

Description

Titre : Composé spiro comme additif détergent dans des lubrifiants pour moteurs marins

5 Domaine technique

La présente invention concerne le domaine des compositions lubrifiantes, et plus particulièrement le domaine des compositions lubrifiantes destinées à la lubrification de moteurs marins, notamment de moteurs marins deux temps ou quatre temps. Elle concerne plus particulièrement l'utilisation de composés spiro à titre d'additifs détergents dans des
10 lubrifiants pour moteurs marins.

De manière avantageuse, l'invention permet d'accéder à un lubrifiant présentant d'excellentes propriétés de détergence et de stabilité à l'oxydation, tout en maintenant un faible taux de cendres.

15 Technique antérieure

Les moteurs marins, tels que les moteurs marins à deux temps ou à quatre temps, mettent en œuvre des lubrifiants, dits encore « huiles marines », assurant la lubrification des différentes pièces du moteur. Par exemple, les moteurs marins deux temps lents à crosse mettent en œuvre, d'une part, des huiles « cylindre » assurant la lubrification de l'ensemble piston-
20 cylindre ou de la zone piston-segment-chemise et, d'autre part, des huiles « système », assurant la lubrification de toutes les parties en mouvement autres que l'ensemble piston-cylindre ou hors de l'ensemble piston-segment-chemise.

Jusqu'à il y a peu de temps, la basicité était un critère décisif dans la formulation des huiles lubrifiantes, en particulier des huiles cylindres. En effet, les huiles lubrifiantes au sein de
25 l'ensemble piston cylindre sont au contact avec les résidus de combustion du carburant, ces résidus pouvant contenir, lorsqu'ils proviennent de carburants à haute teneur en soufre, des quantités importantes de gaz acides. De fait, lors de la combustion de carburants à haute teneur en soufre, des gaz acides se forment : ce sont notamment des oxydes de soufre (SO_2 , SO_3), qui sont ensuite hydrolysés, lors du contact avec l'humidité présente dans les gaz de
30 combustion et/ou dans l'huile, pour générer de l'acide sulfureux (HSO_3) ou sulfurique (H_2SO_4).

- La capacité de neutralisation des huiles lubrifiantes, exprimée par son indice de base (ou BN ou « Base number » en terminologie anglo-saxonne, parfois dénommé TBN pour « Total Base Number » en terminologie anglo-saxonne), mesurée selon la norme ASTM D-2896, était ainsi un critère de choix, permettant d'ajuster la basicité du lubrifiant mis en œuvre à la
- 5 teneur en soufre du carburant utilisé, afin de pouvoir neutraliser la totalité du soufre contenu dans le carburant et susceptible de se transformer en acide sulfurique par combustion. Ainsi, plus la teneur en soufre d'un carburant était élevée, plus le BN du lubrifiant marin devait être élevé. Les lubrifiants marins disponibles sur le commerce peuvent ainsi présenter des BN allant jusqu'à 140 mg KOH/g.
- 10 La basicité souhaitée pour le lubrifiant était classiquement apportée par des détergents surbasés par des sels métalliques insolubles, notamment des carbonates métalliques comme le carbonate de calcium. Ces détergents sont notamment des savons métalliques de type salicylate, phénate, sulfonate, carboxylate, qui forment des micelles où les particules de sels métalliques insolubles sont maintenues en suspension. Une partie du BN peut également être
- 15 apportée par des détergents métalliques non surbasés ou « neutres ».

Avec les nouvelles motorisations et nouveaux carburants, la basicité du lubrifiant requise pour répondre aux nouveaux besoins n'est plus si critique, voire même une réduction des détergents classiques surbasés devient nécessaire.

- 20 De fait, de nouvelles réglementations établies au regard des préoccupations environnementales ont imposé des limitations en termes de taux de soufre dans les carburants utilisés sur les navires, ce qui implique également de réduire la teneur en détergents métalliques au niveau des huiles lubrifiantes des moteurs marins.

- En effet, un excès de détergents métalliques, et donc de sites basiques, par rapport à un
- 25 carburant à faible teneur en soufre mis en œuvre, est susceptible d'induire 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 (typiquement, de carbonate de calcium) et présentant une dureté élevée, principalement sur la couronne de piston du moteur et, à terme, peut conduire à un
- 30 risque d'usure excessive de type polissage chemise.

Il est connu que les cendres sulfatées, ainsi que le phosphore et le soufre, peuvent endommager les systèmes de post-traitement des gaz d'échappement qui équipent désormais

tous les nouveaux véhicules pour éliminer les émissions nocives telles que les NOx, le CO ou les suies.

Également, un filtre encrassé à cause des matières imbrûlées peut induire une augmentation de la consommation de carburant et résulte ainsi en un gaspillage de carburant, ce qui va à l'encontre des propriétés recherchées en termes de réduction de la consommation de carburant marin.

Ainsi, il apparaît nécessaire de réduire la teneur en détergents métalliques, en particulier en détergents métalliques surbasés, typiquement à base de carbonate de calcium, mis en œuvre dans les lubrifiants marins.

Toutefois, une diminution de la teneur en détergents métalliques revient également à réduire les capacités détergentes des lubrifiants en deçà des niveaux requis.

Or, il est indispensable que les lubrifiants pour moteurs marins, étant directement en contact avec le moteur, et notamment avec la partie chaude du moteur, comme par exemple l'ensemble piston-cylindre, présentent une bonne stabilité à des températures élevées, afin de réduire ou empêcher la formation de dépôts en surface des pièces métalliques, nocifs pour le moteur.

Par conséquent, il existe un besoin de disposer de nouveaux composés, alternatifs aux détergents métalliques, notamment aux détergents métalliques surbasés, aptes à procurer au lubrifiant marin, les propriétés de détergence souhaitées, en générant peu de cendres, et permettant ainsi d'assurer, dans les conditions de températures élevées rencontrées dans les moteurs marins, de bonnes propriétés en termes de propreté du moteur.

Par exemple, le document WO 2014/180843 propose un lubrifiant cylindre pour moteur marin, utilisable à la fois avec des fiouls à haute teneur en soufre et des fiouls à basse teneur en soufre, et ayant notamment une bonne tenue thermique, associant un détergent métallique surbasés par des sels métalliques de carbonate, un détergent neutre et une amine grasse de BN spécifique, en particulier une tétra-amine.

Les demandes WO 2018/220007 et WO 2018/220009 proposent par exemple la mise en œuvre de composés dérivés de l'acide salicylique, produits de la réaction entre l'acide salicylique, un composé de bore et un composé aminé, par exemple de type polyamine, pour formuler des compositions lubrifiantes pour moteurs marins, en particulier pour moteurs

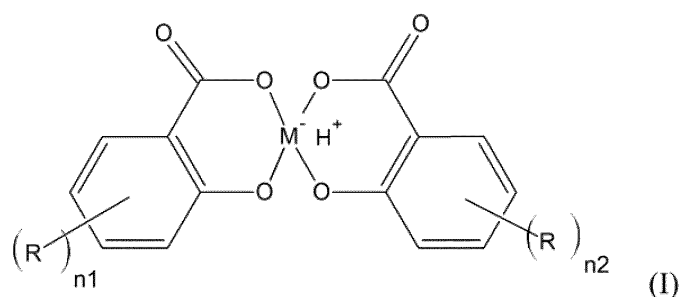
marins deux-temps, combinant de bonnes propriétés anti-corrosion, de résistance à l'usure et de bonnes performances de détergence.

Exposé de l'invention

- 5 La présente invention vise à proposer un moyen pour apporter à un lubrifiant, destiné à la lubrification d'un moteur marin, d'excellentes propriétés de détergence en ayant un faible impact sur la teneur en cendres.

Plus particulièrement, l'invention concerne, selon un premier de ses aspects, l'utilisation, à titre d'additif détergent dans une composition lubrifiante destinée à un moteur marin, par
 10 exemple un moteur deux temps ou quatre temps, d'au moins un composé spiro de formule (I) suivante

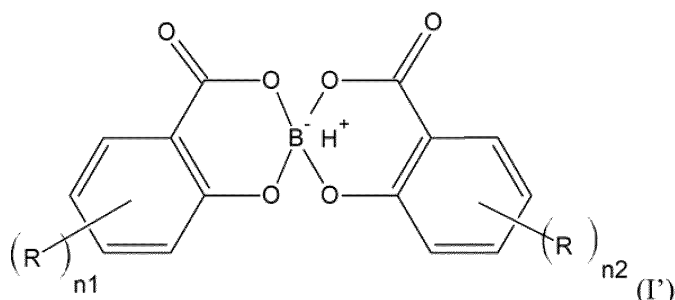
[Chem 1]



dans laquelle :

- 15 M est un atome choisi parmi le bore (B) et l'aluminium (Al), en particulier est un atome de bore ;
 n1 et n2 valent, indépendamment l'un de l'autre, 0, 1 ou 2 ; et
 R représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné comprenant de 1 à 50 atomes de carbone, en particulier de 5 à 20 et plus particulièrement de 5 à 20
 20 atomes de carbone.

