

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/045648 A1

(43) Date de la publication internationale
4 avril 2013 (04.04.2013)

(51) Classification internationale des brevets :

C10M 167/00 (2006.01) *C10N 30/04* (2006.01)
C10M 169/04 (2006.01) *C10N 30/06* (2006.01)
C10N 10/04 (2006.01) *C10N 40/25* (2006.01)
C10N 30/02 (2006.01) *C10N 40/26* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2012/069241

(22) Date de dépôt international :

28 septembre 2012 (28.09.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

1158738 29 septembre 2011 (29.09.2011) FR

(71) Déposant : TOTAL RAFFINAGE MARKETING
[FR/FR]; 24, Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeur : LANCON, Denis; 38, rue du Château, F-69680 Chassieu (FR).

(74) Mandataire : HIRSCH & ASSOCIES (Groupement
161); 58, Avenue Marceau, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues (règle 48.2.h))

(54) Title : LUBRICANT COMPOSITION FOR MARINE ENGINE

(54) Titre : COMPOSITION LUBRIFIANTE POUR MOTEUR MARIN

(57) Abstract : The present invention relates to a lubricant composition for a 4-stroke or 2-stroke marine engine comprising at least one lubricant base oil for a marine engine, at least one olefin copolymer, at least one hydrogenated styrene/isoprene copolymer, at least one glycerol ester and at least one detergent, the use of which favours fuel savings, having good properties in terms of engine cleanliness, in particular in terms of crankcase cleanliness.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition lubrifiante pour moteur marin 4-temps ou 2-temps comprenant au moins une huile de base lubrifiante pour moteur marin, au moins une oléfine copolymère, au moins un copolymère styrène/isoprène hydrogéné, au moins un ester du glycérol et au moins un détergent, dont l'emploi favorise les économies de fioul et présentant de bonnes propriétés en propreté moteur, notamment en propreté carter.



WO 2013/045648 A1

COMPOSITION LUBRIFIANTE POUR MOTEUR MARIN

5

Domaine

La présente invention concerne une composition lubrifiante pour moteur marin, en particulier pour moteur marin quatre temps ou deux temps, dont l'emploi favorise les économies de fioul et présentant de bonnes propriétés en propreté moteur, notamment en propreté carter.

10

Arrière plan technologique de l'invention

Dans le domaine de l'automobile, en raison de préoccupations environnementales, on recherche de plus en plus à réduire les émissions polluantes et à réaliser des économies de carburants. La nature des lubrifiants moteurs pour automobiles a une influence sur ces deux phénomènes, et des lubrifiants moteurs pour automobiles dits « fuel-eco » (en terminologie anglo-saxonne), ont vu le jour. C'est principalement la qualité des bases lubrifiantes, seules ou en combinaison avec des polymères améliorant d'indice de viscosité et/ou des additifs modificateurs de frottement, qui donne au lubrifiant ses propriétés « fuel-eco ». Les économies de carburant générées grâce aux lubrifiants moteur « fuel-eco » sont essentiellement réalisées lors du démarrage à froid, lorsque le moteur n'est pas encore en mode stabilisé, et non pas à haute température en mode stabilisé. En général, les gains de consommation dans le cycle NEDC (New European Driving Cycle) selon la directive européenne 70/220/CEE sont à froid (cycle urbain) de 5%, à chaud (cycle extra-urbain) de 1,5%, pour des gains moyens de 2,5%.

15

20

25

Or dans le domaine des lubrifiants marins, les moteurs marins fonctionnent à régime stabilisé, il y a peu de démarrages à froid. Les solutions « fuel-eco » adaptées aux moteurs automobiles ne sont donc pas adaptées aux moteurs marins. En particulier les gains de consommation obtenus dans le domaine de l'automobile ne peuvent être obtenus dans le domaine de la marine.

30

Par ailleurs, la formulation d'un lubrifiant « fuel-eco » ne doit pas se faire au détriment des autres performances du lubrifiant. En particulier, la résistance à l'usure, la désémulsion, la capacité de neutralisation, et la propreté du moteur (piston et/ou carter) ne doivent pas être altérées.

35

Il serait donc souhaitable de disposer d'un lubrifiant pour moteur marin qui permette des réductions de consommation de fioul, tout en conservant intactes les autres performances du lubrifiant, en particulier la propreté du moteur, plus particulièrement la propreté du carter.

Brève description de l'invention

Le but de la présente invention est de fournir une composition lubrifiante pour moteur marin qui permette de réduire la consommation de fioul tout en conservant intacte la propreté du moteur, notamment du carter.

5 En particulier, l'objectif de la présente invention est d'obtenir des réductions de consommation de fioul d'au moins 0,5% par rapport à une huile de référence non additivée de même grade (c'est à dire de viscosité cinématique à 100°C du même ordre de grandeur), de préférence d'au moins 0,7%, plus préférentiellement d'au moins 0,8%, encore plus préférentiellement d'au moins 0,9%, encore plus préférentiellement d'au moins 1%, encore plus préférentiellement d'au moins 2%, encore plus préférentiellement d'au moins 3%.

10 En particulier, l'objectif de la présente invention est d'obtenir des réductions de consommation de fioul telles que décrites ci-dessus, tout en maintenant une bonne propreté moteur, notamment une bonne propreté carter, illustrée par une quantité de dépôts selon le test ECBT continu, inférieure à 600 mg, de préférence inférieure à 550 mg, plus préférentiellement inférieure à 500 mg, encore plus préférentiellement inférieure à 450 mg, encore plus préférentiellement inférieure à 400 mg, encore plus préférentiellement inférieure à 350 mg, encore plus préférentiellement inférieure à 300 mg.

