

DESCRIPTION

TITRE : Composition lubrifiante pour prévenir la corrosion et/ou la tribocorrosion des pièces métalliques dans un moteur

5

La présente invention concerne de nouvelles compositions lubrifiantes, notamment pour moteur, notamment utiles pour prévenir la corrosion et/ou la tribocorrosion des pièces métalliques dans un moteur, et notamment dans un moteur deux-temps, tel qu'un moteur marin deux-temps. La présente invention concerne également un procédé de passivation de pièces métalliques d'un moteur, notamment d'un moteur deux temps, tel qu'un moteur marin deux-temps.

10

Depuis 2011, la présence de corrosion excessive, voire incontrôlée, devient prépondérante lorsque les moteurs sont opérés à très faible charge (25% et moins de la charge maximale). Cette corrosion excessive est également présente avec les derniers designs moteurs existants car de plus en plus sévères. Même si dans un futur proche (2020), les taux de soufre des combustibles pour moteurs marins seront abaissés afin de respecter la réglementation (émissions de SOx), la problématique de corrosion reste entière pour de nombreux opérateurs de moteurs et plus particulièrement pour les moteurs deux-temps.

15

20

La combustion des fiouls génère la formation de gaz acides, notamment des oxydes de soufre (SO₃, formé par oxydation du SO₂), qui sont en contact avec les pièces métalliques du moteur. En présence d'eau, SO₃ s'hydrolyse en acide sulfurique H₂SO₄, responsable de la corrosion des pièces du moteur. D'autres acides, comme l'acide nitrique, les composés portant une ou plusieurs fonctions acide carboxylique, ou les combinaisons de ces acides, peuvent également être responsables de la corrosion et/ou la tribocorrosion des pièces du moteur.

25

La corrosion acide se situe dans le système tribologique dans la zone segment-piston-chemise. Dans cette zone sur un moteur lubrifié le frottement observé est du type glissement alternatif.

30

Dans le cas des moteurs marins, notamment les moteurs marins deux temps, les compositions lubrifiantes sont classées en deux catégories : les huiles cylindre, qui assurent la lubrification de l'ensemble piston-cylindre, et les huiles système, qui assurent la lubrification de toutes les parties en mouvement autres que celles de l'ensemble piston-cylindre.

35

2

Lorsque le moteur est en marche, l'huile cylindre est répandue sur le cylindre et forme un film fin et huileux entre le piston et la paroi du cylindre. Ce film joue trois rôles :

- assurer la séparation entre les deux surfaces afin d'éviter une usure d'adhérence,
- neutraliser les gouttes d'acide sulfurique formées dans la chambre de combustion avant qu'elles n'atteignent le cylindre et ne provoquent son usure par corrosion et/ou la tribocorrosion, et
- disperser tout dépôt qui pourrait se former sur chaque surface afin de les conserver propres.

Les compositions lubrifiantes pour moteurs, et notamment pour moteurs marins, actuellement utilisées comprennent une huile de base à laquelle sont ajoutés des dispersants et des détergents surbasés. Ces détergents surbasés comprennent généralement un noyau de carbonate de calcium CaCO_3 enrobé par une couche de tensioactif. Le carbonate de calcium réagit avec l'acide sulfurique pour former notamment du sulfate de calcium (CaSO_4). La baisse de l'acide sulfurique dans le milieu permet une protection des pièces contre la corrosion et/ou la tribocorrosion.

Afin d'assurer cette protection, les compositions lubrifiantes utilisées doivent être suffisamment basiques (notamment pour neutraliser l'acide), ce qui implique d'augmenter la quantité de détergents compris dans ces compositions.

Ainsi, les compositions lubrifiantes actuellement sur le marché présentent des Indices de Basicité (BN) supérieurs à 70.

