

LUBRIFIANT CYLINDRE POUR MOTEUR MARIN DEUX TEMPS**Domaine**

La présente invention concerne un lubrifiant cylindre pour moteur marin deux
5 temps utilisable à la fois avec des fiouls à haute teneur en soufre et des fiouls à basse
teneur en soufre. Elle concerne plus particulièrement un lubrifiant présentant un
pouvoir de neutralisation suffisant vis-à-vis de l'acide sulfurique formé lors de la
combustion de fiouls à haute teneur en soufre, tout en limitant la formation de dépôts
lors de l'utilisation de fiouls à basse teneur en soufre.

10 **Arrière plan technologique de l'invention.**

Les huiles marines utilisées dans les moteurs 2-temps lents à crosse, sont de
deux types. Les huiles cylindre d'une part, assurant la lubrification de l'ensemble
piston cylindre, et les huiles système d'autre part, assurant la lubrification de toutes
les parties en mouvement hors l'ensemble piston cylindre. Au sein de l'ensemble
15 piston cylindre, les résidus de combustion contenant des gaz acides sont en contact
avec l'huile lubrifiante.

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

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

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

Ainsi, plus la teneur en soufre d'un fioul est élevée, plus le BN d'une huile
marine doit être élevé. C'est pourquoi, on trouve sur le marché des huiles marines de

BN variant de 5 à 100 mg KOH/g. Cette basicité est apportée par des détergents qui sont surbasés par des sels métalliques insolubles, notamment des carbonates métalliques. Les détergents, principalement de type anionique, sont par exemple des savons métalliques de type salicylate, phénate, sulfonate, carboxylate, ... qui forment des micelles où les particules de sels métalliques insolubles sont maintenues en suspension. Les détergents surbasés usuels ont intrinsèquement un BN classiquement compris entre 150 et 700 mg KOH par gramme de détergent. On fixe leur pourcentage massique dans le lubrifiant en fonction du niveau de BN que l'on souhaite atteindre.

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

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

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

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

Ainsi, la réglementation MARPOL Annexe 6 (Regulations for the Prevention of air pollution from ships) de l'IMO (International Maritime Organisation) est entrée en vigueur en mai 2005. Elle fixe une teneur maximum en soufre de 4,5 % m/m des fiouls lourds ainsi que la création de zones à émission contrôlée en oxydes de soufre, appelées SECAs (Sulfur Emission Control Areas). Les navires entrant dans ces zones doivent utiliser des fiouls à teneur maximale en soufre de 1,5 % m/m ou tout autre traitement alternatif visant à limiter les émissions en SO_x pour respecter les valeurs

spécifiées. La notation % m/m désigne le pourcentage massique d'un composé par rapport au poids total de fioul ou composition lubrifiante dans laquelle il est inclus.

Plus récemment le Comité MEPC (Marine Environment Protection Committee) s'est réuni en avril 2008 et a approuvé des propositions d'amendements à la réglementation MARPOL Annexe 6. Ces propositions sont résumées dans le tableau ci-dessous. Elles présentent un scénario dans lequel les restrictions de teneur maximum en soufre deviennent plus sévères avec une teneur maximale mondiale limitée de 4,5 % m/m à 3,5 % m/m dès 2012. Les SECAs (Sulfur Emission Control Areas) deviendront des ECAs (Emission Control Areas) avec une baisse complémentaire de la teneur maximum admissible en soufre de 1,5 % m/m à 1,0 % m/m dès 2010 et l'adjonction de nouvelles limites concernant les teneurs en NOx et les particules.

Réglementation actuelle MARPOL Annexe 6		
	Limite générale	Limite pour les SECA's
Teneur maximale en Soufre	4,50 % m/m	1,50 % m/m

Amendements à MARPOL Annexe 6 (Réunion MEPC n°57 - avril 2008)		
	Limite générale	Limite pour les ECA's
Teneur maximale en Soufre	3,5 % m/m au 1/01/2012	1 % m/m au 1/03/2010
	0,5 % m/m au 1/01/2020	0,1 % m/m au 1/01/2015

Les navires effectuant des routes trans-continetales utilisent d'ores et déjà plusieurs types de fioul lourd en fonction des contraintes environnementales locales tout en leur permettant d'optimiser leur coût d'opération. Cette situation perdurera quel que soit le niveau final de la teneur maximale en soufre admissible dans les fiouls.

Ainsi la plupart des navires porte-containeurs actuellement en construction prévoient la mise en œuvre de plusieurs bacs de soutage, pour un fioul 'haute mer' à

teneur en soufre élevée d'une part et pour un fioul 'SECA' à teneur en soufre inférieure ou égale à 1,5 %m/m d'autre part.

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

Actuellement, en présence de fioul à haute teneur en soufre (3.5 %m/m et plus), on utilise des lubrifiants marins ayant un BN de l'ordre de 70.

En présence d'un fioul à basse teneur en soufre (1,5 % m/m et moins), on utilise des lubrifiants marins ayant un BN de l'ordre de 40 (cette valeur sera dans l'avenir amenée à diminuer).

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

De plus, chacun de ces lubrifiants a des limites d'utilisation découlant des observations suivantes : l'utilisation d'un lubrifiant cylindre de BN 70 en présence d'un fioul de faible teneur en soufre (1,5 %m/m et moins) et à taux de graissage fixe, crée un excès important de sites basiques (BN fort) et un risque de déstabilisation des micelles de détergents surbasés non utilisées, qui contiennent des sels métalliques insolubles. Cette déstabilisation résulte en la formation de dépôts de sels métalliques insolubles et ayant une dureté élevée (par exemple carbonate de calcium), principalement sur la couronne de piston, et à terme peut conduire à un risque d'usure excessive de type polissage chemise.

De ce fait, l'optimisation de la lubrification cylindre d'un moteur 2-temps lent requiert alors la sélection du lubrifiant avec le BN adapté au fioul et aux conditions opératoires du moteur. Cette optimisation réduit la flexibilité d'opération du moteur et exige une technicité importante de l'équipage dans la définition des conditions dans lesquelles le basculement d'un type de lubrifiant sur l'autre doit être réalisé.

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

En particulier, il existe un besoin pour des formulations où le BN est apporté de manière alternative aux détergents surbasés, par des composés ne donnant pas lieu à

des dépôts métalliques lorsqu'ils sont présents en excès par rapport à la quantité d'acide sulfurique à neutraliser.

La demande WO 2009/153453 divulgue des lubrifiants cylindres pour moteur marins deux temps utilisable à la fois avec des fuels haute et basse teneur en soufre.

5 Les dites compositions lubrifiantes ont un BN supérieur ou égal à 15, et comprennent une ou plusieurs huiles de base lubrifiantes pour moteur marin, au moins un détergent surbasé, en combinaison éventuelle avec un détergent neutre, une ou plusieurs amines grasses solubles dans l'huile. Les amines grasses apportent au moins 10 points de BN, et les détergents surbasés au plus 20 points de BN, au lubrifiant.

10 Ces compositions lubrifiantes peuvent avoir un BN de l'ordre de 50 et sont aussi efficaces du point de vue de la cinétique de neutralisation des acides que des lubrifiants cylindres de BN beaucoup plus élevé (typiquement 70), spécifiquement conçus pour les fuels haute teneur en soufre ; leur taux réduit de détergents surbasés leur permet également d'être adaptés aux basses teneur en soufre.

15 Toutefois, dans ce type de composition, une part significative du BN (au moins 10 mg de KOH/g), est apporté par les amines grasses. Ce taux élevé d'amine peut, pour certaines d'entre elles, poser des problèmes de toxicité. Il en résulte par ailleurs une dégradation de la tenue thermique (mesurée en particulier par leur aptitude à former des dépôts dans le test ECBT ou « Elf Cokefaction Bench Test » décrit ci
20 après).

Les performances antiusure de ces huiles peuvent par ailleurs être améliorées. Enfin, le maintien des performances de ces huiles tout au long de leur temps de séjour (environ 30 minutes) dans le cylindre pose problème.

La demande FR 2094182 divulgue une composition lubrifiante comprenant de
25 0,01 à 5% d'un accélérateur de neutralisation d'acide qui peut être une diamine grasse ethoxylée, et suffisamment de carbonate de métal alcalino terreux pour conférer un BN de 0,5 à 100 mg KOH/g à la composition. Ces carbonates peuvent être dispersés dans le lubrifiant par des phénates ou des sulfonates.

