

TRIBUNAL DE GRANDE INSTANCE DE PARIS

3 décembre 1975

(inédit)

- Nouveauté - Expertise, choix des experts
- antériorité (mélange complexe)

D

O

S

S 1976- III - n° 4

I

E

R

#### GUIDE DE LECTURE

#### I - LES FAITS

- : La société américaine THE LUBRIZOL CORP commercialise un mélange LZ 1725 comprenant divers "additifs obtenus par un procédé propre exempt de méthne pour lubrification d'acides acylées solubles dans l'huile de moteur et destinées à éviter le dépôt de boue par dispersion".
- 30. 3. 1959 : LUBRIZOL CORP. dépose aux Etats-Unis une demande de brevet portant sur les "additifs" pré-cités.
- : LUBRIZOL CORP. dépose une demande de brevet français n° 1.254.094 sous couvert de la priorité développée par le précédent dépôt.
- : La société OROGIL fabrique des produits voisins
- 6. 12. 1966 : La société **THE LUBRIZOL CORPORATION** assigne la société OROGIL en contrefaçon
- : La société OROGIL réplique en demande d'annulation de brevet pour défaut de nouveauté.
- 27. 11. 1968 : Le Tribunal de Grande Instance de Paris rend un jugement ordonnant une expertise confiée à MM. ANGLA, DALIT et VOISIN avec mission d'analyser un mélange complexe tel que celui commercialisé aux Etats-Unis avant le 30 mars 1959 et de dire s'il était possible, à l'époque, d'analyser ce mélange suffisamment bien pour retrouver les données essentielles des additifs.
- : Les experts confient l'analyse au Laboratoire de la Préfecture de Police de Paris, en exploitent les résultats et dans leurs conclusions donnent une réponse positive à la question posée par le Tribunal.
- : LUBRIZOL demande l'annulation de l'expertise pour méconnaissance des prescriptions du décret du 10 juin 1965.

- 3. 12. 1975 : Le Tribunal de Grande Instance de Paris : - rejette la demande d'annulation de l'expertise  
 d'annulation du brevet - rejette la demande  
 - fait droit à la demande en contrefaçon.

## II - LE DROIT

### \* TRAITEMENT DU PREMIER PROBLEME (choix des experts)

#### A - LE PROBLEME

##### 1°) Prétentions des parties

##### a) Le demandeur en annulation de l'expertise (LUBRIZOL)

prétend que l'expertise est nulle parce que : . les experts n'ont pas procédé personnellement à l'analyse mais l'ont fait exécuter par le Laboratoire de la Préfecture de Police de Paris (α)

. ce laboratoire n'a pas été choisi après les consultations prescrites par le décret du 10 juin 1965 (β)

##### b) Le défendeur en annulation de l'expertise (OROGIL)

prétend que les griefs articulés contre l'expertise ne sont pas pertinents dans la mesure où le décret du 10 juin 1965 n'est pas applicable à la mission confiée "par" (et point "à") des experts.

##### 2°) Enoncé du problème

Quel est le champ d'application du décret du 10 juin 1965 relatif aux choix de l'expert ?

#### B - SOLUTION

##### 1°) Enoncé de la solution

(α) "Or attendu qu'un expert ne délègue pas ses pouvoirs en faisant procéder par un tiers, à des opérations d'analyse, alors que ce tiers, en l'espèce un laboratoire, était particulièrement qualifié et disposait du matériel nécessaire pour les mener à bien et alors que les opérations de ce tiers ont été effectuées, ce qui est le cas, suivant les directives de l'expert, et que ce dernier en a apprécié ensuite le résultat" ;

(β) "Attendu, par ailleurs, que si le décret du 10 juin 1965 exige que dans un litige civil se rapportant à un brevet des experts techniques ne soient désignés par le Tribunal qu'après consultation de certains organismes, ce décret, dont les dispositions ont été respectées par le jugement du 27 novembre 1968, ne s'applique pas dans le cas du choix, par les experts eux-mêmes, d'un exécutant chargé d'opérations ou de constatations purement matérielles".

2°) Commentaire de la solution

Aux termes d'un décret du 10 juin 1965, lorsque, dans un litige civil en matière de brevet d'invention, le juge estime devoir recourir à une expertise technique, il doit consulter, sur le choix de l'expert, l'un des organismes désignés par arrêté ministériel (Facultés, Ecoles scientifiques, services et laboratoires d'études). Cette mesure a pour but de permettre au juge de se renseigner efficacement sur la compétence, dans la technique spéciale du brevet en cause, de l'expert qu'il se propose de désigner. Ainsi la Cour de Cassation (Ch. Commerciale 10 juillet 1967, Ann. 67-247) a-t-elle décidé que doit être cassé, comme ne satisfaisant pas aux exigences du décret du 10 juin 1965, l'arrêt qui ordonne une expertise technique dans un litige civil en matière de brevet d'invention dès lors qu'il ne résulte ni du texte de l'arrêt, ni des pièces de procédure que le Président a consulté, sur le choix de l'expert, l'un des organismes désignés par l'arrêté ministériel prévu par ce décret.

Dans notre espèce, les dispositions du décret du 10 juin 1965 sont déclarées inapplicables car le Laboratoire de la Préfecture de Police de Paris a été choisi non par le juge, mais par les experts eux-mêmes.

✕ TRAITEMENT DU DEUXIEME PROBLEME (caractère antérieur de la divulgation d'avant 1959)

## A - PROBLEME

-----

1°) Prétentions des partiesa) Le demandeur en annulation de brevet (OROGIL)

prétend (avec les experts) qu'il était possible en 1959 à un homme de métier d'analyser le mélange complexe alors commercialisé pour y identifier les additifs brevetés.

b) Le défendeur en annulation du brevet (LUBRIZOL)

prétend (contre les experts) qu'il n'était pas possible en 1959 à un homme de métier d'analyser le mélange complexe alors commercialisé pour y identifier les additifs brevetés.

2°) Enoncé du problème (de fait)

En 1959, un homme de métier pouvait-il analyser le mélange complexe alors commercialisé pour y identifier les additifs brevetés?

B - LA SOLUTION1°) Enoncé de la solution

"Mais attendu que le Tribunal ne peut que constater que les résultats auxquels le Laboratoire Central de la Préfecture de Police est parvenu ne permettent absolument pas d'identifier l'additif breveté par la Société LUBRIZOL ;

4.

"Que, pour arriver à leurs conclusions, les experts ont été obligés d'envisager des opérations complémentaires qui n'ont pas été mises en oeuvre et dont certaines relèvent de la recherche proprement dite et non de la simple analyse du produit dont il s'agit ;

"Qu'il apparaît, dès lors, et, en présence des avis discordants de professeurs français et américains versés aux débats, qu'il n'est pas démontré qu'à l'époque considérée il ait été possible d'analyser le mélange complexe LZ 1725 commercialisé par la Société LUBRIZOL pour identifier les constituants de l'additif breveté, et les moyens de le fabriquer".

## 2°) Commentaire de la solution

Il est de règle que le rapport d'expertise ne lie pas le Tribunal.

En l'espèce, le Tribunal a contesté l'interprétation de l'analyse par les experts qui ont extrapolé en prétendant qu'un homme de l'art qualifié et mieux averti aurait pu pousser la séparation des constituants plus loin, ce qui aurait alors permis, selon eux, de déterminer la présence des additifs obtenus par le procédé breveté de la Société LUBRIZOL.

Les deux autres antériorités citées (Brevets TEXAS et SOCONY) sont tenus pour non pertinentes, les éléments divulgués par leurs soins étant différents par leur structure et leur fonction des éléments couverts par le brevet LUBRIZOL.

TRIBUNAL DE GRANDE INSTANCE  
DE PARIS  
3 décembre 1975

entre :

La Société THE LUBRIZOL CORPORATION, siège à Cleveland, Etat de l'Ohio,  
(U.S.A.), représentée par M....., avocat, assisté de Me.....

et :

La Société Anonyme ORGIL, siège 77-79, rue de Miromesnil, Paris, représentée  
par Maître..... avocat, assisté de Me.....

LE TRIBUNAL,

Siégeant en audience publique ;-----

Après que la cause eût été débattue en audience publique le 11 juin 1975,  
devant Messieurs BARDOUILLET, Vice-président, ROBIQUET, Premier Juge, et  
Mademoiselle TARGOWIN, juge, assistés de GAYREL, Secrétaire-Greffier, et qu'  
il en eût été délibéré par les magistrats ayant assisté aux débats.

