

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
15 octobre 2009 (15.10.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2009/125083 A2**

(51) Classification internationale des brevets :

C10M 129/70 (2006.01) C10N 30/12 (2006.01)  
C10M 163/00 (2006.01) C10N 40/26 (2006.01)  
C10M 169/04 (2006.01) C10N 10/02 (2006.01)  
C10M 101/00 (2006.01) C10N 10/04 (2006.01)  
C10N 30/04 (2006.01)

HERAULT, Chantal [FR/FR]; Les Bines, F-69440 Saint  
Sorlin (FR).

(74) Mandataires : **POCHART, François** et al.; Cabinet  
Hirsch-Pochart & Associates, 58, Avenue Marceau,  
F-75008 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2009/000287

(22) Date de dépôt international :

19 mars 2009 (19.03.2009)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

08 01532 20 mars 2008 (20.03.2008) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
**TOTAL RAFFINAGE MARKETING** [FR/FR]; 24,  
Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

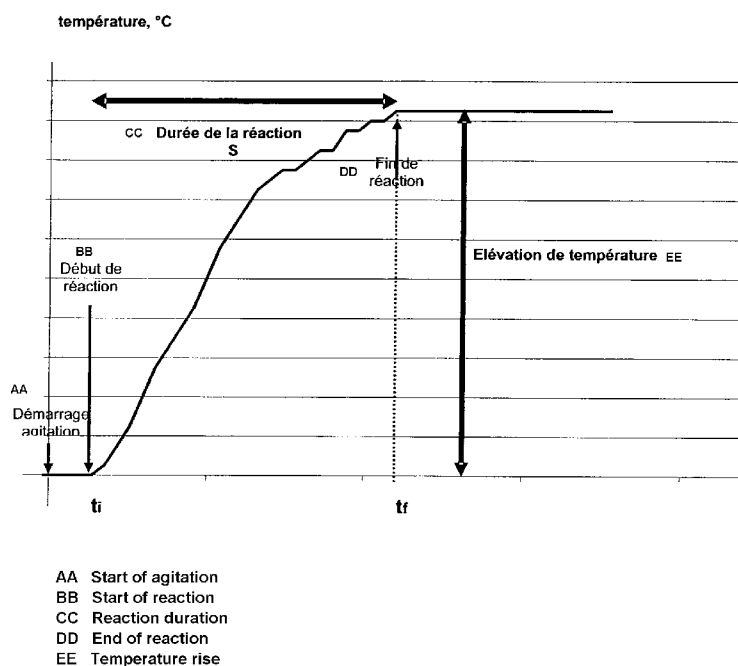
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,  
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,  
CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ,  
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), européen (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, SE, SI, SK, TR),

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : MARINE LUBRICANT

(54) Titre : LUBRIFIANT MARIN



(57) Abstract : The present invention relates to a cylinder lubricant having a BN, determined according to the ASTM D-2896 standard, of greater than or equal to 40 milligrams of potassium hydroxide per gram of lubricant, comprising a lubricant base oil for a marine engine and at least one overbased detergent that is based on alkali or alkaline-earth metals, and which also contains an amount of 0.01% to 10% by weight relative to the total weight of the lubricant, of one or more compounds (A) chosen from esters of saturated fatty monoacids comprising at least 14 carbon atoms and of alcohols comprising at most 6 carbon atoms.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, comprenant une huile de base lubrifiante pour moteur marin et au moins un détergent surbasé à base de métaux alcalins ou alcalino terreux, et qui contient en outre une quantité de 0,01 % à 10 % en poids par rapport au poids total du lubrifiant, d'un ou plusieurs

composés (A) choisis parmi les esters de mono acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)*

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

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

## **LUBRIFIANT MARIN**

### **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.

### **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 piston  
15 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 ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ), 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 ( $\text{HSO}_3$ ) ou sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

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 poids de potasse par gramme d'huile ou mg de  
KOH/g. 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, et susceptible de se transformer en acide sulfurique  
30 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.

Des préoccupations environnementales ont induit, dans certaines zones et  
35 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 prévoit une teneur maximum en soufre de 4.5% m/m des fiouls lourds ainsi que la création de zones à émission contrôlées en oxydes de soufre, appelées SECAs (SOx Emission Control Areas). Les navires entrant dans ces zones  
5 devront utiliser des fiouls à teneur maximale en soufre de 1.5% m/m ou tout autre traitement alternatif visant à limiter les émissions en SOx 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.

10 Les navires effectuant des routes trans-continetales utiliseront alors plusieurs types de fioul lourd en fonction des contraintes environnementales locales et ceci leur permettant d'optimiser leur coût d'opération.

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  
15 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.

20 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.

Dans ces deux cas, on atteint alors une capacité de neutralisation suffisante car la  
25 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  
30 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 détergent surbasé non utilisées, qui contiennent des sels métalliques insolubles. Cette déstabilisation résulte en la formation de dépôts de sels métalliques insolubles (par exemple carbonate de calcium), principalement sur la couronne de  
35 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  
5 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.

#### **Résumé de l'invention.**

10 Le but de la présente invention est de fournir une huile lubrifiante qui puisse assurer une bonne lubrification du cylindre du moteur marin et pouvant aussi bien supporter les contraintes des fiouls à haute teneur en soufre et les contraintes des fiouls à basse teneur en soufre.

