

UTILISATION D'UNE AMINE GRASSE POUR REDUIRE ET/OU CONTROLER LA COMBUSTION ANORMALE DU GAZ DANS UN MOTEUR MARIN

5 La présente invention concerne la réduction et/ou le contrôle de la combustion anormale du gaz dans un moteur marin.

La présente invention a pour objet l'utilisation d'une ou plusieurs amines grasses solubles dans une composition lubrifiante pour réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur marin.

10 La présente invention a également pour objet un procédé pour réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur marin dans lequel le gaz est au contact d'une ou plusieurs amines grasses solubles dans une composition lubrifiante.

15 La présente invention a également pour objet une composition lubrifiante et son utilisation pour réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur marin.

L'industrie de la propulsion marine travaille à l'augmentation de l'efficacité des moteurs marins fonctionnant au gaz, ces derniers se retrouvent alors à opérer dans
20 des conditions de fonctionnement de plus en plus chargés. Cependant, la faible vitesse de rotation associée aux charges élevées favorise l'apparition des phénomènes de combustion anormale pouvant engendrer une destruction du moteur. Le pré-allumage, qui se caractérise par l'auto-inflammation du pré-mélange air-gaz avant la commande normale d'allumage conduit à augmenter anormalement
25 la pression dans le cylindre du moteur gaz.

En général, la combustion du gaz ou plus précisément du mélange air/gaz dans un moteur marin est initiée par un allumage contrôlé provenant soit d'un contact entre un arc électrique et le gaz soit d'une injection pilote de carburant liquide initiant une flamme de diffusion. L'allumage contrôlé peut être réalisé
30 directement dans la chambre de combustion du moteur marin ou dans une pré-chambre de combustion du moteur marin attenante à la chambre de combustion de celui-ci.

On parle de combustion contrôlée du gaz lorsque celle-ci est initiée directement par un allumage contrôlé. Cette combustion contrôlée est généralement
35 caractérisée par une expansion maîtrisée du front de flamme à travers la chambre

de combustion. La combustion maîtrisée peut également s'appeler combustion normale.

Cependant, dans certains cas, le mélange air/gaz peut s'auto-inflammer prématurément avant l'allumage contrôlé, notamment par auto-inflammation de la composition lubrifiante se trouvant dans la chambre de combustion. On parle alors d'un phénomène de pré-allumage non contrôlé. Ce phénomène de pré-allumage non contrôlé se traduit par une combustion anormale du gaz caractérisée par une expansion non maîtrisée du front de flamme à travers la chambre de combustion.

Cette combustion anormale du gaz génère une forte augmentation de température et de pression dans la chambre de combustion. Il a été constaté que ces conditions de température et de pression anormalement élevées ont un impact négatif significatif sur l'efficacité et les performances globales d'un moteur marin et peuvent aller jusqu'à causer des dommages irréversibles sur les pièces internes du moteur : cylindres, pistons, bougies et soupapes dans le moteur marin.

Il est connu, notamment de US3544466, dans le domaine des moteurs 2-temps spécifiques de par le fait que le lubrifiant est pré-mélangé au carburant essence avant admission dans le moteur l'utilisation d'amine dans la composition lubrifiante. Il est également connu de GB973679 l'utilisation d'amine dans des compositions lubrifiantes pour améliorer la lubrification des moteurs. L'application visée concerne les moteurs essence 2 temps dans lesquels le lubrifiant est mélangé au carburant essence avant d'être introduit dans le moteur. Ces anciennes générations de moteurs sont bien différentes des moteurs marins actuels qui ne nécessitent pas que le lubrifiant soit pré-mélangé au carburant avant son admission. Ces deux demandes de brevet concernent donc des moteurs très spécifiques en termes de conception moteur, d'admission du lubrifiant pré-mélangé au combustible et du système de lubrification.

Au cours de ses recherches, la Demanderesse a mis en avant que la combustion anormale du gaz peut, entre autres, être issue de l'auto-inflammation de la composition lubrifiante pendant le cycle de compression du gaz et/ou la combustion du gaz lors du fonctionnement du moteur marin.

Il existe donc un besoin de fournir une composition lubrifiante permettant de pallier tout ou partie des inconvénients précités.

Les compositions lubrifiantes pour moteur marin comprennent de façon classique des détergents.

La Demanderesse a découvert de manière surprenante que la présence d'amines grasses solubles dans une composition lubrifiante dans un ratio massique spécifique par rapport aux détergents permet de réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur marin.

5 Les amines grasses comprises dans une composition lubrifiante sont connues en tant que telles dans les demandes WO 2009/153453 et WO 2014/180843 déposées par la demanderesse. La demanderesse a maintenant découvert une nouvelle utilisation de ces amines grasses.

10 Ainsi, la Demanderesse s'est aperçue que l'utilisation d'une ou plusieurs amines grasses solubles dans un ratio massique spécifique par rapport aux détergents dans une composition lubrifiante permet de réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur marin.

On entend par « combustion anormale », une combustion du gaz dans la chambre de combustion initiée par un pré-allumage non contrôlé. La combustion
15 anormale se traduit par une expansion non maîtrisée du front de flamme à travers la chambre de combustion. La combustion anormale se traduit également par un niveau de pression dans la chambre de combustion supérieur d'au moins 10%, de préférence d'au moins 20%, plus préférentiellement d'au moins 30% par rapport à la pression nominale de la combustion du gaz dans un moteur marin.

20 On entend par « pression nominale », la pression maximale supportée par les pièces d'un moteur lors d'une combustion maîtrisée du gaz dans la chambre de combustion sans risque de dégradation de tout ou partie des pièces internes du moteur, comme par exemple les cylindres, pistons, bougies et soupapes.

On entend par « gaz », un mélange mixte de gaz et d'air. Au sens de
25 l'invention, le mélange mixte de gaz et d'air est réalisé en amont de la chambre de combustion ou dans la chambre de combustion avant l'allumage du moteur marin. On appelle l'étape permettant l'obtention du mélange mixte de gaz et d'air, l'étape de pré-mélange. Au sens de l'invention, les termes « gaz » et « mélange mixte de gaz et d'air » ont des significations équivalentes et peuvent s'utiliser en
30 remplacement l'un de l'autre.

On parle de « combustion homogène du gaz », lorsque le gaz est pré-mélangé avec l'air. Au sens de l'invention, les termes « combustion du gaz », « combustion du mélange mixte de gaz et d'air », « combustion homogène du gaz » ou
35 « combustion homogène du mélange mixte de gaz et d'air » ont des significations équivalentes et peuvent s'utiliser en remplacement l'un de l'autre.

On entend par « moteur marin », un moteur marin deux temps ou quatre temps fonctionnant uniquement au gaz, également appelé moteur pur gaz, ou fonctionnant au gaz et au fuel, également appelé moteur dual fuel.

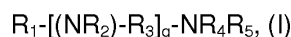
Les moteurs selon l'invention sont notamment des moteurs 2 temps ou des moteurs 4-temps dans lesquels le lubrifiant n'est pas pré-mélangé au combustible avant son admission.

Un premier objet de l'invention concerne l'utilisation d'une ou plusieurs amines grasses solubles dans une composition lubrifiante comprenant au moins un détergent pour réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur marin, le ratio massique amine/détergent étant compris entre 0,01 et 1, de préférence entre 0,01 et 0,9, plus préférentiellement entre 0,02 et 0,8 par exemple entre 0,03 et 0,8, notamment entre 0,01 et 0,5, de préférence entre 0,01 et 0,4, par exemple entre 0,02 et 0,4.

