,77 %.

EXEMPLE 16

20 Les performances des nouveaux détergents surbasés contenant du molybdène sont examinées sur des essais en laboratoire d'usure, de frottement et d'oxydation. Les matrices d'essai correspondent à des lubrifiants pour moteurs terrestre d'une part et pour moteurs marins d'autre part.
Tout d'abord les produits sont testés dans une formulation lubrifiante utilisée dans les moteurs à essence (ELF Presti 15 W 40) en simple substitution du détergent surbasé.
25 Les échantillons renferment 1,25 % de détergent surbasé.

ESSAI D'USURE et de FROTTEMENT (lubrifiant pour moteurs à essence)

Essai Falex : (selon la norme ASTM 2670).

30

L'essai est réalisé dans les conditions suivantes :

Rodage 5 minutes sous 200 lbs (normal load)

3 heures sous 540 lbs (normal load)

35 En fin d'essai on note la valeur du couple de frottement, de l'usure en nombre de dents de la roue à rochet et de la température du bain d'huile testée. (L'usure est autant plus faible que le nombre de dents, le couple de frottement et la température sont moins élevés). Le tableau 1 permet de constater que les sulfonates surbasés contenant un complexe amine-molybdène permettent une réduction de 50 à 70 % en moyenne du couple de frottement. L'utilisation d'un réducteur de frottement au molybdène classique, associé à un sulfonate de référence donne un résultat catastrophique (Exemple 1 + 1,2 % MOLYVAN L) bien que la teneur en molybdène
40 dans ce dernier cas soit de l'ordre de 1200ppm contre 250ppm pour les huiles formulées avec les sulfonates surbasés contenant du molybdène selon l'invention.

45

50

55

TABLEAU

Produit de l'exemple (1,25 %)	usure en nombre de dents	couple frottement N x cm	température huile °C
1 (comparatif)	24	164	161
4	34	81	87
9	33	63	94
6	28	102	111
7	38	84	94
10	35	51	92
2 (comparatif)	27	178	143
5	30	84	108
1 (comparatif)	rupture	190	
+	) en	en	
1,2% MOLYVAN L)	1h30	1h30	

On remarque aussi une forte diminution de l'échauffement liée à la réduction de frottement apportée par les sulfonates surbasés selon l'invention.

Machine 4 billes (selon la norme ASTM 2783-71)

Les conditions d'essai sont les suivantes

vitesse : 1500 tr/minutes

Durée : 1 heure

Charge : 60 Kg

Le tableau 2 donne les résultats obtenus après oxydation du lubrifiant pendant 24 heures à 160°C sous débit d'oxygène 15 l/heure. La cotation est obtenue par détermination du diamètre d'empreinte.

TABLEAU 2

Produit de l'exemple	Diamètre d'empreinte en mm
2 (comparatif)	1,53
5	0,82
11	0,79

On constate l'effet bénéfique de l'emploi des additifs au molybdène sur les performances antiusure du lubrifiant après oxydation.

ESSAI D'OXYDATION(TFOUT)

Le test TFOUT (thin film oxygen uptake test) est pratiqué sur les mêmes formulations essence. Il est réalisé à 160°C dans une bombe pressurisée à l'oxygène (90 psi) en présence de catalyseur métallique (Naphténate de Pb, Cu, Fe, Mn et Sn), d'eau et d'essence nitro oxydée de façon à simuler, en partie les conditions auxquelles l'huile peut être soumise dans un moteur à essence. Le tableau 3 donne des valeurs du temps d'induction c'est-à-dire le temps entre le début de l'essai et le début de la chute rapide de pression dans la bombe.

L'augmentation du temps d'induction est significative en présence de l'additif contenant le complexe molybdène-amine.

TABLEAU 3

Produit de l'exemple	Temps d'induction en mn
1 comparatif	135
4	150
9	153
2 comparatif	137
5	159

Les détergents surbasés contenant du molybdène sont ensuite testés dans une formulation lubrifiante pour moteur marin (huile cylindre).