30 Dans ces compositions, la quasi-totalité du BN est apporté par des carbonates de métal alcalino terreux. Aucune mention n'est faite des parts de BN apportées respectivement par les amines, les détergents, les carbonates métalliques. Aucune mention n'est faite de la présence de détergents neutres dans ces compositions.

Ces compositions présentent une tenue thermique (mesurée en particulier par leur aptitude à former des dépôts dans le test ECBT) médiocre.

Il existe donc un besoin pour des lubrifiants cylindre pour moteur marin deux temps utilisables à la fois avec des fuels haute et basse teneur en soufre, et dont la tenue thermique et l'effet anti usure est amélioré par rapport aux lubrifiants de l'art antérieur.

La présente invention est relative à une composition lubrifiante utilisable comme lubrifiants cylindre pour moteurs marins deux temps, utilisable à la fois avec des fuels haute et basse teneur en soufre, et qui permet de pallier les inconvénients mentionnés ci-dessus.

Les compositions lubrifiantes selon l'invention comprennent des amines grasses alkoxyées en quantités limitées, combinées à des détergents neutres et des détergents surbasés dans des proportions spécifiques.

Elles sont aussi efficaces du point de vue de la cinétique de neutralisation des acides, que des lubrifiants cylindres de BN beaucoup plus élevé (typiquement 70), spécifiquement conçus pour les fuels haute teneur en soufre ; leur taux réduit de détergents surbasés leur permet également d'être adaptées aux fuels basses teneur en soufre.

Les compositions selon l'invention présentent de très bonnes propriétés antiusure, et une tenue thermique supérieures aux compositions de l'art antérieur. Elles résistent mieux au vieillissement et conservent ces propriétés tout au long de leur temps de séjour dans le cylindre du moteur marin.

Description de l'invention.

La présente invention est relative à un lubrifiant cylindre pour moteur marin deux temps ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 15 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, comprenant :

- (a) une ou plusieurs huiles de base lubrifiantes pour moteur marin,
- (b) au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
- (c) au moins un détergent neutre,

(d) une ou plusieurs amines grasses alcoxylées solubles dans l'huile, et ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 compris entre 100 et 600 milligrammes de potasse par gramme,

où le pourcentage massique d'amines grasses alcoxylées par rapport au poids total de lubrifiant est choisi de manière à ce que le BN apporté par ces composés représente une contribution comprise entre 2 et 8 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, et où le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution d'au plus 65 % du BN total, mesuré selon la norme ASTM D2896, dudit lubrifiant cylindre.

Préférentiellement, dans les lubrifiants cylindre selon l'invention, le BN des amines grasses alcoxylées déterminé selon la norme ASTM D-2896 est compris entre 120 et 500, préférentiellement entre 150 et 400, préférentiellement entre 200 et 300 milligrammes de potasse par gramme.

Préférentiellement, dans les lubrifiants cylindre selon l'invention, le pourcentage massique d'amines grasses alcoxylées par rapport au poids total de lubrifiant est choisi de manière à ce que le BN apporté par ces composés représente une contribution comprise entre 3 et 7 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, préférentiellement entre 3,5 et 5 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre, déterminé selon la norme ASTM D-2896.

Selon un mode de réalisation, les lubrifiants cylindre selon l'invention ont un BN, déterminé selon la norme ASTM D-2896, supérieur ou égal à 20, de préférence supérieur à 30, avantageusement supérieur à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant.

Préférentiellement, les lubrifiants cylindre selon l'invention ont un BN, déterminé selon la norme ASTM D-2896, inférieur à 55 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant.

Selon un mode de réalisation, les lubrifiants cylindre selon l'invention ont un BN, déterminé selon la norme ASTM D-2896, compris entre 40 et 50 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, préférentiellement entre 42 et 45 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant.

Selon un autre mode de réalisation, les lubrifiants cylindre selon l'invention ont un BN, déterminé selon la norme ASTM D-2896, compris entre 50 et 55

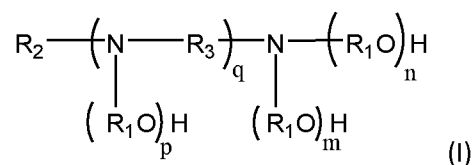
milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, préférentiellement entre 51 et 53 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant.

Préférentiellement, dans les lubrifiants cylindre selon l'invention, le BN apporté par les sels métalliques de carbonates représente une contribution comprise
5 entre 10% et 60 %, préférentiellement entre 20% et 55 %, préférentiellement entre 30% et 50%, du BN total dudit lubrifiant cylindre.

Selon un mode préféré, dans les lubrifiants cylindre selon l'invention, la ou les amines grasses alcoxylées solubles dans l'huile sont obtenues à partir de l'huile de palme, d'olive, d'arachide, de colza classique ou oléique, de Tournesol classique ou
10 oléique, de soja, de coton, à partir de suif de bœuf, ou d'acide palmitique, stéarique, oléique, linoléique.

Préférentiellement, dans les lubrifiants cylindre selon l'invention, la ou les amines grasses alcoxylées solubles dans l'huile sont obtenues à partir d'acides gras comportant entre 16 et 18 atomes de carbone.

De façon particulièrement préférée, dans les lubrifiants cylindre selon l'invention, la ou les amines grasses alcoxylées répondent à la formule générale (I) :



où

R₁ est un radical éthylène, propylène, butylène, de préférence éthylène,

R₂ est une chaîne grasse d'acides gras saturé ou insaturé, comprenant entre 12 et
20 22 atomes de carbone, préférentiellement entre 16 et 18 atomes de carbone, préférentiellement la chaîne grasse de l'acide oléique,

R₃ est un radical alkylène comprenant entre 2 et 3 atomes de carbone,

q est égal à 0 ou à 1, et lorsque q est égal à zéro, p est égal à zéro

n, m et p sont des entiers compris entre 0 et 12, préférentiellement entre 0 et 5,
25 préférentiellement entre 0 et 2

et n + m + p est strictement supérieur à zéro, préférentiellement compris entre 1 et 15, préférentiellement entre 2 et 10, préférentiellement entre 3 et 7, préférentiellement entre 3 et 4.

Encore plus préférentiellement, dans les lubrifiants cylindre selon l'invention, la ou les amines grasses alcoxylées répondent à la formule générale (I) où :

- $q = p = 0$
- $m + n$ est compris entre 2 et 5, préférentiellement entre 3 et 4
- m et n sont non nuls

5 Selon un mode de réalisation, dans les lubrifiants cylindre selon l'invention, les détergents surbasés (b) et les détergents neutres (c) sont choisis parmi les carboxylates, sulfonates, salicylates, naphthénates, phénates, et les détergents mixtes associant au moins deux de ces types de détergents.

Selon un mode préféré, dans les lubrifiants cylindre selon l'invention, au moins un détergent surbasé (b) est un sulfonate.

10 Selon un mode particulièrement préféré, dans les lubrifiants cylindre selon l'invention, au moins un détergent neutre (c) est un phénate ou un sulfonate, préférentiellement un phénate.

Selon un mode de réalisation, les lubrifiants cylindre selon l'invention comprennent en outre de 0,1 à 10% en masse, préférentiellement de 0,2 à 2%,
15 préférentiellement de 0,3 à 1,5 %, préférentiellement de 0,4 à 1%, préférentiellement de 0,5 à 1% d'un ou plusieurs composés choisis parmi :

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

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

30 La présente invention est également relative à l'utilisation d'un lubrifiant tel que décrit ci-dessus comme lubrifiant cylindre unique utilisable à la fois avec des fiouls à teneur en soufre inférieure à 1,5% m/m et avec des fiouls à teneur en soufre supérieure à 3,5% m/m dans des moteurs marins deux temps.

La présente invention est également relative à l'utilisation d'un lubrifiant tel que décrit ci-dessus comme lubrifiant cylindre unique utilisable à la fois avec des fiouls à teneur en soufre inférieure à 1% m/m et avec des fiouls à teneur en soufre supérieure à 3% m/m dans des moteurs marins deux temps.

5 La présente invention est également relative à l'utilisation d'un lubrifiant tel que décrit ci-dessus comme lubrifiant cylindre utilisable avec tous les fiouls à teneur en soufre comprise entre 0,1% m/m et 3,5% m/m dans des moteurs marins deux temps.

10 La présente invention est également relative à l'utilisation d'un lubrifiant tel que décrit ci-dessus pour prévenir la corrosion et/ou réduire la formation de dépôt de sels insolubles métalliques dans les cylindres des moteurs marins deux temps lors de la combustion de tout type de fioul dont la teneur en soufre est inférieure à 4,5% m/m.