A cette fin, la présente invention propose un lubrifiant cylindre ayant un BN  
15 déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, comprenant une huile de base lubrifiante pour moteur marin et au moins un détergent surbasé à base de métaux alcalins ou alcalino terreux, caractérisé en ce qu'il contient en outre une quantité de 0,01 % à 10 % de  
20 préférence de 0,1 % à 2 % en poids par rapport au poids total du lubrifiant, d'un ou plusieurs composés (A) choisis parmi les esters, de préférence les mono et di-esters, de mono acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone, et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone.

De façon surprenante, la Demanderesse a constaté que l'introduction de certains types de composés tensioactifs dans une formulation conventionnelle de lubrifiant  
25 cylindre ayant un BN déterminé, conduit à augmenter fortement l'efficacité dudit lubrifiant conventionnel vis-à-vis de la neutralisation de l'acide sulfurique formé lors de la combustion de tout type de fiouls dont la teneur en soufre est inférieure à 4,5% dans un moteur marin 2-temps. L'amélioration de la performance concerne particulièrement la vitesse ou cinétique de neutralisation de l'acide sulfurique formé  
30 qui est sensiblement augmentée.

Ce différentiel de performance, entre un lubrifiant traditionnel de référence et le même lubrifiant additivé de tensioactif, est caractérisé par un indice d'efficacité de neutralisation mesuré à l'aide du test enthalpique décrit dans les exemples ci après.

De plus, la Demanderesse a constaté que l'introduction de ces composés  
35 tensioactifs est sans effet, ou présente un effet négligeable sur la valeur initial du BN dudit lubrifiant mesuré par la norme ASTM D- 2896.

En effet, la Demanderesse s'est aperçue que le BN n'apparaît pas être le seul critère déterminant pour l'adaptabilité du lubrifiant à la teneur en soufre du fioul utilisé. Bien que donnant une indication sur le potentiel de neutralisation, le BN n'est pas nécessairement représentatif de la disponibilité et de l'accessibilité des sites  
5 basiques constitutifs du BN vis-à-vis des molécules d'acide à neutraliser.

Ainsi sans vouloir être lié par une quelconque théorie, on peut envisager que ces composés tensioactifs n'apportent pas en eux-mêmes une basicité supplémentaire au lubrifiant dans lequel ils sont mis en solution. Par contre, leur balance hydrophilie/lipophilie (HLB) conduit, lors de leur introduction dans un lubrifiant à BN  
10 donné, à rendre plus accessible les sites basiques contenus dans les détergents surbasés du lubrifiant, et de ce fait à rendre plus efficace la réaction de neutralisation de l'acide sulfurique formé lors de la combustion du fioul.

Ceci permet de formuler un lubrifiant cylindre pour moteur marin 2-temps convenant à la fois pour les fiouls haute teneur en soufre et pour les fiouls basse teneur  
15 en soufre.

De préférence, la présente invention propose un lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé compris dans la gamme de 40 à 70 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, de préférence de 45 à 60, de préférence de 50 à 58.

Selon un mode de réalisation, le BN des lubrifiants selon la présente invention  
20 est compris entre 47 et 53, préférentiellement égal à 50.

Selon un autre mode de réalisation, le BN des lubrifiants selon la présente invention est compris entre 54 et 56, préférentiellement égal à 55.

Ou encore, le BN des lubrifiants selon la présente invention peut être compris entre 55 et 59, préférentiellement compris entre 56 et 58, préférentiellement égal à 57.

25 Selon un mode de réalisation, les composés (A) sont choisis parmi les mono et di esters de mono acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone, et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone.

De préférence, les composés (A) sont des esters d'acides gras saturés choisis parmi les acides myristique, pentadécylique, palmitique, margarique, stéarique,  
30 nonadécylique, arachidique, hénéicosanoïque, béhénique.

De préférence, les composés (A) sont des esters d'alcools choisis parmi l'éthanol, le méthanol, le propanol, le butanol, l'éthylèneglycol, le néopentylglycol, le glycérol, le pentaerythritol, l'hexanediol, le triéthylèneglycol.

On préférera les esters des acides myristique, pentadécylique, palmitique,  
35 margarique, stéarique, nonadécylique arachidique, hénéicosanoïque béhénique et de l'éthanol, du méthanol, du propanol, du butanol, de l'éthylèneglycol, du

néopentylglycol, du glycérol, du pentaerythritol, , l'hexanediol, le triéthylèneglycol en particulier les mono et diesters.

Selon un mode de réalisation le lubrifiant cylindre comprend un ou plusieurs additifs fonctionnels choisis parmi les additifs dispersants, anti usure, additifs anti  
5 mousse, additifs anti oxydants et/ou anti rouille.

Selon un mode de réalisation, le lubrifiant cylindre comprend au moins un détergent surbasé choisi dans le groupe constitué par les carboxylates, sulfonates, salicylates, naphénates, phénates, et les détergents surbasés mixtes associant au moins deux de ces types de détergents, notamment le lubrifiant cylindre comprend au moins  
10 10% d'un ou plusieurs composés détergents surbasés.