De préférence, le composé spiro mis en œuvre selon l'invention est de formule (I) précitée, dans laquelle M est un atome de bore. Autrement dit, selon ce mode de réalisation particulier, le composé spiro est un composé dit « composé spiroboronate », de formule (I') suivante :



dans laquelle n_1 , n_2 et R sont tels que définis précédemment.

Par « additif détergent » au sens de la présente invention, on entend désigner un composé qui, introduit au niveau d'une huile lubrifiante, permet d'apporter et/ou accroître ses capacités de détergence et donc de diminuer, d'empêcher, voire de supprimer les dépôts dans le moteur.

On désignera plus simplement, dans la suite du texte, sous l'appellation « composé spiro » selon l'invention, un composé spiro de formule (I) telle que définie ci-dessus, en particulier un composé spiroboronate de formule (I') telle que définie ci-dessus. Des exemples de composés spiro considérés selon l'invention sont décrits plus précisément dans la suite du texte.

On désigne plus simplement sous l'appellation « lubrifiant marin », un lubrifiant destiné à la lubrification d'un moteur marin. Les lubrifiants marins considérés selon l'invention sont appropriés pour une mise en œuvre pour la lubrification de moteurs marins deux temps ou quatre temps, notamment pour des moteurs marins deux temps.

Il peut s'agir d'un lubrifiant dit « lubrifiant cylindre » mis en œuvre pour la lubrification de l'ensemble piston-cylindre du moteur, d'un lubrifiant dit « lubrifiant système », mis en œuvre pour la lubrification de toutes les parties en mouvement du moteur hors l'ensemble piston-cylindre, ou encore d'un lubrifiant dit « lubrifiant carter » mis en œuvre pour la lubrification de l'ensemble du moteur, y compris l'ensemble piston-cylindre, en particulier dans un moteur 4-temps.

L'invention concerne encore, selon un autre de ses aspects, une composition lubrifiante destinée à la lubrification d'un moteur marin, notamment d'un moteur deux-temps ou quatre-temps, comprenant au moins :

- une ou plusieurs huiles de base ;

- au moins un composé spiro de formule (I) tel que défini précédemment et détaillé dans la suite du texte, en particulier au moins un composé spiroboronate de formule (I').

Selon un mode de réalisation particulier, une composition lubrifiante selon l'invention comprend, outre le ou lesdits composés spiro selon l'invention, un ou plusieurs autres additifs détergents, en particulier choisis parmi les additifs détergents métalliques classiquement utilisés dans le domaine des lubrifiants, notamment à base de calcium ou de magnésium.

Comme illustré dans les exemples qui suivent, les inventeurs ont découvert que la mise en œuvre d'un composé spiro selon l'invention permet d'accéder à un lubrifiant marin présentant des propriétés de tenue thermique équivalentes, et même améliorées, comparativement à un lubrifiant incorporant des détergents métalliques conventionnels, et donc d'assurer une bonne propreté moteur, notamment de la zone segment-piston-cylindre. Les propriétés de détergence du lubrifiant marin peuvent être appréciées *via* l'évaluation des performances du lubrifiant en termes de tenue thermique par des essais de type ECBT, tels que décrits dans la publication intitulée « *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.

Ces essais rendent compte de la tendance du lubrifiant marin à former des dépôts/vernis dans les conditions rencontrées lors de sa mise en œuvre au niveau d'un moteur marin, en particulier au niveau de la zone segment-piston-cylindre du moteur.

D'autre part, le ou lesdits composés spiro, mis en œuvre à titre d'additifs détergents selon l'invention, génèrent peu de cendres comparativement aux détergents métalliques classiques.

Dès lors, l'incorporation au niveau d'un lubrifiant marin d'un ou plusieurs composés spiro selon l'invention permet avantageusement d'accroître les capacités de détergence du lubrifiant, sans impacter négativement la teneur en cendres générées par le lubrifiant.

Avantageusement, comme illustré dans les exemples, il est possible de mettre en œuvre un ou plusieurs composés spiro selon l'invention, pour remplacer partiellement les détergents métalliques classiquement mis en œuvre dans un lubrifiant marin et indésirables compte-

tenu des cendres qu'ils engendrent, tout en conservant, voire même en améliorant, la tenue thermique du lubrifiant marin, et donc sa capacité de détergence.

De manière avantageuse, il est ainsi possible de réduire les effets néfastes en termes de taux de cendres, notamment sulfatées, liés à l'utilisation des détergents métalliques, en particulier des détergents surbasés, sans pour autant impacter, voire en améliorant, les propriétés de tenue thermique et de détergence du lubrifiant.

Une composition lubrifiante selon l'invention permet ainsi de combiner d'excellentes propriétés de détergence et un faible taux de cendres, en particulier de cendres sulfatées.

Avantageusement, la mise en œuvre d'un composé spiro selon l'invention permet ainsi d'accéder à une composition lubrifiante marine présentant de bonnes propriétés en termes de propreté moteur, notamment dans la zone segment-piston-cylindre d'un moteur marin, en particulier de l'ensemble piston cylindre.

De manière avantageuse, comme illustré dans les exemples, la mise en œuvre d'un composé spiro selon l'invention permet en outre d'accroître de manière significative la stabilité à l'oxydation du lubrifiant marin.

Ainsi, la mise en œuvre d'un composé spiro selon l'invention permet d'accéder à un lubrifiant marin présentant, dans les conditions de température rencontrées au niveau du moteur marin, d'excellentes propriétés de tenue thermique, de propreté moteur et de stabilité à l'oxydation, avec un taux de cendres réduit.

Par ailleurs, avantageusement, comme illustré dans les exemples qui suivent, les composés spiro selon l'invention, du fait notamment de la configuration tétra-covalente de l'atome de bore ou d'aluminium, ne sont pas hydrolysables.

Autrement dit, les composés spiro selon l'invention, en particulier les composés spiroboronates selon l'invention, présentent une excellente stabilité lorsqu'ils sont mis en contact avec de l'eau (qui serait par exemple issue de la combustion du carburant ou de la condensation). L'absence de décomposition/dégradation des composés spiro en présence d'eau permet notamment de prévenir, lors de la mise en œuvre de la composition lubrifiante selon l'invention, la formation d'acide borique, produit classé CMR (cancérogène, mutagène et reprotoxique).

L'invention concerne encore un procédé ou une méthode pour accroître la capacité de détergence d'une composition lubrifiante destinée à un moteur marin, en particulier d'une composition lubrifiante mettant en œuvre une teneur réduite en détergents métalliques, notamment en carbonate de calcium, voire exempte de détergent métallique, comprenant

5 l'ajout à ladite composition lubrifiante d'au moins un composé spiro selon l'invention.

Le procédé ou la méthode selon l'invention permet avantageusement d'accroître la capacité de détergence de ladite composition, tout en maintenant un faible taux de cendres.

L'invention concerne encore, selon un autre de ses aspects, un procédé ou une méthode de

10 détergence d'un moteur marin, en particulier d'un moteur quatre temps ou deux temps, comprenant une étape de mise en contact d'au moins une pièce mécanique dudit moteur marin, en particulier d'au moins une partie des segments, piston et/ou cylindre dudit moteur marin, avec une composition lubrifiante selon l'invention telle que définie ci-dessus.

15 Elle concerne encore l'utilisation d'au moins un composé spiro selon l'invention dans un lubrifiant destiné à la lubrification d'un moteur marin, notamment de l'ensemble piston-cylindre d'un moteur marin, pour améliorer la propreté moteur.

L'invention concerne encore, selon un autre de ses aspects, un procédé ou une méthode de

20 lubrification d'un moteur marin, en particulier d'un moteur quatre temps ou deux temps, comprenant une étape de mise en contact d'au moins une pièce mécanique dudit moteur marin, en particulier d'au moins une partie des segments, piston et/ou chemise dudit moteur marin, avec une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus.

25 D'autres caractéristiques, variantes et avantages de la mise en œuvre d'un composé spiro selon l'invention pour la formulation d'un lubrifiant marin ressortiront mieux à la lecture de la description et des exemples qui suivent, donnés à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

30 Dans la suite du texte, les expressions « compris entre ... et ... », « allant de ... à ... » et « variant de ... à ... » sont équivalentes et entendent signifier que les bornes sont incluses, sauf mention contraire.

Brève description des dessins

La figure 1 présente la distribution des tailles des particules pour l'émulsion de spiroboronate dans l'eau obtenue après agitation par pale (figure 1a) et après agitation Ultra-Turrax® (figure 1b), comme décrit en exemple 4.

- 5 La figure 2 présente les spectres RMN du spiroboronate pur (figure 2a) et du résidu (figure 2b) obtenu comme décrit en exemple 4.

