

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 13848**

---

(54) Procédé de production d'un composé sulfuré contenant du molybdène, composé obtenu et huile lubrifiante le contenant.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 10 M 1/14.

(22) Date de dépôt..... 23 juin 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 28 juin 1979, n°s 052 695 et 052 700.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 4 du 23-1-1981.

---

(71) Déposant : Société dite : CHEVRON RESEARCH CO., résidant aux EUA.

(72) Invention de : Louis De Vries et John M. King.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Rinuy, Santarelli,  
14, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris.

La présente invention concerne un procédé de production d'additifs pour huiles lubrifiantes. Elle a également trait à de nouvelles compositions d'huiles lubrifiantes renfermant, comme anti-oxydants, des composés de molybdène.

5 Il est connu depuis longtemps que le disulfure de molybdène constitue un additif avantageux à utiliser dans des compositions d'huiles lubrifiantes. Toutefois, l'un de ses principaux inconvénients est son manque de solubilité dans l'huile. Le disulfure de molybdène est d'ordinaire finement  
10 broyé, puis dispersé dans la composition d'huile lubrifiante à laquelle il confère des propriétés modificatrices de friction et des propriétés anti-usure. Le disulfure de molybdène broyé en fines particules ne constitue pas un inhibiteur efficace d'oxydation dans des huiles  
15 lubrifiantes.

A titre de variante relative au broyage en fines particules du disulfure de molybdène, on a expérimenté différentes approches impliquant la préparation de sels de molybdène. Des composés de ce type qui ont été préparés sont  
20 les dithiocarbamates de molybdène. Des exemples représentatifs de compositions sont décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 412 589 qui fait connaître des dialkyl-dithiocarbamates de bioxyde de molybdène (VI) ; le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 509 051, qui fait connaître des  
25 dithiocarbamates d'oxymolybdène sulfurés ; et le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 098 705, qui fait connaître des dihydrocarbyldithiocarbamates de molybdène contenant du soufre.

Une autre approche consiste à former des dithio-  
30 phosphates au lieu de dithiocarbamates. Des exemples représentatifs de ce type de composés de molybdène sont les composés décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 494 866, tels que le diisopropylphosphorodithioate d'oxymolybdène.

35 Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 184 410 décrit certains acétylacétonates de dithiomolybdényle destinés à être utilisés dans des huiles lubrifiantes.

## 2.

Braithwaite et Greene décrivent dans Wear, 46 (1978), pages 405-432 divers composés contenant du molybdène, destinés à être utilisés dans des huiles moteur.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 349 108  
5 enseigne un complexe de trioxyde de molybdène avec la diéthylènetriamine destiné à être utilisé comme additif pour l'acier fondu.

Le brevet de l'U.R.S.S. n° 533 625 fait  
10 connaître des additifs pour huiles lubrifiantes, préparés à partir de molybdate d'ammonium et de polyamines alcénylées.

Un autre moyen d'incorporation de composés de molybdène à l'huile consiste à préparer un complexe colloïdal de disulfure ou d'oxysulfures de molybdène en dispersion au moyen de dispersants connus. Le brevet des Etats-Unis  
15 d'Amérique n° 3 223 625 décrit un procédé dans lequel une solution aqueuse acide de certains composés de molybdène est préparée puis extraite avec un éther hydrocarboné dispersé avec un dispersant soluble dans les huiles, puis la dispersion est débarrassée de l'éther. Le brevet des Etats-Unis  
20 d'Amérique n° 3 281 355 enseigne la préparation d'une dispersion de disulfure de molybdène par formation d'un mélange d'une huile lubrifiante, d'un dispersant et d'un composé de molybdène dans l'eau ou dans un alcool aliphatique en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, contact de cette dispersion avec un générateur  
25 d'ions sulfure, puis élimination du solvant. Les dispersants considérés comme étant efficaces dans ce procédé sont des sulfonates de pétrole, des phénates, des sulfures d'alkylphénates, des oléfines phosphosulfurées et leurs mélanges.