A rendu en PREMIER RESSORT le jugement contradictoire ci-après :-----

Attendu que la Société THE Lubrizol Corporation<sup>a</sup> assigné le 6 décembre  
1966, la Société Orogil en contrefaçon de son brevet numéro I.254.094, ayant  
pour titre "additifs exempts de métaux pour lubrifiants", et décrivant un  
procédé de fabrication d'amines acylées, solubles dans l'huile du moteur et  
destinées à éviter le dépôt des boues par dispersion ;-----

Attendu que sur cette assignation, la Société Orogil a conclu à la nul-  
lité du brevet d'une part parce que les additifs brevetés auraient été com-  
mercialisés antérieurement au 30 mars 1959, date de priorité du brevet aux  
Etats-Unis, d'autre part en raison de deux brevets américains antérieurs ;

Attendu que la Société Lubrizol ne contestant pas le fait de la com-  
mercialisation d'un mélange LZ 1725, comprenant les additifs obtenus par  
le procédé de son brevet, et ce avant le 30 mars 1959, mais soutenant qu'il  
n'était pas possible d'analyser le produit breveté contenu dans un mélange  
complexe avec d'autres additifs, le Tribunal a, par un jugement du 27 no-  
vembre 1968, ordonné une mesure d'expertise confiée à Messieurs Angla, Dalit,  
et Voisin, avec mission de recueillir un mélange complexe tel que celui mis  
en vente par la Société Lubrizol avant le 30 mars 1959 aux Etats-Unis, de  
procéder à son analyse notamment spectroscopie, selon les moyens techniques  
dont on disposait déjà dans l'industrie avant la même date, de donner les  
résultats de cette analyse et de dire s'il était possible à l'époque; à  
l'homme de l'art qualifié, d'authentifier au sein d'un tel mélange les  
additifs de dispersion et anti-corrosifs, objets du brevet litigieux, étant  
bien précisé que la question qui se pose en droit n'est pas de savoir si le  
mélange complexe dont il s'agit, dit lubrizol 1725 ou sa contrefaçon pré-  
tendue Olon 1200, ont été effectivement et convenablement analysés, mais

simplement s'il était possible, à l'époque, d'analyser de tels mélanges suffisamment bien pour retrouver les données essentielles de l'invention et les moyens de fabriquer les additifs, sans disposer du brevet ;-----

Attendu que les experts ont, conformément à leur mission, recueilli une certaine quantité du mélange L Z I725, qui leur a été remis par la Société Lubrizol, avec une attestation sur l'honneur, que ce mélange était bien conforme à celui commercialisé avant 1957 ; - que les experts ont alors fait analyser le mélange LZ 0725 par le Laboratoire de la Préfecture de Police de Paris ; - qu'ils ont alors exploité les résultats de l'analyse faite par ce Laboratoire et formulé leurs conclusions, selon lesquelles ils estimaient qu'il était possible, à l'époque considérée avant le 30 mars 1959, à un homme de l'art qualifié, d'analyser le mélange complexe tel que celui mis en vente par la Société Lubrizol pour retrouver les données essentielles de l'invention et les moyens de fabriquer les additifs sans disposer du brevet ;-----

Attendu qu'à la suite du dépôt du rapport, la Société Lubrizol a soulevé la nullité de l'expertise, aux motifs que les experts n'ont pas procédé personnellement à l'analyse du mélange L Z I725, mais l'ont fait exécuter par le Laboratoire de la Préfecture de Police à Paris, que ce laboratoire n'a pas été choisi après les consultations prescrites par le décret du 10 juin 1965, qu'enfin les experts ont violé la règle fondamentale du caractère contradictoire de l'expertise ;-----

Or attendu qu'un expert ne délègue pas ses pouvoirs en faisant procéder par un tiers, à des opérations d'analyse, alors que ce tiers, en l'espèce, un laboratoire était particulièrement qualifié et disposait du matériel nécessaire pour les mener à bien, et, alors que les opérations de ce tiers ont été effectuées, ce qui est le cas, suivant les directives de l'expert, et que ce dernier en a apprécié ensuite le résultat ;-----

Que le premier grief fait aux experts doit donc être écarté ;-----

Attendu, par ailleurs que si le décret du 10 juin 1965 exige que dans un litige civil à un brevet des experts techniques ne soient désignés par le Tribunal qu'après consultation de certains organismes, ce décret, dont les dispositions ont été respectées par le jugement du 27 novembre 1968, ne s'applique pas dans le cas du choix par les experts eux-mêmes, d'un exécutant chargé d'opérations ou de constatations purement matérielles ;-----

Attendu enfin qu'il n'apparaît pas que les experts aient violé d'une façon quelconque la règle du caractère contradictoire de l'expertise ; - qu'en effet, il ressort de leur rapport, qu'ils ont réuni les parties lesquelles ont déposé des dires sur la conduite des opérations d'expertise, leur ont fait part des résultats de l'analyse effectuée par le Laboratoire de La Préfecture de Police, puis des conclusions qu'ils en tiraient ;-----

Que les conclusions de la Société Lubrizol tendant à la nullité du rapport d'expertise doivent donc être rejetées ;-----

Qu'il échet dès lors de rechercher, au vu de ce rapport, s'il était possible, avant le 30 mars 1959 à l'homme de l'art qualifié, d'identifier le produit breveté dans le mélange complexe L Z I725, et si le brevet litigieux était ou non antérieur par les brevets américains Texas numéro 2.628.942 du 17 février 1953 et Socony numéro 2.638.450 du 12 mai 1953, opposés par la société Orogil au brevet de la Société Lubrizol ;-----

## SUR LES ANTERIORITES :-----

Attendu que le brevet lubrizol décrit un procédé de fabrication d'un produit soluble dans les huiles, qui est efficace comme agent de dispersion dans les moteurs dont le fonctionnement à des températures alternativement basses et élevées, favorise, par suite de l'accumulation d'eau, la formation de boue ;-----

Que, suivant le brevet, ce produit est obtenu par la réaction d'un anhydride succinique substitué, préparé en particulier par la réaction d'un polyisobutylène avec l'anhydride maléique, avec un éthylène aminé, en particulier le tétraéthylène-pentamine ; -qu'il est précisé au brevet que R dans la formule de l'anhydride substitué est un radical d'hydrocarbure sensiblement aliphatique et doit avoir au moins 50 atomes de carbone, ce qui est réalisé lorsque ce radical est du polyisobutylène ayant un poids moléculaire d'environ 750 ;-----

Que le brevet précise que le produit résultant de ce procédé, efficace pour la dispersion des boues, particulièrement pour des opérations à basse température, peut être combiné avec des agents de dispersion métalliques, des inhibiteurs de corrosion et d'oxydation, etc....-----

Attendu que le premier brevet opposé comme antériorité par la Société Orogil, le brevet américain Texas numéro 2.628.942, divulgue un agent de dispersion des imides cycliques stables, en particulier ceux obtenus à partir des acides succiniques ; que certes les additifs décrits à ce brevet sont bien des agents de dispersions dérivés de l'acide succinique, mais qu'ils sont différents de l'additif Lubrazol tant dans leur structure que dans leur fonction ; que l'additif lubrizol est, en effet, un additif exempt de métaux qui combine une fraction succinique, substituée, un substituant constitué par un polyisobutène ayant au moins 50 atomes de carbone, et un tétraéthylène pentamine, alors que les additifs du brevet Texas sont des composés métalliques ne comportant pas d'amine et dont le substituant a au maximum 30 atomes de carbone ; - que par ailleurs, il apparaît que le brevet Texas concerne, selon les indications qui y sont contenues, la dispersion des dépôts à haute température et ne fait aucune allusion à la dispersion de boue à basse température, qui constitue, au contraire, la fonction essentielle de l'additif du brevet lubrizol.

Que le brevet Texas ne peut donc constituer une antériorité au brevet litigieux ;-----

Attendu sur la seconde antériorité prétendue que le brevet Socony numéro 2.638.450, divulgue un composé inhibiteur de corrosion venant de la réaction d'un polyalcoylène polyamine, qui peut être le tétre éthylène pentamine et d'un anhydride d'acide alanyl succinique ayant n'importe quel nombre d'atomes de carbone dans leur radical alcényle ;-----

Mais attendu que ce brevet n'antériorise le produit breveté par la Société Lubrizol, ni dans sa structure, ni dans sa fonction ;-----

Qu'en effet, le produit Lubrizol est obtenu à partir d'un anhydride succinique comportant un substituant ayant au moins 50 atomes de carbone, alors que les composés décrits au brevet Socony ont tous un substituant ayant moins de 50 atomes de carbone, ce qui explique que ces composés ont, à la différence du produit lubrizol, une fonction essentiellement inhibitrice de corrosion, la fonction dispersante étant d'autant plus accusée que le nombre des atomes de carbone augmente ;-----

Que certes, la Société Orogil tente de soutenir que , si le brevet Socony fait principalement valoir les propriétés anti-corrosives du produit, ce brevet ajoute que les produits sont émulsifs et auraient dès lors des propriétés dispersantes ;-----

Mais attendu que les phénomènes de dispersion et d'émulsion sont différents et que, par ailleurs, le brevet Socony précise que les "produits de réaction de cette invention ne donnent pas de caractéristiques indésirables d'émulsion à l'huile", ce qui va à l'encontre de la prétention de la Société Orogil ;-----

Qu'ainsi, le brevet Socony ne peut être considéré comme une antériorité au brevet de la Société lubrizol;-----