15 La société demanderesse a constaté qu'il était possible de formuler des compositions lubrifiantes pour moteurs marins permettant la réduction de la consommation de fioul, tout en maintenant une propreté moteur, notamment une propreté carter, équivalente à des compositions lubrifiantes classiques pour moteurs marins. Cela est rendu possible grâce à une composition lubrifiante pour moteur marin 4-temps ou 2-temps comprenant au moins une huile de base lubrifiante, au moins une oléfine copolymère, au moins un copolymère styrène/isoprène hydrogéné, au moins un ester du glycérol et au moins un détergent.

20 De préférence, l'oléfine copolymère est un copolymère d'éthylène et de propylène.

De préférence, le copolymère styrène/isoprène hydrogéné possède une quantité en masse de motifs isoprène hydrogéné, par rapport à la masse de copolymère, comprise entre 50% et 95%.

25 De préférence, l'ester du glycérol est un ester mixte de glycérol avec au moins un acide gras comprenant de 8 à 24 atomes de carbone et au moins un acide carboxylique comprenant aussi une fonction hydroxyphényle.

De préférence, les détergents sont choisis parmi les carboxylates, les sulfonates et/ou les phénates, pris seuls ou en mélange, en particulier les carboxylates de calcium, les sulfonates de calcium et/ou les phénates de calcium.

30 De préférence, la composition lubrifiante a un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896, de 5 à 100 mg de KOH/g, de préférence de 7 à 80 mg de KOH/g, plus préférentiellement de 10 à 60 mg de KOH/g.

De préférence, la composition lubrifiante a une viscosité cinématique mesurée selon la norme ASTM D7279 à 100°C est comprise entre 5,6 et 26,1 cSt, de préférence entre 9,3 et 21,9 cSt, plus préférentiellement entre 12,5 et 16,3 cSt.

De préférence, les huiles de base lubrifiantes sont choisies parmi les huiles de base du groupe 1 ou du groupe 2, prises seules ou en mélange.

De préférence, la composition lubrifiante comprend en outre un additif anti-usure, de préférence un dithiophosphate de zinc.

L'invention concerne aussi l'utilisation d'une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus pour la lubrification de moteurs marins 4-temps ou 2-temps.

De préférence, l'utilisation d'une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus permet de réduire la consommation de fioul de moteurs marins 4-temps ou 2-temps.

De préférence, l'utilisation d'une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus permet de réduire la consommation de fioul de moteurs marin 4-temps ou 2-temps et tout en maintenant une bonne propreté moteur, de préférence une bonne propreté carter.

L'invention concerne aussi l'utilisation d'au moins un ester du glycérol dans une composition lubrifiante pour moteur marin 2-temps ou 4-temps comprenant au moins une huile de base lubrifiante, au moins une oléfine copolymère, au moins un copolymère styrène/isoprène hydrogéné, au moins un détergent, pour améliorer la propreté moteur de moteurs marins 4-temps ou 2-temps, de préférence la propreté du carter de moteurs marins 4-temps ou 2-temps.

L'invention concerne aussi un concentré d'additifs comprenant :

- a) au moins une oléfine copolymère,
- b) au moins un copolymère de styrène et d'isoprène hydrogéné,
- c) au moins un ester du glycérol,
- d) au moins un détergent.

Description détaillée de l'invention

La composition lubrifiante selon l'invention contient au moins une oléfine copolymère (OCP). Ces oléfines copolymères sont traditionnellement des copolymères à base de motifs éthylène et de motifs propylène, ou optionnellement des copolymères à base de motifs éthylène, de motifs propylène et de motifs diène (EPDM). De préférence, l'oléfine copolymère selon l'invention est un copolymère éthylène/propylène.

L'oléfine copolymère selon l'invention est sous forme linéaire ou étoilée, de préférence, sous forme linéaire. L'oléfine copolymère selon l'invention est sous forme de blocs ou sous forme statistique.

L'oléfine copolymère selon l'invention possède avantageusement une teneur en motifs éthylène, allant de 5% à 75% en masse, par rapport à la masse d'oléfine copolymère, de

préférence de 10% à 60%, plus préférentiellement de 15% à 55%, encore plus préférentiellement de 20% à 50%, encore plus préférentiellement de 30% à 40%.

L'oléfine copolymère selon l'invention possède avantageusement une masse moléculaire moyenne en poids M_w comprise entre 10 000 et 500 000 daltons, de préférence
5 entre 50 000 et 400 000, plus préférentiellement entre 100 000 et 200 000, encore plus préférentiellement entre 150 000 et 180 000.

L'oléfine copolymère selon l'invention possède avantageusement une masse moléculaire moyenne en nombre M_n comprise entre 10 000 et 500 000 daltons, de préférence
10 entre 50 000 et 200 000, plus préférentiellement entre 80 000 et 150 000, encore plus préférentiellement entre 90 000 et 130 000.

L'oléfine copolymère selon l'invention possède avantageusement un indice de polydispersité compris entre 1 et 4, de préférence entre 1,2 et 3, plus préférentiellement entre 1,5 et 2, encore plus préférentiellement entre 1,6 et 1,9.

La quantité d'oléfine copolymère dans la composition lubrifiante selon l'invention est
15 de 0,1% à 10% en masse, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, de préférence de 0,2% à 5%, plus préférentiellement de 0,3% à 4%, encore plus préférentiellement de 0,5% à 2%. Cette quantité s'entend en quantité de matière sèche de polymère. En effet, l'oléfine copolymère utilisée dans le cadre de la présente invention se trouve parfois en dilution dans une huile minérale ou synthétique (le plus souvent une huile de
20 groupe 1 selon la classification API).