On vient de découvrir que l'additif pour huile  
30 lubrifiante peut être préparé par association d'un tétrathio-molybdate d'ammonium et d'une composition renfermant de l'azote basique, de préférence en présence d'un activateur polaire, pour former un complexe contenant du soufre et du molybdène.

35 Des compositions d'huiles lubrifiantes renfermant l'additif préparé comme décrit dans le présent mémoire sont efficaces, sous la forme de compositions fluides et de graisses (selon l'additif ou les additifs particuliers que

l'on utilise) pour inhiber l'oxydation, conférer les propriétés anti-usure et d'extrême-pression et/ou modifier les propriétés de friction de l'huile, ce qui peut conduire à une réduction de la consommation de carburant lorsque l'huile est utilisée comme lubrifiant pour carter.

La formule moléculaire précise des composés de molybdène préparés par le procédé de l'invention n'est pas connue avec certitude ; toutefois, on suppose qu'il s'agit de composés dans lesquels le molybdène, dont les valences sont satisfaites avec des atomes d'oxygène ou de soufre, est complexé avec le composé renfermant de l'azote basique, ou est le sel d'un ou plusieurs atomes d'azote du composé renfermant des atomes d'azote basique utilisé dans la préparation de ces composés.

Le composé de molybdène utilisé pour préparer les complexes de l'invention est le tétrathiomolybdate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ .

L'activateur polaire qui est utilisé de préférence dans le procédé de l'invention est un activateur qui facilite l'interaction entre le tétrathiomolybdate d'ammonium et le composé renfermant de l'azote basique. On peut utiliser une grande variété de ces activateurs. Des exemples représentatifs d'activateurs comprennent le 1,3-propanediol, le 1,4-butanediol, le diéthylèneglycol, le butylcellosolve, le propylèneglycol, le 1,4-butylèneglycol, le méthylcarbitol, l'éthanolamine, la diéthanoline, la N-méthyl-diéthanoline, le diméthylformamide, le N-méthylacétamide, le diméthylacétamide, le méthanol, l'éthylèneglycol, le diméthylsulfoxyde, l'hexaméthylphosphoramide, le tétrahydrofurane et l'eau. On apprécie l'eau et l'éthylèneglycol. On utilise de préférence l'eau.

Bien que, ordinairement, l'activateur polaire soit ajouté séparément au mélange réactionnel, il peut aussi être présent, en particulier dans le cas de l'eau, comme composant de substances non anhydres de départ ou comme eau d'hydratation du composé de molybdène. De l'eau peut aussi être ajoutée sous la forme d'hydroxyde d'ammonium.

## 4.

Le composé renfermant de l'azote basique doit avoir une teneur en azote basique, telle que mesurée d'après la méthode ASTM D-664 et D-2896. Des exemples représentatifs de ces composés comprennent des succinimides, des amides d'acides carboxyliques, des hydrocarbylemono-amines, des polyamines hydrocarbonées, des bases de Mannich, des phosphonamides, des thiophosphonamides, des phosphoramides, des agents dispersants améliorant l'indice de viscosité et leurs mélanges. Ces composés renfermant de l'azote basique sont décrits ci-après (il y a lieu de se rappeler que chacun d'eux doit avoir au moins un atome basique d'azote). L'un quelconque des composés renfermant de l'azote peut être soumis à un post-traitement avec, par exemple, du bore, par des procédés bien connus dans la pratique, pour autant que ces composés continuent de renfermer de l'azote basique. Ces post-traitements sont particulièrement applicables à des succinimides et à des bases de Mannich.