#### SUR LA PRETENDU ABSENCE DE NOUVEAUTE D'UNE DIVULGATION :-----

Attendu qu'il convient, au vu de l'expertise, à laquelle il a été procédé par Messieurs Angla, Dabit et Voisin, en exécution du jugement du 27 novembre 1968, de rechercher s'il était possible, avant le 30 mars 1959, d'identifier l'additif breveté dans le mélange complexe de quatre constituants ajoutés à l'huile du moteur, produit commercialisé sous l'appellation L D I725 ;

Attendu que l'analyse d'un échantillon de ce produit a été confié par les experts au Laboratoire Central de la Préfecture de Police ;-----

Attendu que ce laboratoire a d'abord procédé à une chromatographie avec acide silicique, en vue de séparer l'huile minérale, du mélange constitué par les quatre additifs -dont une partie a été traitée par une solution de carbonate de soude, mais sans fournir aucun extrait, tandis qu'une autre partie traitée à la soude, et acidifiée, a donné un extrait qui, soumis au spectre d'absorption infra-rouge, a révélé une bande caractéristique du groupement (P.O.R.), (esters phosphorés, R étant un groupement aliphatique et des groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  ; - que l'analyse chimique de cette même partie a révélé également l'existence positive des esters phosphoriques et de soufre et la présence de baryum et de traces de zinc ; - que la partie insoluble, après traitement au carbonate de soude et à la soude, a été ensuite soumise au spectre d'absorption infra-rouge qui a comporté, outre les bandes caractéristiques du groupement (P.O.R.), deux bandes situées l'une aux environs de  $1780 \text{ cm}^{-1}$ , et l'autre de  $1715 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques de deux fonctions  $\text{C}=\text{O}$ , ainsi qu'une bande située aux environs de  $1235 \text{ cm}^{-1}$  pouvant être due à un groupement (C.O.R) - que le produit traité par la potasse a permis de séparer deux catégories de corps, des produits solubles et des produits insolubles ; que la partie soluble examinée au spectre a permis de retrouver un spectre présentant des ressemblances avec celui d'inhibiteurs de corrosion tels le "Paranox 15" (Dialyldithiophosphate de zinc ; - que la recherche chimique des esters phosphoriques et du soufre a été positive, de même que la recherche du zinc, des traces de baryum étant en outre relevées -que la partie insoluble dans la potasse présentée au spectre infra-rouge des bandes caractéristiques des groupements (NH), (C=O) et (C O R), la position des deux bandes (C =O) indiquant un succinimide substitué par un radical R, constitué par une chaîne (C H 2) , sur laquelle l'absence de bande aux environs de  $730 \text{ cm}^{-1}$  permet de dire s'il s'agit d'une chaîne saturée n n'est pas supérieur à 4, et que si la chaîne est insaturée, ou a aussi un motif à 4 atomes de carbone au plus, qui peut donc être éthylène, propylène, buthylène ou isobuthylène, mais également les produits de polymérisation correspondant à ces motifs : polyéthylène, polypropylène, polybutylène, poly-isobutylène ; qu'une micro ana-

lyse de cette fraction de produit a fait apparaître pour 100 grammes 81,69 % de carbone, 13,13 % d'hydrogène, 2,78 % d'oxygène et 0,46 % d'azote, la présence d'azote étant compatible avec celle d'une succinimide que les analystes ont cependant noté que les chiffres obtenus indiquent que cette fraction de produits renferme plusieurs constituants, entre autres de l'huile minérale ayant pu s'absorber sur la colonne d'acide silicique, au cours de l'opération chromatographique ;-----

Attendu que le Directeur du Laboratoire Central de la Préfecture de Police a conclu, au vue des opérations d'analyses, ci-dessus rapportées, que l'additif analysé renfermait plusieurs constituants, parmi lesquels l'analyse a permis de mettre en évidence la présence d'esters phosphoriques et trophosphoriques dont les spectres infra-rouge ont de grandes ressemblances avec le Paranox 15 (Dialbyldithio phosphate de zinc), et l'Oloa 519 de l'Oronite Chemical Company ;-----

Qu'il a ajouté que l'additif analysé renfermait en outre une très petite quantité d'une substance qui est probablement une succinimide dont les substituants ne contiennent pas de chaîne dont la longueur soit supérieure à (- CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> ) ; que le Directeur du Laboratoire a enfin indiqué qu'il fallait retenir la présence de baryum ;-----

Attendu qu'il y a lieu de constater tout d'abord que, malgré la connaissance qu'il avait reçue des experts de la technique antérieure et notamment du brevet Socony, le Laboratoire Central de la Préfecture de Police n'a pas réussi à séparer les constituants du mélange complexe L Z I 725, et à identifier l'additif du brevet Lubrizol, qui se caractérise par la combinaison sur une même molécule d'une fraction succinique substituée, d'un substituant R qui est un isobutylène ayant au moins 50 atomes de carbone, et d'une tétraéthylène pentamine ; - qu'il n'a pas, en effet, identifié les deux derniers constituants du produit Lubrizol, et a seulement mis en évidence la présence probable d'une succinimide substituée, mais dont la quantité n'a pu être dosée exactement ;-----

Attendu certes que les experts prétendent qu'un homme de l'art qualifié et mieux averti, aurait pu pousser la séparation des constituants plus loin notamment par dialyse et obtenir la succinamide substituée sous forme pure, ce qui aurait alors permis, selon eux, de déterminer, par spectre infra-rouge, la présence d'un composé dérivé d'un polymère du type isobutylène, puis, par analyse élémentaire, déterminer le nombre d'atomes du substituant poly-isobutylène, et de constater alors que le nombre d'atomes de carbone de la succinimide substituée était supérieure à 50 ;-----

Attendu, d'autre part, que si les experts estiment que la polyéthylène polyamide combinée à l'anhydride succinique substituée ne pouvait être identifiée directement dans l'état de la technique analytique de l'époque, même par un chimiste qualifié, ils considèrent néanmoins qu'à partir de l'identification du brevet Socony il était préférable de combiner les polyéthylènes polyamines, catégories de composés dans laquelle rentre la tétraéthylène pentamine, l'homme de l'art qualifié, sachant que la succinamide identifiée comportait un radical polyisobutylénique, pouvait devant l'impossibilité d'identifier la polyamine combinée, procéder non plus par analyse, mais par recherches par approximations successives, en combinant l'anhydride alkenyl-succinique à R - 50 C aux diverses polyamines, pour obtenir la succinimide substituée recherchée, qu'il pouvait dès lors identifier avec celle du mélange complexe lubrizol par analyse comparative ;-----

Mais attendu que le Tribunal ne peut que constater que les résultats auxquels le Laboratoire Central de la Préfecture de Police est parvenu, ne permettent absolument pas d'identifier l'additif breveté par la Société Lubrizol ;-----

Que , pour arriver à leurs conclusions, les experts ont été obligés d'envisager des opérations complémentaires, qui n'ont pas été mises en oeuvre, et dont certaines relèvent de la recherche proprement dite, et non de la simple analyse du produit dont s'agit

Que d'ailleurs il convient d'observer qu'à l'époque, la California Research a échoué dans l'analyse exacte des constituants de l'additif Lubrizol ; que certes, Monsieur Grieshaumer, employé à la Société Lubrizol avait réussi à analyser un échantillon d'Oloa I200 et de Sautolubr 805, et à déterminer que ces produits étaient identiques à l'additif breveté, mais que cette analyse d'ailleurs postérieure au brevet, ne se présentait pas dans les mêmes conditions, puisqu'il s'agissait de vérifier l'identité de deux produits par comparaison avec un produit dont les caractéristiques étaient communes alors qu'un tiers aurait eu à faire cette analyse sans point de comparaison , ce qui aurait pu le conduire à un échec pur et simple ;-----

Qu'il apparait dès lors, et en présence des avis discordants de professeurs français et américains versés aux débats, qu'il n'est pas démontré qu'à l'époque considérée, il ait été possible d'analyser le mélange complexe L Z I725 commercialisé par la Société Lubrizol pour identifier les constituants de l'additif breveté, et les moyens de le fabriquer ;-----

Attendu que la preuve certaine de la divulgation n'étant pas rapportée il échet de rejeter le moyen de défaut de nouveauté, tiré de cette prétendue divulgation ;-----

#### SUR LA CONTREFAÇON :-----

Attendu que la société Orogil ne conteste pas que sous la dénomination "Oloa I200", elle commercialise une amine scylée correspondant à la formule du brevet à titre d'agent de dispersion dans les huiles lubrifiantes ;--

Que cette commercialisation constitue un acte de contrefaçon du brevet numéro I.254.094, propriété de la Société Lubrizol ;-----

Attendu toutefois que la Société Orogil prétend que les faits de contrefaçon commis par elle plus de trois ans avant l'assignation du 6 décembre 1966, et ceux commis par elle plus de trois ans avant les conclusions prises par la Société Lubrizol le 30 avril 1974 seraient prescrits ;--

Mais attendu que si la Société Lubrizol ne peut demander la condamnation contre la Société Orogil pour les faits de contrefaçon commis par celle-ci avant le 6 décembre 1963, elle est, par contre, fondée à obtenir la réparation des faits de contrefaçon postérieurs à cette date ;-----