Cependant, l'augmentation de la quantité de détergents dans ces compositions lubrifiantes entraîne une augmentation du nombre de particules de CaCO_3 et CaSO_4 responsables de l'usure des surfaces par polissage (ou usure abrasive) des pièces métalliques du moteur, et notamment des cylindres de moteur deux-temps, tel que les moteurs marin deux-temps. D'autre part, l'emploi des compositions lubrifiantes actuellement disponibles ne protège pas complètement les pièces métalliques du moteur de la corrosion et/ou de la tribocorrosion, et en particulier les pièces métalliques du moteur deux-temps contre la tribocorrosion, lorsque le frottement est de type glissement alternatif.

Il existe donc un intérêt à fournir des compositions lubrifiantes permettant d'améliorer la protection des pièces métalliques d'un moteur, notamment d'un moteur

3

deux-temps, tel qu'un moteur marin deux-temps, contre la corrosion et/ou la tribocorrosion.

Il existe également un intérêt à fournir des compositions lubrifiantes permettant de réduire leur Indice de Basicité.

5

Un objectif de la présente invention est de fournir des compositions lubrifiantes permettant d'améliorer la protection des pièces métalliques d'un moteur, typiquement d'un moteur deux-temps, notamment d'un moteur marin deux-temps, contre la corrosion et/ou la tribocorrosion.

10

La présente invention vise plus particulièrement la fourniture d'huiles cylindre pour moteur deux-temps, en particulier pour moteur marin deux-temps.

Un autre objectif de la présente invention est de fournir des compositions lubrifiantes présentant un Indice de Basicité réduit.

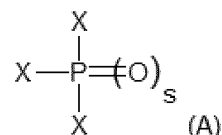
15

D'autres objectifs encore apparaîtront à la lecture de la description de l'invention qui suit.

Ces objectifs sont remplis par la présente invention qui concerne une composition lubrifiante comprenant :

20

- au moins une huile de base ; et
- de 0,1 % à 30 %, préférentiellement de 0,5 % à 20 %, avantageusement de 1 % à 10 % en masse d'un composé ester phosphoré de formule (A) :



dans laquelle

s vaut 0 ou 1 ; et

25

les radicaux X représentent, indépendamment les uns des autres, des groupements -OR' ou R', où R' représente un hydrogène ou un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, ayant de préférence de 1 à 36 atomes de carbone, sous réserve que :

30

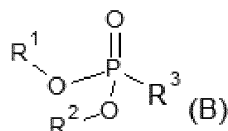
lorsque s vaut 0, les trois radicaux X représentent des groupements -OR' et que,

lorsque s vaut 1, au moins deux des trois radicaux X représentent des groupements -OR'.

De préférence, R¹ représente un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, préférentiellement de 2 à 30 atomes de carbone, avantageusement de 4 à 24 atomes de carbone, ou R¹, représente un groupement alcényle, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 36 atomes de carbone, préférentiellement de 2 à 30 atomes de carbone, avantageusement de 4 à 24 atomes de carbone.

Préférentiellement, ces objectifs sont remplis par la présente invention qui concerne une composition lubrifiante comprenant :

- au moins une huile de base ; et
- de 0,1 % à 30 %, préférentiellement de 0,5 % à 20 %, avantageusement de 1 % à 10 % en masse d'un composé ester phosphoré de formule (B) :



dans laquelle :

- R¹ et R², identiques ou différents, représentent indépendamment un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, préférentiellement de 2 à 30 atomes de carbone, avantageusement de 4 à 24 atomes de carbone, ou R¹ et R², identiques ou différents, représentent indépendamment un groupement alcényle, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 36 atomes de carbone, préférentiellement de 2 à 30 atomes de carbone, avantageusement de 4 à 24 atomes de carbone ; et
- R³ représente un hydrogène ou un groupement hydroxyle (OH).

De préférence, le groupement alcényle (R¹ et/ou R²) selon l'invention comprend au moins une double liaison. De manière préférentielle, ladite double liaison est située en C-9, C-10 du groupement alcényle par rapport à la fonction ester phosphoré.

De préférence, le groupement R¹, R² ou R³ ne comprend pas d'atome de soufre ou d'azote.

Selon l'invention, un groupement hydrocarboné est une chaîne, linéaire ou ramifiée, saturée, partiellement ou totalement insaturée, comprenant de 1 à 36

5

atomes de carbone, préférentiellement de 2 à 30 atomes de carbone, avantageusement de 4 à 24 atomes de carbone.