Les monosuccinimides et polysuccinimides qui peuvent être utilisés pour préparer les additifs pour huiles lubrifiantes décrits dans le présent mémoire sont révélés dans de nombreuses publications et sont bien connus dans la pratique. Certains types fondamentaux de succinimides et les substances apparentées couvertes par la définition du terme "succinimide" sont enseignés dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 219 666, n° 3 172 892 et n° 3 272 746. Le terme "succinimide" désigne en pratique de nombreux composés de type amide, imide et amidine qui sont également formés par cette réaction. Toutefois, le produit prédominant est un succinimide et ce terme a été adopté d'une façon générale pour désigner le produit d'une réaction entre un acide ou anhydride succinique à substituant alcényle et un composé contenant de l'azote. Des succinimides appréciés du fait qu'ils sont disponibles dans le commerce, sont les succinimides préparés à partir d'un anhydride hydrocarbyle succinique dont le groupe hydrocarbyle renferme environ 24 à environ 350 atomes de carbone, et une éthylène-amine, les éthylène-amines en question étant notamment choisies entre l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, la

triéthylènetétramine et la tétra-éthylène-pentamine. On apprécie en particulier les succinimides préparés à partir d'anhydride polyisobuténylesuccinique ayant 70 à 128 atomes de carbone et la tétra-éthylène-pentamine ou la triéthylène-tétramine ou leurs mélanges.

Le terme "succinimide" englobe également les co-oligomères d'un acide ou anhydride hydrocarbyl-succinique et d'une amine polysecondaire renfermant au moins un atome d'azote d'amine tertiaire en plus d'au moins deux groupes amino secondaires. Ordinairement un tel composé a un poids moléculaire moyen de 1500 à 50 000. Un composé constituant un exemple représentatif est le composé préparé par réaction d'un anhydride polyisobutényl-succinique avec l'éthylène-dipipérazine. Les composés de ce type sont décrits dans la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 816 063, déposée le 15 juillet 1977.

Des amides carboxyliques peuvent aussi être utilisés avantageusement comme matières de départ pour la préparation des produits de l'invention. Des exemples représentatifs de ces composés sont décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 405 064. De tels composés sont ordinairement préparés par réaction d'un acide ou anhydride carboxylique ou d'un ester correspondant, ayant au moins 12 à environ 350 atomes aliphatiques saturés de carbone dans la chaîne aliphatique principale et, le cas échéant, un nombre suffisant de groupes aliphatiques latéraux pour rendre la molécule soluble dans les huiles, avec une amine ou une hydrocarbylpolyamine telle qu'une éthylène-amine, pour former un amide d'acide monocarboxylique ou polycarboxylique. De préférence, les amides d'acides carboxyliques peuvent être préparés à partir d'un ou plusieurs acides carboxyliques de formule  $R^2-COOH$  dans laquelle  $R^2$  est un radical alkyle ou alcényle en  $C_{12}-C_{350}$ , de préférence un radical alkyle ou alcényle en  $C_{12}-C_{20}$ , et d'une hydrocarbylpolyamine, de préférence la tétra-éthylène-pentamine ou la triéthylènetétramine.

Une autre classe de composés que l'on peut utiliser dans la présente invention comprend des hydrocarbyl-

mono-amines et des polyamines hydrocarbonées, de préférence du type défini dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 574 576. Le groupe hydrocarbyle, qui est de préférence un groupe alkyle ou un groupe oléfinique ayant un ou deux sites d'insaturation, renferme ordinairement 9 à 350, de préférence 20 à 200 atomes de carbone. Des amines appréciées sont les amines qui sont obtenues, par exemple par réaction de chlorure de polyisobutényle avec la diéthylènetriamine, à partir de polyalkylènepolyamines telles que l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, la tétra-éthylènepentamine, etc., ou la 2-amino-éthylpipérazine, la 1,3-propylènediamine, la 1,2-propylènediamine, etc.

