

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.

10 Il est déjà connu de préparer des sulfonates faiblement ou 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 arylique, 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 arylique 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 arylique 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 arylique, 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, xylle, 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, xylle, 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
5 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 alkyle 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-
10 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
15 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.

20 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
25 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,
30 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, xylyle, 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 C_{15} à C_{21} , 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 réagi 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 C_{16} , en C_{18} , par des coupes d'oléfines en C_{14} à C_{16} , C_{14} à C_{18} , C_{16} à C_{18} ou C_{20} à C_{24} ou par des combinaisons de plusieurs d'entre elles.

Les mono-alpha-oléfines linéaires en C_{14} à C_{40} , 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 C_{14} à C_{40} 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.

10 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.

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-
30 aryl-sulfonates en provenance de l'alkylation par des oléfines ramifiées étaient

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-alcalinisation

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 C₈, 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 4.10⁵ Pa. On obtient à la sortie de ce premier réacteur principalement un hydrocarbure phénylique substitué par un seul radical alkyle en C₈, qui va servir d'hydrocarbure aryle à alkyler dans le réacteur suivant.

On transfère ledit hydrocarbure phénylique monoalkyl substitué en C₈ 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 C₁₈ dans la proportion molaire de 3 moles dudit hydrocarbure phénylique substitué pour 1 mole d'alpha-oléfine linéaire en C₁₈.

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 C₈ et l'autre en C₁₈.

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

20

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 :

30

- 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 C_{12} .

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 C_{15} à C_{18} , 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 C_{13} .

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 C_{17} à C_{18} , 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 C_{17} à C_{18} que celle en C_{15} à C_{18} 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 suivie 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.

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 fait à partir de la même proportion en mélange 80/20 mais où l'alkylat linéaire 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 l'objet de la figure 3.

20

Dispersion				Moussage
Exempl e	Composition des alkylats		Test à la tache sur les sulfonates correspondants	ASTM D - 892
	Benzène/C 20-24	Benzène/dérivé tétramère de propylène C ₁₇₋₁₈		Séquence I
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
LATION						
itique	Benzène	Benzène	Benzène	Benzène	Benzène	Benzène
e linéaire	C20-24	C20-24	C20-24	C20-24	C20-24	C20-24
tétramère de propène	C12		C12	C15-18	C17-18	C17-18
ITIONS D'ALKYLATION						
seur	HF	HF	HF	HF	HF	HF
TEUR 1						
lique/oléfine (mol)	1,2	10	1,2	1,2	1,2	10
TEUR 2						
lique total/oléfine (mol)	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8
ITIONS D'OBTENTION	Ététage benzène	Ététage benzène	Ététage benzène	Ététage benzène	Ététage benzène	Ététage benzène
ALKYLAT	bz + légers	bz + légers	bz + légers	bz + légers	bz + légers	bz + légers
SE DE L'ALKYLAT						
position 1+2(mol)	0,093	0,093	0,093	0,093	0,093	0,093
Σ positions						
ité à 40°C (cSt)	17	35	17	16,5	17	17
s de l'alkylat	80	20	80	20	80	20
CTÉRISTIQUES DU MÉLANGE D'ALKYLATS, DES ACIDES ET SULFONATES CORRESPONDANT						
SE DE L'ALKYLAT						
position 1+2(mol)	0,074	0,074	0,074	0,074	0,074	0,074
positions pour les 2 alkylats						
SE DE L'ACIDE						
₃ (poids)	12,8	14,4	15,3	15,8	14,5	15,2
₄ (poids)	0,2	0,3	0,27	0,24	0,17	0,11
SE DU SULFONATE						
u 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
ité à 100°C à 2,35 de Ca (cSt)	30	18,4	21,8	80	36	35,5
nents brut (vol)	0,6	0,4	0,6	0,6	0,6	1
de filtration (Kg/H/m²)	1200	3350	240	480	790	1350
on de peau à l'air libre	5 jours	7 jours	1 mois	1 mois	7 jours	7 jours
ibilité	BON	BON	BON	BON	BON	BON

TABLEAU (suite 1)

N° D'ESSAI		7		8		9	
ALKYLATION							
Aromatique	Benzène	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	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	Etérage benzène	Elimination bz + légers	Etérage benzène	Elimination bz + légers	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	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)		800		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
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
REACTEUR 1							
Aromatique/oléfine (mol)	1	1,5	10	1,2	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	Étamage benzène	Étamage benzène	Étamage benzène	Élimination bz + légers
ANALYSE DE L'ALKYLAT							
position 1+2(mol)				0,093		0,20	0,2
Σ positions							
Viscosité à 40°C (cSt)	25	49	27,5	17	17	18	49
% poids de l'alkylat	100	100	100	100	100	100	20
CARACTERISTIQUES DU MELANGE D'ALKYLATS, DES ACIDES ET SULFONATES CORRESPONDANTS							
ANALYSE DE L'ALKYLAT							
position 1+2(mol)				0,093		0,20	0,16
Σ positions pour les 2 alkylats							
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	2,86	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/m ²)	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

(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

(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,

25 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 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.

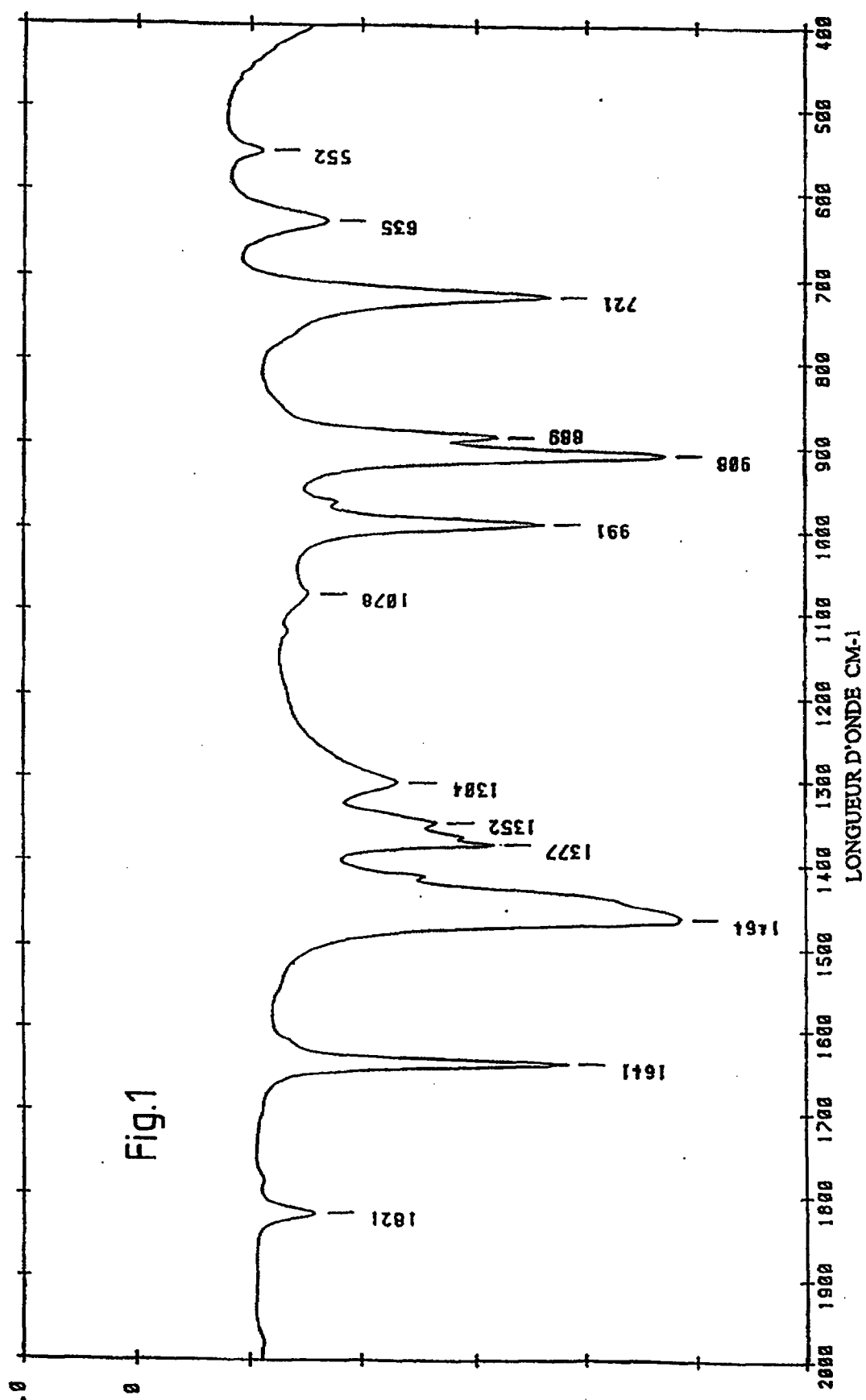
8. Procédé de préparation d'un mélange d'alkyl-aryl-sulfonates de métal alcalino-terreux suralcalinisés selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le mélange des hydrocarbures mono-alkyl-phénylique et alkyl-arylique lourd correspondants, la sulfonation du mélange d'hydrocarbures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