Description détaillée

Composé SPIRO

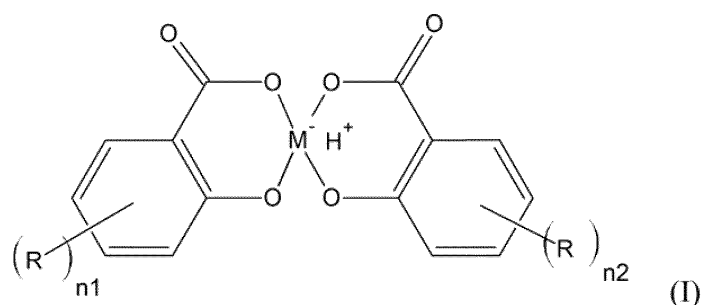
- 10 Comme indiqué précédemment, l'invention repose sur la mise en œuvre, dans un lubrifiant pour moteur marin, d'un ou plusieurs composés spiro spécifiques, à titre d'additif(s) détergent(s).

Il est entendu que l'invention peut mettre en œuvre un unique composé spiro ou un mélange d'au moins deux composés spiro distincts, notamment trois ou quatre composés spiro distincts, en particulier tels que définis ci-dessous.

- 15

Comme mentionné précédemment, le composé spiro considéré selon l'invention est de formule (I) suivante :

[Chem 2]



- 20 dans laquelle :

M est un atome choisi parmi le bore et l'aluminium, en particulier est un atome de bore ;

n1 et n2 valent, indépendamment l'un de l'autre, 0, 1 ou 2 ; et

R représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné comprenant de 1 à 50 atomes de carbone, en particulier de 5 à 20 atomes de carbone.

- 25

Les groupements hydrocarbonés considérés selon l'invention peuvent être éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes, par exemple -O-, -NH-, -N= ou -S-, en

particulier -O- ou -NH- ; et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes -OH, -NH₂ et -SH, en particulier -OH ou -NH₂.

Selon un mode de réalisation particulier, les groupements R¹ et R² sont uniquement composés d'atomes de carbone et d'hydrogène.

- 5 Les groupements hydrocarbonés peuvent être notamment des groupes alkyles, alcényles, aryles ou aralkyles.

Selon un mode de réalisation particulier, les substituants R représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné, de préférence une chaîne aliphatique, linéaire ou ramifiée, comprenant de 3 à 50 atomes de carbone, en particulier de 3 à 30 atomes de
10 carbone, notamment de 5 à 25 atomes de carbone et plus particulièrement de 8 à 20 atomes de carbone.

En particulier, les substituants R peuvent représenter, indépendamment l'un de l'autre, une chaîne aliphatique, linéaire ou ramifiée, en particulier une chaîne alkyle, de préférence linéaire, en C₁ à C₅₀; en particulier en C₃ à C₃₀, notamment en C₅ à C₂₅ et plus
15 particulièrement en C₈ à C₂₀, par exemple en C₁₀ ou en C₁₆.

Selon un mode de réalisation particulier, n1 et n2 valent 0.

Selon un autre mode de réalisation particulier, n1 et n2 valent 1 ou 2.

Lorsque n1 vaut 2 ou n2 vaut 2, les groupements R, portés par un même cycle, peuvent être
20 identiques ou différents.

En particulier, le composé spiro peut être de formule (I) précitée, dans laquelle n1 et n2 valent 1 ; les substituants R pouvant être identiques ou différents, de préférence identiques.

Selon un mode de réalisation particulier, le composé spiro est de formule (I) précitée, dans laquelle :

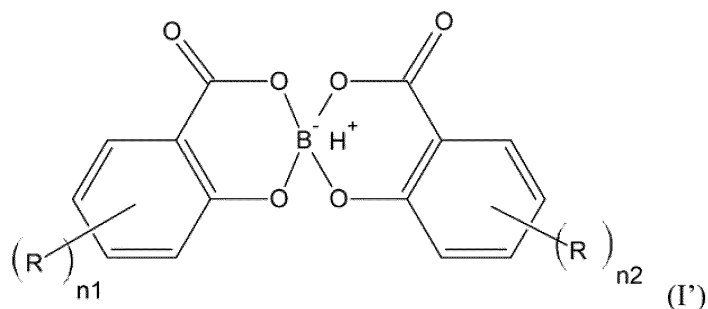
- 25 n1 et n2 valent 1 ; et

les groupements R, identiques, représentent des groupes alkyles, de préférence linéaires, en C₁ à C₅₀, en particulier en C₃ à C₃₀, notamment en C₅ à C₂₅ et plus particulièrement en C₈ à C₂₀, encore plus préférentiellement en C₁₆.

- 30 Selon un mode de réalisation préféré, le composé spiro est de formule (I) dans laquelle M est un atome de bore.

Autrement dit, selon ce mode de réalisation particulier, le composé spiro peut être un composé dit spiroboronate, de formule (I') suivante :

[Chem 3]

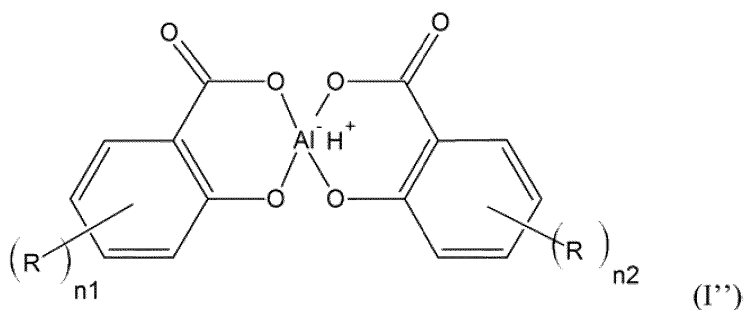


5 dans laquelle R, n1 et n2 sont tels que définis précédemment.

Selon un autre mode de réalisation particulier, le composé spiro est de formule (I) dans laquelle M est un atome d'aluminium.

Autrement dit, selon ce mode de réalisation particulier, le composé spiro peut être un composé dit spiroaluminate, de formule (I'') suivante :

10 [Chem 4]



dans laquelle n1, n2 et R sont tels que définis précédemment.

15 L'invention concerne ainsi, selon un autre de ses aspects, un composé spiro de formule (I) précitée, dans laquelle :

- M est un atome d'aluminium ;

- n1 et n2 valent, indépendamment l'un de l'autre, 0, 1 ou 2, au moins l'un des n1 et n2 valant 1 ou 2 ; de préférence n1 et n2 valent 1 ;

20 - les groupements R représentent, indépendamment l'un de l'autre, une chaîne aliphatique, linéaire ou ramifiée, en particulier une chaîne alkyle, de préférence linéaire, comprenant de

5 à 50 atomes de carbone, en particulier de 6 à 30 atomes de carbone, notamment de 8 à 25 atomes de carbone et plus particulièrement de 10 à 20 atomes de carbone.

- Autrement dit, l'invention concerne un composé de type spiroaluminate de formule (I'')
- 5 précitée, dans laquelle :
- n1 et n2 valent, indépendamment l'un de l'autre, 0, 1 ou 2, au moins l'un des n1 et n2 valant 1 ou 2 ; de préférence n1 et n2 valent 1 ; et
 - les groupements R représentent, indépendamment l'un de l'autre, une chaîne aliphatique, linéaire ou ramifiée, en particulier une chaîne alkyle, de préférence linéaire, comprenant de
- 10 5 à 50 atomes de carbone, en particulier de 6 à 30 atomes de carbone, notamment de 8 à 25 atomes de carbone et plus particulièrement de 10 à 20 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation particulier, le composé de type spiroaluminate selon l'invention est de formule (I'') dans laquelle :

- 15 - n1 et n2 valent 1 ; et
- les groupements R, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent des chaînes alkyles, de préférence linéaires, comprenant de 5 à 50 atomes de carbone, en particulier de 6 à 30 atomes de carbone, notamment de 8 à 25 atomes de carbone et plus particulièrement de 10 à 20 atomes de carbone.

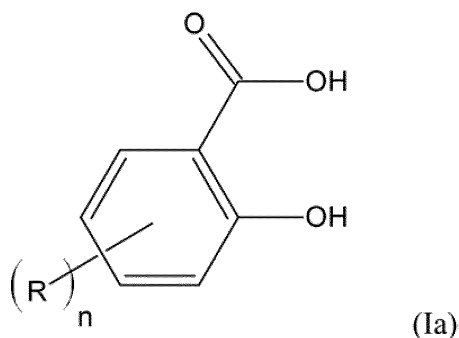
20

Le composé spiro mis en œuvre selon l'invention peut être préparé à partir de l'acide salicylique ou un dérivé d'acide salicylique et d'un composé de bore ou un composé d'aluminium.

Plus particulièrement, il peut être obtenu par réaction :

- 25 - d'au moins un composé choisi parmi l'acide salicylique et ses dérivés, de formule (Ia) suivante :

[Chem 5]



dans laquelle R est tel que défini précédemment et n est tel que défini précédemment pour n1 et n2 ; et

- d'au moins un composé boré ou d'aluminium, en particulier de l'acide borique ou de l'hydroxyde d'aluminium.

