

Description

Titre : Composition lubrifiante pour prévenir ou diminuer la combustion anormale dans un moteur

5 Domaine technique

La présente invention concerne le domaine des compositions lubrifiantes, notamment utilisables dans des moteurs, en particulier des moteurs fonctionnant au gaz (naturel liquéfié, comprimé, ou à hydrogène). Plus précisément, la présente invention concerne des compositions lubrifiantes permettant de prévenir ou diminuer la combustion anormale du carburant dans un moteur, et notamment les phénomènes de pré-allumage et de cliquetis dans un moteur, en particulier dans un moteur à gaz.

Technique antérieure

Dans le but d'améliorer la qualité de l'air et de respecter les restrictions gouvernementales en termes de réduction des émissions de gaz à effet de serre, de nombreux constructeurs de moteurs de véhicules étudient l'utilisation de gaz, en particulier d'hydrogène, comme carburant pour les moteurs à combustion interne.

Or, les gaz, que ce soit le gaz naturel ou l'hydrogène, ont une capacité calorifique supérieure à celle des hydrocarbures liquides, et les moteurs à gaz génèrent ainsi des températures de combustion plus élevées que les moteurs fonctionnant aux hydrocarbures liquides. Ceci impose des exigences sévères aux lubrifiants mis en œuvre dans ces moteurs et donc le développement de lubrifiants dédiés.

Les moteurs alimentés à l'hydrogène et, plus généralement, les moteurs à gaz, sont plus particulièrement sujets à un phénomène indésirable de combustion anormale, connu sous le nom de pré-allumage.

Ce phénomène peut être considéré comme une explosion incontrôlée se produisant dans la chambre de combustion à la suite de l'allumage, par une source autre que la bougie d'allumage, d'éléments combustibles, pouvant provenir du carburant, mais également de petites quantités de lubrifiant moteur se trouvant dans la chambre de combustion.

Plus récemment, le pré-allumage à basse vitesse, plus connu sous l'appellation « LSPI » (pour « *Low Speed Pre-Ignition* » en terminologie anglo-saxonne) a été identifié, et se produit généralement à de faibles vitesses et charges élevées.

Le phénomène de pré-allumage est susceptible d'avoir un impact négatif significatif sur l'efficacité et les performances globales du moteur, voire de causer des dommages significatifs aux cylindres, pistons, bougies et soupapes dans le moteur, pouvant aller jusqu'à une panne de moteur, voire à une casse de moteur.

- 5 Par conséquent, des études ont porté sur la compréhension de l'origine du LSPI avec, pour objectif, de réduire, voire de supprimer, l'occurrence de ce phénomène.

Plusieurs études ont ainsi montré que la fréquence de LSPI est sensible à la composition du lubrifiant moteur mis en œuvre. En particulier, le calcium provenant des détergents à base de calcium a été identifié comme l'une des causes d'apparition du LSPI. Il a ainsi été suggéré

10 de réduire la quantité en détergents à base de calcium, par exemple en sulfonate, phénate, salicylate de calcium, au profit de détergents à base de magnésium, afin de réduire l'occurrence des phénomènes LSPI (Kocsis *et al.*, " *The Impact of Lubricant Volatility, Viscosity and Detergent Chemistry on Low Speed Pre-Ignition Behavior*", SAE Int. J. Engines, 10(3):1019-1035, 2017; Ritchie *et al.*, « *Controlling Low-Speed Pre-Ignition in*

15 *Modern Automotive Equipment, Part 3: Identification of Key Additive Component Types and Other Lubricant Composition Effects on Low-Speed Pre-Ignition* », SAE Int. J. Engines, 9(2) : 832-840, 2016).

Les détergents à base de calcium sont présents, d'une manière générale, lors de la

20 formulation des lubrifiants, dans le paquet d'additifs ajouté à une huile de base et dédié à procurer les performances souhaitées.

Une simple diminution de la teneur en détergents à base de calcium n'est pas satisfaisante puisqu'elle se fait au détriment des capacités de détergence et de la stabilité thermique du lubrifiant moteur, se traduisant par une formation de dépôts (ou vernis) accrue dans le

25 moteur, et est ainsi préjudiciable à la durée de vie du moteur.

Quant à la solution proposée de remplacer les additifs détergents à base de calcium par des détergents à base de magnésium, elle permet certes de réduire le LSPI mais, là encore, au détriment des autres propriétés requises. En particulier, cette approche obligerait les formulateurs à utiliser une concentration extrêmement élevée et instable de ces détergents,

30 pour s'assurer que les formulations sont capables de maintenir les performances requises (telles que le TBN ou indice de base total, et la détergence). Qui plus est, l'avantage en termes de diminution du LSPI est contrebalancé par l'impact négatif des formulations à base

de magnésium sur les propriétés de réduction de la consommation de carburant des véhicules à moteur, dites encore propriétés de « Fuel Eco » (Gupta *et al.*, « *Impact of Engine Oil Detergent on Low Speed Pre-Ignition (LSPI) and Fuel Economy Performance* », SAE Technical Paper, 2020-01-1424, 2020).

5

Le cliquetis est un autre phénomène de combustion anormale qui peut se produire notamment dans un moteur à allumage commandé de véhicules, et plus particulièrement dans un moteur à allumage commandé de véhicules automobiles, et qui est dû à l'auto-inflammation du combustible en amont du front de flamme dans la chambre de combustion.

- 10 Cette auto-inflammation se propage à vitesse très élevée dans la chambre de combustion et provoque des vibrations à hautes fréquences de la masse gazeuse et des surcharges thermiques du moteur pouvant aller jusqu'à des incidents mécaniques graves. Les solutions couramment utilisées par les motoristes pour éviter ce phénomène, comme la réduction de l'avance à l'allumage, réduisent toutefois significativement le rendement des moteurs à
- 15 allumage commandé.

- Par conséquent, des recherches se sont orientées vers le développement de nouvelles compositions lubrifiantes permettant de réduire les phénomènes de combustion anormale dans les moteurs, tels que le LSPI et le cliquetis, tout en conservant les autres propriétés
- 20 recherchées pour le lubrifiant.

- Par exemple, le document US 2017/0015933 propose une composition lubrifiante comprenant un mélange de détergents surbasés et neutres ou « sous-basés », apportant une teneur contrôlée en calcium dans la composition. L'ajout d'additifs permettant de réduire le pré-allumage dans des compositions lubrifiantes a également été proposé. On peut citer par
- 25 exemple le document US 2019/0292473 qui propose la mise en œuvre de divers composés azotés à cette fin.

- D'autre part, les documents US 2763613 et US 2898359 ont décrit l'utilisation de composés anti-cliquetis choisis parmi des composés organométalliques, et plus particulièrement des composés de type ferrocène dans une composition lubrifiante. On peut également citer le
- 30 document WO 2004/101717 qui décrit l'utilisation de composés organométalliques à base de manganèse dans une composition lubrifiante pour réduire le phénomène de cliquetis dans un moteur. Toutefois, l'utilisation de tels composés organométalliques favorise les dépôts

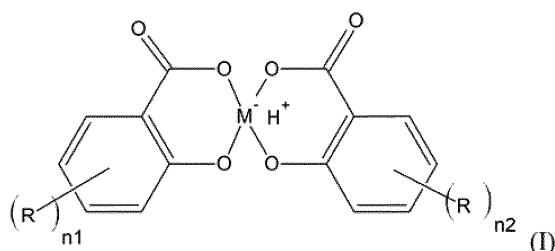
dans la chambre de combustion et peut ainsi entraîner des combustions anormales comme de l'allumage par point chaud qui peut causer des défaillances mécaniques importantes. De plus, ces composés peuvent présenter un risque pour la santé humaine.