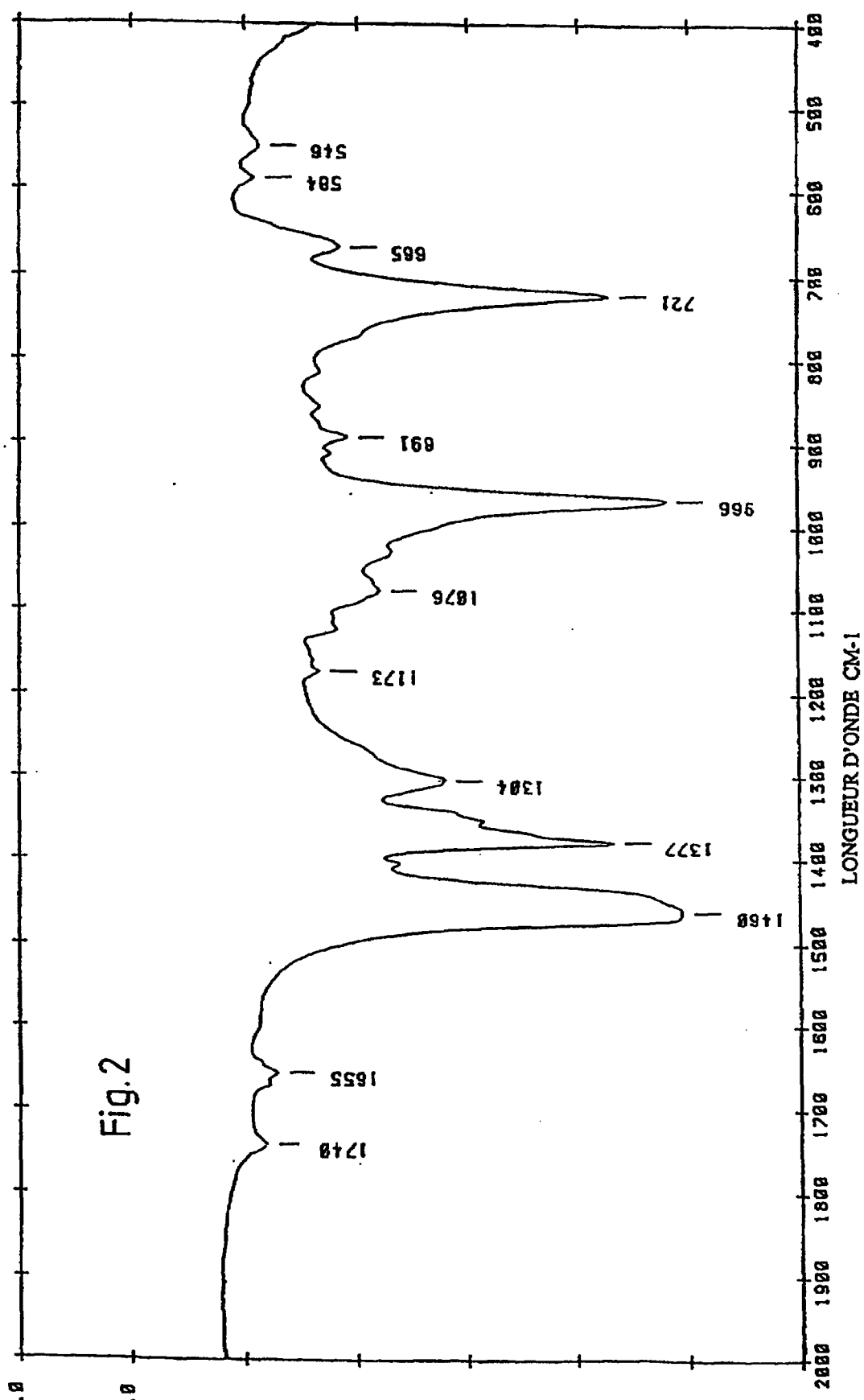
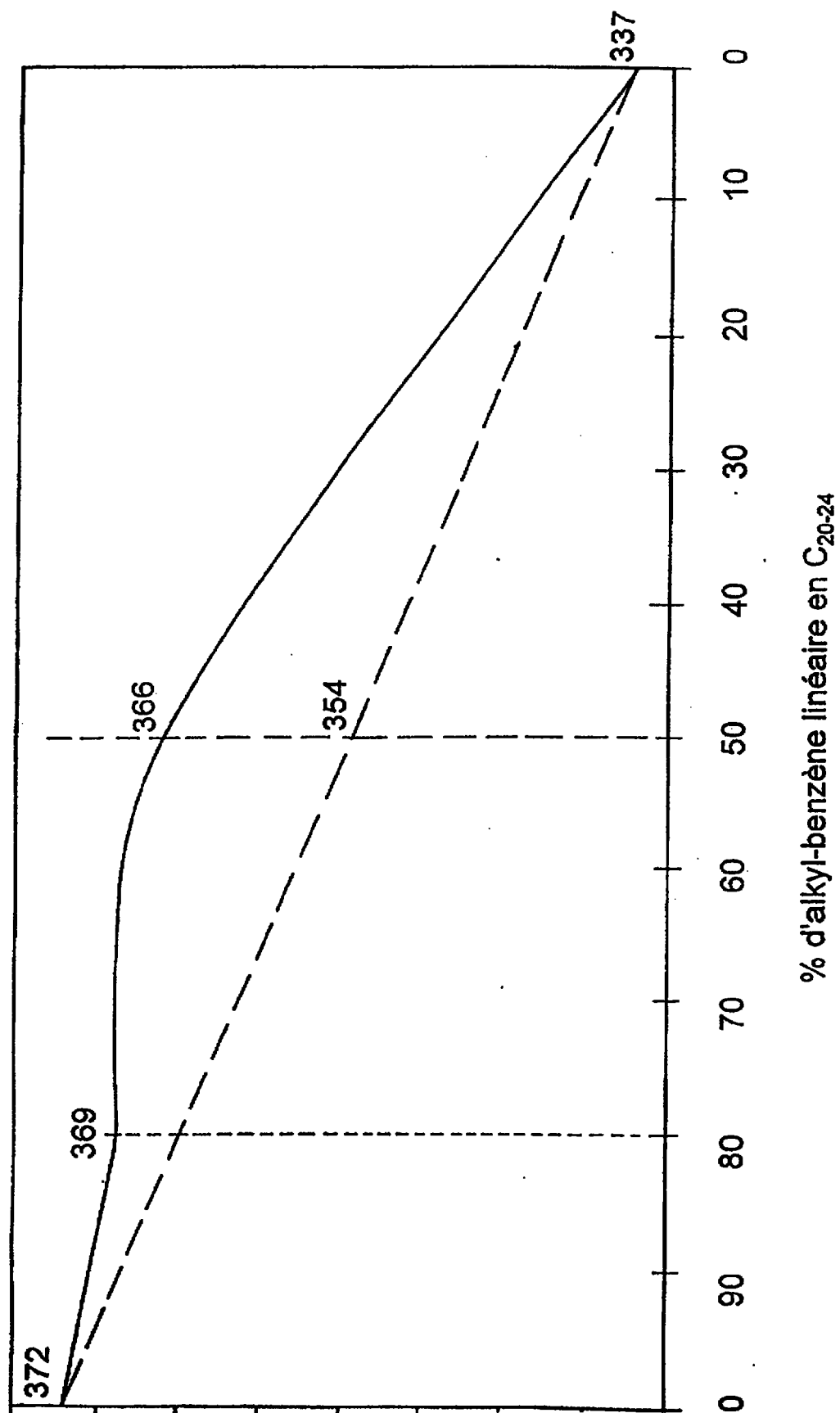


Fig.3



Mixture of alkylaryl sulphonates of alkaline earth metals, its use as an additive for lubricating oils and preparation processes

5 The present invention relates to a mixture of alkylaryl sulphonates of superalkalinized alkaline earth metals, its application as detergent-dispersant additives for lubricating oils, and processes for preparing said mixture.

10 In the prior art, processes are already known for preparing weakly or strongly superalkalinized sulphonates from sulphonic acids obtained by the sulphonation of different alkylaryl hydrocarbons and from an excess of alkaline earth base.

The alkylaryl hydrocarbons subjected to the sulphonation reaction are obtained by alkylation via the Friedel and Craft reaction of different aryl hydrocarbons, particularly aromatic, with two different types of olefin:

- 15 – branched olefins obtained by the oligo-polymerization of propylene to C_{15} to C_{42} hydrocarbons, particularly the propylene tetrapolymer dimerized to a C_{24} olefin, and
- linear olefins obtained by the oligo-polymerization of ethylene to C_{14} to C_{40} hydrocarbons.

20 However, while it is easy to obtain a good dispersion in the medium of the alkaline earth base not fixed in the form of a salt if the sulphonic acid is derived from a hydrocarbon obtained by alkylation of an aryl hydrocarbon with a branched olefin, this is not the case if said alkylation is carried out with a linear olefin, particularly containing at least 80 mol % of linear mono alpha olefin, due to the formation of a skin in the open air.

25 This poor dispersion is especially pronounced if the medium contains a high proportion of sulphonate, i.e. if it corresponds, according to Standard ASTM D-2.896, to a low base number BN (namely between 3 and 60), hence to a low content of free lime and the absence of carbon dioxide and carbonate.

30 In fact, during the alkylation reaction with benzene or another aromatic or aryl hydrocarbon, the molar proportion of the corresponding cyclic

hydrocarbon group in position 1 or 2 of the initial linear olefinic chain is about 25%.

Now, this high proportion of alkylaryl hydrocarbon having an aryl radical in position 1 or 2 of the linear alkyl chain results in a sulphonate which, when it is prepared by the process described, for example in French Patent No. 2,564,830 to the company Orogil, the former name of the Applicant, exhibits hygroscopic properties such that a superficial "skin" is formed, making this product unacceptable as an additive for lubricating oils.

Furthermore, the formation of this superficial skin is generally accompanied by a very low filtration rate, a high viscosity, a low incorporation of calcium, a deterioration of anti-rust performance, and an undesirable turbid appearance, or even sedimentation, when the sulphonate thus prepared is added at the rate of 10% by weight to a standard lubricating oil and stored for examination.

The Applicant has carried out chromatographic analyses in order to identify each of the different isomers differing by the position of the aryl radical on the carbon atom of the linear alkyl chain, and examined their respective influence on the properties of the corresponding alkylaryl sulphonates of alkaline earth metals obtained from these different isomers.

The Applicant has thus discovered that he could overcome the aforementioned drawbacks, inasmuch as the molar proportion of aryl hydrocarbon, other than benzene, fixed to the carbon atoms situated in position 1 or 2 of the linear alkyl chain was between 0 and 13%, preferably between 5 and 11%, and more particularly between 7 and 10%.

And this discovery was the subject of a French Patent Application filed on 8th March 1995 under No. 95 02709 by the Applicant.

Yet the Applicant had not succeeded in obtaining satisfactory results when the aryl hydrocarbon was benzene, because, heretofore, it had never been able to prevent the formation of the skin with the use of this aromatic hydrocarbon, even if said hydrocarbon was alkylated with a very long chain linear mono olefin on the carbon atom situated in position 1 or 2 of said

chain in a molar proportion of between 0 and 13%, and preferably between 5 and 11%, and more particularly between 7 and 10%.

As a result of more intensive studies, the Applicant has now discovered that the aforementioned drawbacks could be overcome by using a mixture of alkylaryl sulphonates of superalkalinized alkaline earth metals comprising:

(a) at least 50% and not more than 85% by weight of a monoalkyl phenyl sulphonate in which the mono alkyl substituent is a linear chain, containing between 14 and 40 carbon atoms, and the phenyl sulphonate radical of the alkaline earth metal is fixed, in a molar proportion of between 0 and 13%, preferably between 5 and 11%, and more particularly between 7 and 10%, in position 1 or 2 of the linear alkyl chain, and

(b) at least 15% and not more than 50% by weight of a heavy alkylaryl sulphonate selected from:

(i) the dialkylaryl sulphonates wherein the aryl radical may be a phenyl radical substituted or not, such as in particular the phenyl, tolyl, xylyl, ethylphenyl and cumenyl radicals, and wherein the two alkyl substituents are both linear alkyl chains, of which the sum of the carbon atoms is between 16 and 40, and preferably between 18 and 40 carbon atoms, or

(ii) the mono- or poly-alkylaryl sulphonates wherein the aryl radical may be a phenyl radical substituted or not, such as in particular the phenyl, tolyl, xylyl, ethyl phenyl and cumenyl radicals, and wherein the alkyl substituent or substituents are branched chains, wherein the sum of the carbon atoms is on average between at least 15 and up to 48 carbon atoms.

said mixture of alkylaryl sulphonates having a maximum molar content of 10%, and preferably less than or equal to 8% of linear mono alkyl phenyl sulphonate, wherein the phenyl sulphonate radical is substituted in position 1 or 2 of the linear alkyl chain.

The mixtures of the invention preferably contain between 75 and 85% by weight of mono-alkyl phenyl sulphonate, as defined in (a) above and between 15 and 25% by weight of heavy alkylaryl sulphonate as defined in (b)

(i) or (b) (ii) above with, for the mixture, the same maximum content of mono-alkyl sulphonate substituted in position 1 or 2.

In fact, said mixtures exhibit a set of properties of solubility in the lubricating oil, filtration rate, viscosity, dispersion of impurities (carbonaceous particles), incorporation of alkaline earth metal in the medium, anti-rust properties, an absence of turbidity, and an absence or delay of the formation of a superficial skin, which makes them particularly attractive as detergent-dispersant additives in this type of oil.

This result is especially surprising since the use of a (linear) mono alkyl phenyl sulphonate, as defined in (a) above, i.e., obtained by alkylation of benzene with a linear olefin containing at least 80 mol % of linear mono-alpha olefin, having a low base number BN (i.e. between 3 and 60), had never heretofore been used to obtain the set of properties necessary for their use as detergent-dispersant additives for lubricating oils.

The first of the two ingredients in the composition of the mixtures which are the subject of the present invention, in a preponderant proportion with respect to the second, is a mono alkyl phenyl sulphonate, wherein the linear mono-alkyl substituent, derived from a linear olefin, as previously defined, must be substituted by the phenyl sulphonate radical in a certain proportion in position 1 or 2 of the linear alkyl chain.

