

Mélange d'alkyl-aryl-sulfonates de métaux alcalino-terreux, son application comme additif pour huile lubrifiante et procédés de préparation.

5 La présente invention a pour objet un mélange d'alkyl-aryl-sulfonates de métaux alcalino-terreux suralcalinisés, son application comme additifs détergents-dispersants pour huiles lubrifiantes et des procédés de préparation d'un tel mélange.

 Il est déjà connu de préparer des sulfonates faiblement ou
10 fortement suralcalinisés à partir d'acides sulfoniques obtenus par sulfonation de différents hydrocarbures alkylaryliques et d'un excès de base alcalino-terreuse.

 Les hydrocarbures alkylaryliques soumis à la réaction de sulfonation proviennent de l'alkylation par la réaction de Friedel et Craft de différents hydrocarbures aryliques, notamment aromatiques, par deux différents
15 types d'oléfines:

- les oléfines ramifiées qui proviennent de l'oligo-polymérisation du propylène en hydrocarbures en C_{15} à C_{42} , en particulier le tétrapolymère de propylène dimérisé en une oléfine en C_{24} , et
- les oléfines linéaires qui proviennent de l'oligo-polymérisation de
20 l'éthylène en hydrocarbures en C_{14} à C_{40} .

 Toutefois, s'il est aisé d'obtenir une bonne dispersion dans le milieu de la base alcalino-terreuse non fixée sous forme de sel lorsque l'acide sulfonique provient d'un hydrocarbure obtenu par alkylation d'un hydrocarbure arylique avec une oléfine ramifiée, il n'en va pas de même lorsque cette
25 alkylation s'effectue avec une oléfine linéaire, notamment contenant au moins 80% en moles de mono-alpha-oléfine linéaire, par suite de la formation d'une peau à l'air libre.

 Cette mauvaise dispersion est d'autant plus prononcée que le milieu contient en plus grande proportion du sulfonate, c'est à dire qu'il
30 correspond, selon la norme ASTM D-2.896, à un indice de basicité BN faible (à

savoir compris entre 3 et 60), donc à une faible teneur en chaux libre et en l'absence de gaz carbonique et de carbonate.

En effet, lors de la réaction d'alkylation avec du benzène ou un autre hydrocarbure aromatique ou aryle, la proportion molaire du groupe cyclique hydrocarboné correspondant en position 1 ou 2 de la chaîne oléfinique linéaire de départ est d'environ 25 %.

Or cette proportion élevée d'hydrocarbure alkylarylique ayant en position 1 ou 2 de la chaîne alkylique linéaire un radical aryle se traduit par un sulfonate qui, lorsqu'il est préparé selon le procédé décrit, par exemple, dans le brevet français 2.564.830 de la société OROGIL, ancienne dénomination de la demanderesse, présente des propriétés hygroscopiques telles qu'il se forme une « peau » superficielle, rendant ce produit inacceptable comme additif pour huile lubrifiante.

De plus, la formation de cette peau superficielle est généralement accompagnée d'une vitesse de filtration très lente, d'une viscosité élevée, d'une faible incorporation en calcium, d'une détérioration des performances anti-rouille et de l'apparition indésirable d'un aspect trouble, voire d'une sédimentation, lorsque le sulfonate ainsi préparé est ajouté à raison de 10 % en poids à une huile lubrifiante standard et stocké pour examen.

La demanderesse a effectué des études chromatographiques pour identifier chacun des différents isomères différant par la position du radical aryle sur l'atome de carbone de la chaîne alkylique linéaire et examiné leur influence respective sur les propriétés des alkyl-aryl-sulfonates correspondants de métal alcalino-terreux obtenus à partir de ces différents isomères.

Elle a ainsi découvert qu'elle pouvait surmonter les inconvénients ci-dessus, dans la mesure où la proportion molaire d'hydrocarbure aryle, autre que le benzène, fixé sur les atomes de carbone situés en position 1 ou 2 de la chaîne alkylique linéaire était comprise entre 0 et 13 %, de préférence entre 5 et 11 % et plus particulièrement entre 7 et 10 %.

Et cette découverte a fait l'objet d'une demande de brevet français déposée le 8 mars 1995 sous le N° 95 02709 par la demanderesse.

Elle n'était toutefois pas parvenue à obtenir de résultats satisfaisants, lorsque l'hydrocarbure aryle était du benzène car elle n'avait
5 jamais, jusqu'à présent, pu éviter la formation de peau avec l'emploi de cet hydrocarbure aromatique, même si celui-ci était alkylé avec une mono-oléfine linéaire de grande longueur de chaîne sur l'atome de carbone situé en position 1 ou 2 de ladite chaîne dans une proportion molaire comprise entre 0 et 13% et de préférence entre 5 et 11% et plus particulièrement entre 7 et 10%.

10 A la suite d'études plus poussées, la demanderesse, vient maintenant de découvrir que les inconvénients ci-dessus énumérés étaient surmontés à condition d'utiliser un mélange d'alkyl-aryl-sulfonates de métal alcalino-terreux suralcalinisés comprenant :

(a) au moins 50 % et au plus 85 % en poids d'un mono-alkyl-
15 phényl-sulfonate dans lequel le substituant monoalkyl est une chaîne linéaire, contenant entre 14 et 40 atomes de carbone et le radical phényl-sulfonate de métal alcalino-terreux est fixé, dans une proportion molaire comprise entre 0 et 13 %, de préférence entre 5 et 11 % et plus particulièrement entre 7 et 10 %, en position 1 ou 2 de la chaîne alkyle linéaire et

20 (b) au moins 15 % et au plus 50 % en poids d'un alkyl-aryl-sulfonate lourd choisi parmi :

(i) les dialkyl-aryl-sulfonates dans lesquels le radical aryle peut être un radical phényle substitué ou non, tel qu'en particulier les radicaux phényle, tolyle, xylyle, éthyl-phényle ou cuményle, et dans lesquels les deux
25 substituants alkyle sont tous deux des chaînes alkyles linéaires, dont la somme des atomes de carbone est comprise entre 16 et 40, de préférence entre 18 et 40 atomes de carbone ou

(ii) les mono- ou poly-alkyl-aryl-sulfonates dans lesquels le radical aryle peut être un radical phényle substitué ou non, tel qu'en particulier les
30 radicaux phényle, tolyle, xylyle, éthyl-phényle ou cuményle, et dans lesquels le

ou les substituants alkyl sont des chaînes ramifiées, dans lesquelles la somme des atomes de carbone est en moyenne comprise entre au moins 15 et jusqu'à 48 atomes de carbone,

ledit mélange d'alkyl-aryl-sulfonates ayant une teneur molaire maximale de 10 %, et de préférence inférieure ou égale à 8 % en monoalkyl-phényl sulfonate linéaire, dans lequel le radical phényl-sulfonate est substitué en position 1 ou 2 de la chaîne alkyl linéaire.

Les mélanges selon l'invention contiennent de préférence entre 75 et 85 % en poids de mono-alkyl-phényl-sulfonate, tel que défini en (a) ci-dessus et entre 15 et 25 % en poids d'alkyl-aryl-sulfonate lourd tel que défini en (b), (i) ou (ii) ci-dessus avec, pour le mélange, la même teneur maximale en monoalkyl-sulfonate substitué en position 1 ou 2.

En effet lesdits mélanges présentent un ensemble de propriétés de solubilité dans l'huile lubrifiante, de vitesse de filtration, de viscosité, de dispersion des impuretés (particules charbonneuses), d'incorporation de métal alcalino-terreux dans le milieu, de propriétés anti-rouille, une absence de trouble et une absence ou un retard à la formation d'une peau superficielle, qui les rend particulièrement attrayants comme additifs détergents-dispersants dans ce type d'huile.

Ce résultat est d'autant plus surprenant que l'utilisation d'un monoalkyle (linéaire)-phényl-sulfonate, tel que défini en (a) ci-dessus, c'est à dire obtenu par alkylation du benzène avec une oléfine linéaire contenant au moins 80% en moles de mono-alpha-oléfine linéaire, ayant un indice de basicité BN faible (c'est à dire compris entre 3 et 60), n'avait jusqu'à présent jamais permis d'obtenir l'ensemble des propriétés nécessaires à leur utilisation comme additifs détergents-dispersants pour huiles lubrifiantes.