5 Exposé de l'invention

La présente invention vise à proposer un lubrifiant permettant, lorsque celui-ci est mis en œuvre pour la lubrification d'un système de motorisation mobile ou stationnaire, en particulier d'un moteur fonctionnant au gaz, notamment dans un véhicule automobile, de prévenir et/ou diminuer la combustion anormale, en particulier le pré-allumage, notamment le pré-allumage à basse vitesse (LSPI), ou encore le cliquetis, sans affecter les autres propriétés du lubrifiant, en particulier sa capacité de détergence.

Plus particulièrement, l'invention concerne, selon un premier de ses aspects, l'utilisation d'une composition lubrifiante comprenant une ou plusieurs huiles de base et au moins un composé spiro de formule (I) suivante :

15 [Chem 1]



dans laquelle :

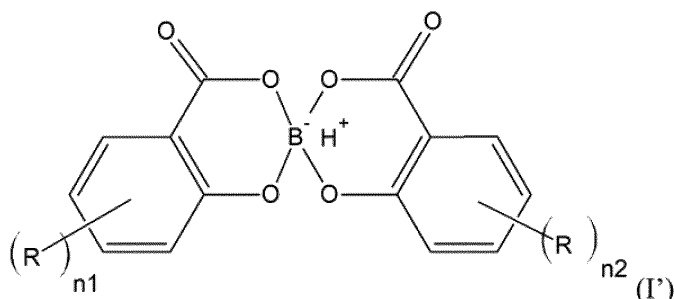
M est un atome choisi parmi le bore (B) et l'aluminium (Al), en particulier est un atome de bore ;

20 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 15 atomes de carbone ;

pour prévenir et/ou diminuer la combustion anormale du carburant, en particulier le pré-allumage, notamment le LSPI et/ou le cliquetis, dans un moteur, en particulier dans un
25 moteur fonctionnant au gaz, notamment de véhicule, lubrifié au moyen de ladite composition lubrifiante.

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 :



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

Par « combustion anormale », on entend tout phénomène au cours duquel tout ou une partie du mélange carburé est enflammé de façon non contrôlée au sein de la chambre de combustion d'un moteur, en particulier d'un moteur de véhicule, notamment de véhicule automobile. Par combustion anormale selon l'invention, on entend plus particulièrement les
 10 phénomènes de pré-allumage, incluant le pré-allumage à basse vitesse (LSPI) ; et le cliquetis, y compris le super-cliquetis ou méga-cliquetis qui peut suivre un événement de pré-allumage.

Par « pré-allumage » selon l'invention, on entend inclure le phénomène de vibration basse fréquence produisant un effet sonore de ronflement (ou « Rumble » en anglais). Plus
 15 particulièrement, le « pré-allumage » est le pré-allumage à basse vitesse (LSPI).

Par « carburant » selon l'invention, on entend plus particulièrement l'essence, le gazole et/ou le gaz.

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
 20 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.

Également, on entend plus simplement sous l'appellation « composition lubrifiante selon l'invention » ou « lubrifiant selon l'invention », une composition lubrifiante telle que définie
 25 précédemment, incorporant au moins un composé spiro selon l'invention.

L'invention concerne en particulier l'utilisation d'une composition lubrifiante comprenant une ou plusieurs huiles de base et 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'), pour prévenir et/ou diminuer le pré-allumage, en particulier le LSPI, dans un moteur, en particulier dans un moteur fonctionnant au gaz, notamment de véhicule, lubrifié au moyen de ladite composition lubrifiante.

- 5 L'invention concerne également l'utilisation d'une composition lubrifiante comprenant une ou plusieurs huiles de base et 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'), pour prévenir et/ou diminuer le cliquetis dans un moteur, en particulier dans un moteur fonctionnant au gaz, notamment de véhicule, lubrifié au moyen
- 10 de ladite composition lubrifiante.

L'invention concerne encore, selon un autre de ses aspects, une composition lubrifiante destinée à la lubrification d'un moteur fonctionnant au gaz, en particulier d'un véhicule, notamment d'un véhicule automobile, comprenant au moins :

- 15 - 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 mise en œuvre selon l'invention comprend, outre le ou lesdits composés spiro selon l'invention, un ou plusieurs

20 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 qu'il est possible,

25 en supplémentant un lubrifiant avec un composé spiro tel que défini précédemment, en particulier de type spiroboronate, même en une faible teneur, d'abaisser de manière significative la teneur en additifs détergents métalliques, en particulier en additifs détergents à base de calcium, indésirables compte-tenu de leur incidence sur l'apparition des phénomènes de combustion anormale, notamment du LSPI, tout en maintenant, et même en

30 améliorant, la capacité de détergence du lubrifiant.

De manière avantageuse, la mise en œuvre d'un composé spiro selon l'invention au niveau d'un lubrifiant permet de réduire la teneur en additifs détergents métalliques, notamment en

calcium, généralement mise en œuvre pour accéder aux propriétés de détergence souhaitées, et ainsi de prévenir ou diminuer les phénomènes de combustion anormale, en particulier le phénomène de pré-allumage, notamment le LSPI, dans un moteur, par exemple un moteur à gaz, lubrifié au moyen dudit lubrifiant.

- 5 La mise en œuvre d'une composition lubrifiante selon l'invention pour lubrifier un moteur, en particulier un moteur fonctionnant au gaz, permet ainsi à la fois de diminuer, voire de prévenir, les phénomènes de combustion anormale, en particulier le phénomène de pré-allumage, notamment LSPI, et d'accéder à d'excellentes propriétés de détergence.

Comme illustré dans les exemples qui suivent, les propriétés de détergence du lubrifiant
10 peuvent être appréciées *via* l'évaluation des performances du lubrifiant en termes de stabilité thermique par un test « MCT » (pour « Micro Coking Test » en terminologie anglo-saxonne) selon la norme GFC Lu-27-T-07, comme décrit dans les exemples. Ce test rend compte de la tendance du lubrifiant à former des dépôts/verniss dans des conditions de hautes températures semblables à celles rencontrées dans les parties les plus chaudes du moteur (de
15 230°C à 280°C).

Avantageusement, la mise en œuvre d'une composition lubrifiante selon l'invention pour lubrifier un moteur, notamment un moteur de véhicule automobile, permet également de réduire, voire de supprimer, le phénomène de cliquetis, en particulier sans nécessiter l'ajout d'additifs anti-cliquetis dans le lubrifiant.

20

L'abaissement de la teneur en détergents métalliques, connus comme étant une source de cendres, notamment de cendres sulfatées, permet également, de manière avantageuse, de réduire la teneur en cendres générées par le lubrifiant.

En particulier, le ou lesdits additifs détergents métalliques peuvent être présents dans la
25 composition lubrifiante de manière à procurer une teneur en élément(s) métallique(s), en particulier en calcium, inférieure ou égale à 6 000 ppm, en particulier allant de 100 ppm à 4 000 ppm, de préférence de 250 ppm à 3 000 ppm.