The content of 13% is the threshold above which it is no longer possible to obtain an ingredient which can be used to obtain a mixture exhibiting a suitable improvement of the different properties listed hereinabove.

The content of 11% is the upper limit of the ingredient prepared on an industrial scale, and for which an attempt is made to obtain a mixture exhibiting all of the aforementioned properties.

And the content of 10% is the value desired for the industrial production of the additive used in the composition of the mixture which is the subject of the present invention.

Without wishing to be bound by any particular scientific explanation, it is assumed that the more the phenyl radical is fixed to a carbon

atom situated in a position far from the ends of the hydrocarbon chain of the linear olefin, the more pronounced is the hydrophobic character of the corresponding alkyl phenyl hydrocarbon, thereby bringing about the good properties of the mixtures of alkyl phenyl sulphonates according to the invention.

However, the hydrophobic character of this alkyl phenyl hydrocarbon is not sufficient to confer on the corresponding sulphonate properties making it suitable as a detergent-dispersant additive for lubricating oil.

To achieve this, it is in fact necessary to add to it, according to the invention, another heavy alkylaryl sulphonate in a minimum proportion of 15% and a maximum proportion of 50%, and preferably between 15 and 25% by weight, with respect to the mixture of sulphonates.

As described hereinabove, this heavy alkylaryl sulphonate can be of two types.

It can be a dialkylaryl sulphonate, wherein the aryl radical is a phenyl radical that is substituted or not, such as in particular the phenyl, tolyl, xylyl, ethylphenyl or cumenyl, and wherein each of the two alkyl groups is derived from a linear olefin which can contain at least 80 mol % of linear mono-alpha olefin and the sum of the carbon atoms in these two linear alkyl groups is between 16 and 40, and preferably between 18 and 40 carbon atoms.

These heavy dialkylaryl sulphonates can be obtained in several ways.

A first multi-stage process consists in first effecting the synthesis of the corresponding mono-alkylaryl hydrocarbon wherein the linear mono alkyl radical has the shortest chain length of carbon atoms, followed by the alkylation of this hydrocarbon by a linear olefin containing at least a number of carbon atoms which is sufficient to satisfy the ranges indicated hereinabove.

A second process consists of a direct alkylation of an aromatic carbide by a mixture of linear alpha olefins from C₈ to C₄₀ in an aromatic carbide/olefin mole ratio close to 0.5, in order to obtain a dialkylaryl

hydrocarbon wherein the sum of the carbon atoms of the two linear alkyl chains satisfies the aforementioned definition.

The heavy dialkyl phenyl sulphonates can also be products marketed under the name of 'LAB Bottoms': these are heavy by-products obtained in the production of C₁₂ linear alkyl benzenes, routinely used in household detergents after sulphonation and caustic neutralization. During its production, the C₁₂ linear alkyl benzene is separated by distillation, and the heavy fraction, called 'LAB Bottoms', mainly consists of dialkyl benzenes substituted in the *para* and *meta* positions and, in a smaller proportion, of certain heavy mono-alkyl benzenes, resulting from the oligo-polymerization of the initial linear olefin.

The other type of heavy alkylaryl sulphonate used in the mixtures according to the invention is a mono- or poly-alkylaryl sulphonate, wherein the alkyl substituent or substituents are no longer, as in the aforementioned ingredients, a linear chain, i.e. derived from the oligo-polymerization of ethylene, but branched chains, i.e. derived from the oligo-polymerization of propylene, and wherein the sum of the carbon atoms is on average at least 15 and up to 48 carbon atoms.

These branched heavy mono- or poly-alkylaryl sulphonates can be obtained by the alkylation of an aromatic hydrocarbon by a heavy hydrocarbon from propylene, on average C₁₅ to C₂₁, generally obtained as a by-product in the production of the propylene tetramer.

Such an alkylation reaction can be carried out in two ways:

- either in a single alkylation reactor, where a large molar excess of aromatic carbide is used with respect to the olefin, routinely up to 10:1 and, after distillation of the aromatic carbide and the unreacted olefin and the alkylates whereof the alkyl portion comprises less than 13 carbon atoms or less, a heavy mono- or poly-alkylaryl product is obtained, which can be directly sulphonated and converted to the sulphonate,
- or in two reactors in series, where, in the first, a slight molar excess of aromatic carbide is used with respect to the olefin, at most 1.5, and,

in the second, a larger excess of at least 2, and preferably 5, with the aim of increasing the molecular weight of the alkylates, and which results in a complex mixture of heavy mono-alkyl aromatics and poly-alkyl aromatics, due to the fragmentation and oligo-polymerization of the branched olefin used in the alkylation reaction.

The branched mono or poly alkyl benzenes can also be heavy by-products obtained in the production of dodecyl benzene, marketed under the name of BAB, which is an abbreviation corresponding to 'Branched Alkyl Benzene'. During the production of this product, a large molar excess of benzene is alkylated by propylene tetramer and the heavy by-product is the one that remains at the bottom of the column during the distillation of dodecyl benzene at the top. This heavy by-product is essentially composed of a heavy mono-alkyl benzene wherein the number of carbon atoms in the branched alkyl chain is greater than or equal to 13, and of *para* and *meta* dialkyl benzenes. By way of information, the molecular weight of dodecyl benzene is 242, whereas that of the heavy by-product, obtained during its production, can range between 300 and 390.

The different alkylation reactions described hereinabove are effected conventionally with Friedel and Craft catalysts, such as HF and AlCl_3 , for example.

The Applicant has discovered that mixtures of alkylaryl sulphonates according to the present invention were not subject to the formation of a superficial skin, during storage at ambient temperature, if their molar content of mono-alkylphenyl sulphonate wherein the phenyl sulphonate substituent substituted in position 1 or 2 on the linear alkyl radical is lower than 10% and preferably equal to or less than 8%.

The limit of 10% is the threshold above which the formation of a skin appears within a period of less than 48 hours after storage, making the mixture difficult to use as an additive for lubricants.

By contrast, the maximum limit of 8% corresponds to mixtures for which the formation of a superficial skin only occurs after a storage time of

several days, indeed one or several weeks, making them suitable as detergents-dispersants for lubricating oils.

Without wishing to be bound by any specific scientific explanation, the Applicant assumes that the presence of a phenyl sulphonate substituent in position 1 or 2 of a linear alkyl group absorbs the water in particular, and this water absorption brings about the undesirable formation of a superficial skin during storage of the mixture containing it in the open air.

A further aim of the invention is processes for preparing such a mixture of alkylaryl sulphonates.

10 A first process according to the invention comprises the mixing of the corresponding alkylaryl hydrocarbons, the sulphonation of this mixture, and the reaction of the resulting sulphonic acids with excess of alkaline earth base.

A second process according to the invention comprises the separate preparation of each of the two alkylaryl sulphonic acids, their mixing and their reaction with an excess of alkaline earth base.

15 A third process according to the invention consists of separately preparing each of the alkylaryl sulphonates used in the composition of the mixtures and their mixing in the requisite proportions.

The first process is preferred because the sulphonates obtained exhibit better solubility in lubricating oils than the sulphonates obtained by the other two processes.

To prepare the first alkylphenyl sulphonate which is used in preponderant proportions in the mixtures according to the invention, benzene is first alkylated by a linear olefin according to the Friedel and Craft reaction.

25 This alkylation reaction can be carried out either directly with a linear mono-olefin, already isomerized, containing a molar proportion between 0 and 13%, preferably between 5 and 11%, and more particularly between 7 and 10% of alpha olefin.

It can also be carried out, if one starts with a linear alpha-olefin which is not first isomerized, i.e. containing a conventional molar proportion of about 80% of alpha olefin, by splitting the alkylation reaction into two stages,

namely a first stage wherein the molar ratio between the benzene and the linear mono-olefin is a maximum of 1.5 and preferably 1, and a second stage, wherein said ratio is at least 2 and preferably 5.

5 In either of the alkylation processes according to the Friedel and Craft reaction, an alkylphenyl hydrocarbon is obtained, exhibiting the desired molar proportion of phenylated isomers in position 1 or 2 of the linear alkyl chain.

The catalyst used for the Friedel and Craft reaction is preferably selected from hydrofluoric acid, aluminium chloride, boron fluoride, a sulphonic
10 ion exchange resin, and an acid-activated clay.

The conditions of this alkylation reaction depend on the type of Friedel and Craft catalyst used.

If the catalyst is hydrofluoric acid, the temperature is preferably between 20 and 70° C and the pressure between atmospheric pressure and
15 10×10^5 Pa.

If the catalyst is aluminium chloride or boron fluoride, these conditions are the ones described in the literature concerning this reaction.

Finally, if a solid Friedel and Craft catalyst is used, such as a sulphonic ion exchange resin or an acid-activated clay, the temperature of the
20 alkylation reaction is between 40 and 250° C, and the pressure is between atmospheric pressure and 15×10^5 Pa.

Although the Applicant does not wish to be bound by any specific explanation, it would appear that the maintenance, at the onset of the alkylation reaction, of a molar ratio of benzene to linear mono-alpha olefin of a maximum
25 of 1.5 and preferably 1, in the presence of a Friedel and Craft catalyst, causes the migration of the double bond of the linear olefin from the terminal alpha position to a more central position of the olefin, where the phenyl radical is fixed.

It is presumed that the alpha-olefin reacts with the Friedel and
30 Craft catalyst to form an intermediate carbonium ion, which is isomerized, even more easily if the relative proportion of alpha olefin is higher.

The alkylation of this carbonium ion takes place by an aromatic electrophilic substitution reaction, wherein a hydrogen atom of the benzene is substituted by a carbon atom from the linear olefinic chain.

5 This isomerization reaction is unexpected because, heretofore, the alkylation reaction, which is highly exothermic, was always effected with a large molar excess of benzene with respect to the initial linear olefin.

10 However, it must be observed that this first isomerization stage must be followed by a second stage, during which the molar proportion of benzene is 2 and preferably 5 times greater than that of the initial linear olefin, for the purpose of decreasing the proportion of unreacted olefin and accordingly increasing the conversion rate of the initial linear olefin to the alkylate up to a rate close to 100%.

15 Within the scope of the present description, the term radical or linear alkyl substituent or linear olefin means a radical or an olefin or a mixture of radicals or straight-chain olefins, which can be obtained by oligo-polymerization of ethylene, and which contain between 14 and 40, preferably between 16 and 30, and more particularly between 20 and 24 carbon atoms, and wherein the molar proportion of mono-alpha olefin is at least 80%.

20 Specific examples of linear olefins corresponding to this definition are provided by C₁₆ and C₁₈ olefins, C₁₄ to C₁₆, C₁₄ to C₁₈, C₁₆ to C₁₈ and C₂₀ to C₂₄ olefin cuts, or by combinations of several of these.

25 The C₁₄ to C₄₀ linear mono-alpha olefins which can be obtained by direct oligo-polymerization of ethylene, have an infrared absorption spectrum which exhibits an absorption peak at 908 cm⁻¹, characteristic of the presence of an ethylene double bond at the end of the chain, on the carbon atoms occupying positions 1 and 2 of the olefin; also distinguished therein are two other absorption peaks at wavelengths of 991 and 1641 cm⁻¹.

30 By contrast, the isomerized C₁₄ to C₄₀ linear mono-olefins, i.e. wherein the molar proportion of alpha-olefin is between 0 and 13%, preferably between 5 and 11%, and more particularly between 7 and 10%, have an infrared absorption spectrum which exhibits no significant peak in the regions

of 908, 991 and 1641 cm^{-1} , but which, on the contrary, display the appearance of an absorption peak at 966 cm^{-1} , characteristic of a *trans* internal ethylene double bond.