Dans le cadre de la présente invention on entend par « compris entre xxx et yyy » que les valeurs xxx et yyy sont comprises dans l'intervalle.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'amine grasse est choisie parmi :

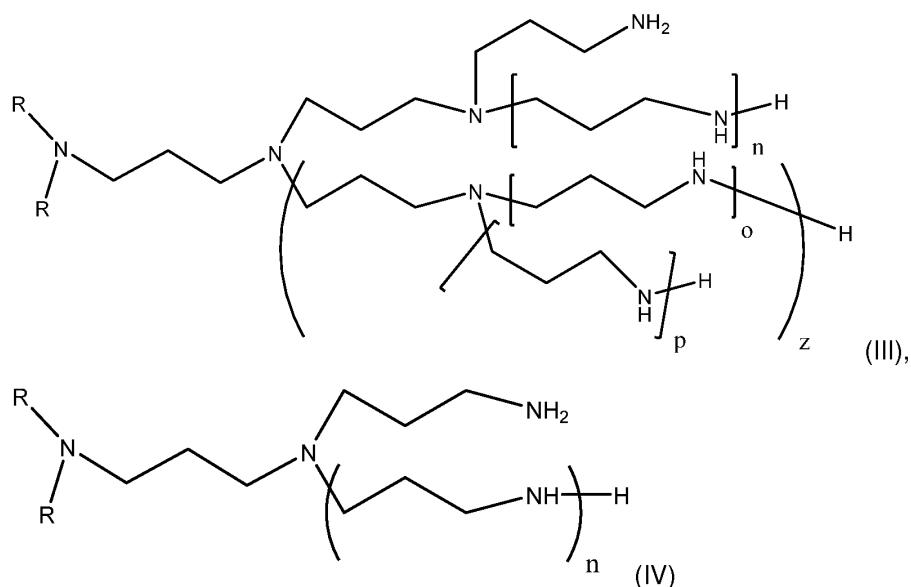
- les amines de formule (I) :



dans laquelle,

- R_1 représente un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 12 atomes de carbone, et optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène,
- R_2 , R_4 ou R_5 représente indépendamment, un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, et comprenant optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène,
- R_3 représente un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant un ou plusieurs atome(s) de carbone, et comprenant optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène, de préférence l'oxygène,

- q est supérieur ou égal à 0, de préférence q est supérieur ou égal à 1, plus préférentiellement est un entier compris entre 1 et 10, encore plus préférentiellement entre 1 et 6, avantageusement est choisi parmi 1, 2 ou 3 ;
- 5 - un mélange de polyalkylamines grasses comprenant une ou plusieurs polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV) :



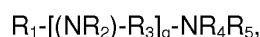
10 dans lesquelles

- R, identique ou différent, représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 8 à 22 atomes de carbone,
 - n et z, indépendamment l'un de l'autre, représentent 0, 1, 2 ou 3, et
 - quand z est supérieur à 0, o et p, indépendamment l'un de l'autre,
- 15 représentent 0, 1, 2 ou 3,

ledit mélange comprenant au moins 3% en poids de composés ramifiés tels que au moins un de n ou z est supérieur ou égal à 1, ou de leurs dérivés, ou

- les mélanges d'amines grasses de formules (I), (III) et/ou (IV).

20 Avantageusement, l'amine grasse est de formule (I) :



dans laquelle,

- R₁ représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 22 atomes de carbone, de préférence de

14 à 22 atomes de carbone, et optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène, et/ou

- R_2 , R_4 ou R_5 représente indépendamment, un atome d'hydrogène ; un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 1 et 22 atomes de carbone, préférentiellement entre 14 et 22 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 16 et 22 atomes de carbone ; ou un groupement $(R_6-O)_r-H$ dans lequel R_6 est un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 2 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 6 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 2 et 4 atomes de carbone et r représente un entier supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 1 et 6, plus préférentiellement compris entre 1 et 4, et/ou
- R_3 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 4 atomes de carbone.

Plus préférentiellement, l'amine grasse est de formule (I) dans laquelle :

- q est égal à 1, 2 ou 3,
- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 20 atomes de carbone, de préférence de 14 à 20 atomes de carbone, et optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène,
- R_2 représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, préférentiellement de 16 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone,
- R_3 représente un groupement alkyle saturé et linéaire, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 4 atomes de carbone,
- R_4 et R_5 représentent un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, préférentiellement un atome d'hydrogène.

Avantageusement, l'amine grasse est de formule (I) dans laquelle :

- q est égal à 3,
- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 20 atomes de carbone, de préférence de 14

à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 20 atomes de carbone, et optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène,

- R_2 représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 16 à 18 atomes de carbone,
- R_3 représente un groupement éthyle ou propyle,
- R_4 et R_5 représentent un atome d'hydrogène.

Plus préférentiellement, l'amine grasse est également de formule (I) dans laquelle :

- q est égal à 1, 2 ou 3,
- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 14 à 20 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes de carbone,
- R_2 , R_4 et R_5 représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement $(R_6-O)_r-H$ dans lequel R_6 est un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 2 et 4 atomes de carbone et r représentant un entier compris entre 1 et 6, plus préférentiellement compris entre 1 et 4,
- R_3 représente un groupement alkyle saturé et linéaire, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 4 atomes de carbone.

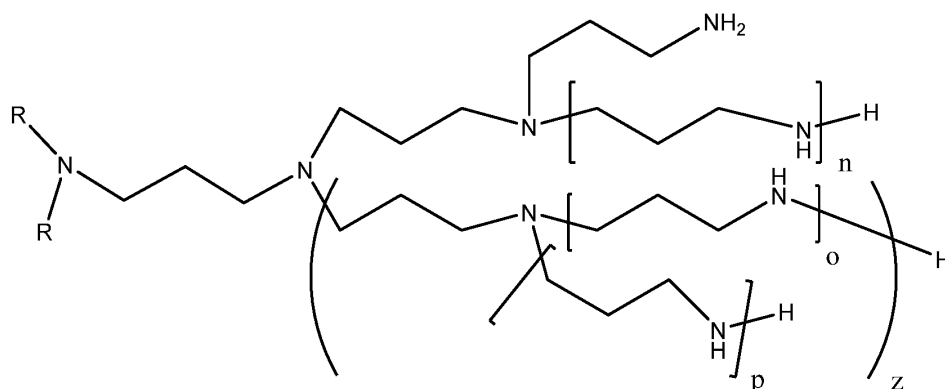
25

Avantageusement, l'amine grasse est également de formule (I) dans laquelle :

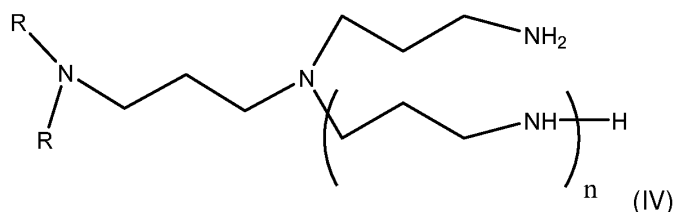
- q est égal à 3,
- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 14 à 20 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes de carbone,
- R_2 , R_4 et R_5 représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement $(R_6-O)_r-H$ dans lequel R_6 est un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant entre 2 et 4 atomes de carbone et r représentant un entier compris entre 1 et 4,
- R_3 représente un groupement éthyle ou propyle.

35

De préférence, l'amine grasse est un mélange de polyalkylamines grasses comprenant une ou plusieurs polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV) :



5 (III),



dans lesquelles

- R, identique ou différent, représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 8 à 22 atomes de carbone,
- n et z, indépendamment l'un de l'autre, représentent 0, 1, 2 ou 3, et
- quand z est supérieur à 0, o et p, indépendamment l'un de l'autre, représentent 0, 1, 2 ou 3,

ledit mélange comprenant au moins 3% en poids de composés ramifiés tels que au moins un de n ou z est supérieur ou égal à 1, ou de leurs dérivés.