La composition lubrifiante selon l'invention contient aussi, au moins un copolymère à base de styrène et d'isoprène hydrogéné.

Le copolymère styrène/isoprène hydrogéné selon l'invention est sous forme linéaire ou étoilée, de préférence, sous forme étoilée. Le copolymère styrène/isoprène hydrogéné selon
25 l'invention est sous forme de blocs ou sous forme statistique.

Le copolymère styrène/isoprène hydrogéné selon l'invention possède avantageusement une teneur en motifs isoprène hydrogéné, allant de 50% à 95% en masse, par rapport à la masse de copolymère styrène/isoprène hydrogéné, de préférence de 60% à 90%, plus préférentiellement de 70% à 85%, encore plus préférentiellement de 75% à 80%.

Le copolymère styrène/isoprène hydrogéné selon l'invention possède avantageusement une teneur en motifs styrène, allant de 5% à 50% en masse, par rapport à la masse de copolymère styrène/isoprène hydrogéné, de préférence de 10% à 40%, plus préférentiellement de 15% à 30%, encore plus préférentiellement de 20% à 25%.

Le copolymère styrène/isoprène hydrogéné selon l'invention possède avantageusement
35 une masse moléculaire moyenne en poids M_w comprise entre 100 000 et 800 000 daltons, de préférence entre 200 000 et 700 000, plus préférentiellement entre 300 000 et 600 000, encore plus préférentiellement entre 400 000 et 500 000.

Le copolymère styrène/isoprène hydrogéné selon l'invention possède avantageusement une masse moléculaire moyenne en nombre M_n comprise entre 50 000 et 800 000 daltons, de préférence entre 100 000 et 600 000, plus préférentiellement entre 200 000 et 500 000, encore plus préférentiellement entre 300 000 et 400 000.

5 Le copolymère styrène/isoprène hydrogéné selon l'invention possède avantageusement un indice de polydispersité compris entre 1 et 4, de préférence entre 1,2 et 3, plus préférentiellement entre 1,4 et 2, encore plus préférentiellement entre 1,5 et 1,8.

La quantité de copolymère de styrène et d'isoprène hydrogéné dans la composition lubrifiante selon l'invention est de 0,1% à 15% en masse, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, de préférence de 0,2% à 10%, plus préférentiellement de 0,3% à 8%, encore plus préférentiellement de 0,5% à 5%. Cette quantité s'entend en quantité de matière sèche de polymère. En effet, le copolymère de styrène et d'isoprène hydrogéné utilisé dans le cadre de la présente invention se trouve parfois en dilution dans une huile minérale ou synthétique (le plus souvent une huile de groupe 1 selon la classification API).

15 Les expressions « copolymère de styrène et d'isoprène hydrogéné » et « copolymère styrène/isoprène hydrogéné » ont la même signification.

La composition lubrifiante selon l'invention contient également, au moins un ester du glycérol. Par ester du glycérol, on entend un produit de réaction entre le glycérol et un ou plusieurs acides carboxyliques pris seuls ou en mélange. Les esters du glycérol sont connus dans le domaine des lubrifiants comme étant des modificateurs de frottement. La demanderesse s'est aperçue que cet additif avait une influence sur la propreté du moteur, et en particulier la propreté carter du moteur.

L'ester du glycérol selon l'invention est le plus souvent un ester mixte, c'est-à-dire un produit de réaction entre le glycérol et plusieurs (au moins deux) acides carboxyliques différents les uns des autres.

L'ester du glycérol selon l'invention est un mélange de monoesters, diesters et/ou triesters du glycérol avec un ou plusieurs acides carboxyliques pris seuls ou en mélange. Etant donné que les esters du glycérol préférés sont des esters mixtes, l'ester du glycérol selon l'invention est de préférence, un mélange de diesters et/ou de triesters du glycérol avec au moins deux acides carboxyliques différents.

Les acides carboxyliques utilisés pour réaction avec le glycérol sont par exemple des acides gras, issus d'huiles d'origine végétale. Ces acides gras sont des acides gras saturés, mono-insaturés et/ou poly-insaturés. Ces acides gras comprennent de 6 à 24 atomes de carbone, de préférence de 6 à 22 atomes de carbone, plus préférentiellement de 8 à 20 atomes de carbone. De préférence, les acides carboxyliques utilisés pour la réaction avec le glycérol sont utilisés sous forme d'un mélange d'acides gras. Le mélange d'acides gras comprend majoritairement des acides gras saturés, mono-insaturés et/ou poly-insaturés comprenant entre

8 à 20 atomes de carbone, de préférence majoritairement des acides gras saturés, mono-insaturés et/ou poly-insaturés comprenant entre 10 à 18 atomes de carbone, encore plus préférentiellement majoritairement des acides gras saturés, mono-insaturés et/ou poly-insaturés ayant entre 12 à 16 atomes de carbone. Par majoritairement au sens de la présente invention on entend que la somme des acides gras saturés, mono-insaturés et/ou poly-insaturés comprenant entre 8 à 20 atomes de carbone représente plus de 50% poids du poids total du mélange des acides gras. Les acides gras peuvent provenir d'huiles végétales telles que les huiles de colza, de tournesol, de soja, de lin, d'olive, de palme, de ricin, de bois, de maïs, de courge, de pépins de raisin, de jojoba, de sésame, de noix, de noisette, d'amande, de karité, de macadamia, de coton, de luzerne, de seigle, de carthame, d'arachide, de coco et de coprah, prises seules ou en mélanges. De préférence, l'huile de coco est utilisée.