5 These isomerized mono olefins can be obtained by the heating, under atmospheric pressure and at a temperature of about 120° C for a period of 144 hours, of a cut of C_{20} to C_{24} linear mono-alpha-olefins, obtained directly by polymerization of ethylene, on a catalyst based on iron pentacarbonyl, for example as described in the Patent US-A-5,320,762.

10 Figures 1 and 2 appended illustrate this difference, by showing the infrared spectra of a cut of C_{20} to C_{24} linear mono-alpha-olefins, obtained directly by polymerization of ethylene, in Figure 1 (reference: none, solvent: none, concentration: 100%, thickness: 0.05, number of scans: 16), and, after the isomerization of this cut, by passage over an iron pentacarbonyl catalyst, to reduce its molar content of alpha-olefin to less than 10%, in Figure 2
15 (reference: none, solvent: none, concentration: 100%, thickness: 0.05, number of scans: 16).

The aromatic hydrocarbon with which these linear olefins are reacted is exclusively benzene, to the exclusion of any other benzene hydrocarbon, particularly to the exclusion of any alkyl derivative of benzene
20 wherein the aromatic ring is substituted by one or two C_1 to C_5 alkyl radicals.

The alkylation reaction according to the Friedel and Craft reaction to obtain the alkylphenyl hydrocarbon corresponding to the first sulphonate of the mixture according to the present invention can be effected in two stages, as described hereinabove, by a continuous reaction in two successive reactors in
25 the presence of the catalyst.

In the first reactor, the molar proportion of benzene with respect to the linear olefin is a maximum of 1.5, and preferably 1.2, and more particularly 1, to slow down the alkylation reaction and to promote the isomerization of the initial linear mono-alpha-olefin by migration of its double bond to the middle of
30 the hydrocarbon chain of the olefin.

In the second reactor, the molar proportion of benzene with

respect to the linear mono-alpha-olefin is increased to at least 2:1, and preferably 5:1 or more, to complete the alkylation reaction.

On completion of the successive passage through the two reactors, the Friedel and Craft catalyst is collected by phase separation, and
5 the excess benzene is recovered by distillation, as in the processes of the prior art.

The same alkylphenyl hydrocarbon can also be obtained by separately effecting the isomerization of the initial alpha-olefin and then by adding the benzene to effect the catalytic alkylation reaction, using a Friedel
10 and Craft catalyst.

The alkylation reaction according to the Friedel and Craft reaction to obtain the heavy alkylaryl hydrocarbon corresponding to the second sulphonate of the mixture of the present invention is either a dialkylaryl obtained by the recovery at the bottom of the column of products of the reaction
15 of an aromatic hydrocarbon with a linear mono-alpha-olefin wherein the sum of the carbon atoms of the two mono-alkyl substituents is between 16 and 40, and preferably between 18 and 40 carbon atoms, or a mono- or poly-alkylaryl recovered at the bottom of the column, during the distillation of the alkylation reaction products of an aromatic hydrocarbon with a branched olefin wherein
20 the sum of the carbon atoms present in the different branched alkyl substituents is on average at least 15 carbon atoms.

The next stage of the sulphonation of each of the alkyl aromatic hydrocarbons or of the mixture of the different alkyl aromatic hydrocarbons corresponding to the mixture according to the invention is effected by
25 processes known per se, for example by reacting the product of the alkylation stage, with concentrated sulphuric acid, with an oleum, with sulphur trioxide diluted in nitrogen or air, or with sulphur trioxide dissolved in sulphur dioxide. This sulphonation reaction can also be effected by contacting the ingredients (alkylate and sulphur trioxide) in the form of a falling film in streams of the same
30 or opposite directions. After sulphonation, the acid or the different sulphonic acids obtained can be purified by conventional processes, such as washing

with water or by thermal treatment under agitation by nitrogen bubbling (see, for example, the technique described in the French Patent No. 93 11709 to the Applicant).

5 The next stage of the sulphonic acid or acids with an excess of alkaline earth base can be effected by the addition of an oxide or a hydroxide of alkaline earth metal, such as magnesium, calcium, barium, and particularly lime.

10 This neutralization stage is carried out in a dilution oil with an alcohol with a boiling point higher than 80° C and preferably with a carboxylic acid containing 1 to 4 carbon atoms, in the presence of water, as described in particular in aforementioned French Patent Application No. 2,564,830.

Among the alcohols with boiling points higher than 80° C, linear or branched aliphatic mono-alcohols are preferably selected, containing 4 to 10 carbon atoms, such as isobutanol, 2-ethyl hexanol and C₈ to C₁₀ oxo alcohols.

15 Among the carboxylic acids which can be used are preferably formic acid, acetic acid and their mixtures.

Among the dilution oils which are suitable for the neutralization stage, are the paraffinic oils such as 100 Neutral oil, as well as naphthenic or mixed oils.

20 After the water and alcohol are eliminated, the solid matter is removed by filtration, and the alkylaryl sulphonate or sulphonates of alkaline earth metal obtained are collected.

If the corresponding alkylaryl hydrocarbons or the corresponding sulphonic acids have not already been mixed, the alkylaryl sulphonates can be
25 mixed at this stage to obtain the mixtures of the invention in the desired proportions.

The mixtures of alkylaryl sulphonates according to the invention are preferably weakly superalkalinized, i.e. their base number BN, measured according to Standard ASTM-D-2896, can range from 3 to 60, and they can be
30 used in particular as detergent-dispersant agents for lubricating oils.

The mixtures of alkylaryl sulphonates of the invention are

particularly advantageous if their base number is low and corresponds to a range of BN between 10 and 40.

It should be noted that this is the first time that it is possible to use alkyl phenyl sulphonates having such a base number, namely between 3 and 60, and preferably between 10 and 40, and obtained exclusively by the alkylation of benzene, as detergent-dispersant additives for lubricating oil exhibiting satisfactory properties, and without the need to add calcium chloride or ammonium chloride to lower the viscosity.

In particular, the mixtures of alkylaryl sulphonates according to the present invention, wherein the proportion of (linear) mono-alkylphenyl sulphonate (constituent (a) defined hereinabove) is between 50 and 75% by weight, require no addition of chloride ions, particularly in the form of calcium chloride or ammonium chloride, to satisfy all the properties hereinabove listed, to serve as detergent-dispersant additives for lubricating oils.

This is not the case for the same mixtures containing 75 to 85% by weight of said (linear) mono-alkylphenyl sulphonate, for which it is preferable to add chlorine ions.

In fact, heretofore, only alkylaryl sulphonates derived from the alkylation of aryl hydrocarbons other than benzene or alkylaryl sulphonates derived from alkylation by branched olefins were considered as necessary to exhibit all the properties making them suitable as detergent-dispersant additives for lubricating oil.

The mixture of alkylaryl sulphonates according to the invention can be added to the lubricating oils in proportions ranging from 1 to 15% by weight depending on the nature of the lubricating oil.

For example, for a petrol engine oil, up to 1.7% by weight can be added, for a diesel engine oil or marine engine oil, up to 3.5% by weight can be added, and for a protection oil for a new car, up to 11.5% by weight can be added.

The lubricating oils to which the mixtures according to the present invention can be added can be lubricating oils with a naphthenic, paraffinic or

mixed base; they can consist of mineral oils or may be derived from coal distillation products, or they may consist of synthetic oils, such as polymers of alkylenes or esters of inorganic acids or carboxylic acids.

5 The present invention will now be described with the help of the following examples which are merely intended to illustrate the particular embodiments of the different aspects of the invention.

These examples contain a number of test results, obtained by the following processes of measurement.

Viscosity at 100° C in cSt

10 The viscosity is measured at the temperature of 100° C after dilution of the product sample to be measured in 100 N oil, until a solution is obtained having a total calcium content of 2.35% by weight. If the product to be measured has a total calcium content lower than 2.35% by weight, the viscosity is measured without dilution, following process ASTM D-445.

15 Compatibility

This process is aimed at evaluating the appearance and the storage stability of the additives and the corresponding oils containing them.

This process is applicable to additives for lubricants.

20 An additive is prepared based on monosuccinimide and zinc dithiophosphate, and containing about 75% by weight of the mixture of sulphonates to be tested, an additive which is placed in a 350 Neutral oil base stock. The appearance of the solution is examined after 30 days at ambient temperature.

25 The appearance of the product is evaluated before and after storage, and the results are qualified as 'GOOD' or 'POOR' according to whether or not a single phase is maintained without any deposition by sedimentation.

DISPERSION (SPOT TEST)

30 This process is aimed at evaluating the dispersive properties of an oil or of an additive, and to predict its performance level (deposits, sludge) in comparison with a reference oil.

It is generally applicable to land and marine engine oils.

According to this process, the dispersive power of the oil is obtained by carrying out a paper chromatography of a mixture of oil to be tested and of artificial sludge under the following conditions.

- 5 Spot No. 1: ambient temperature without water.
- Spot No. 2: 10 min at 200° C without water.
- Spot No. 3: 10 min at 250° C without water.
- Spot No. 4: ambient temperature with water.
- Spot No. 5: 1 min at 200° C with water.
- 10 Spot No. 6: 10 min at 200° C with water.

The spots are observed after 48 hours of rest, manually or using a CCD photometer.

- On each spot, a measurement is taken of the diameter (d) of diffusion of the mixture and the diameter (D) of diffusion of the oil alone and the
- 15 ratio $d/D \times 100$ is calculated.

The dispersive power of the oil is determined by comparing the sum of the six spots to the value found on one of the reference oils which must be tested in the same series of measurements.

- The addition of the ratios $d/D \times 100$ under the six conditions
- 20 hereinabove listed corresponds to a maximum dispersive power of 600, corresponding to an ideal dispersion of 100% under all conditions. In the results of this test, the higher the figure, the better the dispersant power of the oil.

EXAMPLES 1 to 10

- 25 (a) Synthesis of the alkylate

- The alkylate is synthesized in an alkylation pilot plant with hydrofluoric acid, which is constituted by two reactors in series of 1.126 litres each, and a 15 litre settler wherein the organic phase is separated from the phase containing the hydrofluoric acid, all of this equipment being maintained
- 30 under a pressure of about 4×10^5 Pa.

The organic phase is then withdrawn via a valve, and expanded to

atmospheric pressure, then the benzene is removed by topping, i.e. heating to 160° C at atmospheric pressure.

After withdrawal, the mineral phase is neutralized by caustic potash.

5 The variables of the alkylation reaction are as follows.

(i) reaction carried out in one or two reactors:

– if only one reactor is used, the benzene/olefin molar ratio is 10, which is very high, and the second reactor is by-passed,

– if two reactors are used, the benzene/olefin molar ratio is relatively low in the first reactor, about 1 to 1.5, and it is higher in the second reactor, about 2 to 10: furthermore, the ratio of hydrofluoric acid to the olefin by volume is 1 in the first reactor and 2 in the second.

(b) Distillation of the alkylate

15 If benzene is alkylated by a C₂₀ to C₂₄ linear olefin, there is no formation of a light fraction, i.e. of alkyl benzene, wherein the alkyl radical is lower than C₁₃; hence it is sufficient to effect a topping of the unreacted benzene in order to obtain the corresponding alkylate.

In all other cases, a light fraction is produced during the catalytic alkylation reaction, and this light fraction must be eliminated, just like the excess benzene, on a vacuum distillation column; light fraction means any alkyl benzene having an alkyl chain lower than C₁₃; to eliminate such a light fraction, the final distillation conditions are as follows:

- temperature at top of column: 262° C,
- temperature at bottom of column: 302° C,
- 25 – pressure: 187 x 10² Pa (187 mbar).