Le premier des deux ingrédients entrant dans la composition des mélanges faisant l'objet de la présente invention, en une proportion prépondérante par rapport au second, est un mono-alkyl-phényl-sulfonate, dans lequel le substituant mono-alkyl linéaire, provenant d'une oléfine linéaire,

tel que définie précédemment, doit être substitué par le radical phényl-sulfonate dans une certaine proportion en position 1 ou 2 de la chaîne alkyle linéaire.

La teneur de 13 % est le seuil à partir duquel, il n'est plus possible d'obtenir un ingrédient permettant d'obtenir un mélange présentant à la fois
5 une amélioration convenable des différentes propriétés énumérées ci-dessus.

La teneur de 11 % constitue la limite supérieure de l'ingrédient préparé à l'échelle industrielle et pour lequel on cherche à obtenir un mélange présentant l'ensemble des propriétés susvisées.

Et celle de 10 % est la valeur recherchée lors de la fabrication
10 industrielle de l'additif entrant dans la composition du mélange faisant l'objet de la présente invention.

Sans vouloir être lié par une explication scientifique quelconque, on suppose que plus le radical phényle est fixé sur un atome de carbone situé dans une position éloignée des extrémités de la chaîne hydrocarbonée de
15 l'oléfine linéaire, plus le caractère hydrophobe de l'hydrocarbure alkyl-phénylique correspondant est marqué, d'où les bonnes propriétés des mélanges d'alkyl-phényl-sulfonates selon l'invention.

Cependant, le caractère hydrophobe de cet hydrocarbure alkyl-phénylique n'est pas suffisant pour conférer au sulfonate correspondant des
20 propriétés le rendant apte comme additif détergent-dispersant pour huile lubrifiante.

Pour y parvenir, il est en effet nécessaire de lui ajouter, selon l'invention, un autre alkyl-aryl-sulfonate lourd dans une proportion minimale de 15 % et maximale de 50 % et de préférence comprise entre 15 % et 25 % en
25 poids, par rapport au mélange de sulfonates.

Comme indiqué précédemment, cet alkyl-aryl-sulfonate lourd peut être de deux types.

Il peut s'agir tout d'abord d'un dialkyl-aryl-sulfonate, dans lequel le radical aryle est un radical phényle substitué ou non, tel qu'en particulier
30 phényle, tolyle, xylile, éthyl-phényle ou cuményle et dans lequel chacun des

deux groupes alkyles provient d'un oléfine linéaire pouvant contenir au moins 80% en mole de mono-alpha-oléfine linéaire et la somme des atomes de carbone dans ces deux groupes alkyles linéaires est comprise entre 16 et 40 et de préférence entre 18 et 40 atomes de carbone.

5 Ces dialkyl-aryl-sulfonates lourds peuvent être obtenus de plusieurs façons.

Un premier procédé, en plusieurs étapes, consiste à effectuer d'abord la synthèse de l'hydrocarbure monoalkyl-arylique correspondant dans lequel le radical monoalkyl linéaire a la longueur de chaîne d'atomes de
10 carbones la plus courte puis l'alkylation de cet hydrocarbure par une oléfine linéaire contenant au moins un nombre d'atomes de carbones suffisant pour satisfaire aux gammes précisées ci-dessus.

Un second procédé consiste en une alkylation directe d'un carbure aromatique par un mélange d'alpha-oléfines linéaires de C₈ à C₄₀ dans
15 un rapport molaire carbure aromatique/oléfines proche de 0,5 de façon à obtenir un hydrocarbure dialkyl-arylique dans lequel la somme des atomes de carbone des deux chaînes alkyles linéaires répond à la définition donnée ci-dessus.

Les dialkyl-phényl-sulfonates lourds peuvent aussi être des
20 produits commercialisés sous le nom de " LAB Bottoms " : ce sont des sous-produits lourds obtenus lors de la fabrication de produits alkyl-benzènes linéaires (Linear Alkyl Benzene) en C₁₂, utilisés couramment, après sulfonation et neutralisation à la soude, en détergence ménagère. Lors de sa fabrication, l'alkyl-benzène linéaire en C₁₂ est séparé par distillation et la fraction lourde,
25 appelée « LAB Bottoms » est constituée en majorité de dialkyls-benzènes substitués en positions para et méta et, dans une plus faible proportion, de certains monoalkyl-benzène lourds, provenant de l'oligopolymérisation de l'oléfine linéaire de départ.

L'autre type d'alkyl-aryl-sulfonate lourd entrant dans les mélanges
30 selon l'invention est un mono- ou poly-alkyl-aryl-sulfonate, dans lequel le ou les

substituants alkyles ne sont plus, comme dans les ingrédients précédents une chaîne linéaire, c'est-à-dire en provenance de l'oligo-polymérisation de l'éthylène, mais des chaînes ramifiées, c'est-à-dire en provenance de l'oligo-polymérisation du propylène, et dans lesquelles la somme des atomes de carbone est en moyenne d'au moins 15 et jusqu'à 48 atomes de carbone.

Ces mono- ou poly-alkyl-aryl-sulfonates lourds ramifiés peuvent être obtenus par alkylation d'un hydrocarbure aromatique par un hydrocarbure lourd de propylène, en moyenne en C₁₅ à C₂₁, obtenu généralement comme sous-produit lors de la fabrication du tétramère de propylène.

Une telle réaction d'alkylation peut être réalisée de deux façons :

- soit dans un seul réacteur d'alkylation, où on utilise un large excès molaire de carbure aromatique par rapport à l'oléfine, pouvant atteindre couramment 10 : 1 et, après distillation du carbure aromatique et de l'oléfine n'ayant pas réagis et des alkylats dont la partie alkyle comporte moins de 13 atomes de carbone ou moins, on récupère un produit mono- ou poly-alkyl-arylique lourd, qui peut être directement sulfoné et converti en sulfonate ;

- soit dans deux réacteurs en série, où on utilise, dans le premier, un faible excès molaire du carbure aromatique par rapport à l'oléfine, au maximum de 1,5 et, dans le second, un plus large excès d'au moins 2 et de préférence 5, dans le but d'augmenter la masse moléculaire des alkylats et qui se traduit par un mélange complexe de monoalkyl-aromatique lourds et de polyalkyls-aromatiques, du fait de la fragmentation et de l'oligopolymérisation de l'oléfine ramifiée utilisée dans la réaction d'alkylation.

Les mono- ou poly-alkyl-benzènes ramifiés peuvent également être des sous-produits lourds obtenus lors de la fabrication de dodécyl benzène, commercialisé sous le nom de BAB, qui est l'abréviation correspondant à "Branched Alkyl Benzène". Lors de la fabrication de ce dernier, un large excès molaire de benzène est alkylé par du tétramère de propylène et le sous-produit lourd est celui qui reste en pied de colonne lors de la distillation en tête du dodécyl-benzène. Ce sous-produit lourd se compose

essentiellement d'un monoalkyl-benzène lourd où le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne alkyle ramifiée est supérieur ou égal à 13 et de dialkyl-benzènes para et méta. A titre indicatif, la masse moléculaire du dodécylbenzène est de 242, alors que celle du sous-produit lourd, obtenu lors
5 de sa fabrication, peut aller de 300 à 390.

Les différentes réactions d'alkylation évoquées ci-dessus s'effectuent d'une manière classique avec des catalyseurs de Friedel et Craft, comme par exemple HF ou $AlCl_3$.

La demanderesse a découvert que les mélanges d'alkyl-aryl-sulfonates selon la présent invention n'étaient pas sujet à la formation d'une
10 peau superficielle, au stockage à température ambiante, si leur teneur molaire en monoalkyl-phényl-sulfonate dans lequel le substituant phényl-sulfonate substitué en position 1 ou 2 sur le radical alkyle linéaire est inférieure à 10 % et de préférence égale ou inférieure à 8 %.

15 La limite de 10 % est le seuil au-delà duquel la formation de peau apparaît dans un délai de moins de 48 heures après stockage, rendant le mélange difficilement utilisable comme additif pour lubrifiant.

