

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : 2 935 708

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : 09 56093

⑤1 Int Cl⁸ : C 10 M 169/04 (2006.01), C 10 M 101/00, 129/54,
C 10 N 30/04, 40/25

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 08.09.09.

③0 Priorité : 11.09.08 EP 08105317.5.

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 12.03.10 Bulletin 10/10.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : INFINEUM INTERNATIONAL LIMI-
TED — GB.

⑦2 Inventeur(s) : BERTRAM RICHARD DAVID,
DOWDING PETER JOHN et WATTS PETER.

⑦3 Titulaire(s) : INFINEUM INTERNATIONAL LIMITED.

⑦4 Mandataire(s) : SANTARELLI.

⑤4 COMPOSITION D'HUILE LUBRIFIANTE ET PROCEDE POUR REDUIRE LA PRECIPITATION DES
ASPHALTENES.

⑤7 L'invention concerne une composition d'huile lubri-
fiante.

Ladite composition comprend une quantité dominante
d'une huile de viscosité propre à la lubrification et une petite
quantité d'un système de détergent du type salicylate com-
prenant un ou plusieurs salicylates de métaux alcalino-ter-
reux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en
C₂₂.

Application: fonctionnement d'un moteur en lubrifiant le
moteur au moyen de ladite composition d'huile lubrifiante
pour réduire la précipitation des asphaltènes.

FR 2 935 708 - A1



La présente invention a pour objet un procédé pour réduire la précipitation des asphaltènes ou de la « peinture noire » dans un moteur, en particulier un moteur diesel marin.

5 Dans les moteurs marins à piston fourreau, un fuel-oil lourd (« HFO ») est généralement utilisé pour le fonctionnement au large. Le fuel-oil lourd est la fraction la plus lourde d'un distillat de pétrole et comprend un mélange complexe de molécules comprenant jusqu'à 15 %
10 d'asphaltènes, qui sont définis en tant que la fraction de distillat de pétrole qui est insoluble dans un excès d'hydrocarbure aliphatique (par exemple heptane), mais qui présente une solubilité dans les solvants aromatiques (par exemple le toluène). Les asphaltènes peuvent pénétrer dans
15 le lubrifiant des moteurs comme contaminants par le cylindre ou les pompes et injecteurs de carburant, et la précipitation des asphaltènes peut se produire ensuite, celle-ci se manifestant pas de la « peinture noire » ou « boue noire » dans le moteur. La présence de tels dépôts
20 carbonés sur la surface d'un piston peut jouer le rôle de couche isolante, ce qui peut avoir pour résultat la formation de fissures, qui se propagent ensuite à travers le piston. Si une fissure parcourt toute l'épaisseur, alors les gaz chauds de combustion peuvent pénétrer dans le
25 carter, ce qui peut avoir pour résultat une explosion du carter.

Une caractéristique de conception clé des huiles pour les moteurs à piston-fourreau ("trunk piston engine oils" ou « TPEO ») est la prévention de la précipitation
30 des asphaltènes mais, avec l'utilisation actuelle des huiles de base du Groupe II qui ont une plus basse teneur en composés aromatiques, leur efficacité à cet égard a été réduite.

Le document WO 96/26995 fait connaître
35 l'utilisation d'un phénol à substituant hydrocarbyle pour réduire la « peinture noire » dans un moteur diesel. Le

document WO 96/26996 fait connaître l'utilisation d'un désémulsionnant pour des émulsions eau-dans-huile, par exemple d'un polyoxyalkylène-polyol, pour réduire la « peinture noire » dans les moteurs diesels.

5 Le but de la présente invention est de réduire la précipitation des asphaltènes ou la « peinture noire » dans un moteur, en particulier un moteur diesel marin. Le but de la présente invention est également de réduire la précipitation des asphaltènes ou la « peinture noire » dans
10 un moteur en utilisant une composition d'huile lubrifiante comprenant une huile de base du Groupe II.

La présente invention est basée sur la découverte que l'incorporation d'un ou plusieurs détergents consistant en salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou
15 surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} dans une huile de viscosité propre à la lubrification comprenant une huile de base du Groupe II améliore habituellement les performances de dispersion des asphaltènes, en particulier par comparaison avec des détergents consistant en
20 salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle, comprenant un groupe hydrocarbyle inférieur (par exemple des salicylates à substituant hydrocarbyle en C_{10} à C_{18}). En outre, il a été trouvé qu'un système de détergent du type salicylate
25 consistant essentiellement en un ou plusieurs salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{20} à C_{30} comprenant un ou plusieurs des salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22}
30 améliore habituellement les performances de dispersion des asphaltènes dans une huile de base du Groupe II, comparativement à un système de détergent du type salicylate consistant essentiellement en un ou plusieurs salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou
35 surbasiques à substituant hydrocarbyle inférieur, par

exemple de salicylates à substituant hydrocarbyle en C₁₀ à C₁₈.

Suivant un premier aspect, la présente invention propose un procédé pour réduire la précipitation des asphaltènes ou la « peinture noire » dans un moteur, le procédé comprenant l'étape de lubrification du moteur avec une composition d'huile lubrifiante comprenant, ou préparé en mélangeant :

- (A) une huile de viscosité propre à la lubrification, en une quantité dominante ; et
- (B) un système de détergent du type salicylate en une petite quantité, comprenant un ou plusieurs salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C₂₂ ; sous réserve que le système de détergent du type salicylate ne comprenne pas de salicylate de métal alcalin.

De préférence, l'huile de viscosité propre à la lubrification comprend une huile de base du Groupe II.

Le moteur est de préférence un moteur diesel marin, notamment un moteur marin à piston-fourreau.

La composition d'huile lubrifiante est de préférence une huile pour moteurs à piston-fourreau (« TPEO »).

Dans le présent mémoire, les termes suivants et les expressions suivantes, si et lorsqu'ils sont utilisés, doivent avoir les significations indiquées ci-dessous :

- l'expression « ingrédient actif » ou « i.a. » désigne une substance servant d'additif, qui n'est pas un diluant ou un solvant ;
- le terme « comprenant » ou n'importe quel terme apparenté spécifie la présence de caractéristiques d'étapes, d'entiers ou de constituants indiqués, mais n'empêche pas la présence ou l'addition de plusieurs autres caractéristiques ou étapes, ou d'un ou plusieurs autres entiers ou constituants ou de leurs groupes ; les expressions « consiste en » et

« consiste essentiellement en » ou des expressions apparentées peuvent être incluses dans la définition du terme « comprend » ou de termes apparentés, où l'expression « consiste essentiellement en » permet à l'incorporation de substances n'affectant pas matériellement les caractéristiques de la composition à laquelle cette expression s'applique ;

5 l'expression « quantité dominante » désigne une quantité supérieure à 50 % en masse d'une composition ;

10 l'expression « petite quantité » désigne une quantité inférieure à 50 % en masse d'une composition ;

le terme « TBN » ("total base number") désigne l'indice de basicité total, mesuré suivant la norme ASTM D2896 ;

15 le terme « hydrocarbyle » désigne un groupe chimique d'un composé qui contient des atomes d'hydrogène et de carbone et qui est lié au reste du composé directement par un atome de carbone. Le groupe peut contenir un ou plusieurs atomes autres que des atomes de carbone et d'hydrogène (« hétéroatomes »), sous réserve qu'ils n'affectent pas la nature essentiellement hydrocarbylique du groupe ;

20 l'expression « soluble dans l'huile » ou « dispersable dans l'huile », ou des expressions apparentées, utilisées dans le présent mémoire n'indiquent pas obligatoirement que les composés ou les additifs sont solubles, aptes à la dissolution, miscibles ou capables d'être mis en suspension dans l'huile en toutes proportions. Cependant, elles signifient qu'ils sont, par exemple, solubles ou dispersables de manière stable dans l'huile en une proportion suffisante pour exercer leur rôle envisagé dans l'environnement dans lequel l'huile est utilisée. En outre, l'incorporation

30 supplémentaire d'autres additifs peut également

35

permettre l'incorporation de plus grandes quantités d'un additif particulier, si cela est désiré ;
l'expression « système de détergent du type salicylate » désigne la partie de la quantité totale de détergents dans la composition d'huile lubrifiante qui comprend seulement un ou plusieurs détergents du type salicylate. De manière convenable, le système de détergent du type salicylate peut former une partie de la quantité totale de détergents présents dans la composition d'huile lubrifiante (ce qui signifie que la composition d'huile lubrifiante comprend un ou plusieurs autres détergents, par exemple des phénates métalliques) ou bien le système de détergent du type salicylate peut représenter le seul système de détergent dans la composition d'huile lubrifiante (ce qui signifie que tous les détergents présents dans la composition d'huile lubrifiante consistent seulement en le ou les détergents du type salicylate).

En outre, il doit être entendu que les divers constituants utilisés, essentiels et également optimaux et usuels, peuvent réagir dans les conditions de formulation, de stockage ou d'utilisation et que la présente invention propose également le produit pouvant être obtenu ou bien qui est obtenu en résultat d'une quelconque telle réaction.

En outre, il est entendu que n'importe quelle quantité supérieure et n'importe quelle quantité inférieure, n'importe quel intervalle et n'importe quelles limites de rapport indiqués dans le présent mémoire peuvent être combinés indépendamment.

Les caractéristiques de la présente invention concernant chacun et la totalité des aspects de la présente invention sont maintenant décrites plus en détail comme suit :

HUILE DE VISCOSITE PROPRE A LA LUBRIFICATION (A)

Cette huile, parfois désignée sous le nom d'huile de base, est le principal constituant liquide de la

composition à laquelle des additifs et éventuellement d'autres huiles sont mélangés.