Les acides carboxyliques utilisés pour réaction avec le glycérol peuvent aussi être des acides carboxyliques comprenant une chaîne alkyle comprenant entre 1 et 6 atomes de carbone liée à la fonction acide ; la chaîne alkyle comprenant en outre une autre fonction, de préférence une fonction hydroxyphényle substituée ou non. La chaîne alkyle peut être linéaire ou ramifiée. De préférence la chaîne alkyle est linéaire. De préférence la chaîne alkyle comprend entre 1 et 4 atomes de carbone. Avantageusement, la chaîne alkyle est une chaîne propyle. La fonction hydroxyphényle est de préférence une fonction hydroxyphényle substituée. De préférence, la fonction hydroxyphényle est substituée par au moins un groupement alkyle linéaire ou ramifié et comprenant entre 1 et 6 atomes de carbone. De préférence, la fonction hydroxyphényle est substituée par au moins un groupement alkyle linéaire ou ramifié et comprenant entre 1 et 4 atomes de carbone. De préférence l'acide carboxylique utilisé pour réagir avec le glycérol, est un acide alkyle carboxylique comprenant une fonction hydroxyphényle substituée par des motifs *t*-butyl. De préférence, la fonction hydroxyle de l'hydroxyphényle, est en position para par rapport au groupement acide alkyl carboxylique qui réagit avec le glycérol, et les motifs *t*-butyle sont situés en position méta. On peut citer en particulier l'acide 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényle) propionique, avantageusement utilisé pour réaction avec le glycérol. De préférence, l'ester du glycérol selon l'invention est un ester mixte du glycérol, de préférence un ester mixte d'au moins un acide gras et d'au moins un acide carboxylique comprenant une fonction hydroxyphényle, tel que défini ci-dessus.

La quantité d'ester du glycérol dans la composition lubrifiante selon l'invention est de 0,1% à 5% en masse, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, de préférence de 0,2% à 4%, plus préférentiellement de 0,5% à 2%, encore plus préférentiellement de 1% à 1,5%. Cette quantité s'entend en quantité de matière sèche de produit. En effet, l'ester de glycérol utilisé dans le cadre de la présente invention se trouve parfois en dilution dans une

huile minérale ou synthétique de type paraffinique (le plus souvent une huile comprenant des hydrocarbures aliphatiques cycloparaffiniques).

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

5 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.

10 Les détergents selon l'invention sont choisis parmi les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux d'acides carboxyliques, de sulfonates, de salicylates, de naphténates, et de phénates pris seuls ou en mélange. Les détergents sont nommés d'après la nature de la chaîne hydrophobe, carboxylate, sulfonate, salicylate, naphténate ou phénate.

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

15 Les détergents utilisés seront non surbasés (ou neutres) ou surbasés. On parle de détergents non surbasés ou «neutres» lorsque les sels métalliques contiennent le métal en quantité approximativement stœchiométrique. On parle de détergents surbasés, lorsque le métal est en excès (en quantité supérieure à la quantité stœchiométrique). Le métal en excès apportant le caractère surbasé au détergent se présente sous la forme de sels métalliques
20 insolubles dans l'huile. 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. Ces micelles peuvent contenir un ou plusieurs types de sels métalliques insolubles, stabilisés par un ou plusieurs types de détergents. Les détergents surbasés seront dits de type mixte si les
25 micelles comprennent plusieurs types de détergents, différents entre eux par la nature de leur chaîne hydrophobe.

Les détergents préférés sont les carboxylates, les sulfonates et/ou les phénates, pris seuls ou en mélange, en particulier les carboxylates, les sulfonates et/ou les phénates de calcium.

30 La quantité de détergents dans la composition lubrifiante selon l'invention est de 1% à 20% en masse, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, de préférence de 2% à 10%, plus préférentiellement de 4% à 15%, encore plus préférentiellement de 5% à 10%.

35 Le BN (Base Number mesuré selon ASTM D-2896) des compositions lubrifiantes selon la présente invention, est apporté par les détergents neutres ou surbasés à base de métaux alcalins ou alcalino terreux.

La valeur de BN des compositions lubrifiantes selon la présente invention, mesuré selon ASTM D-2896 peut varier de 5 à 100 mg de KOH/g, de préférence de 7 à 80 mg de KOH/g,

plus préférentiellement de 10 à 60 mg de KOH/g. La valeur du BN sera choisie en fonction des conditions d'utilisation des compositions lubrifiantes et notamment selon la teneur en soufre du fioul utilisé.

5 Ainsi pour des fiouls à haute teneur en soufre (de l'ordre de 0,2% à 4,5% en poids), la valeur de BN sera importante et comprise de préférence entre 20 et 80 mg de KOH/g, plus préférentiellement entre 30 et 65 mg de KOH/g.

Pour des fiouls à basse teneur en soufre (de l'ordre de 0,05% à 0,2% en poids), la valeur de BN est faible et comprise de préférence entre 5 et 20 mg de KOH/g, plus préférentiellement entre 10 et 15 mg de KOH/g.

10 Dans la suite de la présente invention, on appellera additifs essentiels, les additifs décrits ci-dessus c'est-à-dire a) au moins une oléfine copolymère, b) au moins un copolymère de styrène et d'isoprène hydrogéné, c) au moins un ester du glycérol et d) au moins un détergent tels que définis ci-dessus.