15

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'amine grasse représente de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition lubrifiante, de préférence 0,1 à 6%, par exemple de 0,5 à 6%.

20

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le moteur marin est un moteur pur gaz ou dual fuel, deux temps ou quatre temps.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, l'utilisation d'une ou plusieurs amines grasses solubles dans une composition lubrifiante permet de

réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur marin issue de l'auto-inflammation de la composition lubrifiante.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, l'utilisation d'une ou plusieurs amines grasses solubles dans une composition lubrifiante permet de
5 réduire et/ou contrôler la combustion anormale de tout type de gaz, notamment de gaz présentant un nombre de méthane (NM) faible, de préférence un nombre de méthane inférieur à 80, plus avantageusement inférieur à 60.

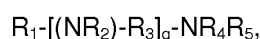
Description détaillée de l'invention.

10

Amine grasse

Les amines grasses selon l'invention solubles dans une composition lubrifiante permettent de réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un
15 moteur marin.

Selon un mode particulier de l'invention, l'amine grasse est de formule (I) :



dans laquelle,

- R_1 représente un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé,
20 linéaire ou ramifié, comprenant au moins 12 atomes de carbone, et optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène,
- R_2 , R_4 ou R_5 représente indépendamment, un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié,
25 et comprenant optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène,
- R_3 représente un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant un ou plusieurs atome(s) de carbone, et comprenant optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi
30 l'azote, le soufre ou l'oxygène, de préférence l'oxygène,
- q est supérieur ou égal à 0, de préférence q est supérieur ou égal à 1, plus préférentiellement est un entier compris entre 1 et 10, encore plus préférentiellement entre 1 et 6, avantageusement est choisi parmi 1, 2 ou 3.

35 Par « amine grasse » selon l'invention, on entend une amine comprenant un ou plusieurs groupements hydrocarbonés, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, et

comprenant optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène, de préférence l'oxygène. Par exemple, l'amine grasse selon l'invention peut être une amine de formule (I).

Par « plusieurs amines grasses » selon l'invention, on entend un mélange
5 d'amines grasses dont au moins une amine grasse est de formule (I).

De préférence, l'amine grasse est de formule (I) dans laquelle:

- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 22 atomes de carbone, de préférence de
10 14 à 22 atomes de carbone, et optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène, et/ou
- R_2 , R_4 ou R_5 représente indépendamment, un atome d'hydrogène ; un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant
15 entre 1 et 22 atomes de carbone, préférentiellement entre 14 et 22 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 16 et 22 atomes de carbone ; ou un groupement $(R_6-O)_r-H$ dans lequel R_6 est un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 2 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 6 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 2 et 4 atomes de carbone et r représente
20 un entier supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 1 et 6, plus préférentiellement compris entre 1 et 4, et/ou
- R_3 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 4 atomes de carbone.

25

Avantageusement, l'amine grasse est de formule (I) dans laquelle :

- q est égal à 1, 2 ou 3,
 - R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 14 à 20 atomes de carbone, de préférence de 16
30 à 20 atomes de carbone, et optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène,
 - R_2 représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone,
- 35

- R₃ représente un groupement alkyle saturé et linéaire, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 4 atomes de carbone,
- R₄ et R₅ représentent un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, préférentiellement un atome d'hydrogène.

En particulier, l'amine grasse est de formule (I) dans laquelle :

- q est égal à 3,
- R₁ représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 14 à 20 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes de carbone, et optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène,
- R₂ représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 16 à 18 atomes de carbone,
- R₃ représente un groupement éthyle ou propyle,
- R₄ et R₅ représentent un atome d'hydrogène.

Avantageusement, l'amine grasse est de formule (I) dans laquelle :

- q est égal à 1, 2 ou 3,
- R₁ représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 14 à 20 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes de carbone,
- R₂, R₄ et R₅ représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement (R₆-O)_r-H dans lequel R₆ est un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 2 et 4 atomes de carbone et r représentant un entier compris entre 1 et 6, plus préférentiellement compris entre 1 et 4,
- R₃ représente un groupement alkyle saturé et linéaire, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 4 atomes de carbone.

En particulier, l'amine grasse est de formule (I) dans laquelle :

- q est égal à 3,

- R₁ représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 14 à 20 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes de carbone,
- R₂, R₄ et R₅ représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement (R₆-O)_p-H dans lequel R₆ est un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant entre 2 et 4 atomes de carbone et p représentant un entier compris entre 1 et 4,
- R₃ représente un groupement éthyle ou propyle.

De manière générale, les amines grasses selon l'invention sont principalement obtenues à partir d'acides carboxyliques. Ces acides sont déshydratés en présence d'ammoniac pour donner des nitriles, et subissent ensuite une hydrogénation catalytique pour conduire notamment à des amines grasses.

Au sens de l'invention, l'amine grasse de formule (I) est obtenue à partir d'au moins un acide carboxylique, de préférence d'au moins un acide gras.

Au sens de l'invention, le groupement alkyle de l'amine grasse présente un nombre d'atome de carbone correspondant au nombre d'atome de carbone de la chaîne carbonée de l'acide carboxylique, de préférence correspondant au nombre d'atome de carbone de la chaîne carbonée de l'acide gras

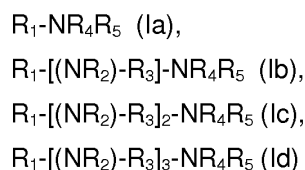
Au sens de l'invention, une même amine grasse de formule (I) peut être substituée par plusieurs groupements alkyles obtenus à partir de plusieurs acides carboxyliques, identiques ou différents, de préférence obtenus à partir de plusieurs acides gras, identiques ou différents.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le groupement alkyle est obtenu à partir d'acide gras choisi parmi les acides caprylique, pélagonique, caprique, undécylénique, laurique, tridécyléniques, myristiques, pentadécylique, palmitique, margarique, stéarique, nonadécylique, arachique, hénéicosanoïque, béhénique, tricosanoïque, lignocérique, pentacosanoïque, cérotique, heptacosanoïque, montanique, nonacosanoïque, mélissique, hentriacontanoïque, lacéroïque, et leurs dérivés ou des acides gras insaturés tels que l'acide palmitoléique, oléique, érucique, nervonique, linoléique, α-linolénique, γ-linolénique, di-homo-γ-linolénique, arachidonique, éicosapentaénoïque, docosahexanoïque, et leurs dérivés.

De préférence, les acides gras sont issus de l'hydrolyse des triglycérides présents dans les huiles végétales et animales, telles que l'huile de coprah, de palme, d'olive, d'arachide, de colza, de tournesol, de soja, de coton, de lin, le suif de bœuf. Les huiles naturelles peuvent avoir été génétiquement modifiées de façon à enrichir leur teneur en certains acides gras, par exemple l'huile de colza ou de tournesol oléique.

De manière générale, l'amine grasse de formule (I) selon l'invention est préférentiellement obtenue à partir de ressources naturelles, végétales ou animales. Les traitements permettant d'aboutir à des amines grasses à partir des huiles naturelles peuvent conduire à des mélanges de polyamines primaires, secondaires et tertiaires.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, lorsque plusieurs amines grasses sont utilisées pour réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur marin, lesdites amines grasses forment un mélange d'amines grasses comprenant en proportions variables, tout ou une partie des composés répondant aux formules (Ia), (Ib), (Ic) et (Id) suivantes :



dans laquelle,

- R_1 représente un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 12 atomes de carbone, et optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène,
- R_2 , R_4 ou R_5 représente indépendamment, un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, et comprenant optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène,
- R_3 représente un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant un ou plusieurs atome(s) de carbone, et comprenant optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène, de préférence l'oxygène.