La basicité de l'huile est de 70 mg KOH/g dont seulement 20 mg KOH/g apportés par le détergent surbasé. L'huile contient en outre 0,5 % de DTPZ.

ESSAI D'USURE et de FROTTEMENT (lubrifiants pour moteurs marin)Essai Falex :

Conditions : Rodage 5 minutes sous 300 lbs
3 heures

Charge 700 lbs (normal load)

Ces conditions sont proches de l'extrême pression. Le tableau 4 permet de constater que l'huile cylindre pour moteurs marin formulée avec les détergents surbasés selon l'invention permet de réduire significativement voire de supprimer totalement l'usure sur machine Falex.

TABLEAU 4

	Produits de l'exemple	DTPZ en %	usure en mg
5			
10	1 (comparatif)	0	163
	1 (comparatif)	0,5	180
	4	0	115
	4	0,5	73
15	9	0	1
	9	0,5	7
	10	0,5	18
20			

25 Revendications

1. Additifs surbasés pour huiles lubrifiantes composés d'au moins un détergent et d'un carbonate de métal alcalin ou alcalino-terreux dans une huile diluante se présentant sous la forme d'une dispersion colloïdale dont les micelles renferment ledit carbonate caractérisés en ce que au moins un complexe organique du molybdène pratiquement insoluble dans les hydrocarbures est incorporé dans les micelles de la dispersion colloïdale.
2. Additifs selon la revendication 1 caractérisés en ce qu'ils renferment 0,1 à 10% poids et de préférence 1 à 4% de molybdène.
3. Additifs selon la revendication 1 ou 2 caractérisés en ce que le complexe organique du molybdène est formé avec une amine.
4. Additifs selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisés en ce que le complexe amine-molybdène est préparé par réaction d'un composé minéral du molybdène à réaction acide, avec une amine.
5. Additifs selon la revendication 4 caractérisés en ce que le composé minéral du molybdène est l'acide molybdique, un molybdate alcalin, le sodium hydrogène molybdate, le molybdate d'ammonium, le MoOCl_4 , le MoO_2Br_2 , le $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ ou le trioxyde de molybdène, de préférence le molybdate de sodium ou le molybdate d'ammonium.
6. Additifs selon la revendication 4 caractérisés en ce que l'amine est une amine aliphatique primaire, secondaire ou tertiaire.
7. Additifs selon la revendication 6 caractérisés en ce que l'amine est une amine primaire, comme l'oléylamine, la stéarylamine, la dodécylamine, la ter-dodécylamine, l'éthyl-2-hexylamine, la cyclohexylamine, le 1-amino-1,1-diméthyl-décane et le 1-amino-1,1-diméthyl-dodécane.
8. Additifs selon la revendication 6 caractérisés en ce que l'amine est une amine secondaire dont le nombre total de carbones ne dépasse pas 12.
9. Additifs selon la revendication 4 caractérisés en ce que l'amine est une amine aromatique comme la para-dodécylaniline.
10. Additifs selon la revendication 4 caractérisés en ce que l'amine est une diamine ayant un groupe amine

primaire.