(c) Sulphonation of the alkylate

Sulphonation is effected directly on the mixture of the two alkylates of the present invention, wherein the molar proportion of the phenyl radical substituted on the carbon atoms in position 1 or 2 of the alkyl radical is determined with respect to the overall mixture of alkylates subjected to the sulphonation reaction.

This reaction is effected using sulphur trioxide SO_3 , produced by the passage of a mixture of oxygen and sulphur dioxide SO_2 through a catalytic furnace containing vanadium oxide V_2O_5 .

The gas thus produced is introduced at the top of a sulphonation reactor 2 m long and 1 cm in diameter, in a cocurrent alkylate stream.

The resulting sulphonic acid is recovered at the bottom of the reactor. The sulphonation conditions are as follows:

- SO_3 flow rate set at 76 g/h,
- alkylate flow rate between 350 and 450 g/h, depending on the desired SO_3 /alkylate molar ratio which varies from 0.8 to 1.2,
- sulphonation temperature between 50 and 60° C,
- and with nitrogen as vector gas to dilute the SO_3 to 4% by volume.

After the sulphonation reaction, the residual sulphuric acid is removed by thermal treatment after dilution by 10% 100 N oil, nitrogen bubbling through at the rate of 10 l/h per kg of product, and agitation at 85° C, until a lower residual H_2SO_4 content is obtained (maximum 0.5% by weight).

The analyses given in the table below relative to the embodiments of the present invention correspond to the product obtained after thermal treatment.

(d) Superalkalinization

In this stage, relative molar proportions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and sulphonic acid obtained in the preceding stage are reacted, in order to obtain a proportion of 37% of lime non-neutralized by the sulphonic acid in the final product. This proportion of 37% of non-neutralized lime makes it possible to obtain a BN of about 20 in the final sulphonate, according to Standard ASTM D-2.896.

To achieve this, a quantity of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is added which does not correspond to the stoichiometric neutralization of the quantity of sulphonic acid reacted, i.e. 0.5 mol of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ per mole of this sulphonic acid, but an excess of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is added with respect to this stoichiometric quantity, i.e. a

proportion of 0.73 mol of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ per mole of sulphonic acid, to obtain a BN of about 20.

The conditions of the superalkalinization reaction used are those described in the aforementioned French Patent Application No. 2,564,830 of the company OROGIL, the former name of the Applicant, and published on 29 November 1985.

The performance obtained with the alkylaryl sulphonate mixtures according to the invention are summarized in the table given at the end of the present specification.

10 EXAMPLE 1

In this example, 80% by weight of a linear alkylate obtained by the alkylation of benzene by a C_{20} to C_{24} normal alpha-olefin, which is hereinafter called the reference linear product, is mixed with 20% by weight of a heavy branched alkylate, also called 'LAB Bottom', obtained by the alkylation of benzene by the tetramer of propylene, and the removal of the light aromatic fractions (with alkyl chains lower than C_{13}).

Sulphonation is effected on the aforementioned mixture of alkylates.

Example 2

20 80% by weight of reference linear alkylate is mixed with 20% of a heavy alkylate of the linear phenyl dialkyl type obtained as follows:

In a first alkylation reactor, benzene is reacted with a composition of C_8 linear alpha-olefins, in a benzene/olefin molar ratio of 1 and an HF/olefin volume ratio of 1, at a temperature of 45°C and a pressure of $4 \times 10^5 \text{ Pa}$. At the exit of this first reactor, a phenyl hydrocarbon substituted by a single C_8 alkyl radical is principally obtained, which serves as the aryl hydrocarbon to be alkylated in the next reactor.

Said C_8 -substituted mono-alkylphenyl hydrocarbon is transferred to a second alkylation reactor where the same quantity of HF is introduced as in the first reactor as well as C_{18} linear alpha-olefin in the molar proportion of 3 mol of said substituted phenyl hydrocarbon for 1 mol of C_{18} linear alpha-olefin.

After topping the unreacted benzene, all the alkylphenyl products are distilled, in which the sum of the atoms present in the alkyl chain or chains amounts to 18 carbon atoms inclusive. A product is collected at the column bottom, which is principally a linear phenyl dialkyl wherein one of the alkyl substituents is C_8 and the second is C_{18} .

Sulphonation is effected on the aforementioned mixture of alkylates.

EXAMPLE 3

80% by weight of reference linear alkylate is mixed with 20% by weight of a branched heavy alkylate obtained as follows:

In a first reactor, benzene is catalytically alkylated by propylene tetramer with a benzene/propylene tetramer molar ratio of 1.2 and an HF/propylene tetramer ratio of 1 by volume.

The product thus obtained is transferred to a second reactor to which hydrofluoric acid and benzene are added in the following proportions:

- aromatic/propylene tetramer: 5.8 in mol,
- HF/propylene tetramer: 1 in volume.

The benzene and alkylates wherein the length of the branched alkyl chain is lower than or equal to C_{12} are removed by distillation.

Sulphonation is effected on the mixture of alkylates comprising, as hereinabove described, 80% of reference linear alkylate and 20% of said branched heavy alkylate thus prepared.

EXAMPLE 4

Sulphonation is effected on the following mixture of alkylates:

- 80% by weight of reference linear alkylate,
- and 20% by weight of branched alkylate derived from the catalytic alkylation reaction of benzene with an average C_{15} to C_{18} oleofinic composition, obtained in the production of propylene tetramer with a single reactor, after topping the benzene and removal by distillation of the light fractions corresponding to an alkyl chain lower than C_{13} .

EXAMPLE 5

Sulphonation is effected on the following mixture of alkylates:

- 80% by weight of reference linear alkylate,
- and 20% by weight of branched alkylate derived from the

5 catalytic alkylation reaction of benzene with an average C₁₇ to C₁₈ olefinic composition, obtained in the production of propylene tetramer with two alkylation reactors in series, the alkylation conditions of which are given in the table below.

10 In comparison with Example 4, two differences exist, intended to promote the increase of the molecular weight: the first is a longer aliphatic chain, C₁₇ to C₁₈ instead of C₁₅ to C₁₈ of Example 4, and the second is a molar excess of benzene with respect to the branched olefin that is lower than in Example 4, namely close to stoichiometry 1.5, in a first reactor to promote, as much as possible, the dimerization of the olefin, either by the formation of two

15 alkyl substituents in the *meta* or *para* position, or by alkylation of the dimer on the benzene. This alkylation reaction in the first reactor is followed by a reaction in a second reactor with a very large molar excess of benzene with respect to the olefin, 10, to complete the alkylation of the aromatic carbide in question.

20

EXAMPLE 6

This example is identical to the preceding example except for the fact that the 20% by weight of branched alkylate with an average C₁₇ to C₁₈ olefin have been obtained with a single catalytic alkylation reactor and a molar

25 ratio of 10 of the benzene to this olefin.

EXAMPLE 7

This example of the invention is identical to Example 5, from which it differs in that the proportions of the alkylate mixture are 50%-50% instead of 80%-20%, as well as the absence of any addition of chloride ions to

30 the corresponding mixture of sulphonates.

EXAMPLE 8

In this example according to the invention, a mixture of 50% of reference linear alkylate and 50% of an alkylate obtained by the alkylation of benzene with a C₁₂ linear olefin is used, in a single reactor with topping of the benzene and elimination of the alkylphenyl hydrocarbons substituted by a single C₁₂ alkyl radical, and the corresponding mixture of sulphonates is analyzed without the addition of chloride ions.

EXAMPLE 9

This example only differs from Example 7 by the addition of chloride ions in the form of calcium chloride;

The results of the tests performed on the corresponding mixtures of sulphonates reveal a compatibility of this mixture in a lubricating oil at the limit of what is acceptable, because a slight turbidity appears during the mixing with the lubricating oil.

This Example 9 demonstrates the advantage of avoiding any addition of chloride ions to the mixtures of sulphonates according to the invention, comprising between 50 and 75% of linear mono-alkylphenyl sulphonate (a) and between 25 and 50% of a heavy alkylaryl sulphonate (b), as hereinbefore defined.

COMPARATIVE EXAMPLE 10

In this example, a single alkylate has been sulphonated, namely the heavy alkylate of the linear phenyl dialkyl type of Example 2.

The alkylation yield is found to be lower and the sulphonate rate has practically decreased by half, the H₂SO₃ content of the sulphonic acid obtained falls from 14.4% in Example 2 to 8.5% in Example 10.

COMPARATIVE EXAMPLE 11

In this example, the sulphonation is effected exclusively on the heavy branched alkylate corresponding to the one used in Example 5 according to the invention.

COMPARATIVE EXAMPLE 12

In this example outside the invention, sulphonation is effected

exclusively on the heavy branched alkylate described in Example 6 according to the invention.

COMPARATIVE EXAMPLE 13

In this example, alkylation is effected exclusively on the reference
5 linear alkylate, used at the rate of 80% by weight in the embodiments 1 to 6 of the present invention.

It may be recalled that, during the preparation of this alkylate, two catalytic alkylation reactions are used in succession:

- a first reactor wherein the molar ratio of benzene to C₂₀ to C₂₄
10 linear olefin is maintained at 1.2 to slow down the alkylation reaction in order to promote the migration of the double bond of the olefin from the ends to the interior of the chain before alkylation, and thereby to obtain a minimum 1- or 2-phenyl isomer content conforming to the present invention, and wherein the volume ratio of hydrofluoric acid to the olefin is 1, and
- 15 – a second reactor wherein a large excess of benzene is added with respect to the olefin, and wherein hydrofluoric acid is added to obtain a benzene/olefin molar ratio of 5.8 and an HF/olefin volume ratio of 2.

COMPARATIVE EXAMPLE 14

In this example, the sulphonation is effected exclusively on the C₁₅
20 to C₁₈ heavy branched alkylate used in Example 4, in order to determine the influence of the molecular weight.

It may be noted that, as in comparative Example 13, the corresponding sulphonate exhibits a superficial skin which makes it unfit for use as an additive for lubricating oils.

25 COMPARATIVE EXAMPLE 15

This is the same as comparative Example 13 except that a single alkylation reactor is used with a benzene/olefin ratio of 10, which results in an alkylate wherein the molar ratio of the phenyl substituents in positions 1 and 2 to the total phenyl substituents irrespective of position is 0.20 instead of 0.093.

30 The consequences on the corresponding sulphonate are a lower incorporation of lime (BN 14.5 instead of 19.4), a higher viscosity, a lower

filtration rate, and, above all, a quicker appearance of skin with gel formation and poor compatibility, making it unfit as an additive for lubricants.

COMPARATIVE EXAMPLE 16

An attempt was made to use the 80/20 mixture of alkylates containing 80%, not of the reference alkylate used in Examples 1 to 9 according to the invention, but an alkylate obtained with a single alkylation reactor, wherein the benzene/C₂₀ to C₂₄ linear olefin ratio is 10, first resulting in an alkylate having a molar content of 0.20 of substituent in positions 1 and 2. This content, which is lowered to 0.16 in the 80/20 mixture with 20% of a heavy alkylate, did not pass the tests satisfactorily, as shown in particular by the formation of a gel and a superficial skin after one day, and poor compatibility with the lubricating oil; whereas Example 5, starting from the same proportion in an 80/20 mixture but where the linear alkylate had 0.093 molar content in positions 1 and 2, had produced good results.

Dispersion tests, performed according to the spot test, as hereinabove defined, yielded the following results, which are also shown in Figure 3.