La préparation du composé spiro mis en œuvre dans la composition lubrifiante selon l'invention ne fait intervenir aucune étape, ultérieure à la réaction de l'acide salicylique ou de l'un de ses dérivés avec ledit composé de bore ou d'aluminium, de réaction avec un composé aminé, comme c'est le cas par exemple dans le cadre de la préparation des composés proposés dans les demandes WO2018/220007 et WO2018/220009.

L'acide salicylique et ses dérivés de formule (Ia) précitée peuvent être synthétisés selon des méthodes de synthèse connues de l'homme du métier ou être disponibles commercialement.

Le composé boré (autrement dit, à base de bore) peut être notamment choisi parmi l'acide borique ($B(OH)_3$), les acides boroniques, les esters boriques et boroniques, l'oxyde de bore et les complexes d'acide borique.

En particulier, le composé boré peut être choisi parmi l'acide borique ; l'oxyde de bore ; les complexes d'acide borique ; les borates de trialkyle, en particulier dans lesquels les groupes alkyles comprennent indépendamment les uns des autres de 1 à 4 atomes de carbone ; les acides boroniques présentant un groupement C_1 - C_{12} alkyle; les acides boriques substitués par deux groupements alkyles, en particulier en C_1 à C_{12} ; les acides boriques substitués par deux groupements aryles, en particulier en C_6 à C_{12} ; les acides boriques substitués par un ou deux groupements aralkyle, en particulier en C_7 à C_{12} , et des dérivés de ces composés obtenus par substitution d'au moins un groupe alkyle par un ou plusieurs groupe alcoxy.

Les complexes d'acide borique sont notamment des complexes du bore avec une ou plusieurs molécules comprenant une ou plusieurs fonctions alcools.

Selon un mode de réalisation particulier, le composé de bore est l'acide borique.

- 5 Le composé d'aluminium (autrement dit, à base d'aluminium) peut être notamment choisi parmi l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$), l'oxyde d'aluminium, le sulfate d'aluminium (Al_2SO_4)₃.

10 Il appartient à l'homme du métier d'ajuster les conditions de réaction entre le ou lesdits composés (Ia) et le composé de bore ou d'aluminium pour obtenir le composé spiro souhaité. En particulier, la réaction peut être opérée dans un milieu solvant constitué d'un ou plusieurs solvants apolaires et/ou solvants polaires protiques.

Le milieu solvant peut être constitué d'un ou plusieurs solvants choisis parmi le naphta, les solvants polaires protiques, tels que l'eau et les alcools, par exemple le méthanol, l'éthanol, 15 le propanol, le butanol ; et leurs mélanges.

Avantageusement, la réaction entre l'acide salicylique ou l'un de ses dérivés de formule (Ia) précitée et le composé de bore ou d'aluminium pour obtenir le composé spiro souhaité, en particulier la réaction entre l'acide salicylique ou l'un de ses dérivés de formule (Ia) et le composé de bore pour obtenir le composé spiroboronate souhaité, peut être opérée dans un 20 milieu solvant aprotique apolaire, en particulier dans le toluène.

Dans le cadre de l'invention, on entend par :

- « groupement hydrocarboné », un radical saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, aromatique ou non, comprenant du carbone et de l'hydrogène ;
- 25 - « chaîne aliphatique », un groupe hydrocarboné constitué exclusivement d'atomes de carbone et d'hydrogène, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, non aromatique. De préférence, une chaîne aliphatique est une chaîne alkyle
- « alkyle », un groupe aliphatique saturé, linéaire ou ramifié ; par exemple, un alkyle en C_x à C_z représente une chaîne carbonée saturée de x à z atomes de carbone, linéaire ou ramifiée ;
- 30 - « alcényle », un groupe aliphatique mono- ou poly-insaturé, linéaire ou ramifié ;
- « cycloalkyle », un groupe alkyle cyclique, par exemple un cycloalkyle en C_x à C_z représente un groupe carboné cyclique de x à z atomes de carbone, par exemple un

cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle ;

- « aryle », un groupe aromatique mono- ou polycyclique, en particulier comprenant entre 6 et 10 atomes de carbones. A titre d'exemple de groupe aryle, on peut citer les groupes phényle ou naphthyle ;

- 5 - « aralkyle », un groupe aryle tel que défini précédemment, substitué par au moins un groupe alkyle tel que défini précédemment.

Le ou lesdits composés spiro sont avantageusement mis en œuvre en une teneur suffisante pour accéder au niveau requis de capacité de détergence du lubrifiant marin. De manière
10 avantageuse, même une faible quantité de composé(s) spiro, en particulier inférieure à 3 % massique, par rapport à la masse totale de ladite composition lubrifiante, permet d'accéder à la capacité de détergence requise, même en l'absence de détergents métalliques tels que des détergents à base de calcium.

Bien entendu, la quantité mise en œuvre en composé(s) spiro peut être ajustée en fonction
15 de la composition du lubrifiant marin, et plus particulièrement compte-tenu de la présence ou non et de la quantité mise en œuvre en autre(s) additif(s) détergent(s), notamment métallique(s), par exemple de détergents surbasés et/ou neutres à base de calcium, présents au niveau du lubrifiant.

20 D'une manière générale, le ou lesdits composés spiro considérés selon l'invention, en particulier tels que définis précédemment, peuvent être mis en œuvre à raison de 0,1 à 20 % massique, en particulier de 0,2 à 15 % massique, notamment de 0,5 à 10 %, et plus particulièrement de 0,5 à 5 % massique, par rapport à la masse totale de ladite composition lubrifiante marine.

25

COMPOSITION LUBRIFIANTE

Une composition lubrifiante pour moteurs marins telle que considérée selon l'invention comprend plus particulièrement une ou plusieurs huiles de base et, éventuellement, d'autres additifs classiquement considérés dans les lubrifiants marins.

30 Il est entendu que la nature et la quantité des autres additifs sont adaptées au regard de la destination du lubrifiant, et plus particulièrement au regard du type de moteur marin auquel il est destiné.

Huile de base

De manière conventionnelle, un lubrifiant marin selon l'invention comprend une ou plusieurs huiles de base.

- 5 Ces huiles de base peuvent être choisies parmi les huiles de base conventionnellement utilisées dans le domaine des lubrifiants marins, telles que les huiles minérales, synthétiques ou naturelles, animales ou végétales ou leurs mélanges.

Il peut s'agir d'un mélange de plusieurs huiles de base, par exemple un mélange de deux, trois ou quatre huiles de base.

- 10 Les huiles de base des lubrifiants marins considérés selon l'invention peuvent être en particulier des huiles d'origines minérales ou synthétiques appartenant aux groupes I à V selon les classes définies dans la classification API (ou leurs équivalents selon la classification ATIEL) et présentées dans le tableau A ci-dessous ou leurs mélanges.

[Tableau 1]

	Teneur en saturés	Teneur en soufre	Indice de viscosité (VI)
Groupement I Huiles minérales	< 90 %	> 0,03 %	$80 \leq VI < 120$
Groupement II Huiles hydrocraquées	≥ 90 %	$\leq 0,03$ %	$80 \leq VI < 120$
Groupement III Huiles hydrocraquées ou hydro-isomérisées	≥ 90 %	$\leq 0,03$ %	≥ 120
Groupement IV	Polyalphaoléfines (PAO)		
Groupement V	Esters et autres bases non incluses dans les groupes I à IV		

Tableau A

Les huiles de base minérales incluent tous types d'huiles de base obtenues par distillation atmosphérique et sous vide du pétrole brut, suivies d'opérations de raffinage telles qu'extraction au solvant, désalphaltage, déparaffinage au solvant, hydrotraitement, hydrocraquage, hydroisomérisation et hydrofinition. Les bases minérales du Groupe I sont

par exemple les bases appelées Neutral Solvant (comme par exemple, 150NS, 330NS, 500NS ou 600NS) ou le Brightstock.

Les huiles de base synthétiques peuvent être des esters d'acides carboxyliques et d'alcools, des polyalphaoléfinés ou encore des polyalkylène glycol (PAG) obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'oxydes d'alkylène comprenant de 2 à 8 atomes de carbone, en particulier de 2 à 4 atomes de carbone. Les polyalphaoléfinés utilisées comme huiles de base sont par exemple obtenues à partir de monomères comprenant 4 à 32 atomes de carbone, par exemple à partir de décène, d'octène ou de dodécène, et dont la viscosité à 100°C est comprise entre 1,5 et 15 mm².s⁻¹ selon la norme ASTM D445. Leur masse moléculaire moyenne est généralement comprise entre 250 et 3000 selon la norme ASTM D5296.

Des mélanges d'huiles synthétiques et minérales, pouvant être biosourcées, peuvent également être employés.