Selon un mode de réalisation, les détergents surbasés sont des composés à base de métaux choisis dans le groupe constitué du calcium, du magnésium, du sodium ou du baryum, préférentiellement le calcium ou le magnésium.

Selon un mode de réalisation les détergents sont surbasés par des sels insolubles  
15 métalliques choisis dans le groupe des carbonates, hydroxydes, oxalates, acétates, glutamates de métaux alcalins et alcalino terreux. De préférence, les détergents surbasés sont des carbonates de métaux alcalins ou alcalino terreux ou encore au moins un des détergents est surbasé par du carbonate de calcium.

Selon un autre mode de réalisation, le lubrifiant cylindre comprend au moins  
20 0.1% d'un additif dispersant choisi dans la famille des PIB succinimides.

Selon un autre objet l'invention se rapporte à l'utilisation d'un lubrifiant tel que décrit ci-dessus comme lubrifiant cylindre unique utilisable avec tout type de fiouls dont la teneur en soufre est inférieure à 4,5%, de préférence dont la teneur en soufre est comprise de 0,5 à 4,5 % m/m.

De préférence, le lubrifiant cylindre unique est utilisable à la fois avec des fiouls  
25 à teneur en soufre inférieure à 1,5% m/m et avec des fiouls à teneur en soufre supérieure à 2,5 %m/m, préférentiellement supérieure à 3%m/m.

De préférence, le lubrifiant cylindre unique est 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  
30 à 2,5 %m/m, préférentiellement supérieure à 3%m/m.

Selon un autre objet l'invention se rapporte à l'utilisation d'un lubrifiant tel que décrit plus haut pour prévenir la corrosion et/ou réduire la formation de dépôt de sels insolubles métalliques dans les 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.

Selon un autre objet l'invention se rapporte à l'utilisation d'un ou plusieurs composés choisis parmi les esters de mono acides gras saturés comportant au moins  
35 14 atomes de carbone, et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone, comme

agents tensioactifs dans un lubrifiant cylindre ayant un BN, mesuré par la norme ASTM D-2896, supérieur ou égal à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, pour améliorer l'efficacité dudit lubrifiant cylindre vis-à-vis de la vitesse de neutralisation de l'acide sulfurique formé au cours de la combustion de tout type de fiouls dont la teneur en soufre est inférieure à 4,5% m/m dans un moteur marin deux temps.

De préférence, l'agent tensioactif est présent en quantité de 0,01 % à 10 % en poids, préférentiellement de 0,1 % à 2 % en poids par rapport au poids total du lubrifiant.

Selon un autre objet l'invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un lubrifiant tel que décrit plus haut dans lequel le composé (A) est ajouté en tant que composant distinct du lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant et comprenant éventuellement un ou plusieurs additifs fonctionnels.

Selon un mode de réalisation le lubrifiant est préparé par dilution d'un concentré d'additif pour lubrifiant marin dans lequel le composé (A) est incorporé.

Selon un autre objet l'invention se rapporte à un concentré d'additifs, pour lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, ledit concentré comprenant de 0,05% à 30%, de préférence de 0,5% à 25%, en poids par rapport au poids total du concentré d'additif, d'un ou plusieurs composés (A) choisis parmi les esters de mono acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone, et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone.

Selon un autre mode de réalisation, le concentré d'additif comprend de 15% à 80% en poids par rapport au poids total du concentré d'additif, d'un ou plusieurs composés (A) choisis parmi les mono et di esters de mono acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone, et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone.

De préférence dans les concentrés d'additifs selon l'invention, les esters sont des monoesters ou diesters de mono acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone, et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone.

De préférence, les composés (A) des concentrés additifs selon l'invention sont des esters d'acides gras saturés choisis parmi les acides myristique, pentadécylique, palmitique, margarique, stéarique, nonadécylique, arachidique, hénécicosanoïque, béhénique.

De préférence, les composés (A) des concentrés additifs selon l'invention sont des esters d'alcools choisis parmi l'éthanol, le méthanol, le propanol, le butanol,

l'éthylèneglycol, le néopentylglycol, le glycérol, le pentaerythritol, l'hexanediol, le triéthylèneglycol.

On préférera, dans les concentrés additifs selon l'invention, les esters des acides myristique, pentadécylique, palmitique, margarique, stéarique, nonadécylique  
5 arachidique, hénéicosanoïque béhénique et de l'éthanol, du méthanol, du propanol, du butanol, de l'éthylèneglycol, du néopentylglycol, du glycérol, du pentaerythritol, l'hexanediol, le triéthylèneglycol, en particulier les mono et diesters des acides et alcools cités ci dessus.

**Description détaillée des modes de réalisation de l'invention.**

10 Les esters comme tensio actifs :

Les tensioactifs sont des molécules possédant d'une part une chaîne à caractère lipophile (ou hydrophobe), et d'autre part un groupement à caractère hydrophile (ou tête polaire).

Les esters utilisés dans l'invention sont des tensioactifs non ioniques dont la  
15 tête polaire hydrophile est représenté par le motif formé par les groupements esters et les éventuels groupements hydroxyle non estérifiés, qui doivent donc être suffisamment proche les uns des autres pour constituer une telle « tête polaire ». Ainsi, dans les esters selon l'invention, les fonctions esters sont en nombre limité, préférentiellement une ou deux, et sont préférentiellement au plus distantes les unes  
20 des autres de quatre atomes de carbone comptés du côté oxygène de la fonction ester.