- 5 11. Additifs selon la revendication 10 caractérisés en ce que la diamine correspond à la formule générale $R_1R_2N-(CH_2)_n-NH_2$ (I) où R_1 et R_2 identiques ou différents représentent l'hydrogène ou un radical aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé en C_1 à C_{30} et de préférence en C_8 à C_{20} , un des radicaux R_1 ou R_2 représentant obligatoirement un radical aliphatique et n est compris entre 1 et 8 et de préférence entre 2 et 4.
- 10 12. Additifs selon la revendication 11 caractérisés en ce que dans la formule générale (I) R_1 est l'hydrogène et R_2 est un radical saturé ou insaturé issu d'acides gras ou de mélanges d'acides gras.
13. Additifs selon la revendication 12 caractérisés en ce que R_2 correspond à au moins un radical alkyl saturé ou insaturé en C_{12} à C_{18} .
- 15 14. Additifs selon l'une des revendications 3 à 13 caractérisés en ce que le rapport atomique de l'azote au molybdène du complexe est compris entre 0,25 et 4 et de préférence entre 0,5 et 2 et sa teneur en molybdène est comprise entre 10 et 45 % poids.
- 20 15. Additifs selon l'une des revendications 3 à 14 caractérisés en ce que le complexe amine-molybdène est préparé par addition de l'amine à une solution aqueuse du composé minéral de molybdène, la température étant maintenue entre 20 et 100°C, de préférence entre 50 et 90°C pendant 0,5 à 3 heures après l'addition de l'amine.
- 25 16. Additifs selon la revendication 15 caractérisés en ce que le milieu réactionnel est neutralisé par addition d'un acide minéral fort, de préférence l'acide sulfurique, avant ou après l'introduction de l'amine.
17. Additifs selon les revendications 1 ou 2 caractérisés en ce que le complexe organique du molybdène est formé avec un composé oxygéné.
- 30 18. Additifs selon la revendication 17 caractérisés en ce que le composé oxygéné est une amine ou polyamine alkoxylée.
19. Additifs selon la revendication 18 caractérisés en ce que l'amine ou polyamine est alkoxylée avec l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène.
- 35 20. Additifs selon les revendications 18 ou 19 caractérisés en ce que l'amine ou polyamine alkoxylée est un dérivé de la diéthanamine ou de la tri-éthanamine.
21. Additifs selon la revendication 17 caractérisés en ce que le composé oxygéné est un glycol 1-2, 1-3 ou 1-4, de préférence l'éthylène glycol ou le propylène glycol.
- 40 22. Additifs selon la revendication 17 caractérisés en ce que le composé oxygéné est un polyol comme le glycérol ou le triméthylolpropane.
23. Additifs selon l'une des revendications 17 à 22 caractérisés en ce que le complexe organique de molybdène renferme entre 7 et 50 % poids de molybdène.
- 45 24. Additifs selon l'une des revendications 1 à 23 caractérisés en ce que le complexe organique du molybdène est utilisé sous forme sulfurisé.
- 50 25. Additifs selon la revendication 24 caractérisés en ce que le complexe est sulfurisé par l'hydrogène sulfuré.
26. Procédé de préparation d'additifs surbasés selon les revendications 1 à 25 par carbonatation d'un mélange renfermant un détergent ou un précurseur de détergent, un dérivé d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, un promoteur azoté et/ou oxygéné et éventuellement un solvant hydrocarboné, une huile diluante et/ou de l'eau caractérisé en ce que ledit mélange à carbonater renferme au moins un complexe organique du molybdène pratiquement insoluble dans les hydrocarbures.
- 55 27. Procédé selon la revendication 26 caractérisé en ce que le détergent est choisi parmi les sulfonates, les phénates, les naphthénates, les salicylates, les phosphonates et les thiophosphonates alcalins ou alcalino-terreux.

28. Composition lubrifiante caractérisée en ce qu'elle renferme une huile lubrifiante d'origine naturelle ou synthétique et 0,5 à 40 % poids, de préférence 1 à 30 % poids d'un additif selon les revendications 1 à 25.

29. Composition selon la revendication 28 caractérisée en ce qu'elle renferme des additifs à effet antiusure, dispersant, antioxydant et des polymères améliorant la viscosité.

Patentansprüche

1. Für Schmieröle bestimmte überalkalisierte Zusätze, zusammengesetzt aus wenigstens einem Detergens und einem Alkali- oder Erdalkalimetallcarbonat in einem Verdünnungsöl, die in Form einer Kolloiddispersion mit das Carbonat enthaltenden Mizellen vorliegen, dadurch **gekennzeichnet**, daß wenigstens ein in den Kohlenwasserstoffen praktisch unlöslicher organischer Molybdänkomplex in die Mizellen der Kolloiddispersion aufgenommen ist.

2. Zusätze nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß sie 0,1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-% Molybdän enthalten.

3. Zusätze nach Anspruch 1 oder 2, dadurch **gekennzeichnet**, daß der organische Molybdänkomplex mit einem Amin gebildet ist.