Il n'existe généralement aucune limitation quant à l'emploi d'huiles de base différentes dans la composition lubrifiante, si ce n'est qu'elles doivent avoir des propriétés, notamment de viscosité, d'indice de viscosité, de teneur en soufre ou de résistance à l'oxydation, adaptées à une utilisation pour la lubrification des moteurs marins.

En particulier, les compositions lubrifiantes selon l'invention ont un grade viscosimétrique SAE-20, SAE-30, SAE-40, SAE-50 ou SAE-60 selon la classification SAEJ300, équivalent à une viscosité cinématique à 100 °C comprise entre 5,6 et 26,1 mm²/s mesurée selon la norme ASTM D445.

Les huiles de grade 40 ont une viscosité cinématique, mesurée selon la norme ASTM D445, à 100°C comprise entre 12,5 et 16,3 mm²/s. Les huiles de grade 50 ont une viscosité cinématique, mesurée selon la norme ASTM D445, à 100°C comprise entre 16,3 et 21,9 mm²/s. Les huiles de grade 60 ont une viscosité cinématique, mesurée selon la norme ASTM D445, à 100°C comprise entre 21,9 et 26,1 mm²/s.

La ou les huiles de base peuvent être présentes dans une composition lubrifiante selon l'invention en une teneur d'au moins 50 % massique, par rapport à sa masse totale, en particulier d'au moins 60 % massique, plus particulièrement allant de 65 à 99 % massique et de préférence de 70 à 98 % massique, par exemple allant de 65 % à 95 % massique.

ADDITIFS

Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre tous types d'additifs usuellement mis en œuvre dans les lubrifiants marins.

Il est entendu que la nature des autres additifs mis en œuvre est choisie de manière à ne pas
5 impacter négativement les propriétés recherchées pour le lubrifiant marin.

Ces additifs peuvent être introduits isolément et/ou sous la forme d'un mélange, ou « paquet d'additifs », à l'image de ceux déjà disponibles à la vente pour les formulations de lubrifiants commerciaux pour moteurs marins.

Ces additifs, distincts du ou desdits composés spiro, peuvent être notamment choisis parmi
10 d'autres additifs détergents, distincts du ou desdits composés spiro, en particulier des additifs détergents métalliques surbasés et neutres, des additifs organiques basiques améliorant l'indice de base total (TBN), des additifs anti-usure, des additifs dispersants, un améliorant de l'indice de viscosité (VI), des épaississants, des agents anti-mousse, des additifs anti-oxydants, des additifs anti-rouille et leurs mélanges.

15

Autres détergents

Un lubrifiant marin considéré selon l'invention, incorporant un ou plusieurs composés spiro selon l'invention, en particulier tels que définis précédemment, peut comprendre un ou plusieurs autres additifs détergents, en particulier un ou plusieurs additifs détergents
20 métalliques.

Comme évoqué précédemment, les détergents métalliques sont connus de l'homme du métier pour procurer de hauts niveaux de détergence. Ces composés métalliques présentent toutefois l'inconvénient d'être générateurs de cendres sulfatées.

Il s'agit généralement de composés anioniques comprenant une longue chaîne
25 hydrocarbonée lipophile et une tête hydrophile, le cation associé pouvant être un cation métallique d'un métal alcalin ou alcalinoterreux

Ils sont généralement choisis parmi les sels de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux d'acides carboxyliques, notamment les sulfonates, les salicylates, les naphthénates, les phénates, les carboxylates et les mélanges de ceux-ci. Les métaux alcalins et alcalino-terreux
30 sont préférentiellement le calcium, le magnésium, le sodium ou le baryum.

Ces sels métalliques comprennent généralement le métal en quantité stœchiométrique (on parle alors de détergents non surbasés ou « neutres »), ou bien en excès, donc en quantité

supérieure à la quantité stoechiométrique. Il s'agit dans ce dernier cas d'additifs détergents surbasés ; le métal en excès apportant le caractère surbasé à l'additif détergent est alors généralement sous la forme d'un sel métallique insoluble dans l'huile de base, par exemple un carbonate, un hydroxyde, un oxalate, un acétate, un glutamate, préférentiellement un carbonate.

Selon un mode de réalisation particulier, un lubrifiant marin selon l'invention comprend au moins un additif détergent métallique, distinct du ou desdits composés spiro, en particulier au moins un additif détergent surbasé et/ou au moins un additif détergent neutre.

En particulier, le détergent surbasé et/ou le détergent neutre sont des composés à base de métaux choisis parmi le calcium, le magnésium, le sodium et le baryum, préférentiellement à base de calcium ou magnésium.

De préférence, 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.

Le détergent surbasé mis en œuvre dans un lubrifiant marin selon l'invention peut être notamment choisi parmi les phénates, les sulfonates, les salicylates, les carboxylates et les détergents mixtes (phénates-sulfonates-salicylates) surbasés au carbonate de calcium, plus particulièrement par les sulfonates et phénates surbasés au carbonate de calcium.

La teneur en détergents métalliques, en particulier en détergents surbasés et/ou en détergents neutres tels que décrits précédemment, inclus dans un lubrifiant marin selon l'invention peut être notamment ajustée de manière à atteindre la valeur souhaitée de l'indice de base total du lubrifiant.

En particulier, un lubrifiant marin selon l'invention peut présenter un indice de base total, TBN, mesuré selon la norme ASTM D2896, inférieur ou égal à 140 mg KOH par gramme de lubrifiant, en particulier compris entre 5 et 140 mg KOH/g de lubrifiant, en particulier entre 5 et 100 mg KOH/g de lubrifiant, notamment compris entre 10 et 60 mg KOH/g de lubrifiant.

Selon un mode de réalisation particulier, un lubrifiant pour moteur marin selon l'invention, comprend au moins :

- une ou plusieurs huiles de base ;
- au moins un composé spiro selon l'invention, en particulier au moins un composé

spiroboronate selon l'invention ; et

- au moins un additif détergent métallique distinct dudit composé spiro, en particulier au moins un détergent surbasé et/ou un détergent neutre tels que définis précédemment, notamment à base de calcium ou de magnésium.

5

De manière avantageuse, comme indiqué précédemment, de par l'ajout d'un ou plusieurs composés spiro selon l'invention, permettant d'apporter la capacité de détergence requise pour le lubrifiant marin, la teneur en additifs détergents métalliques tels que définis précédemment, non désirables au regard des cendres qu'ils génèrent, peut être diminuée, tout en conservant de bonnes propriétés de détergence.

10

Selon un mode de réalisation particulier, la composition lubrifiante marine selon l'invention peut comprendre moins de 25 % massique, en particulier de 0,1 à 25 % massique, plus particulièrement de 5 % à 15 % massique, d'additif(s) détergent(s) métallique(s) distinct(s) des composés spiro selon l'invention, par rapport à la masse totale de ladite composition.

15

Selon un mode de réalisation particulier, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre moins de 15 % massique, en particulier moins de 10 % massique et plus particulièrement de 0,1 à 10 % massique, en particulier de 0,5 % à 5 % massique, d'additif(s) détergent(s) métallique(s) distinct(s) des composés spiro selon l'invention, par rapport à la masse totale de ladite composition.

20

En particulier, le ou lesdits additifs détergents métalliques peuvent être présents dans la composition lubrifiante de manière à procurer une teneur en élément(s) métallique(s), en particulier en calcium, inférieure ou égale à 10 000 ppm, en particulier allant de 100 ppm à 10 000 ppm, de préférence de 250 ppm à 6 000 ppm.

25

Selon un mode de réalisation particulier, un lubrifiant marin selon l'invention peut comprendre :

- de 60 à 98,9 % massique, en particulier de 65 à 98 % massique, d'une ou plusieurs huiles de base ;

30

- de 0,1 à 20 % massique, en particulier de 0,2 à 15 % massique et plus particulièrement de 0,5 à 10 % massique d'au moins un composé spiro selon l'invention, tel que défini précédemment et plus particulièrement d'au moins un composé spiroboronate selon

l'invention,

- éventuellement de 1 à 30 % massique, en particulier de 5 à 25 % massique, d'un ou plusieurs additifs détergents métalliques, distincts dudit composé spiro selon l'invention, en particulier choisis parmi les détergents métalliques surbasés et neutres tels que définis
5 précédemment, notamment à base de calcium ou de magnésium ;
les teneurs étant exprimées par rapport à la masse totale dudit lubrifiant marin.

Par ailleurs, selon un mode de réalisation particulier, une composition lubrifiante selon l'invention ne comprend pas d'amine grasse, en particulier de type tri-amine ou tétra-amine.

10

Autres additifs

Une composition lubrifiante considérée selon l'invention peut comprendre également au moins un additif organique basique permettant d'accroître l'indice de base total, dit TBN, de la composition lubrifiante.

- 15 Ces additifs organiques basiques, dits « TBN booster », permettent d'accroître l'indice de base total de la composition ; autrement dit sont aptes à neutraliser les acides et permettent d'accéder à des performances de détergence améliorées.

Les additifs organiques basiques améliorant le TBN sont connus de l'homme du métier.