5 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'huile de base comprise dans la composition lubrifiante est choisie parmi des huiles d'origine minérale, synthétique ou végétale ainsi que leurs mélanges.

Les huiles minérales ou synthétiques généralement utilisées dans l'application appartiennent à l'une des classes définies dans la classification API telle que résumée dans le tableau ci-dessous.

10 [Table 1]

	Teneur en saturés	Teneur en soufre	Indice de viscosité
Groupe 1 Huiles minérales	< 90 %	> 0.03 %	$80 \leq VI < 120$
Groupe 2 Huiles hydrocraquées	≥ 90 %	≤ 0.03 %	$80 \leq VI < 120$
Groupe 3 Huiles hydro-isomérisées	≥ 90 %	≤ 0.03 %	≥ 120
Groupe 4	Polyalphaoléfines (PAO)		
Groupe 5	Autres bases non incluses dans bases des groupes 1 à 4		

Tableau 1 : Classification API des huiles de base

15 Les huiles minérales de Groupe 1 peuvent être obtenues par distillation de bruts naphéniques ou paraffiniques sélectionnés, suivie d'une purification de ces distillats par des procédés tels que l'extraction au solvant, le déparaffinage au solvant ou catalytique, l'hydrotraitement ou l'hydrogénation.

Les huiles des Groupes 2 et 3 sont obtenues par des procédés de purification plus sévères, par exemple une combinaison parmi l'hydrotraitement, l'hydrocraquage, l'hydrogénation et le déparaffinage catalytique.

20 Les exemples de bases synthétiques de Groupe 4 et 5 incluent les poly-alphas oléfines, les polybutènes, les polyisobutènes, les alkylbenzènes.

Ces huiles de base peuvent être utilisées seules ou en mélange. Une huile minérale peut être combinée avec une huile synthétique.

25 Les huiles cylindres pour moteurs marins diesel 2-temps ont un grade viscosimétrique SAE-40 à SAE-60, généralement SAE-50 équivalent à une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 16.3 et 21.9 mm²/s.

Les huiles de grade 40 ont une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 12,5 et 16,3 mm²/s.

Les huiles de grade 50 ont une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 16,3 et 21,9 mm²/s.

5 Les huiles de grade 60 ont une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 21,9 et 26,1 mm²/s.

Selon les usages de la profession, on préfère formuler des huiles cylindres pour moteurs marins diesel deux temps ayant une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 18 et 21,5, préférentiellement entre 19 et 21,5 mm²/s.

10 Cette viscosité peut être obtenue par mélange d'additifs et d'huiles de base, par exemple contenant des bases minérales de Groupe 1 telles des bases Neutral Solvant (par exemple 500 NS ou 600 NS) et le Brightstock. Toute autre combinaison de bases minérales, synthétiques ou d'origine végétale ayant, en mélange avec les additifs, une viscosité compatible avec le grade SAE-50 peut être utilisée.

15 Typiquement, une formulation classique de lubrifiant cylindre pour moteurs diesels marins 2-temps lents est de grade SAE-40 à SAE-60, préférentiellement SAE-50 (selon la classification SAE J300) et comprend au moins 50 % en masse d'huile de base lubrifiante d'origine minérale et/ou synthétique, adaptée à l'utilisation en moteur marin, par exemple, de classe API Groupe 1 c'est-à-dire obtenue par
20 distillation de bruts sélectionnés suivi de la purification de ces distillats par des procédés tels l'extraction au solvant, le déparaffinage au solvant ou catalytique, l'hydrotraitement ou l'hydrogénation. Leur Indice de Viscosité (VI) est compris entre 80 et 120 ; leur teneur en soufre est supérieure à 0.03 % et leur teneur en saturé est inférieure à 90 %.

25 De manière avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention comprend au moins 50 % en masse d'huile(s) de base par rapport à la masse totale de la composition.

30 De manière plus avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention comprend au moins 60 % en masse, voire au moins 70 % en masse, d'huile(s) de base par rapport à la masse totale de la composition.