4. Zusätze nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Amin-Molybdän-Komplex hergestellt ist durch Umsetzung einer anorganischen, sauer reagierenden Molybdänverbindung mit einem Amin.

5. Zusätze nach Anspruch 4, dadurch **gekennzeichnet**, daß die anorganische Molybdänverbindung Molybdänsäure, ein Alkalimolybdat, Natriumhydrogenmolybdat, Ammoniummolybdat, MoOCl_4 , MoO_2Br_2 , $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ oder Molybdäntrioxid, vorzugsweise jedoch Natrium- oder Ammoniummolybdat, ist.

6. Zusätze nach Anspruch 4, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Amin ein aliphatisches primäres, sekundäres oder tertiäres Amin ist.

7. Zusätze nach Anspruch 6, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Amin ein primäres Amin wie Oleylamin, Stearylamin, Dodecylamin, tert.-Dodecylamin, Ethyl-2-Hexylamin, Cyclohexylamin, 1-Amino-1,1-dimethyldecan und 1-Amino-1,1-dimethyl-dodecan ist.

8. Zusätze nach Anspruch 6, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Amin ein sekundäres Amin mit einer Gesamtzahl an C-Atomen von höchstens 12 ist.

9. Zusätze nach Anspruch 4, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Amin ein aromatisches Amin wie p-Dodecylanilin ist.

10. Zusätze nach Anspruch 4, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Amin ein Diamin mit einer primären Amingruppe ist.

11. Zusätze nach Anspruch 10, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Diamin der allgemeinen Formel $\text{R}_1\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ (I) entspricht, worin R_1 und R_2 gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben und für Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten, unverzweigten oder verzweigten aliphatischen $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ - oder vorzugsweise $\text{C}_8\text{-C}_{20}$ -Rest stehen, wobei einer der Reste R_1 oder R_2 unbedingt einen aliphatischen Rest darstellt und n einen Wert zwischen 1 und 8, vorzugsweise zwischen 2 und 4, bedeutet.

12. Zusätze nach Anspruch 11, dadurch **gekennzeichnet**, daß in der allgemeinen Formel I R_1 Wasserstoff und R_2 einen von Fettsäuren oder Fettsäuregemischen abgeleiteten, gesättigten oder ungesättigten Rest bedeuten.

13. Zusätze nach Anspruch 12, dadurch **gekennzeichnet**, daß R_2 wenigstens einem gesättigten oder ungesättigten $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkylrest entspricht.

14. Zusätze nach einem der Ansprüche 3 bis 13, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Atomverhältnis zwischen

Stickstoff und Molybdän im Komplex zwischen 0,25 und 4 und vorzugsweise zwischen 0,5 und 2 liegt und der Molybdängehalt zwischen 10 und 45 Gew.-%.