Par contre celle de 8 % au maximum correspond à des mélanges pour lesquels la formation d'une peau superficielle n'apparaît qu'après un
20 temps de stockage de plusieurs jours, voire d'une ou plusieurs semaines, ce qui les rend aptes comme détergents-dispersants pour huiles lubrifiantes.

Sans vouloir être liée par une explication scientifique, quelconque, la demanderesse suppose que la présence d'un substituant phényl-sulfonate en position 1 ou 2 d'un groupe alkyle linéaire absorbe tout particulièrement
25 l'eau et cette absorption d'eau conduirait à la formation nuisible d'une peau superficielle lors du stockage à l'air libre du mélange le contenant.

L'invention a également pour objet des procédés de préparation d'un tel mélange d'alkyl-aryl-sulfonates.

Un premier procédé selon l'invention comprend le mélange des
30 hydrocarbures alkyl-aryliques correspondants, la sulfonation de ce mélange et

la réaction des acides sulfoniques résultant avec un excès de base alcalino-terreuse.

Un second procédé selon l'invention comprend la préparation séparée de chacun des deux acides alkyl-aryl-sulfoniques, leur mélange et leur
5 réaction avec un excès de base alcalino-terreuse.

Un troisième procédé selon l'invention consiste à préparer séparément chacun des alkyl-aryl-sulfonates entrant dans la composition des mélanges et leur mélange dans les proportions requises.

Le premier procédé est préféré car les sulfonates obtenus
10 présentent une meilleure solubilité dans l'huile lubrifiante que les sulfonates obtenus dans les deux autres procédés.

Pour préparer le premier alkyl-phényl-sulfonate entrant, en proportion prépondérante, dans les mélanges selon l'invention, on procède d'abord à l'alkylation du benzène par une oléfine linéaire selon la réaction de
15 Friedel et Craft.

Cette réaction d'alkylation peut s'effectuer soit directement avec une mono-oléfine linéaire, déjà isomérisée, contenant une proportion molaire comprise entre 0 et 13 %, de préférence entre 5 et 11 % et plus particulièrement entre 7 et 10 % d'alpha-oléfine.

20 Elle peut également s'effectuer, si on part d'une alpha-oléfine linéaire, non isomérisée au départ, c'est-à-dire contenant une proportion molaire conventionnelle d'environ 80 % en alpha-oléfine, en scindant la réaction d'alkylation en deux étapes, à savoir une première étape, dans laquelle le rapport molaire entre le benzène et la mono-oléfine linéaire est au
25 maximum de 1,5 et de préférence de 1, et, une seconde étape, dans laquelle ledit rapport est au minimum de 2 et de préférence de 5.

Dans l'un comme l'autre procédé d'alkylation, selon de la réaction de Friedel et Craft, on obtient un hydrocarbure alkyl-phénylique présentant la proportion molaire désirée en isomères phénylés en position 1 ou 2 de la
30 chaîne alkyle linéaire.

Le catalyseur utilisé pour la réaction de Friedel et Craft est choisi de préférence parmi l'acide fluorhydrique, le chlorure d'aluminium, le fluorure de bore, une résine échangeuse d'ion sulfonique ou une argile activée à l'acide.

5 Les conditions de cette réaction d'alkylation sont fonction de la nature du catalyseur de Friedel et Craft utilisé.

Dans le cas de l'acide fluorhydrique, la température est de préférence comprise entre 20 et 70°C et la pression comprise entre la pression atmosphérique et $10 \cdot 10^5$ Pa.

10 Dans le cas du chlorure d'aluminium, ou du fluorure de bore, ces conditions sont celles décrites dans la littérature à propos de cette réaction.

Enfin, dans le cas d'un catalyseur de Friedel et Craft solide, comme une résine échangeuse d'ion sulfonique ou une argile activée à l'acide, la température de la réaction d'alkylation est comprise entre 40 et 250°C et la
15 pression entre la pression atmosphérique et $15 \cdot 10^5$ Pa.

Bien que la demanderesse ne souhaite pas être liée par une explication quelconque, il semblerait que le maintien, au début de la réaction d'alkylation, d'un rapport molaire du benzène à la mono-alpha-oléfine linéaire au maximum de 1,5 et de préférence de 1, en présence d'un catalyseur de
20 Friedel et Craft, provoque une migration de la double liaison de l'oléfine linéaire de la position terminale en alpha à une position plus centrale de l'oléfine, où le radical phényle se trouve fixé.

On suppose que l'alpha-oléfine réagit avec le catalyseur de Friedel et Craft pour former un ion carbonium intermédiaire, qui s'isomérise,
25 d'autant plus facilement que la proportion relative d'alpha-oléfine est plus importante.

L'alkylation de cet ion carbonium se fait suivant une réaction de substitution électrophile aromatique où un atome d'hydrogène du benzène est substitué par un atome de carbone de la chaîne oléfinique linéaire.

Cette réaction d'isomérisation est inattendue car, jusqu'ici, la réaction d'alkylation, fortement exothermique, se faisait toujours avec un fort excès molaire de benzène par rapport à l'oléfine linéaire de départ.

Il convient de noter toutefois que cette première étape d'isomérisation doit être suivie d'une seconde étape au cours de laquelle la proportion molaire du benzène est 2 et de préférence 5 fois supérieure à celle de l'oléfine linéaire de départ, ceci afin de diminuer la proportion d'oléfine non réagie et d'augmenter en conséquence le taux de conversion de l'oléfine linéaire de départ en alkylat jusqu'à un taux proche de 100%..

Dans le cadre de la présente description, le terme de radical ou substituant alkyle linéaire ou d'oléfine linéaire désigne un radical ou une oléfine ou un mélange de radicaux ou d'oléfines à chaîne droite, pouvant être obtenu par oligo-polymérisation de l'éthylène, et qui contiennent entre 14 et 40, de préférence entre 16 et 30 et plus particulièrement entre 20 et 24 atomes de carbone et où la proportion molaire de mono-alpha-oléfine est d'au moins 80%.

Des exemples spécifiques d'oléfines linéaires répondant à cette définition sont constitués par des oléfines en C₁₆, en C₁₈, par des coupes d'oléfines en C₁₄ à C₁₆, C₁₄ à C₁₈, C₁₆ à C₁₈ ou C₂₀ à C₂₄ ou par des combinaisons de plusieurs d'entre elles.

Les mono-alpha-oléfines linéaires en C₁₄ à C₄₀, qui peuvent être obtenus par oligo-polymérisation directe de l'éthylène, ont un spectre d'absorption infra-rouge présentant un pic d'absorption à 908 cm⁻¹, caractéristique de la présence d'une double-liaison éthylénique en bout de chaîne, sur les atomes de carbone occupant les positions 1 et 2 de l'oléfine ; on y distingue également deux autres pics d'absorption à des longueurs d'onde de 991 et 1.641 cm⁻¹.

Par contre, les mono-oléfines linéaires en C₁₄ à C₄₀ isomérisées, c'est-à-dire dans lesquelles la proportion molaire d'alpha-oléfine est comprise entre 0 et 13 %, de préférence entre 5 et 11 %, et plus particulièrement entre 7 et 10 %, ont un spectre d'absorption infra-rouge ne présentant aucun pic

important dans les régions de 908, 991 et 1.641 cm^{-1} , mais qui, par contre, montre l'apparition d'un pic d'absorption à 966 cm^{-1} , caractéristique d'une double liaison éthylénique interne trans.

Ces mono-oléfines isomérisées peuvent être obtenues par chauffage, sous pression atmosphérique à une température de l'ordre de 120°C pendant une période de 144 heures, d'une coupe d'alpha-mono-oléfines en C_{20} à C_{24} , obtenue par polymérisation de l'éthylène, sur un catalyseur à base de fer pentacarbonyle, par exemple, comme décrit dans le brevet US-A-5.320.762.

Les figures 1 et 2 ci-jointes illustrent cette différence, en montrant les spectres infra-rouges d'une coupe de mono-alpha-oléfines linéaires en C_{20} à C_{24} , obtenue directement par polymérisation de l'éthylène, sur la figure 1 (référence : sans, solvant : sans, concentration : 100 %, épaisseur 0,05, nombre de scans : 16), et après isomérisation de cette coupe, par passage sur un catalyseur de fer pentacarbonyle, pour réduire sa teneur molaire en alpha-oléfine à moins de 10%, sur la figure 2 (référence : sans, solvant : sans, concentration : 100 %, épaisseur 0,05, nombre de scans : 16).