Une composition lubrifiante selon l'invention peut avantageusement présenter une teneur en cendres sulfatées, mesurée selon la norme ASTM D874, inférieure ou égale à 2 % massique,
30 en particulier inférieure ou égale à 1,5 % massique, et plus particulièrement inférieur ou égal à 1 %, par rapport à la masse totale de ladite composition lubrifiante.

De manière avantageuse, une composition lubrifiante selon l'invention présente également de bonnes propriétés en termes de réduction de la consommation de carburant des véhicules à moteur, dites encore propriétés de « Fuel Eco » et, de fait, participe à la réduction des émissions de CO₂.

5

Également, de manière avantageuse, comme illustré dans les exemples, la mise en œuvre d'un composé spiro selon l'invention, en particulier de type spiroboronate, permet en outre d'accroître de manière significative la stabilité à l'oxydation de la composition lubrifiante.

Ainsi, la mise en œuvre d'un composé spiro selon l'invention, en particulier d'un composé spiroboronate selon l'invention, permet d'accéder à un lubrifiant présentant d'excellentes propriétés de détergence, un taux de cendres réduit et d'excellentes propriétés de stabilité à l'oxydation, tout en diminuant voire en supprimant les phénomènes de combustion anormale.

15 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 (cancérigène, mutagène et reprotoxique).

25

L'invention a encore pour objet un procédé ou une méthode pour prévenir et/ou diminuer la combustion anormale du carburant dans un moteur, notamment dans un moteur fonctionnant au gaz, par exemple un moteur de véhicule, comprenant la lubrification dudit moteur avec une composition lubrifiante selon l'invention telle que définie précédemment.

30 En particulier, l'invention a pour objet un procédé ou une méthode pour prévenir et/ou diminuer le pré-allumage, en particulier à basse vitesse, dans un moteur, notamment dans un moteur fonctionnant au gaz, par exemple un moteur de véhicule, comprenant la lubrification

dudit moteur avec une composition lubrifiante selon l'invention telle que définie précédemment.

- L'invention a également pour objet un procédé ou une méthode pour prévenir et/ou diminuer le cliquetis dans un moteur, notamment dans un moteur fonctionnant au gaz, par exemple un
- 5 moteur de véhicule, comprenant la lubrification dudit moteur avec une composition lubrifiante selon l'invention telle que définie précédemment

Lesdits procédés ou lesdites méthodes comprennent plus particulièrement une étape de mise en contact d'au moins une pièce mécanique dudit moteur avec une composition lubrifiante selon l'invention telle que définie ci-dessus.

- 10 L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une composition lubrifiante selon l'invention, pour la lubrification d'un moteur, notamment d'un moteur fonctionnant au gaz, par exemple d'un moteur de véhicule.

- L'invention concerne encore, selon un autre de ses aspects, un procédé ou une méthode de lubrification d'un moteur, notamment dans un moteur fonctionnant au gaz, par exemple un
- 15 moteur de véhicule, comprenant une étape de mise en contact d'au moins une pièce mécanique du moteur avec une composition lubrifiante selon l'invention telle que définie ci-dessus.

- Les compositions lubrifiantes selon l'invention sont avantageusement mises en œuvre pour
- 20 tout type de moteurs, pour des applications mobiles ou stationnaires, pouvant être sujets, lors de leur fonctionnement, à des phénomènes de combustion anormale, en particulier au phénomène de pré-allumage, notamment de LSPI, et/ou de cliquetis.

Il s'agit plus particulièrement de moteurs de combustion interne de véhicules, tels que des moteurs à essence, des moteurs Diesel, des moteurs fonctionnant au gaz.

- 25 Un « moteur Diesel » au sens de l'invention est un moteur à combustion dont le carburant est le gazole.

- Les moteurs fonctionnant au gaz désignent des moteurs à combustion interne dont le carburant comprend au moins un gaz, incluant les biogaz. Ils incluent des moteurs fonctionnant exclusivement au gaz, dits moteurs à gaz, par exemple des moteurs
- 30 fonctionnant au gaz naturel (gaz naturel liquéfié (GNL) ou gaz naturel comprimé (GNC)), et des moteurs à hydrogène, mais également des moteurs fonctionnant au gaz et à l'essence

(moteurs « dual fuel » gaz/essence), des moteurs fonctionnant au gaz et au gazole (moteurs « dual fuel » gaz/gazole).

Les moteurs pour une application mobile sont plus particulièrement des moteurs mis en œuvre dans des véhicules, incluant les véhicules poids-lourds, les machines mobiles dites
5 « off road », les véhicules légers ou encore les véhicules marins.

Les moteurs pour application stationnaire, ou moteurs stationnaires, peuvent trouver par exemple des applications dans des dispositifs de production d'énergie électrique. Il peut s'agir par exemple d'un moteur à gaz stationnaire.

10 Selon un mode de réalisation particulier, la composition lubrifiante selon l'invention est mise en œuvre pour la lubrification de moteurs à gaz, notamment de moteurs à hydrogène ou à gaz naturel (GNL ou GNC).

D'autres caractéristiques, variantes et avantages de la mise en œuvre d'une composition
15 lubrifiante selon l'invention ressortiront mieux à la lecture de la description et des exemples qui suivent, donnés à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

Les expressions « compris entre ... et ... », « allant de ... à ... », « formé de ... à ... », et « variant de ... à ... », doivent se comprendre bornes incluses, sauf mention contraire.

20 Dans la description et les exemples, sauf indication contraire, les pourcentages sont des pourcentages pondéraux. Les pourcentages sont donc exprimés en masse par rapport à la masse totale de la composition.

Brève description des dessins

25 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.

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

30

Description détaillée

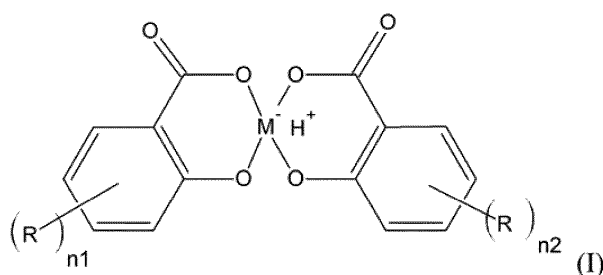
COMPOSE SPIRO

Comme indiqué précédemment, l'invention repose sur la mise en œuvre, dans un lubrifiant pour moteur, en particulier pour un moteur fonctionnant au gaz, d'un ou plusieurs composés spiro spécifiques.

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.

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

[Chem 2]



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 et plus particulièrement de 5 à 15 atomes de carbone.

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 R sont uniquement composés d'atomes de carbone et d'hydrogène.

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 carbone, notamment de 5 à 25 atomes de carbone, notamment de 5 à 20 atomes de carbone
5 et plus particulièrement de 8 à 15 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, notamment en C₅ à C₂₀ et plus particulièrement en C₈ à C₁₅, par exemple en C₁₀.

10

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 identiques ou différents.

15

Selon un mode de réalisation 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 :

20

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, notamment en C₅ à C₂₀ et plus particulièrement en C₈ à C₁₅, encore plus préférentiellement en C₁₀.