- Ils peuvent être notamment des additifs organiques aminés, alkylés ou aromatiques ou encore
20 des dispersants azotés.

En particulier, le ou lesdits additifs organiques basiques améliorant le TBN, peuvent être mis en œuvre en une teneur supérieure ou égale à 0,1 % massique, par rapport à la masse totale de ladite composition lubrifiante, en particulier en une teneur comprise entre 0,1 et 10 %
massique, plus particulièrement entre 0,5 et 7 % massique, de préférence entre 1 et 5 %
25 massique.

- Une composition lubrifiante considérée selon l'invention peut comprendre également au moins un additif anti-mousse, en particulier mis en œuvre pour contrer l'effet des détergents métalliques. Les additifs anti-mousse peuvent être choisis parmi les polymères polaires tels
30 que les polyméthylsiloxanes ou les polyacrylates ; les succinimides et leurs dérivés, en particulier parmi le succinimide de polyisobutylène (PIBSI) ou l'anhydride succinique de polyisobutylène (PIBSA).

En particulier, une composition lubrifiante considérée selon l'invention peut comprendre de 0,01 à 3% massique d'additif(s) anti-mousse, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

- 5 Une composition lubrifiante considérée selon l'invention peut également comprendre un améliorant de l'indice de viscosité (VI). Les améliorants de l'indice de viscosité (VI), en particulier les polymères améliorant l'indice de viscosité, permettent de garantir une bonne tenue à froid et une viscosité minimale à haute température. Comme exemples de polymère améliorant l'indice de viscosité, on peut citer les esters polymères, les homopolymères ou
10 les copolymères, hydrogénés ou non-hydrogénés du styrène, du butadiène et de l'isoprène, les homopolymères ou les copolymères d'oléfine, telle que l'éthylène ou le propylène, les polyacrylates et polyméthacrylates (PMA).

- En particulier, le ou les additifs améliorant l'indice de viscosité peuvent être présents dans une composition lubrifiante selon l'invention en une teneur allant de 1 à 15 % massique, en
15 particulier de 2 à 10 % massique, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre au moins un additif anti-usure et/ou extrême-pression. Les additifs anti-usure protègent les surfaces en frottement par formation d'un film protecteur adsorbé sur ces surfaces.

- 20 Il existe une grande variété d'additifs anti-usure. De manière préférée pour la composition lubrifiante selon l'invention, les additifs anti-usure sont choisis parmi des additifs phospho-soufrés comme les alkylthiophosphates métalliques, en particulier les alkylthiophosphates de zinc, et plus spécifiquement les dialkyldithiophosphates de zinc ou ZnDTP. Les composés préférés sont de formule $Zn((SP(S)(OR^3)(OR^4))_2$, dans laquelle R^3 et R^4 , identiques ou
25 différents, représentent indépendamment un groupement alkyle, préférentiellement un groupement alkyle comportant de 1 à 18 atomes de carbone.

Les phosphates d'amines, les polysulfures, notamment les oléfines soufrées, sont également des additifs anti-usure qui peuvent être employés dans la composition lubrifiante selon l'invention.

- 30 De manière avantageuse, le ou les additifs extrême-pression et/ou anti-usure peuvent être présents dans une composition lubrifiante selon l'invention en une teneur allant de 0,01 à 6

% massique, préférentiellement de 0,05 à 4 % massique, plus préférentiellement de 0,1 à 2 % massique par rapport à la masse totale de composition lubrifiante.

- Une composition lubrifiante considérée selon l'invention peut comprendre au moins un
- 5 additif antioxydant. Les additifs antioxydants sont pour l'essentiel dédiés à retarder la dégradation de la composition lubrifiante en service. Cette dégradation peut notamment se traduire par la formation de dépôts ou par une augmentation de la viscosité de la composition lubrifiante. Ils agissent notamment comme inhibiteurs radicalaires ou destructeurs d'hydroperoxydes.
- 10 Parmi les additifs antioxydants couramment employés, on peut citer les additifs antioxydants de type phénolique, les additifs antioxydants de type aminé, les additifs antioxydants phosphosoufrés. Certains de ces additifs antioxydants, par exemple les additifs antioxydants phosphosoufrés, peuvent être générateurs de cendres. Les additifs antioxydants phénoliques peuvent être exempts de cendres ou bien être sous forme de sels métalliques neutres ou
- 15 basiques. Les additifs antioxydants peuvent notamment être choisis parmi les phénols stériquement encombrés, les esters de phénol stériquement encombrés et les phénols stériquement encombrés comprenant un pont thioéther, les diphenylamines, les diphenylamines substituées par au moins un groupement alkyle en C₁-C₁₂, les N,N'-dialkyle-aryle-diamines et leurs mélanges.
- 20 De préférence, les phénols stériquement encombrés sont choisis parmi les composés comprenant un groupement phénol dont au moins un carbone vicinal du carbone portant la fonction alcool est substitué par au moins un groupement alkyle en C₁-C₁₀, de préférence un groupement alkyle en C₁-C₆, de préférence un groupement alkyle en C₄, de préférence par le groupement ter-butyle.
- 25 Les composés aminés sont une autre classe d'additifs antioxydants pouvant être utilisés, éventuellement en combinaison avec les additifs antioxydants phénoliques. Des exemples de composés aminés sont les amines aromatiques, par exemple les amines aromatiques de formule NR⁵R⁶R⁷ dans laquelle R⁵ représente un groupement aliphatique ou un groupement aromatique, éventuellement substitué, R⁶ représente un groupement aromatique,
- 30 éventuellement substitué, R⁷ représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement aryle ou un groupement de formule R⁸S(O)_zR⁹ dans laquelle R⁸ représente un

groupement alkylène ou un groupement alkenylène, R⁹ représente un groupement alkyle, un groupement alcényle ou un groupement aryle et z représente 0, 1 ou 2.

Des alkyl phénols sulfurisés ou leurs sels de métaux alcalins et alcalino-terreux peuvent également être utilisés comme additifs antioxydants.

- 5 Une composition lubrifiante considérée selon l'invention peut contenir tous types d'additifs antioxydants connus de l'homme du métier.

De manière avantageuse, le ou les additifs antioxydant peuvent être présents dans une composition lubrifiante selon l'invention en une teneur allant de 0,01 à 10 % massique, préférentiellement de 0,05 à 8 % massique, plus préférentiellement de 0,1 à 5 % massique,
10 encore plus préférentiellement de 0,1 à 2 % massique par rapport à la masse totale de composition lubrifiante.

Comme indiqué précédemment, le composé spiro selon l'invention permet de procurer au lubrifiant marin une excellente stabilité à l'oxydation.

- 15 Ainsi, la présente invention concerne encore l'utilisation d'au moins un composé spiro de formule (I) tel que défini selon la présente invention, à titre d'additif dans une composition lubrifiante destinée à un moteur marin, pour améliorer la stabilité à l'oxydation de ladite composition lubrifiante.

Dès lors, un lubrifiant marin selon l'invention peut comprendre avantageusement une teneur
20 en additif(s) antioxydant(s) inférieure ou égale à 10 % massique, notamment inférieure ou égale à 5 % massique, en particulier allant de 0,1 à 2 % massique, par rapport à la masse totale dudit lubrifiant, voire être totalement exempt d'autre additif anti-oxydant.

Une composition lubrifiante considérée selon l'invention peut également comprendre au
25 moins un agent dispersant. Les agents dispersants assurent le maintien en suspension et l'évacuation des contaminants solides insolubles constitués par les produits secondaires d'oxydation qui se forment lorsque la composition lubrifiante est en service ou par les résidus de combustion, les imbrûlés, ou tout autre contaminant. Ils peuvent être choisis parmi les bases de Mannich, les succinimides et leurs dérivés.

- 30 En particulier, une composition lubrifiante considérée selon l'invention peut comprendre de 0,2 à 10 % massique d'agent(s) dispersant(s), par rapport à la masse totale de la composition.

Comme mentionné ci-dessus, l'ensemble des additifs détaillés ci-dessus peuvent être introduits sous la forme d'un mélange ou « paquet » d'additifs.

Selon ce mode de réalisation, le paquet d'additif peut représenter de 1 % à 35 % massique, en particulier de 2 à 30 % massique, par rapport à la masse totale de la composition, de
5 préférence allant de 5 % à 25 % massique.

Selon un mode de réalisation particulier, une composition lubrifiante pour moteur marin selon l'invention peut comprendre, voire être constituée de :

- une huile de base ou un mélange d'huiles de base ;
- 10 - un ou plusieurs composés spiro selon l'invention, en particulier tels que définis précédemment, et plus particulièrement un ou plusieurs composés spiroboronates selon l'invention ;
- éventuellement un ou plusieurs additifs, distincts du ou desdits composés spiro, choisis
15 parmi : les autres additifs détergents, en particulier les additifs détergents métalliques surbasés et neutres ; les additifs anti-usure ; les additifs organiques basiques améliorant l'indice de base total ; les additifs dispersants ; les améliorants de l'indice de viscosité (VI), les épaississants ; les agents anti-mousse ; les additifs anti-oxydants ; les additifs antirouille ; et leurs mélanges.