Les huiles lubrifiantes peuvent avoir une viscosité allant de la viscosité des huiles minérales consistant en distillats allégés à celle des huiles lubrifiantes lourdes telles que les huiles pour les moteurs à essence, les huiles lubrifiantes minérales et les huiles pour les moteurs diesels à haut rendement. En général, la viscosité de l'huile est comprise dans l'intervalle d'environ 2 mm²/s (centistokes) à environ 40 mm²/s ; notamment d'environ 4 mm²/s à environ 20 mm²/s, de la manière mesurée à 100°C.

L'huile de viscosité propre à la lubrification comprend de préférence une huile de base du Groupe II.

De manière convenable, l'huile de viscosité propre à la lubrification comprend une proportion supérieure ou égale à 10 % en masse, plus avantageusement supérieure ou égale à 20 % en masse, encore plus avantageusement supérieure ou égale à 25 % en masse, mieux encore supérieure ou égale à 30 % en masse, encore plus spécialement supérieure ou égale à 40 % en masse, encore plus avantageusement supérieure ou égale à 45 % en masse, d'huile de base du Groupe II, sur la base de la masse totale de l'huile de viscosité propre à la lubrification. De préférence, l'huile de viscosité propre à la lubrification consiste essentiellement en une huile de base du Groupe II, ce qui signifie que l'huile de viscosité propre à la lubrification comprend une proportion supérieure à 50 % en masse, avantageusement supérieure ou égale à 60 % en masse, plus avantageusement supérieure ou égale à 70 % en masse, mieux encore supérieure ou égale à 80 % en masse, encore plus spécialement supérieure ou égale à 90 % en masse d'une huile de base du Groupe II, sur la base de la masse totale de l'huile de viscosité propre à la lubrification. L'huile de base du Groupe II peut être la

seule huile de viscosité propre à la lubrification présente dans la composition d'huile lubrifiante.

Les définitions des huiles de base, dans la présente invention, sont identiques à celles figurant dans la publication de l'American Petroleum Institute (API) « Engine Oil Licensing and Certification System », Industry Services Department, quatorzième édition, décembre 1996, Addendum 1, décembre 1998. Ladite publication classe les huiles de base de la manière suivante :

- 10 a) Les huiles de base du Groupe I contiennent moins de 90 % de composés saturés et/ou plus de 0,03 % de soufre et ont un indice de viscosité supérieur ou égal à 80 et inférieur à 120 en utilisant les méthodes d'essai spécifiées sur le Tableau E-1.
- 15 b) Les huiles de base du Groupe II contiennent une proportion supérieure ou égale à 90 % de composés saturés et une proportion inférieure ou égale à 0,03 % de soufre et ont un indice de viscosité supérieur ou égal à 80 et inférieur à 120 en utilisant les méthodes d'essai spécifiées sur le Tableau E-1.
- 20 c) Les huiles de base du Groupe III contiennent une proportion supérieure ou égale à 90 % de composés saturés et une proportion inférieure ou égale à 0,03 % de soufre et ont un indice de viscosité supérieur ou égal à 120 en utilisant les méthodes d'essai spécifiées sur le Tableau E-1.
- 25 d) Les huiles de base du Groupe IV sont des poly-alpha-oléfines (PAO).
- e) Les huiles de base du Groupe V comprennent toutes les autres huiles de base non incluses dans le Groupe I, II, III ou IV.
- 30

Tableau E-1 : Méthodes d'analyse de l'huile de base

Propriété	Méthode d'essai
Composés saturés	ASTM D 2007
Indice de viscosité	ADTM D 2270
Soufre	ASTM D 2622
	ASTM D 4294
	ASTM D 4927
	ASTM D 3120

D'autres huiles de viscosité propres à la lubrification qui peuvent être incorporées à la composition d'huile lubrifiante sont décrites en détail de la manière suivante :

Les huiles naturelles, qui comprennent des huiles animales et des huiles végétales (par exemple l'huile de ricin, l'huile de lard) ; des huiles liquides dérivées du pétrole et des huiles minérales hydrorafinées, traitées au solvant ou traitées avec un acide, de type paraffinique, de type naphénique et de type paraffinique-naphénique mixte. Des huiles de viscosité propre à la lubrification dérivées du charbon ou du schiste servent également d'huiles de base utiles.

Les huiles lubrifiantes synthétiques qui comprennent des huiles hydrocarbonées et des huiles hydrocarbonées à substituants halogéno telles que des oléfines polymérisées et interpolymérisées (par exemple des polybutylènes, des polypropylènes, des copolymères propylène-isobutylène, des polybutylènes chlorés, des poly-(1-hexènes), des poly-(1-octènes), des poly-(1-décènes)) ; des alkylbenzènes (par exemple des dodécylbenzènes, des tétradécylbenzènes, des dinonylbenzènes, des di-(2-éthylhexyl)-benzènes) ; des polyphényles (par exemple des biphényles, des terphényles, des polyphénols alkylés) ; et des éthers de diphényle alkylés et sulfures de diphényle alkylés et leurs dérivés, analogues et homologues.

Des polymères et interpolymères d'oxydes d'alkylène et leurs dérivés dans lesquels les groupes hydroxyle terminaux ont été modifiés par estérification, éthérification ou un moyen similaire, représentent une autre catégorie d'huiles lubrifiantes synthétiques connues. Ces huiles sont illustrées par des polymères du type polyoxyalkylène préparés par polymérisation d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène, et les éthers alkyliques et aryliques de polymères de type polyoxyalkylène (par exemple l'éther méthylique de polyisopropylèneglycol ayant un poids moléculaire égal à 1000 ou l'éther diphénylique de polyéthylèneglycol ayant un poids moléculaire de 1000 à 1500) ; et leurs esters mono- et polycarboxyliques, par exemple les esters d'acide acétique, des esters d'acides gras mixtes en C₃ à C₈, et le diester d'oxacide en C₁₃ du tétraéthylèneglycol.

Une autre catégorie convenable d'huiles lubrifiantes synthétiques comprend les esters d'acides dicarboxyliques (par exemple acide phtalique, acide succinique, acides alkylsucciniques et acides alcénylsucciniques, acide maléique, acide azélaïque, acide subérique, acide sébacique, acide fumarique, acide adipique, dimère d'acide linoléique, acide malonique, acides alkylmaloniques, acides alcénylmaloniques) avec divers alcools (par exemple alcool butylique, alcool hexylique, alcool dodécylrique, alcool 2-éthylhexylique, éthylèneglycol, monoéther de diéthylèneglycol, propylèneglycol). Des exemples spécifiques de ces esters comprennent l'adipate de dibutyle, le sébacate de di-(2-éthylhexyle), le fumarate de di-n-hexyle, le sébacate de dioctyle, l'azélate de diiso-octyle, l'azélate de diisodécyle, le phtalate de dioctyle, le phtalate de didécyle, le sébacate de dieicosyle, le diester 2-éthylhexylique du dimère d'acide linoléique, et l'ester complexe formé en faisant réagir une mole d'acide sébacique

avec deux moles de tétraéthylèneglycol et deux moles d'acide 2-éthylhexanoïque.

Des esters utiles comme huiles synthétiques comprennent également ceux préparés à partir d'acides monocarboxyliques en C₅ à C₁₂ et de polyols et d'esters de polyols, tels que le néopentylglycol, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, le dipentaérythritol et le tripentaérythritol.

Des huiles à base de silicium telles que les huiles de polyalkyl-, polyaryl-, polyalkoxy- ou polyaryloxy-silicones et des huiles de silicates constituent une autre catégorie utile de lubrifiants synthétiques ; ces huiles comprennent le silicate de tétraéthyle, le silicate de tétra-isopropyle, le silicate de tétra-(2-éthylhexyle), le silicate de tétra-(4-méthyl-2-éthylhexyle), le silicate de tétra-(p-tertiobutyl-phényle), l'hexa-(4-méthyl-2-éthylhexyl)-disiloxane, des poly-(méthyl)-siloxanes et poly-(méthylphényl)siloxanes. D'autres huiles lubrifiantes synthétiques comprennent des esters liquides d'acides contenant du phosphore (par exemple phosphate de tricrésyle, phosphate de trioctyle, ester diéthylique d'acide décylphosphonique) et des tétrahydrofurannes polymères.

Des huiles non raffinées, des huiles raffinées et des huiles régénérées peuvent également être utilisées dans les lubrifiants de la présente invention. Les huiles non raffinées sont celles obtenues directement à partir d'une source naturelle ou synthétique sans autre traitement de purification. Par exemple, une huile de schiste obtenue directement par des opérations de pyrogénéation ; une huile dérivée du pétrole obtenue directement par distillation ; ou une huile d'ester obtenue directement par estérification et utilisée sans autre traitement représenterait une huile non raffinée. Les huiles raffinées sont similaires aux huiles non raffinées, sauf que l'huile a été soumise à un traitement supplémentaire dans une ou plusieurs étapes de

purification pour améliorer une ou plusieurs propriétés. La plupart de ces techniques de purification, telles que la distillation, l'extraction au solvant, l'extraction avec un acide ou une base, la filtration et la percolation, sont connues de l'homme de l'art. Les huiles régénérées sont obtenues par des procédés similaires à ceux utilisés pour fournir des huiles raffinées, mais qui débutent avec une huile qui a déjà été mise en service. Ces huiles régénérées sont connues également sous le nom d'huiles retransformées ou retraitées et sont souvent soumises à un traitement supplémentaire en utilisant des techniques pour l'élimination des additifs épuisés et des produits de dégradation de l'huile.