L'hydrocarbure aromatique avec lequel ces oléfines linéaires sont mises en réaction est exclusivement le benzène, à l'exclusion de tout autre hydrocarbure benzénique, en particulier à l'exclusion de tout dérivé alkyle du benzène dans lequel le noyau aromatique serait substitué par un ou deux radicaux alkyles en C_1 à C_5 .

La réaction d'alkylation selon la réaction de Friedel et Craft pour obtenir l'hydrocarbure alkylphénylique correspondant au premier sulfonate du mélange selon la présente invention peut être effectuée en deux étapes, comme indiqué précédemment, par mise en oeuvre en continu dans deux réacteurs successifs en présence du catalyseur.

Dans le premier réacteur, la proportion molaire de benzène par rapport à l'oléfine linéaire est au maximum de 1,5 et de préférence de 1,2 et plus particulièrement de 1, pour ralentir la réaction d'alkylation et favoriser une

isomérisation de la mono-alpha-oléfine linéaire de départ par migration de sa double liaison vers le milieu de la chaîne hydrocarbonée de l'oléfine.

Dans la second réacteur, on augmente la proportion molaire de benzène par rapport à la mono-alpha-oléfine linéaire au minimum à 2:1 et, de
5 préférence, à 5:1 et plus, pour compléter la réaction d'alkylation.

Et, à la fin du passage successif dans les deux réacteurs, on recueille le catalyseur de Friedel et Craft par séparation de phase, et on récupère l'excès de benzène par distillation, comme dans les procédés antérieurs.

1:0 On peut également obtenir le même hydrocarbure alkyl-phénylique en effectuant séparément l'isomérisation de l'alpha-oléfine de départ puis en ajoutant ensuite le benzène pour effectuer la réaction catalytique d'alkylation, avec un catalyseur de Friedel et Craft.

La réaction d'alkylation selon la réaction de Friedel et Craft pour
15 obtenir l'hydrocarbure alkyl-arylique lourd correspondant au second sulfonate du mélange selon la présente invention est soit un dialkyl-aryle obtenu par récupération en queue de colonne des produits de la réaction d'un hydrocarbure aromatique avec une mono-alpha-oléfine linéaire dans lesquels la somme des atomes de carbone des deux substituants monoalkyles est
20 comprise entre 16 et 40 et de préférence entre 18 et 40 atomes de carbone, soit un mono- ou poly-alkyl-aryle récupéré en queue de colonne, lors de la distillation des produits de la réaction d'alkylation d'un hydrocarbure aromatique avec une oléfine ramifiée dans lesquels la somme des atomes de carbone présents dans les différents substituants alkyles ramifiés ont une moyenne d'au
25 moins 15 atomes de carbone.

L'étape suivante de sulfonation de chacun des hydrocarbures alkyl-aromatiques ou du mélange des différents hydrocarbures alkyl-aromatiques correspondant au mélange selon l'invention s'effectue selon des techniques connues en soi, par exemple par réaction du produit de l'étape
30 d'alkylation, avec de l'acide sulfurique concentré, avec un oléum, avec de

l'anhydride sulfurique dilué dans de l'azote ou de l'air ou avec de l'anhydride sulfurique dissoute dans de l'anhydride sulfureuse. Cette réaction de sulfonation peut aussi s'effectuer par mise en contact des ingrédients (alkylat et anhydride sulfurique) sous forme d'un film tombant selon des courants de même sens ou de sens opposés. Après la sulfonation, l'acide ou les différents acides sulfoniques obtenus peuvent être purifiés par des techniques classiques, tel qu'un lavage à l'eau ou par un traitement thermique sous agitation avec barbotage d'azote (voir par exemple la technique décrite dans le brevet français N° 93 11709 de la demanderesse).

10 L'étape suivante de réaction de l'acide ou des acides sulfoniques avec un excès de base alcalino-terreuse peut s'effectuer par addition d'un oxyde ou d'un hydroxyde de métal alcalino-terreux, comme le magnésium, le calcium ou le baryum et notamment le chaux.

Cette étape de neutralisation est mise en oeuvre au sein d'une huile de dilution, avec un alcool de point d'ébullition supérieur à 80°C et de préférence avec un acide carboxylique comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, en présence d'eau, comme décrit notamment dans la demande de brevet français 2.564.830 précitée.

20 Parmi les alcools à point d'ébullition supérieur à 80°C, on choisit de préférence les mono-alcools aliphatiques linéaires ou ramifiés contenant de 4 à 10 atomes de carbone, comme l'isobutanol, le 2-éthyl-hexanol et les alcools oxo en C₈ à C₁₀.

Parmi les acides carboxyliques pouvant être mis en oeuvre on peut citer de préférence l'acide formique, l'acide acétique et leurs mélanges.

25 Parmi les huiles de dilution susceptibles de convenir dans l'étape de neutralisation, on peut citer les huiles paraffiniques comme l'huile 100 Neutral, ainsi que les huiles naphéniques ou mixtes.

Après élimination de l'eau et de l'alcool, on filtre pour éliminer les matières solides et on recueille le ou les alkyl-aryl-sulfonates de métal alcalino-terreux obtenus.

Si on n'a pas déjà mélangé les hydrocarbures alkyl-aryliques correspondants ou les acides sulfoniques correspondants, on peut mélanger à ce stade les alkyl-aryl-sulfonates pour obtenir les mélanges selon l'invention dans les proportions souhaitées.

5 Les mélanges d'alkyl-aryl-sulfonates selon l'invention sont de préférence faiblement suralcalinisés, c'est-à-dire que leur indice de basicité BN, mesuré selon la norme ASTM-D-2896, peut aller de 3 à 60 et ils peuvent servir notamment comme agents détergents dispersants pour huiles lubrifiantes.

Les mélanges d'alkyl-aryl-sulfonates selon l'invention sont
10 particulièrement intéressants, lorsque leur indice de basicité est faible et correspond à une gamme de BN comprise entre 10 et 40.

Il convient de noter que c'est la première fois qu'il est possible d'utiliser des alkyl-phényl-sulfonates ayant un tel indice de basicité, à savoir entre 3 et 60 et de préférence entre 10 et 40 et provenant exclusivement de
15 l'alkylation du benzène, comme additifs détergents-dispersants pour huile lubrifiante présentant des propriétés satisfaisantes, et sans qu'il soit besoin d'ajouter du chlorure de calcium ou d'ammonium pour diminuer la viscosité.

En particulier, les mélanges d'alkyl-aryl-sulfonates selon la présente invention, dans lesquels la proportion de monoalkyl(linéaire)-phényl-sulfonate (constituant a) défini précédemment) est comprise entre 50 et 75%
20 en poids, ne nécessitent aucune addition d'ions chlorures, sous forme notamment de chlorure de calcium ou d'ammonium, pour satisfaire l'ensemble des propriétés, ci-dessus énumérées, pour servir d'additifs détergents-dispersants pour huiles lubrifiantes.

25 Tel n'est pas le cas des mêmes mélanges contenant 75 à 85% en poids dudit monoalkyl(linéaire)-phényl-sulfonate, pour lesquels il est préférable d'ajouter des ions chlorures.

En effet, jusqu'ici, seuls des alkyl-aryl-sulfonates en provenance de l'alkylation d'hydrocarbures aryliques autres que le benzène ou des alkyl-aryl-sulfonates en provenance de l'alkylation par des oléfines ramifiées étaient
30

considérés comme nécessaires pour présenter l'ensemble des propriétés les rendant aptes comme additifs détergents-dispersants pour huile lubrifiante.

Les mélanges d'alkyl-aryl-sulfonates selon l'invention peuvent être ajoutés aux huiles lubrifiantes dans des proportions allant de 1 à 15 % en poids
5 selon la nature de l'huile lubrifiante.

Par exemple, pour une huile de moteur à essence, on peut en ajouter jusqu'à 1,7% en poids, pour une huile pour moteur Diesel ou moteur marin, jusqu'à 3,5% en poids et enfin pour une huile de protection pour voiture neuve, jusqu'à 11,5% en poids.