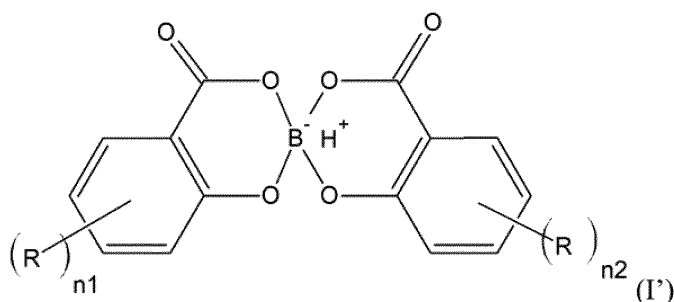
25

Selon un mode de réalisation particulier, 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 :

30

[Chem 3]

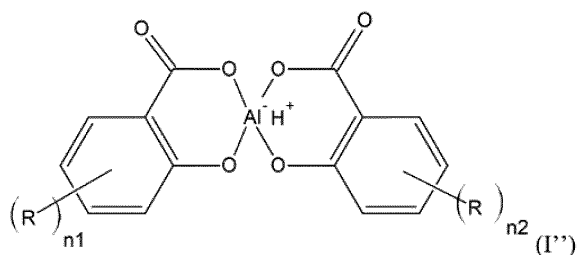


dans laquelle n1 et n2 et R sont tels que définis précédemment.

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 :

[Chem 4]



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

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 ;

15 - 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 ;

- 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

20 atomes de carbone et plus particulièrement de 10 à 15 atomes de carbone.

Autrement dit, l'invention concerne un composé de type spiroaluminate de formule (I'') 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
- 5 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 15 atomes de carbone.

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

- 10 - 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 15 atomes de carbone.

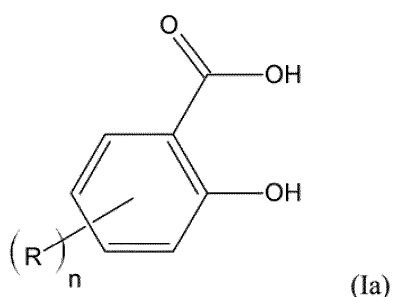
15

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

Plus particulièrement, il peut être obtenu par réaction :

- 20 - 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

25 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
5 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.
10

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
15 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
20 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.

25

Le composé d'aluminium (autrement dit, à base d'aluminium) peut être par exemple choisi parmi l'hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$), l'oxyde d'aluminium, le sulfate d'aluminium ($Al_2SO_4)_3$.

30 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 naphtha, les solvants polaires protiques, tels que l'eau et les alcools, par exemple le méthanol, l'éthanol, 5 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 10 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 ;
- 15 - « 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 ;
- 20 - « 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 25 et 10 atomes de carbones. A titre d'exemple de groupe aryle, on peut citer les groupes phényle ou naphthyle ;
- « aralkyle », un groupe aryle tel que défini précédemment, substitué par au moins un groupe alkyle tel que défini précédemment.

30 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 et/ou de prévention

des phénomènes de combustion anormale, notamment des phénomènes de pré-allumage et/ou de cliquetis.

En particulier, la teneur en composés spiro est ajustée de manière à ce que la composition lubrifiante, même si elle comprend une quantité réduite en additifs détergents métalliques, en particulier en additifs détergents à base de calcium et/ou de magnésium, présente des propriétés de détergence équivalentes, voire même améliorées comparativement à une composition lubrifiante dont la capacité détergente est procurée uniquement par les additifs détergents métalliques.

De manière avantageuse, même une faible quantité de composé(s) spiro, en particulier inférieure à 2 % massique, notamment inférieure ou égale à 1 % massique, par rapport à la masse totale de ladite composition lubrifiante, permet d'accéder à de bonnes propriétés de détergence.

Bien entendu, la quantité mise en œuvre en composé(s) spiro peut être ajustée en fonction de la nature du lubrifiant, 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 à base de calcium, présents au niveau du lubrifiant.

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 5,0 % massique, par rapport à la masse totale de ladite composition lubrifiante.

COMPOSITION LUBRIFIANTE

Une composition lubrifiante telle que considérée selon l'invention comprend une ou plusieurs huiles de base et, éventuellement, d'autres additifs classiquement considérés dans les compositions lubrifiantes.

Il est entendu que la nature et la quantité des composés annexes sont adaptées au regard de la destination du lubrifiant, et plus particulièrement au regard du moteur auquel il est destiné.

30

Huile de base

Comme mentionné précédemment, une composition lubrifiante selon l'invention comprend, outre au moins un composé spiro selon l'invention, au moins une huile de base.

Ces huiles de base peuvent être choisies parmi les huiles de base conventionnellement utilisées dans le domaine des huiles lubrifiantes pour moteur, en particulier pour moteur à gaz, telles que les huiles minérales, synthétiques ou naturelles, animales ou végétales.

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

Les huiles de base des compositions lubrifiantes considérées 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, désalphatage, déparaffinage au solvant, hydrotraitement, hydrocraquage, hydroisomérisation et hydrofinition.

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
5 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
10 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 des moteurs fonctionnant au gaz, en particulier des moteurs de
15 véhicule.

De préférence, une composition lubrifiante considérée selon l'invention comprend au moins une huile de base choisie parmi les huiles de groupe II, III et IV de la classification API, et leurs mélanges.

En particulier, une telle composition lubrifiante peut comprendre au moins une huile de base
20 de groupe III, en particulier un mélange d'au moins deux huiles de base de groupe III.

Les huiles de base convenant à l'invention peuvent présenter une viscosité cinématique mesurée à 40 °C selon la norme ASTM D445 (KV40) allant de 10 à 100 mm²/s, en particulier de 12 à 50 mm²/s, plus particulièrement de 15 à 40 mm²/s.

Les huiles de base convenant à l'invention peuvent présenter une viscosité cinématique
25 mesurée à 100 °C selon la norme ASTM D445 (KV100) allant de 1 à 15 mm²/s, en particulier de 2 à 10 mm²/s, plus particulièrement de 4 à 8 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
30 particulier d'au moins 60 % massique, plus particulièrement allant de 60 à 99 % massique et de préférence de 70 à 90 % massique.

De préférence, l'huile ou les huiles de groupe III représente(nt) au moins 50 % massique, en particulier au moins 60 % massique, plus particulièrement entre 70 et 100 % massique, par exemple entre 80 et 100 % massique, de la masse totale des huiles de base de la composition.

5 ADDITIFS

Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre tous types d'additifs adaptés à l'utilisation visée pour le lubrifiant, telle que détaillée dans la suite du texte, par exemple pour une utilisation du lubrifiant pour un moteur à gaz, par exemple dans un véhicule.

10 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 de véhicules, de niveau de performance tels que définis par l'ACEA (Association des Constructeurs Européens d'Automobiles) et/ou l'API (American Petroleum Institute), bien connus de l'homme du métier.

15 Ces additifs, distincts du ou desdits composés spiro, peuvent être notamment choisis parmi d'autres additifs détergents, distincts du ou desdits composés spiro, en particulier des additifs détergents métalliques, des modificateurs de frottement, des additifs anti-usure, des additifs extrême pression, des antioxydants, des améliorants de l'indice de viscosité (VI), des additifs abaisseurs du point d'écoulement (PPD), des dispersants, des agents anti-mousse, des
20 épaississants, des inhibiteurs de corrosion, et leurs mélanges.