L'huile de viscosité propre à la lubrification peut comprendre également des huiles de base du Groupe I, du Groupe III, du Groupe IV ou du Groupe V ou des mélanges des mélanges des huiles de base précitées. De préférence, l'huile de viscosité propre à la lubrification comprend une huile de base du Groupe III, du Groupe IV ou du Groupe V, ou un de leurs mélanges, en plus de l'huile de base du Groupe II. De préférence, la volatilité de l'huile de viscosité propre à la lubrification ou du mélange d'huiles, de la manière mesurée par le test NOACK (ASTM D5880), est inférieure ou égale à 13,5 %, avantageusement inférieure ou égale à 12 %, plus avantageusement inférieure ou égale à 10 %, de préférence inférieure ou égale à 8 %. De manière convenable, lorsque l'huile de viscosité propre à la lubrification comprend une huile de base du Groupe III, du Groupe IV ou du Groupe V, ou un de leurs mélanges, en plus de l'huile de base du Groupe II, l'indice de viscosité (VI) de l'huile de viscosité propre à la lubrification est égal à au moins 120, avantageusement au moins 125, de préférence compris dans l'intervalle d'environ 130 à 140.

L'huile de viscosité propre à la lubrification est fournie en une quantité dominante, en association avec une petite quantité du système de détergent du type

salicylate et, si nécessaire, un ou plusieurs co-additifs, tels que ceux décrits ci-après, l'ensemble constituant une composition d'huile lubrifiante. Cette préparation peut être effectuée en ajoutant le système de détergent du type salicylate directement à l'huile ou bien en l'ajoutant sous forme d'un concentré de celui-ci pour la dispersion ou la dissolution de l'additif. Des additifs peuvent être ajoutés à l'huile par n'importe quel procédé connu de l'homme de l'art, avant, en même temps que, ou bien après l'addition d'autres additifs.

De manière convenable, l'huile de viscosité propre à la lubrification est présente en une quantité supérieure à 55 % en masse, plus avantageusement supérieure à 60 % en masse, encore plus avantageusement supérieure à 65 % en masse, sur la base de la masse totale de la composition d'huile lubrifiante. De préférence, l'huile de viscosité propre à la lubrification est présente en une quantité inférieure à 98 % en masse, plus avantageusement inférieure à 95 % en masse, encore plus avantageusement inférieure à 90 % en masse, sur la base de la masse totale de la composition d'huile lubrifiante.

La composition d'huile lubrifiante peut être utilisée pour lubrifier les composants de moteurs mécaniques, en particulier les moteurs marins à cylindres et à piston-fourreau.

Les compositions d'huiles lubrifiantes de la présente invention comprennent des constituants définis qui peuvent ou non rester chimiquement identiques avant ou après mélange avec un véhicule huileux. La présente invention comprend des compositions qui comprennent les constituants définis avant mélange, ou après mélange, ou bien à la fois avant et après mélange.

Lorsque des concentrés sont utilisés pour préparer les compositions d'huiles lubrifiantes, ils peuvent être dilués, par exemple, avec 3 à 100, par exemple

5 à 40, parties en masse d'huile de viscosité propre à la lubrification par partie en masse du concentré.

SYSTEME DE DETERGENT DU TYPE SALICYLATE (B)

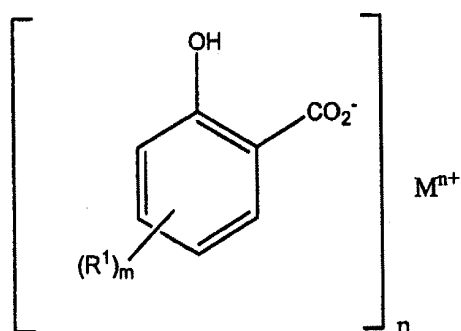
Un détergent est un additif qui réduit la formation de dépôts sur les pistons, par exemple de dépôts de vernis et de gomme à haute température, dans les moteurs ; il a habituellement des propriétés de neutralisation des acides et il est capable de maintenir en suspension les matières solides finement divisées. La plupart des détergents sont à base de « savons » métalliques ; c'est-à-dire de sels métalliques de composés organiques acides, désignés parfois sous le nom d'agents tensioactifs.

Les détergents comprennent généralement une tête polaire avec une longue queue hydrophobe, la tête polaire comprenant un sel métallique d'un composé organique acide. De grandes quantités d'une base métallique peuvent être incorporées en faisant réagir un excès d'une base métallique, par exemple d'un oxyde ou d'un hydroxyde, avec un gaz acide tel que le dioxyde de carbone pour obtenir un détergent surbasique qui comprend un détergent neutralisé comme couche extérieure d'une micelle de base (par exemple carbonate) métallique.

Le système de détergent du type salicylate de la composition d'huile lubrifiante de la présente invention comprend un ou plusieurs salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} . Le ou les salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} comprennent habituellement un ou plusieurs composés de formule

14

5



I

10

dans laquelle R^1 représente un groupe hydrocarbyle ayant 22 atomes de carbone, M représente un métal alcalino-terreux, n représente le nombre entier 1 ou 2 en fonction de la valence du métal alcalino-terreux et m représente un nombre

15

entier de 1 à 3. De préférence, le métal alcalino-terreux M du ou des salicylates de métaux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} de formule I est un métal alcalino-terreux choisi entre le calcium, le magnésium, le baryum et le strontium. Plus avantageusement, le métal M du

20

ou des salicylates de métaux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} est le calcium ou le magnésium ; le calcium est particulièrement apprécié.

25

De préférence, le groupe hydrocarbyle consiste seulement en atomes de carbone et d'hydrogène. Le groupe hydrocarbyle peut être principalement de nature aliphatique et est de préférence purement aliphatique. Des groupes hydrocarbyle purement aliphatiques comprennent des groupes aliphatiques linéaires ou ramifiés, par exemple des groupes alkyle ou alcényle linéaires ou ramifiés. De préférence, le

30

groupe hydrocarbyle représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, en particulier un groupe alkyle linéaire ou ramifié non substitué, notamment un groupe alkyle linéaire non substitué.

35

Le groupe hydrocarbyle en C_{22} du ou des salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} que

représente R^1 dans un ou plusieurs composés de formule I est de préférence un groupe alkyle linéaire ou ramifié, notamment un groupe alkyle linéaire ou ramifié non substitué. Plus avantageusement, le groupe hydrocarbyle en C₂₂ comprend un groupe alkyle linéaire (c'est-à-dire à chaîne droite) non substitué.

Le groupe alkyle en C₂₂ que peut représenter le groupe hydrocarbyle en C₂₂ peut être un groupe alkyle primaire, secondaire ou tertiaire en fonction du point de fixation du groupe alkyle au noyau hydroxybenzoate dans le composé de formule I. De préférence, le groupe hydrocarbyle en C₂₂ comprend un groupe alkyle primaire ou secondaire, plus avantageusement un groupe alkyle primaire ou secondaire linéaire non substitué. L'expression « groupe alkyle primaire linéaire » désigne un groupe alkyle à chaîne droite qui est fixé par l'atome de carbone en position C-1 de la chaîne alkyle au noyau hydroxybenzoate dans le composé de formule I, et l'atome de carbone en position C-1 de la chaîne alkyle comprend deux atomes d'hydrogène et un seul groupe alkyle linéaire lié à celui-ci.

Suivant une forme de réalisation préférée, le groupe hydrocarbyle en C₂₂ est principalement un groupe alkyle primaire en C₂₂, notamment principalement un groupe alkyle primaire en C₂₂ linéaire non substitué. Le terme « principalement » signifie dans ce contexte qu'une proportion supérieure à 50 % en moles, plus avantageusement supérieure à 55 % en moles, des groupes hydrocarbyle en C₂₂ dans le ou les composés de formule I consiste en groupes alkyle primaires, c'est-à-dire qu'une proportion supérieure à 50 % en moles des groupes alkyle est fixée par la position C-1 du groupe alkyle au(x) noyau(x) hydroxybenzoate dans le composé de formule I.

Le groupe hydrocarbyle en C₂₂ que représente R^1 dans un composé de formule I peut être en position ortho, méta ou para par rapport au groupe hydroxyle. De

préférence, le groupe hydrocarbyle en C_{22} dans un composé de formule I est en position ortho ou para par rapport au groupe hydroxyle. Lorsque le groupe hydrocarbyle en C_{22} est en position ortho par rapport au groupe hydroxyle dans un composé de formule I, cela représente un salicylate de métal alcalino-terreux neutre ou surbasique à substituant hydrocarbyle en C_{22} , substitué en position 3 ; lorsque le groupe hydrocarbyle en C_{22} est en position para par rapport au groupe hydroxyle dans un composé de formule I, cela représente un salicylate de métal alcalino-terreux neutre ou surbasique à substituant hydrocarbyle en C_{22} , substitué en position 5.

De préférence, le ou les salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} comprennent un ou plusieurs salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} monosubstitués, ce qui signifie que m est égal à 1 dans un composé de formule I. Plus avantageusement, le ou les salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} comprennent un ou plusieurs salicylates à substituant hydrocarbyle en C_{22} monosubstitués en position 3, un ou plusieurs salicylates à substituant hydrocarbyle en C_{22} monosubstitués en position 5 ou un de leurs mélanges.

De préférence, le ou les salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} comprennent une proportion supérieure à 65 % en moles, plus avantageusement supérieure à 70 % en mole, encore plus avantageusement supérieure à 80 % en moles, mieux encore supérieure à 85 % en moles, de préférence supérieure à 90 % en moles d'un ou plusieurs salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} monosubstitués, de préférence un mélange du ou des salicylates à substituant hydrocarbyle en C_{22}

monosubstitués en position 3 et d'un ou plusieurs salicylates à substituant hydrocarbyle en C₂₂ monosubstitués en position 5, sur la base du nombre total de moles du ou des salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C₂₂ présents dans le système de détergent du type salicylate.