10 Les huiles lubrifiantes auxquelles on peut ajouter les mélanges selon la présente invention peuvent être des huiles lubrifiantes à base naphtéinique, paraffinique ou mixte ; elles peuvent consister en des huiles minérales ou provenir de produits de distillation de la houille ou être constituées par des huiles synthétiques, comme des polymères d'alkylènes ou d'esters
15 d'acides minéraux ou d'acides carboxyliques.

La présente invention va maintenant être décrite à l'aide des exemples suivants qui n'ont pour but que d'illustrer des mises en oeuvres particulières des différents aspects de l'invention.

Dans ces exemples figure un certain nombre de résultats
20 d'essais, obtenus par les méthodes de mesures suivantes :

Viscosité à 100°C en cSt

La viscosité est mesurée, à la température de 100°C, après dilution de l'échantillon de produit à mesurer dans de l'huile 100N, jusqu'à
25 l'obtention d'une solution présentant un taux de calcium total de 2,35% en poids. Lorsque le produit à mesurer présente un taux de calcium total inférieur à 2,35% en poids, la viscosité est alors mesurée en l'état suivant la méthode ASTM D-445.

30 Compatibilité

Cette méthode a pour but d'évaluer l'aspect et la stabilité au stockage des additifs et des huiles correspondantes les contenant.

Cette méthode est applicable aux additifs pour lubrifiants.

On prépare un additif à base de monosuccinimide, de
5 dithiophosphate de zinc et comprenant environ 75% en poids du mélange de sulfonates à tester, additif que l'on met dans une huile de base 350 Neutral. L'aspect de la solution est examinée au bout de 30 jours à la température ambiante.

L'aspect des produits est évalué avant et après stockage et les
10 résultats sont qualifiés de "BON" ou de "MAUVAIS" selon qu'il y ait maintien ou non d'une phase unique sans dépôt par sédimentation.

DISPERSION (TEST DE LA TACHE)

15 Cette méthode a pour but d'évaluer les propriétés dispersives d'une huile ou d'un additif et de prévoir son niveau de performance (dépôts, boue) comparativement à une huile de référence.

Elle est généralement applicable aux huiles moteurs terrestres et marins.

20 Selon cette méthode, le pouvoir dispersif de l'huile est obtenu en effectuant une chromatographie sur papier d'un mélange d'huile à tester et de boue artificielle dans les conditions suivantes :

Tache N°1 : température ambiante sans eau

25 Tache N°2 : 10 mn à 200°C sans eau

Tache N°3 : 10 mn à 250°C avec eau

Tache N°4 : température ambiante avec eau

Tache N°5 : 1 mn à 200°C avec eau

Tache N°6 : 10 mn à 200°C avec eau.

Les taches sont observées après 48 heures de repos, manuellement ou à l'aide du photomètre CCD.

Sur chaque tache, on mesure le diamètre (d) de diffusion du mélange et le diamètre (D) de diffusion de l'huile seule et le rapport $d/D \times 100$ est calculé.

Le pouvoir dispersif de l'huile est obtenu en comparant la somme des 6 taches à la valeur trouvée sur l'une des huiles de référence qui devra être testée dans la même série de mesure.

L'addition des rapports $d/D \times 100$ dans les six conditions énumérées ci-dessus correspond à un pouvoir dispersif maximal de 600, correspondant à une dispersion idéale de 100% dans toutes les conditions. Dans les résultats de cet essai, plus le chiffre est élevé, meilleur est le pouvoir dispersif de l'huile.

EXEMPLES 1 à 10

a) Synthèse de l'alkylat

On effectue la synthèse de l'alkylat dans une installation pilote d'alkylation à l'acide fluorhydrique, qui est constituée de deux réacteurs en série de 1,126 litres chacun et d'un décanteur de 15 litres où la phase organique est séparée de la phase contenant l'acide fluorhydrique, l'ensemble de cet équipement étant maintenu sous une pression de 4×10^5 Pa environ.

La phase organique est ensuite soutirée par l'intermédiaire d'une vanne et détendue à la pression atmosphérique, puis le benzène est éliminé par étêtage, c'est à dire chauffage à 160°C à la pression atmosphérique.

La phase minérale, après soutirage, est neutralisée par de la potasse.

Les variables de la réaction d'alkylation sont les suivantes :

(i) mise en oeuvre dans un ou deux réacteurs :

- dans le cas d'utilisation d'un seul réacteur, le rapport molaire benzène/oléfine est de 10, ce qui est très élevé, et le deuxième réacteur est court-circuité ;

- 5 - dans le cas de l'utilisation de deux réacteurs, le rapport molaire benzène/oléfine est relativement faible dans le premier réacteur, de l'ordre de 1 à 1,5 et il est plus important dans le deuxième réacteur, de l'ordre de 2 à 10 ; en outre, le rapport de l'acide fluorhydrique à l'oléfine en volume est de 1 dans le premier réacteur et de 2 dans le deuxième.

b. Distillation de l'alkylat

- 10 Dans le cas de alkylation du benzène par une oléfine linéaire en C_{20} à C_{24} , il ne se forme pas de fraction légère, c'est à dire d'alkyl-benzène dans lequel le radical alkyle est inférieure à C_{13} ; il suffit donc d'un étêtage du benzène n'ayant pas réagi pour obtenir l'alkylat correspondant.

- 15 Dans tous les autres cas, il se produit, lors de la réaction catalytique d'alkylation une fraction légère, qui doit être éliminée, au même titre que le benzène en excès, sur une colonne à distiller sous vide ; par fraction légère, on entend tout alkyl-benzène ayant une chaîne alkyle inférieure à C_{13} ; pour parvenir à éliminer une telle fraction légère, les conditions finales de distillation sont les suivantes :

- 20 - température en tête de colonne : 262°C
- température de fond de colonne : 302°C
- pression : $187 \cdot 10^2$ Pa (187 millibars)

c. Sulfonation de l'alkylat

- 25 La sulfonation est effectuée directement sur le mélange des 2 alkylats de la présente invention, dans lequel la proportion molaire du radical phényle substitué sur les atomes de carbone en position 1 ou 2 du radical alkyl est déterminée par rapport à l'ensemble du mélange d'alkylats soumis à la réaction de sulfonation.

Cette réaction s'effectue à l'aide d'anhydride sulfurique SO_3 , fabriqué par passage d'un mélange d'oxygène et d'anhydride sulfureux SO_2 dans un four catalytique contenant de l'oxyde de Vanadium V_2O_5 .

Le gaz ainsi fabriqué est introduit en tête d'un réacteur de sulfonation de 2 mètres de long et 1 cm de diamètre dans un flux d'alkylat à co-courant.

L'acide sulfonique résultant est récupéré au pied du réacteur. Les conditions de sulfonation sont les suivantes :

- débit de SO_3 fixé à 76 g/h,
- 10 - débit de l'alkylat compris entre 350 et 450 g/h, selon le rapport molaire SO_3 /alkylat désiré qui varie de 0,8 à 1,2,
- température de sulfonation comprise entre 50 et 60°C,
- et avec de l'azote comme gaz vecteur pour diluer le SO_3 à 4% en volume.

15 Après la réaction de sulfonation, l'acide sulfurique résiduel est éliminé par traitement thermique après dilution par 10% d'huile 100 N, barbotage d'azote à raison de 10l/h/kg de produit et agitation à 85°C, jusqu'à obtention d'une teneur résiduelle en H_2SO_4 plus faible (0,5% en poids maximum).

20 Les analyses figurant dans le tableau ci-après relatif aux exemples de réalisation de la présente invention correspondent au produit obtenu après traitement thermique.

d) Sur-alkalinisation

25

Dans cette étape, on fait réagir des proportions molaires relatives de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et d'acide sulfonique obtenu dans l'étape précédente, de façon à obtenir une proportion de 37% de chaux non neutralisée par l'acide sulfonique dans le produit final. C'est cette proportion de 37% de chaux non neutralisée

qui va permettre d'obtenir dans le sulfonate final un BN de l'ordre de 20 selon la norme ASTM D-2.896.

Pour y parvenir, on ajoute une quantité de Ca(OH)_2 qui ne correspond pas à la neutralisation stoechiométrique de la quantité d'acide sulfonique mise en réaction, à savoir 0,5 mole de Ca(OH)_2 par mole de cet
5 acide sulfonique, mais on ajoute un excès de Ca(OH)_2 par rapport à cette quantité stoechiométrique, c'est à dire une proportion de 0,73 mole de Ca(OH)_2 par mole d'acide sulfonique, pour obtenir un BN d'environ 20.