Une autre classe de composés fournissant de l'azote basique comprend les bases de Mannich. Ces composés sont préparés à partir de phénol ou d'un alkylphénol, tel qu'un alkylphénol en C<sub>9</sub>-C<sub>200</sub> d'un aldéhyde tel que le formaldéhyde ou un précurseur de formaldéhyde tel que le paraformaldéhyde, et d'une amine. L'amine peut être une monoamine ou une polyamine et des composés représentatifs sont préparés à partir de méthylamine, de diéthylènetriamine ou de tétra-éthylènepentamine, etc. La matière phénolique peut être sulfurée ou non sulfurée. Des exemples représentatifs de bases de Mannich que l'on peut utiliser dans la présente invention sont donnés dans la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 838 197, déposée le 30 septembre 1977 et dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 649 229, n° 3 368 972 et n° 3 539 663. La demande mentionnée en dernier lieu révèle des bases de Mannich préparées par réaction d'un alkylphénol ayant au moins 50 atomes de carbone, de préférence 50 à 200 atomes de carbone, avec le formaldéhyde et une alkylènepolyamine  $\text{HN}(\text{ANH})_n\text{H}$  dans laquelle A est un reste hydrocarboné alkylique divalent saturé ayant 2 à 6 atomes de carbone, et  $n$  a une valeur de 1 à 10, le produit de condensation de ladite alkylènepolyamine pouvant encore être amené à réagir avec l'urée ou la thiourée. L'utilité de ces bases de Mannich comme matières de départ pour la préparation d'additifs pour huiles lubrifiantes peut souvent être grandement améliorée par traitement

de la base de Mannich par des procédés classiques pour introduire du bore dans la composition.

Une autre classe de composés utiles pour la préparation des additifs de l'invention comprend les phosphoramides et phosphonamides tels que ceux qui sont décrits dans  
5 les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 909 430 et n° 3 968 157. Ces composés peuvent être préparés par formation d'un composé de phosphore ayant au moins une liaison phosphore-à-azote. On peut les préparer, par exemple,  
10 par réaction d'oxychlorure de phosphore avec un hydrocarbyle diol en présence d'une mono-amine ou par réaction d'oxychlorure de phosphore avec une amine secondaire difonctionnelle et une amine monofonctionnelle. On peut préparer des thiophosphoramides par réaction d'un composé hydrocarboné  
15 insaturé contenant 2 à 450, ou plus de 450 atomes de carbone, par exemple polyéthylène, polyisobutylène, polypropylène, éthylène, 1-hexène, 1,3-hexadiène, isobutylène, 4-méthyl-1-pentène, etc., avec le pentasulfure de phosphore et un composé contenant de l'azote comme défini ci-dessus, notamment  
20 une alkylamine, une alkyldiamine, une alkylpolyamine ou une alkylène-amine telle que l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, la triéthylènetétramine, la tétraéthylènepentamine, etc.

Une autre classe de composés renfermant de  
25 l'azote que l'on peut utiliser dans la préparation des composés de molybdène de l'invention comprend les agents dispersants améliorant l'indice de viscosité (IV). On prépare ordinairement ces agents améliorant l'indice de viscosité en rendant fonctionnel un polymère hydrocarboné, notamment un  
30 polymère dérivé d'éthylène et/ou de propylène et renfermant éventuellement d'autres motifs provenant d'un ou plusieurs comonomères tels que des oléfines ou des dioléfinés alicycliques ou aliphatiques. La fonctionnalisation peut être effectuée par divers procédés qui créent sur le polymère un  
35 ou plusieurs sites réactifs ayant ordinairement au moins un atome d'oxygène. Le polymère est ensuite mis en contact avec une source renfermant de l'azote, de manière à introduire des groupes fonctionnels azotés sur la chaîne principale du



polymère. Des sources d'azote couramment utilisées comprennent tout composé renfermant de l'azote basique, notamment les composés et compositions azotés décrits dans le présent mémoire. Des sources d'azote appréciées comprennent des alkylène-amines, des alkylamines et des bases de Mannich.

Des composés renfermant de l'azote basique dont on apprécie l'utilisation dans la présente invention sont des succinimides, des amides d'acide carboxylique et des bases de Mannich.

