

LUBRIFIANT POUR MOTEUR MARIN

La présente invention est applicable au domaine des lubrifiants, et plus particulièrement au domaine des lubrifiants pour moteur marin, notamment pour
5 moteur marin deux temps. Plus particulièrement, la présente invention concerne un lubrifiant pour moteur marin comprenant au moins une huile de base, au moins un détergent surbasé, au moins un détergent neutre et au moins une amine grasse. Le lubrifiant selon l'invention est utilisable à la fois avec des fiouls à haute teneur en soufre et des fiouls à basse teneur en soufre. Le lubrifiant selon l'invention présente
10 un pouvoir de neutralisation suffisant vis-à-vis de l'acide sulfurique formé lors de la combustion de fiouls à haute teneur en soufre, tout en limitant la formation de dépôts lors de l'utilisation de fiouls à basse teneur en soufre.

Le lubrifiant selon l'invention permet plus particulièrement de prévenir la corrosion et/ou de réduire la formation de dépôt de sels insolubles métalliques dans les
15 moteurs marins deux temps lors de la combustion de tout type de fiouls, *i.e.* à haute et à basse teneur en soufre.

Le lubrifiant selon l'invention possède en outre des bonnes propriétés de tenue thermique et de propreté de l'ensemble piston cylindre.

20 La présente invention concerne également un procédé de lubrification d'un moteur marin, et plus particulièrement d'un moteur marin deux temps utilisable à la fois avec des fiouls à haute teneur en soufre et des fiouls à basse teneur en soufre mettant en œuvre ce lubrifiant.

25 La présente invention concerne également une composition type concentré d'additifs comprenant au moins une amine grasse.

Les huiles marines utilisées dans les moteurs deux temps lents à crosse sont de deux types : les huiles cylindre d'une part, assurant la lubrification de l'ensemble
30 piston cylindre, et les huiles système d'autre part, assurant la lubrification de toutes les parties en mouvement autres que celles de l'ensemble piston cylindre. Au sein de l'ensemble piston cylindre, les résidus de combustion contenant des gaz acides sont en contact avec l'huile lubrifiante.

Les gaz acides se forment lors de la combustion des fiouls; ce sont notamment des
35 oxydes de soufre (SO_2 , SO_3), qui sont ensuite hydrolysés lors du contact avec l'humidité présente dans les gaz de combustion et/ou dans l'huile. Cette hydrolyse génère de l'acide sulfureux (HSO_3) ou sulfurique (H_2SO_4).

Pour préserver la surface des chemises et éviter une usure corrosive excessive, ces acides doivent être neutralisés, ce qui est généralement effectué par réaction avec les sites basiques inclus dans le lubrifiant.

La capacité de neutralisation d'une huile est mesurée par son BN ou Base Number en anglais, caractérisant sa basicité. Il est mesuré selon la norme ASTM D- 2896 et est exprimé en équivalent en poids de potasse par gramme d'huile ou mg de KOH/g d'huile. Le BN est un critère classique permettant d'ajuster la basicité des huiles cylindre à la teneur en soufre du fioul utilisé, afin de pouvoir neutraliser la totalité du soufre contenu dans le carburant, et susceptible de se transformer en acide sulfurique par combustion et hydrolyse.

Ainsi, plus la teneur en soufre d'un fioul est élevée, plus le BN d'une huile marine doit être élevé. C'est pourquoi, les huiles marines de BN variant de 5 à 100 mg KOH/g d'huile sont disponibles sur le marché. Cette basicité est apportée par des détergents qui sont surbasés par des sels métalliques insolubles, notamment des carbonates métalliques. Les détergents, principalement de type anionique, sont par exemple des savons métalliques de type salicylate, phénate, sulfonate, carboxylate, ... qui forment des micelles où les particules de sels métalliques insolubles sont maintenues en suspension. Les détergents surbasés usuels ont intrinsèquement un BN classiquement compris entre 150 et 700 mg de potasse par gramme de détergent. Leur teneur massique dans le lubrifiant est déterminée en fonction du niveau de BN à atteindre.

Une partie du BN peut également être apportée par des détergents non surbasés ou « neutres » de BN typiquement inférieur à 150 mg de potasse par gramme de détergent. Toutefois, il n'est pas envisageable de réaliser des formules de lubrifiants cylindre pour moteur marin, notamment pour moteur marin deux temps, où tout le BN est apporté par des détergents « neutres » : il faudrait en effet les incorporer en quantités trop importantes, ce qui pourrait affecter l'efficacité du lubrifiant et ne serait pas réaliste d'un point de vue économique.

Les sels métalliques insolubles des détergents surbasés, par exemple carbonate de calcium, contribuent donc significativement au BN des lubrifiants usuels. On peut considérer qu'environ au moins 50 %, typiquement 75 %, du BN des lubrifiants cylindre est ainsi apporté par ces sels insolubles.

La partie détergent proprement dite, ou savons métalliques, que l'on trouve à la fois dans les détergents neutres et surbasés, apporte typiquement l'essentiel du complément de BN.

Des préoccupations environnementales ont induit, dans certaines zones et notamment dans les zones côtières, des exigences en matière de limitation du taux de soufre dans les fiouls utilisés sur les navires.

Ainsi, la réglementation MARPOL Annexe 6 (Regulations for the Prevention of air pollution from ships) de l'IMO (International Maritime Organisation) est entrée en vigueur en mai 2005. Elle fixe une teneur maximum en soufre de 4.5 % en poids par rapport au poids total du fioul pour des fiouls lourds ainsi que la création de zones à

5 émission contrôlée en oxydes de soufre, appelées SECAs (SOx Emission Control Areas). Par fiouls lourds on entend des combustibles à haute viscosité principalement utilisés par les gros moteurs diesel installés à bord des navires.

Ainsi, les navires entrant dans ces zones doivent utiliser des fiouls à teneur maximale en soufre de 1.5 % en poids par rapport au poids total du fioul ou tout

10 autre traitement alternatif visant à limiter les émissions en SOx pour respecter les valeurs spécifiées.

Plus récemment des amendements à la réglementation MARPOL Annexe 6 ont été apportés. Ces amendements sont résumés dans le tableau ci-dessous. Ainsi, les restrictions de teneur maximum en soufre sont devenues plus sévères avec une

15 teneur maximale mondiale limitée de 4.5 % en poids par rapport au poids total du fioul à 3.5 % en poids par rapport au poids total du fioul. Les SECAs (Sulfur Emission Control Areas) sont devenues des ECAs (Emission Control Areas) avec une baisse complémentaire de la teneur maximum admissible en soufre de 1.5 % en poids par rapport au poids total du fioul à 1.0 % en poids par rapport au poids total

20 du fioul et l'adjonction de nouvelles limites concernant les teneurs en NOx et les particules.

Amendements à MARPOL Annexe 6 (Réunion MEPC n°57 - avril 2008)		
	Limite générale	Limite pour les ECA's
Teneur maximale en Soufre	3,5 % en poids par rapport au poids total du fioul au 01/01/2012	1 % en poids par rapport au poids total du fioul au 01/07/2010
	0,5 % en poids par rapport au poids total du fioul au 01/01/2020	0,1 % en poids par rapport au poids total du fioul au 01/01/2015

Les navires effectuant des routes trans-continentales utilisent plusieurs types de fioul lourd en fonction des contraintes environnementales locales tout en leur

25 permettant d'optimiser leur coût d'opération. Cette situation perdurera quel que soit le niveau final de la teneur maximale en soufre admissible dans les fiouls.

Ainsi de nombreux navires porte-containeurs mettent en œuvre plusieurs bacs de soutage, pour un fioul à teneur en soufre élevée (au plus 3,5% en poids de soufre par rapport au poids total du fioul et plus) ou fioul "haute mer" d'une part et pour un

fioul 'ECA' à teneur en soufre inférieure ou égale à 1% en poids par rapport au poids total du fioul d'autre part.

Le basculement entre ces deux catégories de fioul peut nécessiter l'adaptation des conditions d'opération du moteur, en particulier la mise en œuvre de lubrifiants cylindre appropriés.

Actuellement, en présence de fioul à haute teneur en soufre (3% en poids par rapport au poids total du fioul et plus), des lubrifiants marins ayant un BN de l'ordre de 70 mg de KOH/mg de lubrifiant sont principalement utilisés.

En présence d'un fioul à basse teneur en soufre (1% en poids par rapport au poids total du fioul et moins), des lubrifiants marins ayant un BN de l'ordre de 40 mg de KOH/mg de lubrifiant sont principalement recommandés.

Dans ces deux cas, on atteint alors une capacité de neutralisation suffisante car la concentration nécessaire en sites basiques apportés par les détergents surbasés du lubrifiant marin est atteinte, mais il est nécessaire de changer de lubrifiant à chaque changement de type de fioul.

De plus, chacun de ces lubrifiants a des limites d'utilisation pour les raisons suivantes : l'utilisation d'un lubrifiant cylindre de BN 70 mg de KOH/g de lubrifiant en présence d'un fioul de faible teneur en soufre (1% en poids par rapport au poids total du fioul et moins) et à taux de graissage fixe, crée un excès important de sites basiques et un risque de déstabilisation des micelles de détergents surbasés non utilisées, qui contiennent des sels métalliques insolubles. Cette déstabilisation peut résulter en la formation de dépôts de sels métalliques insolubles (par exemple carbonate de calcium) et ayant une dureté élevée, principalement sur la couronne de piston, et à terme peut conduire à un risque d'usure excessive de type polissage chemise. Quant à l'utilisation d'un lubrifiant cylindre de BN 40 mg de KOH/g de lubrifiant, un tel BN n'apporte pas suffisamment de capacité de neutralisation au lubrifiant et ainsi peut entraîner un risque important de corrosion.

Ainsi, l'optimisation de la lubrification cylindre d'un moteur deux temps requiert alors la sélection d'un lubrifiant dont le BN soit adapté à la teneur en soufre du fioul utilisé et aux conditions opératoires du moteur. Cette optimisation réduit la flexibilité d'opération du moteur et exige une technicité importante de l'équipage dans la définition des conditions dans lesquelles le changement d'un type de lubrifiant à l'autre doit être réalisé.

Afin de simplifier les manœuvres, il serait donc souhaitable de disposer d'un lubrifiant cylindre unique, notamment pour moteur marin deux temps, qui soit utilisable à la fois avec des fiouls à haute teneur en soufre et avec des fiouls à basse teneur en soufre.

En particulier, il existe un besoin pour des formulations où le BN est apporté de manière alternative aux détergents surbasés, par des composés ne donnant pas lieu à des dépôts métalliques lorsqu'ils sont présents en excès par rapport à la quantité d'acide sulfurique à neutraliser.

- 5 Plusieurs solutions ont été proposées pour répondre à ce besoin.

Le document WO 2009/153453 décrit un lubrifiant cylindre pour moteur marin deux temps utilisable à la fois avec des fiouls à haute teneur en soufre et des fiouls à basse teneur en soufre et comprenant au moins un détergent surbasé et au moins une amine grasse soluble dans l'huile.

- 10 Toutefois, dans ce lubrifiant, la présence d'un détergent neutre est optionnelle. De plus, dans ce lubrifiant, le pourcentage massique de détergents surbasés par rapport au poids total du lubrifiant est choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution d'au plus 20 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total du lubrifiant. Par
15 ailleurs, les amines grasses exemplifiées dans ce document et permettant d'améliorer l'efficacité de neutralisation correspondent à des mono- ou des diamines grasses.

Le document WO 2012/140215 décrit un lubrifiant cylindre pour moteur marin deux temps utilisable à la fois avec des fiouls à haute teneur en soufre et des fiouls à
20 basse teneur en soufre et comprenant au moins un détergent surbasé, au moins un détergent neutre et au moins une amine grasse alcoxylée.

Toutefois, les amines grasses alcoxylées exemplifiées dans ce document et permettant d'améliorer l'efficacité de neutralisation correspondent à des monoamines grasses alcoxylées.