15 La présente invention est également relative à un concentré d'additifs, pour la préparation de lubrifiants cylindres ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 15, de préférence supérieur à 20, de préférence supérieur à 30, avantageusement supérieur à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, ledit concentré ayant un BN compris entre 180 et 250, et comprenant une ou plusieurs amines grasses alkoxylées de BN compris entre 100 et 600 mg de potasse/g d'amine selon la norme ASTM D-2896, le pourcentage massique desdites amines grasses alkoxylées dans le concentré étant choisi de manière à apporter au dit concentré une contribution de BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 compris entre 10 et 40, préférentiellement entre 12 et 30, préférentiellement entre 15 et 25, typiquement de l'ordre de 20 milligrammes de potasse par gramme de concentré.

25 **Description détaillée de l'invention.**

Les amines grasses alkoxylées et autres accélérateurs de vitesse de neutralisation:

Les amines grasses utilisées dans les lubrifiants selon la présente invention sont des amines grasses alkoxylées, de préférence des mono amines, ou des diamines comportant une ou plusieurs chaînes aliphatiques.

30 Ces composés ont une basicité intrinsèque et contribuent au BN des lubrifiants selon l'invention. Le BN intrinsèque des amines grasses alkoxylées utilisés dans la présente invention, mesuré selon la norme ASTM D-2896, est typiquement compris

entre 100 et 600 milligrammes de potasse par gramme, préférentiellement compris entre 120 et 500 milligrammes de potasse par gramme, préférentiellement compris entre 150 et 400 milligrammes de potasse par gramme, préférentiellement compris entre 200 et 300 milligrammes de potasse par gramme.

5 Ce sont des tensioactifs (faibles) de type cationique dont la tête polaire est constituée par l'atome d'azote et par le ou les atomes d'oxygène apportés par l'alkoxylation., et la partie lipophile par la ou les chaînes aliphatiques grasses. Ainsi, il est préférable, pour obtenir un caractère tensioactif, que cette tête polaire soit constituée de fonctions amines peu distantes les unes des autres (typiquement
10 séparées par 2 à 3 atomes de carbone), et préférentiellement en nombre restreint (typiquement une ou deux fonctions amine), et préférentiellement alcoxylées avec un nombre limité de fonctions oxyde d'alkylène, typiquement entre 1 et 15, préférentiellement entre 2 et 10, préférentiellement entre 3 et 7, préférentiellement entre 3 et 4, et préférentiellement avec des oxydes d'alkylène comprenant de 2 à 4
15 atomes de carbone. Ceci permet de constituer une tête polaire « compacte », et donc un caractère tensio actif à ces amines grasses alcoxylées.

Du fait de leur caractère tensioactif (faible) et de leur caractère lipophile (fort), ces composés peuvent à la fois être stabilisés en solution dans la matrice huile et déplacer les équilibres chimiques au sein des détergents surbasés présents dans les
20 lubrifiants selon l'invention. De ce fait, les sites basiques (sels métalliques insolubles) apportés par les détergents surbasés sont plus accessibles, ce qui rend plus efficace la réaction de neutralisation de l'acide sulfurique par lesdits sites basiques.

Les amines grasses alcoxylées sont obtenues par des procédés d'alkoxylation
25 connus, par exemple décrits dans la demande FR 2 094 182, en mettant en présence les amines grasses et les oxydes d'alkylène, à des températures par exemple comprises entre 100 et 200 °C, en présence d'un catalyseur basique qui peut être NaOH, KOH, NaOCH₃.

Les amines grasses de départ sont principalement obtenues à partir d'acides
30 carboxyliques. Ces acides sont déshydratés en présence d'ammoniac pour donner des nitriles, qui subissent ensuite une hydrogénation catalytique pour conduire à des amines primaires, secondaires ou tertiaires.

Les acides gras de départ pour obtenir des amines grasses sont par exemple les acides capryliques, pélargonique, caprique, undécylénique, laurique, tridécyléniques, myristiques, pentadécylique, palmitique, margarique, stéarique, nonadécylique, arachique, hénéicosanoïque, béhénique, tricosanoïque, lignocérique, pentacosanoïque, cérotique, heptacosanoïque, montanique, nonacosanoïque, mélissique, hentriacontanoïque, lacéroïque ou des acides gras insaturés tels que l'acide palmitoléique, oléique, érucique, nervonique, linoléique, α -linoléique, γ -linoléique, di-homo- γ -linoléique, arachidonique, éicosapentaénoïque, docosahexanoïque.

Les acides gras préférés 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 amines grasses utilisées pour préparer les amines grasses alcoxylées des lubrifiants selon l'invention sont préférentiellement obtenues à partir de ressources naturelles, végétales ou animales. Les traitements permettant d'aboutir à des amines grasses à partir des huiles naturelles peuvent aboutir à des mélanges de monoamines primaires, secondaires et tertiaires et de polyamines.

On peut par exemple utiliser, pour préparer les amines alcoxylées des lubrifiants selon la présente invention des produits contenant, en proportions variables, tout ou partie des amines grasses répondant aux formules suivantes :



où q est un entier supérieur à 1, préférentiellement compris entre 1 et 12, ou entre 1 et 5, ou entre 1 et 2, r est un entier compris entre 2 et 3, et R et R_1 sont des chaînes grasses issues du ou des acides gras présents dans l'huile de départ. Une même mono ou polyamine grasse peut contenir plusieurs chaînes grasses issues d'acides gras différents.

On peut également utiliser ces produits sous forme purifiée, contenant majoritairement un seul type d'amines, par exemple majoritairement des monoamines ou majoritairement des diamines.

On utilisera ainsi avantageusement un produit constitué de monoamines primaires de formule R_1NH_2 , où R_1 peut représenter une pluralité d'acides gras issus d'une ressource naturelle, par exemple la graisse de suif, ou l'huile de soja, ou l'huile de coco, ou l'huile de tournesol (oléique).

On utilisera aussi avantageusement un produit constitué de diamines de formule $R_1-[NH(CH_2)_3]-NH_2$, où R_1 peut représenter une pluralité d'acides gras issus d'une ressource naturelle, par exemple la graisse de suif, ou l'huile de soja, ou l'huile de coco, ou l'huile de tournesol (oléique).

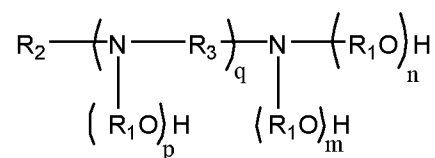
On peut également utiliser des produits purifiés. Par exemple, on utilise avantageusement des amines obtenues à partir d'acide oléique, en particulier des monoamines primaires de formule R_1NH_2 ou des diamines de formule $R_1-[NH(CH_2)_3]-NH_2$ où R_1 est la chaîne grasse de l'acide oléique.

Les amines alcoxylées des lubrifiants selon la présente invention doivent être fortement solubles dans la matrice huile pour pouvoir augmenter de manière efficace la cinétique de neutralisation des acides.

En effet, elles agissent à cet égard de deux façons : soit en neutralisant directement les gouttelettes d'acides dispersées dans la matrice huile, soit en déstabilisant les micelles des détergents surbasés pour augmenter l'efficacité des sites basiques desdits détergents surbasés.

La solubilité des amines grasses alcoxylées est d'abord due à leur chaîne grasse. Ces amines sont également d'autant plus solubles qu'elles comportent un nombre limité de fonctions oxyde d'alkylène. La demanderesse a également constaté que les amines alcoxylées où les atomes d'azote sont ternaies (où ne subsistent plus de liaison N-H) sont plus faciles à solubiliser, préférentiellement les monoamines avec azote ternaie.

Ainsi, on préférera utiliser, dans les compositions selon l'invention, des amines alcoxylées de formule (I) ci dessous :



où R_1 , R_2 , R_3 sont tels que définis ci-dessus, n , m , et p sont des entiers non nuls tels que $n + m + p$ est compris entre 1 et 15,

Selon un mode préféré, $q = p = 0$ et m et n sont des entiers non nuls tels que $m + n$ est compris entre 1 et 5, préférentiellement entre 2 et 4.

5 Ces amines alcoxylées sont donc d'autant plus efficaces qu'elles sont bien dispersées - solubilisées dans la matrice huile.