Les préférences et les avantages pour les définitions des groupements R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 et R_6 des amines grasses de formules (Ia), (Ib), (Ic) et (Id) sont tels que définis ci-dessus pour l'amine grasse de formule (I) selon l'invention.

5 Selon un autre mode de réalisation particulier, le mélange d'amines grasses est sous une forme purifiée, c'est-à-dire comprenant majoritairement un seul type d'amine de formule (Ia), (Ib), (Ic) ou (Id), par exemple majoritairement des monoamines de formule (Ia), des diamines de formule (Ib), des triamines de formule (Ic) ou encore majoritairement des tétramines de formule (Id). En particulier, le
10 mélange d'amines grasses comprend majoritairement des tétramines de formule (Id).

 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le mélange d'amines grasses comprend majoritairement :
15 - des monoamines de formule (Ia), ou
 - des diamines de formule (Ib), ou
 - des triamines de formule (Ic), ou
 - des tétramines de formule (Id),
 dans laquelle, les groupements R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 et R_6 sont tels que définis ci-
20 dessus.

 Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le mélange d'amines grasses comprend majoritairement des monoamines de formule (Ia) dans laquelle :
25 • R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 20 atomes de carbone, préférentiellement de 14 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 20 atomes de carbone,
 • R_4 et R_5 représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 5
30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 3 atomes de carbone, plus préférentiellement un groupement méthyle.

 Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le mélange d'amines grasses comprend majoritairement des diamines de formule (Ib) dans laquelle :
35 • R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 20 atomes de carbone, préférentiellement

de 14 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 20 atomes de carbone,

- R_2 représente un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence de 1 à 3 atomes de carbone, plus préférentiellement un groupement méthyle,
- R_3 représente un groupement éthyle ou propyle,
- R_4 et R_5 représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence de 1 à 3 atomes de carbone, plus préférentiellement un groupement méthyle.

De préférence, le mélange d'amines grasses comprend majoritairement des monoamines de formule R_1-NH_2 (IIa), des diamines de formule $R_1-[(NR_2)-R_3]-NH_2$ (IIb), des triamines de formule $R_1-[(NR_2)-R_3]_2-NH_2$ (IIc), ou des tétramines de formule $R_1-[(NR_2)-R_3]_3-NH_2$ (IId), dans laquelle :

- R_1 ou R_2 représente au moins un groupement alkyle, saturé ou insaturé, obtenu à partir d'un acide gras issu de la graisse de suif, ou de l'huile de soja, ou de l'huile de coco, ou de l'huile de tournesol (oléique),
- R_3 représente un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 2 atomes de carbone.

Au sens de l'invention, lorsque R_1 ou R_2 représente un groupement alkyle saturé, ledit alkyle saturé est obtenu à partir d'un acide gras saturé ou à partir d'un acide gras insaturé ayant subi une hydrogénation, notamment de l'ensemble de ces doubles liaisons.

Avantageusement, le mélange d'amines grasses comprenant majoritairement des tétramines de formule $R_1-[(NR_2)-R_3]_3-NH_2$ (IId) se présente sous la forme :

- d'au moins une amine grasse de formule (IId) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant de 14 à 16 atomes de carbone ; R_2 représente un atome d'hydrogène ; et R_3 représente un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant de 2 à 6 atomes de carbone
- d'au moins une amine grasse de formule (IId) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant au moins 18 atomes de carbone ; R_2 représente un atome d'hydrogène ; et R_3

représente un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, et

- d'au moins une amine grasse de formule (IId) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant au moins 20 atomes de carbone ; R_2 représente un atome d'hydrogène ; et R_3 représente un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant de 2 à 6 atomes de carbone.

En particulier, le mélange d'amines grasses comprenant majoritairement des tétramines de formule $R_1-[(NR_2)-R_3]_3-NH_2$ (IId) se présente sous la forme :

- d'au moins une amine grasse de formule (IId) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant de 14 à 16 atomes de carbone ; R_2 représente un atome d'hydrogène ; et R_3 représente un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant de 2 à 6 atomes de carbone,
- d'au moins une amine grasse de formule (IId) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant au moins 18 atomes de carbone ; R_2 représente un atome d'hydrogène ; et R_3 représente un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, et
- d'au moins une amine grasse de formule (IId) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant au moins 20 atomes de carbone ; R_2 représente un atome d'hydrogène ; et R_3 représente un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant de 2 à 6 atomes de carbone,

la somme de la teneur en poids desdites amines grasses de formule (IId) étant supérieure à 90% par rapport au poids dudit mélange d'amines grasses.

Avantageusement, le mélange d'amines grasses comprenant majoritairement des tétramines de formule $R_1-[(NR_2)-R_3]_3-NH_2$ (IId) se présente également sous la forme :

- d'au moins une amine grasse de formule (IId) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle insaturé linéaire ou ramifié comprenant de 16 à 20 atomes de carbone, de préférence de 18 à 20 atomes de carbone ; R_2 représente un atome d'hydrogène ; et R_3 représente un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant de 2 à 6 atomes de carbone et

- 5
- d'au moins une amine grasse de formule (IId) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé linéaire ou ramifié comprenant de 16 à 20 atomes de carbone, de préférence de 18 à 20 atomes de carbone ; R_2 représente un atome d'hydrogène ; et R_3 représente un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant de 2 à 6 atomes de carbone.

En particulier, le mélange d'amines grasses comprenant majoritairement des tétramines de formule $R_1-[(NR_2)-R_3]_3-NH_2$ (IId) se présente sous la forme :

- 10
- d'au moins une amine grasse de formule (IId) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle insaturé linéaire ou ramifié comprenant de 16 à 20 atomes de carbone, de préférence de 18 à 20 atomes de carbone ; R_2 représente un atome d'hydrogène ; et R_3 représente un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant de 2 à 6 atomes de carbone,
 - d'au moins une amine grasse de formule (IId) dans laquelle R_1 représente un
- 15
- groupement alkyle saturé linéaire ou ramifié comprenant de 16 à 20 atomes de carbone, de préférence de 18 à 20 atomes de carbone ; R_2 représente un atome d'hydrogène ; et R_3 représente un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant de 2 à 6 atomes de carbone,

20 la somme de la teneur en poids desdites amines grasses de formule (IId) étant supérieure à 90% par rapport au poids dudit mélange d'amines grasses.

De préférence, le mélange d'amine grasse ne comprend pas d'amines grasses autres que des amines grasses répondant à la formule (IId).

25 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, lorsqu'une seule amine grasse est utilisée pour réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur marin, ladite amine grasse répond à l'une des formules suivante :

- 30
- une monoamine de formule (IIa), ou
 - une diamine de formule (IIb), ou
 - une triamine de formule (IIc), ou
 - une tétramine de formule (IId),

dans laquelle,

- R_1 représente un groupement hydrocarboné saturé linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,

- R_2 représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
- R_3 représente un groupement hydrocarboné saturé, linéaire, comprenant au moins 2 atomes de carbone.

Dans ce mode de réalisation, l'amine grasse est préférentiellement une tétramine de formule (IIId) dans laquelle,

- R_1 représente un groupement alkyle saturé linéaire ou ramifié, comprenant entre 14 et 18 atomes de carbone,
- R_2 représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 14 et 18 atomes de carbone,
- R_3 représente un groupement hydrocarboné saturé, linéaire, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone.

Dans ce mode de réalisation, l'amine grasse est avantageusement une tétramine de formule (IIId) dans laquelle,

- R_1 représente un groupement alkyle saturé linéaire ou ramifié, comprenant entre 16 et 18 atomes de carbone,
- R_2 représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 16 et 18 atomes de carbone,
- R_3 représente un groupement éthyle ou propyle.