- 25 Par ailleurs, le BN du lubrifiant décrit dans ce document ne peut pas être trop élevé, et notamment ne peut pas être supérieur à 55 mg de KOH/mg de lubrifiant.

- Aux contraintes d'efficacité de neutralisation vis-à-vis de fiouls à haute teneur en soufre et à basse teneur en soufre, des exigences accrues de tenue thermique du
30 lubrifiant, et donc de propreté de la zone segment-piston-cylindre (ou zone SPC) sont en outre à prendre en compte.

- Il serait ainsi souhaitable de disposer d'un lubrifiant cylindre pour moteur marin, notamment pour moteur marin deux temps, utilisable à la fois avec des fiouls à haute teneur en soufre et des fiouls à basse teneur en soufre et permettant à la fois
35 d'avoir un BN élevé, notamment d'au moins 50 mg KOH/g de lubrifiant cylindre, et une bonne capacité de neutralisation, tout en ayant une bonne tenue thermique et ainsi une bonne propreté moteur, et notamment de l'ensemble piston cylindre.

Il serait également souhaitable de disposer d'un lubrifiant cylindre pour moteur marin, notamment pour moteur marin deux temps, ne présentant pas ou très peu de risque d'épaississement au cours du temps, et notamment au cours de son utilisation.

5

Description de l'invention

Un objectif de la présente invention est de fournir un lubrifiant cylindre palliant tout ou en partie les inconvénients précités.

10 Un autre objectif de la présente invention est de fournir un lubrifiant cylindre résistant au vieillissement et conservant ses propriétés au cours du temps.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un lubrifiant cylindre dont la formulation est facile à mettre en œuvre.

15 Un autre objectif de la présente invention est de fournir un procédé de lubrification d'un moteur marin, et plus particulièrement d'un moteur marin deux temps utilisable à la fois avec des fiouls à haute teneur en soufre et des fiouls à basse teneur en soufre.

20 La présente invention concerne un lubrifiant cylindre ayant un BN suffisamment élevé pour neutraliser de façon efficace l'acide sulfurique formé lors de l'utilisation de fiouls à haute teneur en soufre, une partie significative dudit BN étant apporté par des espèces solubles dans l'huile qui ne donnent pas lieu à des dépôts métalliques lorsqu'elles sont partiellement consommées lors de l'utilisation de fiouls à basse teneur en soufre.

25

La présente invention concerne donc un lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 50 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, comprenant :

- au moins une huile de base lubrifiante,
- 30 • au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
- au moins un détergent neutre,
- un mélange d'amines grasses comprenant au moins une amine grasse de formule (I) :

35



(I)

dans laquelle :

- R₁ représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
- R₂ représente un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_2OH$,
la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) étant supérieure ou égale à 90% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses,
l'amine grasse ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 allant de 150 à 600 milligrammes de potasse par gramme d'amine,
le pourcentage massique d'amine grasse par rapport au poids total du lubrifiant étant choisi de manière à ce que le BN apporté par ce composé représente une contribution d'au moins 10 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre et,
le pourcentage massique du détergent surbasé par rapport au poids total du lubrifiant étant choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution d'au moins 20 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.

La demanderesse a constaté qu'il était possible de formuler des lubrifiants cylindre où une partie significative du BN est apporté par des amines grasses solubles dans l'huile de base lubrifiante, tout en maintenant le niveau de performance par rapport à des formulations classiques de BN équivalent voire supérieur.

Les performances dont il est ici question sont en particulier la capacité à neutraliser l'acide sulfurique, mesurée à l'aide du test enthalpique décrit ci-après, ainsi que la tenue thermique, mesurée à l'aide du test ECBT également décrit ci-après.

Le lubrifiant cylindre selon l'invention possède ainsi de telles performances, tout en conservant une viscosité qui le rend apte à son utilisation.

Il n'est toutefois pas possible de supprimer totalement l'apport de BN par les particules métalliques insolubles des détergents surbasés : elles constituent en effet la « réserve ultime » de basicité indispensable lorsqu'on opère avec des fiouls à haute teneur en soufre, par exemple supérieure à 3% en poids par rapport au poids total du fioul.

Ces sels métalliques insolubles ont par ailleurs un effet anti usure favorable pour peu qu'ils soient maintenus dispersés dans le lubrifiant sous forme de micelles stables.

La demanderesse a également constaté, de façon surprenante, qu'en présence d'un apport significatif de BN par lesdites amines grasses, et malgré un apport important, *i.e.* d'au moins 20 mg de potasse par gramme de lubrifiant, de BN par les

sels métalliques insolubles des détergents surbasés, typiquement les carbonates métalliques, le lubrifiant cylindre conserve une bonne capacité de neutralisation et une bonne tenue thermique.

- 5 Ainsi, la présente invention permet de formuler des lubrifiants cylindre pour moteur marin, notamment pour moteur marin deux temps, permettant à la fois d'être utilisable avec des fiouls à haute teneur en soufre et des fiouls à basse teneur en soufre et permettant à la fois d'avoir un BN élevé tout en maintenant les autres performances du lubrifiant.

10

Avantageusement, les lubrifiants cylindre selon l'invention présentent une bonne capacité de neutralisation de l'acide sulfurique.

- 15 Avantageusement, les lubrifiants cylindre selon l'invention présentent une bonne tenue thermique.

Avantageusement, les lubrifiants cylindre selon l'invention conservent une bonne stabilité de la viscosité dans le temps.

- 20 Avantageusement, les lubrifiants cylindre selon l'invention ne présentent pas ou très peu de risque d'épaississement en fonction des conditions d'utilisation.

Dans un mode de réalisation, le lubrifiant cylindre selon l'invention ne comprend pas d'amines grasses autres que des amines grasses répondant à la formule (I).

- 25 Ainsi, le lubrifiant cylindre selon l'invention peut comprendre une ou plusieurs amines grasses de formule (I) mais ne comprend pas d'amines grasses autres que l'amine ou les amines grasses de formule (I).

- 30 Dans un mode de réalisation, l'invention concerne un lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 50 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, comprenant :

- 35 • au moins une huile de base lubrifiante,
• au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
• au moins un détergent neutre,
• au moins un monoalcool gras primaire, secondaire ou tertiaire, dont la chaîne alkyle est saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée et comprenant au moins 12 atomes de carbone, préférentiellement de 12 à 24 atomes de carbone, plus

préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, avantageusement les monoalcools primaires à chaîne alkyle linéaire saturée,

- un mélange d'amines grasses comprenant au moins une amine grasse de formule (I) :

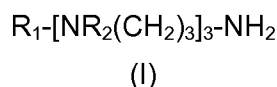


dans laquelle :

- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
 - R_2 représente un atome d'hydrogène ou un groupement $\text{--}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$,
- la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) étant supérieure ou égale à 90% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses, l'amine grasse ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 allant de 150 à 600 milligrammes de potasse par gramme d'amine,
- le pourcentage massique d'amine grasse par rapport au poids total du lubrifiant étant choisi de manière à ce que le BN apporté par ce composé représente une contribution d'au moins 10 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre et,
- le pourcentage massique de détergent surbasé par rapport au poids total du lubrifiant étant choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution d'au moins 20 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.

Dans un mode de réalisation, le lubrifiant cylindre consiste essentiellement en :

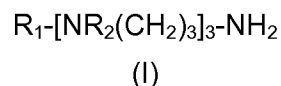
- au moins une huile de base lubrifiante,
- au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
- au moins un détergent neutre,
- un mélange d'amines grasses comprenant au moins une amine grasse de formule (I) :



dans laquelle :

- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
- R_2 représente un atome d'hydrogène ou un groupement $\text{--}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$,

- la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) étant supérieure ou égale à 90% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses,
l'amine grasse ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 allant de 150 à 600 milligrammes de potasse par gramme d'amine,
- 5 le pourcentage massique d'amine grasse par rapport au poids total du lubrifiant étant choisi de manière à ce que le BN apporté par ce composé représente une contribution d'au moins 10 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre et,
- 10 le pourcentage massique de détergent surbasé par rapport au poids total du lubrifiant étant choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution d'au moins 20 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.
- 15 Dans un mode de réalisation, le lubrifiant cylindre consiste essentiellement en :
- au moins une huile de base lubrifiante,
 - au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
 - au moins un détergent neutre,
 - 20 • au moins un monoalcool gras primaire, secondaire ou tertiaire, dont la chaîne alkyle est saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée et comprenant au moins 12 atomes de carbone, préférentiellement de 12 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, avantageusement les monoalcools primaires à chaîne alkyle linéaire saturée,
 - 25 • un mélange d'amines grasses comprenant au moins une amine grasse de formule (I) :



dans laquelle :

- 30
- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
 - R_2 représente un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_2OH$,
- la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) étant supérieure ou égale à 90% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses,
- 35 l'amine grasse ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 allant de 150 à 600 milligrammes de potasse par gramme d'amine,
- le pourcentage massique d'amine grasse par rapport au poids total du lubrifiant étant choisi de manière à ce que le BN apporté par ce composé

représente une contribution d'au moins 10 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre et,
le pourcentage massique de détergent surbasé par rapport au poids total du lubrifiant étant choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels
5 métalliques de carbonate représente une contribution d'au moins 20 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre,

10 L'invention concerne également l'utilisation d'un lubrifiant cylindre tel que défini ci-dessus pour lubrifier un moteur marin deux temps.

L'invention concerne également l'utilisation d'un lubrifiant cylindre tel que défini ci-dessus comme lubrifiant cylindre unique utilisable à la fois avec des fiouls à teneur en soufre inférieure à 1 % en poids par rapport au poids total du fioul, avec des
15 fiouls à teneur en soufre allant de 1 à 3,5% en poids par rapport au poids total du fioul et avec des fiouls à teneur en soufre supérieure à 3,5% en poids par rapport au poids total du fioul.

Dans un mode de réalisation, le lubrifiant cylindre tel que défini ci-dessus est utilisé
20 comme lubrifiant cylindre unique utilisable à la fois avec des fiouls à teneur en soufre inférieure à 1 % en poids par rapport au poids total du fioul et avec des fiouls à teneur en soufre allant de 1 à 3,5% en poids par rapport au poids total du fioul.

L'invention concerne également l'utilisation d'un lubrifiant cylindre tel que défini ci-dessus pour prévenir la corrosion et/ou réduire la formation de dépôt de sels insolubles métalliques dans les moteurs marins deux temps lors de la combustion de tout type de fioul dont la teneur en soufre est inférieure à 3,5% en poids par rapport au poids total du fioul.

30 L'invention concerne également un concentré d'additifs, pour la préparation de lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 50 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, ledit concentré ayant un BN allant de 100 à 400 mg potasse par gramme de concentré, et comprenant au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux,
35 surbasé par des sels métalliques de carbonate, au moins un détergent neutre et au moins une amine grasse ayant un BN allant de 150 à 600 mg de potasse/g d'amine selon la norme ASTM D-2896 et de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

- R₁ représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
- 5 • R₂ représente un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_2OH$,

le pourcentage massique de ladite amine grasse dans le concentré étant choisi de manière à apporter au dit concentré une contribution de BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 allant de 20 à 300 milligrammes de potasse par gramme de concentré.

L'invention concerne également un procédé de lubrification d'un moteur marin deux temps comprenant au moins une étape de mise en contact du moteur avec un lubrifiant cylindre tel que défini ci-dessus ou obtenu à partir du concentré d'additifs tel que décrit précédemment.

L'invention concerne également un procédé pour prévenir la corrosion et/ou réduire la formation de dépôt de sels insolubles métalliques dans les moteurs marins deux temps lors de la combustion de tout type de fioul dont la teneur en soufre est inférieure à 3,5% en poids par rapport au poids total du fioul, comprenant au moins une étape de mise en contact du moteur avec un lubrifiant cylindre tel que défini ci-dessus ou obtenu à partir du concentré d'additifs tel que décrit précédemment.

Description Détaillée de l'invention

Les pourcentages indiqués ci-dessous correspondent à des pourcentages massiques en matière active.