Les groupements hydroxyles non estérifiés sont également en nombre limité, préférentiellement pas plus de quatre, et situés en bêta ou gamma par rapport à l'oxygène du groupe COO de la ou des fonctions esters.

La partie lipophile est, elle, représentée par une ou plusieurs, préférentiellement  
25 au plus deux chaînes carbonées issues des acides gras, qui doivent donc comporter suffisamment d'atomes de carbone pour conférer un caractère lipophile suffisant à la molécule et être préférentiellement exemptes de groupement polaire et d'insaturation.

Dans l'invention, les esters sont utilisés seuls ou en mélange et sont choisis  
30 parmi les esters de mono acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone, et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone, de préférence choisis parmi les mono et diesters.

Par ailleurs, la chaîne aliphatique des acides gras saturés comprend de préférence de 14 à 22 atomes de carbone, préférentiellement de 18 à 20 atomes de carbones. La chaîne aliphatique de ces acides gras est préférentiellement linéaire,  
35 éventuellement substituée, de préférence par des groupements méthyl, éthyl ou propyl.

Ces acides sont par exemple et de préférence choisis parmi les acides myristique, pentadécylique, palmitique, margarique, stéarique, nonadécylique, arachidique, hénéicosanoïque, béhénique..

Les alcools des esters selon l'invention comportent au plus 6 atomes de carbone.

- 5 Ce sont des mono ou polyalcools, linéaires ou ramifiés. De préférence, ce sont au plus des tetraalcools. Ces alcools sont de préférence choisis parmi l'éthanol, le méthanol, le propanol, le butanol, l'éthylèneglycol, le néopentylglycol, le glycérol, le pentaerythritol, l'hexanediol, le triéthylèneglycol.

- 10 On préférera les esters des acides myristique, pentadécylique, palmitique, margarique, stéarique, nonadécylique arachidique, hénéicosanoïque béhénique et de l'éthanol, du méthanol, du propanol, du butanol, de l'éthylèneglycol, du néopentylglycol, du glycérol, du pentaerythritol, l'hexanediol, le triéthylèneglycol en particulier les mono et diesters.

- 15 Parmi les esters préférés, on peut citer par exemple les esters méthyliques de l'acide stéarique, le monostéarate de glycérol, les mono et diesters de néopentyl glycol ou de l'éthylène glycol et des acides margarique et stéarique.

- 20 Du fait de leurs propriétés tensioactives faibles ou de leur caractère lipophile fort, ces composés sont stabilisés en solution dans la matrice de l'huile et ont tendance à déplacer les équilibres chimiques au sein des détergents surbasés. De ce fait les sites basiques apportés par les détergents surbasés sont plus accessibles ce qui rend plus efficace la réaction de neutralisation de l'acide sulfurique par ces sites basiques apportés par les détergents surbasés.

On note par ailleurs que ces composés n'apportent pas en eux-mêmes une basicité supplémentaire au lubrifiant dans lequel ils sont mis en solution.

- 25 Les quantités de tensioactifs utilisées dans l'invention vont de 0,01 % à 10 % en poids par rapport au poids total du lubrifiant.

- 30 La viscosité ou le niveau de gélification du lubrifiant final pouvant varier selon la nature du ou des esters choisis, on utilisera de préférence une quantité comprise dans la gamme allant de 0,1 % à 2 % en poids d'un ou plusieurs esters par rapport au poids total du lubrifiant. On pourra ainsi conserver au lubrifiant marin final selon l'invention, un grade viscosimétrique conforme aux spécifications d'usage.

#### BN des lubrifiants selon la présente invention.

- 35 Le BN des lubrifiants selon la présente invention est apporté par les détergents surbasés à base de métaux alcalins ou alcalino terreux. La valeur de ce BN mesurée selon ASTM D -2896 peut varier de 5 à 100 mg KOH/g dans les lubrifiants marins.

Un lubrifiant de valeur de BN fixée sera choisi en fonction des conditions d'utilisation desdits lubrifiants et notamment selon la teneur en soufre du fioul utilisé et en association avec les lubrifiants cylindre.

Les lubrifiants selon la présente invention sont adaptés à une utilisation comme  
5 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 l'invention ont un BN supérieur ou égal à 40, préférentiellement compris de 40 à 70.

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, la formulation de lubrifiant  
10 a un niveau de BN, mesuré selon la norme ASTM D – 2896, intermédiaire entre les niveaux requis pour les teneurs limites en soufre des fiouls utilisés couramment, c'est-à-dire un BN compris entre 45 et 60, de préférence de 50 à 58, préférentiellement égal à 57, ou encore 55.

Selon un mode de réalisation, le BN des lubrifiants selon la présente invention  
15 est compris entre 47 et 53, préférentiellement égal à 50.

Selon un autre mode de réalisation, le BN des lubrifiants selon la présente invention est compris entre 54 et 56, préférentiellement égal à 55.

Ou encore, le BN des lubrifiants selon la présente invention peut être compris entre 55 et 59, préférentiellement compris entre 56 et 58, préférentiellement égal à 57.