De manière préférée, quand l'amine grasse est un mélange de polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV), les mélanges de polyalkylamines comprennent au moins 5% en poids de composés ayant une structure linéaire pure, étant donné que ces composés se sont révélés avoir un profil de viscosité acceptable, notamment une augmentation de la viscosité acceptable lors de la mise en service du lubrifiant comprenant ce mélange de polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV).

Selon un mode de réalisation, quand l'amine grasse est un mélange de polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV), les mélanges de polyalkylamines comprennent au moins 4% en masse (%m/m), de préférence au moins 5%m/m, de

préférence au moins 6%*m/m*, de préférence plus de 7%*m/m*, de préférence plus de 7,5%*m/m*, de préférence plus de 10%*m/m*, de préférence plus de 20%*m/m* de composés ramifiés dont au moins un de *n* ou *z* est supérieur ou égal à 1.

5 Pour les produits de formule (III), cela signifie que pour les produits ramifiés, *n* doit être supérieur ou égal à 1.

De préférence, quand l'amine grasse est un mélange de polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV), quand *n*, *o*, *p* ou *z* est égal à 0, l'atome d'hydrogène présent
10 à l'extrémité de la chaîne est lié de manière covalente à l'atome d'azote secondaire correspondant.

De préférence, quand l'amine grasse est un mélange de polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV), le mélange comprend des composés de formules (III) et/ou
15 (IV) dans lesquels *n*, *o*, *p* et *z*, quand ils sont différents de 0, sont égaux à 1 ou 2, de préférence, quand *n*, *o*, *p* et *z* sont différents de 0 ils sont égaux à 1.

Selon un mode de réalisation préféré, quand l'amine grasse est un mélange de polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV), le mélange comprend
20 essentiellement des composés de formules (III) et/ou (IV) pour lesquels *n*, *o*, *p* ou *z* représentent indépendamment 0, 1 ou 2, de préférence *n*, *o*, *p* ou *z* représentent indépendamment 0 ou 1.

Selon un mode de réalisation préféré, quand l'amine grasse est un mélange
25 de polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV), le mélange comprend essentiellement des composés de formules (III) et/ou (IV) et leur dérivés pour lesquels *n*, *o*, *p* et *z* représentent indépendamment 0, 1 ou 2, de préférence, *n*, *o*, *p* et *z* représentent indépendamment 0 ou 1.

30 Les dérivés des composés de formules (III) et/ou (IV) sont décrits ci-après.

Selon un mode de réalisation préféré, chaque groupe *R* est, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprend de 14 à 22 atomes de carbone, de préférence de 14 à 20 atomes de carbone, de
35 préférence de 16 à 20 atomes de carbone.

De manière générale, les amines grasses de formule (III) et (IV) selon l'invention sont principalement obtenues à partir d'acides carboxyliques. Ces acides sont déshydratés en présence d'ammoniac pour donner des nitriles, et subissent ensuite une hydrogénation catalytique pour conduire notamment à des amines grasses.

Au sens de l'invention, les amines grasses de formule (III) et (IV) sont obtenues à partir d'au moins un acide carboxylique, de préférence d'au moins un acide gras.

Au sens de l'invention, le groupement alkyle des amines grasses de formule (III) et (IV) présente un nombre d'atome de carbone correspondant au nombre d'atome de carbone de la chaîne carbonée de l'acide carboxylique, de préférence correspondant au nombre d'atome de carbone de la chaîne carbonée de l'acide gras

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, quand l'amine grasse est un mélange de polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV), le groupement alkyle R est obtenu à partir d'acide gras choisi parmi les acides caprylique, pélargonique, caprique, undécylénique, laurique, tridécyléniques, myristiques, pentadécylique, palmitique, margarique, stéarique, nonadécylique, arachique, hénéicosanoïque, béhénique, tricosanoïque, lignocérique, pentacosanoïque, cérotique, heptacosanoïque, montanique, nonacosanoïque, mélissique, hentriacontanoïque, lacéroïque, et leurs dérivés ou des acides gras insaturés tels que l'acide palmitoléique, oléique, érucique, nervonique, linoléique, α -linoléique, c-linolénique, di-homo-c-linolénique, arachidonique, éicosapentaénoïque, docosahexanoïque, et leurs dérivés.

De préférence, les acides gras sont issus de l'hydrolyse des triglycérides présents dans les huiles végétales et animales, telles que l'huile de coprah, de palme, d'olive, d'arachide, de colza, de tournesol, de soja, de coton, de lin, le suif de bœuf. Les huiles naturelles peuvent avoir été génétiquement modifiées de façon à enrichir leur teneur en certains acides gras, par exemple l'huile de colza ou de tournesol oléique.

Les compositions de dérivés de polyalkylamines di-alkyl grasses de formules (III) et/ou (IV) selon l'invention comprennent des composés pour lesquels un ou plusieurs fragments NH de la polyalkylamine grasse de l'invention sont méthylés,

alkoxylés, ou les deux. Il a été découvert que de tels composés possèdent une solubilité avantageuse, en particulier dans les huiles lubrifiantes. De manière avantageuse, les dérivés alkoxylés sont butoxylés, propoxylés et/ou éthoxylés. Si deux ou plus agents alkoxylants sont utilisés, ils peuvent être utilisés dans un ordre
5 quelconque, par exemple EO-PO-EO, et les différentes unités alkoxy peuvent être de nature polyédrique et/ou présentes de façon aléatoire. De manière avantageuse, un groupe -NH_2 primaire est alkoxylé avec un ou plusieurs oxydes d'alkylène d'une manière classique pour former un groupe -NH-AO-H , où AO représente un ou plusieurs motifs alkylène-oxy. Le groupe -NH-AO-H obtenu peut être en outre
10 alkoxylé pour former des motifs -N(AO-H)_2 . En particulier, quand de grandes quantités d'oxyde d'alkylène (i.e. plus de 8 moles d'oxydes d'alkylène par mole de polyalkylamine) sont utilisées, en général une ou plusieurs des amines secondaires, si présentes, sont alkoxylées.

15 Selon un mode de réalisation, toutes les fonctions amines primaires et secondaires de la polyamine di-alkyl de formules (III) et/ou (IV) sont alkoxylées. Selon un autre mode de réalisation, les polyalkylamines di-alkyl grasses sont dérivées par méthylation d'une ou plusieurs fonctions NH de manière connue de l'homme du métier, par exemple par réaction avec de l'acide formique et du
20 formaldéhyde. Selon un mode de réalisation, une ou plusieurs fonctions OH des di-alkyl polyalkylamines grasses alcoxylées sont méthylées de manière conventionnelle.

Cependant, puisqu'il peut être plus économique de préparer des mélanges
25 de polyalkylamines de formule (IV), les mélanges de polyalkylamine de formule (IV) sont préférés. Si c'est approprié, des mélanges de polyalkylamine de formules (III) et/ou (IV) sont utilisés.