Amines grasses

Le lubrifiant cylindre selon l'invention comprend un mélange d'amines grasses comprenant au moins une amine grasse de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

- R₁ représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
- R₂ représente un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_2OH$,

la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) étant supérieure ou égale à 90% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses, l'amine grasse ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 allant de 150 à 600 milligrammes de potasse par gramme d'amine.

5

Par amine grasse, on entend l'amine grasse de formule (I).

Par mélange d'amines grasses, on entend un mélange d'amines grasses dont au moins une amine grasse est une amine grasse de formule (I).

- 10 Dans un mode de réalisation de l'invention, le BN de l'amine grasse déterminé selon la norme ASTM D-2896 peut aller de 250 à 600 milligrammes de potasse par gramme d'amine, de préférence de 300 à 500 milligrammes de potasse par gramme d'amine.

- 15 Dans un autre mode de réalisation, le BN du mélange d'amines grasses déterminé selon la norme ASTM D-2896 peut aller de 250 à 600 milligrammes de potasse par gramme d'amine, de préférence de 300 à 500 milligrammes de potasse par gramme d'amines.

Les amines grasses sont principalement obtenues à partir d'acides carboxyliques.

- 20 Les acides gras de départ pour obtenir des amines grasses selon l'invention peuvent être choisis parmi les acides myristique, pentadécylique, palmitique, margarique, stéarique, nonadécylique, arachidique, hénécicosanoïque, béhénique, tricosanoïque, lignocérique, pentacosanoïque, cérotique, heptacosanoïque, montanique, nonacosanoïque, mélistique, hentriacontanoïque, lacéroïque ou des acides gras
- 25 insaturés tels que l'acide palmitoléique, oléique, érucique, nervonique, linoléique, α -linoléique, gamma-linolénique, di-homo-gamma-linolénique, arachidonique, éicosapentaénoïque, docosahexaénoïque.

- 30 Les acides gras préférés peuvent être issus de l'hydrolyse des triglycérides présents dans les huiles végétales et animales, telles que l'huile de coprah, de palme, d'olive, d'arachide, de colza, de tournesol, de soja, de coton, de lin, le suif de bœuf, ...

Les huiles naturelles peuvent avoir été génétiquement modifiées de façon à enrichir leur teneur en certains acides gras. A titre d'exemple, on peut citer l'huile de colza ou l'huile de tournesol oléique.

35

Dans un mode de réalisation, les amines grasses utilisées dans les lubrifiants selon l'invention peuvent être obtenues à partir de ressources naturelles, végétales ou animales.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le mélange d'amines grasses comprend au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant de 14 à 22
5 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes de carbone.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le mélange d'amines grasses comprend au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_2 représente un atome d'hydrogène.

10

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le mélange d'amines grasses comprend au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle :

- R_1 représente un groupement alkyle, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant de 14 à 22 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20
15 atomes de carbone, et
- R_2 représente un atome d'hydrogène.

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le mélange d'amines grasses se présente sous la forme :

- 20 - d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant de 14 à 16 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène,
- d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant
25 au moins 18 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène, et
- d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant au moins 20 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène.

30

Dans un mode de réalisation plus préféré de l'invention, le mélange d'amines grasses se présente sous la forme :

- 35 - d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant de 14 à 16 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène,
- d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant

- au moins 18 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène, et
- 5 - d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant au moins 20 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène, la somme de la teneur en poids desdites amines grasses de formule (I) étant supérieure ou égale à 90% et strictement inférieure à 100% par rapport au poids dudit mélange d'amines grasses.
- 10 Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le mélange d'amines grasses se présente sous la forme :
- 15 - d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle insaturé linéaire ou ramifié comprenant de 16 à 20 atomes de carbone, de préférence de 18 à 20 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène, et
- 20 - d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé linéaire ou ramifié comprenant de 16 à 20 atomes de carbone, de préférence de 18 à 20 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène.
- 20 Dans un mode de réalisation plus préféré de l'invention, le mélange d'amines grasses se présente sous la forme :
- 25 - d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle insaturé linéaire ou ramifié comprenant de 16 à 20 atomes de carbone, de préférence de 18 à 20 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène,
- 30 - d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé linéaire ou ramifié comprenant de 16 à 20 atomes de carbone, de préférence de 18 à 20 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène,
- la somme de la teneur en poids desdites amines grasses de formule (I) étant supérieure ou égale à 90% et strictement inférieure à 100% par rapport au poids dudit mélange d'amines grasses.
- 35 Comme exemples de mélanges d'amines grasses selon l'invention, on peut citer les produits Tetrameen OV et Tetrameen T commercialisés par la société Akzo Nobel.

Le pourcentage massique d'amine grasse par rapport au poids total du lubrifiant cylindre selon l'invention est choisi de manière à ce que le BN apporté par ce composé représente une contribution d'au moins 10 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre

5

La part de BN apportée par une amine grasse dans le lubrifiant cylindre selon l'invention (en milligramme de potasse par gramme de lubrifiant fini, ou encore « points » de BN) est calculée à partir de son BN intrinsèque mesuré selon la norme ASTM D-2896 et de son pourcentage massique dans le lubrifiant fini :

10

$$\text{BN amine lub} = x \cdot \text{BN amine} / 100$$
$$\text{BN amine lub} = \text{contribution de l'amine au BN du lubrifiant fini}$$
$$x = \% \text{ massique de l'amine dans le lubrifiant fini}$$
$$\text{BN amine} = \text{BN intrinsèque de l'amine seule (ASTM D-2896)}.$$

15

Dans un mode de réalisation de l'invention, le pourcentage massique d'amine grasse par rapport au poids total du lubrifiant cylindre est choisi de manière à ce que le BN apporté par ce composé représente une contribution de 10 à 60 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, plus préférentiellement de 10 à 30 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.

20

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le pourcentage massique d'amine grasse par rapport au poids total du lubrifiant cylindre est choisi de manière à ce que le BN apporté par ce composé représente au moins 10%, de préférence 10 à 50%, plus préférentiellement 10 à 30% du BN total dudit lubrifiant cylindre.

25

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le pourcentage massique du mélange d'amines grasses par rapport au poids total de lubrifiant cylindre va de 2 à 10%.

30

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le pourcentage massique du mélange d'amines grasses par rapport au poids total de lubrifiant cylindre va de 2 à 6%.

Dans un mode de réalisation préféré, le lubrifiant cylindre selon l'invention ne comprend pas d'amines grasses autres que des amines grasses répondant à la formule (I).

35

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le lubrifiant cylindre peut comprendre au moins une autre amine grasse supplémentaire différente des amines grasses répondant à la formule (I).

L'amine grasse supplémentaire peut être choisie parmi les monoamines, les
5 diamines, les triamines grasses, non alkoxyées ou alkoxyées.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) est strictement inférieure à 100% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses.

10

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) va de 90 à 99,9% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses.

15

Détergents surbasés ou neutres

Le lubrifiant cylindre selon l'invention comprend au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate
20 et au moins un détergent neutre, le pourcentage massique du détergent surbasé par rapport au poids total du lubrifiant étant choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution d'au moins 20 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.

25

Les détergents utilisés dans les lubrifiants cylindre selon la présente invention sont bien connus de l'homme du métier.

Les détergents communément utilisés dans la formulation de lubrifiants sont typiquement des composés anioniques comportant une longue chaîne
30 hydrocarbonée lipophile et une tête hydrophile. Le cation associé est typiquement un cation métallique d'un métal alcalin ou alcalino-terreux.

Les détergents sont préférentiellement choisis parmi les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux d'acides carboxyliques, sulfonates, salicylates, naphtéates, ainsi que les sels de phénates.

35 Les métaux alcalins et alcalino-terreux sont préférentiellement le calcium, le magnésium, le sodium ou le baryum.

Ces sels métalliques peuvent contenir le métal en quantité approximativement stœchiométrique par rapport au(x) groupements(s) anionique(s) du détergent. Dans ce cas, on parle de détergents non surbasés ou « neutres », bien qu'ils apportent également une certaine basicité. Ces détergents « neutres » ont typiquement un
5 BN, mesuré selon ASTM D2896, inférieur à 150 mg KOH/g, ou inférieur à 100 mg KOH/g, ou encore inférieur à 80 mg KOH/g de détergent.

Ce type de détergents dits neutres peut contribuer pour partie au BN des lubrifiants cylindre selon la présente invention. On emploiera par exemple des détergents neutres de type carboxylates, sulfonates, salicylates, phénates, naphtéates de
10 métaux alcalins et alcalino-terreux, par exemple de calcium, sodium, magnésium, baryum.

Lorsque le métal est en excès (en quantité supérieure à la quantité stœchiométrique par rapport au(x) groupements(s) anionique(s) du détergent), on a affaire à des détergents dits surbasés. Leur BN est élevé, supérieur à 150 mg KOH/g de
15 détergent, typiquement allant de 200 à 700 mg KOH/g de détergent, préférentiellement de 250 à 450 mg KOH/g de détergent.

Le métal en excès apportant le caractère surbasé au détergent se présente sous la forme de sels métalliques insolubles dans l'huile, par exemple carbonate, hydroxyde, oxalate, acétate, glutamate, préférentiellement carbonate.

20 Dans un même détergent surbasé, les métaux de ces sels insolubles peuvent être les mêmes que ceux des détergents solubles dans l'huile ou bien être différents. Ils sont préférentiellement choisis parmi le calcium, le magnésium, le sodium ou le baryum.

Les détergents surbasés se présentent ainsi sous forme de micelles composées de
25 sels métalliques insolubles maintenues en suspension dans le lubrifiant cylindre par les détergents sous forme de sels métalliques solubles dans l'huile.

Ces micelles peuvent contenir un ou plusieurs types de sels métalliques insolubles, stabilisés par un ou plusieurs types détergents.

Les détergents surbasés comportant un seul type de sel métallique soluble
30 détergent seront généralement nommés d'après la nature de la chaîne hydrophobe de ce dernier détergent.

Ainsi, ils seront dits de type phénate, salicylate, sulfonate, naphtéate selon que ce détergent est respectivement un phénate, salicylate, sulfonate, ou naphtéate.

Les détergents surbasés seront dits de type mixte si les micelles comprennent
35 plusieurs types de détergents, différents entre eux par la nature de leur chaîne hydrophobe.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le détergent surbasé et le détergent neutre peuvent être choisis parmi les carboxylates, sulfonates, salicylates, naphtéates, phénates, et les détergents mixtes associant au moins deux de ces types de détergents.

- 5 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le détergent surbasé et le détergent neutre sont des composés à base de métaux choisis parmi le calcium, le magnésium, le sodium ou le baryum, préférentiellement le calcium ou le magnésium.

- 10 Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le détergent surbasé est surbasé par des sels insolubles métalliques choisis dans le groupe des carbonates de métaux alcalins et alcalino-terreux, préférentiellement le carbonate de calcium.

- 15 Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le détergent surbasé est choisi parmi les phénates, les sulfonates, les salicylates et les détergents mixtes phénates - sulfonates – salicylates, surbasés au carbonate de calcium, plus préférentiellement des sulfonates et phénates surbasés au carbonate de calcium.

- 20 Dans les lubrifiants cylindre selon l'invention, une partie du BN est apportée par les sels métalliques insolubles du détergent surbasé, en particulier les carbonates métalliques.

- Le BN apporté par les sels métalliques de carbonate (ou BN carbonate ou BN CaCO_3) est mesuré sur le détergent surbasé seul et/ou sur le lubrifiant final selon la méthode décrite ci-après. Typiquement dans un détergent surbasé, le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente de 50 à 95 % du BN total du détergent surbasé seul.
- 25

Il est à noter que certains détergents neutres comprennent également une certaine teneur (beaucoup moins importante que les détergents surbasés) en sels métalliques insolubles (carbonate de calcium), et peuvent contribuer eux-mêmes au BN carbonate.