De préférence, le rapport molaire du ou des salicylates à substituant hydrocarbyle en C₂₂ monosubstitués en position 3 au(x) salicylate(s) à substituant hydrocarbyle en C₂₂ monosubstitué(s) en position 5 présents dans le ou les salicylate(s) de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C₂₂ est supérieur ou égal à 1,2, plus avantageusement supérieur ou égal à 1,5, encore plus avantageusement supérieur ou égal à 1,8, mieux encore supérieur ou égal à 2,0.

De préférence, le ou les salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C₂₂ comprennent, de préférence consistant essentiellement en, un ou plusieurs salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou faiblement basiques à substituant hydrocarbyle en C₂₂. L'expression « surbasique » est utilisée généralement pour décrire des détergents métalliques dans lesquels le rapport du nombre d'équivalents du groupement métallique au nombre d'équivalents du groupement acide est supérieur à 1. De manière convenable, le terme « neutre » est généralement utilisé pour décrire des détergents métalliques dans lesquels le rapport du nombre d'équivalents du groupement métallique au nombre d'équivalents du groupement acide est égal à 1. L'expression « faiblement basique » est utilisée habituellement pour décrire des détergents métalliques dans lesquels le rapport des équivalents du groupement métallique au groupement acide est supérieur à 1 et va jusqu'à environ 2. De préférence, le ou les salicylates de

métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant en C_{22} sont neutres.

De manière convenable, l'expression « un ou plusieurs salicylates de calcium neutres ou surbasiques à substituant en C_{22} désigne un détergent neutre ou surbasique dans lequel les cations du sel de métal alcalino-terreux insoluble dans l'huile sont essentiellement des cations calcium. De petites quantités d'autres cations peuvent être présentes dans le sel de métal alcalino-terreux insoluble dans l'huile, mais, habituellement, une proportion d'au moins 80, plus classiquement d'au moins 90, par exemple d'au moins 95, % en moles des cations dans le sel de métal alcalino-terreux insoluble dans l'huile consiste en ions calcium. Des cations autres que les cations calcium peuvent être obtenus, par exemple, par utilisation de la production du détergent surbasique d'un sel tensio-actif dans lequel le cation est un métal autre que le calcium. De préférence, le sel métallique de l'agent tensio-actif est également le calcium. De manière convenable, les expressions « un ou plusieurs salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant en C_{20} à C_{30} » et « un ou plusieurs salicylates de calcium neutres ou surbasiques à substituant en C_{20} à C_{30} » doivent être interprétés en conséquence, de la manière décrite ci-dessus.

Des détergents métalliques surbasiques carbonatés comprennent habituellement des nanoparticules amorphes. En outre, il existe des descriptions de matières en nanoparticules comprenant un carbonate sous les formes cristallines de calcite et vatérite.

On notera que d'autres salicylates métalliques à substituant hydrocarbyle, en plus des salicylates métalliques neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} , peuvent être présents dans le système de détergent du type salicylate. De manière inattendue, il a été trouvé que, si les autres salicylates métalliques à

substituant hydrocarbyle présents dans le système de détergent comprennent des groupes hydrocarbyle à chaîne plus longue (c'est-à-dire des groupes hydrocarbyle en C₂₀ à C₃₀) au lieu de groupes hydrocarbyle à chaîne plus courte (c'est-à-dire de groupes hydrocarbyle en C₁₀ à C₁₈), cela améliore habituellement les performances de dispersion des asphaltènes.

De manière convenable, le système de détergent du type salicylate, en plus du ou des salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C₂₂, comprend un ou plusieurs salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C₂₀ à C₃₀. Le ou les salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C₂₀ à C₃₀ comprennent habituellement un ou plusieurs composés de formule I, telle qu'elle a été représentée précédemment, dans laquelle R¹ représente un groupe hydrocarbyle ayant 20 à 30 atomes de carbone, et M, n et m répondent aux définitions précitées.

De préférence, le système de détergent du type salicylate consiste essentiellement en un ou plusieurs salicylates neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C₂₀ à C₃₀, avantageusement salicylates à substituant hydrocarbyle en C₂₀ à C₂₆, de préférence salicylate à substituant hydrocarbyle en C₂₀ à C₂₄. Cela signifie que le système de détergent du type salicylate comprend une proportion supérieure à 50 % en moles, avantageusement supérieure ou égale à 60 % en moles, plus avantageusement supérieure ou égale à 65 % en moles, encore plus avantageusement supérieure ou égale à 70 % en moles, mieux encore supérieure ou égale à 75 % en moles, encore plus spécialement supérieure ou égale à 80 % en moles, encore plus avantageusement supérieure ou égale à 85 % en moles, de préférence supérieure ou égale à 90 % en moles d'un ou plusieurs salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C₂₀ à C₃₀. Pour

lever toute ambiguïté, le ou les salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasique à substituant hydrocarbyle en C_{20} à C_{30} comprennent le ou les salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} répondant à la définition figurant dans le présent mémoire. En outre, les caractéristiques préférées du ou des salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} (par exemple M, n et m dans un composé de formule I) représentent également des caractéristiques préférées du ou des salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{20} à C_{30} . De manière convenable, le ou les salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{20} à C_{30} sont neutres ou faiblement basiques, de préférence neutres.

De préférence, le ou les salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} sont présents en une quantité supérieure égale à 10 % en moles, avantageusement supérieure ou égale à 17 % en moles, encore plus avantageusement supérieure ou égale à 20 % en moles, mieux encore supérieure ou égale à 25 % en moles, encore plus spécialement supérieure ou égale à 33 % en moles, encore plus avantageusement supérieure ou égale à 40 % en moles sur la base du nombre total de moles du ou des salicylates métalliques neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{20} à C_{30} présent dans le système de détergent du type salicylate.

Dans une forme de réalisation préférée, le ou les salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} représentent l'entité du type salicylate de métal alcalino-terreux neutre ou surbasique à substituant hydrocarbyle prédominante dans le système de détergent du type salicylate. En d'autres termes, le nombre de moles du ou

des salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} dans le système de détergent du type salicylate dépasse le nombre de moles de chacun du ou des autres salicylates de métaux
5 alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle présent dans le système de détergent du type salicylate.

Dans une forme de réalisation préférée supplémentaire, le système de détergent du type salicylate
10 comprend une proportion supérieure ou égale à 50 % en moles du ou des salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{33} .

De préférence, le ou les salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant
15 hydrocarbyle en C_{20} à C_{30} comprennent un des salicylates à substituant hydrocarbyle en C_{20} , C_{22} , C_{24} , C_{26} , ou C_{30} ou leurs mélanges.

La basicité des détergents est de préférence exprimée par un indice de basicité total (TBN). Un indice
20 de basicité total est la quantité d'acide requise pour neutraliser la totalité de la basicité de la substance. Le TBN peut être mesuré en utilisant la norme ASTM D2896 ou un mode opératoire équivalent. Le ou les salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant
25 hydrocarbyle en C_{20} à C_{30} , y compris le ou les salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} , peuvent avoir une valeur de TNB basse (c'est-à-dire une valeur de TBN inférieure à 50), une valeur de TBN moyenne (c'est-à-dire une valeur de
30 TBN de 50 à 150), une valeur de TNB élevée (c'est-à-dire une valeur de TBN supérieure à 150, par exemple de 150 à 500). De préférence le ou les salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} ont une valeur de TBN allant jusqu'à
35 150, de préférence de 50 à 150. De préférence, le ou les salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou

surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{20} à C_{30} ont une valeur de TBN allant jusqu'à 150, de préférence de 50 à 150. De préférence, le système de détergent du type salicylate a une valeur de TBN allant jusqu'à 150, de préférence de 50 à 150. De manière convenable, le système de détergent du type salicylate comprend un système de détergent faiblement basique ou neutre.

L'indice de basicité du ou des salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{20} à C_{30} , y compris des salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} , est de préférence supérieur à 1,0 et de préférence inférieur à 1,5.

L'expression « indice de basicité » désigne le rapport molaire de la base totale au savon total dans un détergent neutre ou surbasique. Un détergent neutre a un indice de basicité de 1,0. De manière convenable, le système de détergent du type salicylate a un indice de basicité supérieur à 1,0 et de préférence inférieur à 1,5.

Bien que la composition lubrifiante puisse comprendre d'autres détergents métalliques, en plus du système de détergent du type salicylate, par exemple des détergents consistant en phénates métalliques, de préférence le système de détergent du type salicylate est le système de détergent prédominant dans la composition d'huile lubrifiante. En d'autres termes, le système de détergent du type salicylate fournit plus de 50 %, avantageusement plus de 60 %, plus avantageusement plus de 70 %, encore plus avantageusement plus de 80 %, de préférence 90 % du TBN total à la composition d'huile lubrifiante. Dans une forme de réalisation préférée, le système de détergent du type salicylate est pratiquement le seul système de détergent métallique de la composition d'huile lubrifiante.

De manière convenable, le système de détergent du type salicylate est présent en une quantité de 0,1 à 10 % en masse d'ingrédient actif, sur la base de la masse totale de la composition d'huile lubrifiante.