Les conditions de la réaction de suralcalinisation utilisées sont
10 celles décrites dans la demande de brevet français 2.564.830 précitée de la Société OROGIL, ancien nom de la demanderesse, et publiée le 29 Novembre 1985.

Les performances obtenues avec les mélanges d'alkyl-aryl-sulfonates selon l'invention sont résumées dans le tableau figurant à la fin du
15 présent mémoire descriptif.

EXEMPLE 1

Dans cet exemple, on mélange 80% en poids d'un alkylat linéaire obtenu par alkylation du benzène par une alpha-oléfine normale en C_{20} à C_{24} ,
20 qui sera appelé, par la suite, produit linéaire de référence, avec 20% en poids d'un alkylat ramifié lourd, encore appelé "BAB Bottom", obtenu par alkylation du benzène par du tétramère de propylène et élimination des fractions légères aromatiques (à chaîne alkyle inférieure à C_{13}).

La sulfonation est effectuée sur le mélange d'alkylats ci-dessus.
25

EXEMPLE 2

On mélange 80% en poids d'alkylat linéaire de référence avec 20% d'un alkylat lourd de type dialkyle linéaire-phényl obtenu de la façon suivante :

Dans un premier réacteur d'alkylation, on fait réagir du benzène et une composition d'alpha-oléfines linéaires en C_8 , dans un rapport molaire du benzène à l'oléfine de 1 et un rapport en volume HF/oléfine de 1, à une température de 45°C et une pression de $4 \cdot 10^5$ Pa. On obtient à la sortie de ce premier réacteur principalement un hydrocarbure phénylique substitué par un seul radical alkyle en C_8 , qui va servir d'hydrocarbure aryle à alkyler dans le réacteur suivant.

On transfère ledit hydrocarbure phénylique monoalkyl substitué en C_8 dans un second réacteur d'alkylation où on introduit la même quantité de HF que dans le premier réacteur et de l'alpha-oléfine linéaire en C_{18} dans la proportion molaire de 3 moles dudit hydrocarbure phénylique substitué pour 1 mole d'alpha-oléfine linéaire en C_{18} .

Après étêtage du benzène n'ayant pas réagi, on distille tous les produits alkylphényl dans lesquels la somme des atomes présents dans la ou les chaînes alkyle s'élève jusqu'à 18 atomes de carbone compris. On recueille en pied de colonne un produit qui est principalement un dialkyl phényl linéaire dans lequel l'un des substituants alkyle est en C_8 et l'autre en C_{18} .

La sulfonation est effectuée sur le mélange d'alkylats ci-dessus défini.

EXEMPLE 3

On mélange 80% en poids d'alkylat linéaire de référence et 20% en poids d'un alkylat lourd ramifié obtenu de la façon suivante :

Dans un premier réacteur, on procède à l'alkylation catalytique du benzène par du tétramère de propylène avec un rapport molaire benzène/tétramère de propylène de 1,2 et un rapport HF/tétramère de propylène de 1 en volume.

Le produit ainsi obtenu est transféré dans un deuxième réacteur où on ajoute de l'acide fluorhydrique et du benzène dans les proportions suivantes :

- aromatique/tétramère du propylène 5,8 en mole
- HF/tétramère du propylène 1 en volume

Puis on élimine par distillation le benzène et les alkylats dans lesquels la longueur de chaîne alkyle ramifiée est inférieure ou égale à C₁₂.

- 5 La sulfonation est effectuée sur le mélange d'alkylats comprenant, comme indiqué ci-dessus, 80% d'alkylat linéaire de référence et 20% dudit alkylat lourd ramifié ainsi préparé.

EXEMPLE 4

- 10 La sulfonation est effectuée sur le mélange d'alkylats suivant :
- 80% en poids d'alkylat linéaire de référence
 - et 20% en poids d'alkylat ramifié provenant de la réaction d'alkylation catalytique du benzène avec une composition oléfinique en moyenne en C₁₅ à C₁₈, obtenus lors de la fabrication de tétramère du propylène
- 15 avec un seul réacteur, après étêtage du benzène et élimination par distillation des fractions légères correspondant à une chaîne alkyle inférieure à C₁₃.

EXEMPLE 5

- La sulfonation est effectuée sur le mélange d'alkylats suivant :
- 20
- 80% en poids d'alkylat linéaire de référence
 - et 20% en poids d'alkylat ramifié provenant de la réaction d'alkylation catalytique du benzène avec une composition oléfinique en moyenne en C₁₇ à C₁₈, obtenus lors de la fabrication de tétramère du propylène avec deux réacteurs d'alkylation en série, dont les conditions d'alkylation
- 25 figurent dans le tableau ci-après.

- Par rapport à l'exemple 4, il existe deux différences destinées à favoriser l'augmentation de la masse moléculaire : la première est une chaîne aliphatique plus longue en C₁₇ à C₁₈ que celle en C₁₅ à C₁₈ de l'exemple 4 et la deuxième est un excès molaire du benzène par rapport à l'oléfine ramifiée plus
- 30 faible que dans l'exemple 4, à savoir proche de la stoechiométrie 1,5, dans un

premier réacteur pour favoriser, dans la mesure du possible, la dimérisation de l'oléfine soit par formation de deux substituants alkyles en position méta ou para soit par alkylation du dimère sur le benzène. Cette réaction d'alkylation dans le premier réacteur est suivi d'une réaction dans un second réacteur avec
5 un très large excès molaire en benzène par rapport à l'oléfine, 10, pour compléter l'alkylation du carbure aromatique en question.

EXEMPLE 6

Cet exemple est identique à l'exemple précédent à l'exception du
10 fait que les 20% en poids d'alkylat ramifié avec une oléfine en moyenne en C₁₇ à C₁₈ ont été obtenus avec un seul réacteur d'alkylation catalytique et un taux molaire du benzène à cet oléfine de 10.

EXEMPLE 7

15 Cet exemple selon l'invention est identique à l'exemple 5, dont il se distingue toutefois d'une part par les proportions du mélange d'alkylat qui sont 50%- 50% et non plus de 80%-20% et d'autre part par l'absence de toute addition d'ions chlorures dans le mélange de sulfonates correspondant.

20 EXEMPLE 8

Dans cet exemple selon l'invention, on utilise un mélange de 50% d'alkylat linéaire de référence et 50% d'un alkylat obtenu par alkylation du benzène avec une oléfine linéaire en C₁₂ dans un seul réacteur avec étêtage du benzène et élimination des hydrocarbures alkylphényl substitués par un seul
25 radical alkyle en C₁₂ et le mélange de sulfonates correspondant est analysé sans addition d'ions chlorures.

EXEMPLE 9

Cet exemple ne diffère de l'exemple 7 que par l'addition d'ions
30 chlorures sous forme de chlorure de calcium.

Les résultats des tests effectués sur les mélanges de sulfonates correspondant se traduisent par une compatibilité de ce mélange dans une huile lubrifiante à la limite de l'acceptable, car il y a apparition d'un léger trouble lors du mélange avec l'huile lubrifiante.

- 5 Cet exemple 9 montre l'intérêt d'éviter toute addition d'ions chlorures dans les mélanges de sulfonates selon l'invention comportant entre 50 et 75% du monalkyl phényl sulfonate linéaire a) et entre 25 et 50% d'un alkyl aryl sulfonate lourd b), tel que défini précédemment.

10 EXEMPLE COMPARATIF 10

Dans cet exemple, on a sulfoné un seul alkylat, à savoir l'alkylat lourd de type dialkyl-linéaire-phényle de l'exemple 2.

- On constate que le rendement de l'alkylation est moins bon et que le taux de sulfonation a chuté pratiquement de moitié, la teneur en HSO_3^- de l'acide sulfonique obtenu passant de 14,4% dans l'exemple 2 à 8,5% dans l'exemple 10.

EXEMPLE COMPARATIF 11

- Dans cet exemple, la sulfonation est effectuée uniquement sur l'alkylat ramifié lourd correspondant à celui utilisé dans l'exemple 5 selon l'invention.