- 30 Dans un mode de réalisation de l'invention, le pourcentage massique du détergent surbasé par rapport au poids total du lubrifiant cylindre est choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution allant de 20 à 90 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, préférentiellement de 30 à 70 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.
- 35

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le pourcentage massique du détergent surbasé par rapport au poids total du lubrifiant cylindre est choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution strictement supérieure à 20 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le pourcentage massique du détergent surbasé par rapport au poids total du lubrifiant cylindre est choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution supérieure à 20 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant et inférieure ou égale à 90 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant et inférieure, de préférence allant de 30 à 70 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.

Ces sels métalliques insolubles ont un effet anti usure favorable pour peu qu'ils soient maintenus dispersés dans le lubrifiant sous forme de micelles stables.

Par ailleurs, les détergents proprement dits, qui peuvent être des savons détergents du type essentiellement phénate, sulfonate, ou salicylate, contribuent également au BN des lubrifiants cylindre selon l'invention.

Le BN des lubrifiants cylindre selon l'invention, mesuré selon ASTM D2896 comporte donc plusieurs composantes distinctes, dont au moins :

- 1) Le BN apporté par les sels métalliques insolubles des détergents surbasés et neutres, appelé par extension « BN carbonate » ou « BN CaCO_3 », et mesuré par la méthode décrite ci-après,
- 2) Le complément de BN, désigné ci-après par « BN organique », qui peut être mesuré par différence entre le BN total ASTM D-2896 du lubrifiant et son BN carbonate, et apporté :
 - par les savons métalliques des détergents surbasés et éventuellement neutres,
 - par les amines grasses, (ce BN amine étant déterminé en fonction du BN des amines mesurées par ASTM D-2896 et du pourcentage massique d'amines grasses).

Dans un mode de réalisation de l'invention, le pourcentage massique du détergent surbasé et du détergent neutre par rapport au poids total du lubrifiant cylindre, est choisi de manière à ce que le BN organique, apporté par les savons détergents peut représenter une contribution d'au moins 10 milligrammes de potasse par gramme

de lubrifiant, préférentiellement allant de 10 à 60 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, plus préférentiellement de 10 à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.

- 5 Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le pourcentage massique du détergent surbasé par rapport au poids total de lubrifiant cylindre peut aller de 8 à 30%, de préférence de 10 à 30%.

- 10 Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le pourcentage massique du détergent neutre par rapport au poids total de lubrifiant cylindre peut aller de 5 à 15%, de préférence de 5 à 10%.

- 15 Le BN des lubrifiants cylindre selon la présente invention est apporté par au moins un détergent surbasé à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, au moins un détergent neutre et au moins une amine grasse de formule (I).

La valeur de ce BN, mesurée selon la norme ASTM D-2896 est supérieure ou égale à 50 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant.

- 20 Le BN d'un lubrifiant cylindre pour moteur marin sera choisi en fonction des conditions d'utilisation desdits lubrifiants et notamment selon la teneur en soufre du fioul utilisé en association avec lesdits lubrifiants cylindre.

- 25 Dans un mode de réalisation de l'invention, le BN du lubrifiant cylindre peut aller de 50 à 100 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, de préférence de 60 à 90 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le BN du lubrifiant cylindre va de 65 à 80 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, de préférence de 65 à 75 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant.

Huiles de base lubrifiante

30

En général, les huiles de base lubrifiantes utilisées pour la formulation de lubrifiants cylindre selon la présente invention peuvent être des huiles d'origine minérales, synthétiques ou végétales ainsi que leurs mélanges.

- 35 Les huiles minérales ou synthétiques généralement utilisées dans l'application appartiennent à l'un des groupes I à V selon les classes définies dans la classification API (ou leurs équivalents selon la classification ATIEL) telle que

- résumée ci-dessous. En outre, la ou les huiles de base lubrifiantes utilisées dans les lubrifiants cylindre selon l'invention peuvent être choisies parmi les huiles d'origine synthétique du groupe VI selon la classification ATIEL. La classification API est définie dans American Petroleum Institute 1509 "Engine oil Licensing and Certification System" 17^{ième} édition, Septembre 2012.

La classification ATIEL est définie dans "The ATIEL Code of Practice", numéro 18, Novembre 2012.

	Teneur en saturés	Teneur en soufre	Indice de viscosité
Groupe I Huiles minérales	< 90 %	> 0,03 %	$80 \leq VI < 120$
Groupe II Huiles hydrocraquées	≥ 90 %	$\leq 0,03$ %	$80 \leq VI < 120$
Groupe III Huiles hydrocraquées ou hydro-isomérisées	≥ 90 %	$\leq 0,03$ %	≥ 120
Groupe IV	PAO (Poly alpha olefins)		
Groupe V	Esters et autres bases non incluses dans bases groupes I à IV		
Groupe VI*	Polyoléfines internes (en terme anglo-saxon Poly Internal Olefins ou PIO)		

*pour la classification ATIEL seulement

- Les huiles minérales de Groupe I peuvent être obtenues par distillation de bruts naphthéniques ou paraffiniques sélectionnés puis purification de ces distillats par des procédés tels l'extraction au solvant, le déparaffinage au solvant ou catalytique, l'hydrotraitement ou l'hydrogénation.
- Les huiles des Groupes II et III sont obtenues par des procédés de purification plus sévères, par exemple une combinaison parmi l'hydrotraitement, l'hydrocraquage, l'hydrogénation et le déparaffinage catalytique.
- Les exemples de bases synthétiques de Groupe IV et V incluent les polyisobutènes, les alkylbenzènes et les poly-alphas oléfines telles que les polybutènes
- Ces huiles de base lubrifiantes peuvent être utilisées seules ou en mélange. Une huile minérale peut être combinée avec une huile synthétique.
- Les huiles cylindres pour moteurs marins deux temps ont un grade viscosimétrique SAE-40 à SAE-60, généralement SAE-50 équivalent à une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 16,3 et 21,9 mm²/s mesurée selon la norme ASTM D445.
- Les huiles de grade SAE-40 ont une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 12,5 et 16,3 cSt mesurée selon la norme ASTM D445.
- Les huiles de grade SAE-50 ont une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 16,3 et 21,9 cSt mesurée selon la norme ASTM D445.

Les huiles de grade SAE-60 ont une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 21,9 et 26,1 cSt mesurée selon la norme ASTM D445.

5 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, les lubrifiants cylindre ont une viscosité cinématique mesurée selon la norme ASTM D445 à 100°C allant de 12,5 à 26,1 cSt, préférentiellement de 16,3 à 21,9 cSt.

10 Cette viscosité peut être obtenue par mélange d'additifs et d'huiles de base par exemple contenant des bases minérales de Groupe I telles des bases Neutral Solvant (par exemple 500NS ou 600 NS) et le Brightstock. Toute autre combinaison de bases minérales, synthétiques ou d'origine végétale ayant, en mélange avec les additifs, une viscosité compatible avec le grade SAE-50 peut être utilisée.

Typiquement, une formulation classique de lubrifiant cylindre pour moteurs marins deux temps est de grade SAE-40 à SAE-60, préférentiellement SAE-50 (selon la 15 classification SAE J300) et comprend au moins 40 % en poids d'huile de base lubrifiante d'origine minérale, synthétique ou leurs mélanges, adaptée à l'utilisation pour un moteur marin. Par exemple, une huile de base lubrifiante de groupe I selon la classification API, c'est-à-dire obtenue par les opérations suivantes : distillation de bruts sélectionnés puis purification de ces distillats par des procédés tels l'extraction 20 au solvant, déparaffinage au solvant ou catalytique, hydrotraitement ou l'hydrogénation, peut être utilisée pour la formulation d'un lubrifiant cylindre. Les huiles de base lubrifiantes de groupe I ont un Indice de Viscosité (VI) allant de 80 à 120 ; leur teneur en soufre est supérieure à 0,03 % et leur teneur en composés hydrocarbonés saturés est inférieure à 90 %.

25 Typiquement, une formulation classique de lubrifiant cylindre pour moteurs marins deux temps contient de 18 à 25 % en poids, par rapport au poids total de lubrifiant, d'une huile de base de groupe I de type BSS (résidu de distillation, de viscosité cinématique à 100°C voisine de 30 mm²/s, typiquement de 28 à 32 mm²/s, et de masse volumique à 15°C allant de 895 à 915 kg/m³), et de 50 à 60 % en poids, par rapport au poids total de 30 lubrifiant, d'une huile de base de groupe I de type 600 NS (distillat, de masse volumique à 15°C allant de 880 à 900 kg/m³, de viscosité cinématique à 100°C voisine de 12 mm²/s).

Autres additifs

Dans un mode de réalisation de l'invention, le lubrifiant cylindre peut comprendre en outre un composé supplémentaire choisi parmi :

- 5 - les monoalcools gras primaires, secondaires ou tertiaires, dont la chaîne alkyle est saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée et comprenant au moins 12 atomes de carbone, préférentiellement de 12 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, avantageusement les monoalcools primaires à chaîne alkyle linéaire saturée,
- 10 - les esters de monoacides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone, préférentiellement les mono- et diesters, avantageusement les monoesters de monoalcools et les diesters de polyols dont les fonctions ester sont
- 15 distantes au plus de quatre atomes de carbone comptés du côté oxygène de la fonction ester.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le lubrifiant cylindre comprend en outre un composé supplémentaire choisi parmi les monoalcools gras primaires,

20 secondaires ou tertiaires, dont la chaîne alkyle est saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée et comprenant de 16 à 18 atomes de carbone, avantageusement les monoalcools primaires à chaîne alkyle linéaire saturée.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la teneur en composé supplémentaire

25 tel que défini ci-dessus va de 0,01 à 10%, de préférence de 0,1 à 2% en poids par rapport au poids total du lubrifiant cylindre.

Le lubrifiant cylindre peut également comprendre au moins un autre additif supplémentaire choisi parmi les dispersants, les additifs anti-usure ou tout autre

30 additif fonctionnel.

Les dispersants sont des additifs bien connus employés dans la formulation de composition lubrifiante, notamment pour application dans le domaine marin. Leur rôle premier est de maintenir en suspension les particules présentes initialement ou

35 apparaissant dans le lubrifiant au cours de son utilisation dans le moteur. Ils préviennent leur agglomération en jouant sur l'encombrement stérique. Ils peuvent présenter également un effet synergique sur la neutralisation.

Les dispersants utilisés comme additifs pour lubrifiant contiennent typiquement un groupement polaire, associé à une chaîne hydrocarbonée relativement longue, contenant généralement de 50 à 400 atomes de carbone. Le groupement polaire contient typiquement au moins un élément azote, oxygène ou phosphore.

5 Les composés dérivés de l'acide succinique sont des dispersants particulièrement utilisés comme additifs de lubrification. On utilise en particulier les succinimides, obtenus par condensation d'anhydrides succiniques et d'amines, les esters succiniques obtenus par condensation d'anhydrides succiniques et d'alcools ou polyols.

10 Ces composés peuvent être ensuite traités par divers composés notamment soufre, oxygène, formaldéhyde, acides carboxyliques et composés contenant du bore ou du zinc pour produire par exemple des succinimides boratées ou des succinimides bloqués au zinc.

Les bases de Mannich, obtenues par polycondensation de phénols substitués par des groupements alkyles, de formaldéhyde et d'amines primaires ou secondaires, sont également des composés utilisés comme dispersants dans les lubrifiants.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la teneur en dispersant peut être supérieure ou égal à 0,1%, de préférence de 0,5 à 2%, avantageusement de 1 à 1,5 % en poids par rapport au poids total du lubrifiant cylindre.

20

Les additifs anti-usure protègent les surfaces en frottement par formation d'un film protecteur adsorbé sur ces surfaces. Le plus couramment utilisé est le di thiophosphate de zinc ou DTPZn. On trouve également dans cette catégorie divers composés phosphorés, soufrés, azotés, chlorés et borés.