20 Les formulations de lubrifiants selon l'invention incluent des tensio actifs de type esters tels que décrits plus haut, permettant une accessibilité accrue des sites basiques apportés par des détergents surbasés, de façon à neutraliser l'acide de façon au-moins aussi efficace que des formulations conventionnelles de BN plus élevé.

Par exemple une formulation lubrifiante selon l'invention ayant un BN de 55,  
25 ou 57 aura au moins la même efficacité de neutralisation de l'acide sulfurique qu'une formulation traditionnelle de BN de 70.

Les huiles de BN 55 ou 57 conventionnelles, ainsi reformulées selon l'invention permettent de prévenir correctement les problèmes de corrosion lors de l'emploi de fiouls à haute teneur en soufre (de l'ordre de 3 % m/m ou plus).

30 Une huile selon la présente invention permet également une réduction de la formation de dépôts de sels insolubles métalliques apportant le surbasage (par exemple  $\text{CaCO}_3$ ) lors de l'utilisation de fiouls basse teneur en soufre (1,5 % m/m et moins, par exemple moins de 1%), cette réduction est directement liée à l'abaissement du BN rendu possible dans la présente configuration de formulation.

35 Par ailleurs, les lubrifiants selon la présente invention conservent une capacité de détergence suffisante lorsqu'ils sont formulés à la fois pour une utilisation avec des fiouls à basse et haute teneur en soufre, puisque leur BN (et donc la quantité de

détergents présente) peut être fixé à un niveau intermédiaire entre celui requis pour les deux catégories de fiouls.

De préférence, les lubrifiants selon la présente invention ne sont pas sous forme d'émulsion ni de microémulsion huile dans eau ou eau dans huile où le BN est  
5 essentiellement apporté par des composés présents dans la phase aqueuse.

Les détergents surbasés.

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

Les détergents communément utilisés dans la formulation de compositions  
10 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, naphtéates, ainsi  
15 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 stoechiométrique ou bien en excès (en quantité supérieure à la quantité  
20 stoechiométrique). Dans ce dernier cas, on a affaire à des détergents dits surbasés.

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  
25 les mêmes que ceux des détergents solubles dans l'huile ou bien être différents. Il 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.

30 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.

35 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.

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

Selon un mode préféré de la présente invention, le sel de métal insoluble apportant le caractère surbasé est le carbonate de calcium.

- 10 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.

- 15 Selon un mode de réalisation de la présente invention, on utilise au moins 10 % d'un ou plusieurs composés détergents surbasés, apportant la basicité au lubrifiant en quantité suffisante pour neutraliser les acides formés lors de la combustion.

La quantité de détergents surbasés est déterminée classiquement pour atteindre le BN ciblé.

#### Les huiles de base.

- 20 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.

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

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

Les huiles minérales de Groupe 1 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.

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-alpha 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 huiles cylindres pour moteurs marins diesel 2-temps ont un grade viscosimétrique SAE-40 à SAE-60, généralement préférentiellement SAE-50 équivalent à une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 16.3 et 21.9 mm<sup>2</sup>/s. 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. Cette viscosité peut être obtenue par mélange d'additifs et d'huiles de base par exemple contenant des bases minérales de Groupe 1 telles des bases Neutral Solvant (par exemple 500NS ou 600 NS) et le Brightstock. 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 SAE60, préférentiellement SAE50 (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 1 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 en 80 et 120 ; leur teneur en soufre est supérieure à 0.03 % et leur teneur en saturé inférieure à 90 %.

#### Les additifs fonctionnels.

La formulation de lubrifiant selon la présente invention peut également contenir des additifs fonctionnels adaptés à leur utilisation, par exemple additifs dispersants, anti usure, additifs anti mousse, additifs anti oxydants et/ou anti rouille. Ceux ci sont connus de l'homme du métier. Ces additifs sont généralement présents à une teneur en poids de 0,1 à 5%.

### 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  
5 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,  
10 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, obtenues par condensation d'anhydrides succiniques et d'amines, les  
15 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  
20 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%  
25 d'un additif dispersant. On pourra utiliser un dispersant dans la famille des PIB succinimides par exemple boratés ou bloqués au zinc.

### Autres additifs fonctionnels.

Les compositions lubrifiantes selon la présente invention peuvent également éventuellement contenir d'autres additifs,

30 On citera par exemple des additifs anti-usure, pouvant par exemple être choisis dans la famille des dithiophosphates de zinc, des additifs anti oxydant / anti rouille, par exemple détergents organo métalliques ou thiadiazoles, et des additifs anti mousse pour contrer l'effet des détergents, pouvant être par exemple des polymères polaires tels que polyméthylsiloxanes, polyacrylates.

35 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.

Les composés tensioactifs contenus dans les lubrifiants selon la présente invention peuvent notamment être incorporés dans un lubrifiant en tant qu'additif  
5 distinct, par exemple pour augmenter l'efficacité de neutralisation d'une formulation lubrifiante classique déjà connue.

Les tensioactifs selon l'invention sont dans ce cas inclus de préférence dans une formulation classique de lubrifiant cylindre pour moteurs diesels marins 2-temps lents de grade SAE 40 à SAE60, préférentiellement SAE50 (selon la classification SAE  
10 J300).