On peut préparer les composés de l'invention en faisant réagir le tétrathiomolybdate d'ammonium et un composé contenant de l'azote basique, de préférence en présence d'un activateur polaire, éventuellement en présence d'un diluant inerte.

Dans le mélange réactionnel, le rapport du composé de molybdène au composé renfermant de l'azote basique n'est pas déterminant ; toutefois, à mesure que la quantité de molybdène par rapport à l'azote basique augmente, la filtration du produit devient plus difficile. Etant donné que le composé renfermant du molybdène subit vraisemblablement une oligomérisation, il est avantageux d'ajouter autant de molybdène qu'il est possible d'en maintenir aisément dans la composition. Habituellement, le mélange réactionnel est chargé de 0,01 à 2,00 atomes de molybdène par atome d'azote basique. On ajoute de préférence au mélange réactionnel 0,4 à 1,0, et notamment 0,4 à 0,7 atome de molybdène par atome d'azote basique.

L'activateur polaire qui est utilisé éventuellement et avantageusement est d'ordinaire présent dans un rapport de 0,1 à 50 moles d'eau par mole de molybdène. Il y a de préférence 0,5 à 25, et notamment 1,0 à 15 moles d'activateur par mole de molybdène.

Cette réaction est avantageusement conduite à une température allant d'une valeur légèrement supérieure à celle à laquelle le mélange réactionnel se solidifie, à la température de reflux. La réaction est ordinairement conduite à la pression atmosphérique ; toutefois, on peut éventuellement utiliser des pressions plus hautes ou plus basses en

utilisant des procédés qui sont bien connus de l'homme de l'art. Il est avantageux d'utiliser un diluant qui ne réagit pas avec le tétrathiomolybdate d'ammonium. Des diluants représentatifs comprennent une huile lubrifiante et des  
5 composés liquides qui ne renferment que du carbone et de l'hydrogène. Le diluant offre un minimum de dilution du mélange réactionnel pour que ce mélange puisse être agité efficacement.

Les compositions d'huiles lubrifiantes renfermant les additifs de l'invention peuvent être préparées par  
10 mélange, par des opérations classiques, de la quantité convenable du composé contenant du molybdène, avec une huile lubrifiante. Le choix de l'huile de base particulière dépend de l'application à laquelle on destine le lubrifiant et de la  
15 présence d'autres additifs. Généralement, la quantité d'additif renfermant du molybdène varie de 0,05 à 15 % en poids et, de préférence, de 0,2 à 10 % en poids.

L'huile lubrifiante qui peut être utilisée dans la présente invention comprend une grande variété d'huiles  
20 hydrocarbonées telles que des huiles naphthéniques de base, des huiles paraffiniques de base et des huiles de base mixtes de même que des huiles synthétiques telles que des esters, etc. Les huiles lubrifiantes peuvent être utilisées individuellement ou en association et elles ont généralement une  
25 viscosité Saybolt à 38°C de 50 à 5 000 et, ordinairement, de 100 à 15 000 secondes universelles.

Dans de nombreux cas, il peut être avantageux de former des concentrés de l'additif contenant du molybdène dans un véhicule liquide. Ces concentrés offrent un moyen  
30 pratique de manutention et de transport des additifs avant leur dilution et leur utilisation subséquentes. La concentration de l'additif renfermant du molybdène dans le concentré peut varier de 0,25 à 90 % en poids, bien qu'il soit préférable de maintenir une concentration entre 1 et 50 % en  
35 poids. L'application finale des compositions d'huiles lubrifiantes de l'invention peut résider dans des lubrifiants pour cylindres de marine, par exemple dans des moteurs diesel à crosse, des lubrifiants pour carters, par exemple dans des

véhicules automobiles et ferroviaires, des lubrifiants pour l'industrie lourde, par exemple pour des laminoirs d'aciéries, etc., ou comme graisses pour paliers, etc. La nature liquide ou solide du lubrifiant dépend ordinairement de la présence ou de l'absence d'un agent épaississant. Des exemples représentatifs d'agents épaississants comprennent des acétates de polyurée, le stéarate de lithium, etc.