25 Il existe une grande variété d'additifs anti-usure, mais la catégorie la plus utilisée est celle des additifs phospho soufrés comme les alkylthiophosphates métalliques, en particulier les alkylthiophosphates de zinc, et plus spécifiquement les dialkyldithiophosphates de zinc ou DTPZn. Les composés préférés sont de formule $Zn((SP(S)(OR_3)(OR_4))_2$, où R_3 et R_4 sont des groupements alkyl, comportant
30 préférentiellement de 1 à 18 atomes de carbones. Le DTPZn est typiquement présent à des teneurs de l'ordre de 0,1 à 2 % en poids par rapport au poids total du lubrifiant cylindre.

Les phosphates d'amines, les polysulfures, notamment les oléfines soufrées, sont également des additifs anti-usure employés couramment.

35 On rencontre également usuellement dans les lubrifiants cuylindres des additifs anti-usure et extrême pression de type azotés et soufrés, tels que par exemple les dithiocarbamates métalliques, en particulier dithiocarbamate de molybdène. Les

esters du glycérol sont également des additifs anti usure. On peut citer par exemple les mono, di et trioléates, monopalmitates et monomyristates.

Dans un mode de réalisation, la teneur en additifs anti-usure va de 0,01 à 6 %, préférentiellement de 0,1 à 4 % en poids par rapport au poids total du lubrifiant cylindre.

Les autres additifs fonctionnels peuvent être choisis parmi les agents épaississants, les additifs anti mousse pour contrer l'effet des détergents, pouvant être par exemple des polymères polaires tels que polyméthylsiloxanes, polyacrylates, les additifs anti oxydant et/ou anti rouille, par exemple détergents organo-métalliques ou thiadiazoles. Ceux ci sont connus de l'homme du métier. Ces additifs sont généralement présents à une teneur en poids de 0,1 à 5% par rapport au poids total du lubrifiant cylindre.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le lubrifiant cylindre comprend :

- de 55 à 85% d'au moins une huile de base,
- de 2 à 10% d'un mélange d'amines grasses comprenant au moins une amine grasse de formule (I) et dans lequel la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) est supérieure ou égale à 90%, préférentiellement strictement inférieure à 100%, avantageusement de 90 à 99,9% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses,
- de 8 à 30% d'au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
- de 5 à 15% d'au moins un détergent neutre.

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le lubrifiant cylindre consiste essentiellement en :

- 55 à 85% d'au moins une huile de base,
- 2 à 10% d'un mélange d'amines grasses comprenant au moins une amine grasse de formule (I) et dans lequel la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) est supérieure ou égale à 90%, préférentiellement strictement inférieure à 100%, avantageusement de 90 à 99,9% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses,
- 8 à 30% d'au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
- 5 à 15% d'au moins un détergent neutre.

L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour l'huile de base, l'amine grasse, le détergent surbasé et le détergent neutre, la contribution de l'amine grasse de formule (I) et la contribution du détergent surbasé au BN total du lubrifiant s'appliquent également aux lubrifiants cylindre ci-dessus.

5

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le lubrifiant cylindre comprend :

- de 45 à 84,99% d'au moins une huile de base,
- de 2 à 10% d'un mélange d'amines grasses comprenant au moins une amine grasse de formule (I) et dans lequel la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) est supérieure ou égale à 90%, préférentiellement strictement inférieure à 100%, avantageusement de 90 à 99,9% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses,
- de 8 à 30% d'au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
- de 5 à 15% d'au moins un détergent neutre,
- de 0,01 à 10% d'au moins un composé supplémentaire choisi parmi les monoalcools gras primaires, secondaires ou tertiaires, dont la chaîne alkyle est saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée et comprenant au moins 12 atomes de carbone, préférentiellement de 12 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, avantageusement les monoalcools primaires à chaîne alkyle linéaire saturée.

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le lubrifiant cylindre consiste essentiellement en :

- 45 à 84,99% d'au moins une huile de base,
- 2 à 10% d'un mélange d'amines grasses comprenant au moins une amine grasse de formule (I) et dans lequel la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) est supérieure ou égale à 90%, préférentiellement strictement inférieure à 100%, avantageusement de 90 à 99,9% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses,
- 8 à 30% d'au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
- 5 à 15% d'au moins un détergent neutre,
- 0,01 à 10% d'au moins un composé supplémentaire choisi parmi les monoalcools gras primaires, secondaires ou tertiaires, dont la chaîne alkyle est saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée et comprenant au moins 12 atomes de carbone, préférentiellement de 12 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à

18 atomes de carbone, avantageusement les monoalcools primaires à chaîne alkyle linéaire saturée.

5 L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour l'huile de base, l'amine grasse, le détergent surbasé, le détergent neutre et la composé supplémentaire, la contribution de l'amine grasse de formule (I) et la contribution du détergent surbasé au BN total du lubrifiant s'appliquent également aux lubrifiants cylindre ci-dessus.

10 L'invention a également pour objet l'utilisation d'un lubrifiant cylindre tel que défini ci-dessus pour lubrifier un moteur marin deux temps.

L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour le lubrifiant cylindre s'appliquent également à l'utilisation ci-dessus.

15 L'invention a également pour objet l'utilisation d'un lubrifiant cylindre tel que défini ci-dessus comme lubrifiant cylindre unique utilisable à la fois avec des fiouls à teneur en soufre inférieure à 1 % en poids par rapport au poids total du fioul, avec des fiouls à teneur en soufre allant de 1 à 3,5% en poids par rapport au poids total du fioul et avec des fiouls à teneur en soufre supérieure à 3,5% en poids par rapport
20 au poids total du fioul.

Dans un mode de réalisation, l'invention a pour objet l'utilisation d'un lubrifiant cylindre tel que défini ci-dessus comme lubrifiant cylindre unique utilisable à la fois avec des fiouls à teneur en soufre inférieure à 1 % en poids par rapport au poids total du fioul et avec des fiouls à teneur en soufre allant de 1 à 3,5% en poids par
25 rapport au poids total du fioul.

L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour le lubrifiant cylindre s'appliquent également à l'utilisation ci-dessus.

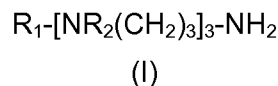
30 L'invention a également pour objet l'utilisation d'un lubrifiant cylindre tel que défini ci-dessus pour prévenir la corrosion et/ou réduire la formation de dépôt de sels insolubles métalliques dans les moteurs marins deux temps lors de la combustion de tout type de fioul dont la teneur en soufre est inférieure ou égale à 3,5% en poids par rapport au poids total du fioul.

35 L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour le lubrifiant cylindre s'appliquent également à l'utilisation ci-dessus.

Les composés tels que définis ci-dessus et contenus dans le lubrifiant cylindre selon l'invention, et plus particulièrement l'amine grasse de formule (I), le détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate et le détergent neutre, peuvent être incorporés dans le lubrifiant cylindre en tant qu'additifs distincts, notamment par ajout distinct de ceux-ci dans les huiles de base.

Toutefois, ils peuvent être aussi intégrés dans un concentré d'additifs pour lubrifiant cylindre.

Ainsi, l'invention a également pour objet un concentré d'additifs, pour la préparation de lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 50 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, ledit concentré ayant un BN allant de 100 à 400 mg de potasse par gramme de concentré, et comprenant au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate, au moins un détergent neutre et au moins une amine grasse ayant un BN allant de 150 à 600 mg de potasse/g d'amine selon la norme ASTM D-2896 et de formule (I) :



dans laquelle :

- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
- R_2 représente un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_2OH$,

le pourcentage massique de ladite amine grasse dans le concentré étant choisi de manière à apporter au dit concentré une contribution de BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 allant de 20 à 300 milligrammes de potasse par gramme de concentré.

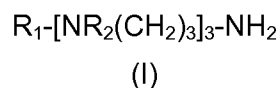
L'ensemble des caractéristiques et préférence présentées pour l'amine grasse de formule (I) s'appliquent également au concentré d'additifs ci-dessus.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le concentré d'additifs peut comprendre :

- au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
- au moins un détergent neutre,
- au moins un composé supplémentaire choisi parmi les monoalcools gras primaires, secondaires ou tertiaires, dont la chaîne alkyle est saturée ou insaturée,

linéaire ou ramifiée et comprenant au moins 12 atomes de carbone, préférentiellement de 12 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, avantageusement les monoalcools primaires à chaîne alkyle linéaire saturée.

- 5 - au moins une amine grasse ayant un BN allant de 150 à 600 mg de potasse/g d'amine selon la norme ASTM D-2896 et de formule (I) :

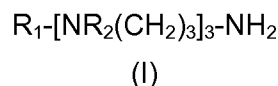


dans laquelle :

- 10
- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
 - R_2 représente un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_2OH$.

15 Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le concentré d'additifs peut comprendre :

- de 30 à 71% d'au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
 - de 20 à 50% d'au moins un détergent neutre,
 - de 9 à 30% d'au moins une amine grasse ayant un BN allant de 150 à 600 mg de potasse/g d'amine selon la norme ASTM D-2896 et de formule (I) :
- 20



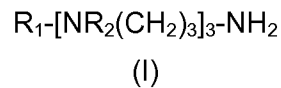
dans laquelle :

- 25
- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
 - R_2 représente un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_2OH$.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le concentré d'additifs peut comprendre :

- 30
- de 30 à 70,6% d'au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
 - de 20 à 50% d'au moins un détergent neutre,
 - de 0,4 à 25% d'au moins un composé supplémentaire choisi parmi les monoalcools gras primaires, secondaires ou tertiaires, dont la chaîne alkyle est
- 35 saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée et comprenant au moins 12 atomes de carbone, préférentiellement de 12 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, avantageusement les monoalcools primaires à chaîne alkyle linéaire saturée.

- de 9 à 30% d'au moins une amine grasse ayant un BN allant de 150 à 600 mg de potasse/g d'amine selon la norme ASTM D-2896 et de formule (I) :



5 dans laquelle :

- R₁ représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
- R₂ représente un atome d'hydrogène ou un groupement $\text{--}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$.

10 L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour l'amine grasse, le détergent surbasé, le détergent neutre et le composé supplémentaire s'appliquent également aux concentrés d'additifs ci-dessus.

15 Dans un mode de réalisation de l'invention, au concentré d'additifs selon l'invention peut être ajoutée au moins une huile de base pour obtenir un lubrifiant cylindre selon l'invention.

20 Un autre objet de l'invention concerne un procédé de lubrification d'un moteur marin deux temps, ledit procédé comprenant au moins une étape de mise en contact du moteur avec un lubrifiant cylindre tel que décrit précédemment ou obtenu à partir d'un concentré d'additifs tel que décrit précédemment.

L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour le lubrifiant cylindre ou pour le concentré d'additifs s'applique également au procédé de lubrification ci-dessus.

25

Un autre objet de l'invention concerne un procédé pour prévenir la corrosion et/ou réduire la formation de dépôt de sels insolubles métalliques dans les moteurs marins deux temps lors de la combustion de tout type de fioul dont la teneur en soufre est inférieure à 3,5% par rapport au poids total du fioul, comprenant au moins

30 une étape de mise en contact du moteur avec un lubrifiant cylindre tel que défini ci-dessus ou obtenu à partir du concentré d'additifs tel que décrit précédemment.

L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour le lubrifiant cylindre ou pour le concentré d'additifs s'applique également au procédé ci-dessus.

35 Les différents objets de la présente invention et leurs mises en œuvre seront mieux compris à la lecture des exemples qui suivent. Ces exemples sont donnés à titre indicatif, sans caractère limitatif.

Méthode de mesure de la contribution des sels métalliques insolubles présents dans les détergents surbasés au BN des lubrifiants cylindre contenant lesdits détergents surbasés

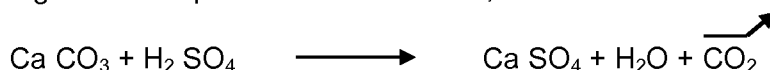
- 5 La méthode permettant de mesurer la contribution des sels métalliques insolubles présents dans les détergents surbasés au BN des lubrifiants cylindre contenant lesdits détergents surbasés est définie comme suit :

La mesure totale de la basicité (dite BN ou Base Number) des lubrifiants cylindre ou des détergents surbasés se fait par la méthode ASTM D2896. Ce BN est composé de deux formes distinctes :

- 10
- BN carbonate, amené par le surbasage du détergent par des carbonates métalliques, généralement carbonate de calcium, désigné ci-après par «BN_{CaCO3}»,
 - BN dit organique amené par le savon métallique du détergent du type
- 15 essentiellement phénate ou salicylate, ou sulfonate.