Avantageusement, une composition lubrifiante selon l'invention comprend un ou plusieurs additifs choisis parmi d'autres additifs détergents, distincts du ou desdits composés spiro, en particulier choisis parmi des additifs détergents métalliques, des améliorants de l'indice de viscosité, des additifs abaisseurs du point d'écoulement, des additifs anti-usure, des
25 antioxydants et leurs mélanges.

Autres détergents

La composition lubrifiante considérée selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs autres additifs détergents, distinct des composés spiro selon l'invention, en particulier un ou
30 plusieurs additifs détergents 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. Les additifs détergents à base de calcium sont en outre identifiés comme l'une des origines du phénomène de pré-allumage, en particulier du LSPI.

Il s'agit généralement de composés anioniques comprenant une longue chaîne
5 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 naphtésates, les phénates, les carboxylates et les mélanges de ceux-ci. Les métaux alcalins et alcalino-terreux
10 sont préférentiellement le calcium, le magnésium, le sodium ou le baryum.

Ces sels métalliques comprennent généralement le métal en quantité stœchiométrique ou bien en excès, donc en quantité supérieure à la quantité stœchiométrique. Il s'agit alors 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
15 base, par exemple un carbonate, un hydroxyde, un oxalate, un acétate, un glutamate, préférentiellement un carbonate.

Selon un mode de réalisation particulier, une composition lubrifiante selon l'invention comprend au moins un additif détergent métallique, distinct des composés spiro selon
20 l'invention, en particulier choisi parmi les sels de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux, surbasés ou non, en particulier parmi les sels de calcium, les sels de magnésium et leurs mélanges.

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, une composition lubrifiante mise en œuvre selon l'invention pour la lubrification d'un moteur, en particulier d'un moteur fonctionnant
25 au gaz, notamment dans un véhicule, 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 tel que
30 défini précédemment, notamment choisi parmi les sels de calcium et de magnésium et leurs mélanges.

En particulier, une composition lubrifiante mise en œuvre selon l'invention peut comprendre au moins un additif détergent à base de calcium, tel qu'un sulfonate, un salicylate, un naphténate, un phénate, un carboxylate de calcium ou un mélange de ceux-ci, en particulier un additif détergent à base de calcium surbasé, par exemple par du carbonate de calcium.

5

De manière avantageuse, comme indiqué précédemment, la mise en œuvre d'un ou plusieurs composés spiro selon l'invention autorise une réduction dans la composition lubrifiante de la teneur en détergents métalliques tels que définis précédemment, en particulier en détergents à base de calcium, non désirables au regard de leur incidence sur le pré-allumage, en particulier le LSPI, tout en conservant de bonnes propriétés de détergence.

10

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.

15

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 3000 ppm, en particulier allant de 100 ppm à 2000 ppm, de préférence de 250 ppm à 1500 ppm.

20

L'abaissement de la teneur en détergents métalliques, tels que les sels de calcium et de magnésium, permet avantageusement de répondre aux spécifications des compositions lubrifiantes « LOW SAPS ».

De manière avantageuse, une composition lubrifiante mise en œuvre selon l'invention présente ainsi un taux de cendres sulfatées, déterminé selon la norme ASTM D-874, inférieur ou égal à 2 % massique, en particulier inférieur ou égal à 1,5 % massique et plus particulièrement inférieur ou égal à 1 % massique.

25

Selon un mode de réalisation particulier, une composition lubrifiante mise en œuvre selon l'invention peut comprendre :

30

- de 60 à 99,8 % massique, de préférence de 70 à 90 % massique, d'une ou plusieurs huiles de base ;

- 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, en particulier tel que défini précédemment et plus particulièrement d'au moins un composé spiroboronate selon l'invention ; et

- 5 - de 0,1 à 10 % massique, en particulier de 0,5 à 5 % massique, d'un ou plusieurs additifs détergents métalliques, distincts dudit composé spiro selon l'invention, en particulier tels que définis précédemment, notamment choisis parmi les sels de calcium et de magnésium et leurs mélanges ;

les teneurs étant exprimées par rapport à la masse totale de ladite composition lubrifiante.

10

Autres additifs

Une composition lubrifiante selon l'invention peut également comprendre au moins un ou plusieurs autres additifs, distincts du ou desdits composés spiro, choisi(s) parmi les additifs modificateurs de frottement, les additifs anti-usure, les additifs extrême pression, les
15 antioxydants, les améliorants de l'indice de viscosité, les additifs abaisseurs du point d'écoulement, les dispersants, les agents anti-mousse, les épaississants, les inhibiteurs de corrosion, et leurs mélanges.

Ainsi, une composition lubrifiante selon l'invention peut également comprendre au moins
20 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 les copolymères, hydrogénés ou non-
25 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).

Avantageusement, une composition lubrifiante selon l'invention comprend au moins un améliorant de l'indice de viscosité choisi parmi les polyméthacrylates (PMA) et les
30 polyisoprène-styrène hydrogénés (PISH), linéaires, greffés, en peigne ou en étoile, de préférence en étoile.

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

- 5 Selon un mode de réalisation, une composition lubrifiante selon l'invention est exempte d'additif améliorant l'indice de viscosité.

Une composition lubrifiante considérée selon l'invention peut comprendre au moins un additif modificateur de frottement.

- 10 Les additifs modificateurs de frottement peuvent être choisis parmi des composés apportant des éléments métalliques et des composés exempts de cendres, de préférence parmi des composés exempts de cendres.

Parmi les composés apportant des éléments métalliques, on peut citer les complexes de métaux de transition tels que Mo, Sb, Sn, Fe, Cu, Zn dont les ligands peuvent être des composés hydrocarbonés comprenant des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore.

- 15 De manière avantageuse, les additifs modificateurs de frottement sont choisis parmi des composés exempts de cendre, généralement d'origine organique et pouvant être plus particulièrement choisis parmi les monoesters d'acides gras et de polyols, les amines alcoxylées, les amines grasses alcoxylées, les époxydes gras, les époxydes gras de borate, les amines grasses ou les esters de glycérol d'acide gras. Selon l'invention, les composés gras comprennent au moins un groupement hydrocarboné comprenant de 10 à 24 atomes de carbone.

- 20 De manière avantageuse, les additifs modificateurs de frottement sont choisis parmi des composés exempts de cendre, généralement d'origine organique et pouvant être plus particulièrement choisis parmi les monoesters d'acides gras et de polyols, les amines alcoxylées, les amines grasses alcoxylées, les époxydes gras, les époxydes gras de borate, les amines grasses ou les esters de glycérol d'acide gras. Selon l'invention, les composés gras comprennent au moins un groupement hydrocarboné comprenant de 10 à 24 atomes de carbone.

- 25 Selon une variante avantageuse, une composition lubrifiante comprend au moins un additif modificateur de frottement, en particulier à base de molybdène.

En particulier, les composés à base de molybdène peuvent être choisis parmi les dithiocarbamates de molybdène (Mo-DTC), les dithiophosphates de molybdène (Mo-DTP), et leurs mélanges.