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

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

20

	Teneur en saturés	Teneur en soufre	Indice de viscosité (VI)
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	Poly-alpha-Oléfines (PAO)		
Groupe 5	Autres bases non incluses dans bases groupes 1 à 4		

25 Les huiles minérales de Groupe 1 peuvent être obtenues par distillation de bruts naphthéniques ou paraffiniques sélectionnés puis par purification de ces distillats par des procédés tels l'extraction au solvant, le déparaffinage au solvant ou catalytique, l'hydrotraitement ou l'hydrogénation. Les bases minérales de Groupe 1 sont par exemple les bases appelées Neutral Solvant (comme par exemple 150NS, 330NS, 500NS ou 600NS) ou le Brightstock.

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.

Les compositions lubrifiantes selon l'invention, ont un grade viscosimétrique SAE-20, SAE-30, SAE-40, SAE-50 ou SAE-60 selon la classification SAEJ300.

Les huiles de grade 20 ont une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 5,6 et 9,3 cSt. Les huiles de grade 30 ont une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 9,3 et 12,5 cSt. 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. Les huiles de grade 60 ont une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 21,9 et 26,1 cSt.

La quantité d'huile de base dans la composition lubrifiante selon l'invention est de 30% à 80% en masse, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, de préférence de 40% à 70%, plus préférentiellement de 50% à 60%.

On peut aussi éventuellement, substituer partiellement ou totalement les huiles de base décrites ci-dessus, par un ou plusieurs additifs épaississants dont le rôle est d'augmenter la viscosité de la composition, à chaud comme à froid, ou par des additifs améliorants d'indice de viscosité (VI) tels que les polyisobutylènes (PIB).

En plus des additifs essentiels tels que décrit ci-dessus, la composition selon l'invention peut comprendre au moins un additif optionnel, notamment choisi parmi ceux couramment utilisés par l'homme du métier. Par exemple, l'additif optionnel peut être un additif anti-usure et/ou un additif dispersant et/ou un additif anti-mousse ou leur mélange.

Les additifs anti-usure protègent les surfaces en frottement par formation d'un film protecteur adsorbé sur ces surfaces. Il existe une grande variété d'additifs anti-usure. On peut ainsi citer les additifs phospho-soufrés, tels que les alkylthiophosphates métalliques, en particulier les alkylthiophosphates de zinc, et plus spécifiquement les dialkyldithiophosphates de zinc (ou ZnDTP). Les groupements alkyl de ces dialkyldithiophosphates de zinc, comportent préférentiellement de 1 à 18 atomes de carbones. Les phosphates d'amines, les polysulfures, notamment les oléfines soufrées, sont également des additifs anti-usure employés couramment. On rencontre également des additifs anti-usure de type azotés et soufrés, tels que par exemple les dithiocarbamates métalliques, en particulier dithiocarbamates de molybdène. L'additif anti-usure préféré est le ZnDTP.

La quantité d'additif anti-usure dans le lubrifiant selon l'invention est de 0,1% à 5% en masse, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, de préférence de 0,2% à 4%, plus préférentiellement de 0,5% à 2%, encore plus préférentiellement de 0,4% à 1%.

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 dispersants de la famille des succinimides, obtenues par condensation d'anhydrides succiniques et d'amines, les esters succiniques obtenus par condensation d'anhydrides succiniques et d'alcools ou polyols.

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

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

Selon un mode de réalisation de la présente invention, on utilise au moins 0.1 % en masse d'un additif dispersant par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante. On pourra utiliser un dispersant dans la famille des PIB succinimides par exemple boratés ou bloqués au zinc. De préférence, on utilise 0,1% à 5% en masse d'un additif dispersant par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, de préférence de 0,2% à 4%, plus préférentiellement de 0,5% à 2%, encore plus préférentiellement de 0,4% à 1%.

La composition lubrifiante 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 organométalliques ou thiadiazoles, abaisseurs de point d'écoulement (aussi appelés Pour Point Depressant en terminologie anglo-saxonne ou PPD). Ceux ci sont connus de l'homme du métier. Ces additifs sont généralement présents à une teneur en masse de 0,1 à 5 % par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

Les additifs essentiels tel que définis ci-dessus contenus dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention peuvent être incorporés dans la composition lubrifiante en tant qu'additifs distincts, notamment par ajout distinct de ceux-ci dans les huiles de base.

5 Toutefois, ils peuvent aussi être intégrés dans un concentré d'additifs pour composition lubrifiante marine.

L'invention a encore pour objet un concentré comprenant au moins les additifs essentiels décrits ci-dessus sans les huiles de base, en particulier a) au moins une oléfine copolymère, b) au moins un copolymère de styrène/isoprène hydrogéné, c) au moins un ester de glycérol et d) au moins un détergent. Le concentré d'additifs sera formulé de telle sorte à
10 respecter les limites de pompabilité des pompes usuellement utilisées.

Le concentré d'additif peut comprendre en outre au moins un additif optionnel tel que décrit ci-dessus et choisi parmi les additifs anti-usure et/ou les additifs dispersant et/ou les additifs anti-mousse ou leurs mélanges, en particulier anti-usure tel que le ZnDTP.

15 La quantité d'oléfine copolymère dans le concentré d'additif est de 2 à 20% en masse, par rapport à la masse totale de concentré, de préférence de 5 à 15%, plus préférentiellement de 8 à 12%.