Cette formulation classique 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 1 c'est-à-dire obtenue par distillation de bruts sélectionnés puis  
15 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 en 80 et 120 ; leur teneur en soufre est supérieure à 0.03 % et leur teneur en saturé inférieure à 90 %
- au moins 10 % d'un ou plusieurs composés détergents surbasés, apportant la basicité au lubrifiant en quantité suffisante pour neutraliser les acides formés lors de la combustion, pouvant par exemple être choisi parmi les détergents de type sulfonate, phénate , salicylate;
- au moins 0.1% d'un additif dispersant pouvant par exemple être choisi  
25 dans la famille des PIB succinimides, et dont le 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 ; il présente également un effet synergique sur la neutralisation,
- et éventuellement des agents anti-mousse, anti-oxydants, et/ou anti-rouille,  
30 et/ou anti-usure comme par exemple ceux de la famille des dithiophosphates de zinc.

Tous les pourcentages massiques exprimés sont rapportés au poids total de la composition lubrifiante.

Concentrés d'additifs pour lubrifiants marins.

Les composés tensioactifs de type ester contenus dans les lubrifiants selon la présente invention peuvent aussi être intégrés dans un concentré d'additif pour lubrifiant marin.

5 Les concentrés d'additifs pour lubrifiant cylindre marins 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 40  
10 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant. Ce mélange contient généralement, par rapport au poids total de concentré, une teneur en détergent 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%.

15 Selon un objet de l'invention, le concentré d'additif pour lubrifiant marin comprend un ou plusieurs agents tensioactifs de type ester dans une proportion permettant d'obtenir une quantité de tensioactif dans le lubrifiant cylindre selon l'invention de 0,01% à 10% de préférence de 0,1 à 2%.

Ainsi, le concentré d'additif pour lubrifiant marin contient par rapport au poids  
20 total de concentré de préférence, 0,05% à 30%, de préférence de 0,5 à 25% en poids, d'un ou plusieurs composés (A) choisis parmi les esters de mono acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation, le concentré d'additifs pour lubrifiant cylindre  
25 contient de 0,05 à 80%, de préférence de 0,5 à 50% ou encore 2% à 40% ou encore 6% à 30% ou encore 10 à 20% en poids par rapport au poids total du concentré d'additif, d'un ou plusieurs composés (A) choisis parmi les esters de mono acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone

30 Selon un mode particulier de réalisation, le concentré d'additifs contient de 15% à 80% en poids par rapport au poids total du concentré d'additif, d'un ou plusieurs composés (A) tels que définis ci-dessus.

Tous ces pourcentages sont exprimés en poids par rapport au poids total du concentré qui contient également de l'huile de base en faible quantité, mais suffisante  
35 pour faciliter la mise en œuvre dudit concentré d'additifs.

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  
5 laquelle l'avancement de la réaction exothermique de neutralisation est suivie par l'élévation de la température observée lorsque le 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  
10 accessibles à l'homme de l'art.

Exemples :

**Exemple 1 :** 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  
15 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  
20 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 additivé selon la présente invention par rapport à un lubrifiant pris comme  
25 référence.

Cet indice est 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 ( $S_{mes}$ ) :

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

30 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  
35 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 par exemple, neutralisé à 55 points de BN.

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.

5 Mise en oeuvre 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'additif tensio  
10 actif 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/m<sup>3</sup> avec un résidu de distillation de masse volumique comprise entre 895 et 915 Kg/m<sup>3</sup> (Brightstock) dans un rapport distillat / résidu de 3.

15 A cette base est ajouté un concentré dans lequel on retrouve un sulfonate de calcium de BN égal à 400 mg KOH/g, un dispersant, un phénate de calcium de BN égal à 250 mg KOH/g en quantité nécessaire pour obtenir un lubrifiant de BN 70 mg KOH/g.

Le lubrifiant ainsi obtenu a une viscosité à 100°C comprise entre 18 et 20.5  
20 mm<sup>2</sup>/s.

Le temps de réaction de neutralisation de cette huile (ci après référence Href) est de 10.3 secondes et son indice d'efficacité de neutralisation est fixé à 100.

Deux autres échantillons de lubrifiant de BN 55 et 40 sont préparés à partir du même concentré d'additifs dilué respectivement par 1.25 et 1.7 selon le BN souhaité  
25 et d'une base lubrifiante dont le mélange du distillat et du résidu est adapté pour obtenir en final une viscosité à 100°C comprise entre 19 et 20.5 mm<sup>2</sup>/s.

Ces deux échantillons, ci après référencé H55 et H40 sont également exempts d'additifs d'additif tensioactif selon la présente invention.

Le tableau 1 ci-après présente les valeurs des indices de neutralisation obtenus  
30 pour les échantillons de BN 40 et 55 préparés par dilution des additifs inclus dans l'huile de référence de BN 70.

Tableau 1

|      | <b>BN</b> | <b>Indice d'efficacité de neutralisation</b> |
|------|-----------|----------------------------------------------|
| Href | 70        | 100                                          |
| H 55 | 55        | 88                                           |
| H 40 | 40        | 77                                           |

**Exemple 2 :** cet exemple décrit l'influence des additifs (composés (A)) selon l'invention pour une formulation à BN constant 55.

La référence est l'huile cylindre pour moteur marin deux temps de BN 70, non additivée selon la présente invention, et référencé Href dans l'exemple précédent.