- 30 De manière avantageuse, une composition lubrifiante considérée selon l'invention peut comprendre de 0,01 à 5 % massique, de préférence de 0,01 à 5 % massique, plus particulièrement de 0,1 à 2 % massique ou encore plus particulièrement de 0,1 à 1,5 %

massique, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, d'additifs modificateurs de frottement.

5 Une composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre au moins un additif anti-usure et/ou extrême-pression.

Les additifs anti-usure et les additifs extrême pression protègent les surfaces en frottement par formation d'un film protecteur adsorbé sur ces surfaces.

10 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 différents, représentent indépendamment un groupement alkyle, préférentiellement un groupement alkyle comportant de 1 à 18 atomes de carbone.

15 Les phosphates d'amines sont également des additifs anti-usure qui peuvent être employés dans la composition lubrifiante selon l'invention. Toutefois, le phosphore apporté par ces additifs peut agir comme poison des systèmes catalytiques des automobiles car ces additifs sont générateurs de cendres. On peut minimiser ces effets en substituant partiellement les phosphates d'amines par des additifs n'apportant pas de phosphore, tels que, par exemple, 20 les polysulfures, notamment les oléfines soufrées. 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.

25

Une composition lubrifiante considérée selon l'invention peut comprendre au moins un 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, par la présence de boues ou par une augmentation de la viscosité de la composition lubrifiante. Ils agissent notamment comme inhibiteurs radicalaires ou destructeurs d'hydroperoxydes.

30

Parmi les additifs antioxydants couramment employés, on peut citer les additifs antioxydants de type phénolique, les additifs antioxydant 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
5 peuvent être exempts de cendres ou bien être sous forme de sels métalliques neutres ou 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 diphénylamines, les diphénylamines substituées par au moins un groupement alkyle en C₁-C₁₂, les N,N'-dialkyle-
10 aryle-diamines et leurs mélanges.

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
15 le groupement tert-butyle.

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
20 aromatique, éventuellement substitué, R⁶ représente un groupement aromatique, 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.

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

Une composition lubrifiante considérée selon l'invention peut contenir tous types d'additifs antioxydants connus de l'homme du métier. De manière avantageuse, la composition lubrifiante comprend au moins un additif antioxydant exempt de cendres.

30 De manière également avantageuse, une composition lubrifiante considérée selon l'invention peut comprendre de 0,1 à 2 % massique, par rapport à la masse totale de la composition, d'au moins un additif antioxydant.

Une composition lubrifiante considérée selon l'invention peut comprendre au moins un additif abaisseur de point d'écoulement (dits encore agents « PPD » pour « Pour Point Depressant » en langue anglaise). En ralentissant la formation de cristaux de paraffine, les additifs abaisseurs de point d'écoulement améliorent généralement le comportement à froid de la composition lubrifiante.

Comme exemple d'agents de réduction du point d'écoulement, on peut citer les polyméthacrylates d'alkyle, les polyacrylates, les polyarylamides, les polyalkylphénols, les polyalkylnaphtalènes et les polystyrènes alkylés.

10

Une composition lubrifiante considérée selon l'invention peut également comprendre au 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. Ils peuvent être choisis parmi les bases de Mannich, les succinimides et leurs dérivés.

15

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.

Une composition lubrifiante considérée selon l'invention peut comprendre également au moins additif anti-mousse. Les additifs anti-mousse peuvent être choisis parmi les polymères polaires tels que les polyméthylsiloxanes ou les polyacrylates.

20

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.

25

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'additifs peut représenter de 1 % à 30 % massique par rapport à la masse totale de la composition, en particulier de 1 à 20 % massique, notamment de 3 % à 15 % massique et plus particulièrement de 5 à 15 % massique.

30

Selon un mode de réalisation particulier, une composition lubrifiante mise en œuvre selon l'invention peut comprendre, voire être constituée de :

- une huile de base ou un mélange d'huiles de base ;
- 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 ; et
- éventuellement un ou plusieurs additifs, distincts du ou desdits composés spiro, choisis parmi les autres additifs détergents, en particulier les additifs détergents métalliques, les modificateurs de frottement, les additifs anti-usure, les additifs extrême pression, les antioxydants, les améliorants de l'indice de viscosité (VI), les additifs abaisseurs du point d'écoulement (PPD), les dispersants, les agents anti-mousse, les épaississants, les inhibiteurs de corrosion, et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation de l'invention, une composition lubrifiante mise en œuvre selon l'invention comprend, 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 ou plusieurs composés spiroboronates selon l'invention ; et
- de 1 % à 30 % massique, de préférence de 3 % à 20 % massique, d'un ou plusieurs additif(s) choisi(s) parmi les autres additifs détergents, distincts du ou desdits composés spiro, en particulier choisis parmi les additifs détergents métalliques ; les agents anti-usure ; les antioxydants ; les dispersants ; les améliorants d'indice de viscosité et leurs mélanges ; les teneurs étant exprimées par rapport à la masse totale de ladite composition lubrifiante.

En particulier, une composition lubrifiante mise en œuvre selon l'invention peut comprendre, voire être constitué de :

- de 60 à 99,8 % 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 tels que définis ci-dessus, en particulier de type spiroboronate ;

- de 0,1 % à 10 % massique, de préférence de 0,5 % à 5 % massique, d'un ou plusieurs additifs détergents métalliques, distincts du ou desdits composés spiro, en particulier tels que définis précédemment, notamment choisis parmi les sels de calcium et de magnésium et leurs mélanges ; et
- 5 - éventuellement de 1 % à 30 % massique, de préférence de 3 % à 20 % massique, d'un ou plusieurs autres additifs choisis parmi les agents anti-usure, les antioxydants, les améliorants d'indice de viscosité et leurs mélanges,
- les teneurs étant exprimées par rapport à la masse totale de ladite composition lubrifiante.
- 10 Selon un mode de réalisation particulier, une composition lubrifiante selon l'invention peut présenter une viscosité cinématique, mesurée à 40°C selon la norme ASTM D445, comprise entre 20 mm²/s et 50 mm²/s, de préférence entre 25 mm²/s et 40 mm²/s.
- Avantageusement encore, une composition lubrifiante selon l'invention présente une viscosité cinématique, mesurée à 100°C selon la norme ASTM D445, comprise entre 2
- 15 mm²/s et 20 mm²/s, de préférence entre 4 mm²/s et 15 mm²/s.

APPLICATIONS

- Comme indiqué précédemment, une composition lubrifiante selon l'invention est destinée à la lubrification d'un moteur, pour des applications mobiles ou stationnaires, pouvant être
- 20 sujet à des phénomènes de combustion anormale, en particulier au phénomène de pré-allumage, notamment de LSPI et/ou de cliquetis.
- Le problème de LSPI apparaît notamment pour des moteurs de taille réduite, dits « downsizés ».
- Une composition selon l'invention peut notamment être mise en œuvre pour la lubrification
- 25 de moteurs fonctionnant au gaz, incluant les biogaz.
- Le gaz peut être choisi parmi l'hydrogène (H₂), le méthane (CH₄), ou le gaz naturel comprimé ou liquéfié.
- Les moteurs fonctionnant au gaz peuvent être des moteurs à gaz, par exemple des moteurs fonctionnant au gaz naturel (GNL ou GNC) et des moteurs à hydrogène, mais également des
- 30 moteurs dual fuel gaz/essence, dual fuel gaz/gazole.