EXEMPLE COMPARATIF 12

- Dans cet exemple hors invention, la sulfonation s'effectue uniquement sur l'alkylat ramifié lourd décrit dans l'exemple 6 selon l'invention.

EXEMPLE COMPARATIF 13

- Dans cet exemple, on a sulfoné exclusivement l'alkylat linéaire de référence, utilisé à raison de 80% en poids dans les exemples de réalisation 1 à 6 de la présente invention.

On rappelle que, lors de la préparation de cet alkylat, on utilise successivement deux réacteurs d'alkylation catalytique :

- un premier réacteur où le rapport molaire du benzène à l'oléfine linéaire en C₂₀ à C₂₄ est maintenue à 1,2 pour freiner la réaction d'alkylation en vue de favoriser la migration de la double liaison de l'oléfine des extrémités vers l'intérieur de la chaîne avant l'alkylation, et d'obtenir ainsi une teneur minimale en isomère 1- ou 2-phényle conforme à la présente invention et où le rapport volumétrique de l'acide fluorhydrique à l'oléfine est de 1 ; et
- un deuxième réacteur où on ajoute un large excès de benzène par rapport à l'oléfine et où on ajoute de l'acide fluorhydrique pour obtenir des rapports benzène/oléfine de 5,8 en moles et HF/oléfine de 2 en volume.

EXEMPLE COMPARATIF 14

Dans cet exemple, la sulfonation est effectuée uniquement sur l'alkylat ramifié lourd en C₁₅ à C₁₈ utilisé dans l'exemple 4, afin de déterminer l'influence de la masse moléculaire.

On notera que, comme dans l'exemple comparatif 13, le sulfonate correspondant présente une peau superficielle qui le rend inapte à son utilisation en tant qu'additif pour huile lubrifiante.

EXEMPLE COMPARATIF 15

C'est le même que l'exemple comparatif 13 sauf que l'on utilise un seul réacteur d'alkylation avec un rapport benzène/oléfine de 10, ce qui se traduit par un alkylat dans lequel le rapport molaire des substituants phényle dans les positions 1 et 2 au total des substituants phényles quelle que soit sa position est de 0,20 au lieu de 0,093.

Les conséquences sur le sulfonate correspondant sont une incorporation plus faible de la chaux (BN de 14,5 au lieu de 19,4), une viscosité plus forte, une vitesse de filtration plus faible et surtout une apparition plus

rapide de peau avec une formation de gel et une mauvaise compatibilité, ce qui rend le produit inutilisable comme additif pour lubrifiant.

EXEMPLE COMPARATIF 16

- 5 On a essayé d'utiliser un mélange 80/20 d'alkylats comprenant 80%, non pas de l'alkylat de référence utilisé dans les exemple 1 à 9 selon l'invention, mais un alkylat obtenu avec un seul réacteur d'alkylation, où le rapport benzène/oléfine linéaire en C₂₀-C₂₄ est de 10, ce qui se traduit d'abord par un alkylat ayant une teneur en substituant en positions 1 et 2 de 0,20
- 10 molaire. Une telle teneur, abaissée à 0,16 dans le mélange 80/20 avec 20% d'un alkylat lourd n'a pas permis d'obtenir des tests satisfaisants comme le montrent notamment la formation de gel et de peau superficielle au bout d'un jour et une mauvaise compatibilité avec l'huile lubrifiante ; alors que l'exemple 5
- 15 avait une teneur en positions 1 et 2 de 0,093 molaire s'était révélé donné de bons résultats.

Des essais de dispersion, menés selon le test de la tache, tel que défini précédemment, ont donné lieu aux résultats suivants, qui font aussi

20

Exempl e	Composition des alkylats		Test à la tache sur les sulfonates correspondants	Moussage ASTM D - 892 Séquence I
	Benzène/C 20-24	Benzène/dérivé tétramère de propylène C ₁₇₋₁₈		
13	100%	-	372	0/0
5	80%	20%	369	0/0
9	50%	50%	366	0/0
11	-	100%	337	270/60

Il résulte de ces données que la dispersion est meilleure avec un mélange chimique des sulfonates selon l'invention qu'avec un mélange physique de chacun des sulfonates individuels dans les mêmes proportions.

Des essais de moussage ont également été réalisés selon la
5 méthode normalisée ASTM D-892 séquence I dans laquelle plus le chiffre est bas, meilleur est le produit.

Les résultats de ces essais, qui sont indiqués ci-dessus à propos des exemples 5 et 9 selon l'invention et les exemples comparatifs 11 et 13, confirment qu'à des teneurs trop élevées en alkyl-benzène ramifié (exemple
10 11), le moussage trop élevé rend le sulfonate inacceptable comme additif pour lubrifiant et par contre qu'aux teneurs selon l'invention (exemples 5 et 9) les sulfonates ne moussent pas.

TABLEAU

SAI	1	2	3	4	5	6
DESCRIPTION						
Produit	Benzène	Benzène	Benzène	Benzène	Benzène	Benzène
Forme linéaire	C20-24		C20-24	C8/C18	C20-24	
Polymère de propylène		C12			C12	
PROPRIÉTÉS D'ALKYLATION						
Surfacteur	HF	HF	HF	HF	HF	HF
TEUR 1						
Temps/oléfine (mol)	1,2	10	1,2	1	1,2	1,2
TEUR 2						
Temps total/oléfine (mol)	5,8		5,8	3	5,8	5,8
Méthodes D'OBTENTION D'ALKYLAT	Etétage benzène	Elimination bz + légers	Etétage benzène	Elimination bz + légers	Etétage benzène	Elimination bz + légers
PROPRIÉTÉS DE L'ALKYLAT						
Position 1+2(mol)	0,093		0,093		0,093	
Σ positions						
Stabilité à 40°C (cSt)	17	35	17	25	17	16,5
Stabilité de l'alkylat	80	20	80	20	80	20
PROPRIÉTÉS DU MÉLANGE D'ALKYLATS, DES ACIDES ET SULFONATES CORRESPONDANT						
PROPRIÉTÉS DE L'ALKYLAT						
Position 1+2(mol)	0,074	0,074	0,074	0,074	0,074	0,074
positions pour les 2 alkylats						
PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE						
D ₃ (poids)	12,8	14,4	15,3	15,8	14,5	15,2
D ₄ (poids)	0,2	0,3	0,27	0,24	0,17	0,11
PROPRIÉTÉS DU SULFONATE						
Produit sans CaCl ₂	AVEC	AVEC	AVEC	AVEC	AVEC	AVEC
(poids)	2,35	2,6	2,63	2,56	2,56	2,6
(poids)	1,6	1,76	1,74	1,8	1,89	1,76
896)	17	19,8	19,7	17,7	17,9	20
Stabilité à 100°C à 2,35 de Ca (cSt)	30	18,4	21,8	80	36	35,5
Temps brut (vol)	0,6	0,4	0,6	0,6	0,6	1
de filtration (Kg/H/m²)	1200	3350	240	480	790	1350
Temps de peau à l'air libre	5 jours	7 jours	1 mois	1 mois	7 jours	7 jours
Stabilité	BON	BON	BON	BON	BON	BON

TABLEAU (suite 1)

N° D'ESSAI	7		8		9	
ALKYLATION						
Aromatique	Benzène	Benzène	Benzène	Benzène	Benzène	Benzène
Oléfine linéaire	C20-24		C20-24	C12	C20-24	
Dérivé tétramère de propylène		C17-18				C17-18
CONDITIONS D'ALKYLATION						
Catalyseur	HF	HF	HF	HF	HF	HF
REACTEUR 1						
Aromatique/oléfine (mol)	1,2	1,5	1,2	10	1,2	1,5
REACTEUR 2						
Aromatique total/oléfine (mol)	5,8	10	5,8		5,8	10
CONDITIONS D'OBTENTION DE L'ALKYLAT						
	Etétage benzène	Elimination bz + légers	Etétage benzène	Elimination bz + légers	Elimination bz + légers	Elimination bz + légers
ANALYSE DE L'ALKYLAT						
position 1+2(mol) Σ positions	0,093		0,093		0,093	
Viscosité à 40°C (cSt)	17	49	17		17	49
% poids de l'alkylat	50	50	50	50	50	50
CARACTERISTIQUES DU MELANGE D'ALKYLATS, DES ACIDES ET SULFONATES CORRESPONDANT						
ANALYSE DE L'ALKYLAT						
position 1+2(mol) Σ positions pour les 2 alkylats	0,046		0,046		0,046	
ANALYSE DE L'ACIDE						
% HSO ₃ ⁻ (poids)	13,6		13,9		13,9	
% H ₂ SO ₄ (poids)	0,2		0,2		0,2	
ANALYSE DU SULFONATE						
Avec ou sans CaCl ₂	SANS		SANS		AVEC	
% CaT (poids)	2,42		2,41		2,7	
% CaS (poids)	1,61		1,72		1,79	
BN (D2896)	18		17		19	
Viscosité à 100°C à 2,35 de Ca (cSt)	27		50		22	
% sédiments brut (vol)	0,7		0,6		0,4	
Vitesse de filtration (Kg/H/m²)	600		300		600	
Formation de peau à l'air libre	après 1 mois		2 mois		1 mois	
Compatibilité	BON		BON		ACCEPTABLE	