De préférence, une composition lubrifiante pour moteur marin selon l'invention comprend,
20 voire est constituée de :

- de 60 à 98,9 % massique, en particulier de 70 à 90 % massique, d'une ou plusieurs huiles de base ;
 - de 0,1 à 20 % massique, de préférence de 0,5 à 10 % massique, d'un ou plusieurs composés spiro selon l'invention, en particulier tels que définis ci-dessus et plus particulièrement d'un
25 ou plusieurs composés spiroboronates selon l'invention ;
 - de 1 % à 35 % massique, de préférence de 5 % à 25 % massique, d'un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi : les autres additifs détergents, en particulier choisis parmi les additifs détergents métalliques surbasés et neutres ; les additifs organiques basiques améliorant l'indice de base total ; les additifs anti-usure ; les additifs dispersants ; les améliorants de
30 l'indice de viscosité (VI) ; les épaississants ; les agents anti-mousse ; les additifs anti-oxydants ; les additifs antirouille ; et leurs mélanges ;
- les teneurs étant exprimées par rapport à la masse totale de ladite composition lubrifiante.

En particulier, une composition lubrifiante pour moteur marin selon l'invention peut comprendre, voire être constitué de :

- 5 - de 60 à 97,9 % massique, en particulier de 70 à 90 % massique, d'une ou plusieurs huiles de base ;
 - de 0,1 à 20 % massique, de préférence de 0,5 à 10 % massique, de composé(s) spiro selon l'invention, en particulier tels que définis ci-dessus et plus particulièrement d'un ou plusieurs composés spiroboronates selon l'invention ;
 - de 1 à 30 % massique, en particulier de 5 % à 25 % massique, d'un ou plusieurs additifs
10 détergents métalliques distincts du ou desdits composés spiro, en particulier choisis parmi les détergents métalliques surbasés et neutres tels que définis précédemment, notamment à base de calcium ou de magnésium ; et
 - éventuellement de 1 % à 30 % massique, en particulier de 3 % à 20 % massique, d'un ou
15 plusieurs autres additifs choisis parmi : les additifs organiques basiques améliorant l'indice de base total ; les additifs anti-usure ; les additifs dispersants ; les améliorants de l'indice de viscosité (VI) ; les épaississants ; les agents anti-mousse ; les additifs anti-oxydants ; les additifs antirouille ; et leurs mélanges ;
- les teneurs étant exprimées par rapport à la masse totale de ladite composition lubrifiante.

20 APPLICATION

Comme indiqué précédemment, une composition lubrifiante selon l'invention est appropriée pour la lubrification de moteurs quatre-temps ou deux-temps.

L'invention concerne ainsi, selon un autre de ses aspects, l'utilisation d'une composition
25 telle que définie précédemment, incorporant un ou plusieurs composés spiro à titre d'additif détergent, pour lubrifier un moteur marin.

Ses bonnes propriétés de tenue thermique et de stabilité à l'oxydation la rendent particulièrement adaptée en tant qu'huile cylindre, autrement dit pour la lubrification d'au moins la zone piston-segment-chemise d'un moteur marin et/ou en tant qu'huile système, pour la lubrification des parties en mouvement du moteur hors l'ensemble piston-segment-
30 chemise.

Elle peut être mise en œuvre pour des moteurs marins lents, semi-rapides ou rapides.

Elle peut être mise en œuvre notamment pour des moteurs marins Diesel.

Elle peut également être mise en œuvre pour des moteurs marins dont le carburant est obtenu au moins partiellement à partir de matière organique, ou biocarburant, tel que le biodiesel, le bioéthanol ou encore l'ammoniaque.

- 5 L'ensemble des caractéristiques et modes particuliers relatifs au composé spiro de formule (I) et à la composition lubrifiante le comprenant, s'applique également aux utilisations, procédés et méthodes visés selon l'invention.

L'invention va maintenant être décrite au moyen des exemples suivants, donnés à titre
10 illustratif et non limitatif de l'invention.

Exemple

Exemple 1

Préparation des compositions lubrifiantes

- 15 Différentes compositions lubrifiantes ont été préparées à partir des composés suivants :
- huile de base lubrifiante 1 : huile minérale de groupe I, de viscosité à 40°C de 120 mm²/s mesurée selon la norme ASTM D7279 ;
 - huile de base lubrifiante 2 : huile minérale de groupe I, de viscosité à 40°C de 500 mm²/s mesurée selon la norme ASTM D7279 ;
 - 20 - paquet d'additifs comprenant un additif détergent métallique de type phénate neutre (phénate de calcium sulfurisé de BN égal à 116 mg KOH/g de phénate) ; un additif détergent métallique de type sulfonate surbasé de carbonate de calcium (BN égal à 400 mg KOH/g de sulfonate surbasé) et un agent antimousse à base de silicium ;
 - un composé spiroboronate selon l'invention (composé spiro de formule (I) selon
25 l'invention dans laquelle M est un atome de Bore, R représentent chacun un groupe alkyle en C₁₆ et n₁ et n₂ valent 1).

Les composants et leurs quantités (exprimées en pourcentage massique par rapport à la masse totale de la composition) pour les différents lubrifiants sont indiqués dans le tableau
30 suivant. Les lubrifiants sont formulés par simple mélange à 60°C des différents composants.
[Tableau 2]

	CC1	I1	I2
Huile de base 1	57,97	55,13	64,13
Huile de base 2	33,00	33,00	33,00
Phénate neutre	7,00	7,00	-
Sulfonate surbasé CaCO ₃	2,00	2,00	-
Agent anti-mousse	0,03	0,03	0,03
Spiroboronate de l'invention	-	2,84	2,84

Les lubrifiants sont caractérisés par leur indice de base total, noté TBN, exprimé en mg KOH/g et évalué selon la norme ASTM D-2896.

5 [Tableau 3]

Lubrifiant	CC1	I1	I2
TBN en mg de KOH/g	17	17	0

Exemple 2

Evaluation des propriétés de tenue thermique des lubrifiants

10 Essai ECBT continu

La tenue thermique des lubrifiants préparés en exemple 1 a été évaluée par la mise en œuvre de l'essai ECBT continu. Cet essai permet de simuler à la fois la stabilité thermique et la détergence des lubrifiants marins lorsque la composition lubrifiante provenant du carter est projetée sur la partie chaude d'un moteur marin et, notamment, au sommet du piston.

15 Une description détaillée de cet essai est donnée dans la publication intitulée « *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.

20 Essai ECBT Stop & Go

Le même type de test, tel que décrit ci-dessus pour l'essai ECBT continu, est réalisé dans des conditions de cycle.

Ce test reflète le comportement du lubrifiant dans la zone de la ceinture des segments de piston.

Les produits testés sont projetés dans le b cher selon des séquences cycliques au cours desquelles la durée de l tape d arr t est trois fois supérieure   la durée de l tape de démarrage. Les températures d essai sont choisies entre 270 C et 310 C, et la durée de l essai est d une heure. A la fin d un cycle, le refroidissement du b cher se fait naturellement, sans éclaboussures, ce qui contribue fortement   la formation de vernis. Le résultat final de l essai Stop & Go est basé sur une évaluation visuelle, selon une méthode décrite dans la publication de Jean-Philippe ROMAN précitée.

La méthode est la suivante : Une vidéo-cotation basée   la fois sur la couleur du vernis et sur le taux de couverture de la surface, est réalisée. La cotation se fait sur une échelle de 0   100 points. Des courbes rapportant les performances de chaque composition pour au moins trois températures sont tracées sur un graphique. Lorsque la courbe franchit le niveau 50 de l indice de performance sur une échelle de mérite de 100, la température correspondante est notée.

Résultats

Les résultats obtenus pour chacun des lubrifiants sont rassemblés dans le tableau suivant.

Résultats de l essai ECBT continu

[Tableau 4]

Lubrifiant	CC1	I1	I2
ECBT continu (mg)	343	370	70

Ces résultats montrent que le remplacement des détergents métalliques par un spiroboronate selon l invention conduit   une amélioration de la tenue thermique du lubrifiant dans les conditions de hautes températures rencontrées dans la partie chaude du moteur.

Les lubrifiants incorporant un composé spiroboronate selon l invention, en remplacement total ou partiel d additifs détergents métalliques, forment ainsi moins de dépôts carbonés dans les conditions de mise en œuvre au niveau d un moteur marin, autrement dit présentent des propriétés de détergence améliorées, et permettent ainsi d am liorer la propreté du moteur.