Dispersion				Foaming
	Alkylate composition		Spot test on corresponding sulphonates	ASTM D-892 Sequence 1
Example	Benzene/C ₂₀ to C ₂₄	Benzene/C ₁₇ to C ₁₈ propylene tetramer derivative		
13	100%	-	372	0/0
5	80%	20%	369	0/0
9	50%	50%	366	0/0
11	-	100%	337	270/60

It appears from these data that the dispersion is better with a chemical mixture of the sulphonates according to the invention than with a physical mixture of each of the individual sulphonates in the same proportions.

Foaming tests were also carried out following the standard process of ASTM D-892, Sequence 1, wherein the better the figure the better the product.

The results of these tests, which are given above concerning

Examples 5 and 9 according to the invention and the comparative Examples 11 and 13, confirm that, at excessively high contents of branched alkyl benzene (EXAMPLE 11), excessive foaming makes the sulphonate unacceptable as an additive for lubricants, and, on the contrary, at the contents according to the
5 invention (EXAMPLES 5 and 9) the sulphonates do not foam.

REPLACEMENT SHEET (RULE 26)

TABLE (cont. 1)

TEST NO.	7		8		9	
ALKYLATION						
Aromatic	Benzene	Benzene	Benzene	Benzene	Benzene	Benzene
Linear olefin	C20-24		C20-24	C12	C20-24	
Propylene tetramer derivative		C17-18				C17-18
ALKYLATION CONDITIONS						
Catalyst	HF	HF	HF	HF	HF	HF
REACTOR 1						
Aromatic/olefin (mol)	1.2	1.5	1.2	10	1.2	1.5
REACTOR 2						
Total aromatic/olefin (mol)	5.8	10	5.8		5.8	10
CONDITIONS FOR OBTAINING ALKYLATE	Benzene topping	Bz + lights removal	Benzene topping	Bz + lights removal	Bz + lights removal	Bz + lights removal
ANALYSIS OF ALKYLATE						
$\frac{\text{position 1} + 2(\text{mol})}{\sum \text{positions}}$	0.093		0.093		0.093	
Viscosity at 40° C (cSt)	17	49	17		17	16.5
% weight of alkylate	50	50	50	50	50	50
CHARACTERISTICS OF CORRESPONDING MIXTURE OF ALKYLATES, ACIDS AND SULPHONATES						
ANALYSIS OF ALKYLATE						
$\frac{\text{position 1} + 2(\text{mol})}{\sum \text{positions for the 2 alkylates}}$	0.046		0.046		0.046	
ANALYSIS OF THE ACID						
% HSO ₃ (weight)	13.6		13.9			13.9
% H ₂ SO ₄ (weight)	0.2		0.2			0.2
ANALYSIS OF THE SULPHONATE						
With or without CaCl ₂	WITHOUT		WITHOUT		WITH	
% CaT (weight)	2.42		2.41		2.7	
% CaS (weight)	1.61		1.72		1.79	
BN (D2896)	18		17		19	
Viscosity at 100°C with 2.35 Ca (cSt)	27		50		22	
% crude sediment (vol)	0.7		0.6		0.4	
Filtration rate (kg/H/m ²)	600		300		600	
Skin formation in open air	over 1 month		2 months		1 month	
Compatibility	GOOD		GOOD		ACCEPTABLE	

TABLE (cont. 2)

TEST NO.	10	11	12	13	14	15	16
ALKYLATION							
Aromatic	Benzene	Benzene	Benzene	Benzene	Benzene	Benzene	Benzene
Linear olefin	C8/C18			C20-24	C20-24	C20-24	
Propylene tetramer derivative		C17-18	C17-18		C15-18		C17-18
Catalyst	HF	HF	HF	HF	HF	HF	HF
REACTOR 1							
Aromatic/olefin (mol)	1	1.5	10	1.2	10	10	1.5
REACTOR 2							
Total aromatic/olefin (mol)	3	10		5.8			10
CONDITIONS FOR OBTAINING ALKYLATE	Bz + lights removal	Bz + lights removal	Bz + lights removal	Benzene topping	Bz + lights removal	Benzene topping	Bz + lights removal
ANALYSIS OF ALKYLATE							
$\sum_{\text{position 1} + 2(\text{mol})}$				0.093		0.20	0.2
Viscosity at 40° C (cSt)	25	49	27.5	17	17	18	49
% weight of alkylate	100	100	100	100	100	100	80
CHARACTERISTICS OF CORRESPONDING MIXTURE OF ALKYLATES, ACIDS AND SULPHONATES							
ANALYSIS OF ALKYLATE							
$\sum_{\text{position 1} + 2(\text{mol})}$				0.093		0.20	0.16
ANALYSIS OF THE ACID							
% HSO ₃ (weight)	8.5	10.5	15	15.4	17.3	14.6	14.2
% H ₂ SO ₄ (weight)	0.3	0.35	0.1	0.18	0.1	0.2	0.2
ANALYSIS OF THE SULPHONATE							
With or without CaCl ₂	WITH	WITH	WITH	WITH	WITH	WITH	WITH
% CaT (weight)	2.67	2.66	2.4	2.64	2.59	2.35	2.45
% CaS (weight)	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
Viscosity at 100°C with 2.35 Ca (cSt)	22	30	103	46.4	97	100	52
% crude sediment (vol)	0.6	0.12	0.6	0.6	0.6	1.2	0.8
Filtration rate (kg/H/m ²)	15	500	250	710	545	30	208
Skin formation in open air	no skin	3 days	3 days	1 day gel	1 day	10 hours	gel 1 day
Compatibility	POOR	POOR	POOR	POOR	POOR	POOR	POOR



CLAIMS

1. Mixture of alkylaryl sulphonates of superalkalinized alkaline earth metals characterized in that it comprises

5 (a) at least 50% and not more than 85% by weight of a mono-alkylphenyl sulphonate in which the mono-alkyl substituent is a linear chain, containing between 14 and 40 carbon atoms, and the phenyl sulphonate radical of the alkaline earth metal is fixed, in a molar proportion of between 0 and 13%, preferably between 5 and 11%, and more particularly between 7 and
10 10%, in position 1 or 2 of the linear alkyl chain, and

(b) at least 15% and not more than 50% by weight of a heavy alkylaryl sulphonate selected from:

(i) the dialkylaryl sulphonates wherein the aryl radical can be a phenyl radical substituted or not, such as in particular the phenyl, tolyl, xylyl, ethyl phenyl and cumenyl radicals, and wherein the two alkyl substituents are
15 both linear alkyl chains, of which the sum of the carbon atoms is between 16 and 40, and preferably between 18 and 40 carbon atoms, or

(ii) the mono- or poly-alkylaryl sulphonates wherein the aryl radical can be a phenyl radical substituted or not, such as in particular the phenyl, tolyl, xylyl, ethylphenyl and cumenyl radicals, and wherein the alkyl substituent or substituents are branched chains, wherein the sum of the carbon atoms is on average between at least 15 and up to 48 carbon atoms.
20

said mixture of alkylaryl sulphonates having a maximum molar content of 10%, and preferably not more than 8% of linear mono-alkylphenyl sulphonate, wherein the phenyl sulphonate radical is substituted in position 1
25 or 2 of the linear alkyl chain.

2. Mixture according to claim 1 characterized in that it contains between 75 and 85% by weight of mono-alkyl phenyl sulphonates such as defined in (a), and between 15 and 25% by weight of the heavy alkylaryl
30 sulphonate as defined in (b) of said claim 1.

This Sheet Has Been Replaced



REPLACEMENT SHEET (RULE 26)

THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED



3. Mixture according to claim 1 or claim 2, characterized in that the linear alkyl chain of the mono-alkyl phenyl sulphonate, as defined in (a) of claim 1, contains between 16 and 30, and more particularly between 20 and 24 carbon atoms.

5 4. Mixture according to claim 1, characterized in that it contains between 50 and 75% by weight of mono-alkyl phenyl sulphonate such as defined in (a), and between 25 and 50% by weight of the heavy alkylaryl sulphonate as defined in (b) of said claim 1, said mixture being free of chloride ions.

10 5. Mixture according to any of claims 1 to 4, characterized in that the base number BN of said mixture, as measured according to Standard ASTM-D-2896, is between 3 and 60, and preferably between 10 and 40.

6. Application of the mixture of alkylaryl sulphonates of superalkalinized alkaline earth metal according to any one of the preceding
15 claims as a detergent-dispersant additive for lubricating oils.

7. Lubricating oil containing a mixture of alkylaryl sulphonates of superalkalinized alkaline earth metal according to any one of claims 1 to 5.

8. Process for preparing a mixture of alkylaryl sulphonates of superalkalinized alkaline earth metal according to any one of claims 1 to 5,
20 characterized by the mixing of the corresponding mono-alkyl phenyl and heavy alkylaryl hydrocarbons, the sulphonation of the mixture of hydrocarbons, and the reaction of the resulting sulphonic acids with an excess of alkaline earth base.

9. Process for preparing a mixture of alkylaryl sulphonates of superalkalinized alkaline earth metal according to any one of claims 1 to 5,
25 characterized by the separate preparation of each of the alkylaryl sulphonic acids, their mixing, and their reaction with an excess of base.

10. Process for preparing a mixture of alkylaryl sulphonates of superalkalinized alkaline earth metal according to any one of claims 1 to 5,
30 characterized by the separate preparation of each of the alkylaryl sulphonates

This Sheet Has Been Replaced



THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED



entering into the composition of the mixtures and their mixing in the requisite proportions.