Les polyalkylamines branchées de l'invention peuvent être produites par
30 n'importe quelle voie de synthèse connue de l'homme du métier. Une méthode conventionnelle de production peut être à partir d'une diamine et implique deux ou plusieurs cycles, de préférence deux pour des raisons économiques, chaque cycle comportant une étape de cyanoéthylation et une étape d'hydrogénation. Ce procédé est nommé par la suite procédé en deux étapes. Dans un procédé alternatif, un
35 équivalent de di-alkyl diamine peut réagir en une seule étape avec deux équivalents ou plus d'acrylonitrile, suivie d'une hydrogénation. Dans ce cas, des cycles

supplémentaires optionnels impliquant des étapes de cyanoéthylation et d'hydrogénation peuvent être envisagés. Un tel procédé en une étape peut être avantageux puisqu'il nécessite moins d'étapes intermédiaires. Afin d'augmenter la ramification dans le procédé en deux étapes, un catalyseur acide est utilisé tel que HCl ou l'acide acétique. Par ailleurs, l'augmentation de la température de réaction pendant la cyanoéthylation permet également d'augmenter la ramification dans ce procédé. Lors de la réalisation d'un procédé multicycles, la température d'une étape ultérieure de cyanoéthylation est supérieure à la température d'une étape de cyanoéthylation précédente, permettant l'obtention d'un composé avec la ramification désirée. Selon un mode de réalisation, plus d'une mole d'acrylonitrile par mole de polyamine initiale est utilisée, ce qui permet également d'augmenter la ramification du produit attendu au niveau souhaité. De manière appropriée et afin de maintenir un mélange réactionnel homogène, un solvant est utilisé. Les solvants préférés comprennent les alcools en C₁₋₄ et les diols en C₂₋₄. De manière préférée, l'éthanol est utilisé, car il permet une facilité particulière de manipulation. De manière surprenante, il a été montré que les alcools en C₁₋₄ et les diols en C₂₋₄ ne sont pas de simples solvants mais possèdent également une activité co-catalytique lors de l'étape de cyanoéthylation. La quantité de solvant employée peut varier selon une large gamme. Pour des raisons économiques, la quantité employée est de préférence minimale. La quantité de solvant, en particulier dans l'étape de cyanoéthylation, est de préférence inférieure à 50, 40, 30 ou 25% en poids par rapport au mélange réactionnel liquide. La quantité de solvant, en particulier dans l'étape de cyanoéthylation, est de préférence supérieure à 0.1, 0.5, 1, 5 ou 10% en poids par rapport au mélange réactionnel liquide.

25

S'agissant des détergents utilisés dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention, ceux-ci sont bien connus de l'homme de métier.

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

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

35

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

Ces sels métalliques peuvent contenir le métal en quantité approximativement stœchiométrique. Dans ce cas, on parle de détergents non surbasés ou « neutres »,
5 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
10 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,
15 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.

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

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

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

30 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, naphthénate selon que ce détergent est respectivement un carboxylate, phénate,
35 salicylate, sulfonate, ou naphthénate.

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 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 calcium ou le carbonate de magnésium.

Les détergents surbasés utilisés dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention seront préférentiellement des carboxylates, des phénates, des sulfonates, des salicylates et des détergents mixtes phénates - sulfonates – salicylates, surbasés au carbonate de calcium ou au carbonate de magnésium.

De préférence, la composition lubrifiante comprend de 4 à 30% en poids de détergents par rapport au poids total de la composition lubrifiante, de préférence de 5 à 25%, par exemple de 6 à 25%.

Composition lubrifiante

L'amine grasse ou le mélange d'amines grasses selon l'invention permettant de réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur marin, est présent dans une composition lubrifiante. Ladite composition lubrifiante comprend :

- au moins une huile de base, de préférence une huile de base lubrifiante pour moteur marin,

- au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate.

Ainsi, la composition lubrifiante selon l'invention comprend :

- au moins une huile de base, de préférence une huile de base lubrifiante pour moteur marin,

- au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,

- au moins une amine grasse, notamment telle que définie ci-dessus ;

le ratio massique amine/détergent est compris entre 0,01 et 1, de préférence entre 0,01 et 0,9, plus préférentiellement entre 0,02 et 0,8 par exemple entre 0,03 et 0,8.

De préférence, la composition lubrifiante présente un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 inférieur ou égal à 70 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, plus préférentiellement inférieur ou égal à 60 milligrammes.

Avantageusement, la composition lubrifiante présente un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 compris entre 5 et 70 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, de préférence entre 10 et 60 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant.

10

Selon un mode de réalisation de l'invention, le pourcentage massique d'amine grasse par rapport au poids total du lubrifiant cylindre est choisi de manière à ce que le BN apporté par cette amine grasse représente une contribution de 1 à 20 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant par rapport au BN total dudit lubrifiant cylindre.

15

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

20

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

25

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, l'amine grasse représente de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition lubrifiante, de préférence de 0,1 à 6%, par exemple de 0,5 à 6%.

De préférence, la composition lubrifiante comprend en outre au moins un détergent neutre, notamment tel que défini ci-dessus.

30

De préférence, la composition lubrifiante comprend de 4 à 30% en poids de détergents par rapport au poids total de la composition lubrifiante, de préférence de 5 à 25%, par exemple de 6 à 25%.

35

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 minérales, synthétiques ou végétales ainsi que leurs mélanges.

- 5 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.

	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	PAO		
Groupe 5	Autres bases non incluses dans bases groupes 1 à 4		

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

- 15 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.

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.

- 20 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.

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

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

Selon les usages de la profession, les huiles cylindres pour moteurs marins diesel 2-temps peuvent être formulées pour présenter une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 18 et 21,5, préférentiellement entre 19 et 21,5 mm²/s.

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 500NS ou 600 NS) et le Brightstock et/ou des bases minérales de Groupe 2. Toute autre combinaison de bases minérales, synthétiques ou d'origine végétale ayant, en mélange avec les additifs, une viscosité compatible avec le grade SAE-50 peut être utilisée.

Typiquement, une formulation classique de lubrifiant cylindre pour moteurs 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 poids d'une ou plusieurs huiles de base lubrifiante d'origine minérale et/ou synthétique, adaptée à l'utilisation en moteur marin, par exemple, de classe API Groupe 1 et/ou de Groupe 2, c'est-à-dire obtenue par distillation de bruts sélectionnés puis purification de ces distillats par des procédés tels l'extraction au solvant, le déparaffinage au solvant ou catalytique, l'hydrotraitement ou l'hydrogénation. Pour les huiles de base de Groupe 1, leur Indice de Viscosité (VI) est compris en 80 et 120 ; leur teneur en soufre est supérieure à 0.03 % et leur teneur en saturé inférieure à 90 %. Pour les huiles de base de Groupe 2, leur Indice de Viscosité (VI) est compris en 80 et 120 ; leur teneur en soufre est inférieure ou égale à 0.03 % et leur teneur en saturé supérieure ou égale à 90 %.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition lubrifiante peut comprendre en outre un ou plusieurs additifs épaississants dont le rôle est d'augmenter la viscosité de la composition, à chaud comme à froid, ou des par additifs améliorants d'indice de viscosité (VI).

De préférence, ces additifs sont le plus souvent des polymères de faible poids moléculaire, de l'ordre de 2000 à 50 000 dalton (Mn).

Ils pourront être choisis parmi les PIB (de l'ordre de 2000 dalton), poly-Acrylate ou Poly Métacrylates (de l'ordre de 30000 dalton), Oléfine-copolymères, Copolymères d'oléfine et d'Alpha Oléfines, EPDM, Polybutènes, Poly-Alphaoléfines à haut poids moléculaire (viscosité 100°C > 150), copolymères Styrène-Oléfine, hydrogénés ou non.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la ou les huiles de base comprise(s) dans la composition lubrifiante selon l'invention peuvent être partiellement ou totalement substituées par ces additifs.

Dès lors, les polymères utilisés pour substituer partiellement ou totalement
5 une ou plusieurs des huiles de bases sont préférentiellement des épaississants précités de type PIB (par exemple commercialisés sous le nom d'Indopol H2100).

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, 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.
10 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
15 les dialkyldithiophosphates de Zinc ou DTPZn.

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

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

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition lubrifiante peut comprendre en outre au moins un dispersant.

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

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

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
5 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.

10 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.

On pourra utiliser un dispersant dans la famille des PIB succinimides par exemple boratés ou bloqués au zinc.