Le cas échéant, d'autres additifs peuvent être inclus dans les compositions d'huiles lubrifiantes de l'invention. Ces additifs comprennent des anti-oxydants ou des inhibiteurs d'oxydation, des dispersants, des inhibiteurs de rouille, des agents anti-corrosifs, etc. On peut aussi incorporer des agents anti-mousse, des agents stabilisants, des agents anti-salissure, des agents d'adhésivité, des agents anti-cognement, des agents améliorant le point de goutte, des agents anti-grincement, des agents d'extrême-pression, des agents désodorisants, etc.

Certains produits de molybdène que l'on peut préparer par le procédé de l'invention peuvent aussi être utilisés dans la fabrication de matériaux pour garnitures de freins, dans des matériaux de construction résistant aux hautes températures, dans des alliages de fer et d'acier, dans des matériaux de gainage, dans des solutions d'électro-déposition, comme composants pour électrodes de machines à décharge électrique, comme additifs pour carburants ou combustibles, dans la réalisation de structures auto-lubrifiantes ou résistant à l'usure, comme agents de démoulage, dans des compositions destinées à la phosphatation de l'acier, dans des fondants de brasage, dans des milieux nutritifs pour les micro-organismes, dans la production de supports d'enregistrement sensibles à l'électricité, dans des catalyseurs pour le raffinage de la houille, de l'huile, du schiste, des sables bitumineux, etc., ou comme agents stabilisants ou agents de vulcanisation du caoutchouc naturel ou des polymères.

L'invention est illustrée par les exemples suivants, donnés à titre non limitatif.

**EXEMPLE 1**

On charge dans un ballon de 500 ml, 145 g d'une solution de concentré à 45 % dans l'huile du succinimide préparé à partir d'anhydride polyisobutényle-succinique et de tétra-éthylènepentamine ayant un groupe polyisobutényle dont le poids moléculaire a une moyenne en nombre d'environ 980 et 75 ml de diluant hydrocarboné. On chauffe le mélange à 75°C, puis on ajoute au mélange réactionnel 0,1 ml (26 g) de  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  à l'état pulvérisé, ainsi que 35 ml d'eau. On maintient une atmosphère d'azote dans le mélange réactionnel qui a été chauffé à 65°C pendant 45 minutes. On élève ensuite la température à 95°C et on chasse l'eau. On observe un fort dégagement d'hydrogène sulfuré et d'ammoniac. On élève la température au reflux à 155°C et on l'y maintient pendant une heure. Le mélange est ensuite filtré sur de la terre de diatomées et le filtrat est distillé à 160°C sous pression de 2,63 kPa pour obtenir un produit contenant 4,78 % de molybdène, 4,00 % de soufre et 1,79 % d'oxygène.

20

**EXEMPLE 2**

Dans l'essai en Oxydateur B, la stabilité de l'huile est mesurée d'après le temps nécessaire à la consommation de 1 litre d'oxygène par 100 g de l'huile d'essai à 171,1°C. Dans l'essai proprement dit, on utilise 25 g d'huile et on ramène les résultats à des échantillons de 100 g. Le catalyseur qui est utilisé en proportion de 1,38 cm<sup>3</sup> par 100 cm<sup>3</sup> d'huile contient un mélange de sels solubles correspondant à 95 parties par million de cuivre, 80 ppm de fer, 4,8 ppm de manganèse, 1100 ppm de plomb et 49 ppm d'étain. Les résultats de cet essai sont rapportés en heures nécessaires à la consommation de 1 litre d'oxygène et à la mesure de la stabilité par voie d'oxydation de l'huile selon l'invention.

L'essai sur bande de cuivre est une mesure du pouvoir corrosif envers des métaux non ferreux et il correspond à la mesure d'essai ASTM D-130. Les propriétés anti-usure sont mesurées par l'essai d'usure à quatre billes et l'essai de soudage à quatre billes. L'essai d'usure à quatre

## 12.

billes est décrit dans la norme ASTM D-2266 . Les résultats obtenus pour certains des essais auxquels les compositions de l'invention ont été soumises sont reproduits sur le tableau ci-après.