35 De manière plus particulièrement avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention comprend de 60 % à 99,9% en masse d'huiles de base, de préférence de 70 % à 98 % en masse d'huiles de base, par rapport à la masse totale de la composition.

De préférence, la composition lubrifiante selon l'invention comprend en outre au moins un additif choisi parmi des détergents, des dispersants et leurs mélanges.

Les détergents utilisés dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention sont bien connus de l'homme de métier.

Dans le cadre de la présente invention, les détergents communément utilisés dans la formulation de compositions lubrifiantes sont des composés anioniques comportant une longue chaîne hydrocarbonée lipophile et une tête hydrophile. Le cation associé est un cation métallique d'un métal alcalin ou alcalino-terreux.

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

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

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

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

Lorsque le métal est en excès (en quantité supérieure à la quantité stœchiométrique), on a affaire à des détergents dits surbasés. Leur BN est élevé, par exemple supérieur à 150 mg KOH/g, typiquement compris entre 200 et 700 mg KOH/g, généralement compris entre 250 et 450 mg KOH/g.

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

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

Les détergents surbasés se présentent ainsi sous forme de micelles composées de sels métalliques insolubles maintenues en suspension dans la composition lubrifiante par les détergents sous forme de sels métalliques solubles dans l'huile.

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

Ainsi, ils seront dits de type carboxylate, phénate, salicylate, sulfonate, naphténate selon que ce détergent est respectivement un carboxylate, phénate, 10 salicylate, sulfonate, ou naphténate.

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

Pour une utilisation dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention, les sels métalliques solubles dans l'huile seront préférentiellement des 15 carboxylates, des phénates, des sulfonates des salicylates, et des détergents mixtes phénate - sulfonate et /ou salicylates de calcium, magnésium, sodium ou baryum.

Les sels de métaux insolubles apportant le caractère surbasé sont des carbonates de métaux alcalins et alcalino terreux, préférentiellement le carbonate de 20 calcium.

De préférence, les détergents utilisés dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention sont des détergents surbasés au carbonate de calcium choisis parmi les carboxylates, les phénates, les sulfonates, les salicylates et les détergents mixtes phénates - sulfonates – salicylates.

25 De manière avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre de 3 % à 40 %, préférentiellement de 5 % à 30 %, avantageusement de 10 % à 25 % en masse de détergent(s) par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

30 Les dispersants sont des additifs bien connus employés dans la formulation de compositions lubrifiantes, notamment pour application dans le domaine marin. Leur rôle premier est de maintenir en suspension les particules présentes initialement ou apparaissant dans la composition lubrifiante au cours de son utilisation dans le moteur. Ils préviennent leur agglomération en jouant sur l'encombrement stérique. Ils 35 peuvent présenter également un effet synergique sur la neutralisation.

Dans le cadre de la présente invention, les dispersants utilisés comme additifs pour lubrifiant contiennent un groupement polaire, associé à une chaîne hydrocarbonée relativement longue, contenant généralement de 50 à 400 atomes de carbone. Le groupement polaire contient typiquement au moins un élément azote ou oxygène.

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

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

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

De préférence, les dispersants selon l'invention sont choisis parmi les succinimides, tels que les polyisobutylènes bis-succinimides, éventuellement boratés ou bloqués au zinc.

De manière avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre de 0,01 % à 10 %, préférentiellement de 0,1 % à 5 %, avantageusement de 0,5 % à 3 % en masse de dispersant(s) par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

La composition lubrifiante peut comprendre en outre au moins un additif anti-usure.

De préférence, l'additif anti-usure est le di-thiophosphate de zinc ou DTPZn. On trouve également dans cette catégorie divers composés phosphorés, soufrés, azotés, chlorés et borés.

Il existe une grande variété d'additifs anti-usure, mais la catégorie la plus utilisée est celle des additifs phospho-soufrés comme les alkylthiophosphates métalliques, en particulier les alkylthiophosphates de zinc, et plus spécifiquement les dialkyldithiophosphates de zinc ou DTPZn.