15 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition lubrifiante peut comprendre en outre tous types d'additifs fonctionnels adaptés à leur utilisation, par exemple additifs anti mousse pour contrer l'effet des détergents, pouvant être par exemple des polymères polaires tels que polyméthylsiloxanes, polyacrylates, additifs anti oxydants et/ou anti rouille, par exemple détergents
20 organo métalliques ou thiadiazoles. Ceux ci sont connus de l'homme du métier.

Selon la présente invention, les compositions des lubrifiants décrites se réfèrent aux composés pris séparément avant mélange, étant entendu que lesdits composés peuvent ou non conserver la même forme chimique avant et après mélange. De préférence, les lubrifiants selon la présente invention obtenus par
25 mélange des composés pris séparément ne sont pas sous forme d'émulsion ni de microémulsion.

Moteur marin

L'utilisation d'une ou plusieurs amines grasses selon l'invention solubles dans
30 une composition lubrifiante, dans un ratio massique spécifique par rapport au détergent de la composition lubrifiante, permet de réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur marin.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le moteur marin est un moteur pur gaz ou dual fuel, deux temps ou quatre temps.

35 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'utilisation d'une ou plusieurs amines grasses selon l'invention, dans un ratio massique spécifique par

rapport au détergent de la composition lubrifiante, permet de réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur marin issue de l'auto-inflammation de la composition lubrifiante.

5 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'utilisation d'une ou plusieurs amines grasses solubles dans une composition lubrifiante, dans un ratio massique spécifique par rapport au détergent de la composition lubrifiante, permet de réduire et/ou contrôler la combustion anormale de tout type de gaz, notamment de gaz présentant un nombre de méthane (NM) faible, de préférence un nombre de méthane inférieur à 80, plus avantageusement inférieur à 60.

10 En général, il est connu que plus le gaz présente un nombre de méthane (NM) faible, plus le phénomène de combustion anormale du gaz est accentué.

Les différents modes de réalisation, les variantes, les préférences et les avantages décrits ci-dessus peuvent être pris séparément ou en combinaison pour
15 la mise en œuvre du premier objet de l'invention.

Procédé

Un second objet de l'invention couvre un procédé pour réduire et/ou contrôler la
20 combustion anormale du gaz dans un moteur marin dans lequel, le gaz est au contact d'une ou plusieurs amines grasses solubles dans une composition lubrifiante comprenant au moins un détergent, le ratio massique amine/détergent étant compris entre 0,01 et 1, de préférence entre 0,01 et 0,9, plus préférentiellement entre 0,02 et 0,8 par exemple entre 0,03 et 0,8.

25 L'amine grasse, le détergent et la composition lubrifiante sont tels que définis ci-dessus.

Les différents modes de réalisation, les préférences, les avantages, les variantes décrits pour le premier objet de l'invention couvrant l'utilisation d'une ou plusieurs amines grasses solubles dans une composition lubrifiante pour réduire
30 et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur marin, s'appliquent séparément ou en combinaison au second objet de l'invention couvrant le procédé décrit ci-dessus.

La présente invention concerne également l'utilisation de la composition
35 lubrifiante selon l'invention pour réduire et/ou contrôler la combustion anormale du

gaz dans un moteur marin, de préférence pur gaz ou dual fuel, deux temps ou quatre temps.

La présente invention concerne également l'utilisation de la composition lubrifiante selon l'invention pour réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur marin issue de l'auto-inflammation de la composition lubrifiante.

L'utilisation selon l'invention concerne tout type de gaz, notamment le gaz présentant un nombre de méthane (NM) faible, de préférence un nombre de méthane inférieur à 80, plus avantageusement inférieur à 60.

La présente invention concerne également un procédé de réduction et/ou de contrôle de la combustion anormale du gaz dans un moteur marin comprenant la lubrification du moteur par une composition lubrifiante selon l'invention. De préférence, le moteur marin est de type pur gaz ou dual fuel, deux temps ou quatre temps.

La présente invention concerne également un procédé de réduction et/ou contrôle de la combustion anormale du gaz dans un moteur marin issue de l'auto-inflammation de la composition lubrifiante comprenant la lubrification du moteur par une composition lubrifiante selon l'invention.

Les procédés selon l'invention concernent tout type de gaz, notamment le gaz présentant un nombre de méthane (NM) faible, de préférence un nombre de méthane inférieur à 80, plus avantageusement inférieur à 60.

L'invention est illustrée par les exemples suivants donnés à titre non limitatif.

Le test réalisé pour mesurer la fréquence des pré-allumages du mélange gaz au contact d'une composition lubrifiante a été réalisé dans un moteur mono-cylindre gaz comprenant une chambre de combustion avec respectivement un alésage de 108 mm et une course de 115 mm avec un taux de compression de 11.4, correspondant à une cylindrée du mono-cylindre de 1054 cm³.

La vitesse de rotation du moteur mono-cylindre gaz est de 1000 tr/min. Le point de fonctionnement retenu équivaut à une Pression Moyenne Indiquée de 23 bar, correspondant à une application représentative de forte charge moteur.

Le moteur mono-cylindre gaz dispose d'un système d'allumage par bougie à technologie « chambre ouverte » afin de pouvoir répéter la commande d'allumage avec précision à chaque cycle de combustion moteur. Le moteur mono-cylindre gaz dispose également d'un capteur de pression cylindre afin de mesurer l'évolution de

la pression dans le cylindre, déterminer les valeurs de pression cylindre maximale à chaque cycle moteur et calculer le dégagement d'énergie produit au cours du cycle de combustion.

Préalablement au test pour mesurer la combustion anormale d'un gaz dans la
5 chambre de combustion, on prépare un mélange constitué de gaz ayant un nombre de méthane équivalent à 70% et d'air comprenant de l'azote et de l'oxygène avec un ratio d'excès d'air (air/gaz) de 1,6 par rapport au ratio stœchiométrique utilisé pour le combustion du gaz.

Afin de voir apparaître l'effet du lubrifiant sur le phénomène de combustion
10 anormale, le mélange air/gaz est chauffé à une température d'environ 55°C puis augmentée graduellement, notamment jusqu'à une température maximale de 110°C, et admis comprimé à 3,6 bar dans le moteur mono-cylindre gaz.

La figure 1 traduit le pourcentage de pré-allumage par le lubrifiant en fonction
15 de la température d'admission.

La figure 2 traduit la fréquence de la combustion anormale en fonction de la température d'admission.

La figure 3 traduit le délai d'auto-inflammation en fonction de la température au point mort haut.

20

Exemple 1. Protocole expérimental de mesure de la fréquence d'initiations de pré-allumage par le lubrifiant avant la commande d'allumage du moteur mono-cylindre gaz et la fréquence de combustion anormale générée par le pré-allumage du lubrifiant

25

Afin de déterminer l'effet du lubrifiant sur le phénomène de combustion anormale, on mesure sur le moteur mono-cylindre gaz la fréquence d'initiations de pré-allumage dû au lubrifiant avant la commande d'allumage principale du moteur ainsi que la fréquence de pré-allumage par le lubrifiant générant une élévation de pression
30 cylindre correspondant à une combustion anormale.

Pour déterminer la fréquence d'initiations de pré-allumage dû au lubrifiant, on mesure la loi de dégagement de chaleur pour chaque cycle de combustion. La commande d'allumage est fixée de façon répétable à -4° d'angle vilebrequin avant le point mort haut. Ainsi, pour chaque cycle, chaque élévation de dégagement d'énergie débutant
35 avant -6° d'angle vilebrequin est comptabilisée comme un pré-allumage anormal généré par le lubrifiant avant la commande d'allumage principale du moteur. Le test

est débuté à une température d'admission du pré mélange air-gaz fixé à environ 55°C. Tout au long du test, la température est augmentée graduellement jusqu'à l'observation d'évènement de pré-allumage. L'ensemble de ces événements anormaux rapportés à l'ensemble des 15 000 événements de combustion enregistrés pendant les 30 minutes de chaque test donne la fréquence de pré-allumage anormal généré par le lubrifiant avant la commande d'allumage principale du moteur.