La quantité de copolymère styrène/isoprène hydrogéné dans le concentré d'additif est de 5 à 30% en masse, par rapport à la masse totale de concentré, de préférence de 10 à 25%, plus préférentiellement de 15 à 20%.

20 La quantité d'ester du glycérol dans le concentré d'additif est de 0,5 à 10% en masse, par rapport à la masse totale de concentré, de préférence de 1 à 8%, plus préférentiellement de 2 à 5%.

La quantité de détergent dans le concentré d'additif est de 10 à 70% en masse, par rapport à la masse totale de concentré, de préférence de 20 à 60%, plus préférentiellement de
25 30 à 50%.

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 compositions lubrifiantes selon l'invention.

La composition lubrifiante selon l'invention peut être utilisée dans les moteurs marins 4-temps ou 2-temps.

30 En particulier la composition lubrifiante est appropriée pour les moteurs 4-temps rapides ou semi-rapides, qui fonctionnent respectivement avec des distillats et des fiouls soute ou fioul lourd. L'économie de fioul observée s'applique aussi aux distillats utilisés dans les moteurs 4-temps rapides. Les moteurs 4-temps rapides sont utilisés pour la propulsion de navires de faible tonnage et comme unité de génération d'électricité à bord de navires plus
35 importants. Les moteurs 4-temps semi-rapides sont utilisés pour la propulsion de nombreux navires, tels que les cargos, les tankers, les ferries, voire certains porte-containers. Ils peuvent

en outre être utilisés comme unités de génération d'électricité à bord de navires de grande taille ou dans des centrales diesel-électrique.

En particulier la composition lubrifiante est appropriée pour les moteurs 4-temps et pour les moteurs 2-temps en tant qu'huile cylindre ou huile système, en particulier en tant qu'huile système.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de lubrification d'un moteur marin, ledit procédé comprenant une étape de mise en contact du moteur avec la composition lubrifiante telle que décrite précédemment ou obtenue à partir du concentré d'additifs tel que décrit précédemment.

Un autre objet de l'invention concerne une méthode de réduction de la consommation de fioul comprenant la mise en contact de la composition lubrifiante telle que définie ci-dessus ou obtenue à partir du concentré tel que défini ci-dessus, avec un moteur marin.

Exemples

On prépare différentes compositions lubrifiantes à partir des composés suivants :

- un copolymère styrène/isoprène hydrogéné (SIH), étoilé, comprenant 90% en masse de motifs isoprène hydrogéné et 10% en masse de motifs styrène, de masse Mw égale à 605 000, de masse Mn égale à 439 500, d'indice de polydispersité égal à 1,4, le copolymère commercial est dilué à 10,7% en masse, dans une huile de base de groupe 1,
- une oléfine copolymère (OCP), linéaire, comprenant 50% en masse de motifs éthylène, de masse Mw égale à 171 700, de masse Mn égale à 91 120, d'indice de polydispersité égal à 1,9, le copolymère commercial est dilué à 12,5% en masse, dans une huile de base de groupe 1,
- un ester du glycérol, en particulier un ester mixte du glycérol et d'acides gras en C8-C18 et de l'acide 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényle) propionique, l'ester commercial est dilué à 80% en masse, dans un hydrocarbure aliphatique cycloparaffinique,
- un paquet comprenant des détergents à base de carboxylates de calcium, de sulfonates de calcium, et de phénates de calcium et un additif anti-usure, le dithiophosphate de zinc (ZnDTP), le paquet étant dilué à 50% en masse, dans une huile de base de groupe 1,
- huiles de base de groupe 1, en particulier bases appelées Neutral Solvant 150NS, 330NS ou 600 NS, respectivement de viscosité à 40°C de 30 cSt, 66 cSt ou 120 cSt.

Les quantités en pourcentages des différents constituants sont indiquées dans le tableau I ci-dessous, il s'agit des % en masse des produits utilisés en dilution, et non pas des % en masse de matière active :

Tableau I

Compositions	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆
SIH	5	-	5	-	5	5
OCP	-	2,5	-	2,5	2,5	2,5
Ester du glycérol	-	-	1	1	-	1
Détergent	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7
ZnDTP	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
150NS	-	-	-	-	27,3	27,3
330NS	81,8	30,9	80,8	30,9	52,0	51,0
600NS	-	53,4	-	52,4	-	-

Les propriétés physico-chimiques des compositions lubrifiantes sont regroupées dans le Tableau II ci-dessous.

Tableau II

Compositions	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆
KV 100°C (cSt) ⁽¹⁾	13,81	14,31	13,79	14,33	14,30	14,36
KV 40°C (cSt) ⁽¹⁾	114,3	129,9	114,2	130,0	109,3	109,5
VI	120	109	120	109	133	134
BN (mg de KOH/g) ⁽²⁾	30,2	28,9	20,1	29,9	29,7	29,8
KV 100°C des bases (cSt) ⁽¹⁾	8,0	10,6	8,0	10,6	7,0	7,0
HTHS 150°C ⁽³⁾	3,8	4,1	3,8	4,1	3,85	3,85

5 ⁽¹⁾ ASTM D7279

⁽²⁾ ASTM D2896

⁽³⁾ ASTM D4683

10 Les propriétés « fuel eco » ou économiseuses de fioul des compositions lubrifiantes sont ensuite évaluées et validées par un essai réalisé sur un banc équipé d'un moteur MAN 5L16/24. Les caractéristiques particulières de ce moteur ont été décrites dans la publication intitulée « INNOVATOR-4C, The cutting-edge MAN B&W 5L16/24 test engine », par D. Lançon, V. Doyen et J. Christensen, CIMAC Congress 2004, KYOTO (Paper 124).