Le BN carbonate, désigné ci-après par BN_{CaCO3} est mesuré, sur le lubrifiant cylindre ou les détergents surbasés seuls, selon le mode opératoire suivant. Celui-ci a pour principe d'attaquer le surbasage, carbonate (de calcium), de l'échantillon par de l'acide sulfurique. Ce carbonate se transforme en sulfate de calcium avec

20 dégagement de gaz carbonique suivant la réaction ;



Le volume du réacteur étant constant, la pression augmente proportionnellement au dégagement de CO₂.

- 25 **Mode opératoire** : on pèse, dans un vase de réaction de volume 100 ml, muni d'un bouchon sur lequel on a adapté un manomètre différentiel, la quantité nécessaire de produit dont on veut mesurer le BN_{CaCO3}, pour ne pas dépasser la limite de mesure du manomètre différentiel, qui est de 600 mb (mb=millibar) d'augmentation de pression. La quantité est déterminée à partir du graphe de la figure 2, indiquant pour chaque masse
- 30 de produit (1 à 10 grammes) la pression mesurée sur le manomètre différentiel (qui correspond à l'augmentation de pression due au dégagement de CO₂) en fonction de la part du BN_{CaCO3} de l'échantillon. Si le résultat de BN_{CaCO3} est inconnu, on pèse une quantité moyenne de produit d'environ 4 g. Dans tous les cas, on note la masse d'échantillon (m).
- 35 Le vase de réaction peut être en pyrex, verre, polycarbonate, ...ou tout autre matériau favorisant les échanges thermiques avec le milieu ambiant, de telle sorte que la température interne du vase s'équilibre rapidement avec celle du milieu ambiant.

On introduit, dans le vase de réaction contenant un petit barreau aimanté, une petite quantité d'huile de base fluide, du type 600 NS.

On met environ 2ml d'acide sulfurique concentré dans le vase de réaction, en faisant attention à ne pas agiter le milieu à ce stade.

- 5 On visse l'ensemble bouchon et manomètre sur le vase de réaction. Les filetages peuvent être graissés. On serre pour avoir une parfaite étanchéité.

On démarre l'agitation, et on agite le temps nécessaire pour que la pression se stabilise, et que la température s'équilibre avec le milieu ambiant. Un temps de 30 minutes est suffisant. On note l'augmentation de pression P et la température

- 10 ambiante T°C (σ).

On nettoie l'ensemble avec un solvant du type heptane.

Méthode de calcul

Pour calculer la pression on utilise la formule des gaz parfaits.

$$P V = n R T$$

- 15 P = Pression partielle de CO₂(Pa) (1Pa = 10⁻² mb)

V = Volume du récipient (m³).

R = 8.32 (J).

T = 273 + σ (°C) = (°K).

n = nombre de moles de CO₂ dégagé

- 20 $P_{CO_2} = \frac{n_{CO_2} * R * T}{V} * 10^{-2}$

Calcul du nombre de moles de CO₂.

$$m * BN \text{ carbonate} = mg \text{ KOH équivalent.}$$

- 25 m = masse de produit en grammes

BN carbonate = BN exprimé en équivalent KOH pour 1g.

$$\frac{m * BN \text{ carbonate} * \frac{44}{2 * 56.1}}{1000} = g \text{ de CO}_2 \text{ dégagé, soit en nombre de moles de CO}_2 \text{ dégagé :}$$

$$\frac{m * BN \text{ carbonate} * 44 * 10^{-3}}{44 * 2 * 56.1} = m * BN \text{ carbonate} * 0.0089 * 10^{-3}$$

- 30

Formule de calcul de la Pression de CO₂ en fonction du BN carbonate.

$$P_{CO_2} = \frac{m * BN \text{ carbonate} * 0.0089 * 10^{-3} * R * T * 10^{-2}}{V}$$

Formule de calcul du BN carbonate à partir de la pression de CO₂.

$$\text{BN carbonate} = \frac{P * V}{m * 0.0089 * 10^{-3} * R * T * 10^{-2}}$$

5

En fixant les valeurs liées aux conditions d'essai, on obtient la formule simplifiée :

P CO₂ = valeur lue sur le manomètre différentiel, en mbars = P lue

V = volume du récipient en m³ = 0.0001.

R = 8.32 (J).

10 $T = 273 + \sigma (^{\circ}\text{C}) = (^{\circ}\text{K})$. σ = Température ambiante lue.

m = masse de produit introduit dans le vase de réaction.

$$\text{BN carbonate} = \frac{P \text{ lue} * 0.0001}{m * 0.0089 * 10^{-3} * 8.32 * (273 * \sigma \text{ lue}) * 10^{-2}}$$

15

$$\text{BN carbonate} = \frac{P \text{ lue}}{m * 0.0074 * R * (273 * \sigma \text{ lue})}$$

Le résultat obtenu est le BN_{CaCO₃} exprimé en mgKOH/g.

Le BN apporté par les savons métalliques de détergents, encore désigné par « BN organique », est obtenu par différence entre le BN total selon ASTM D2896 et le

20 BN_{CaCO₃} ainsi mesuré.

Test enthalpique mesurant l'efficacité de neutralisation des lubrifiants vis-à-vis de l'acide sulfurique

25 Le test enthalpique permettant de mesurer l'efficacité de neutralisation des lubrifiants vis-à-vis de l'acide sulfurique est défini comme suit.

La disponibilité ou accessibilité des sites basiques inclus dans un lubrifiant, notamment lubrifiant cylindre pour moteur marin deux temps, vis-à-vis des molécules d'acide, peut être quantifiée par un essai dynamique de suivi de la vitesse ou cinétique de neutralisation.

30 Principe :

Les réactions de neutralisation acide-base sont généralement exothermiques et on peut donc mesurer le dégagement de chaleur obtenu par réaction d'acide sulfurique sur les lubrifiants à tester. Ce dégagement est suivi par l'évolution de la température au cours du temps dans un réacteur adiabatique de type DEWAR.

A partir de ces mesures, on peut calculer un indice quantifiant l'efficacité de neutralisation d'un lubrifiant selon la présente invention par rapport à un lubrifiant pris comme référence, et pour une quantité d'acide ajoutée représentant un nombre fixe de points de BN à neutraliser. Pour tester des lubrifiants de BN 70, on ajoutera
5 ainsi, dans les exemples qui suivent, une quantité d'acide correspondant à la neutralisation de 70 points de BN.

L'indice d'efficacité est ainsi calculé par rapport à l'huile de référence à laquelle on attribue la valeur de 100. C'est le rapport entre les durées de réaction de neutralisation de la référence (S_{ref}) et de l'échantillon mesuré (S_{mes}) :

10
$$\text{Indice d'efficacité de neutralisation} = S_{ref}/S_{mes} \times 100$$

Les valeurs de ces durées de réaction de neutralisation, qui sont de l'ordre de quelques secondes, sont déterminées à partir des courbes d'acquisition de l'augmentation de la température en fonction du temps lors de la réaction de
15 neutralisation. (Voir courbe figure 1).

La durée S est égale à la différence $t_f - t_i$ entre le temps à la température de fin de réaction et le temps à la température de début de réaction.

Le temps t_i à la température de début de réaction correspond à la première élévation de température après mise en route de l'agitation.

20 Le temps t_f à la température finale de réaction est celui à partir duquel le signal de température reste stable pendant une durée supérieure ou égale à la demi-durée de réaction.

Le lubrifiant est d'autant plus efficace qu'il conduit à de courtes durées de neutralisation et donc à un indice élevé.

25

Matériel utilisé :

Les géométries du réacteur et de l'agitateur ainsi que les conditions opératoires ont été choisies de façon à se placer en régime chimique, où l'effet des contraintes diffusionnelles dans la phase huile est négligeable.

30 De ce fait dans la configuration du matériel utilisé, la hauteur de fluide doit être égale au diamètre intérieur du réacteur, et l'hélice d'agitation doit être positionnée à environ 1/3 de la hauteur du fluide.

L'appareillage est constitué d'un réacteur adiabatique de type cylindrique de 300 ml, dont le diamètre interne est de 52 mm et la hauteur interne de 185 mm, d'une tige
35 d'agitation munie d'une hélice à pales inclinées, de 22 mm de diamètre ; le diamètre des pales est compris entre 0.3 et 0.5 fois le diamètre du DEWAR, c'est-à-dire de 15,6 à 26 mm.

La position de l'hélice est fixée à une distance d'environ 15 mm du fonds du réacteur. Le système d'agitation est entraîné par un moteur à vitesse variable de 10 à 5000 tours par minute et d'un système d'acquisition de la température en fonction du temps.

- 5 Ce système est adapté à la mesure de durées de réaction de l'ordre de 5 à 20 secondes et à la mesure d'élévation de température de quelques dizaines de degrés à partir d'une température d'environ 20°C à 35°C, de préférence environ 30°C. La position du système d'acquisition de la température dans le DEWAR est fixe.
- 10 Le système d'agitation sera réglé de telle sorte que la réaction se produise en régime chimique : dans la configuration de la présente expérience, la vitesse de rotation est réglée à 2000 tours par minute, et la position du système est fixe.
- Par ailleurs, le régime chimique de la réaction est également dépendant de la hauteur d'huile introduite dans le DEWAR, qui doit être égale au diamètre de celui-ci, et qui correspond dans le cadre de cette expérience à une masse d'environ 86 g
- 15 du lubrifiant testé.
- Pour tester les lubrifiants de BN 70, on introduit ici dans le réacteur la quantité d'acide correspondant à la neutralisation de 70 points de BN.
- On introduit dans le réacteur 7,01 g d'acide sulfurique concentré à 75 % et 86 g de
- 20 lubrifiant à tester, pour un lubrifiant de BN 70.
- Après mise en place du système d'agitation à l'intérieur du réacteur de manière à ce que l'acide et le lubrifiant se mélangent bien et de façon répétable entre deux essais, l'agitation est démarrée afin de suivre la réaction en régime chimique. Le système d'acquisition est permanent.
- 25

Mise en œuvre du test enthalpique – calibration :

- Pour calculer les indices d'efficacité des lubrifiants selon la présente invention par la méthode ci-dessus décrite, nous avons choisi de prendre comme référence le
- 30 temps de réaction de neutralisation mesuré pour un lubrifiant cylindre pour moteur marin deux temps L_{ref} de BN 70 mg KOH/g de lubrifiant (mesuré par ASTM D-2896), ne comportant pas d'amines grasses selon la présente invention.
- Ce lubrifiant cylindre est obtenu à partir d'une huile de base lubrifiante minérale obtenue par mélange d'un distillat de masse volumique à 15°C comprise entre 880
- 35 et 900 Kg/m³ avec un résidu de distillation de masse volumique comprise entre 895 et 915 Kg/m³ (Brightstock) dans un rapport distillat / résidu de 3.
- A cette huile de base lubrifiante est ajouté un concentré dans lequel on retrouve un sulfonate de calcium surbasé de BN égal à 400 mg KOH/g, un dispersant, un

phénate de calcium surbasé de BN égal à 250 mg KOH/g. Ce lubrifiant cylindre est formulé spécifiquement pour avoir une capacité de neutralisation suffisante pour être utilisée avec des fuels à forte teneur en soufre, à savoir des teneurs en soufre supérieures à 3 % voire 3,5% par rapport au poids total du fioul.

- 5 Ce lubrifiant de référence contient 25,50 % en masse de ce concentré. Son BN de 70 mg KOH/g de lubrifiant est exclusivement apporté par les détergents surbasés (phénates et sulfonates surbasés) contenu dans ledit concentré.
Ce lubrifiant de référence a une viscosité à 100°C comprise entre 18 et 21.5 mm²/s mesurée selon la norme ASTM D445.
- 10 Le temps de réaction de neutralisation de cette huile (ci-après référence Href) est de 75 secondes et son indice d'efficacité de neutralisation est fixé à 100.