Qu'en effet, la Société Lubrizol a pris le 14 janvier 1972, soit moins de trois ans après le dépôt du rapport des experts, des conclusions pour demander le bénéfice de son exploit introductif d'instance ;-----

Attendu que la Société Lubrizol est donc bien fondée à solliciter la réparation des faits de contrefaçon commis par la Société Orogil depuis le 6 décembre 1963, ainsi que l'interdiction sous astreinte de poursuivre les actes de contrefaçon, dont elle s'est rendue coupable ;-----

Attendu sur le montant du préjudice, qu'il échet d'ordonner la mesure d'expertise sollicitée par la Société demanderesse, tout en allouant dès à présent, à cette dernière une provision de 100 000 F ;-----

Attendu enfin, qu'en raison de la nature de l'affaire, il n'y a pas lieu d'ordonner l'exécution provisoire du présent jugement ;-----

PAR CES MOTIFS :-----

Dit qu'en commercialisant sous la dénomination "Oloa I200", une amine acylée correspondant à la formule du brevet numéro I.254.094 de la Société Lubrizol, la Société Orogil a contrefait ledit brevet ;-----

Fait défense à la Société Orogil de poursuivre la contrefaçon, sous peine d'une astreinte de un franc ( 1F) par kilo d'amines acylées contrefaisantes, et ce par infraction constatée ;-----

Avant dire droit sur le préjudice subi par la Société Lubrizol ;--

Commets Monsieur Philippe GUILGUET, 14 avenue de Breteuil, Paris (7°) expert, à l'effet de rechercher tous éléments permettant de déterminer le préjudice causé à la Société Lubrizol par les actes de contrefaçon de la Société Orogil commis depuis le 6 décembre 1963 ;-----

Fixe à cinq mille francs le montant de la consignation qui devra être consignée au Secrétariat-Greffe (Bureau 303), avant le 31 janvier 1976, par la Société Lubrizol, à valoir sur les honoraires de l'expert ;----

Dit que l'expert sera mis en oeuvre et effectuera sa mission conformément aux dispositions du décret du 17 décembre 1972, et qu'il déposera son rapport au Secrétariat-Greffe -Contrôle des expertises- dans le délai de quatre mois à compter de sa mise en oeuvre ; -----

Condamne la Société Orogil à payer à la Société Lubrizol la somme de cent mille francs (100 000 F), à titre de provision ;-----

Déboute les parties de toutes demandes ou conclusions plus amples ou contraires ;-----

Dit n'y avoir lieu à exécution provisoire du présent jugement ;----

Condamne la Société Orogil en tous les dépens, y compris ceux de l'expertise ordonnée par le jugement du 27 novembre 1968, dont distraction au profit de Maître ....., Avocat, associé de la S.C.P....., aux offres de droit./.

Fait et jugé le 3 décembre 1975./.--

Le Secrétaire-Greffier-----Le Vice-Président

CAYREL ----- BARDOUILLET

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 822.771

N° 1.254.094

Classification internationale : C 07 c — C 10 m

Additifs exempts de métaux pour lubrifiants.

Société dite : THE LUBRIZOL CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 29 mars 1960, à 16<sup>h</sup> 16<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 9 janvier 1961.

*(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 7 de 1961.)**(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 30 mars 1959, sous le n° 802.667, aux noms de MM. William M. LE SUER et George R. NORMAN.)*

La présente invention a trait à un procédé de fabrication d'un produit soluble dans les huiles, qui présente de l'intérêt comme agent de dispersion dans les compositions lubrifiantes. Le produit est particulièrement intéressant dans les compositions lubrifiantes destinées à être appliquées dans les carters des moteurs à combustion interne.

L'un des principaux problèmes associés aux lubrifiants pour carters est, à l'heure actuelle, celui posé par la présence inévitable dans le lubrifiant de particules étrangères, par exemple de crasse, de calamine, d'eau et de produits de décomposition résultant de l'altération de l'huile. Même si aucun de ces derniers agents de contamination n'est présent, la nature même de la construction du moteur à combustion interne moderne est telle qu'une quantité importante de matière étrangère s'accumule dans le carter. Le plus important de ces agents de contamination est peut-être l'eau, parce qu'elle semble être responsable du dépôt d'une boue ayant l'aspect de la mayonnaise. Il semble que s'il n'y a pas d'eau présente, les constituants solides de la boue ayant l'aspect de la mayonnaise circuleront avec l'huile et seraient séparés par le filtre à huile. On peut se rendre facilement compte que le dépôt de la boue pose un sérieux problème en ce qui concerne l'efficacité de fonctionnement du moteur et qu'il convient d'empêcher un tel dépôt de matières boueuses.

La présence d'eau et des précurseurs de boue dans une huile lubrifiante dépend en grande partie de la température de fonctionnement de l'huile. Si l'on fait fonctionner l'huile à une température élevée, il est évident que l'eau sera éliminée par évaporation environ aussi vite qu'elle s'accumule. En l'absence d'eau, comme il a été indiqué ci-dessus, les autres particules étrangères seront séparées par le filtre. D'autre part, pour des basses températures de l'huile, l'eau s'accumulera et par conséquent, il se formera ainsi de la boue. Il

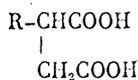
est évident que le milieu dans lequel un lubrifiant pour moteur est maintenu, détermine dans une grande mesure, le comportement final de ce lubrifiant.

Des températures élevées de fonctionnement sont caractéristiques d'un lubrifiant se trouvant dans un moteur qui marche à une vitesse élevée relativement constante. Ainsi, dans un moteur qui marche à 100 km/h pendant une longue période, il est très improbable qu'il se produise une accumulation quelconque d'eau et il est également improbable qu'il se produise une formation et un dépôt quelconque de boue. Mais, dans la conduite ordinaire comportant des arrêts et des départs, comme c'est le cas avec les taxis, les camions de livraison, les cars de police, etc., le lubrifiant de carter sera alternativement chaud et froid, ce qui constitue des conditions idéales pour l'accumulation d'eau. Dans ces cas là, la formation de boue est un sérieux problème. Ce problème s'est posé à l'industrie automobile depuis un grand nombre d'années et on s'est approché de la solution en ayant recours à des détergents connus tels que les phénates de métaux alcalino-terreux et les sulfonates de métaux alcalino-terreux, mais sans succès notable. Bien que de tels détergents connus soient très efficaces pour résoudre les problèmes de détergence associés aux huiles pour moteur à des températures élevées, ils ne se sont pas montrés particulièrement efficaces pour la solution des problèmes associés au fonctionnement à basse température, ou ceux qui sont associés aux lubrifiants pour carters dans des moteurs qui fonctionnent à des températures alternativement élevées et basses.

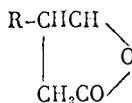
Par conséquent, la présente invention se propose principalement d'offrir un nouveau procédé de fabrication de produits qui sont efficaces comme agents de dispersion dans les compositions lubrifiantes.

Elle se propose également d'offrir de nouveaux produits qui sont des agents de dispersion efficaces dans les compositions lubrifiantes destinées à être appliquées dans les moteurs fonctionnant à des températures alternativement basses et élevées et aussi d'offrir des compositions lubrifiantes améliorées.

On parvient à ces buts et à d'autres buts, grâce au procédé de fabrication d'une amine acylée soluble dans l'huile, susceptible d'être appliquée comme agent de dispersion dans les compositions lubrifiantes, procédé qui comprend le mélange d'un composé succinique substitué choisi dans la classe formée par les acides succiniques substitués ayant pour formule de structure :



et les anhydres succiniques substitués ayant pour formule de structure :



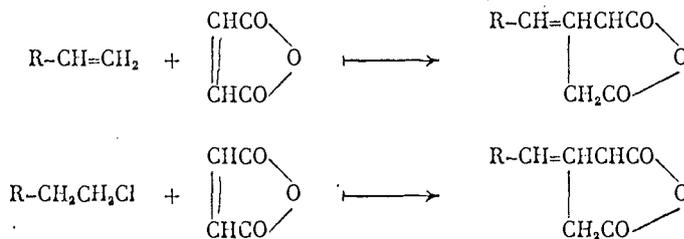
le symbole R représentant dans ces formules de structure un radical hydrocarboné important sensiblement aliphatique ayant au moins 50 atomes de carbone, avec au moins environ la moitié d'une quantité équivalente d'une éthylène amine, et le chauffage du mélange résultant de manière à réaliser l'acylation et la séparation de l'eau formée par la réaction.

On voit que la réaction de ce procédé, comportant une amidation d'un acide dicarboxylique (ou d'un de ses anhydrides), par une polyamine peut donner lieu à la formation d'un diamide acyclique simple, d'un diamide cyclique, d'un amide

polymère ou d'une combinaison quelconque de ces types de produits. On notera également que les groupes amides peuvent réagir davantage en donnant des groupes imides et on suppose que la formation d'imide se produit à un degré important dans le procédé. En outre, il y a des raisons pour penser que, dans certains cas, il y a dans le produit une quantité appréciable de carboxylate d'amine.