Résultats de l'essai ECBT Stop & Go

[Tableau 5]

Lubrifiant	CC1	I1	I2
Température (en °C) ^(*)	284	294	304

^(*) correspondant au niveau 50 de l'indice de performance sur une échelle de mérite de 100

Ces résultats montrent que la mise en œuvre, dans un lubrifiant marin, d'un composé spiroboronate selon l'invention, en sus d'additifs détergents métalliques, voire en remplacement des additifs détergents métalliques, permet d'améliorer la stabilité thermique du lubrifiant dans des conditions qui reflètent celles mises en œuvre au niveau de la ceinture des segments de piston d'un moteur marin, et donc les propriétés de détergence.

Exemple 3

Evaluation des propriétés de stabilité à l'oxydation des lubrifiants

La stabilité à l'oxydation est évaluée par calorimétrie à balayage différentiel de pression, qui détermine le temps d'induction d'oxydation, dit OIT (pour « Oxidation Induction Time » en terminologie anglo-saxonne) pour les compositions lubrifiantes. Il s'agit d'une procédure standard dans l'industrie des huiles lubrifiantes basée sur la norme CEC L-85 T-99.

Selon ce protocole, la composition lubrifiante à tester est chauffée à une température élevée, généralement d'environ 25 °C en-dessous de la température de décomposition moyenne pour l'échantillon testé (dans ce cas, de 50 à 210 °C), et le moment où le lubrifiant commence à se décomposer est mesuré. Plus la durée du test, exprimée en minutes, est longue, meilleure est la stabilité à l'oxydation du lubrifiant.

Résultats

Les résultats obtenus pour chacun des lubrifiants sont rassemblés dans le tableau suivant.

[Tableau 6]

Lubrifiant	CC1	I1
Temps d'induction d'oxydation (en min)	97	>250

Ces résultats montrent que l'ajout d'un composé spiroboronate selon l'invention permet d'améliorer de manière significative la stabilité à l'oxydation du lubrifiant.

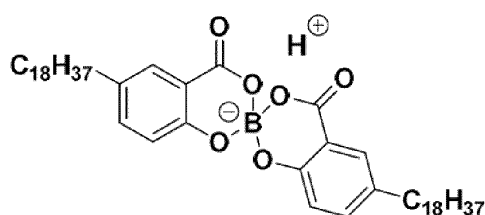
Exemple 4

Evaluation de la stabilité du composé spiroboronate en présence d'eau

La stabilité à l'eau d'un composé spiroboronate conforme à l'invention a été évaluée comme décrit ci-dessous.

5

Le composé spiroboronate testé est un composé spiro de formule (I) dans laquelle M est un atome de bore, R représentent chacun une chaîne octadécyle (C18) et n_1 et n_2 valent 1, autrement dit est de formule suivante :



10

Le composé spiroboronate a été préparé à partir du dérivé d'acide salicylique (acide 2-hydroxy-5-octadécylbenzoïque) préalablement synthétisé et de l'acide borique.

Dans un ballon tricol de 250 mL muni d'un appareil de Dean-Stark pour éliminer l'eau et d'un agitateur mécanique sous azote, ont été introduits l'acide 2-hydroxy-5-octadécylbenzoïque (8,9 g, 22,8 mmol, 2 équiv) et l'acide borique (0,70 g, 11,4 mmol, 1,0 équiv) dans du toluène (65 mL). Le mélange a été chauffé à reflux jusqu'à la fin de la réaction, et le composé spiroboronate récupéré.

Le composé spiroboronate a été dispersé à 5% massique dans de l'eau. L'émulsion a été soumise à une agitation vigoureuse par pale, suivie d'une plus forte agitation à l'aide d'un agitateur Ultra-Turrax®.

Les émulsions obtenues après chaque agitation sont stables. Elles sont analysées par granulométrie laser à l'aide d'un granulomètre Malvern Mastersizer 2000.

La figure 1 présente la distribution des tailles des particules pour l'émulsion obtenue après agitation par pale (figure 1a) et après agitation Ultra-Turrax® (figure 1b).

25

L'émulsion du spiroboronate dans l'eau a ensuite été passée à l'évaporateur rotatif sous vide, afin d'évaporer l'eau. Le résidu à l'issue de l'évaporation de l'eau a été récupéré et analysé par RMN1H.

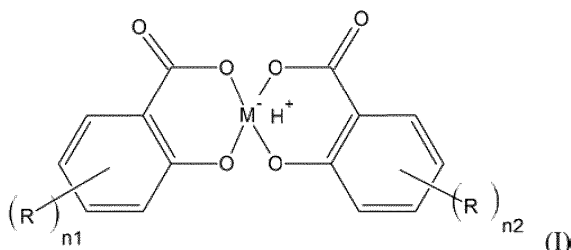
Le spectre RMN du résidu est comparé à celui du composé spiroboronate pur.

- 5 La figure 2 présente les spectres RMN du spiroboronate pur (figure 2a) et du résidu obtenu comme décrit précédemment (figure 2b).

La comparaison des deux spectres montre que le résidu obtenu correspond au spiroboronate de départ. Ainsi, le composé spiroboronate n'a pas subi d'hydrolyse en présence de l'eau.

Revendications

1. Utilisation, à titre d'additif détergent dans une composition lubrifiante destinée à un moteur marin, d'au moins un composé spiro de formule (I) suivante



5 dans laquelle

M est un atome choisi parmi le bore et l'aluminium ;

n1 et n2 valent, indépendamment l'un de l'autre, 0, 1 ou 2 ; et

R représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné comprenant de 1 à 50 atomes de carbone, en particulier de 5 à 20 atomes de carbone.

10 2. Utilisation selon la revendication précédente, ledit composé spiro étant de formule (I) dans laquelle les substituants R représentent, indépendamment l'un de l'autre, une chaîne aliphatique, linéaire ou ramifiée, en particulier une chaîne alkyle, de préférence linéaire, en C₁ à C₅₀ ; en particulier en C₃ à C₃₀, notamment en C₅ à C₂₅ et plus particulièrement en C₈ à C₂₀, plus préférentiellement en C₁₆.

15 3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, ledit composé spiro étant de formule (I) dans laquelle n1 et n2 valent 1, les groupements R étant identiques.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit composé spiro étant de formule (I) dans laquelle M est un atome de bore.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, le ou lesdits
20 composés spiro étant mis en œuvre en une teneur comprise entre 0,1 et 20 % massique par rapport à la masse totale de ladite composition lubrifiante, de préférence comprise entre 0,2 et 15 % massique, de préférence encore entre 0,5 et 10 % massique, et plus particulièrement de 0,5 à 5 % massique.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, ladite composition
25 lubrifiante comprenant au moins un additif détergent métallique, distinct du composé spiro de formule (I), en particulier au moins un additif détergent métallique surbasé et/ou un additif détergent métallique neutre, notamment à base de calcium.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, ladite composition comprenant une ou plusieurs huiles de base en une teneur d'au moins 50 % massique, par rapport à sa masse totale, en particulier d'au moins 60 % massique, plus particulièrement allant de 65 à 99 % massique et de préférence de 70 à 98 % massique.
- 5 8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, ladite composition comprenant un ou plusieurs autres additifs, distincts du ou desdits composés spiro, choisi(s) parmi : les additifs organiques basiques améliorant l'indice de base total ; les additifs anti-usure ; les additifs dispersants ; un améliorant de l'indice de viscosité (VI) ; les épaississants ; les agents anti-mousse ; les additifs anti-oxydants ; les additifs antirouille ; et
- 10 leurs mélanges.
9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, ladite composition étant de grade viscosimétrique SAE-20, SAE-30, SAE-40, SAE-50 ou SAE-60 selon la classification SAEJ300.
10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, ladite composition
- 15 lubrifiante étant un lubrifiant pour un moteur deux temps ou quatre temps, en particulier un lubrifiant destiné à la lubrification de l'ensemble piston-segment-chemise dudit moteur marin.
11. Utilisation d'au moins un composé spiro de formule (I) tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 5 à titre d'additif dans une composition lubrifiante
- 20 destinée à un moteur marin, pour améliorer la stabilité à l'oxydation de ladite composition lubrifiante.
12. Composition lubrifiante destinée à la lubrification d'un moteur marin, comprenant au moins :
- une ou plusieurs huiles de base ;
 - 25 - au moins un composé spiro de formule (I) tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 5 ;
 - éventuellement un ou plusieurs additifs, distincts du ou desdits composés spiro, choisis parmi : les autres additifs détergents, en particulier les additifs détergents métalliques surbasés et neutres ; les additifs anti-usure ; les additifs dispersants ; les améliorants de
 - 30 l'indice de viscosité (VI) ; les épaississants ; les agents anti-mousse ; les additifs anti-oxydants ; les additifs antirouille et leurs mélanges.

13. Composition lubrifiante selon la revendication précédente, ladite composition étant telle que définie dans les revendications 9 et 10.

14. Procédé de lubrification d'un moteur marin, en particulier d'un moteur marin deux ou quatre temps, comprenant une étape de mise en contact d'au moins une pièce mécanique dudit moteur marin, en particulier d'au moins une partie des segments, piston et/ou chemise dudit moteur marin, avec une composition lubrifiante telle que définie selon la revendication 12 ou 13.