15 Une procédure dédiée en régime stabilisé a été développée pour mesurer les propriétés « fuel eco » des compositions lubrifiantes selon la description ci-après. Cette procédure fait appel à des équipements que l'on trouve habituellement dans des centres d'essai sur banc moteur :

- Rinçage du moteur et des circuits de lubrification avec le lubrifiant candidat.
 - Rodage du moteur avec le lubrifiant candidat.
 - Mesure de la consommation en fioul de type distillat (Marine Diesel Oil – selon la spécification ISO8217). Les mesures sont répétées de façon à s'assurer de la précision.
- 20

- Les consommations de fioul obtenues avec le lubrifiant candidat sont comparées avec celles obtenues lorsqu'un lubrifiant de référence est testé.
- Les conditions d'opération du moteur sont :
 - Vitesse : 1000 rpm
 - Puissance développée : 334 kW, soit 75% de la puissance maximale
 - Température du lubrifiant à l'entrée du moteur : 68-70°C
 - Volume de lubrifiant : 2 x 200 litres
- Les tests sont organisés selon un protocole précis qui consiste à encadrer tout essai réalisé avec un lubrifiant candidat entre deux essais réalisés avec le lubrifiant référence. Cela permet de garantir la stabilité d'opération du moteur ainsi que le caractère statistiquement significatif des différences de consommation mesurées entre lubrifiants.
- Dans le cas présent, le lubrifiant de référence est une huile commerciale pour moteur semi-rapide de grade de viscosité SAE40 et de BN 30.

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 la stabilité thermique et la détergence des lubrifiants marine, et permet donc de déterminer, simuler la propreté moteur.

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 1000 tours par minute, 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 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 ROMAN, MARINE PROPULSION CONFERENCE 2000 – AMSTERDAM – 29-30 MARCH 2000.

Les résultats sont regroupés dans le tableau III ci-dessous.

Tableau III

Compositions	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆
Réduction de fioul (%)	0,5	0,2	0,5	0,2	0,7	0,7
ECBT (mg)	365	335	355	330	600	430

On constate que la combinaison d'un copolymère de styrène/isoprène hydrogéné et d'une oléfine copolymère permet, dans les compositions lubrifiantes L₅ et L₆, de diminuer de 0,7% la consommation de fioul à 75% de charge par rapport à l'huile de référence.

5 La masse des dépôts de la composition lubrifiante L₅ est importante comparée à celle de la composition lubrifiante L₆. L'ajout de l'ester de glycérol permet d'assurer une propreté carter satisfaisante.

10 L'additivation par une combinaison d'un copolymère de styrène/isoprène hydrogéné, d'une oléfine copolymère et d'un ester de glycérol permet donc de formuler un lubrifiant marin « fuel eco » tout en maintenant une bonne propreté carter.

REVENDICATIONS

1. Composition lubrifiante pour moteur marin 4-temps ou 2-temps, comprenant :
 - a) au moins une huile de base lubrifiante,
 - b) au moins une oléfine copolymère,
 - c) au moins un copolymère de styrène et d'isoprène hydrogéné,
 - d) au moins un ester du glycérol,
 - e) au moins un détergent.
2. Composition lubrifiante selon la revendication 1 dans laquelle l'oléfine copolymère est un copolymère d'éthylène et de propylène.
3. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 dans laquelle le copolymère styrène/isoprène hydrogéné possède une quantité en masse de motifs isoprène hydrogéné, par rapport à la masse de copolymère, comprise entre 50% et 95%.
4. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle l'ester du glycérol est un ester mixte de glycérol avec au moins un acide gras comprenant de 8 à 24 atomes de carbone et au moins un acide carboxylique comprenant aussi une fonction hydroxyphényle.
5. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle les détergents sont choisis parmi les carboxylates, les sulfonates et/ou les phénates, pris seuls ou en mélange, en particulier les carboxylates de calcium, les sulfonates de calcium et/ou les phénates de calcium.
6. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896, de 5 à 100 mg de KOH/g, de préférence de 7 à 80 mg de KOH/g, plus préférentiellement de 10 à 60 mg de KOH/g.
7. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 ayant une viscosité cinématique mesurée selon la norme ASTM D7279 à 100°C est comprise entre 5,6 et 26,1 cSt, de préférence entre 9,3 et 21,9 cSt, plus préférentiellement entre 12,5 et 16,3 cSt.
8. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans laquelle les huiles de base lubrifiantes sont choisies parmi les huiles de base du groupe 1 ou du groupe 2, prises seules ou en mélange.
9. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 comprenant en outre un additif anti-usure, de préférence un dithiophosphate de zinc.
10. Utilisation d'une composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour la lubrification de moteurs marins 4-temps ou 2-temps.