Ainsi, les amines grasses des lubrifiants selon la présente invention ne sont pas sous forme d'émulsion ou de microémulsion, mais bien dispersées dans la matrice huile. Les amines grasses selon la présente invention sont donc préférentiellement
10 celles qui comportent au moins une chaîne aliphatique constituée d'au moins 12 atomes de carbone, préférentiellement au moins 14 atomes de carbone, préférentiellement au moins 16 atomes de carbone, préférentiellement au moins 18 atomes de carbone.

De façon surprenante, la demanderesse a constaté que ces amines alcoxylées, et principalement les monoamines grasses éthoxylées (préférentiellement de formule
15 (I) ci-dessus où $p = q = 0$ et m et n sont des entiers non nuls, préférentiellement tels que $m + n$ est compris entre 1 et 5, préférentiellement entre 2 et 4) conféraient des propriétés antiusure remarquables aux lubrifiants cylindre qui les contiennent.

Toutefois, lorsqu'elles sont présentes en trop grande quantité, les propriétés de
20 tenue thermique des lubrifiants qui les contiennent sont dégradées.

D'autres molécules possédant un caractère tensioactif (faible) et un caractère lipophile (fort) peuvent avantageusement être utilisées en combinaison avec les amines grasses alcoxylées décrites ci-dessus. Ces composés augmentent la vitesse de neutralisation des acides par le lubrifiant.

25 Ils peuvent à la fois être stabilisés en solution dans la matrice huile et déplacer les équilibres chimiques au sein des détergents surbasés présents dans les lubrifiants selon l'invention. De ce fait, les sites basiques (sels métalliques insolubles) apportés par les détergents surbasés sont plus accessibles, ce qui rend plus efficace la réaction de neutralisation de l'acide sulfurique par lesdits sites basiques.

30 Ces composés peuvent être utilisés en combinaison avec les amines alcoxylées à des teneurs comprises entre 0,1 et 10% en masse, préférentiellement entre 0,1 et 2%, préférentiellement entre 0,3 et 1,5 %, préférentiellement entre 0,4 et 1%, préférentiellement entre 0,5 et 1%.

Il s'agit notamment de monoalcools gras primaires secondaires ou tertiaires, dont la chaîne alkyl est saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, et comprennent au moins 12 atomes de carbone, préférentiellement entre 12 et 24 atomes de carbone, préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone. Préférentiellement, ces
5 monoalcools gras sont des monoalcools primaires à chaîne alkyl linéaire saturée, comportant préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone.

Il peut également s'agir d'esters de monoacides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone, préférentiellement choisis parmi les mono et diesters, préférentiellement parmi les
10 monoesters de monoalcool, et les diesters dont les fonctions ester sont distantes au plus de quatre atomes de carbone comptés du côté oxygène de la fonction ester.

BN des lubrifiants selon la présente invention.

Le BN des lubrifiants selon la présente invention est apporté par les détergents neutres, les détergents surbasés à base de métaux alcalins ou alcalino terreux, et par
15 une ou plusieurs amines grasses alkoxyées.

La valeur de ce BN, mesurée selon la norme ASTM D -2896 peut varier pour un lubrifiant de 0,5 à 100 mg KOH/g, ou au-delà.

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

Les lubrifiants selon la présente invention sont adaptés à une utilisation comme lubrifiant cylindre, quelle que soit la teneur en soufre du fioul utilisé comme combustible dans le moteur.

De ce fait, les lubrifiants cylindre pour moteur marin deux temps selon
25 l'invention ont un BN supérieur ou égal à 15 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, de préférence supérieur à 20, de préférence supérieur à 30, avantageusement supérieur à 40.

Selon un mode préféré, les lubrifiants cylindre selon l'invention ont un BN inférieur à 55, typiquement compris entre 40 et 55, préférentiellement entre 40 et 50,
30 préférentiellement entre 42 et 45 typiquement de l'ordre de 43 ou 44 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant. Ceci correspond au BN des formules lubrifiants cylindre de l'art antérieur utilisés spécifiquement et seulement avec des fiouls basse teneur en soufre où la (quasi) totalité du BN est apporté par des détergents surbasés.

Selon un autre mode préféré, les lubrifiants selon l'invention ont un BN compris entre 50 et 55, typiquement compris entre 51 et 53 milligramme de potasse par gramme de lubrifiant. Ceci correspond à un BN intermédiaire entre les formules de l'art antérieur pour lesquelles la (quasi) totalité du BN est apportée par des
5 détergents surbasés, spécifiquement utilisées avec les fiouls basse teneur en soufre, et celles spécifiquement utilisées avec les fiouls haute teneur en soufre.

La part de BN apportée par les amines grasses alkoxylysés dans les lubrifiants selon l'invention est comprise entre 2 et 8, préférentiellement entre 3 et 7, préférentiellement entre 3,5 et 5 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant
10 (ou « points de BN »).

La part de BN apportée une amine grasse dans le lubrifiant (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 :

15
$$\text{BN}_{\text{amine lub}} = x \cdot \text{BN}_{\text{amine}}/100$$
$$\text{BN}_{\text{amine lub}} = \text{contribution de l'amine au BN du lubrifiant fini}$$
$$x = \% \text{ massique de l'amine dans le lubrifiant fini}$$
$$\text{BN}_{\text{amine}} = \text{BN intrinsèque de l'amine seule (ASTM D 28-96)}.$$

20 Le BN intrinsèque des amines alkoxylysées des lubrifiants selon l'invention est compris entre 100 et 600, préférentiellement entre 120 et 500, préférentiellement entre 150 et 400, préférentiellement entre 200 et 300.

Ainsi, dans les lubrifiants selon l'invention, les amines grasses alkoxylysées apportent entre 0,33% (apport de 2 points de BN par une amine de BN 600) et 8%
25 (apport de 8 points de BN par une amine de BN 100) du BN total, préférentiellement entre 0,4% (apport de 2 points de BN par une amine de BN 500) et 6,7 % (apport de 8 points de BN par une amine de BN 120) du BN total, préférentiellement entre 0,5% (apport de 2 points de BN par une amine de BN 400) et 5,3 % (apport de 8 points de BN par une amine de BN 150) du BN total, préférentiellement entre 0,7% (apport de
30 2 points de BN par une amine de BN 300) et 4 % (apport de 8 points de BN par une amine de BN 200) du BN total.

En dessous d'une certaine teneur en amines grasses alkoxylysées, aucune amélioration de la cinétique de neutralisation des acides n'est obtenue.

Par ailleurs, l'incorporation d'amines grasses alcoxylées à forte teneur induisait une baisse importante de la viscosité, de telle sorte qu'au-delà d'un pourcentage maximum en amines grasses alcoxylées, il n'est plus possible de formuler des lubrifiants ayant le grade de viscosité requis pour l'application lubrifiant cylindre, 5
sauf à incorporer des quantités extrêmement élevées d'additifs épaississant, ce qui conduirait à des formules irréalistes d'un point de vue économique et détériorerait d'autres propriétés du lubrifiant.

L'incorporation d'amines alcoxylées à forte teneur est par ailleurs également susceptible de générer des problèmes de toxicité.

10 Par ailleurs, la demanderesse a constaté que l'incorporation d'amines alcoxylées à forte teneur entraîne une dégradation de la tenue thermique.

Les détergents, surbasés ou non.

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

15 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 20
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 25
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 30
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, supérieur à 150 mg KOH/g, typiquement compris entre 200 et 700 mg KOH/g, généralement compris entre 250 et 450 mg KOH/g.

- 5 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.
10 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.

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

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

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

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

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

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

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

BN apporté par les détergents dans les lubrifiants selon l'invention :

Dans les lubrifiants selon la présente invention, une partie du BN est apportée par les sels métalliques insolubles des détergents surbasés, en particulier les carbonates métalliques.

Le BN apporté par les sels métalliques de carbonate (ou BN carbonate ou $\text{BN}_{\text{CaCO}_3}$) est mesuré sur le détergent surbasé seul et/ou sur le lubrifiant final selon la méthode décrite dans l'exemple 1. Typiquement dans un détergent surbasé, le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente de 50 à 95 % du BN total du détergent surbasé seul.

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

Dans les lubrifiants selon l'invention, le pourcentage massique de détergents surbasés (et neutres) par rapport au poids total de lubrifiant est choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution d'au plus 65 %, préférentiellement d'au plus 60 % du BN total (selon ASTM D-2896) dudit lubrifiant cylindre.

En effet, lorsque la contribution du BN carbonate au BN total du lubrifiant cylindre devient trop importante, on constate une forte dégradation de la tenue thermique du lubrifiant.