5 Des acides salicyliques sont préparés habituellement par carboxylation, par le procédé de Kolbe-Schmitt, de phénates et, dans ce cas, seront généralement obtenus (habituellement dans un diluant) en mélange avec un phénol non carboxylé. Des acides salicyliques peuvent être non
10 sulfurés ou sulfurés et peuvent être modifiés chimiquement et/ou peuvent contenir des substituants supplémentaires. Des procédés pour la sulfuration d'un acide salicylique à substituant hydrocarbyle sont bien connus de l'homme de l'art et sont décrits, par exemple, dans le document US
15 2007/0 027 057.

En général, des salicylates métalliques neutres à substituant hydrocarbyle peuvent être préparés par neutralisation de l'acide salicylique à substituant hydrocarbyle avec une quantité équivalente d'une base
20 métallique. Cependant, un procédé préféré pour la préparation d'un sel de calcium neutre d'acide salicylique est mis en œuvre par double décomposition de solutions méthanoliques de chlorure de calcium et d'hydroxyde de sodium en présence d'acide salicylique à substituant
25 hydrocarbyle, avec ensuite l'élimination des matières solides et des solvants de traitement.

Des salicylates métalliques surbasiques à substituant hydrocarbyle peuvent être préparés par n'importe laquelle des techniques utilisées dans ce
30 domaine. Un procédé général est le suivant :

1. neutralisation de l'acide salicylique à substituant hydrocarbyle avec un excès molaire d'une base métallique pour produire un complexe de salicylate métallique légèrement surbasique à substituant
35 hydrocarbyle, dans un mélange de solvants consistant en un hydrocarbure volatil, un alcool et de l'eau ;

2. facultativement, une carbonatation pour produire un carbonate métallique en dispersion colloïdale, avec ensuite une période de post-réaction ;
3. élimination des matières solides résiduelles qui ne sont pas en dispersion colloïdale ; et
4. entraînement pour éliminer les solvants de traitement.

Des salicylates métalliques surbasiques à substituant hydrocarbyle peuvent être préparés par un procédé de surbasicité discontinu ou continu.

10 Pour obtenir un détergent du type salicylate de métal alcalino-terreux neutre ou surbasique à substituant hydrocarbyle ayant un indice de basicité inférieur à 2, la quantité de base métallique est limitée à une valeur non supérieure à 2 équivalents par équivalent d'acide et/ou, si
15 cela est désiré, la quantité de dioxyde de carbone est limitée à une quantité non supérieure à 0,5 équivalent par équivalent d'acide. De préférence, la quantité de base métallique est limitée à une quantité non supérieure à 1,5 équivalent par équivalent d'acide et/ou, si cela est
20 désiré, la quantité de dioxyde de carbone est limitée à une quantité non supérieure à 0,2 équivalent par équivalent d'acide. Plus avantageusement, la quantité de base métallique est limitée à une quantité non supérieure à 1,4 équivalent par équivalent d'acide.

25 En variante, un excès de base métallique et un excès de dioxyde de carbone peuvent être utilisés, sous réserve que les matières solides n'ayant pas réagi soient éliminées avant l'étape de carbonatation. Dans ce cas, l'indice de basicité ne dépassera pas environ 1,5. Si un
30 détergent du type salicylate métallique surbasique à substituant hydrocarbyle ayant un indice de basicité inférieur à 1,5 est requis, il n'est pas essentiel d'utiliser une quelconque quantité de dioxyde de carbone, mais cela est préféré. Cependant, le détergent du type
35 salicylate métallique à substituant hydrocarbyle a de préférence un indice de basicité inférieur ou égal à 1,5.

Lorsque la carbonatation s'effectue, l'hydroxyde dissous est converti en particules de carbonate colloïdales dispersées dans le mélange de solvant hydrocarboné volatil et d'huile hydrocarbonée non volatile.

5 La carbonatation peut être effectuée sur une plage de températures allant jusqu'à la température de reflux des promoteurs consistant en alcools.

Le solvant hydrocarboné volatil du mélange réactionnel est de préférence un hydrocarbure aromatique
10 normalement liquide ayant un point d'ébullition non supérieur à environ 150°C. Il a été trouvé que des hydrocarbures aromatiques présentent certains avantages, par exemple des vitesses de filtration améliorées, et des exemples de solvants convenables sont le toluène, le xylène
15 et l'éthylbenzène.

L'alcanol est de préférence le méthanol, bien que d'autres alcools tels que l'éthanol puissent être utilisés. Le choix correct du rapport de l'alcanol aux solvants hydrocarbonés, et de la teneur en eau du mélange
20 réactionnel initial, est important pour obtenir le produit désiré.

Une huile peut être ajoutée au mélange réactionnel ; si cela est le cas, des huiles convenables comprennent des huiles hydrocarbonées, en particulier
25 celles d'origine minérale. Des huiles qui ont des viscosités de 15 à 300 cSt à 38°C conviennent très bien.

Après la réaction avec la base métallique, le mélange réactionnel est habituellement chauffé à une température élevée, par exemple supérieure à 130°C, pour
30 éliminer les substances volatiles (l'eau et toute quantité restante d'alcanol et de solvant hydrocarboné). Une fois la synthèse achevée, le produit brut est trouble en résultat de la présence de sédiments en suspension. Il est clarifié, par exemple, par filtration ou centrifugation. Ces mesures
35 peuvent être utilisées avant, à un point intermédiaire ou après la carbonatation et l'élimination du solvant.

Les produits sont généralement utilisés sous forme d'une solution dans l'huile. S'il existe une quantité d'huile insuffisante dans le mélange réactionnel pour maintenir une solution dans l'huile après élimination des substances volatiles, une quantité d'huile supplémentaire doit être ajoutée. Cela peut être effectué avant, ou à un point intermédiaire ou bien après l'élimination du solvant.

Des matières supplémentaires peuvent faire partie intégrante du détergent métallique surbasique. Ces matières peuvent comprendre, par exemple, des acides mono- ou dicarboxyliques aliphatiques à chaîne longue. Des acides carboxyliques convenables comprennent l'acide stéarique et l'acide oléique, ainsi que les acides polyisobutylène-(PIB) succiniques.

15 **CO-ADDITIFS**

La composition d'huile lubrifiante peut comprendre au moins un autre co-additif, en plus du système de détergent du type salicylate (B), choisi entre des modificateurs de frottement, des agents anti-usure, des dispersants, des inhibiteurs d'oxydation, des modificateurs de viscosité, des agents abaissant le point d'écoulement, des additifs antirouille, des inhibiteurs de corrosion, des constituants désémulsionnants et des agents limitant le moussage. De manière convenable, ce ou ces co-additifs sont présents en une petite quantité de la composition d'huile lubrifiante. De préférence, le ou les co-additifs sont présents en une quantité de 5 à 25, plus avantageusement de 5 à 18, habituellement de 7 à 15 % en masse de la composition d'huile lubrifiante.

30 Modificateurs de frottement

Les modificateurs de frottement comprennent des monoesters de glycéryle d'acides gras supérieurs, par exemple le mono-oléate de glycéryle ; des esters d'acides polycarboxyliques à chaîne longue avec des diols, par exemple l'ester de butanediol d'un acide gras insaturé dimérisé ; des dérivés d'oxazoline ; et des monoamines,

diamines et alkyl-éther-amines à substituants alkyle alkoxyliées par exemple l'amine de suif éthyliée et l'éther-amine de suif éthyliée.

5 D'autres modificateurs de frottement connus comprennent des composés organiques de molybdène, solubles dans l'huile. Ces modificateurs de frottement consistant en composés organiques de molybdène confèrent également des propriétés avantageuses d'inhibition d'oxydation et d'inhibition d'usure à une composition d'huile lubrifiante.

10 Des composés organiques de molybdène, solubles dans l'huile, convenables, ont un noyau molybdène soufre. A titre d'exemples, il est possible de mentionner des dithiocarbamates, des dithiophosphates, des dithiophosphinates, des xanthates, des thioxanthates, des sulfures et

15 leurs mélanges. Des dithiocarbamates, dialkyldithiophosphates, alkylxanthates et alkylthioxanthates de molybdène sont particulièrement appréciés. Le composé de molybdène est bicyclique ou tricyclique.

20 Une catégorie de composés organiques de molybdène préférés utiles dans tous les aspects de la présente invention est constituée de composés de molybdène tricycliques de formule $Mo_3S_kL_nQ_z$ et leurs mélanges, où elle représente des ligands choisis indépendamment comprenant des groupes organiques ayant un nombre suffisant d'atomes

25 de carbone pour rendre les composés solubles ou dispersables dans l'huile, n a une valeur de 1 à 4, k varie de 4 à 7, Q est choisi dans le groupe des composés neutres cédant des électrons tels que l'eau, des amines, des alcools, des phosphines et des éthers et z va de 0 à 5 et

30 comprend de valeurs non stoechiométriques. Un nombre total d'atomes de carbone d'au moins 21 doit être présent dans tous les groupes organiques de ligands, par exemple un nombre d'au moins 25, d'au moins 30 ou d'au moins 35 atomes de carbone.

35 Les composés de molybdène peuvent être présents dans une composition d'huile lubrifiante à une

concentration comprise dans l'intervalle de 0,1 à 2 % en masse, ou fournissant au moins 10, par exemple 500 à 2000, millièmes en masse d'atomes de molybdène.

De préférence, le molybdène provenant du composé
5 de molybdène est présent en une quantité de 10 à 1500, par exemple de 20 à 1000, plus avantageusement de 30 à 750, millièmes sur la base du poids total de la composition d'huile lubrifiante. Pour certaines applications, le molybdène est présent en une quantité supérieure à
10 500 millièmes.