La longueur de chaîne du substituant de l'acide ou de l'anhydride succinique a une importance majeure dans le procédé, parce qu'elle permet la fabrication d'un produit qui satisfait aux buts de la présente invention, à savoir un produit qui soit efficace comme agent de dispersion dans les lubrifiants pour moteurs à basse température. Il est très important que ce substituant ait une certaine longueur de chaîne, c'est-à-dire qu'il ait au moins environ 50 atomes de carbone dans sa structure. Ces groupes substitués sont des radicaux hydrocarbonés sensiblement aliphatiques, comprenant à la fois des radicaux alkyle et des radicaux alkényle. On les obtient couramment à partir de polyoléfines, comme par exemple le polyéthylène, le polypropylène, le polybutylène, etc., mais on peut également les obtenir à partir de n'importe quel hydrocarbure sensiblement aliphatique.

On dispose aisément des anhydrides et acides succiniques substitués, qui sont envisagés comme réactifs dans le procédé, à partir de la réaction de l'anhydride maléique avec une oléfine de poids moléculaire élevé, ou une oléfine chlorée de poids moléculaire élevé. Le produit obtenu par une telle réaction est l'anhydride alkényl-succinique correspondant. La réaction comporte simplement le chauffage des deux réactifs à une température comprise entre environ 150 et 200 °C. Les réactions peuvent, dans chaque cas, être illustrées par les équations suivantes :



On se rendra compte que les réactions peuvent ne pas se produire de manière précise comme l'indiquent les équations ci-dessus, surtout en ce qui concerne l'atome de carbone particulier de l'oléfine ou du chlorure réagissant qui finalement, vient se fixer sur l'acide ou l'anhydride maléique, mais qu'elles peuvent se produire autrement que ce que lesdites équations sont supposées le représenter. En outre, bien que le produit de cette

réaction ait été indiqué comme étant un anhydride alkényl-succinique, il est évident que l'on peut fabriquer par ce procédé, des produits analogues dans lesquels le substituant est autre qu'un groupe alkényle. Pour les applications de la présente invention, il convient toutefois que ce substituant soit un groupe sensiblement aliphatique et il est évident que dans la plupart des cas, ce sera un groupe alkyle ou un groupe alkényle. Toutefois,

dans certains cas, il peut être avantageux d'employer un anhydride succinique substitué dans lequel le substituant provienne d'un copolymère de styrène et d'isobutylène, ou d'un styrène substitué et d'une autre oléfine aliphatique. Dans ces derniers cas, le copolymère sera sensiblement aliphatique, c'est-à-dire que la composition du copolymère sera à prédominance aliphatique, plus de 90 % environ des motifs monomères, par exemple étant ceux du monomère aliphatique.

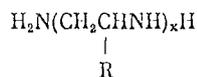
Comme on l'a mentionné dans ce qui précède, la longueur de chaîne de ce groupe substituant semble déterminer l'efficacité du produit obtenu par le procédé de l'invention comme agent de dispersion dans les huiles pour moteurs. On connaît les anhydrides succiniques substitués et leurs dérivés depuis un certain temps et il est également connu depuis un certain temps que ces composés sont utiles dans les lubrifiants, mais, jusqu'ici, on avait affirmé leur utilité d'après leurs propriétés de protection contre la rouille, leurs propriétés d'inhibition de la corrosion, leurs caractéristiques de viscosité en fonction de la température, etc. L'utilité de ce type de composés comme agents de dispersion n'avait jamais été réalisée et un aspect important de la présente invention réside dans la découverte du fait qu'en augmentant la longueur de chaîne de ce substituant particulier on peut introduire dans la composition une propriété entièrement nouvelle, à savoir le pouvoir de dispersion.

Les sources de ces substituants hydrocarbonés sensiblement aliphatiques auxquelles on a le plus couramment recours sont les polyoléfines. On peut citer comme exemples de ces polyoléfines : le polyéthylène, le polypropylène, le polyisobutylène, etc. Une polyoléfine que l'on préfère particulièrement pour cet usage est le polyisobutylène. Ainsi, la condensation d'un polyisobutylène ayant un poids moléculaire de 750 avec l'anhydride maléique donne un anhydride alkényl-succinique qui, après une réaction complémentaire avec une éthylène-amine, donne un agent de dispersion particulièrement efficace pour les huiles lubrifiantes. Les polyisobutylènes ayant ce poids moléculaire particulier sont disponibles d'une manière très économique et l'efficacité des produits préparés à partir de cette matière la rend particulièrement avantageuse en vue de son application dans un procédé de la présente invention.

Ordinairement, on fait réagir directement avec l'éthylène-amine l'anhydride succinique substitué, bien que, dans certains cas, il puisse être avantageux de transformer tout d'abord l'anhydride en acide avant la réaction avec la diamine. Dans d'autres cas, il peut être avantageux de fabriquer, dans le procédé, l'acide succinique substitué par d'autres moyens. En tous cas, on peut avoir

recours, soit à l'acide, soit à l'anhydride dans le procédé de la présente invention.

On a recours à l'expression « éthylène amine » dans un sens générique pour désigner une classe de polyamines se conformant pour la plupart à la structure :

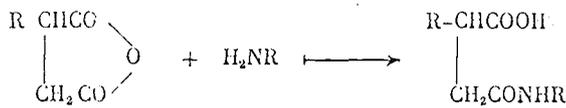


dans laquelle  $x$  est un nombre entier et  $R$  représente l'hydrogène ou un radical alkyle de faible poids moléculaire. Ainsi, elle englobe par exemple l'éthylène-diamine, la diéthylène-triamine, la triéthylène-tétramine, la tétraéthylène-pentamine, la pentaéthylène-hexamine, etc. On trouvera une discussion plus détaillée concernant ces composés sous le titre « Ethylène Amines » dans l'ouvrage intitulé « Encyclopedia of Chemical Technology », de Kirk et Othmer, vol. 5, p. 898-905, Interscience Publishers, New York (1950). On prépare très commodément de tels composés par réaction du dichlorure d'éthylène avec l'ammoniac. Ce procédé permet d'obtenir des mélanges assez complexes d'éthylène-amines, comprenant en particulier des produits de condensation cycliques tels que les pipérazines, et ces mélanges trouvent une application dans le procédé de la présente invention. D'autre part, on peut obtenir des produits tout à fait satisfaisants également en ayant recours à des éthylènes-amines pures. Une éthylène-amine particulièrement intéressante, pour des raisons d'économie ainsi que d'efficacité comme agent de dispersion, est formée d'un mélange d'éthylène-amines préparées en faisant réagir du chlorure d'éthylène et de l'ammoniac, ledit mélange ayant une composition qui correspond à celle de la tétraéthylène-pentamine. Cette éthylène-diamine est disponible dans le commerce sous le nom de marque de « Polyamine H ».

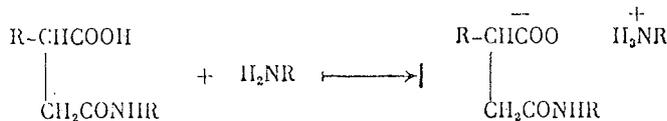
Il a été noté que, dans le procédé, il faut avoir recours à au moins la moitié d'un équivalent chimique de l'éthylène-amine par équivalent d'anhydride succinique substitué, en vue d'obtenir un produit satisfaisant en ce qui concerne ses propriétés comme agent de dispersion, et généralement on préfère avoir recours à ces réactifs en quantités équivalentes. On a eu recours avec succès à des quantités atteignant 2,0 équivalents chimiques (par équivalent d'anhydride succinique substitué), quoiqu'il semble qu'il n'y ait pas d'avantage à attendre de l'usage d'une proportion supérieure à celle-ci. L'« équivalence » chimique de l'éthylène-amine faisant office de réactif est basée sur sa teneur en azote, c'est-à-dire qu'un réactif ayant quatre atomes d'azote par molécule a quatre équivalents par mole.

La réaction du procédé comporte une séparation

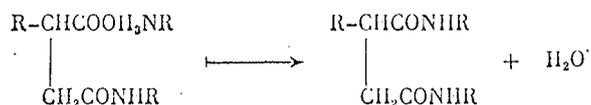
d'eau et, les conditions réactionnelles sont telles que cette eau se sépare au fur et à mesure qu'elle se forme. On suppose que la première réaction principale qui se produit, à la suite de la formation du sel, est la formation d'une semi-amide



suivie ensuite par la formation d'un sel



et comportant finalement la déshydratation de ce sel de manière à former le produit



Les deux premières de ces réactions semblent se produire spontanément (lorsqu'on a recours à un anhydride succinique substitué) après le mélange, mais la troisième réaction nécessite un chauffage. Les températures comprises dans la gamme se trouvant entre environ 80 °C et environ 200 °C sont satisfaisantes, et dans cette gamme, on préfère avoir recours à une température réactionnelle comprise entre environ 100 °C et environ 160 °C. Un procédé utile de mise en œuvre de ce stade consiste à ajouter une certaine quantité de toluène au mélange réactionnel et à séparer l'eau par distillation azéotrope. Comme on l'a indiqué plus haut, il se produit également une certaine formation d'imide.