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

On rencontre également usuellement dans les compositions lubrifiantes des additifs anti-usure et extrême pression de type azotés et soufrés, tels que par exemple les dithiocarbamates métalliques, en particulier le dithiocarbamate de molybdène. Les esters de glycérol sont également des additifs anti-usure. On peut citer par exemple les mono, les di- et trioléates, les monopalmitates et les monomyristates.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition lubrifiante comprend, par rapport au poids total de la composition lubrifiante :

- de 50 % à 96.9% en poids, de préférence de 60 à 95% en poids, de préférence encore de 70 à 90% en poids, d'huile(s) de base,
- de 0,1 % à 30% en poids, de préférence de 0,5 à 20% en poids, de préférence encore de 1 à 10% en poids, d'un ou plusieurs composés ester phosphoré de formule (A), et
- de 3 % à 40% en poids, de préférence de 5 à 30% en poids, de préférence encore de 10 % à 25% en poids, de détergent(s), et
- éventuellement de 0,01 % à 10% en poids, de préférence de 0,1 à 5% en poids, de préférence encore de 0,5 % à 3% en poids, de dispersant(s).

Selon un mode de réalisation particulier, la composition lubrifiante comprend, par rapport au poids total de la composition lubrifiante :

- de 50 % à 96.9% en poids, de préférence de 60 à 95% en poids, de préférence encore de 70 à 90% en poids, d'huile(s) de base,
- de 0,1 % à 30% en poids, de préférence de 0,5 à 20% en poids, de préférence encore de 1 à 10% en poids, d'un ou plusieurs composés ester phosphoré de formule (B), et
- de 3 % à 40% en poids, de préférence de 5 à 30% en poids, de préférence encore de 10 % à 25% en poids, de détergent(s), et
- éventuellement de 0,01 % à 10% en poids, de préférence de 0,1 à 5% en poids, de préférence encore de 0,5 % à 3% en poids, de dispersant(s).

Selon un mode de réalisation particulier, la composition lubrifiante comprend, par rapport au poids total de la composition lubrifiante :

- de 60 à 99% en poids, de préférence de 60 à 95% en poids, de préférence encore de 70 à 90% en poids, d'huile(s) de base,

11

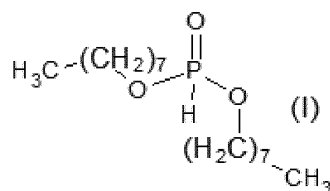
- de 0,1 à 30% en poids, de préférence de 0,5 à 20% en poids, de préférence encore de 1 à 10% en poids, d'un ou plusieurs composés ester phosphoré de formule (A), et
- de 0,01 à 10% en poids, de préférence de 0,1 à 5% en poids, de préférence encore de 0,5 à 3% en poids, de dispersant(s), et
- éventuellement de 3 à 40% en poids, de préférence de 5 à 30% en poids, de préférence encore de 10 à 25% en poids, de détergent(s).

Selon un mode de réalisation particulier, la composition lubrifiante comprend, par rapport au poids total de la composition lubrifiante :

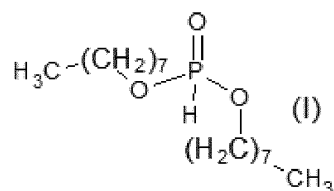
- de 60 à 99% en poids, de préférence de 60 à 95% en poids, de préférence encore de 70 à 90% en poids, d'huile(s) de base,
- de 0,1 à 30% en poids, de préférence de 0,5 à 20% en poids, de préférence encore de 1 à 10% en poids, d'un ou plusieurs composés ester phosphoré de formule (B), et
- de 0,01 à 10% en poids, de préférence de 0,1 à 5% en poids, de préférence encore de 0,5 à 3% en poids, de dispersant(s), et
- éventuellement de 3 à 40% en poids, de préférence de 5 à 30% en poids, de préférence encore de 10 à 25% en poids, de détergent(s).