Selon un mode de réalisation particulier, une composition lubrifiante selon l'invention peut être mise en œuvre pour un moteur d'un véhicule, en particulier un moteur à gaz d'un véhicule.

Elle peut être mis en œuvre pour tout type de véhicule, par exemple pour un véhicule poids
5 lourd, par exemple un camion, un véhicule hors route (ou « off-road » en terminologie anglo-saxonne, un véhicule léger.

On englobe également sous l'appellation « moteur », les moteurs 4 temps, et plus spécifiquement les moteurs 4 temps marins, préférentiellement les moteurs 4 temps marins fonctionnant au gaz.

10 Selon une variante d'application, une composition lubrifiante selon l'invention peut être mise en œuvre pour la lubrification d'un moteur, notamment d'un moteur à gaz, et de la transmission dans un véhicule à moteur. Ces utilisations comprennent la mise en contact d'au moins un élément du moteur et de la transmission, en particulier de la boîte de vitesse ou du pont, avec une composition lubrifiante selon l'invention.

15

Une composition lubrifiante selon l'invention peut encore être mise en œuvre pour la lubrification de moteurs stationnaires, en particulier de moteurs à gaz stationnaires.

Ainsi, l'invention concerne l'utilisation d'une composition lubrifiante comprenant une ou plusieurs huiles de base et au moins un composé spiro de formule (I), telle que définie
20 précédemment, pour prévenir et/ou diminuer la combustion anormale dans un moteur fonctionnant au gaz, mobile ou stationnaire, en particulier dans un moteur au gaz naturel comprimé ou liquéfié, moteur à hydrogène, moteur dual fuel gaz/essence ou dual fuel gaz/gazole.

Elle concerne plus précisément une telle utilisation pour prévenir et/ou diminuer le
25 préallumage, en particulier le préallumage à basse vitesse (LSPI), et/ou le cliquetis.

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.

30

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

Exemple**Mesure de la stabilité thermique**

Les performances des compositions en termes de stabilité thermique sont évaluées par MCT (pour « Micro Coking Test » en langue anglaise), selon la norme GFC Lu-27-T-07.

L'essai MCT évalue la tendance d'une composition à former des dépôts (ou vernis) sur une surface chaude (cokéfaction). Il rend compte de la stabilité thermique d'une composition en couche mince, soumise à des conditions de température semblables à celles rencontrées dans les parties les plus chaudes du moteur (230 à 280°C). Les dépôts et vernis sont mesurés par un vidéo-cotateur. Le résultat est exprimé sous forme d'une note sur 10, appelée mérite, selon la méthode CEC M-02-A-78. Plus la valeur de MCT est élevée, meilleure est la stabilité thermique de la composition lubrifiante.

Les conditions d'essai sont les suivantes :

- 600 µl d'huile ;
 - durée : 90 minutes ;
 - plaque inclinée de 1,5 % ;
 - gradient de température de 230 à 280°C ;
 - vidéo-cotation des vernis de la plaque : note de 0 à 10, meilleur résultat 10.
- En outre, la température à partir de laquelle intervient le dépôt de vernis est également déterminée. Plus cette température est élevée, meilleure est la stabilité thermique de la composition lubrifiante.

Mesure de la stabilité à l'oxydation

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, (dans le cas présent, isotherme à 50°C pendant 5 minutes, puis montée à 210°C à raison de 40°C/min, l'oxydation se faisant 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.

Exemple 1**Préparation des compositions lubrifiantes**

Trois compositions lubrifiantes ont été formulées :

- 5 - un lubrifiant de référence, non conforme à l'invention, noté CC1, mettant en œuvre une quantité classique d'additifs détergents à base de calcium apportée par un paquet d'additifs. La teneur en calcium dans le lubrifiant CC1 est de 1340 ppm ;
- un lubrifiant non conforme à l'invention, noté CC2, mettant en œuvre les mêmes composés que ceux de la formulation de référence 1, mais dans laquelle la teneur dudit paquet d'additifs
- 10 est réduite de moitié ; et
- un lubrifiant conforme à l'invention, noté I1, correspondant à la formulation CC2 supplémentée par un composé spiroboronate conforme à l'invention à raison de 1% massique par rapport au lubrifiant.

Les composants et quantités (exprimées en pourcentage massique) pour les trois lubrifiants

15 sont indiqués dans le tableau suivant. Les lubrifiants sont formulés par simple mélange à 60 °C des différents composants.

[Tableau 2]

	CC1	CC2	I1
Huile de base 1 ⁽¹⁾ [%]	62,7	68,95	67,95
Huile de base 2 ⁽²⁾ [%]	20	20	20
Paquet d'additifs ⁽³⁾ [%]	12,5	6,25	6,25
Polymère PISH [%]	4,8	4,8	4,8
Composé spiroboronate ⁽⁴⁾ [%]	-	-	1

⁽¹⁾ Huile de base de groupe III (KV100 = 6,3-6,7 mm²/s, KV40 = 37 mm²/s, VI supérieur à 125) disponible commercialement par exemple auprès de la société SK Lubricantes sous le nom commercial « Yubase® 6 ».

⁽²⁾ Huile de base de groupe III (KV100 = 4,2 mm²/s, KV40 = 19,1 mm²/s, VI de 126) disponible commercialement par exemple auprès de la société SK Lubricantes sous le nom commercial « Yubase® 4 ».

⁽³⁾ Mélange de différents additifs usuels dans le domaine des lubrifiants et disponible commercialement. Il comprend des agents anti-usure de type dithiophosphate de zinc, des détergents à base de calcium et des dispersants de type PIBSI.

⁽⁴⁾ Composé spiro de formule (I), dans laquelle M est un atome de bore, R représentent chacun un groupe décyle et n₁ et n₂ valent 1.

Exemple 2**Evaluation des lubrifiants**

Les propriétés en termes de stabilité thermique des différents lubrifiants préparés en exemple 1 ont été évaluées selon le protocole de MCT décrit ci-dessus.

- 5 Les résultats de cotation sont présentés dans le tableau ci-dessous. Les valeurs de température à partir de laquelle intervient la formation des dépôts ($T_{\text{Dépôt}}$) sont également rassemblées dans le tableau suivant.

[Tableau 3]

	CC1	CC2	I1
MCT à 90 min ^(*)	8	5,9	9,4
$T_{\text{Dépôt}}$ (°C)	249	234	271

^(*) Les valeurs sont exprimées avec un écart-type de ± 1 %

- 10 La composition I1 selon l'invention, comprenant un composé spiroboronate selon l'invention, présente une excellente cotation, supérieure à celle obtenue pour les compositions comparatives CC1 et CC2.

- Ces résultats montrent que l'ajout d'un composé spiroboronate selon l'invention, même dans une faible proportion (1% massique), permet de réduire de manière significative (réduction de moitié) la teneur en additifs détergents métalliques, notamment en additifs détergents à base de calcium, tout en conservant d'excellentes propriétés de stabilité thermique du lubrifiant, et donc d'excellentes propriétés de détergence, et même des propriétés de détergence accrues comparativement à un lubrifiant mettant uniquement en œuvre des additifs détergents métalliques.
- 15
- 20

Ces résultats sont confirmés par des températures de formation des dépôts pour les compositions selon l'invention bien supérieures à celles obtenues avec les lubrifiants de référence.