On donne ci-après des exemples particuliers du procédé par lequel on peut préparer les produits de la présente invention :

*Exemple 1.* — On prépare un anhydride polyisobutényle-succinique en faisant réagir un polyisobutylène chloré avec de l'anhydride maléique à 200 °C. Le radical polyisobutényle a un poids moléculaire moyen de 350 et on a constaté que l'anhydride alkényle-succinique résultant a un indice d'acide de 113 (ce qui correspond à un poids équivalent de 500). A un mélange formé de 500 grammes (1 équivalent) de cet anhydride polyisobutényle-succinique et de 160 grammes de toluène, on ajoute à la température ambiante 35 grammes (1 équivalent) de diéthylène-triamine. On procède à cette addition par portions successives, en l'espace de quinze minutes, et une réaction initialement exothermique provoque une élévation de la température à 50 °C. On chauffe ensuite le mélange et il se sépare par distillation du mélange un mélange azéotrope eau-toluène. Lorsqu'il ne distille plus d'eau, on chauffe le mélange à 150 °C sous pression réduite en vue de séparer le toluène. On dilue le résidu avec 350 grammes d'huile minérale et on

constate que cette solution a une teneur en azote de 1,6 %.

*Exemple 2.* — On répète le mode opératoire de l'exemple 1 en ayant recours à 31 grammes (1 équivalent) d'éthylène-diamine comme amine réactive. La teneur en azote du produit résultant est de 1,4 %.

*Exemple 3.* — On répète le mode opératoire de l'exemple 1 en ayant recours à 55,5 grammes (1,5 équivalent) d'un mélange d'éthylène-amines ayant une composition correspondant à celle de la triéthylène-tétramine. Le produit ainsi obtenu a une teneur en azote de 1,9 %.

*Exemple 4.* — On répète le mode opératoire de l'exemple 1 en ayant recours à 55,0 grammes (1,5 équivalent) de triéthylène-tétramine comme amine réactive. Le produit résultant a une teneur en azote de 2,2 %.

*Exemple 5.* — A un mélange formé de 140 grammes de toluène et de 100 grammes (0,78 équivalent) d'un anhydride polyisobutényle-succinique (ayant un indice d'acide de 109 et préparé à partir de l'anhydride maléique et du polyisobutylène chloré de l'exemple 1), on ajoute à la température ambiante 63,6 grammes (1,55 équivalent) d'un mélange d'éthylène-amines ayant une composition moyenne correspondant à celle de la tétraéthylène-pentamine et que l'on peut se procurer auprès de la Société Carbide and Carbon sous le nom de marque de « Polyamine II ». On chauffe le mélange en vue de séparer par distillation le mélange azéotrope eau-toluène, puis on chauffe à une température de 150 °C sous pression réduite en vue de séparer le toluène restant. Le polyamide résiduel a une teneur en azote de 4,7 %.

*Exemple 6.* — On répète le mode opératoire de l'exemple 1 en ayant recours à 46 grammes (1,5 équivalent) d'éthylène-diamine comme amine réactive. Le produit que l'on obtient a une teneur en azote de 1,5 %.

*Exemple 7.* — On prépare un anhydride polyisobutényle-succinique ayant un indice d'acide de 105 et un poids équivalent de 510 en faisant réagir un polyisobutylène chloré (ayant un poids moléculaire moyen de 1.050 et une teneur en chlore de 4,3 %) et de l'anhydride maléique. A un mélange

formé de 300 parties en poids de l'anhydride polyisobutényl-succinique et de 160 parties en poids d'huile minérale, on ajoute à une température de 65 °C à 95 °C une quantité équivalente (25 parties en poids) de Polyamine II (identifiée dans l'exemple 5). On chauffe ensuite ce mélange à 150 °C en vue de distiller toute l'eau formée dans la réaction. On fait barboter de l'azote à travers le mélange à cette température en vue d'assurer l'élimination des dernières traces d'eau. On dilue le résidu au moyen de 79 parties en poids d'huile minérale et on constate que cette solution huileuse a une teneur en azote de 1,6 %.

*Exemple 8.* — On chauffe à une température de 140 °C à 150 °C pendant une heure, un mélange formé de 2 112 grammes (3,9 équivalents) de l'anhydride polyisobutényl-succinique de l'exemple 7, de 7 136 grammes (3,9 équivalents) de diéthylène-triamine et 1 060 grammes d'huile minérale. On fait barboter de l'azote à travers le mélange à cette température pendant quatre heures de plus en vue d'aider la séparation de l'eau. On dilue le résidu avec 120 grammes d'huile minérale et on constate que cette solution huileuse a une teneur en azote de 1,3 %.

*Exemple 9.* — A une solution formée de 1 000 grammes (1,37 équivalent) d'anhydride polyisobutényl-succinique de l'exemple 7, dissous dans 500 grammes d'huile minérale, on ajoute, à une température de 85 °C à 95 °C, 70 grammes (1,37 équivalent) de tétraéthylène pentamine. On chauffe ensuite le mélange à une température comprise entre 150 °C et 165 °C pendant quatre heures, en insufflant de l'azote en vue de faciliter l'élimination de l'eau. On dilue le résidu avec 200 grammes d'huile minérale et on constate que la solution huileuse a une teneur en azote de 1,4 %.

*Exemple 10.* — On prépare un anhydride polypropényl-succinique, en faisant réagir un polypropylène chloré (ayant un poids moléculaire d'environ 900 et une teneur en chlore de 4 %) et de l'anhydride maléique à 200 °C. Le produit a un indice d'acide de 75. A un mélange formé de 390 grammes (0,52 équivalent) de cet anhydride polypropényl-succinique, de 500 grammes de toluène et de 170 grammes d'huile minérale, on ajoute, par portions, 22 grammes (0,52 équivalent) de Polyamine II. On chauffe le mélange réactionnel à la température de reflux pendant trois heures et on sépare l'eau du sein d'un mélange azéotrope avec le toluène. On sépare ensuite le toluène en chauffant à une température de 150 °C sous 20 mm. On constate que le résidu contient 1,3 % d'azote.

*Exemple 11.* — On prépare un anhydride succinique substitué en faisant réagir de l'anhydride maléique avec un copolymère chloré d'isobutylène et de styrène. Le copolymère consiste en 94 parties en poids de motifs isobutylène et 6 parties en

poids de motifs styrène, il a un poids moléculaire moyen de 1.200 et on le chlorure jusqu'à avoir une teneur en chlore de 2,8 % en poids. L'anhydride succinique substitué résultant a un indice d'acide de 40. A un mélange formé de 710 grammes (0,51 équivalent) de cet anhydride succinique substitué et de 500 grammes de toluène, on ajoute par portions successives 22 grammes (0,51 équivalent) de Polyamine II. On chauffe le mélange à la température de reflux pendant trois heures en vue de séparer par distillation azéotrope toute l'eau formée dans la réaction, puis on chauffe à une température de 150 °C/20 mm en vue de séparer le toluène. Le résidu contient 1,1 % en poids d'azote.

*Exemple 12.* — On prépare un anhydride succinique substitué en faisant réagir de l'anhydride maléique avec un copolymère chloré d'isobutylène et d'isoprène. Le copolymère consiste en 99 parties en poids de motifs isobutylène et 1 % en poids de motifs isoprène. Le poids moléculaire du copolymère est de 1,95 %. L'anhydride alkényl-succinique résultant a un indice d'acide de 54. On chauffe à une température de 110 °C à 120 °C pendant trois heures un mélange formé de 223 g (0,22 équivalent) d'une solution huileuse de cet anhydride alkényl-succinique, de 58 grammes d'huile minérale supplémentaire, de 500 grammes de toluène et de 9,3 grammes (0,22 équivalent) de Polyamine II, l'eau étant séparée du sein d'un mélange azéotrope avec le toluène. Lorsque toute l'eau a été ainsi séparée, on distille le toluène en chauffant à une température de 150 °C sous 20 mm. On constate que le résidu a une teneur en azote de 1,1 %.

*Exemple 13.* — On prépare un anhydride polyisobutényl-succinique en faisant réagir un polyisobutylène chloré avec de l'anhydride maléique. Le polyisobutylène chloré a une teneur en chlore de 2 % et un poids moléculaire moyen de 11.000. L'anhydride polyisobutényl-succinique a un indice d'acide de 48. On chauffe à la température de reflux pendant quatre heures un mélange formé de 410 grammes (0,35 équivalent) de cet anhydride, de 15 grammes (0,35 équivalent) de Polyamine II et de 500 grammes de toluène, en vue de séparer l'eau du sein d'un mélange azéotrope avec le toluène. On sépare ensuite le toluène en chauffant à une température de 150 °C sous 20 mm. La teneur en azote du résidu est de 1,3 %.