- 5 La formulation éprouvée consistait en une huile neutre renfermant 3,5 % de solution à 50 % de succinimide dans l'huile, 22 mmoles/kg du produit de l'exemple 1, 20 mmoles/kg de phénate de calcium sulfuré, 30 mmoles/kg de sulfonate de magnésium rendu surbasique, 5,5 % d'agent
- 10 améliorant l'indice de viscosité et, le cas échéant, un succinimide additionnel portant la teneur totale en azote de l'huile finie à 2,14 %.

**TABLEAU**

Exemple du produit N°	Oxydateur B, h	ASTM D-2266 mm	D-130
1	8,6	0,36	2A

REVENDEICATIONS

1. - Procédé de production d'un composé sulfuré contenant du molybdène, caractérisé en ce qu'il consiste à combiner du tétrathiomolybdate d'ammonium et un composé renfermant de l'azote basique pour former un composé renfermant du soufre et du molybdène, le composé contenant de l'azote basique étant de préférence un succinimide, un amide d'acide carboxylique, une hydrocarbylmono-amine, une hydrocarbylpolyamine, une base de Mannich, un phosphonamide, un thiophosphonamide, un phosphoramidate ou un agent dispersant améliorant l'indice de viscosité ou leurs mélanges.

2. - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le composé renfermant de l'azote basique est un hydrocarbyl-succinimide en  $C_4$  à  $C_{350}$ , un amide d'acide carboxylique ou une base de Mannich préparée à partir d'un alkylphénol en  $C_9$  à  $C_{200}$ , de formaldéhyde et d'une amine.

3. - Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le composé renfermant de l'azote basique est un polyisobuténylsuccinimide préparé à partir d'anhydride polyisobutényl-succinique et de tétra-éthylène-pentamine ou de triéthylène-tétramine ou de leurs mélanges.

4. - Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le composé renfermant de l'azote basique est un amide d'acide carboxylique préparé à partir d'un ou plusieurs acides carboxyliques de formule  $R_2-COOH$  dans laquelle  $R_2$  est un radical alkyle en  $C_{12}$  à  $C_{350}$  ou un radical alcényle en  $C_{12}$  à  $C_{350}$  et d'une hydrocarbylpolyamine,  $R_2$  étant de préférence un groupe alkyle en  $C_{12}$  à  $C_{20}$  ou un groupe alcényle en  $C_{12}$  à  $C_{20}$  et l'hydrocarbylpolyamine étant de préférence la tétra-éthylène-pentamine ou la triéthylène-tétramine.

5. - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le composé renfermant de l'azote basique est une hydrocarbylpolyamine préparée à partir de chlorure de polyisobutényle et d'éthylènediamine, de

diéthylènetriamine, de triéthylènetétramine ou de tétraéthylènepentamine ou de leurs mélanges.

5 6. - Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le composé renfermant de l'azote basique est la base de Mannich préparée à partir de dodécylphénol, de formaldéhyde et de méthylamine ou une base de Mannich préparée à partir d'un alkylphénol en C<sub>80</sub> à C<sub>100</sub>, de formaldéhyde et de triéthylènetétramine ou de tétraéthylènepentamine ou de leurs mélanges.

10 7. - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la réaction est conduite en présence d'un activateur polaire qui est de préférence l'eau.

15 8. - Le produit préparé par un procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7.

9. - Composition d'huile lubrifiante, caractérisée en ce qu'elle comprend une huile de viscosité propre à la lubrification et une proportion de 0,05 à 15 % en poids du produit suivant la revendication 8.

20 10. - Concentré d'huile lubrifiante, caractérisé en ce qu'il comprend une huile de viscosité propre à la lubrification et une proportion de 15 à 90 % en poids du produit suivant la revendication 8.