- 25 Une composition selon l'invention, mettant en œuvre un composé spiroboronate selon l'invention, permet ainsi de s'affranchir, au moins en partie, des détergents métalliques, notamment à base de calcium, diminuant d'autant le risque d'inflammation prématurée, et donc réduisant l'occurrence des phénomènes de combustion anormale, notamment les phénomènes de LSPI et de cliquetis.

Exemple 3**Evaluation des propriétés de stabilité à l'oxydation des lubrifiants**

L'effet de l'ajout d'un composé spiroboronate sur les propriétés de stabilité à l'oxydation a été évalué sur deux lubrifiants, notés CC3 et CC4, dont la composition est détaillée dans le tableau 4 suivant.

Deux compositions lubrifiantes conformes à l'invention, notés I3 et I4, sont préparées sur la base des lubrifiants comparatifs CC3 et CC4, dans lesquels 2% massique d'huile de base sont remplacés par 2% massique en composé spiroboronate selon l'invention.

10

Les lubrifiants sont formulés par simple mélange à 60°C des différents composants.

[Tableau 4]

	CC3	I3	CC4	I4
Huile de base 1 ⁽¹⁾ [%]	59,6	57,6	-	
Huile de base 2 ⁽²⁾ [%]	20	20	-	
Huile de base 3 ⁽³⁾ [%]			79,2	77,2
Paquet d'additifs ⁽⁴⁾ [%]	13,2	13,2	13,2	13,2
Polymère OCP [%]	7,2	7,2	7,6	7,6
Composé spiroboronate ⁽⁵⁾ [%]	0	2	-	2

⁽¹⁾ Huile de base de groupe III (KV100 = 6,3-6,7 mm²/s, KV40 = 37 mm²/s, VI supérieur à 125) disponible commercialement par exemple auprès de la société SK Lubricantes sous le nom commercial « Yubase[®] 6 » ;

⁽²⁾ Huile de base de groupe III (KV100 = 4,2 mm²/s, KV40 = 19,1 mm²/s, VI de 126) disponible commercialement par exemple auprès de la société SK Lubricantes sous le nom commercial « Yubase[®] 4 » ;

⁽³⁾ Huile de base de groupe I (KV100 = 5,0-5,5 mm²/s, KV40 = 30,0-31,54 mm²/s, VI de 90-92) disponible commercialement par exemple auprès de la société DANA sous le nom commercial « SN 150 » ;

⁽⁴⁾ Mélange de différents additifs usuels dans le domaine des lubrifiants et disponible commercialement. Il comprend un additif détergent à base de calcium surbasé, et ne comprend pas d'additif anti-usure de type dithiophosphate de zinc ;

⁽⁵⁾ Composé spiro de formule (I), dans laquelle M est un atome de bore, R représentent chacun un groupe décyle et n₁ et n₂ valent 1.

Les propriétés de stabilité à l'oxydation sont évaluées selon le protocole basé sur la norme CEC L-85 T-99, décrit ci-dessus.

Les résultats de temps d'induction d'oxydation (OIT) sont rassemblés dans le tableau

5

[Tableau 5]

Lubrifiant	CC3	I3	CC4	I4
Temps d'induction d'oxydation (en min)	73	213	118	>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.

10

Test de propreté de moteurs

Enfin, les lubrifiants CC3 et I3 ont été évalués au moyen de l'essai moteur TDI3 selon la méthode CEC L-117-20 qui mesure en particulier la propreté des pistons.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 6 suivant.

15

[Tableau 6]

Lubrifiant	CC3	I3
TDI CEC L-117-20	52	58

On constate que la composition lubrifiante selon l'invention permet également d'améliorer la propreté moteur.

20

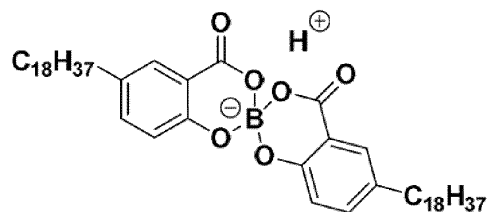
Exemple 4

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.

25

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 n₁ et n₂ valent 1, autrement dit est de formule suivante :



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

- 5 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-octadécybenzoïque (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.

10

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.

15

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).

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.

20

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

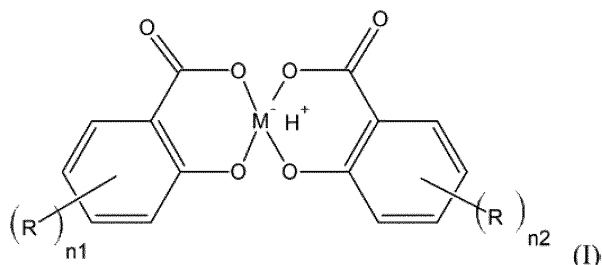
La figure 2 présente les spectres RMN du spiroboronate pur (figure 2a) et du résidu obtenu comme décrit précédemment (figure 2b).

25

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 d'une composition lubrifiante comprenant une ou plusieurs huiles de base et 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, notamment de 5 à 20 atomes de carbone et de préférence de 5

10 à 15 atomes de carbone ;

pour prévenir et/ou diminuer la combustion anormale du carburant dans un moteur lubrifié au moyen de ladite composition lubrifiante.

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
15 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, notamment en C₅ à C₂₀ et plus particulièrement en C₈ à C₁₅, plus préférentiellement en C₁₀.

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

20 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 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, en particulier comprise entre 0,2
25 et 15 % massique, notamment entre 0,5 et 10 % massique et plus particulièrement entre 0,5 et 5,0 % massique.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, ladite composition lubrifiante comprenant en outre au moins un additif détergent métallique, distinct du

composé spiro de formule (I), choisi parmi les sels de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux, surbasés ou non, en particulier parmi les sels de calcium, les sels de magnésium et leurs mélanges.

7. Utilisation selon la revendication précédente, le ou lesdits additifs détergents
5 métalliques étant présents en une teneur inférieure ou égale à 15 % massique, en particulier inférieure ou égale à 10 % massique et plus particulièrement de 0,5 % à 5 % massique, par rapport à la masse totale de ladite composition lubrifiante.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, la ou les huiles de base étant présentes en une teneur d'au moins 50 % massique, par rapport à la masse totale
10 de ladite composition lubrifiante, en particulier d'au moins 60 % massique, plus particulièrement allant de 60 à 99 % massique et de préférence de 70 à 90 % massique.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, ladite composition lubrifiante comprenant un ou plusieurs autres additifs, distincts du ou desdits composés spiro, choisi(s) parmi les additifs modificateurs de frottement, les additifs anti-usure, les
15 additifs extrême pression, les antioxydants, les améliorants de l'indice de viscosité, les additifs abaisseurs du point d'écoulement, les dispersants, les agents anti-mousse, les épaississants, les inhibiteurs de corrosion, et leurs mélanges.

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour prévenir et/ou diminuer la combustion anormale dans un moteur fonctionnant au gaz, mobile ou
20 stationnaire, en particulier dans un moteur au gaz naturel comprimé ou liquéfié, moteur à hydrogène, moteur dual fuel gaz/essence ou dual fuel gaz/gazole.

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour prévenir et/ou diminuer le préallumage, en particulier le préallumage à basse vitesse (LSPI), et/ou le cliquetis.