EXEMPLES

15 Exemple 1 : évaluation des propriétés de tenue thermique de lubrifiants cylindre selon l'invention

Il s'agit d'évaluer la tenue thermique de lubrifiants cylindre selon l'invention par la mise en œuvre de l'essai ECBT continu, et ainsi de simuler la propreté moteur en présence de telles compositions.

- 20 Pour cela, différents lubrifiants cylindre ont été préparés à partir des composés suivants :
 - huile de base lubrifiante 1 : huiles minérales de groupe I ou Brightstock de masse volumique comprise entre 895 et 915 Kg/m³,
 - huile de base lubrifiante 2 : huiles minérales de groupe I, en particulier dénommée
- 25 Neutral 600NS de viscosité à 40°C de 120 cSt mesurée selon la norme ASTM D7279,
- paquet détergent comprenant un phénate neutre de BN égal à 150 mg KOH/g de phénate, un phénate surbasé de BN égal à 250 mg KOH/g de phénate surbasé, un sulfonate surbasé de BN égal à 400 mg KOH/g de sulfonate surbasé, un dispersant
- 30 de type PIB succinimide, un alcool gras qui est un mélange de monoalcools ayant une chaîne hydrocarbonée comprenant de 16 à 18 atomes de carbone et un agent anti-mousse,
- amine grasse 1 : mélange comprenant 99,9% en poids d'une amine grasse de formule (I) dans laquelle R₁ est un groupement alkyle comprenant de 14 à 16
- 35 atomes de carbone, R₂ est un atome d'hydrogène, d'une amine grasse de formule (I) dans laquelle R₁ est un groupement alkyle comprenant 18 atomes de carbone, R₂ est un atome d'hydrogène et d'une amine grasse de formule (I) dans laquelle R₁ est un groupement alkyle comprenant au moins 20 atomes de carbone, R₂ est un

atome d'hydrogène et ayant un BN mesuré selon la norme ASTM D-2896 égal à 471 mg de potasse par gramme d'amine (Tetrameen OV de la société AKZO NOBEL),

- 5 - amine grasse 2 : mélange comprenant 99,9% d'une tri-amine grasse comprenant un groupement alkyle comprenant de 14 à 16 atomes de carbone, d'une tri-amine grasse comprenant un groupement alkyle comprenant 18 atomes de carbone et d'une tri-amine grasse comprenant un groupement alkyle comprenant au moins 20 atomes de carbone et ayant un BN mesuré selon la norme ASTM D-2896 égal à 420 mg de potasse par gramme d'amine (Triameen OV de la société AKZO NOBEL).
- 10

Les lubrifiants cylindre L₁ et L₂ sont décrits dans le tableau I ; les pourcentages indiqués correspondent à des pourcentages massiques.

Tableau I

Compositions	L ₁ (invention)	L ₂ (comparatif)
Huile de base 1	27	27
Huile de base 2	49	49
Paquet détergent	20,6	20,6
Amine grasse 1	3,4	
Amine grasse 2		3,4

15

Les caractéristiques des lubrifiants cylindre L₁ et L₂ sont décrites dans le tableau II.

Tableau II

Compositions	L ₁ (invention)	L ₂ (comparatif)
BN total	68	68
Dont BN apporté par l'amine grasse (mg KOH/g, ASTM D-2896)	16	14,2
Dont BN apporté par les sels métalliques de carbonate (mg KOH/g, ASTM D-2896)	37,3	37,3

La tenue thermique des lubrifiants L_1 et L_2 a donc été évaluée grâce à l'essai ECBT continu, par lequel est mesurée la masse de dépôts (en mg) générés dans des conditions déterminées. Plus cette masse est faible, meilleure est la tenue thermique et donc meilleure est la propreté moteur.

- 5 Cet essai simule un piston de moteur porté à haute température et sur lequel est projeté le lubrifiant provenant du carter.

L'essai met en œuvre des béciers en aluminium qui simulent la forme de pistons. Ces béciers ont été placés dans un conteneur en verre, maintenu à température contrôlée de l'ordre de 60°C. Le lubrifiant a été placé dans ces conteneurs, eux-mêmes équipés d'une brosse métallique, partiellement immergée dans le lubrifiant.

10 Cette brosse était animée d'un mouvement rotatif à une vitesse de 1000 tours par minute, ce qui crée une projection de lubrifiant sur la surface inférieure du bécier. Le bécier a été maintenu à une température de 310°C par une résistance électrique chauffante, régulée par un thermocouple.

- 15 Dans l'essai ECBT Continu, l'essai a duré 12 heures et la projection de lubrifiant a été continue pendant la durée de l'essai. Cette procédure permet de simuler la formation de dépôts dans l'ensemble piston-segment. Le résultat est le poids de dépôts mesuré sur le bécier.

Une description détaillée de cet essai est donnée dans la publication intitulée

20 « Research and Development of Marine Lubricants in ELF ANTAR France – The relevance of laboratory tests in simulating field performance » par Jean-Philippe ROMAN, MARINE PROPULSION CONFERENCE 2000 – AMSTERDAM – 29-30 MARCH 2000.

25

Les résultats sont regroupés dans le tableau III ci-dessous.

Dans le tableau III a été ajouté le résultat obtenu pour le lubrifiant cylindre de référence L_{ref} décrit ci-dessus.

Tableau III

Compositions	L_1 (invention)	L_2 (comparatif)	L_{ref}
ECBT continu (mg)	220	250	230

- 30 Les résultats montrent que les lubrifiants cylindre selon l'invention présentent une bonne tenue thermique et permettent ainsi d'améliorer la propreté moteur.

Il est à noter que la choix spécifique d'une tetra-amine de formule (I) dans laquelle R_1 est un groupement alkyle comprenant de 16 à 20 atomes de carbone permet

d'améliorer la tenue thermique par rapport à une tri-amine contenant également un groupement alkyle comprenant de 16 à 20 atomes de carbone.

Il est également à noter que le lubrifiant cylindre selon l'invention présente une tenue thermique légèrement améliorée par rapport à l'huile cylindre de référence.

5

Exemple 2: évaluation des propriétés de tenue thermique de lubrifiants cylindre selon l'invention

Il s'agit d'évaluer la tenue thermique de lubrifiants cylindre selon l'invention par la mise en œuvre de l'essai ECBT continu, et ainsi de simuler la propreté moteur en présence de telles compositions.

10

Pour cela, deux lubrifiants cylindre L₃ et L₄ ont été préparés à partir des composés suivants :

- amine grasse 3 : un mélange comprenant 99,9% d'une amine grasse de formule (I) dans laquelle R₁ est un groupement alkyle insaturé comprenant de 18 à 20 atomes de carbone, R₂ est un atome d'hydrogène et d'une amine grasse de formule (I) dans laquelle R₁ est un groupement alkyle saturé comprenant de 18 à 20 atomes de carbone, R₂ est un atome d'hydrogène et ayant un BN mesuré selon la norme ASTM D-2896 égal à 477 mg de potasse par gramme d'amine (Tetrameen T de la société AKZO NOBEL),
- amine grasse 4 : mélange comprenant 99,9% d'une tri-amine grasse comprenant un groupement alkyle insaturé comprenant de 18 à 20 atomes de carbone et d'une tri-amine grasse comprenant un groupement alkyle saturé comprenant de 18 à 20 atomes de carbone et un BN mesuré selon la norme ASTM D-2896 égal à 430 mg de potasse par gramme d'amine (Triameen T de la société AKZO NOBEL),
- les huiles de base 1 et 2 ainsi que le paquet détergent sont identiques à ceux décrits dans l'exemple 1.

15

20

25

Les lubrifiants cylindre L₃ et L₄ sont décrits dans le tableau IV ; les pourcentages indiqués correspondent à des pourcentages massiques.

Tableau IV

Compositions	L ₃ (invention)	L ₄ (comparatif)
Huile de base 1	28,4	28,4
Huile de base 2	48	48
Paquet détergent	20,6	20,6
Amine grasse 3	3	
Amine grasse 4		3

Les caractéristiques des lubrifiants cylindre L₃ et L₄ sont décrites dans le tableau V.
Tableau V

Compositions	L ₃ (invention)	L ₄ (comparatif)
BN total	66	64,8
Dont BN apporté par l'amine grasse (mg KOH/g, ASTM D-2896)	14,3	12,9
Dont BN apporté par les sels métalliques de carbonate (mg KOH/g, ASTM D-2896)	37,3	37,3

- 5 La tenue thermique des lubrifiants L₃ et L₄ a donc été évaluée grâce à l'essai ECBT continu, comme décrit dans l'exemple 1.

Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.

Dans le tableau VI a été ajouté le résultat obtenu pour le lubrifiant cylindre de référence L_{ref} décrit ci-dessus.

- 10 Tableau VI

Compositions	L ₃ (invention)	L ₄ (comparatif)	L _{ref}
ECBT continu (mg)	222	259	230

Les résultats montrent que les lubrifiants cylindre selon l'invention présentent une bonne tenue thermique et permettent ainsi d'améliorer la propreté moteur.

Il est à noter que le choix spécifique d'une tetra-amine de formule (I) dans laquelle

- 15 R₁ est un groupement alkyle comprenant de 18 à 20 atomes de carbone permet d'améliorer la tenue thermique par rapport à une tri-amine contenant également un groupement alkyle comprenant de 18 à 20 atomes de carbone.

Comme pour l'exemple 2, il est à noter que le lubrifiant cylindre selon l'invention présente une tenue thermique légèrement améliorée par rapport à l'huile cylindre de référence.

5 **Exemple 3: évaluation des propriétés de neutralisation de lubrifiants cylindre selon l'invention vis-à-vis de l'acide sulfurique**

Il s'agit d'évaluer l'efficacité de neutralisation vis-à-vis de l'acide sulfurique de lubrifiants cylindre selon l'invention, par la mise en œuvre du test enthalpique décrit ci-dessus.

- 10 Pour cela, les lubrifiants L_1 et L_2 tels que décrits dans l'exemple 1 ont été évalués, ainsi que le lubrifiant cylindre de référence L_{ref} décrit ci-dessus.

Les résultats sont décrits dans le tableau VII.

Tableau VII

Compositions	L_1 (invention)	L_2 (comparatif)	L_{ref}
Indice d'efficacité de neutralisation	405	588	100

15

Ces résultats montrent que l'utilisation d'un lubrifiant cylindre selon l'invention permet d'obtenir une très bonne efficacité de neutralisation vis-à-vis de l'acide sulfurique, cette efficacité étant très supérieure à celle obtenue par l'utilisation d'une huile de référence.

- 20 Il est à noter que l'efficacité de neutralisation obtenue par l'utilisation d'un lubrifiant cylindre selon l'invention est peu éloignée de celle obtenue avec un lubrifiant cylindre comprenant une tri-amine.

- 25 Ainsi, les exemples 1, 2 et 3 démontrent l'intérêt du choix spécifique d'une amine grasse de formule (I) par rapport à d'autres polyamines grasses, permettant d'obtenir à la fois une très bonne efficacité de neutralisation et des propriétés de tenue thermique améliorées, et donc de propreté de l'ensemble piston cylindre améliorées.

30 **Exemple 4: évaluation de la viscosité de lubrifiants cylindre selon l'invention vis-à-vis de l'acide sulfurique**

Il s'agit d'évaluer l'indice de viscosité vis-à-vis de lubrifiants cylindre selon l'invention calculé selon la norme internationale ASTM D2230. .

Pour cela, deux lubrifiants cylindre L₅ et L₆ ont été préparés à partir des composés suivants :

- amine grasse 5 : monoamine oléique éthoxylée et ayant un BN mesuré selon la norme ASTM D-2896 égal à 160 mg de potasse par gramme d'amine (Ethomeen O/12 de la société AKZO NOBEL)
- les huiles de base 1 et 2 ; l'amine grasse 1 ainsi que le paquet détergent sont identiques à ceux décrits dans l'exemple 1.