Ces sels métalliques insolubles ont toutefois un effet anti usure favorable pour peu qu'ils soient maintenus dispersés dans le lubrifiant sous forme de micelles stables (ce qui n'est pas le cas lorsqu'ils se trouvent en excès par rapport à la quantité d'acide sulfurique à neutraliser en service).

Ainsi, dans les lubrifiants selon l'invention, le BN carbonate apporté par les sels métalliques insolubles (carbonate de calcium) représentent préférentiellement

entre 10% et 60%, préférentiellement entre 20% et 55%, préférentiellement entre 30% et 50 % du BN total (ASTM D-2896) dudit lubrifiant.

5 Ainsi, pour des lubrifiants selon l'invention ayant typiquement un BN (ASTM D-2896) de l'ordre de 40 à 50, typiquement de l'ordre de 45 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, la contribution de BN apporté par les sels métalliques insolubles de détergents surbasés est de l'ordre de 20 à 25 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, typiquement de 22 à 24 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant ou « point de BN ».

10 Par ailleurs, les détergents proprement dits, qui sont des savons métalliques du type essentiellement phénate, ou sulfonate, ou salicylate, contribuent également au BN des lubrifiants selon la présente invention.

Le BN des lubrifiants selon la présente invention, mesuré selon ASTM D2896 comporte donc plusieurs composantes distinctes, dont au moins :

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

25 Les huiles de base.

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

30 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 (VI)
Groupe I Huiles minérales	< 90 %	> 0,03 %	$80 \leq VI < 120$
Groupe II Huiles hydrocraquées	≥ 90 %	$\leq 0,03$ %	$80 \leq VI < 120$
Groupe III Huiles hydro-isomérisées	≥ 90 %	$\leq 0,03$ %	≥ 120
Groupe IV	PAO (polyalphaoléfines)		
Groupe V	Autres bases non incluses dans bases groupes I à IV		

Les huiles minérales de Groupe I peuvent être obtenues par distillation de bruts naphténiqes 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.

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

Les exemples de bases synthétiques de Groupe IV et V incluent les polyalphaoléfines (PAO), les polybutènes, les polyisobutènes, les alkylbenzènes.

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

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.

- 15 Les huiles de grade 40 ont une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 12,5 et 16,3 cSt.

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

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

Selon les usages de la profession, on préfère formuler des huiles cylindres pour moteurs marins diesel 2-temps ayant une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 18 et 21,5, préférentiellement entre 19 et 21,5 mm²/s (cSt).

- 25 Cette viscosité peut être obtenue par mélange d'additifs et d'huiles de base par exemple contenant des bases minérales de Groupe I telles des bases Neutral Solvant (par exemple 500NS ou 600 NS) et le Brightstock. Toute autre combinaison de bases

minérales, synthétiques ou d'origine végétale ayant, en mélange avec les additifs, une viscosité compatible avec le grade SAE-50 peut être utilisée.

Typiquement, une formulation classique de lubrifiant cylindre pour moteurs 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'huile de base lubrifiante d'origine minérale et/ou synthétique, adaptée à l'utilisation en moteur marin, par exemple, de classe API Groupe I 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. 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 inférieure à 90 %.

Typiquement, une formulation classique de lubrifiant cylindre pour moteurs diesels marins 2-temps lents contient de 18 à 25 % en poids, par rapport au poids total de lubrifiant, d'une huile de base de groupe 1 de type BSS (résidu de distillation, de viscosité cinématique à 100°C voisine de 30 mm²/s, typiquement comprise entre 28 et 32 mm²/s, et de masse volumique à 15°C comprise entre 895 et 915 kg/m³), et de 50 à 60 % en poids, par rapport au poids total de lubrifiant, d'une huile de base de groupe I de type 600 NS (distillat, de masse volumique à 15°C comprise entre 880 et 900 kg/m³, de viscosité cinématique à 100°C voisine de 12 mm²/s).

Les additifs dispersants.

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. Ils peuvent présenter également un effet synergique sur la neutralisation.

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

Les composés dérivés de l'acide succinique sont des dispersants particulièrement utilisés comme additifs de lubrification. On utilise en particulier les

succinimides, obtenus par condensation d'anhydrides succiniques et d'amines, les esters succiniques obtenus par condensation d'anhydrides succiniques et d'alcools ou polyols.

5 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.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, on utilise au moins 0,1 % en masse d'un additif dispersant, typiquement entre 0,5 et 2%, typiquement entre 1 et 1,5 % en masse de dispersant. On pourra par exemple utiliser un dispersant choisi dans la famille des PIB succinimides, éventuellement boraté ou bloqué au zinc.

15 Autres additifs fonctionnels.

La formulation de lubrifiant selon la présente invention peut également contenir tous 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 organo métalliques ou thiadiazoles. Ceux ci sont connus de l'homme du métier. Ces additifs sont généralement présents à une teneur en poids de 0,1 à 5 %.

20 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 mélange des composés pris séparément ne sont pas sous forme d'émulsion ni de microémulsion.

Concentrés d'additifs pour lubrifiants marins :

30 Les amines grasses alkoxyées contenues dans les lubrifiants selon la présente invention peuvent notamment être incorporées dans un lubrifiant en tant qu'additifs distincts. Toutefois, elles peuvent aussi être intégrées dans un concentré d'additif pour lubrifiant marin.

Les concentrés classiques d'additifs pour lubrifiant cylindre marin sont généralement constitués d'un mélange des constituants décrits plus haut, détergents, dispersants, autres additifs fonctionnels, huile de base de pré-dilution, dans des proportions permettant d'obtenir après dilution dans une huile de base des lubrifiants cylindres ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 15, de préférence supérieur à 20, de préférence supérieur à 30, avantageusement supérieur à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant. Ce mélange contient généralement, par rapport au poids total de concentré, une teneur en détergent supérieure à 70 %, de préférence supérieure à 80 %, de préférence supérieure à 90 %, une teneur en additif dispersant de 2 à 15 %, de préférence 5 à 10 %, un teneur en autres additifs fonctionnels de 0 à 5 % de préférence de 0,1 à 1 %. Le BN desdits concentrés, mesuré selon ASTM D 2896 est généralement compris entre 250 et 300 milligrammes de potasse par gramme de concentré, typiquement de l'ordre de 275 milligrammes de potasse par gramme de concentré.

Selon un objet, l'invention se rapporte à un concentré d'additifs, pour la préparation de lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 15, de préférence supérieur à 20, de préférence supérieur à 30, avantageusement supérieur à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, ledit concentré ayant un BN compris entre 180 et 250, et comprenant une ou plusieurs amines grasses alcoxylées de BN compris entre 100 et 600 mg de potasse/g d'amine selon la norme ASTM D-2896, le pourcentage massique desdites amines grasses alcoxylées dans le concentré étant choisi de manière à apporter au dit concentré une contribution de BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 compris entre 10 et 40, préférentiellement entre 12 et 30, préférentiellement entre 15 et 25, typiquement de l'ordre de 20 milligrammes de potasse par gramme de concentré.

Les amines grasses alcoxylées des concentrés selon l'invention sont celles décrites ci-dessus et dans les exemples ci-après.

Les concentrés selon l'invention peuvent contenir également de l'huile de base en faible quantité (typiquement entre 0 et 5% en masse), mais suffisante pour faciliter la mise en œuvre desdits concentrés d'additifs.

Les concentrés selon l'invention sont dilués 4 à 5 fois dans une huile de base ou dans un mélange d'huiles de base afin d'obtenir les lubrifiants cylindre selon l'invention.

La présente invention est également relative à un procédé de préparation des lubrifiants cylindre selon l'invention comprenant l'étape de mélange d'un tel concentré dans une ou plusieurs huiles de base, préférentiellement de groupe 1, de manière à ce que ledit concentré représente entre 20 et 30% en masse, typiquement de l'ordre de 25 % en masse, dans le lubrifiant cylindre.

Mesure du différentiel de performance, entre un lubrifiant traditionnel de référence et un lubrifiant selon l'invention.

Cette mesure est caractérisée par un indice d'efficacité de neutralisation mesuré selon la méthode du test enthalpique décrite précisément dans les exemples et dans laquelle l'avancement de la réaction exothermique de neutralisation est suivie par l'élévation de la température observée lorsque ledit lubrifiant contenant les sites basiques est mis en présence d'acide sulfurique.

Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux exemples et au mode de réalisation décrits et représentés, mais elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art.