La composition lubrifiante peut également comprendre tous types d'additifs fonctionnels adaptés à leur utilisation, par exemple des additifs anti mousse pouvant être par exemple des polymères polaires tels que les polyméthylsiloxanes, les polyacrylates, des additifs anti-oxydants par exemple de type phénolique ou aminé et/ou des additifs anti-rouille, par exemple des composés organo-métalliques ou thiadiazoles. Ceux-ci sont connus de l'homme du métier.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le composé de formule (A) est le composé (I) suivant :

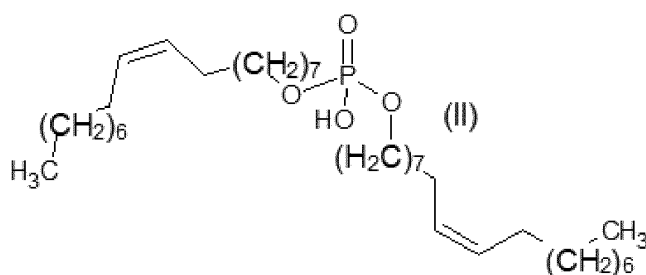


Selon un mode de réalisation de l'invention, le composé de formule (B) est le composé (I) suivant :



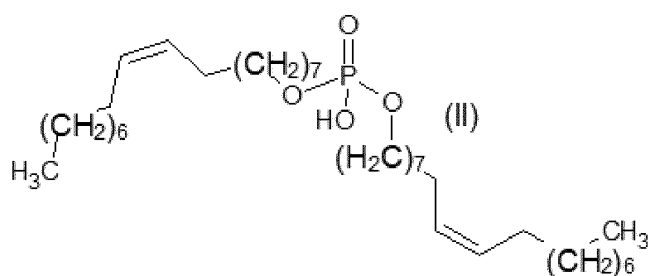
5

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le composé de formule (A) est le composé (II) suivant :



10

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le composé de formule (B) est le composé (II) suivant :



15

Selon un mode de réalisation particulier, la composition lubrifiante comprend, par rapport au poids total de la composition lubrifiante :

13

- de 50 à 96,9% en poids, de préférence de 60 à 95% en poids, de préférence encore de 70 à 90% en poids, d'huile(s) de base,
- de 0,1 à 30% en poids, de préférence de 0,5 à 20% en poids, de préférence encore de 1 à 10% en poids, d'un ou plusieurs composés ester phosphoré dont au moins un composé de formule (I) ou de formule (II) définies ci-dessus, et
- de 3 à 40% en poids, de préférence de 5 à 30% en poids, de préférence encore de 10 à 25% en poids, de détergent(s) comprenant au moins un détergent surbasé de type phénate ou sulphonate, et
- éventuellement de 0,01 à 10% en poids, de préférence de 0,1 à 5% en poids, de préférence encore de 0,5 à 3% en poids, de dispersant(s).

Selon un mode de réalisation particulier, la composition lubrifiante comprend, par rapport au poids total de la composition lubrifiante :

- de 60 à 99% en poids, de préférence de 60 à 95% en poids, de préférence encore de 70 à 90% en poids, d'huile(s) de base,
- de 0,1 à 30% en poids, de préférence de 0,5 à 20% en poids, de préférence encore de 1 à 10% en poids, d'un ou plusieurs composés ester phosphoré dont au moins un composé de formule (I) ou de formule (II) définies ci-dessus, et
- de 0,01 à 10% en poids, de préférence de 0,1 à 5% en poids, de préférence encore de 0,5 à 3% en poids, de dispersant(s) choisi(s) parmi les succinimides, et
- éventuellement de 3 à 40% en poids, de préférence de 5 à 30% en poids, de préférence encore de 10 à 25% en poids, de détergent(s).

La présente invention concerne également l'utilisation de la composition lubrifiante selon l'invention pour la lubrification d'au moins une pièce métallique d'un moteur, tel qu'un moteur deux-temps et notamment un moteur marin deux-temps.

De préférence, l'utilisation de la composition lubrifiante selon l'invention permet de prévenir et/ou diminuer la corrosion et/ou la tribocorrosion de ladite pièce métallique dudit moteur.