This Sheet Has Been Replaced



THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

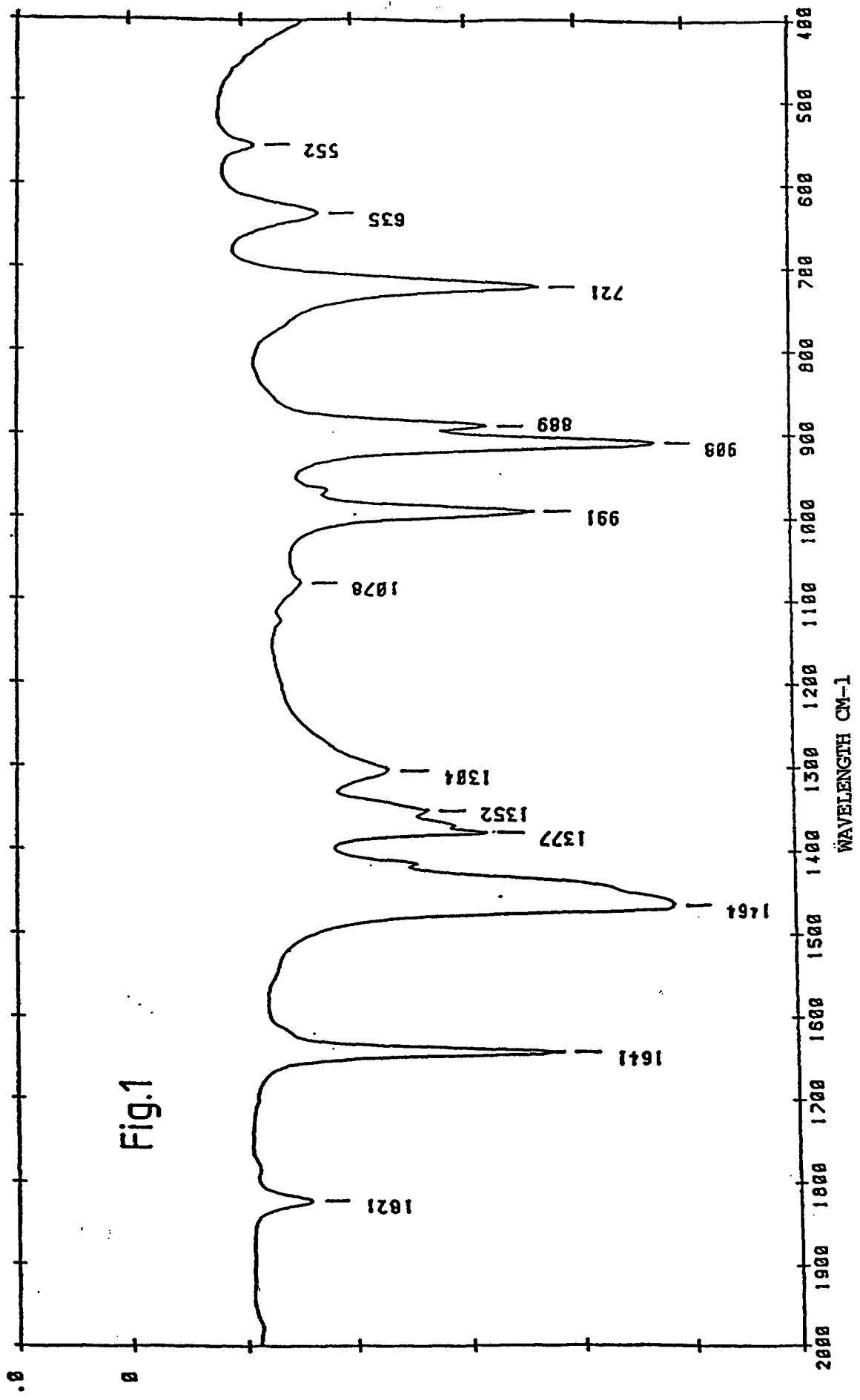


Fig.1

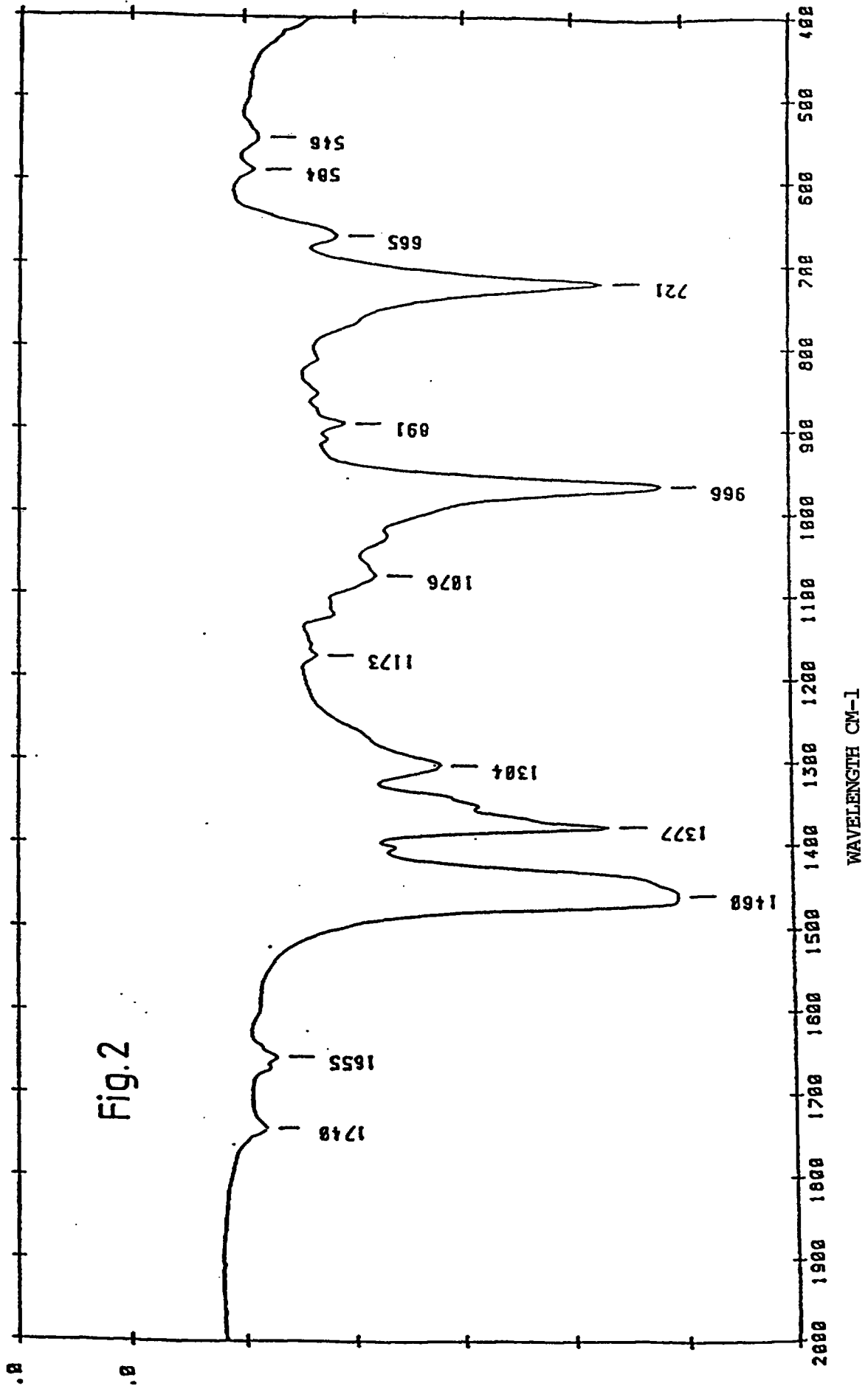
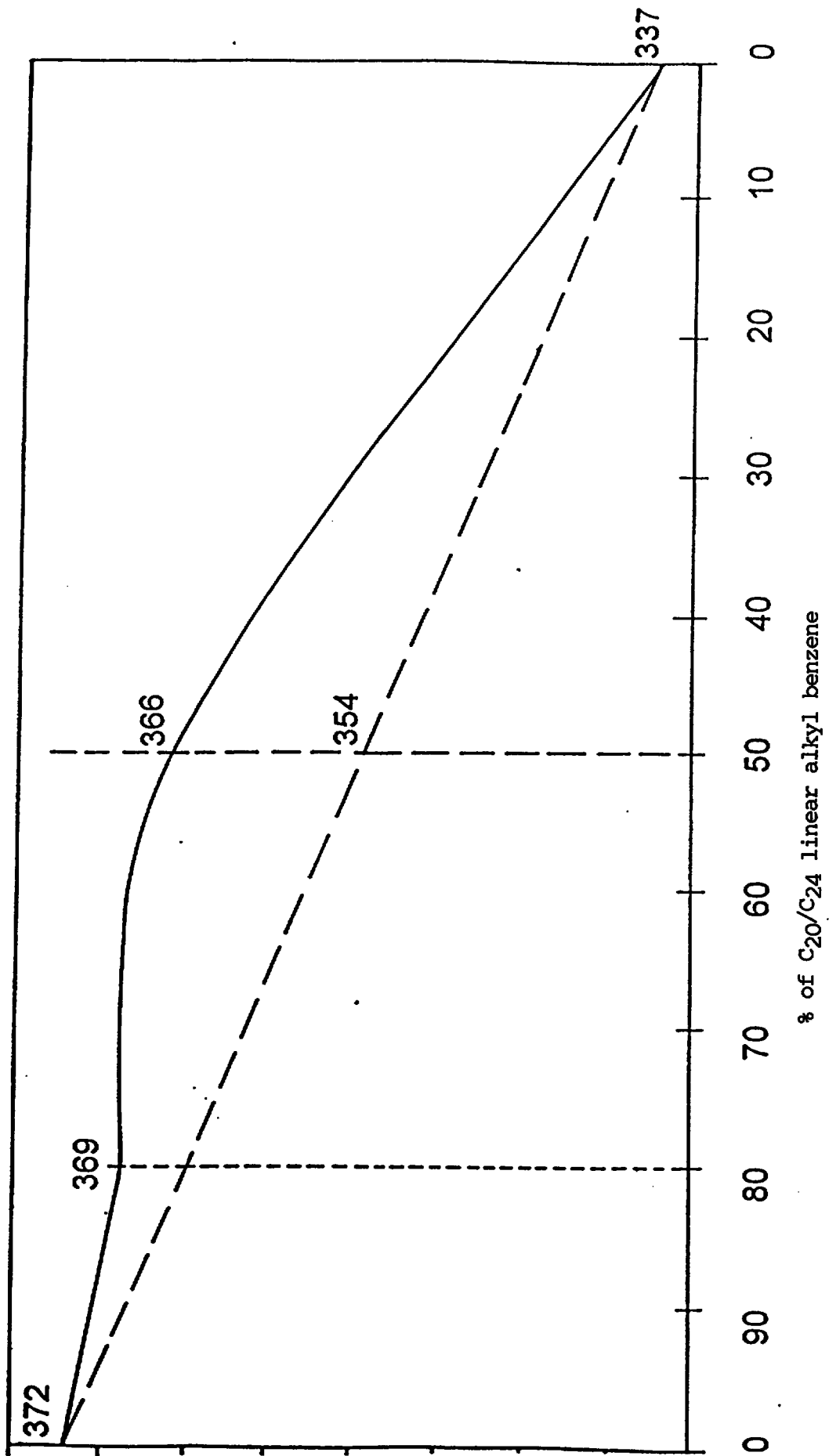


Fig.3





CLAIMS

1. Mixture of alkylaryl sulphonates of superalkalinized alkaline earth metals characterized in that it comprises
- 5 (a) at least 50% and not more than 85% by weight of a mono-alkylphenyl sulphonate in which the mono-alkyl substituent is a linear chain, containing between 14 and 40 carbon atoms, and the phenyl sulphonate radical of the alkaline earth metal is fixed, in a molar proportion of between 0 and 13%, in position 1 or 2 of the linear alkyl chain, and
- 10 (b) at least 15% and not more than 50% by weight of a heavy alkylaryl sulphonate selected from :
- (i) the dialkylaryl sulphonates wherein the aryl radical can be a phenyl radical substituted or not, and wherein the two alkyl substituents are both linear alkyl chains, of which the sum of the carbon atoms is between
- 15 16 and 40, or
- (ii) the mono- or poly-alkylaryl sulphonates wherein the aryl radical can be a phenyl radical substituted or not, and wherein the alkyl substituent or substituents are branched chains, wherein the sum of the carbon atoms is on average between at least 15 and up to 48 carbon atoms.
- 20 said mixture of alkylaryl sulphonates having a maximum molar content of 10%, wherein the phenyl sulphonate radical is substituted in position 1 or 2 of the linear alkyl chain.
- 25 2. Mixture according to claim 1 characterized in that the molar proportion of the mono-alkyl substituent and the phenyl sulphonate radical of the said mono-alkylphenyl sulphonate is between 5 and 11%.
3. Mixture according to claim 1 characterized in that the molar proportion of the mono-alkyl substituent and the phenyl sulphonate radical of the said mono-alkylphenyl sulphonate is between 7 and 10%.