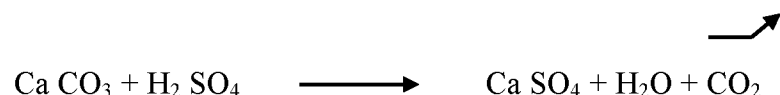
Exemples :

Exemple 1 : cet exemple vise à décrire la méthode permettant de mesurer la contribution des sels métalliques insolubles présents dans les détergents surbasés au BN des compositions lubrifiantes contenant lesdits détergents surbasés :

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

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

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



Le volume du réacteur étant constant, la pression augmente proportionnellement au dégagement de CO_2 .

Mode opératoire : on pèse, dans un vase de réaction de volume 100 ml, muni d'un bouchon sur lequel on a adapté un manomètre différentiel, la quantité nécessaire de produit dont on veut mesurer le $\text{BN}_{\text{CaCO}_3}$, pour ne pas dépasser la limite de mesure du manomètre différentiel, qui est de 600 mb d'augmentation de pression. La quantité est déterminée à partir du graphe figure 2, indiquant pour chaque masse de produit (1 à 10 grammes, droites de droite à gauche sur la figure) la pression mesurée sur le manomètre différentiel (qui correspond à l'augmentation de pression due au dégagement de CO_2) en fonction de la part du $\text{BN}_{\text{CaCO}_3}$ de l'échantillon. Si le résultat de $\text{BN}_{\text{CaCO}_3}$ est inconnu, on pèse une quantité moyenne de produit d'environ 4 g. Dans tous les cas, on note la masse d'échantillon (m).

Le vase de réaction peut être en pyrex, verre, polycarbonate, ...ou tout autre matériau favorisant les échanges thermiques avec le milieu ambiant, de telle sorte que la température interne du vase s'équilibre rapidement avec celle du milieu ambiant.

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

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

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

On démarre l'agitation, et on agite le temps nécessaire pour que la pression se stabilise, et que la température s'équilibre avec le milieu ambiant. Un temps de 30 minutes est suffisant. On note l'augmentation de pression P et la température ambiante $T^\circ\text{C}$ (σ).

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

Méthode de calcul

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

$$P V = n R T$$

P = Pression partielle de CO_2 (Pa) ($1\text{Pa} = 10^{-2}\text{mb}$)

V = Volume du récipient (m^3).

$$R = 8,32 \text{ (J)}.$$

$$T = 273 + \sigma \text{ (}^\circ\text{C)} = \text{(}^\circ\text{K)}.$$

n = nombre de moles de CO_2 dégagé

$$P \text{ CO}_2 = \frac{n \text{ CO}_2 * R * T}{V} * 10^{-2}$$

5 Calcul du nombre de moles de CO_2 .

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

m = masse de produit en grammes

10 $\text{BN carbonate} = \text{BN exprimé en équivalent KOH pour 1g}.$

$$\frac{m * \text{BN carbonate} * \frac{44}{2 * 56,1}}{1000} = \text{g de } \text{CO}_2 \text{ dégagé, soit en nombre de moles de } \text{CO}_2$$

dégagé :

$$\frac{m * \text{BN carbonate} * 44 * 10^{-3}}{44 * 2 * 56,1} = m * \text{BN carbonate} * 0,0089 * 10^{-3}$$

15 Formule de calcul de la Pression de CO_2 en fonction du BN carbonate.

$$P \text{ CO}_2 = \frac{m * \text{BN carbonate} * 0,0089 * 10^{-3} * R * T * 10^{-2}}{V}$$

Formule de calcul du BN carbonate à partir de la pression de CO_2 .

20

$$\text{BN carbonate} = \frac{P * V}{m * 0,0089 * 10^{-3} * R * T * 10^{-2}}$$

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

$P \text{ CO}_2$ = valeur lue sur le manomètre différentiel, en mbars = P lue

25 V = volume du récipient en $\text{m}^3 = 0,0001.$

$$R = 8,32 \text{ (J)}.$$

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

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

$$\text{BN carbonate} = \frac{P_{\text{lue}} * 0,0001}{m * 0,0089 * 10^{-3} * 8,32 * (273 * \sigma_{\text{lue}}) * 10^{-2}}$$

5

$$\text{BN carbonate} = \frac{P_{\text{lue}}}{m * 0,0074 * R * (273 * \sigma_{\text{lue}})}$$

Le résultat obtenu est le $\text{BN}_{\text{CaCO}_3}$ exprimé en mgKOH/g.

Le BN apporté par les savons métalliques de détergents, encore désigné par « BN organique », est obtenu par différence entre le BN total selon ASTM D2896 et le $\text{BN}_{\text{CaCO}_3}$ ainsi mesuré.

Exemple 2 : cet exemple vise à décrire le test enthalpique permettant de mesurer l'efficacité de neutralisation des lubrifiants vis-à-vis de l'acide sulfurique.

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

Principe :

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

A partir de ces mesures, on peut calculer un indice quantifiant l'efficacité d'un lubrifiant selon la présente invention par rapport à un lubrifiant pris comme référence, et pour une quantité d'acide ajoutée représentant un nombre fixe de points de BN à neutraliser. Le BN des lubrifiants à tester est préférentiellement en excès par rapport au BN nécessaire pour neutraliser la quantité d'acide ajoutée. Pour tester des lubrifiants de BN 70, on ajoutera ainsi, dans les exemples qui suivent, une quantité d'acide correspondant à la neutralisation de 55 points de BN.

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

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

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

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

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

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

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

Matériel utilisé :

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

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

L'appareillage est constitué d'un réacteur adiabatique de type cylindrique de 300 ml, dont le diamètre interne est de 52 mm et la hauteur interne de 185 mm, d'une tige d'agitation munie d'une hélice à pales inclinées, de 22 mm de diamètre ; le diamètre des pales est compris entre 0,3 et 0,5 fois le diamètre du DEWAR, c'est-à-dire de 15,6 à 26 mm.

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

Ce système est adapté à la mesure de durées de réaction de l'ordre de 5 à 20 secondes et à la mesure d'élévation de température de quelques dizaines de degrés à

partir d'une température d'environ 20°C à 35°C, de préférence environ 30°C. La position du système d'acquisition de la température dans le DEWAR est fixe.

Le système d'agitation sera réglé de telle sorte que la réaction se produise en régime chimique: dans la configuration de la présente expérience, la vitesse de rotation est réglée à 2000 tours par minute, et la position du système est fixe.

Par ailleurs, le régime chimique de la réaction est également dépendant de la hauteur d'huile introduite dans le DEWAR, qui doit être égale au diamètre de celui-ci, et qui correspond dans le cadre de cette expérience à une masse d'environ 86 g du lubrifiant testé.

Pour tester les lubrifiants de BN 70, on introduit ici dans le réacteur la quantité d'acide correspondant à la neutralisation de 55 points de BN.

On introduit dans le réacteur 4,13 g d'acide sulfurique concentré à 95 % et 85,6 g de lubrifiant à tester, pour un lubrifiant de BN 70.

Après mise en place du système d'agitation à l'intérieur du réacteur de manière à ce que l'acide et le lubrifiant se mélangent bien et de façon répétable entre deux essais, l'agitation est démarrée afin de suivre la réaction en régime chimique. Le système d'acquisition est permanent.

Mise en œuvre du test enthalpique – calibration :

Pour calculer les indices d'efficacité des lubrifiants selon la présente invention par la méthode ci-dessus décrite, nous avons choisi de prendre comme référence le temps de réaction de neutralisation mesuré pour une huile cylindre pour moteur marin deux temps de BN 70 (mesuré par ASTM D-2896), ne comportant pas d'amines grasses selon la présente invention.

Cette huile est obtenue à partir d'une base minérale obtenue par mélange d'un distillat de masse volumique à 15°C comprise entre 880 et 900 Kg/m³ avec un résidu de distillation de masse volumique comprise entre 895 et 915 Kg/m³ (Brightstock) dans un rapport distillat / résidu de 3.

A cette base est ajouté un concentré dans lequel on retrouve un sulfonate de calcium surbasé de BN égal à 400 mg KOH/g, un dispersant, un phénate de calcium surbasé de BN égal à 250 mg KOH/g. Cette huile est formulée spécifiquement pour avoir une capacité de neutralisation suffisante pour être utilisée avec des fuels à forte teneur en soufre, à savoir des teneurs en S supérieures à 3 % voire 3,5 %.

Le lubrifiant de référence contient 25,50 % en masse de ce concentré. Son BN de 70 est exclusivement apporté par les détergents surbasés (phénates et sulfonates surbasés) contenu dans ledit concentré.