Détergents

D'autres détergents, hormis le système de détergent du type salicylate, qui peuvent être présents dans la composition d'huile lubrifiante comprennent des
15 sels métalliques neutres et surbasiques consistant en des sulfonates, phénates, phénates sulfurés, thiophosphonates et naphtéates métalliques neutres et surbasiques et d'autres carboxylates, solubles dans l'huile, d'un métal, en particulier des métaux alcalins et alcalino-terreux, par
20 exemple de sodium, de potassium, de lithium, de calcium et de magnésium. Les métaux les plus couramment utilisés sont le calcium et le magnésium, qui peuvent être tous deux présents dans les détergents utilisés dans un lubrifiant, et des mélanges de calcium et/ou de magnésium avec le
25 sodium.

Sels métalliques du type dihydrocarbyl-dithiophosphate

Des sels métalliques du type dihydrocarbyl-dithiophosphate sont couramment utilisés comme agents anti-
30 usure et antioxydants. Le métal peut être un métal alcalin ou alcalino-terreux, ou bien l'aluminium, le plomb, l'étain, le molybdène, le manganèse, le nickel ou le cuivre. Les sels de zinc sont utilisés le plus couramment dans les huiles lubrifiantes en des quantités de 0,1 à 10, de préférence de 0,2 à 2 % en poids sur la base du poids
35 total de la composition d'huile lubrifiante. Ils peuvent être préparés par des techniques connues en formant tout

d'abord un acide dihydrocarbyl-dithiophosphorique (DDPA), habituellement par réaction d'un ou plusieurs alcools ou d'un phénol avec P_2S_5 et ensuite neutralisation du DDPA formé avec un composé de zinc. Par exemple, un acide dithiophosphorique peut être préparé par réaction de mélanges d'alcools primaires et d'alcools secondaires. En variante, il est possible de préparer des acides dithiophosphoriques multiples dans lesquels les groupes hydrocarbyle sur l'un sont de caractère intégralement secondaire et les groupes hydrocarbyle sur les autres sont de caractère intégralement primaire. Pour préparer le sel de zinc, il est possible d'utiliser n'importe quel composé de zinc basique ou neutre mais les oxydes, hydroxydes et carbonates sont utilisés le plus généralement. Les additifs du commerce contiennent fréquemment un excès de zinc en raison de l'utilisation d'un excès du composé de zinc basique dans la réaction de neutralisation.

Des exemples d'agents anti-usure sans cendres comprennent les 1,2,3-triazoles, des benzotriazoles, des thiadiazoles, des esters d'acides gras sulfurés et des dérivés de dithiocarbamates.

Dispersants sans cendres

Les dispersants sans cendres maintiennent en suspension les matières insolubles dans l'huile résultant de l'oxydation de l'huile au cours de l'usure ou de la combustion. Ils sont particulièrement avantageux pour éviter la précipitation des boues et la formation de gommages, en particulier dans les moteurs à essence. Les dispersants sans cendres comprennent un squelette hydrocarboné polymère, soluble dans l'huile, portant un ou plusieurs groupes fonctionnels qui sont capable de s'associer aux particules à disperser. Habituellement, le squelette polymère est fonctionnalisé avec des groupements polaires amine, alcool, amide ou ester, souvent par l'intermédiaire d'un groupe de pontage. Le dispersant sans cendres peut être choisi, par exemple, entre des

dispersants, solubles dans l'huile, consistant en des sels, des esters, des amino-esters, des amides, des imides et des oxazolines d'acides mono- et dicarboxyliques à substituants hydrocarbonés à chaîne longue ou de leurs anhydrides ; des
5 dérivés consistant en thiocarboxylates d'hydrocarbures à chaîne longue, des hydrocarbures aliphatiques à chaîne longue auxquels est fixée directement une polyamine ; et des produits de condensation de Mannich formés par condensation d'un phénol à substituant à chaîne longue avec
10 le formaldéhyde et une polyalkylène-polyamine.

Le squelette hydrocarboné polymère, soluble dans l'huile, de ces dispersants est habituellement dérivé d'un polymère oléfinique ou polyène, notamment de polymères comprenant une quantité molaire dominante (c'est-à-dire
15 supérieure à 50 % en moles) d'une oléfine en C₂ à C₁₈ (par exemple éthylène, propylène, butylène, isobutylène, pentène, octène-1, styrène) et habituellement d'une oléfine en C₂ à C₅. Le squelette hydrocarboné polymère, soluble dans l'huile, peut être un homopolymère (par exemple
20 polypropylène ou polyisobutylène) ou un copolymère de deux ou plus de deux de ces oléfines (par exemple des copolymères d'éthylène et d'une alpha-oléfine telle que le propylène ou le butylène, ou des copolymères de deux alpha-oléfines différentes). D'autres copolymères comprennent
25 ceux dans lesquels une petite quantité molaire des monomères du copolymère, par exemple de 1 à 10 % en moles, est constituée d'un diène non conjugué, telle qu'une dioléfine non conjuguée en C₃ à C₂₂ (par exemple un copolymère d'isobutylène et de butadiène, ou un copolymère
30 d'éthylène, de propylène et de 1,4-hexadiène ou de 5-éthylidène-2-norbornène). Des dispersants du type polyisobutényl- (Mn 400 - 2500, de préférence 950 - 2200) succiminide sont préférés. De préférence, les compositions d'huiles lubrifiantes pour moteurs diesels à haut rendement
35 (HDD) de la présente invention contiennent une quantité d'un dispersant azoté introduisant environ 0,08 à environ

0,25 % en masse, avantageusement environ 0,09 à environ 0,18 % en masse, plus avantageusement environ 0,10 à environ 0,15 % en masse, d'azote dans la composition.

Inhibiteurs d'oxydation

5 Les inhibiteurs d'oxydation ou antioxydants augmentent la résistance de la composition à l'oxydation et peuvent agir par combinaison avec les, et modification des, peroxydes pour les rendre moins néfastes, par décomposition des peroxydes, ou en rendant inerte un catalyseur
10 d'oxydation. La détérioration oxydative peut être mise en évidence par la présence de boues dans le lubrifiant, de dépôts analogues à des gommages sur les surfaces métalliques et par une augmentation de viscosité.

Ils peuvent être classés en les accepteurs de
15 radicaux (par exemple des phénols à encombrement stérique, des amines aromatiques secondaires et des sels organiques de cuivre) ; des agents de décomposition des hydroperoxydes (par exemple des additifs consistant en composés organiques de soufre et composés organiques de phosphore) ; et des
20 agents multifonctionnels (par exemple des dihydrocarbonyl-dithiophosphates de zinc, qui peuvent jouer également le rôle d'additifs anti-usure, et des composés organiques de molybdène, qui peuvent jouer également le rôle de modificateurs de frottement et des additifs anti-usure).

25 Des exemples d'antioxydants convenables sont choisis entre des antioxydants contenant du cuivre, des antioxydants contenant du soufre, des antioxydants contenant des amines aromatiques, des antioxydants phénoliques à encombrement stérique, des dérivés de
30 dithiophosphates, des thiocarbamates métalliques et des composés contenant du molybdène. La quantité d'un quelconque tel antioxydant contenant une amine aromatique, soluble dans l'huile, ne doit de préférence pas dépasser 0,4 % en poids d'ingrédient actif.

Modificateurs de viscosité

Les modificateurs de viscosité (VM) ou agents améliorant l'indice de viscosité confèrent une capacité de fonctionnement à hautes et basses températures à une huile lubrifiante. Des modificateurs de viscosité qui jouent également le rôle de dispersants sont également connus et peuvent être préparés de la manière décrite ci-dessus pour les dispersants sans cendres. En général, ces modificateurs de viscosité-dispersants sont des polymères fonctionnalisés (par exemple des interpolymères éthylène-propylène post-greffés avec un monomère actif tel que l'anhydride maléique) qui sont ensuite transformés en dérivés avec, par exemple, un alcool ou une amine.

Le lubrifiant peut être formulé avec ou sans un modificateur de viscosité classique et avec ou sans un modificateur de viscosité-dispersant. Des composés pouvant être utilisés convenablement comme modificateurs de viscosité sont généralement des polymères hydrocarbonés de haut poids moléculaire, y compris des polyesters. Les polymères modificateurs de viscosité, solubles dans l'huile, ont généralement des valeurs de moyenne en poids du poids moléculaire de 10 000 à 1 000 000, de préférence de 20 000 à 500 000, qui peuvent être déterminées par chromatographie de perméation sur gel ou par diffusion de lumière.

Agents abaissant le point d'écoulement

Les agents abaissant le point d'écoulement, connus également sous le nom d'agents améliorant l'écoulement des huiles lubrifiants (LOFI), abaissent la température minimale à laquelle le fluide s'écoulera ou peut être versé. Ces additifs sont bien connus. Des exemples classiques de ces additifs qui améliorent la fluidité à basse température du fluide sont des copolymères furamate de dialkyle en C₈ à C₁₈/acétate de vinyle et des polyméthacrylates.

Additifs antirouille et inhibiteurs de corrosion

Les additifs antirouille et inhibiteurs de corrosion servent à protéger des surfaces contre la rouille et/ou la corrosion. Comme additifs antirouille, il est possible de mentionner des polyoxyalkylène-polyols non ioniques et leurs esters, des polyoxyalkylène-phénols et des acides alkylsulfoniques anioniques.

Constituant désémulsionnant

Une petite quantité d'un constituant désémulsionnant peut être utilisée. Un constituant désémulsionnant apprécié est décrit dans le document EP 0,330,522. Il est obtenu en faisant réagir un oxyde d'alkylène avec un produit d'addition obtenu en faisant réagir un bis-époxyde avec un alcool polyhydroxylique. Le désémulsionnant doit être utilisé en une teneur ne dépassant pas 0,1 % en masse d'ingrédient actif. Un taux de traitement de 0,001 à 0,05 % en masse d'ingrédient actif convient.