*Exemple 14.* — On répète le mode opératoire de l'exemple 5, sauf que l'on a recours à 0,94 équivalent de Polyamine II à la place de 1,55 équivalent. La teneur en azote du produit est de 3 %.

*Exemple 15.* — On prépare un acide succinique substitué par un groupe polyisobutényle, par hydrolyse de l'anhydride correspondant (préparé à son tour par la condensation d'un polyisobutylène chloré et d'anhydride maléique). A 1 152 grammes

(1,5 équivalent) d'une solution à 70 % de cet acide polyisobutényl-succinique dans de l'huile minérale ayant un indice d'acide de 62, on ajoute à la température ambiante 59,5 grammes (1,5 équivalent) de Polyamine II. On chauffe ce mélange à une température de 150 °C à 167 °C pendant sept heures au cours desquelles il distille du mélange un total de 19,5 grammes d'eau. On dilue le résidu avec 171 grammes d'huile minérale, puis on filtre à 150 °C. Le filtrat a une teneur en azote de 1,6 %.

*Exemple 16.* — On chauffe, pendant cinq heures, à la température de reflux, allant de 180 °C à 190 °C, un mélange formé de 1 056 grammes (2,0 équivalents) de l'anhydride polyisobutényl-succinique de l'exemple précédent (dans lequel le groupe polyisobutényle a un poids moléculaire de 850), de 89 grammes (2,0 équivalents) de di-(1,2-propylène)triamine (ayant une teneur en azote de 31,3 %) de 370 grammes d'huile minérale et de 100 grammes de toluène. On recueille un total de 18 grammes d'eau du sein du mélange azéotrope eau-toluène. On chauffe le résidu à une température de 150 °C sous 20 mm en vue de séparer toutes les dernières traces d'eau qui pourraient être restées. L'analyse indique que le résidu a une teneur en azote de 1,9 %.

*Exemple 17.* — On chlorure un polyisobutylène ayant un poids moléculaire moyen de 50 000 jusqu'à ce qu'il ait une teneur en chlore de 10 % en poids. On fait réagir ce polyisobutylène chloré avec de l'anhydride maléique, ce qui donne l'anhydride polyisobutényl-succinique correspondant, ayant un indice d'acide de 24. A 6 000 grammes (2,55 équivalents) de cet anhydride, on ajoute par portions successives, à une température comprise entre 70 °C et 105 °C, 108 grammes (2,55 équivalents) de Polyamine II, en l'espace de quarante cinq minutes. On chauffe le mélange ainsi obtenu pendant quatre heures à une température de 160 °C à 180 °C, tout en faisant barboter de l'azote à travers le mélange en vue de séparer l'eau. Lorsque toute l'eau a été séparée, on filtre le produit et on constate que le filtrat a une teneur en azote de 0,6 %.

*Exemple 18.* — On prépare un anhydride alkényl-succinique dans lequel le groupe alkényle a moins de 50 atomes de carbone à partir d'un polyisobutylène ayant un poids moléculaire moyen de 375. On chlorure ce polymère jusqu'à ce qu'il ait une teneur en chlore de 9,7 %, puis on le fait réagir avec de l'anhydride maléique. L'anhydride polyisobutényl-succinique ainsi obtenu a un indice d'acide de 190 et un poids équivalent de 300. On suit le mode opératoire de l'ensemble I, en ayant recours à 1,0 équivalent de cet anhydride polyisobutényl-succinique et à 1,0 équivalent de Polyamine II. On dilue ensuite le produit ainsi

obtenu avec de l'huile minérale jusqu'à obtenir une solution à 58 % dans cette huile; la teneur en azote est de 3,2 %.

*Exemple 19.* — On prépare un autre anhydride alkényl-succinique dans lequel le groupe alkényle a moins de 50 atomes de carbone par alkylation de l'anhydride maléique par le tétrapropylène. On chauffe à la température de reflux des quantités équivalentes de cet anhydride tétrapropényl-succinique et de triéthylène-tétramine dans du toluène, jusqu'à ce que, sensiblement, toute l'eau se soit séparée. On sépare ensuite le toluène en chauffant à 155 °C sous pression réduite et on fait dissoudre le résidu dans de l'huile chlorée jusqu'à obtenir une solution à 60 %. On constate que cette solution dans l'huile a une teneur en azote de 4,8 %.

Les qualités comme agents de dispersion des produits préparés par le procédé de la présente invention sont tout à fait remarquables lorsqu'on a recours à eux dans les lubrifiants à base d'huiles minérales. Ces produits sont miscibles en toutes proportions dans ces lubrifiants et normalement, on les emploie sous des concentrations comprises entre environ 0,1 % et environ 5 % du poids de la composition lubrifiante totale. La concentration optimum dépend ordinairement de la nature de l'huile minérale de base particulière et du type de service auquel le lubrifiant doit être soumis. La proportion optimum se trouve dans la gamme plus étroite comprise entre environ 0,5 % et environ 3 %.

Comme on l'a noté précédemment, l'addition à une composition lubrifiante des produits de la présente invention entraîne une amélioration nette des qualités de dispersion du lubrifiant, et une solution d'huile minérale ne contenant qu'un faible pourcentage d'un produit de la présente invention, est un lubrifiant satisfaisant dans un grand nombre d'applications industrielles. Toutefois, la plupart des lubrifiants du commerce sont soumis à une large variété de conditions d'utilisation difficiles, et il est nécessaire, pour le compartement satisfaisant de ces lubrifiants, d'employer plus d'un type d'additif. Ainsi, quoique les produits de la présente invention soient notablement efficaces pour l'amélioration des propriétés des agents de dispersion, particulièrement pour des opérations à basse température, il est fréquemment nécessaire d'avoir recours à ce produit faisant office d'agent de dispersion en combinaison avec d'autres types d'additifs, tels que les agents de dispersion métalliques, les inhibiteurs de corrosion et d'oxydation, les agents pour pressions extrêmes, les agents améliorant la viscosité, les agents abaissant le point de goutte, les inhibiteurs de mousse, etc.

Une combinaison particulièrement utile d'additifs destinés à être appliqués dans les lubrifiants pour moteurs est la combinaison du type d'additif pré-

paré par le procédé de la présente invention et d'un agent de dispersion métallique. Parmi ces agents de dispersion métalliques, on peut citer, par exemple, les sulfonates, carboxylates et phénates de métaux alcalino-terreux. Les sulfonates de métaux alcalino-terreux sont particulièrement utiles dans cette combinaison et, parmi ceux-ci, on peut citer de manière précise les alkylaromatique sulfonates de baryum neutres et basiques, les acajou-sulfonates de calcium et les alkyl-aromatique-sulfonates de calcium. On a recours à l'expression « sulfonates basiques » pour désigner celles des compositions qui contiennent une quantité stoechiométrique excessive de métal, habituellement sous la forme du carbonate métallique, relativement à l'anion sulfonate de la composition.

Une autre combinaison très intéressante d'additifs comprend le type d'additif préparé par le procédé de la présente invention et un inhibiteur de corrosion. Parmi ces inhibiteurs de corrosion, on peut citer les phosphorodithioates métalliques, les divers produits réactionnels de sulfure de phosphore et d'oléfines et les composés phénoliques. Un phosphorodithioate métallique particulièrement satisfaisant est le dialkyl-phosphorodithioate de zinc dans lequel les groupes alkyle sont en  $C_2-C_6$  et un produit réactionnel d'oléfine et du sulfure de phosphore également très intéressant est un produit de condensation de la térébenthine et du pentasulfure de phosphore.

L'utilité des additifs de la présente invention appliqués comme agents de dispersion, est mise en évidence par les résultats d'une évaluation faite sur des lubrifiants pour carters dont on a fait usage sur des taxis qui ont marché pendant 30 000 km chacun. Dans cet essai, on a utilisé dix taxis Chevrolet 1958, six cylindres (sans filtre à huile). Dans chaque cas, le lubrifiant pour carter était une huile de pétrole « Mid-Continent » raffinée pour le soufre, ayant une viscosité cinématique de 39,7 cs à 37,8°, un indice de viscosité de 112 et contenant 5,9 % en volume d'un polymétaacrylate d'alkyle comme agent d'amélioration de l'indice de viscosité et 0,59 % en volume d'un dialkyl-phosphorodithioate de zinc (les groupes alkyle étant des groupes isobutyle et un mélange de groupes amyle primaires). On prélève les vidanges d'huile de carters de chaque voiture aux changements d'huile, environ tous les 4 800 km de service, et on combine les produits de ces vidanges. On mélange un échantillon de 30 cm<sup>3</sup> de chacun de ces produits de vidange combinés avec 1 % en poids de l'additif faisant office d'agent de dispersion à essayer et 2 % en poids d'eau. On homogénéise ce mélange, on le place dans un tube gradué de centrifugation de 100 cm<sup>3</sup> en forme de cône et on le soumet à une centrifugation à la vitesse de 1 500 tours par minute. On procède à l'évaluation des différents agents de dis-

persions, en notant le volume en centimètre cube de sédiments déposés et également la turbidité de la couche d'huile surnageante. Il est évident que pour les agents de dispersion les plus efficaces, les résultats d'essais doivent conduire à un minimum de sédiment déposé et à une couche d'huile surnageante relativement trouble.