TABLEAU (suite 2)

N° D'ESSAI	10	11	12	13	14	15	16	
ALKYLATION								
Aromatique	Benzène	Benzène	Benzène	Benzène	Benzène	Benzène	Benzène	Benzène
Oléfine linéaire	C8/C18			C20-24		C20-24	C20-24	
Dérivé tétramère de propylène		C17-18	C17-18		C15-18			C17-18
Catalyseur	HF	HF	HF	HF	HF	HF	HF	HF
REACTEUR 1								
Aromatique/oléfine (mol)	1	1,5	10	1,2	10	10	10	1,5
REACTEUR 2								
Aromatique total/oléfine (mol)	3	10		5,8				10
CONDITIONS D'OBTENTION DE L'ALKYLAT	Elimination bz + légers	Elimination bz + légers	Elimination bz + légers	Etétage benzène	Elimination bz + légers	Etétage benzène	Etétage benzène	Elimination bz + légers
ANALYSE DE L'ALKYLAT								
position 1+2(mol) Σ positions				0,093		0,20	0,2	
Viscosité à 40°C (cSt)	25	49	27,5	17	17	18	18	49
% poids de l'alkylat	100	100	100	100	100	100	80	20
CARACTERISTIQUES DU MELANGE D'ALKYLATS, DES ACIDES ET SULFONATES CORRESPONDANTS								
ANALYSE DE L'ALKYLAT								
position 1+2(mol) Σ positions pour les 2 alkylats				0,093		0,20	0,16	
ANALYSE DE L'ACIDE								
% HSO ₃ ⁻ (poids)	8,5	10,5	15	15,4	17,3	14,6	14,2	
% H ₂ SO ₄ (poids)	0,3	0,35	0,1	0,18	0,1	0,2	0,2	
ANALYSE DU SULFONATE								
Avec ou sans CaCl ₂	AVEC	AVEC	AVEC	AVEC	AVEC	AVEC	AVEC	
% CaT (poids)	2,67	2,66	2,4	2,64	2,59	2,35	2,45	
% CaS (poids)	1,74	1,78	1,74	1,83	1,76	1,75	1,71	
BN (D2896)	21,9	18	23	19,4	19	14,5	17,2	
Viscosité à 100°C à 2,35 de Ca (cSt)	22	30	103	46,4	97	100	52	
% sédiments brut (vol)	0,6	0,12	0,6	0,6	0,6	1,2	0,8	
Vitesse de filtration (Kg/H/m²)	15	500	250	710	545	30	208	
Formation de peau à l'air libre	pas de peau	3 jours	3 jours	1 jour gel	1 jour	10 heures	gel 1 jour	
Compatibilité	MAUVAIS	MAUVAIS	MAUVAIS	MAUVAIS	MAUVAIS	MAUVAIS	MAUVAIS	



REVENDICATIONS

1. Mélange d'alkyl-aryl-sulfonates de métal alcalino-terreux suralcalinisés caractérisé en ce qu'il comprend

5 (a) au moins 50 % et au plus 85 % en poids d'un mono-alkyl-phényl-sulfonate dans lequel le substituant mono-alkyl est une chaîne linéaire, contenant entre 14 et 40 atomes de carbone et le radical phényl-sulfonate de métal alcalino-terreux est fixé, dans une proportion molaire comprise entre 0 et 13 %, de préférence entre 5 et 11 % et plus particulièrement entre 7 et 10 %, en position 1 ou 2 de la chaîne alkyle linéaire et

10 (b) au moins 15 % et au plus 50 % en poids d'un alkyl-aryl-sulfonate lourd choisi parmi :

(i) les dialkyl-aryl-sulfonates dans lesquels le radical aryle peut être un radical phényle substitué ou non, tel qu'en particulier les radicaux phényle, tolyle, xylile, éthyl-phényle ou cuményle, et dans lesquels les deux substituants alkyle sont tous deux des chaînes alkyles linéaires, dont la somme des atomes de carbone est comprise entre 16 et 40, de préférence entre 18 et 40 atomes de carbone ou

15 (ii) les mono- ou poly-alkyl-aryl-sulfonates dans lesquels le radical aryle peut être un radical phényle substitué ou non, tel qu'en particulier les radicaux phényle, tolyle, xylile, éthyl-phényle ou cuményle, et dans lesquels le ou les substituants alkyls sont des chaînes ramifiées, dans lesquelles la somme des atomes de carbone est en moyenne comprise entre au moins 15 et jusqu'à 48 atomes de carbone,

20 ledit mélange d'alkyl-aryl-sulfonates ayant une teneur molaire maximale de 10%, et de préférence inférieure ou égale à 8%, en mono-alkyl-phényl-sulfonate linéaire, dans lequel le radical phényl-sulfonate est substitué en position 1 ou 2 de la chaîne alkyle linéaire.

2. Mélange selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il 30 comprend entre 75 et 85 % en poids de mono-alkyl-phényl-sulfonates tel que



défini en (a) et entre 15 et 25 % en poids de l'alkyl-aryl-sulfonate lourd tel que défini en (b) de ladite revendication 1.

3. Mélange selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que la chaîne alkyle linéaire du mono-alkyl-phényl-sulfonate tel que défini en (a) de la revendication 1 contient entre 16 et 30 et plus particulièrement entre 20 et 24 atomes de carbone.

4. Mélange selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend entre 50 et 75% en poids de monoalkyl-phényl-sulfonate tel que défini en (a) et entre 25 et 50% en poids de l'akyl-aryle-sulfonate lourd tel que défini en (b) de ladite revendication 1, ledit mélange étant exempt d'ions chlorure.

5. Mélange selon l'une quelconque des revendications 1. à 4, caractérisé en ce que l'indice de basicité BN dudit mélange, tel que mesurée selon la norme ASTM-D-2896, est compris entre 3 et 60 et de préférence 10 et 40.

6. Application du mélange d'alkyl-aryl-sulfonates de métal alcalino-terreux suralcalinisés selon l'une quelconque des revendications précédentes comme additif détergent-dispersant pour huiles lubrifiantes.

7. Huile lubrifiante contenant un mélange d'alkyl-aryl-sulfonates de métal alcalino-terreux suralcalinisés, selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

8. Procédé de préparation d'un mélange d'alkyl-aryl-sulfonates de métal alcalino-terreux suralcalinisés selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le mélange des hydrocarbures mono-alkyl-phénylique et alkyl-arylique lourd correspondants, la sulfonation du mélange d'hydrocarbures et la réaction des acides sulfoniques résultant avec un excès de base alcalino-terreuse.

9. Procédé de préparation d'un mélange d'alkyl-aryl-sulfonates de métal alcalino-terreux suralcalinisés selon l'une quelconque des revendications



1 à 5, caractérisé par la préparation séparée de chacun des acides alkyl-aryl-sulfoniques, leur mélange et leur réaction avec un excès de base.

10. Procédé de préparation d'un mélange d'alkyl-aryl-sulfonates de métal alcalino-terreux suralcalinisés selon l'une quelconque des
- 5 revendications 1 à 5, caractérisé par la préparation séparée de chacun des alkyl-aryl-sulfonates entrant dans la composition des mélanges et leur mélange dans les proportions requises.