10 Les lubrifiants cylindre L₅ et L₆ sont décrits dans le tableau VIII ; les pourcentages indiqués correspondent à des pourcentages massiques.

Tableau VIII

Compositions	L ₅ (invention)	L ₆ (comparatif)
Huile de base 1	30	40,4
Huile de base 2	40,4	30
Paquet détergent	20,6	20,6
Amine grasse 1	9	
Amine grasse 5		9

Les caractéristiques des lubrifiants cylindre L₅ et L₆ sont décrites dans le tableau IX.

Tableau IX

Compositions	L ₅ (invention)	L ₆ (comparatif)
BN total	95	68
Dont BN apporté par l'amine grasse (mg KOH/g, ASTM D-2896)	42,4	14,4
Dont BN apporté par les sels métalliques de carbonate (mg KOH/g, ASTM D-2896)	37,3	37,3

Les résultats sont décrits dans le tableau X ; plus l'indice de viscosité est élevé, meilleure est la stabilité de la viscosité en fonction de la température.

Tableau X

Compositions	L ₅ (invention)	L ₆ (comparatif)
Indice d'efficacité de neutralisation	104	94

- 5 Ces résultats montrent que l'incorporation d'une teneur élevée en amine grasse de formule (I) dans un lubrifiant cylindre permet de maintenir une stabilité de la viscosité en fonction de la température satisfaisante, alors que l'incorporation d'une même teneur élevée en amine grasse alcoxylée dans un lubrifiant cylindre dégrade cette stabilité.

10

Exemple 5: évaluation des propriétés de tenue thermique de lubrifiants cylindre selon l'invention

Il s'agit d'évaluer la tenue thermique de lubrifiants cylindre par la mise en œuvre de l'essai ECBT continu, et ainsi de simuler la propreté moteur en présence de telles compositions.

15

Pour cela, le lubrifiant L₇ a été préparé à partir des composés suivants :

- amine grasse 6 : mélange d'amines grasses comprenant 80% d'amine grasse de formule (I) dans laquelle R1 est une chaîne hydrocarbonée comprenant de 16 à 20 atomes de carbone, R2 est un atome d'hydrogène, et 20% d'un mélange de mono-amines et de di-amines grasses et ayant un BN mesuré selon la norme ASTM D-2896 égal à 460 mg de potasse par gramme d'amine (Polyram S de la société CECA)

20

- les huiles de base 1 et 2 et le paquet détergent sont identiques à ceux décrits dans l'exemple 1.

25

Les lubrifiants cylindre L₁ et L₇ sont décrits dans le tableau XI ; les pourcentages indiqués correspondant à des pourcentages massiques.

30

Tableau XI

Compositions	L ₁ (invention)	L ₇ (comparatif)
Huile de base 1	27	27
Huile de base 2	49	49
Paquet détergent	20,6	20,6
Amine grasse 1	3,4	
Amine grasse 6		3,4

Les caractéristiques des lubrifiants cylindres L₁ et L₇ sont décrites dans le tableau XII.

5 Tableau XII

Compositions	L ₁ (invention)	L ₇ (comparatif)
BN total	68	68
Dont BN apporté par l'amine grasse (mg KOH/g, ASTM D-2896)	16	15,6
Dont BN apporté par les sels métalliques de carbonate (mg KOH/g, ASTM D-2896)	37,3	37,3

La tenue thermique des lubrifiants L₁ et L₇ a donc été évaluée grâce à l'essai ECBT continu, comme décrit dans l'exemple 1.

Les résultats sont regroupés dans le tableau XIII.

- 10 Dans le tableau XIII a été ajouté le résultat obtenu pour le lubrifiant cylindre de référence L_{ref} décrit ci-dessus.

Tableau XIII

Compositions	L ₁ (invention)	L ₇ (comparatif)	L _{ref}
ECBT continu (mg)	220	281	230

- 15 Les résultats montrent que les lubrifiants cylindre selon l'invention présentent une bonne tenue thermique et permettent ainsi d'améliorer la propreté moteur.

Ces résultats démontrent l'importance de la présence d'un mélange d'amines grasses ayant une teneur en poids d'amine grasse de formule (I) d'au moins 90% et préférentiellement strictement inférieure à 100% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses dans le lubrifiant cylindre.

- 5 En effet la présence d'un mélange d'amines grasses comprenant une teneur en poids d'amine grasse de formule (I) d'au plus 80% par rapport au poids total du mélange dans un lubrifiant cylindre entraîne une détérioration de la tenue thermique, et ainsi une dégradation de la propreté moteur.
- 10 Ainsi, les exemples 1, 2, 3, 4 et 5 démontrent l'intérêt du choix spécifique d'un mélange d'amines grasses ayant une teneur en poids d'amine grasse de formule (I) d'au moins 90% et préférentiellement strictement inférieure à 100% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses par rapport à des mélanges d'amines grasses ayant une teneur en poids d'amine grasse de formule (I) inférieure à 90%
- 15 par rapport au poids total du mélange, par rapport à d'autres polyamines grasses ou par rapport à des amines alkoxylées, permettant d'obtenir à la fois une très bonne efficacité de neutralisation et des propriétés de tenue thermique améliorées, tout en maintenant une stabilité de la viscosité dans le temps satisfaisante.

REVENDEICATIONS

1. Lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896
 5 supérieur ou égal à 50 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, comprenant :
- au moins une huile de base lubrifiante,
 - au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
 - 10 • au moins un détergent neutre,
 - un mélange d'amines grasses comprenant au moins une amine grasse de formule (I)
- $$\text{R}_1\text{--}[\text{NR}_2(\text{CH}_2)_3]_3\text{--NH}_2$$
- (I)
- 15 dans laquelle :
- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
 - R_2 représente un atome d'hydrogène ou un groupement $\text{--}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$,
 - 20 la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) étant supérieure ou égale à 90% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses, l'amine grasse ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 allant de 150 à 600 milligrammes de potasse par gramme d'amine,
 - le pourcentage massique d'amine grasse par rapport au poids total du lubrifiant étant choisi de manière à ce que le BN apporté par ce composé
 - 25 représente une contribution d'au moins 10 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre et,
 - le pourcentage massique du détergent surbasé par rapport au poids total du lubrifiant étant choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution d'au moins 20
 - 30 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.
2. Lubrifiant selon la revendication 1 dans laquelle la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) est strictement inférieure à 100% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses.
- 35 3. Lubrifiant cylindre selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) va de 90 à 99,9% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses.

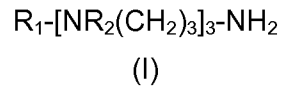
4. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 allant de 50 à 100 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, de préférence de 60 à 90 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant.
- 5 5. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le BN de l'amine grasse déterminé selon la norme ASTM D-2896 va de 250 à 600 milligrammes de potasse par gramme d'amine, de préférence de 300 à 500 milligrammes de potasse par gramme d'amine.
6. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes
10 dans lequel le pourcentage massique d'amine grasse par rapport au poids total du lubrifiant étant choisi de manière à ce que le BN apporté par ce composé représente une contribution de 10 à 60 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, plus préférentiellement de 10 à 30 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.
- 15 7. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le pourcentage massique d'amine grasse par rapport au poids total du lubrifiant est choisi de manière à ce que le BN apporté par ce composé représente au moins 10%, de préférence 10 à 50%, plus préférentiellement 10 à 30% du BN total dudit lubrifiant cylindre.
- 20 8. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le pourcentage massique du mélange d'amines grasses par rapport au poids total de lubrifiant cylindre va de 2 à 10%.
9. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel R₁ représente un groupement alkyle, saturé ou insaturé, linéaire
25 ou ramifié comprenant de 14 à 22 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes de carbone.
10. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel R₂ représente un atome d'hydrogène.
11. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes
30 dans lequel le mélange d'amines grasses se présente sous la forme :
 - d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R₁ représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant de 14 à 16 atomes de carbone et R₂ représente un atome d'hydrogène,
 - d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R₁ représente
35 un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant au moins 18 atomes de carbone et R₂ représente un atome d'hydrogène, et

- d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant au moins 20 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène.
- 5 **12.** Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel le mélange d'amines grasses se présente sous la forme :
 - d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle insaturé linéaire ou ramifié comprenant de 16 à 20 atomes de carbone, de préférence de 18 à 20 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène, et
 - 10 - d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé linéaire ou ramifié comprenant de 16 à 20 atomes de carbone, de préférence de 18 à 20 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène,
- 15 **13.** Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel les détergents surbasés et neutres sont choisis parmi les carboxylates, sulfonates, salicylates, naphténates, phénates, et les détergents mixtes associant au moins deux de ces types de détergents.
- 20 **14.** Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel les détergents surbasés et neutres sont des composés à base de métaux choisis parmi le calcium, le magnésium, le sodium ou le baryum, préférentiellement le calcium ou le magnésium.
- 25 **15.** Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le pourcentage massique du détergent surbasé par rapport au poids total du lubrifiant est choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution strictement supérieure à 20 au BN total dudit lubrifiant cylindre.
- 30 **16.** Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le pourcentage massique du détergent surbasé par rapport au poids total du lubrifiant est choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution allant de 30 à 70 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.
- 35 **17.** Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le pourcentage massique du détergent surbasé et du détergent neutre, par rapport au poids total de lubrifiant, est choisi de manière à ce que le BN organique, apporté par les savons détergents représente une contribution d'au moins 10 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, préférentiellement allant de 10 à 60 milligrammes de potasse par gramme de

lubrifiant, plus préférentiellement de 10 à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.

- 5
18. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le pourcentage massique du détergent surbasé par rapport au poids total de lubrifiant va de 8 à 30%, de préférence de 10 à 30%.
19. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le pourcentage massique du détergent neutre par rapport au poids total de lubrifiant va de 5 à 15%, de préférence de 5 à 10%.
- 10
20. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant en outre un composé supplémentaire choisi parmi :
- les monoalcools gras primaires, secondaires ou tertiaires, dont la chaîne alkyle est saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée et comprenant au moins 12 atomes de carbone, préférentiellement de 12 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, avantagement les monoalcools primaires à chaîne alkyle linéaire saturée,
 - les esters de monoacides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone, préférentiellement les mono- et diesters, avantagement les monoesters de monoalcools et les diesters de polyols dont les fonctions ester sont distantes au plus de quatre atomes de carbone comptés du côté oxygène de la fonction ester.
- 15
- 20
21. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes, dont la viscosité cinématique mesurée selon la norme ASTM D445 à 100°C va de 12,5 à 26,1 cSt, préférentiellement de 16,3 à 21,9 cSt.
- 25
22. Utilisation d'un lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes comme lubrifiant cylindre unique utilisable à la fois avec des fiouls à teneur en soufre inférieure à 1% en poids par rapport au poids total du fioul. et avec des fiouls à teneur en soufre allant de 1 à 3,5% en poids par rapport au poids total du fioul..
- 30
23. Utilisation d'un lubrifiant selon l'une des revendications 1 à 21 pour prévenir la corrosion et/ou réduire la formation de dépôt de sels insolubles métalliques dans les moteurs marins deux temps lors de la combustion de tout type de fioul dont la teneur en soufre est inférieure ou égale à 3,5% en poids par rapport au poids total du fioul..
- 35
24. Concentré d'additifs, pour la préparation de lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 50 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, ledit concentré ayant un BN allant de

100 à 400 mg KOH/g de concentré, et comprenant au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate, au moins un détergent neutre et au moins une amine grasse ayant un BN allant de 150 à 600 mg de potasse/g d'amine selon la norme ASTM D-2896 et de formule (I) :



dans laquelle :

- R₁ représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
- R₂ représente un atome d'hydrogène ou un groupement $\text{--}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$,

le pourcentage massique desdites amines grasses dans le concentré étant choisi de manière à apporter au dit concentré une contribution de BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 allant de 20 à 300 milligrammes de potasse par gramme de concentré.