- 5 15. Zusätze nach einem der Ansprüche 3 bis 14, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Amin-Molybdän-Komplex hergestellt wird durch Zugabe des Amins zu einer wässrigen Lösung der anorganischen Molybdänverbindung, wobei die Temperatur zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise zwischen 50 und 90°C während 0,5 bis 3 Stunden nach Zugabe des Amins gehalten wird.
- 10 16. Zusätze nach Anspruch 15, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Reaktionsmedium durch Zugabe einer starken Mineralsäure, vorzugsweise Schwefelsäure, vor oder nach der Zugabe des Amins neutral gestellt wird.
- 15 17. Zusätze nach Anspruch 1 oder 2, dadurch **gekennzeichnet**, daß der organische Molybdänkomplex mit Hilfe einer Sauerstoff enthaltenden Verbindung gebildet wird.
18. Zusätze nach Anspruch 17, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Sauerstoff enthaltende Verbindung ein alkoxyliertes Amin oder Polyamin ist.
- 20 19. Zusätze nach Anspruch 18, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Amin oder Polymain mit Ethylen- oder Propylenoxid alkoxyliert wird.
- 20 20. Zusätze nach Anspruch 18 oder 19, dadurch **gekennzeichnet**, daß das alkoxylierte Amin oder Polyamin ein Diethanolamin- oder Triethanolaminderivat ist.
- 25 21. Zusätze nach Anspruch 17, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Sauerstoff enthaltende Verbindung ein 1-2-, 1-3- oder 1-4-Glykol, vorzugsweise Ethylen- oder Propylenglykol ist.
22. Zusätze nach Anspruch 17, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Sauerstoff enthaltende Verbindung ein Polyol wie Glycerin oder Trimethylolpropan ist.
- 30 23. Zusätze nach einem der Ansprüche 17 bis 22, dadurch **gekennzeichnet**, daß der organische Molybdänkomplex 7 bis 50 Gew.-% Molybdän enthält.
24. Zusätze nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch **gekennzeichnet**, daß der organische Molybdänkomplex in geschwefelter Form verwendet wird.
- 35 25. Zusätze nach Anspruch 24, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Komplex mit Schwefelwasserstoff geschwefelt ist.
- 40 26. Verfahren zur Herstellung überalkalisierter Zusätze gemäß den Ansprüchen 1 bis 25 durch Überführung eines ein Detergens bzw. einen Detergensprecursor, ein Alkali- oder Erdalkalimetallderivat, einen Stickstoff enthaltenden Promotor und/oder einen Sauerstoff enthaltenden Promotor und gegebenenfalls ein Kohlenwasserstofflösungsmittel sowie ein Verdünnungsöl und/oder Wasser enthaltenden Gemisches in die Carbonatform, dadurch **gekennzeichnet**, daß das in die Carbonatform überzuführende Gemisch wenigstens einen in Kohlenwasserstoffen praktisch unlöslichen organischen Molybdänkomplex enthält.
- 45 27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Detergens ausgewählt wird unter Sulfonaten, Phenolaten, Naphthenaten, Salicylaten, Phosphonaten und Alkali- oder Erdalkalithiophosphonaten.
- 50 28. Schmiermittelgemisch, dadurch **gekennzeichnet**, daß es ein Schmieröl natürlichen oder synthetischen Ursprungs und 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% eines Zusatzes nach einem der Ansprüche 1 bis 25 enthält.
- 55 29. Gemisch nach Anspruch 28, dadurch **gekennzeichnet**, daß es Verschleißfestigkeit verleihende Zusätze, einen Dispergator, ein Antioxydans und die Viskositätszahl erhöhende Polymere enthält.