Ce lubrifiant de référence a une viscosité à 100°C comprise entre 18 et 21,5 mm²/s.

- 5 Le temps de réaction de neutralisation de cette huile (ci après référence Href) est de 10,59 secondes et son indice d'efficacité de neutralisation est fixé à 100.

Exemple 3 : compositions lubrifiantes

Plusieurs compositions lubrifiantes ont été préparées à partir des composés suivants :

- Huiles de base de groupe I, pour conférer un KV100 de l'ordre de 20 cSt et un KV 40 de l'ordre de 225 à 240 cSt aux compositions,
- Détergent phénate neutre,
- Détergent Phénate surbasé,
- Détergent sulfonate surbasé,
- Monoamine oléique éthoxylée,
- 15 • Oleyl propylène diamine (non éthoxylée),
- Alcool gras (mélange de monoalcools gras avec chaînes grasses en C16 à C18).

20 Pour chacune des compositions préparées, on a mesuré le BN total, selon ASTM D-2896, le BN Carbonate, selon la méthode décrite dans l'exemple 1, l'indice d'efficacité de neutralisation, selon la méthode décrite dans l'exemple 2.

On a également mesuré les propriétés anti usure de ces compositions grâce à l'essai d'usure Falex (mesure de l'usure en µm) : plus la marque d'usure est faible, meilleure sont les propriétés anti usure.

25 Cet essai utilise un tribomètre de marque Falex avec pion et blocs. Le lubrifiant à tester est placé dans un récipient chauffé jusqu'à la température désirée. Les blocs sont placés dans l'entrefer des mâchoires et le pion fixé sur le mandrin. L'ensemble pion-blocs est immergé dans le bain d'huile. Une charge fixe (3760 N dans notre cas) est appliquée sur l'ensemble pion-blocs au travers des mâchoires et d'un vérin pneumatique. Le pion est mis en rotation à une vitesse fixe. Un détecteur

30 d'écartement situé sur le vérin mesure en permanence l'écartement des mâchoires et donc l'usure du pion et des blocs. Cette usure est enregistrée et le résultat final d'usure rapporté comme résultat d'essai.

On a également mesuré la tenue thermique de ces compositions grâce à l'essai ECBT continu, où l'on mesure la masse de dépôts (en mg) générés dans des conditions déterminées. Plus cette masse est faible, meilleure est la tenue thermique.

Cet essai permet de simuler tout à la fois la stabilité thermique et la détergence
5 des lubrifiants marine. L'essai met en œuvre des béciers en Aluminium qui simulent la forme de pistons. Ces béciers sont placés dans un conteneur en verre, maintenu à température contrôlée de l'ordre de 60°C. Le lubrifiant est placé dans ces conteneurs, eux-mêmes équipés d'une brosse métallique, partiellement immergée dans le lubrifiant. Cette brosse est animée d'un mouvement rotatif à une vitesse de
10 1000 rpm, ce qui crée une projection de lubrifiant sur la surface inférieure du bécier. Le bécier est maintenu à une température de 310°C par une résistance électrique chauffante, régulée par un thermocouple.

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

Une description détaillée de cet essai est donnée dans la publication intitulée « Research and Development of Marine Lubricants in ELF ANTAR France – The relevance of laboratory tests in simulating field performance » par Jean-Philippe
20 ROMAN, MARINE PROPULSION CONFERENCE 2000 – AMSTERDAM – 29-30 MARCH 2000.

Les compositions **B, F, G et H sont des compositions selon l'invention**, dont le BN est de l'ordre de 43 à 44.

On constate que leur efficacité de neutralisation est identique voire supérieure
25 à celle de la référence, une huile cylindre de BN 70 utilisable avec des fuels ayant des teneurs en soufre élevées. Ainsi, les compositions selon l'invention pourront par exemple être utilisées comme huile cylindre pour moteur marin 2 temps, avec des fuels dont la teneur est de l'ordre de 4,5% m/m. La réduction de la teneur en détergent surbasés (et donc en sels métalliques insolubles) ainsi rendu possible
30 permet également leur utilisation comme huile cylindre pour moteur marin 2 temps, avec des fuels dont la teneur est basse, de l'ordre de 1,5% m/m et moins.

Par rapport aux compositions A et C, qui ne contiennent pas d'amine alkoxylée, on constate que les propriétés en usure des compositions selon l'invention sont fortement améliorées.

5 Dans les compositions D et E, où l'apport de BN par les amines est élevé (de l'ordre de 10 à 15 points de BN), on constate une dégradation de la tenue thermique par rapport aux compositions selon l'invention.

Dans les compositions I, J et K, où le pourcentage de BN apporté par les carbonates est élevé (de l'ordre de 70 % et au-delà), on constate également une dégradation de la tenue thermique par rapport aux compositions selon l'invention.

10 Ainsi les compositions selon l'invention présentent l'avantage d'une efficacité de neutralisation leur permettant d'être utilisées à la fois avec les fuels à haute et basse teneur en soufre, tout en présentant des propriétés anti usure et de tenue thermique améliorées.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Détergents neutres	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	7,70	3,85	5,80	0,00	2,80	0,00
Détergents surbasés	13,65	13,65	13,65	13,65	13,65	9,20	11,10	11,40	10	8,60	12,70
Amine éthoxylée ***	-	3,00		6,20	9,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Diamine grasse ****	-		3,15								
Dispersant	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
Antimousse	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Alcool gras C1618	0,50										
Bases groupe I		80,21	80,06	77,01	74,21	78,86	80,81	78,56	85,76	84,36	83,06
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
BN Total ASTM D-2896	43,8	43,5				43,3	44,2	43,8	44,8	43,4	43,1
BN CaCO ₃ *	26,7	25,7				24,1	25,6	22,4	37,1	32,7	29,5
%BNCaCO ₃ /BNtotal	62 %	59%				56%	58%	51%	83%	75%	68%
Indice d'efficacité de neutralisation**	105	101				103	101	114	100	101	115
Usure Falex (µm)	58	18	55	19	23	19	17	19			
Dépôt ECBT (mg)	213	167		191	334	148	158	122	334	256	248

Table 1 : compositions lubrifiantes et propriétés

*Mesuré selon méthode décrite dans l'exemple 1

** Mesuré selon méthode décrite dans l'exemple 2

*** BN 160

**** BN 320

Exemple 4 :

5 L'exemple 3 a été répété dans les mêmes conditions expérimentales mais avec d'autres compositions lubrifiantes selon l'invention. Ces compositions sont préparées à partir des composés suivants :

- 10 • Un mélange d'huiles de base de groupe I et de groupe II, pour conférer un KV100 de l'ordre de 20cSt et un KV 40 de l'ordre de 225 à 240 cSt à la composition L,
- Un détergent carboxylate neutre (composition M),
- Un mélange de détergents surbasés phénate et carboxylate (composition N),
- 15 • Une bis (2-hydroxyéthyl) cocoalkylamine (composition O), dans les proportions du Tableau 2 ci-dessous,
- Les détergents phénates neutres utilisés dans les compositions L, N et O sont les mêmes que ceux utilisés dans l'exemple 3,
- Les détergents surbasés phénates et sulfonate utilisés dans les compositions L, M, O sont les mêmes que ceux utilisés dans l'exemple
- 20 3,
- L'amine éthoxylée monoamine oléique utilisée dans les compositions L, M et O est la même que celle utilisée dans l'exemple 3.

On constate que les compositions lubrifiantes L à O selon l'invention présentent une bonne efficacité de neutralisation, de bonnes propriétés anti usure et
25 tenue thermique quelle que soit l'huile de base utilisée (composition L), le détergent neutre utilisé (composition M), le détergent surbasé utilisé (composition N) ou l'amine éthoxylée utilisée (composition O).