La présente invention concerne également un procédé de lubrification d'au moins une pièce métallique d'un moteur, tel qu'un moteur deux-temps et notamment

14

un moteur marin deux-temps, comprenant la mise en contact de ladite pièce d'un moteur avec la composition lubrifiante selon l'invention.

La présente invention concerne également l'utilisation d'un composé de formule (A) selon l'invention dans une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base pour prévenir et/ou diminuer la corrosion et/ou la tribocorrosion d'au moins une pièce métallique d'un moteur, tel qu'un moteur deux-temps et notamment un moteur marin deux-temps.

La présente invention concerne également l'utilisation d'un composé de formule (B) selon l'invention dans une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base pour prévenir et/ou diminuer la corrosion et/ou la tribocorrosion d'au moins une pièce métallique d'un moteur, tel qu'un moteur deux-temps et notamment un moteur marin deux-temps.

La présente invention concerne également un procédé de prévention et/ou de diminution de la corrosion et/ou de la tribocorrosion d'au moins une pièce métallique d'un moteur, tel qu'un moteur deux-temps et notamment un moteur marin deux-temps, comprenant la lubrification de ladite pièce métallique avec une composition lubrifiante selon l'invention.

La présente invention concerne également l'utilisation de la composition lubrifiante selon l'invention pour la passivation d'au moins une pièce métallique d'un moteur, tel qu'un moteur deux-temps et notamment un moteur marin deux-temps.

La présente invention concerne également un procédé de passivation d'au moins une pièce métallique d'un moteur comprenant au moins une étape de mise en contact de ladite pièce métallique avec la composition lubrifiante selon l'invention.

La présente invention concerne également l'utilisation d'un composé de formule (A) selon l'invention dans une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base pour la passivation d'au moins une pièce métallique d'un moteur, tel qu'un moteur deux-temps et notamment un moteur marin deux-temps.

La présente invention concerne également l'utilisation d'un composé de formule (B) selon l'invention dans une composition lubrifiante comprenant au moins une huile

de base pour la passivation d'au moins une pièce métallique d'un moteur, tel qu'un moteur deux-temps et notamment un moteur marin deux-temps.

De préférence, la pièce métallique selon l'invention est un cylindre ou un piston.

5 De façon avantageuse, la pièce métallique est en fonte.

De préférence, le moteur selon l'invention est un moteur deux temps. De préférence, le moteur est un moteur marin deux-temps.

De préférence, le moteur est un moteur consommant du mazout lourd. Par « mazout lourd », on entend au sens de la présente invention les coupes lourdes issues de la distillation du pétrole, éventuellement additivées.

Au sens de la présente invention, on entend par « corrosion » une altération d'un matériau, de préférence métallique, par réaction chimique avec un oxydant. De préférence, cet oxydant est un acide. De manière préférentielle, cet acide est l'acide sulfurique H_2SO_4 .

Au sens de la présente invention, on entend par « tribocorrosion » un processus conduisant à la dégradation et à l'usure d'un matériau métallique sous l'action combinée du frottement et de la corrosion telle que définie ci-dessus.

De manière avantageuse, le composé de formule (A) défini dans la présente invention est utilisé dans une composition lubrifiante cylindre pour diminuer la tribocorrosion acide sur les cylindres et pistons d'un moteur deux-temps, tel qu'un moteur marin deux-temps.

De manière plus avantageuse encore, le composé de formule (B) défini dans la présente invention est utilisé dans une composition lubrifiante cylindre pour diminuer la tribocorrosion acide sur les cylindres et pistons d'un moteur deux-temps, tel qu'un moteur marin deux-temps.

30 FIGURES

[Fig 1] La Figure 1 représente les profils de profondeur des plateaux en fonte obtenus après un test tribologique conduit en présence de la composition lubrifiante selon l'invention CL2 et de la composition comparative CC1.

35 La présente invention va maintenant être décrite à l'aide d'exemples non limitatifs.

Exemple 1 : Compositions lubrifiantes

5 Les compositions du tableau 2 (CL : composition lubrifiante selon l'invention ; CC : composition lubrifiante comparative) ont été préparées en mélangeant le dispersant et/ou les détergents et l'additif dans une huile de base à 60 °C.