Pour déterminer la fréquence de pré-allumage par le lubrifiant générant une élévation de pression cylindre correspondant à une combustion anormale, on mesure pour chaque cycle la pression maximale atteinte dans le cylindre. Le test est débuté à une température d'admission du pré mélange air-gaz fixé à environ 55°C. Tout au long du test, la température est augmentée graduellement jusqu'à l'observation d'évènement de pré-allumage. Le point de fonctionnement du moteur mono-cylindre gaz est fixé, et génère une pression cylindre maximale normale de 80 bar. En cas de combustion anormale, on considère que la pression cylindre maximale de la chambre de combustion doit dépasser la limite de 120 bar pour que le cycle soit comptabilisé comme un pré-allumage anormal généré par le lubrifiant. L'ensemble de ces événements anormaux rapportés à l'ensemble des 15 000 événements de combustion enregistrés pendant les 30 minutes de chaque test donne la fréquence de pré-allumage anormal généré par le lubrifiant.

Ce test permet de mettre en avant, entre autres, l'effet du lubrifiant sur la résistance au phénomène de pré-allumage du mélange air/gaz dû à l'auto-inflammation du lubrifiant avant la commande d'allumage normal et l'effet du lubrifiant sur l'intensité des pics de pression cylindre maximale en cas de combustion anormale, représentant l'énergie dégagée par la combustion anormale.

Les compositions lubrifiantes selon le tableau 1 ont été testées. L'amine grasse mise en œuvre dans ces compositions sont les suivantes :

Amine grasse 1 : mélange d'amines (III) et (IV)

Tableau 1

Formulation	1 (témoin)	2	3
Huile de base (% en poids)	88,9	88,4	81,1
Détergents (% en poids)	11,1	9,6	18,4
Amine grasse 1 (% en poids)	-	2,0	0,5
Ratio massique amine/détergent	0	0,21	0,03

Les résultats indiqués dans la figure 1 sont générés à partir de conditions de température dans lesquelles un phénomène de combustion anormale est initié et traduisent l'intensité du phénomène de combustion anormale.

Les résultats indiqués dans la figure 2 traduisent les conditions de température à partir desquelles le phénomène de combustion anormale apparaît et les fréquences d'apparition de ce phénomène sur un cycle donné.

A la figure 2, on mesure la fréquence d'initiations de pré-allumage dû au lubrifiant en fonction de la température d'admission du pré-mélange air-gaz. On observe que la fréquence diminue pour les compositions selon l'invention, c'est-à-dire que la fréquence d'initiations de pré-allumage, également appelée combustion anormale, démarre à plus haute température contrairement à la composition comparative.

De plus, on observe également qu'à une même température d'admission du pré-mélange air-gaz, la fréquence d'initiations de pré-allumage dû au lubrifiant est inférieure pour les compositions selon l'invention contrairement à la composition comparative.

A la figure 2, on mesure la fréquence de pré-allumage par le lubrifiant générant une élévation de pression cylindre correspondant à une combustion anormale en fonction de la température d'admission du prémélange air-gaz. On observe que cette fréquence diminue pour les compositions selon l'invention, c'est-à-dire que la fréquence de pré-allumage par le lubrifiant générant une élévation de

pression cylindre correspondant à une combustion anormale démarre à plus haute température contrairement à la composition comparative.

De plus, on observe également qu'à une même température d'admission du pré-mélange air-gaz, la fréquence de pré-allumage par le lubrifiant générant une élévation de pression cylindre correspondant à une combustion anormale est inférieure pour les compositions selon l'invention contrairement à la composition comparative.

Par conséquent, à partir des résultats des figures 1 et 2, on observe que les compositions selon l'invention permettent à la fois de limiter l'apparition de phénomène de combustion anormale et à la fois de limiter son intensité, contrairement à la composition comparative.

Exemple 2 Protocole expérimental de mesure du délai d'ignition de la combustion anormale générée par le pré-allumage du lubrifiant

Il s'agit d'évaluer la réduction du phénomène de combustion anormale du gaz dans un moteur marin lorsque le gaz est mis en contact avec les compositions selon l'invention contenues dans une composition lubrifiante.

Pour cela, différentes compositions lubrifiantes ont été préparées à partir des composés suivants :

- une huile de base lubrifiante comprenant un mélange d'huiles minérales de groupe I et/ou II, en particulier des huiles de type Brightstock,
- un paquet détergent,
- amine grasse 1 : mélange d'amines (III) et (IV),
- amine grasse 2 : diamine grasse (I)

La composition 4 selon l'invention et deux compositions lubrifiantes témoins 5 et 6 sont décrites dans le tableau 2; les pourcentages indiqués correspondent à des pourcentages massiques.

Tableau 2

Formulations	4	5 (témoin)	6 (témoin)
Huile de base	83,6	93,2	94,4
Détergents	8,9	2,1	5,6
Amine grasse 1	7,5	0	0

Amine grasse 2	0	4,7	0
Ratio massique amine/détergent	0,8	2,2	0

Le test pour mesurer le délai d'ignition de la combustion du gaz lorsque ce dernier est au contact d'une composition lubrifiante a été réalisé dans une machine à compression rapide (RCM) comprenant une chambre de combustion avec
5 respectivement un alésage de 80,4 mm et une course de 95 mm. La vitesse de déplacement du piston du RCM correspond à une rotation moteur de 600 tr/min. La RCM comprend également un dispositif de culasse avec un insert en quartz permettant de visualiser la combustion du gaz au sein de la chambre de combustion au moyen d'une caméra à acquisition rapide (30 000 fps).

10 Préalablement au test pour mesurer la combustion anormale d'un gaz dans une chambre de combustion d'un RCM, on prépare un mélange constitué de gaz ayant un nombre de méthane équivalent à 70% et d'air comprenant de l'azote et de l'oxygène avec un ratio d'excès d'air (air/gaz) de 1,5 par rapport au ratio stœchiométrique utilisé pour la combustion du gaz.

15 Ensuite, on injecte sous pression de 19 MPa au moyen d'un injecteur à commande piézoélectrique, 0,1 mg d'une composition lubrifiante dans la RCM. Ensuite, le mélange d'air/gaz est préalablement chauffé à une température comprise entre 60 et 80°C et injecté sous une pression variant de 100 kPa à 270 kPa dans le cylindre puis comprimé avec un taux de compression ϵ variant de 7,4 à
20 11.5.

Ce test permet de mettre en avant, entre autres, l'effet du lubrifiant sur l'auto-inflammation du mélange air/gaz.

Suivant le protocole décrit ci-dessus, on a mesuré la pression dégagée et le
25 dégagement d'énergie lors de la combustion du gaz lorsque celui-ci est en contact respectivement avec les compositions 4, 5 et 6. Le délai d'ignition de la combustion anormale a également été mesuré à la figure 3.

On observe sur la figure 3 que le délai de pré-allumage par auto-inflammation
30 de la composition lubrifiante selon l'invention (composition lubrifiante 4) est plus long par rapport au délai de pré-allumage par auto-inflammation des compositions lubrifiantes témoins (compositions lubrifiantes 5 et 6).

Etant donné que le délai de pré-allumage par auto-inflammation de la composition lubrifiante 4 est optimisé par rapport aux compositions lubrifiantes témoins 5 et 6, on observe donc que le phénomène de combustion anormale est moins important en présence de la composition lubrifiante 4 comprenant une ou
5 plusieurs amines grasses selon l'invention par rapport aux compositions lubrifiantes 5 et 6 témoins.

Dès lors, il est démontré que la composition lubrifiante selon l'invention permet de réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur marin.