Claims

1. Over-based additives for lubricating oils, composed of at least one detergent and one carbonate of an alkali metal or an alkaline earth metal in a diluent oil, in the form of a colloidal dispersion of which the micelles include the said carbonate, characterized in that at least one organic molybdenum complex which is practically insoluble in hydrocarbons is incorporated in the micelles of the colloidal dispersion.
2. Additives according to Claim 1, characterized in that they include from 0.1 to 10% by weight, preferably from 1 to 4%, of molybdenum.
3. Additives according to Claim 1 or Claim 2, characterized in that the organic molybdenum complex is formed with an amine.
4. Additives according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the amine-molybdenum complex is prepared by the reaction of a mineral molybdenum compound having acid reactions, with an amine.
5. Additives according to Claim 4, characterized in that the mineral molybdenum compound is molybdic acid, an alkali-metal molybdate, sodium hydrogen molybdate, ammonium molybdate, MoOCl_4 , MoO_2Br_2 , $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_6$ or molybdenum trioxide, preferably sodium molybdate or ammonium molybdate.
6. Additives according to Claim 4, characterized in that the amine is a primary, secondary or tertiary aliphatic amine.
7. Additives according to Claim 6, characterized in that the amine is a primary amine such as oleylamine, stearylamine, dodecylamine, terdodecylamine, ethyl-2-hexylamine, cyclohexylamine, 1-amino-1,1-dimethyldecane and 1-amino-1,1-dimethyldodecane.
8. Additives according to Claim 6, characterized in that the amine is a secondary amine of which the total number of carbon atoms does not exceed 12.
9. Additives according to Claim 4, characterized in that the amine is an aromatic amine such as paradodecylaniline.
10. Additives according to Claim 4, characterized in that the amine is a diamine having a primary amine group.
11. Additives according to Claim 10, characterized in that the diamine corresponds to the general formula $\text{R}_1\text{R}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ (I) where R_1 and R_2 are the same or different and represent hydrogen or a linear or branched saturated or unsaturated C_1 to C_{30} , preferably C_8 to C_{20} , aliphatic radical, one of the R_1 and R_2 radicals must necessarily represent an aliphatic radical, and n is between 1 and 8 and preferably between 2 and 4.
12. Additives according to Claim 11, characterized in that, in the general formula (I), R_1 is hydrogen and R_2 is a saturated or unsaturated radical derived from fatty acids or mixtures of fatty acids.
13. Additives according to Claim 12, characterized in that R_2 corresponds to at least one saturated or unsaturated C_{12} to C_{18} alkyl radical.
14. Additives according to any one of Claims 3 to 13, characterized in that the atomic ratio of nitrogen to molybdenum in the complex is between 0.25 and 4 and preferably between 0.5 and 2 and its molybdenum content is between 10 and 45% by weight.
15. Additives according to any one of Claims 3 to 14, characterized in that the amine-molybdenum complex is prepared by the addition of the amine to an aqueous solution of the mineral molybdenum compound, the temperature being kept between 20 and 100°C, preferably between 50 and 90°C, for 0.5 to 3 hours after the addition of the amine.
16. Additives according to Claim 15, characterized in that the reaction medium is neutralized by the addition of a strong mineral acid, preferably sulphuric acid, before or after the introduction of the amine.
17. Additives according to Claim 1 or Claim 2, characterized in that the organic molybdenum complex is

formed with an oxygenated compound.

- 5 **18.** Additives according to Claim 17, characterized in that the oxygenated compound is an alkoxylated amine or polyamine.
- 19.** Additives according to Claim 18, characterized in that the amine or polyamine is alkoxylated with ethylene oxide or propylene oxide.
- 10 **20.** Additives according to Claim 18 or Claim 19, characterized in that the alkoxylated amine or polyamine is a derivative of diethanolamine or of triethanolamine.
- 21.** Additives according to Claim 17, characterized in that the oxygenated compound is a 1,2, 1,3 or 1,4 glycol, preferably ethylene glycol or propylene glycol.
- 15 **22.** Additives according to Claim 17, characterized in that the oxygenated compound is a polyol such as glycerol or trimethylolpropane.
- 23.** Additives according to any one of Claims 17 to 22, characterized in that the organic molybdenum complex includes between 7 and 60% by weight of molybdenum.
- 20 **24.** Additives according to any one of Claims 1 to 23, characterized in that the organic molybdenum complex is used in the sulphurized form.
- 25.** Additives according to Claim 24, characterized in that the complex is sulphurised by hydrogen sulphide.
- 25 **26.** Method of preparing over-based additives according to Claims 1 to 25 by the carbonation of a mixture including a detergent or a detergent precursor, an alkali-metal or alkaline-earth metal derivative, a nitrogenous and/or oxygenated promoter and, optionally, a hydrocarbon solvent, a diluent oil and/or water, characterized in that the mixture to be carbonated includes at least one organic molybdenum complex which is practically insoluble in hydrocarbons.
- 30 **27.** Method according to Claim 26, characterized in that the detergent is selected from sulphonates, phenates, naphthenates, salicylates, phosphonates and thiophosphonates of alkali metals and alkaline earth metals.
- 35 **28.** Lubricant composition, characterized in that it includes a lubricating oil of natural or synthetic origin and 0.5 to 40% by weight, preferably from 1 to 30% by weight, of an additive according to Claims 1 to 25.
- 29.** Composition according to Claim 28, characterized in that it includes anti-wear, dispersant, and antioxidant additives and polymers for improving viscosity.
- 40

45

50

55