[Table 2]

Composition lubrifiante	Huile de base (% en masse)	Dispersant (% en masse)	Détergent de type phénate (% en masse)	Détergent de type sulphonate (% en masse)	Additif (% en masse)
CL1	mélange de deux huiles de base du groupe I (75,3%)	Polyisobutylène succinimide (1,1%)	phénate ayant un BN de 250 (13,6%)	sulphonate ayant un BN de 400 (5,3%)	Composé de formule (I) (5%)
CL2	mélange de deux huiles de base du groupe I (75,3%)	Polyisobutylène succinimide (1,1%)	phénate ayant un BN de 250 (13,6%)	sulphonate ayant un BN de 400 (5,3%)	Composé de formule (II) (5%)
CC1	mélange de deux huiles de base du groupe I (79,2%)	Polyisobutylène succinimide (1,2%)	phénate ayant un BN de 250 (14,3%)	sulphonate ayant un BN de 400 (5,3%)	-

10 Tableau 2 : Compositions lubrifiantes selon l'invention et compositions lubrifiantes comparatives

Exemple 2 : Résultats des tests de profondeur d'usure

15 Les tests tribologiques ont été réalisés sur un tribomètre Biceri alternatif en utilisant des tiges en acier (EN31) de 6 mm de diamètre et de rayon de courbure de 50 mm, et des plateaux en fonte (FT 25) polis avec du papier abrasif 800 grit SiC. Les tiges en acier ont également été polies pour obtenir une rugosité Ra comprise entre 50 et 100 nm. De plus, les zones des plateaux en fonte extérieures à la zone de

friction ont été recouvertes par une résine. Cette résine est retirée à la fin des tests. De cette manière, les zones recouvertes par la résine ne sont pas corrodées pendant les tests et servent d'étalon pour mesurer la profondeur des marques d'usure dues aux phénomènes de corrosion.

5

Avant chaque test, la composition lubrifiante est chauffée à 100 °C et mise en contact avec une solution d'acide sulfurique 5 M (27% en masse) à température ambiante grâce à un montage en « T ». La composition lubrifiante arrive par le canal principal et la solution d'acide est alimentée par un canal perpendiculaire au canal principal.

10

Les conditions de ces tests sont les suivantes :

- Température : 100 °C
- Pression : 0,67 GPa
- Vitesse : 0,02 m/s
- Longueur de trace : 5 mm
- Durée : 6 h.

15

A la fin de chaque test, les produits de corrosion sont éliminés avec une solution d'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), et l'usure des plateaux en fonte est analysée par interférométrie en lumière blanche, ce qui permet d'obtenir un profil en 3D de la cicatrice d'usure produite par corrosion et/ou tribocorrosion.

20

Ces profils 3D permettent d'obtenir des profils de profondeur de la cicatrice d'usure. La Figure 1 représente les profils de profondeur des plateaux en fonte obtenus après un test tribologique tel que décrit ci-dessus et conduit en présence de la composition lubrifiante selon l'invention CL2 et de la composition comparative CC1.

25

Les résultats de ces tests montrent qu'en l'absence d'additif, le plateau en fonte se corrode au niveau des zones qui ne sont pas en contact avec la tige en acier (zones hors-contact), et une usure due à la tribocorrosion est également observée au niveau de la zone en contact avec la tige. La présence d'additifs améliore la protection contre la corrosion et la tribocorrosion. En effet, sans vouloir être lié par une quelconque théorie, les additifs permettent de créer une deuxième couche de protection qui vient s'ajouter à la neutralisation des gouttes d'acides par le détergent en formant une barrière physique entre la surface de la pièce métallique et l'huile de la composition lubrifiante, ce qui prévient les phénomènes de corrosion.

30

35

18

Les compositions lubrifiantes selon l'invention, et plus particulièrement les compositions comprenant les composés de formule (I) ou (II) (CL1 et CL2), permettent de protéger de manière efficace le plateau en fonte, à la fois contre la corrosion (zones hors-contact) et la tribocorrosion (zone de contact).