La limpidité de la couche d'huile surnageante est déterminée par la quantité de lumière transmise à travers elle par une lampe à incandescence de 0,75 watt sous 3 volts.

Les résultats des essais en question, sont indiqués dans le tableau I :

TABLEAU I

Additif essayé (1 % en poids de diluant exempt de produits chimiques)	Sédiment	Résultats des essais sur l'aptitude à disperser les dépôts des huiles de vidange
		Turbidité de la couche d'huile
Néant . . . . .	0,3	Limpide-translucide
Produit de la technique antérieure (exemple 18).	0,3	Limpide-translucide
Produit de l'exemple 5.	0,0	Opaque
Produit de l'exemple 3.	0,0	Opaque
Produit de l'exemple 1.	0,1	Opaque
Produit de l'exemple 2.	0,1	Trouble épais
Produit de l'exemple 6.	0,0	Trouble épais

Les propriétés de dispersion des compositions de la présente invention peuvent également être illustrées par les résultats d'un essai d'oxydation et dispersion qui présente de l'intérêt en tant qu'essai de discrimination pour la détermination de l'efficacité de l'additif utilisé comme agent de dispersion dans des conditions de service à puissance réduite. Dans cet essai, on place un échantillon d'une huile lubrifiante contenant l'additif utilisé comme agent de dispersion, dans un tube de borosilicate de 5 cm sur 37 cm. On plonge dans l'huile un panneau d'acier « Sac 1020 » de 34 mm sur 127 mm. Puis on chauffe l'échantillon à une température de 149 °C pendant quarante-huit heures, tout en faisant barboter de l'air à travers l'huile, au taux de 10 litres par heure. On refroidit l'échantillon oxydé à une température de 49 °C, on l'homogénéise, on le laisse reposer à la température ambiante pendant vingt-quatre heures, puis on le filtre à travers deux couches de papier filtre Whatman n° 1 sous une pression de 20 mm de mercure. On prend le poids du précipité, lavé avec de l'essence semi-lourde et séché, comme

mesure de l'efficacité de l'agent de dispersion, c'est-à-dire que l'agent de dispersion est d'autant moins efficace que le poids du précipité est plus élevé.

On peut employer deux modifications au mode opératoire ci-dessus; ces deux modifications rendent l'essai plus sévère; l'une consiste à prolonger l'essai de quarante-huit heures à quatre-vingt-seize heures, et l'autre comporte l'addition de 0,5 % d'eau, sur la base du poids de l'échantillon soumis à l'essai, à l'huile oxydée avant homogénéisation.

L'huile lubrifiante employée dans cet essai est une huile de pétrole de type Mid-Continent raffinée de manière classique, ayant une viscosité cinématique d'environ 43 centistokes à 37,8° et contenant 0,001 % en poids de naphthénate de fer (en vue de faciliter l'oxydation).

TABLEAU II

Additif essayé (1,5 % en poids dans un diluant exempt de produit chimique)	Résultat de l'essai d'oxydation et de dispersion mg de dépôt pour 100 ml d'huile en essai
Néant .....	144
Néant .....	275 (b)
Néant .....	1 000 (a, b)
Produit de la technique antérieure de l'exemple 18.	738
Produit de la technique antérieure de l'exemple 19.	1 060 (b)
Produit de l'exemple 1 .....	0,7 (b)
Produit de l'exemple 2 .....	0,7 (b)
Produit de l'exemple 3 .....	1,0 (b)
Produit de l'exemple 4 .....	1,2 (b)
Produit de l'exemple 5 .....	1,5 (b)
Produit de l'exemple 6 .....	0,7 (b)
Produit de l'exemple 9 .....	0,5 (b)
Produit de l'exemple 10 .....	3,2 (b)
Produit de l'exemple 11 .....	10,2 (b)
Produit de l'exemple 12 .....	19,5 (b)
Produit de l'exemple 13 .....	2,7 (b)
Produit de l'exemple 14 .....	0,3
Produit de l'exemple 14 .....	1,2 (b)
Produit de l'exemple 15 .....	1,3 (b)
Produit de l'exemple 16 .....	0,9 (b)

Variante (a) : 96 heures d'essai.  
Variante (b) : On a recours à 0,5 % d'eau dans l'essai.

Une autre illustration de l'intérêt des produits de la présente invention comme agents de dispersion dans les huiles pour moteurs est obtenue à partir d'une version modifiée de l'essai pour moteur CRC-EX-3. Dans le domaine des huiles, cet essai est reconnu comme étant un essai important grâce auquel on peut procéder à l'évaluation des lubrifiants en ce qui concerne les conditions de service à puissance réduite. Dans cet essai particulier, on fait usage du lubrifiant dans le carter d'un moteur d'une voiture Chevrolet « Powerglide » 6 cylindres 1954, pendant cent quarante-quatre

heures dans des conditions de cycles récurrents, chaque cycle consistant en :

Deux heures, avec une vitesse du moteur de  $500 \pm 25$  tours à la minute, sous une charge nulle, la température du carter étant de 33 °C à 51 °C et la proportion air-combustible de 10 : 1;

Deux heures, avec une vitesse du moteur de  $2\,500 \pm 25$  tours à la minute, sous une charge de 40 chevaux au frein, la température du carter étant de 71 °C à 76 °C et la proportion air-combustible égale à 16 : 1;

Deux heures, avec une vitesse du moteur de  $2\,500 \pm 25$  tours à la minute, sous une charge de 40 chevaux de puissance effective, la température du carter étant de 116 °C à 121 °C et la proportion air-combustible étant de 16 : 1.

Une fois l'essai achevé, on démonte le moteur et on en examine les diverses parties du point de vue dépôts sur le moteur. On procède ensuite à l'évaluation de l'agent additif faisant office d'agent de dispersion dans le lubrifiant, conformément à :

1° Au degré de remplissage du segment du piston;

2° La quantité de boue formée dans le moteur (sur une échelle allant de 80 à 0, 80 indiquant qu'il n'y a pas de boue et 0 indiquant qu'il y a une boue extrêmement épaisse); et

3° La quantité totale de dépôts dans le moteur, c'est-à-dire de boue et de vernis formés dans le moteur (sur une échelle allant de 100 à 0, 100 indiquant qu'il n'y a pas de dépôts et 0 indiquant qu'il y a des dépôts extrêmement importants).

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III ci-dessous (ordinairement, cet essai dure pendant quatre-vingt-seize heures).

TABLEAU III

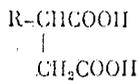
Lubrifiant essayé	Remplissage du segment de piston	Évaluation de la boue	Évaluation du dépôt total
	%		
1. Huile lubrifiante + 2,33 % en poids du produit de l'exemple 7.	1	76,9	95,7
2. Huile lubrifiante + 2,33 % en poids du produit de l'exemple 8.	0	73,1	91,3

RÉSUMÉ

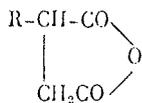
A. Procédé de fabrication d'amines acylées solubles dans les huiles et susceptibles d'être appliquées comme agents de dispersion dans les compositions lubrifiantes, procédé caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° On mélange un composé succinique substitué, choisi dans la classe formée par les acides succi-

niques substitués ayant pour formule de structure :



et les anhydrides succiniques substitués ayant pour formule de structure :

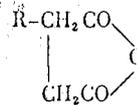


dans lesquelles R représente un radical hydrocarbure sensiblement aliphatique, ayant au moins environ 50 atomes de carbone, avec au moins environ la moitié d'une quantité équivalente d'une éthylène amine, et on chauffe le mélange ainsi obtenu de manière à réaliser l'acylation et à séparer l'eau formée par cette réaction :

2° R est un radical alkényle obtenu à partir d'une polyoléfine, par exemple d'un polyisobutylène ayant un poids moléculaire d'environ 750 :

3° L'éthylène amine est une polyéthylène polyamine, par exemple la tétraéthylène pentamine :

4° On mélange un anhydride succinique substitué ayant pour formule de structure :



dans laquelle R répond à la définition donnée en 1° ci-dessus, et est par exemple un radical alkényle obtenu à partir d'un polyisobutylène ayant un poids moléculaire d'environ 750, avec environ une quantité équivalente de tétraéthylène pentamine, et on chauffe le mélange ainsi obtenu, dans la gamme de températures comprises entre environ 80 °C et environ 200 °C, en vue de réaliser l'acylation et de séparer l'eau formée par la réaction.

B. A titre de produits industriels nouveaux, amines acylées obtenues au moyen du procédé défini en A ci-dessus ou de tout autre procédé.

C. A titre de produits industriels nouveaux, compositions lubrifiantes contenant environ de 0,1 à environ 5 % en poids de l'un des produits obtenus au moyen du procédé défini en A ci-dessus.

Société dite :

THE LUBRIZOL CORPORATION

Par procuration :

SIMONNOT, RINUY & BLUNDELL