Limitation du moussage

La limitation du moussage peut être réalisée par de nombreux composés, comprenant un agent antimousse du type polysiloxane, par exemple une huile de silicone ou un polydiméthylsiloxane.

Il peut être nécessaire d'incorporer un additif qui maintient la stabilité de la viscosité du mélange. Ainsi, bien que des additifs contenant des groupes polaires permettent de parvenir à une faible viscosité convenable dans l'étape de prémélange, il a été observé que certaines compositions présentent une augmentation de viscosité lorsqu'elles sont stockées pendant des périodes de temps prolongées. Des additifs qui sont efficaces pour limiter cette augmentation de viscosité comprennent les hydrocarbures à chaîne longue fonctionnalisés par réaction avec des acides ou anhydrides mono- ou dicarboxyliques qui sont utilisés dans la préparation d'un dispersant sans cendres, de la manière décrite précédemment.

Il n'est pas rare d'ajouter un additif à l'huile lubrifiante, ou bien un concentré d'additifs, dans un diluant, de telle sorte que seule une proportion du poids ajouté représente un ingrédient actif (i.a.). Par exemple, un dispersant peut être ajouté conjointement avec un poids égal de diluant, auquel cas « l'additif » représente 50 % de I.A. du dispersant. D'autre part, des détergents sont formés classiquement dans un diluant pour parvenir à une valeur spécifiée de TBN et souvent ne sont pas désignés sur la base de la quantité de i.a. De la manière utilisée dans le présent mémoire, l'expression « pourcentage en masse » (% en masse), lorsqu'elle s'applique à un détergent, désigne la quantité totale de détergent et de diluant, sauf indication contraire, et, lorsqu'elle s'applique à tous les autres additifs, se réfère au poids d'ingrédient actif, sauf indication contraire.

Les additifs individuels peuvent être incorporés à une huile de base de n'importe quelle manière convenable. Ainsi, chacun des constituants peut être ajouté directement à l'huile de base ou à un mélange d'huiles de base en le dispersant ou en le dissolvant dans l'huile de base ou le mélange d'huiles de base, à la concentration désirée. Un tel mélange peut être effectué à la température ambiante ou à une température élevée. Lorsque les compositions lubrifiantes contiennent un ou plusieurs des additifs précités, chaque additif est habituellement mélangé à l'huile de base en une quantité qui permet à l'additif de jouer son rôle désiré. Des quantités représentatives de ces additifs, utilisés dans la composition d'huiles lubrifiantes, sont énumérées ci-dessous. Toutes les valeurs énumérées sont indiquées en pourcentage en masse d'ingrédient actif.

ADDITIF	% en MASSE (large)	% en MASSE (préféré)
Dispersant sans cendres	0,1 - 20	1 - 8
5 Détergents métalliques	0,1 - 6	0,2 - 4
Inhibiteur de corrosion	0 - 5	0 - 1,5
Dihydrocarbyl-dithiophosphate métallique	0,1 - 6	0,1 - 4
Antioxydant	0 - 5	0,01 - 1,5
10 Agent abaissant le point d'écoulement	0,01 - 5	0,01 - 1,5
Agent antimousse	0 - 5	0,001 - 0,15
Agents anti-usure supplémentaires	0 - 0,5	0 - 0,2
15 Modificateur de frottement	0 - 5	0 - 1,5
Modificateur de viscosité	0 - 6	0,01 - 4
Huile de base	Le reste	Le reste

De préférence, tous les additifs à l'exception du
 20 modificateur de viscosité et de l'agent abaissant le point
 d'écoulement sont mélangés en un concentré ou une
 formulation d'additifs décrit dans le présent mémoire, la
 formulation d'additifs étant ensuite mélangée à une huile
 de base pour préparer le lubrifiant fini. Le concentré est
 25 habituellement formulé de manière à contenir le ou les
 additifs en des quantités convenables pour fournir la
 concentration désirée dans la formulation totale lorsque le
 concentré est combiné avec une quantité prédéterminée d'un
 lubrifiant de base.

30 Le concentré est de préférence préparé suivant le
 procédé décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique
 N  4,938,880. Ce brevet décrit la préparation d'un
 prémélange d'un dispersant sans cendres et de détergents
 métalliques, qui est prémélangé à une température d'au
 35 moins environ 100 C. Puis le prémélange est refroidi à au

moins 85°C et les constituants supplémentaires sont ajoutés.

Formulation d'huile lubrifiante de carter

Une formulation d'huile lubrifiante de carter
5 peut utiliser 2 à 25 % en masse, avantageusement 4 à 20 %
en masse et de préférence environ 5 à 18 % en masse du
concentré ou de la formulation d'additifs, le pourcentage
restant étant constitué d'une huile de base. De préférence,
la volatilité de la formulation d'huile lubrifiante de
10 carter finale, de la manière mesurée par le test de
volatilité Noack (ASTM D5880), est inférieure ou égale à
15 % en masse, avantageusement inférieure ou égale à 13 %
en masse, plus avantageusement inférieure ou égale à 12 %
en masse, de préférence inférieure ou égale à 10 % en
15 masse. De préférence, les compositions d'huiles lubri-
fiantes de la présente invention ont une valeur de TBN de
composition, (en utilisant la norme ASTM D4739) inférieure
à environ 10,5, par exemple comprise dans l'intervalle de
7,5 et 10,5, de préférence inférieure ou égale à environ
20 9,5, par exemple comprise dans l'intervalle d'environ 8,0 à
environ 9,5.

Lubrifiants de cylindres de moteurs marins

Une formulation d'huile lubrifiante de cylindres
de moteurs marins peut utiliser 10 à 35 % en masse,
25 avantageusement 13 à 30 % en masse, et de préférence
environ 16 à 24 % en masse du concentré ou de la
formulation d'additifs, le pourcentage restant étant
constitué d'une huile de base. De préférence, les
compositions d'huiles lubrifiantes de cylindres de moteurs
30 marins ont une valeur de TBN de composition (en utilisant
la norme ASTM D2896) d'environ 40 à 100, par exemple de 50
à 90.

Huiles pour moteurs à piston-fourreau

Une huile pour moteurs à piston-fourreau peut
35 utiliser 7 à 35 % en masse, avantageusement 10 à 28 % en
masse, et de préférence environ 12 à 24 % en masse du

concentré ou de la formulation d'additifs, le pourcentage restant étant constitué d'une huile de base. De préférence, les huiles pour moteurs à piston-fourreau ont une valeur de TBN de composition (en utilisant la norme ASTM D2896) d'environ 20 à 60, par exemple de 25 à 55.

EXEMPLES

La présente invention est illustrée, mais à titre nullement limitatif, par les exemples suivants.

Exemple 1. Préparation d'un ortho-(alkyle en C₂₂)-phénol

10 Du Fe(acac)₃ (complexe fer-acétylacétonate, 0,228 g) a été pesé dans un ballon de 100 ml à 3 cols dans lequel avaient été introduits du 1-bromodocosane (5,0 g), de la N-méthyl-pyrrolidinone (5,26 ml) et ensuite du THF (6 ml). La solution résultante a été refroidie à 0°C, puis
15 une solution du réactif de Grignard (bromure de 2-méthoxyphényl)-magnésium (18,64 ml d'une solution 1 M dans le THF)) a été ajoutée goutte à goutte en 2 heures en utilisant une pompe de seringue. Le mélange réactionnel a été laissé sous agitation pendant une nuit dans un bain de
20 glace et a été ensuite réchauffé progressivement à température ambiante. Puis le contenu du ballon réactionnel a été mélangé à du toluène et versé dans un ampoule à robinet. Une solution de HCl (à 10 % (en volume/volume)) a été ensuite ajoutée pour acidifier le toluène. La phase de toluène supérieure a été ensuite lavée à l'eau, le toluène a été filtré dans un ballon à fond rond et le solvant a été éliminé par entraînement en utilisant un évaporateur rotatif.

30 Du HBr (0,82 mole, 54 ml) a été introduit dans un ballon d'un litre à trois cols contenant l'anisole préparé dans l'étape précédente (30 g) et du bromure de tributylhexadécylphosphonium (9,65 g). La suspension sous agitation résultante a été chauffée à 135°C pendant 5 heures. La phase aqueuse a été soumise à une extraction avec du
35 toluène (2 x 100 ml), les phases d'extraction au toluène réunies ont été lavées avec de la saumure (150 ml),

déshydratées avec $MgSO_4$ et le solvant a été éliminé sous vide, ce qui a donné une substance solide brune. Le résidu résultant a été purifié par chromatographie sur colonne (SiO_2 , toluène), ce qui a donné le composé indiqué dans le titre, sous forme d'une substance solide.

5 Exemple 2. Préparation d'un acide ortho-(alkyle en C_{22})-salicylique

2.1 Etape de phénation

10 L'ortho-(alkyle en C_{22})-phénol de l'Exemple 1 (33,78 g) a été pesé dans un ballon de 3 litres à 3 cols pour ébullition et du xylène (1000 ml) a été ajouté en utilisant une ampoule à robinet. Le ballon a été installé pour la distillation et de l'azote a été introduit comme atmosphère protectrice sur le mélange à $400 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.
15 L'agitation a été ensuite commencée à approximativement 300 tr/min et le mélange a été chauffé au moyen d'un bain d'huile réglé à 100°C . Une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (50 %, 7,4 ml) a été introduite dans une petite ampoule à robinet à égalisation de pression, la mise sous
20 vide a été effectuée et le vide a été augmenté jusqu'à ce que le xylène commence juste à distiller. L'hydroxyde de sodium a été ensuite ajouté goutte à goutte au mélange xylène/alkylphénol. Approximativement 250 ml du mélange xylène/eau ont été éliminés par distillation sous vide pour
25 garantir l'élimination de la totalité de l'eau. Après distillation, on a laissé le ballon refroidir à approximativement 80°C .