5 Les échantillons additivés de BN 55 à tester sont préparés à partir du lubrifiant non additivé référencé H 55 dans l'exemple précédent.

10 Ces échantillons sont obtenus par mélange dans un bécher, à la température de 60°C, sous agitation suffisante pour homogénéiser le mélange du lubrifiant H55 à additiver et du tensioactif de type ester sélectionné. Pour un mélange de teneur x % m/m en tensioactif :

- on introduit x g d'ester (composé (A))
- on complète à 100 g avec le lubrifiant H55 à additiver.

Le tableau 2 ci après regroupe les valeurs des indices d'efficacité des différents échantillons ainsi préparés.

15 Les BN des lubrifiants avant et après introduction des tensioactifs selon la présente invention ont également été mesurés selon la norme ASTM D-2896.

Tableau 2

| N° | Lubrifiant non additivé | Additifs                                                                                                                              | %m/m additif | Indice d'efficacité de neutralisation | BN ASTM D2896 |
|----|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|---------------------------------------|---------------|
| 1  | Href (BN 70)            |                                                                                                                                       |              | 100                                   | 70            |
| 2  | H 55                    |                                                                                                                                       |              | 88                                    | 54,8          |
| 3  |                         | Diesters de néopentyl glycol et d'acide stéarique (Priolube 1973)                                                                     | 0,5          | 108                                   | 54,4          |
| 4  |                         | Mono stéarate d'éthylène glycol (kemester EGMS Flakes)                                                                                | 0,5          | 105                                   | 55,2          |
| 5  |                         | Monostéarate de glycérol (Kemester 5500 Flakes)                                                                                       | 0,5          | 111                                   | 54,5          |
| 6  |                         | Méthyle stéarate                                                                                                                      | 0,5          | 111                                   | 55            |
| 7  |                         | Butyle stéarate                                                                                                                       | 0,5          | 108                                   | 54,9          |
| 8  |                         | 2-ethylhexhyl-2ethyl hexanoate (acide en C8, alcool en C8, Hatcol 2976)                                                               | 0,5          | 91                                    | 55,1          |
| 9  |                         | Oléate de méthyle (acide insaturé, Kemester 104W BHT)                                                                                 | 0,5          | 86                                    | 54,8          |
| 10 |                         | Ester de l'acide décanoïque et de l'acide octanoïque et du 2 ethyl(hydroxyméthyl) -1,3 propanediol (acides en C8 et C10, Hatcol 2938) | 0,5          | 91                                    | 54,4          |
| 11 |                         | Myristate de méthyle (acide en C14)                                                                                                   | 0,5          | 99                                    | 54,6          |
| 12 |                         | Méthyl béhénate C22                                                                                                                   | 0.5          | 105                                   | 54,8          |

On constate que les lubrifiants additivés selon la présente invention (N°3 à 7 et 11-12) présentent, à BN 55, un indice d'efficacité de neutralisation supérieur à celui de la même huile de BN 55 non ainsi additivée.

5      Presque toutes les huiles de BN 55 additivée selon la présente invention ont un indice d'efficacité de neutralisation supérieur à celui d'une huile de BN 70 non ainsi additivée prise comme référence.

On peut par ailleurs remarquer que pour les huiles additivées avec des esters hors de la définition de l'invention (ex 8-10), les indices d'efficacité de neutralisation sont très peu voire pas du tout améliorés.

10      Les valeurs d'indice calculées pour les huiles de BN 55 selon la présente invention sont globalement de 12 à 25% supérieures à la référence, alors même que l'introduction des additifs selon la présente invention n'a peu ou pas d'influence sur la valeur de leur BN.

REVENDICATIONS

1. Lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896  
5 supérieur ou égal à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, comprenant une huile de base lubrifiante pour moteur marin et au moins un détergent surbasé à base de métaux alcalins ou alcalino terreux, caractérisé en ce qu'il contient en outre une quantité de 0,01 % à 10 % en poids par rapport au poids total du lubrifiant, d'un ou plusieurs composés (A) choisis parmi les  
10 esters de mono acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone.
2. Lubrifiant cylindre selon la revendication 1 caractérisé en ce que les composés (A) sont choisis parmi les monoesters et les diesters.
3. Lubrifiant cylindre selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en  
15 ce que le ou les composés (A) sont choisis parmi les monoesters de monoalcool.
4. Lubrifiant cylindre selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le ou les composés (A) sont choisis parmi les diesters, les fonctions ester étant au plus distantes les unes des autres de quatre atomes de carbone comptés du côté  
20 oxygène de la fonction ester.
5. Lubrifiant cylindre selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés (A) ont des groupements hydroxyles non estérifiés, préférentiellement pas plus de quatre, qui sont situés en bêta ou gamma par rapport à l'oxygène du groupe COO de la ou des fonctions esters.
- 25 6. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les acides gras sont choisis parmi les acides myristique, pentadécylique, palmitique, margarique, stéarique, nonadécylique, arachidique, hénéicosanoïque, béhénique.
7. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
30 caractérisé en ce que les alcools sont choisis parmi l'éthanol, le méthanol, le propanol, le butanol, l'éthylèneglycol, le néopentylglycol, le glycérol, le pentaerythritol, l'hexanediol, le triéthylèneglycol.
8. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant de 0,1 % à 2 % en poids de composés (A) par rapport au poids  
35 total du lubrifiant.

9. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 compris dans la gamme de 40 à 70 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, de préférence de 45 à 60, de préférence de 50 à 58.
- 5 10. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 compris dans la gamme de 47 à 53 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, de préférence égal à 50.
- 10 11. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 compris dans la gamme de 54 à 56 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, de préférence égal à 55.
- 15 12. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 compris dans la gamme de 55 à 59 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, de préférence de 56 à 58, de préférence égal à 57.
13. Lubrifiant cylindre selon l'une des revendications précédentes, qui comprend un ou plusieurs additifs fonctionnels choisis parmi les additifs dispersants, anti usure, additifs anti mousse, additifs anti oxydants et/ou anti rouille.
- 20 14. Lubrifiant cylindre selon l'une des revendications précédentes, qui comprend au moins un détergent surbasé choisi dans le groupe constitué par les carboxylates, sulfonates, salicylates, naphénates, phénates, et les détergents surbasés mixtes associant au moins deux de ces types de détergents.
- 25 15. Lubrifiant cylindre selon l'une des revendications précédentes, qui comprend au moins 10% d'un ou plusieurs composés détergents surbasés.
- 30 16. Lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 14 ou 15, dans lequel les détergents surbasés sont des composés à base de métaux choisis dans le groupe constitué du calcium, du magnésium, du sodium ou du baryum, préférentiellement le calcium ou le magnésium.
17. Lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, dans lequel les détergents sont surbasés par des sels insolubles métalliques choisis dans le groupe des carbonates, hydroxydes, oxalates, acétates, glutamates de métaux alcalins et alcalino terreux.
18. Lubrifiant selon l'une des revendications 14 à 17, dans lequel les détergents surbasés sont des carbonates de métaux alcalins ou alcalino terreux

19. Lubrifiant selon l'une des revendications 14 à 18, dans lequel au moins un des détergents est surbasé par du carbonate de calcium.
20. Lubrifiant cylindre selon l'une des revendications précédentes, qui comprend au moins 0.1% d'un additif dispersant choisi dans la famille des PIB succinimides.
21. Utilisation d'un lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 comme lubrifiant cylindre unique utilisable avec tout type de fiouls dont la teneur en soufre est inférieure à 4,5% m/m, de préférence dont la teneur en soufre est comprise de 0,5% à 4 % m/m.
22. Utilisation d'un lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 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% m/m.
23. Utilisation d'un lubrifiant selon l'une des revendications 1 à 20 pour prévenir la corrosion et/ou réduire la formation de dépôt de sels insolubles métalliques dans les 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.
24. Utilisation d'un ou plusieurs composés choisis parmi les esters de mono acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone comme agent tensioactif dans les lubrifiants cylindre ayant un BN, mesuré par la norme ASTM D-2896, supérieur ou égal à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, pour améliorer l'efficacité dudit lubrifiant cylindre vis-à-vis de la vitesse de neutralisation de l'acide sulfurique formé au cours de la combustion de tout type de fiouls dont la teneur en soufre est inférieure à 4,5% m/m, notamment dans un moteur marin deux temps.
25. Utilisation selon la revendication précédente, dans laquelle l'agent tensioactif est présent en quantité de 0,01 % à 10 % en poids, préférentiellement de 0,1 % à 2 % en poids par rapport au poids total du lubrifiant.
26. Utilisation selon l'une des revendications 21 à 25, dans laquelle le lubrifiant cylindre présente les caractéristiques telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 20.
27. Procédé de fabrication d'un lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans lequel le composé A est ajouté en tant que composant distinct du lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la

norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant et comprenant éventuellement un ou plusieurs additifs fonctionnels.

- 5       **28.** Procédé de fabrication d'un lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 par dilution d'un concentré d'additifs pour lubrifiant marin dans lequel le composé A est incorporé.
- 10       **29.** Concentré d'additifs, pour lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, ledit concentré comprenant de 0,05% à 30%, de préférence de 0,5% à 25%, en poids par rapport au poids total du concentré d'additif, d'un ou plusieurs composés (A) choisis parmi les esters de mono acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone.
- 15       **30.** Concentré d'additifs pour lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, ledit concentré comprenant de 15% à 80% en poids par rapport au poids total du concentré d'additif, d'un ou plusieurs composés (A) choisis parmi les esters de mono acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone.
- 20       **31.** Concentré d'additifs selon la revendication 29 ou 30, dans lequel les composés (A) sont choisis parmi les monoesters et les diesters.
- 25       **32.** Concentré d'additifs selon l'une quelconque des revendications 29 à 31, où les acides gras sont choisis parmi les acides myristique, pentadécylique, palmitique, margarique, stéarique, nonadécylique, arachidique, hénéicosanoïque, béhénique.
- 30       **33.** Concentré d'additifs selon l'une quelconque des revendications 29 à 32 où les alcools sont choisis parmi l'éthanol, le méthanol, le propanol, le butanol, l'éthylèneglycol, le néopentylglycol, le glycérol, le pentaerythritol, l'hexanediol, le triéthylèneglycol.

Figure 1