	L	M	N	O
Détergents phénates neutres	5,80	-	5,80	5,80
Détergents carboxylates neutres	-	6,20	-	-
Détergents surbasés phénate et sulfonate	11,40	11,40	-	11,40
Détergents surbasés phénate et carboxylate	-	-	11,60	-
Amine éthoxylée monoamine oléique éthoxylée***	3,00	3,00	3,00	-
Amine éthoxylée bis (2-hydroxyéthyl) cocoalkylamine****	-	-	-	2,45
Dispersant	1,20	1,20	1,20	1,20
Antimousse	0,04	0,04	0,04	0,04
Bases groupe I	-	78,16	78,36	79,11
Bases groupe I et II	78,56	-	-	-
Total	100	100	100	100
BN Total ASTM D-2896	43,6	44,2	43,8	43,9
BN CaCO ₃ *	26,7	27,0	26,7	27,4
%BNCaCO ₃ /BNtotal	61,2	61,1	61,0	62,4
Indice d'efficacité de neutralisation**	111	144	123	134
Usure Falex (µm)	28	33	21	27
Dépôt ECBT (mg)	121	99	105	103

*Mesuré selon méthode décrite dans l'exemple 1

** Mesuré selon méthode décrite dans l'exemple 2

*** BN 160 mg KOH/g

**** BN 196 mg KOH/g

Table 2 : compositions lubrifiantes et propriétés (suite)

REVENDICATIONS

1. Lubrifiant cylindre pour moteur marin deux temps ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 15 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, comprenant :
- 5 (a) une ou plusieurs huiles de base lubrifiantes pour moteur marin,
(b) au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
(c) au moins un détergent neutre,
(d) une ou plusieurs amines grasses alkoxyées solubles dans l'huile, et ayant un
- 10 BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 compris entre 100 et 600 milligrammes de potasse par gramme,
où le pourcentage massique d'amines grasses alkoxyées par rapport au poids total de lubrifiant est choisi de manière à ce que le BN apporté par ces composés représente une contribution comprise entre 2 et 8 milligrammes de potasse par
- 15 gramme de lubrifiant,
et où le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution d'au plus 65 % du BN total, mesuré selon la norme ASTM D2896, dudit lubrifiant cylindre.
2. Lubrifiant cylindre selon la revendication 1 où le BN des amines grasses
- 20 alkoxyées déterminé selon la norme ASTM D-2896 est compris entre 120 et 500, préférentiellement entre 150 et 400, préférentiellement entre 200 et 300 milligrammes de potasse par gramme.
3. Lubrifiant cylindre selon l'une des revendications 1 à 2 où le pourcentage massique d'amines grasses alkoxyées par rapport au poids total de lubrifiant est
- 25 choisi de manière à ce que le BN apporté par ces composés représente une contribution comprise entre 3 et 7 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, préférentiellement entre 3,5 et 5 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre, déterminé selon la norme ASTM D-2896.
- 30 4. Lubrifiant cylindre selon l'une des revendications 1 à 3 ayant un BN, déterminé selon la norme ASTM D-2896, supérieur ou égal à 20, de préférence

supérieur à 30, avantageusement supérieur à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant.

5. Lubrifiant cylindre selon l'une des revendications 1 à 4 ayant un BN, déterminé selon la norme ASTM D-2896, inférieur à 55 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant.

6. Lubrifiant cylindre selon l'une des revendications 1 à 5 ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896, compris entre 40 et 50 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, préférentiellement entre 42 et 45 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant.

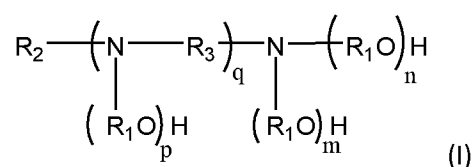
10 7. Lubrifiant cylindre selon l'une des revendications 1 à 5 ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896, compris entre 50 et 55 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, préférentiellement entre 51 et 53 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant.

15 **8.** Lubrifiant cylindre selon l'une des revendications 1 à 7 où le BN apporté par les sels métalliques de carbonates représente une contribution comprise entre 10% et 60 %, préférentiellement entre 20% et 55 %, préférentiellement entre 30% et 50%, du BN total dudit lubrifiant cylindre.

9. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel la ou les amines grasses alkoxyées solubles dans l'huile sont obtenues à partir de l'huile de palme, d'olive, d'arachide, de colza classique ou oléique, de Tournesol classique ou oléique, de soja, de coton, à partir de suif de bœuf, ou d'acide palmitique, stéarique, oléique, linoléique.

10. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans lequel la ou les amines grasses alkoxyées solubles dans l'huile sont obtenues à partir d'acides gras comportant entre 16 et 18 atomes de carbone.

11. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel la ou les amines grasses alcoxylées répondent à la formule générale (I) :



où

R_1 est un radical éthylène, propylène, butylène, de préférence éthylène,

R_2 est une chaîne grasse d'acides gras saturé ou insaturé, comprenant entre 12 et 22 atomes de carbone, préférentiellement entre 16 et 18 atomes de carbone, préférentiellement la chaîne grasse de l'acide oléique,

5 R_3 est un radical alkylène comprenant entre 2 et 3 atomes de carbone,

q est égal à 0 ou à 1, et lorsque q est égal à zéro, p est égal à zéro

n , m et p sont des entiers compris entre 0 et 12, préférentiellement entre 0 et 5, préférentiellement entre 0 et 2

10 et $n + m + p$ est strictement supérieur à zéro, préférentiellement compris entre 1 et 15, préférentiellement entre 2 et 10, préférentiellement entre 3 et 7, préférentiellement entre 3 et 4.

12. Lubrifiant cylindre selon la revendication 11 où :

- $q = p = 0$
- $m + n$ est compris entre 2 et 5, préférentiellement entre 3 et 4
- 15 • m et n sont non nuls.

13. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 dans lequel les détergents surbasés (b) et les détergents neutres (c) sont choisis parmi les carboxylates, sulfonates, salicylates, naphthénates, phénates, et les détergents mixtes associant au moins deux de ces types de détergents.

20 **14.** Lubrifiant cylindre selon l'une des revendications 1 à 13 où au moins un détergent surbasé (b) est un sulfonate.

15. Lubrifiant cylindre selon l'une des revendications 1 à 14 où au moins un détergent neutre (c) est un phénate ou un sulfonate, préférentiellement un phénate.

25 **16.** Lubrifiant cylindre selon l'une des revendications 1 à 15 comprenant en outre de 0,1 à 10% en masse, préférentiellement de 0,2 à 2%, préférentiellement de 0,3 à 1,5 %, préférentiellement de 0,4 à 1%, préférentiellement de 0,5 à 1% d'un ou plusieurs composés choisis parmi :

- les monoalcools gras primaires secondaires ou tertiaires, dont la chaîne alkyl est saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, et comprennent au
- 30 moins 12 atomes de carbone, préférentiellement entre 12 et 24 atomes de carbone, préférentiellement entre 16 et 18 atomes de carbone,

préférentiellement les monoalcools primaires à chaîne alkyl linéaire saturée,

- les esters de monoacides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone, préférentiellement les mono et diesters, préférentiellement les monoesters de monoalcool, et les diesters dont les fonctions ester sont distantes au plus de quatre atomes de carbone comptés du côté oxygène de la fonction ester.

17. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dont la viscosité cinématique mesurée selon la norme ASTM D445 à 100 °C est comprise entre 12,5 et 26,1 cSt, préférentiellement comprise entre 16,3 et 21,9 cSt.

18. Utilisation d'un lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 comme lubrifiant cylindre unique utilisable à la fois avec des fiouls à teneur en soufre inférieure à 1,5% m/m et avec des fiouls à teneur en soufre supérieure à 3,5% m/m dans des moteurs marins deux temps.

19. Utilisation d'un lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 comme lubrifiant cylindre unique utilisable à la fois avec des fiouls à teneur en soufre inférieure à 1% m/m et avec des fiouls à teneur en soufre supérieure à 3% m/m dans des moteurs marins deux temps.

20. Utilisation d'un lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 comme lubrifiant cylindre utilisable avec tous les fiouls à teneur en soufre comprise entre 0,1% m/m et 3,5% m/m dans des moteurs marins deux temps.

21. Utilisation d'un lubrifiant cylindre selon l'une des revendications 1 à 17 pour prévenir la corrosion et/ou réduire la formation de dépôt de sels insolubles métalliques dans les cylindres des moteurs marins deux temps lors de la combustion de tout type de fioul dont la teneur en soufre est inférieure à 4,5% m/m.

22. Concentré d'additifs, pour la préparation de lubrifiants cylindres ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 15, de préférence supérieur à 20, de préférence supérieur à 30, avantageusement supérieur à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, ledit concentré ayant un BN

- compris entre 180 et 250, et comprenant une ou plusieurs amines grasses alkoxylées de BN compris entre 100 et 600 mg de potasse/g d'amine selon la norme ASTM D-2896, le pourcentage massique desdites amines grasses alkoxylées dans le concentré étant choisi de manière à apporter au dit concentré
- 5 une contribution de BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 compris entre 10 et 40, préférentiellement entre 12 et 30, préférentiellement entre 15 et 25, typiquement de l'ordre de 20 milligrammes de potasse par gramme de concentré.