11. Utilisation d'une composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour réduire la consommation de fioul de moteurs marins 4-temps ou 2-temps.
12. Utilisation d'au moins un ester du glycérol dans une composition lubrifiante pour moteur marin 2-temps ou 4-temps comprenant au moins une huile de base lubrifiante, au moins une oléfine copolymère, au moins un copolymère styrène/isoprène hydrogéné, au moins un détergent, pour améliorer la propreté moteur de moteurs marins 4-temps ou 2-temps, de préférence la propreté du carter de moteurs marins 4-temps ou 2-temps.
13. Concentré d'additifs comprenant :
 - a) au moins une oléfine copolymère,
 - b) au moins un copolymère de styrène et d'isoprène hydrogéné,
 - c) au moins un ester du glycérol,
 - d) au moins un détergent.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/069241

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C10M167/00 C10M169/04
 ADD. C10N10/04 C10N30/02 C10N30/04 C10N30/06 C10N40/25
 C10N40/26
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/112575 A2 (LUBRIZOL CORP [US]; COOK STEPHEN [GB]; LEAHY RICHARD [GB]; MAYHEW ALEX) 1 December 2005 (2005-12-01) page 1, lines 11,12, paragraphs 0019,0047,91; claim 6	1-13
X	US 5 449 470 A (CAHOON JOHN M [US] ET AL) 12 September 1995 (1995-09-12) column 2, lines 62-66 Table; column 15	1,5,6,9, 10,13
A	US 2011/105371 A1 (DUGGAL AKHILESH [US]) 5 May 2011 (2011-05-05) paragraphs [0001], [0012], [0055]; claims 1-4,8	1-12
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 11 January 2013	Date of mailing of the international search report 28/01/2013
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bertrand, Samuel
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/069241

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 924 439 A1 (TOTAL FRANCE SA [FR] TOTAL FRANCE [FR]) 5 June 2009 (2009-06-05) claims 1,5,8,16,23; table 4 -----	1-12
A	US 6 448 208 B1 (DUBS PAUL [CH] ET AL) 10 September 2002 (2002-09-10) examples 6,7; tables 1,2 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2012/069241

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005112575	A2	01-12-2005	EP 1753849 A2 21-02-2007
			JP 4927714 B2 09-05-2012
			JP 2007537334 A 20-12-2007
			JP 2011236444 A 24-11-2011
			US 2011143977 A1 16-06-2011
			WO 2005112575 A2 01-12-2005

US 5449470	A	12-09-1995	NONE

US 2011105371	A1	05-05-2011	CN 102051251 A 11-05-2011
			EP 2325291 A1 25-05-2011
			JP 2011099093 A 19-05-2011
			SG 170669 A1 30-05-2011
			US 2011105371 A1 05-05-2011

FR 2924439	A1	05-06-2009	CA 2707668 A1 20-08-2009
			CN 101932683 A 29-12-2010
			EP 2245125 A1 03-11-2010
			FR 2924439 A1 05-06-2009
			JP 2011505484 A 24-02-2011
			KR 20100111268 A 14-10-2010
			US 2011059877 A1 10-03-2011
			WO 2009101276 A1 20-08-2009

US 6448208	B1	10-09-2002	AU 2834499 A 15-09-1999
			DE 69927486 T2 11-05-2006
			EP 1060225 A1 20-12-2000
			JP 4355986 B2 04-11-2009
			JP 2002504618 A 12-02-2002
			KR 20010041350 A 15-05-2001
			US 6448208 B1 10-09-2002
			WO 9943762 A1 02-09-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/069241

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10M167/00 C10M169/04 ADD. C10N10/04 C10N30/02 C10N30/04 C10N30/06 C10N40/25 C10N40/26				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C10M				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	WO 2005/112575 A2 (LUBRIZOL CORP [US]; COOK STEPHEN [GB]; LEAHY RICHARD [GB]; MAYHEW ALEX) 1 décembre 2005 (2005-12-01) page 1, ligne 11,12, alinéas 0019,0047,91; revendication 6	1-13		
X	----- US 5 449 470 A (CAHOON JOHN M [US] ET AL) 12 septembre 1995 (1995-09-12) colonne 2, ligne 62-66 Table; colonne 15	1,5,6,9, 10,13		
A	----- US 2011/105371 A1 (DUGGAL AKHILESH [US]) 5 mai 2011 (2011-05-05) alinéas [0001], [0012], [0055]; revendications 1-4,8 ----- -/--	1-12		
<table border="0"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 11 janvier 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 28/01/2013		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Bertrand, Samuel		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 924 439 A1 (TOTAL FRANCE SA [FR] TOTAL FRANCE [FR]) 5 juin 2009 (2009-06-05) revendications 1,5,8,16,23; tableau 4 -----	1-12
A	US 6 448 208 B1 (DUBS PAUL [CH] ET AL) 10 septembre 2002 (2002-09-10) exemples 6,7; tableaux 1,2 -----	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/069241

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2005112575	A2	01-12-2005	EP 1753849 A2 21-02-2007
			JP 4927714 B2 09-05-2012
			JP 2007537334 A 20-12-2007
			JP 2011236444 A 24-11-2011
			US 2011143977 A1 16-06-2011
			WO 2005112575 A2 01-12-2005
			US 5449470
US 2011105371	A1	05-05-2011	CN 102051251 A 11-05-2011
			EP 2325291 A1 25-05-2011
			JP 2011099093 A 19-05-2011
			SG 170669 A1 30-05-2011
			US 2011105371 A1 05-05-2011
FR 2924439	A1	05-06-2009	CA 2707668 A1 20-08-2009
			CN 101932683 A 29-12-2010
			EP 2245125 A1 03-11-2010
			FR 2924439 A1 05-06-2009
			JP 2011505484 A 24-02-2011
			KR 20100111268 A 14-10-2010
			US 2011059877 A1 10-03-2011
WO 2009101276 A1 20-08-2009			
US 6448208	B1	10-09-2002	AU 2834499 A 15-09-1999
			DE 69927486 T2 11-05-2006
			EP 1060225 A1 20-12-2000
			JP 4355986 B2 04-11-2009
			JP 2002504618 A 12-02-2002
			KR 20010041350 A 15-05-2001
			US 6448208 B1 10-09-2002
WO 9943762 A1 02-09-1999			