This Sheet Has Been Replaced



THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

REPLACEMENT SHEET
12 MAY 1999



4. Mixture according to any of claims 1 to 3, characterized in that the dialkylaryl sulphonate comprises an aryl radical chosen among the phenyl, tolyl, xylyl, ethylphenyl and cumenyl radicals.
5. Mixture according to any of claims 1 to 4, characterized in that the mono or poly-alkylaryl sulphonates comprises an aryl radical chosen among the phenyl, tolyl, xylyl, ethylphenyl and cumenyl radicals.
6. Mixture according to any of claims 1 to 5, characterized in that the molar content of linear mono-alkylphenyl sulphonate is not more than 8%.
10. 7. Mixture according to any of claims 1 to 6, characterized in that the sum of the carbon atoms of the two alkyl substituents of said dialkylaryl sulphonates are between 18 and 40 carbon atoms.
15. 8. Mixture according to any of claims 1 to 7 characterized in that it contains between 75 and 85% by weight of mono-alkyl phenyl sulphonates such as defined in (a), and between 15 and 25% by weight of the heavy alkylaryl sulphonate as defined in (b) of said claim 1.
9. Mixture according to any of claims 1 to 8, characterized in that the linear alkyl chain of the mono-alkyl phenyl sulphonate, as defined in (a) of claim 1, contains between 16 and 30 carbon atoms.
20. 10. Mixture according to claim 9, characterized in that the linear alkyl chain of said mono-alkyl phenyl sulphonate contains between 20 and 24 carbon atoms.
11. Mixture according to claim 1, characterized in that it contains between 50 and 75% by weight of mono-alkyl phenyl sulphonate such as defined in (a), and between 25 and 50% by weight of the heavy alkylaryl sulphonate as defined in (b) of said claim 1, said mixture being free of chloride ions.
25. 12. Mixture according to any of claims 1 to 11, characterized in that the base number BN of said mixture, as measured according to
- 30 Standard ASTM-D-2896, is between 3 and 60.

This Sheet Has Been Replaced

THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

REPLACEMENT SHEET

12 MAY 1999



13. Mixture according to claim 12, characterized in that said
base number BN is between 10 and 40.

14. Application of the mixture of alkylaryl sulphonates of
superalkalinized alkaline earth metal according to any one of the precedings
5 claims as a detergent-dispersant additive for lubricating oils.

15. Lubricating oil containing a mixture of alkylaryl sulphonates
of superalkalinized alkaline earth metal according to any one of claims 1 to
12.

16. Process for preparing a mixture of alkylaryl sulphonates of
10 superalkalinized alkaline earth metal according to any one of claims 1 to 13,
characterized by the mixing of the corresponding mono-alkyl phenyl and
heavy alkylaryl hydrocarbons, the sulphonation of the mixture of
hydrocarbons, and the reaction of the resulting sulphonic acids with an
excess of alkaline earth base.

15 17. Process for preparing a mixture of alkylaryl sulphonates of
superalkalinized alkaline earth metal according to any one of claims 1 to 13,
characterized by the separate preparation of each of the alkylaryl sulphonic
acids, their mixing, and their reaction with an excess of base.

18. Process for preparing a mixture of alkylaryl sulphonates of
20 superalkalinized alkaline earth metal according to any one of claims 1 to 13,
characterized by the separate preparation of each of the alkylaryl
sulphonates entering into the composition of the mixtures and their mixing in
the requisite proportions.

25

This Sheet Has Been Replaced



THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

REPLACEMENT SHEET

12 MAY 1999

CLAIMS

1. Mixture of alkylaryl sulphonates of superalkalinized alkaline earth metals characterized in that it comprises

5 (a) at least 50% and not more than 85% by weight of a mono-alkylphenyl sulphonate in which the mono-alkyl substituent is a linear chain, containing between 14 and 40 carbon atoms, and the phenyl sulphonate radical of the alkaline earth metal is fixed, in a molar proportion of between 0 and 13%, in position 1 or 2 of the linear alkyl chain, and

10 (b) at least 15% and not more than 50% by weight of a heavy alkylaryl sulphonate selected from :

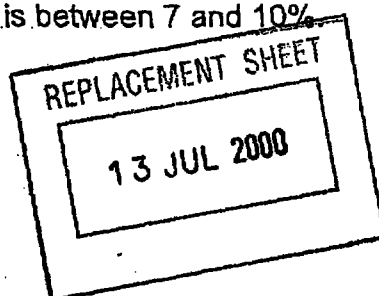
(i) the dialkylaryl sulphonates wherein the aryl radical can be a phenyl radical substituted or not, and wherein the two alkyl substituents are both linear alkyl chains, of which the sum of the carbon atoms is between
15 16 and 40, or

(ii) the mono- or poly-alkylaryl sulphonates wherein the aryl radical can be a phenyl radical substituted or not, and wherein the alkyl substituent or substituents are branched chains, wherein the sum of the carbon atoms is on average between at least 15 and up to 48 carbon atoms.

20 said mixture of alkylaryl sulphonates having a maximum molar content of 10%, wherein the phenyl sulphonate radical is substituted in position 1 or 2 of the linear alkyl chain.

25 2. Mixture according to claim 1 characterized in that the molar proportion of the mono-alkyl substituent and the phenyl sulphonate radical of the said mono-alkylphenyl sulphonate is between 5 and 11%.

3. Mixture according to claim 1 characterized in that the molar proportion of the mono-alkyl substituent and the phenyl sulphonate radical of the said mono-alkylphenyl sulphonate is between 7 and 10%.





4. Mixture according to any of claims 1 to 3, characterized in that the dialkylarylsulphonate comprises an aryl radical chosen among the phenyl, tolyl, xylyl, ethylphenyl and cumenyl radicals.
5. Mixture according to any of claims 1 to 4, characterized in that the mono or poly-alkylaryl sulphonates comprises an aryl radical chosen among the phenyl, tolyl, xylyl, ethylphenyl and cumenyl radicals.
6. Mixture according to any of claims 1 to 5, characterized in that the molar content of linear mono-alkylphenyl sulphonate is not more than 8%.
7. Mixture according to any of claims 1 to 6, characterized in that the sum of the carbon atoms of the two alkyl substituents of said dialkylaryl sulphonates are between 18 and 40 carbon atoms.
8. Mixture according to any of claims 1 to 7 characterized in that it contains between 75 and 85% by weight of mono-alkyl phenyl sulphonates such as defined in (a), and between 15 and 25% by weight of the heavy alkylaryl sulphonate as defined in (b) of said claim 1.
9. Mixture according to any of claims 1 to 8, characterized in that the linear alkyl chain of the mono-alkyl phenyl sulphonate, as defined in (a) of claim 1, contains between 16 and 30 carbon atoms.
10. Mixture according to claim 9, characterized in that the linear alkyl chain of said mono-alkyl phenyl sulphonate contains between 20 and 24 carbon atoms.
11. Mixture according to claim 1, characterized in that it contains between 50 and 75% by weight of mono-alkyl phenyl sulphonate such as defined in (a), and between 25 and 50% by weight of the heavy alkylaryl sulphonate as defined in (b) of said claim 1, said mixture being free of chloride ions.
12. Mixture according to any of claims 1 to 11, characterized in that the base number BN of said mixture, as measured according to Standard ASTM-D-2896, is between 3 and 60.

REPLACEMENT SHEET

13 JUL 2000



13. Mixture according to claim 12, characterized in that said base number BN is between 10 and 40.

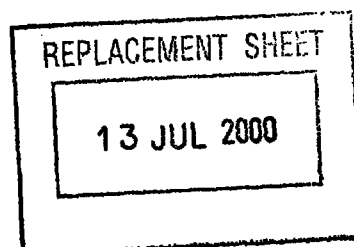
14. Application of the mixture of alkylaryl sulphonates of superalkalinized alkaline earth metal according to any one of the precedings
5 claims as a detergent-dispersant additive for lubricating oils.

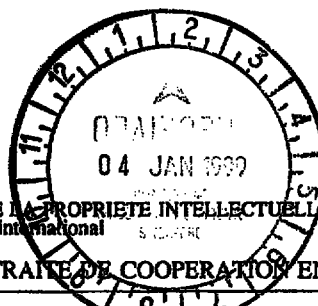
15. Lubricating oil containing a mixture of alkylaryl sulphonates of superalkalinized alkaline earth metal according to any one of claims 1 to 12.

16. Process for preparing a mixture of alkylaryl sulphonates of
10 superalkalinized alkaline earth metal according to any one of claims 1 to 13, characterized by the mixing of the corresponding mono-alkyl phenyl and heavy alkylaryl hydrocarbons, the sulphonation of the mixture of hydrocarbons, and the reaction of the resulting sulphonic acids with an excess of alkaline earth base.

15 17. Process for preparing a mixture of alkylaryl sulphonates of superalkalinized alkaline earth metal according to any one of claims 1 to 13, characterized by the separate preparation of each of the alkylaryl sulphonic acids, their mixing, and their reaction with an excess of base.

20 18. Process for preparing a mixture of alkylaryl sulphonates of superalkalinized alkaline earth metal according to any one of claims 1 to 13, characterized by the separate preparation of each of the alkylaryl sulphonates entering into the composition of the mixtures and their mixing in the requisite proportions.





PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

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

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C10M 159/24, C07C 309/31, 303/06	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/10044 (43) Date de publication internationale: 12 mars 1998 (12.03.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01551 (22) Date de dépôt international: 3 septembre 1997 (03.09.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/10833 5 septembre 1996 (05.09.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CHEVRON CHEMICAL S.A. [FR/FR]; 47, rue de Villiers, F-92527 Neuilly-sur-Seine Cedex (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): LE COENT, Jean-Louis [FR/FR]; 80, rue Général Rouelle, F-76620 Le Havre (FR). (74) Mandataires: RINUY, SANTARELLI; 14, avenue de la Grande Armée, Boîte postale 237, F-75822 Paris Cedex 17 (FR) etc.		(81) Etats désignés: CA, JP, SG, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée Avec rapport de recherche internationale.
(54) Title: MIXTURE OF EARTH-ALKALINE METAL ALKYL-ARYL-SULPHONATES, ITS USE AS ADDITIVE FOR LUBRICATING OIL AND METHOD OF PREPARATION		
(54) Titre: MELANGE D'ALKYL-ARYL-SULFONATES DE METAUX ALCALINO-TERREUX, SON APPLICATION COMME ADDITIF POUR HUILE LUBRIFIANTE ET PROCEDES DE PREPARATION		
(57) Abstract		
The invention concerns a mixture of superalkalified earth-alkaline comprising: (a) 50 % to 85 % by weight of one mono-alkyl-sulphonate with a C₁₄-C₄₀ linear chain in which the molar ratio of phenyl-sulphonate substituent in position 1 or 2 is between 0 and 13 %, and (b) 15 % to 50 % by weight of one heavy alkyl-aryl-sulphonate, in which the aryl radical is phenyl substituted or not and the alkyl chains are either two linear alkyl chains with a total of 16 to 40 carbon atoms or one or several branched alkyl chains with an average total of 15 to 48 carbon atoms. Insofar as these mixtures contain less than 10 % of linear mono-alkyl-phenyl-sulphonate substituted in position 1 or 2 of the linear alkyl chain, they have properties enabling their use as washing-dispersing additive for lubricating oils.		
(57) Abrégé		
Un mélange d'alkyl-aryl-sulfonates alcalino-terreux suralkalinisés comportant: (a) 50 % à 85 % en poids d'un mono-alkyl-phényl-sulfonate à chaîne linéaire en C₁₄-C₄₀ dans lequel la proportion molaire de substituant phényl-sulfonate en position 1 ou 2 est comprise entre 0 et 13 %, et (b) 15 % à 50 % en poids d'un alkyl-aryl-sulfonate lourd, dans lequel le radical aryl est phényl ou non et les chaînes alkyl sont soit deux chaînes alkyles linéaires avec un total d'atomes de carbone de 16 à 40, soit une ou plusieurs chaînes alkyles ramifiées avec en moyenne un total d'atomes de carbone de 15 à 48. Dans la mesure où ces mélanges contiennent moins de 10 % de mono-alkyl-phényl-sulfonate linéaire substitué en position 1 ou 2 de la chaîne alkyle linéaire, ils présentent des propriétés les rendant aptes à leur utilisation comme additif détergent-dispersant pour huiles lubrifiantes.		