2.2. Etape de carboxylation

30 Après refroidissement, le contenu du ballon de l'étape 2.1 ci-dessus a été transféré à un autoclave de 2 litres. Une atmosphère protectrice d'azote gazeux à 0,1 MPa au manomètre a été fournie, l'agitation a été commencée et augmentée à 550 tr/min et l'autoclave a été chauffé à 138°C . Lorsque l'autoclave a atteint 138°C , du
35 CO_2 a été ajouté, la pression a été portée à approximativement 1,9 MPa au manomètre et le mélange a été

maintenu à la température et à la pression pendant 4 heures. Après la carboxylation, l'autoclave a été refroidi à approximativement 50°C. L'agitation a été interrompue et le fonctionnement de l'autoclave a été interrompu et celui-ci a été laissé sous pression pendant une nuit. Le jour suivant, la pression dans l'autoclave a été réduite à approximativement 0,2 MPa au manomètre et le contenu a été éjecté dans un bécher métallique. Le mélange a été transféré à un récipient de réaction de 3 litres à 3 cols. L'indice d'acide du mélange réactionnel a été mesuré par titrage pour déterminer la charge de NaOH pour la seconde phénation.

2.3 Etape de rephénation

Le produit résultant de l'étape de carboxylation 2.2 (648,5 g) a été chargé dans un ballon pour ébullition de 3 litres à 3 cols et l'étape de phénation, décrite en détail dans l'étape 2.1 ci-dessus, a été répétée en utilisant une charge de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (50 %, 3,15 ml) dans la petite ampoule à robinet à égalisation de pression.

2.4 Etape de recarboxylation et d'acidification

Le contenu du ballon de l'étape de rephénation 2.3 a été transféré à un autoclave de 2 litres. Une atmosphère d'azote gazeux protectrice à 0,1 MPa a été appliquée, l'agitation a été commencée et portée à 550 tr/min et l'autoclave a été chauffé à 138°C. Lorsque l'autoclave a atteint 138°C, du CO₂ a été ajouté, la pression a été portée à approximativement 1,9 MPa et a été maintenue à la température et à la pression pendant 4 heures. Après la carboxylation, l'autoclave a été refroidi à approximativement 50°C. L'agitation a été interrompue et l'autoclave a été arrêté et laissé sous pression pendant une nuit. Le jour suivant, la pression dans l'autoclave a été réduite à approximativement 0,2 MPa et le contenu a été éjecté dans un bécher métallique et transféré à un flacon de 3 litres à 3 cols pour ébullition, réglé au reflux. Une atmosphère

d'azote protectrice a été fournie sur le mélange à 200 ml/minute, le mélange a été agité à 300 tr/min et chauffé dans un bain d'huile à 70°C. De l'acide sulfurique (500 ml de solution à 14 % (en volume/volume)) a été ajouté
5 au mélange par une ampoule à robinet. Après addition de l'acide, le mélange a été laissé sous agitation pendant 3 heures. Puis la chaleur et l'agitation ont été interrompues et le mélange a été abandonné pendant une nuit. Le mélange a été ensuite chauffé à 70°C sous agitation. Au bout de 30
10 minutes, le mélange a été transféré à un ampoule à robinet et la phase acide a été séparée et rejetée.

La phase de xylène a été réintroduite dans le ballon réactionnel et 250 ml d'eau désionisée ont été ajoutés. Le mélange a été agité à approximativement
15 300 tr/min et chauffé dans un module à 70°C. Le mélange a été agité à cette température pendant une heure, refroidi à la température ambiante et 15 g de sel ont été ajoutés. La séparation des phases était visible au bout d'approximativement 5 minutes. L'agitation a été
20 interrompue et le mélange a été versé dans une ampoule à robinet, de la saumure a été ajoutée et la phase de xylène a été recueillie. La phase de xylène a été réintroduite dans le récipient de réaction et lavée de la même manière avec une quantité supplémentaire de 250 ml d'eau
25 désionisée. Celle-ci a été séparée en ajoutant du sel de la même manière. Après séparation, la phase de xylène a été lavée une troisième fois avec 250 ml d'eau désionisée de la même manière et a été abandonnée pendant une nuit. Les phases s'étaient séparées nettement et la saumure a été
30 évacuée et rejetée. La phase de xylène a été déshydratée sur du sulfate de magnésium, le mélange a été filtré sous l'action de la gravité à travers un filtre Whatman N° 2, le filtrat a été transféré à un ballon pyriforme de 2 litres et le solvant a été éliminé sous vide à 125°C. L'indice
35 d'acide s'est révélé être égal à 0,51 meq/g et le produit

consistait essentiellement en un acide ortho-(alkyle en C_{22})-salicylique linéaire primaire.

Exemple 3. Préparation d'un ortho-(alkyle en C_{22})-salicylate de calcium faiblement basique

5 L'acide ortho-(alkyle en C_{22})-salicylique de l'Exemple 2 a été mélangé à un acide alkylinférieur- (c'est-à-dire moins de C_{20}) salicylique du commerce (Infineum M7103, pouvant être obtenu auprès d'Infineum UK Limited) en un rapport de 80 : 20 en mole : mole (Exemple 10 2 : acide salicylique du commerce). Le mélange d'acides salicyliques (10,4 g) et de xylène (76,3 g) a été formé en mélangeant les ingrédients à température ambiante. De l'hydroxyde de calcium (2,87 g) et une quantité supplémentaire de xylène (100 g) ont été ajoutés, de 15 l'azote a été passé à travers le mélange ($60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) et le mélange résultant a été chauffé dans un bain d'huile. Lorsque le mélange a atteint une température de $42,3^\circ\text{C}$, un promoteur (méthanol : eau (97 % : 3 %), 20,46 ml) a été ajouté et le mélange résultant a été agité à $40,6^\circ\text{C}$ pendant 20 une heure.

Le mélange a été ensuite transféré à une centrifugeuse et a été centrifugé à 1500 tr/min pendant une heure. Le liquide surnageant a été transféré à un ballon à 3 cols et de l'azote a été passé à travers le mélange à 25 $60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ sous agitation à 400 tr/min et avec chauffage à $54,3^\circ\text{C}$. Puis du dioxyde de carbone a été passé à travers le mélange à $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant une heure et l'azote a été passé comme précédemment. Le mélange a été chauffé pendant 30 minutes à 55°C et a été ensuite centrifugé à 1500 tr/min 30 pendant 60 minutes comme précédemment. La phase de xylène a été décantée dans un ballon pyriforme de 0,5 litre qui contenait 4,0 grammes d'une huile de base du Groupe I (XOMAPE150, obtenue auprès d'ExxonMobil), le xylène et toute quantité résiduelle de méthanol et d'eau ont été 35 éliminés par entraînement à 125°C pendant 2 heures.

L'indice de basicité (BI) de la composition a été mesuré, ce qui a donné une valeur de 1,26.

Exemple 4. Préparation d'un ortho-(alkyle en C₁₆)-phénol

5 Le composé indiqué dans le titre a été obtenu sous forme d'une substance solide en utilisant le mode opératoire indiqué dans l'Exemple 1 au moyen de bromure de 2-méthoxyphényl-magnésium (26,2 ml), de Fe(acac)₃ (0,30 g), de 1-bromo-hexadécane (5,17 g), de N-méthylpyrrolidinone (2 ml) en solution dans le tétrahydrofuranne (20 ml).

10 Exemple 5. Préparation d'un acide ortho-(alkyle en C₁₆)-salicylique

Le composé indiqué dans le titre a été préparé en utilisant le mode opératoire indiqué dans l'Exemple 2 au moyen : d'un ortho-(alkyle en C₁₆)-phénol de l'Exemple 4
15 (79,6 g) et d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (à 50 %, 21,2 ml) dans l'étape 2.1 ; du produit de l'étape de carboxylation (832,9 g) et d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (50 %, 9,79 ml) dans l'étape 2.3 ; et d'acide sulfurique concentré (300 ml, 14 % (en volume/
20 volume)) dans l'étape 2.4. L'indice d'acide, après la carboxylation de second passage s'est révélé être égal à 0,51 meq/g et le produit consistait essentiellement en un acide ortho-(alkyle en C₁₆)-salicylique linéaire primaire.

25 Exemple 6. Préparation d'un ortho-(alkyle en C₁₆)-salicylate de calcium de faible basicité

La composition indiquée dans le titre a été préparée en utilisant le mode opératoire indiqué dans l'Exemple 3 au moyen : de l'acide ortho-(alkyle en C₁₆)-salicylique de l'Exemple 5 (5,50 g), d'un acide alkyl
30 inférieur (c'est-à-dire moins de C₂₀) salicylique du commerce (1,44 g, Infineum M7103, pouvant être obtenu auprès d'Infineum UK Limited) en un rapport de 80 : 20 en mole : mole, de xylène (197,52 g), d'hydroxyde de calcium (2,50 g), d'un promoteur constitué d'un mélange méthanol :
35 eau (97 % : 3 %, 22,90 ml), de dioxyde de carbone (3 litres) et d'une huile de base du Groupe I (XOMAPE150,

ExxonMobil, 4,0 g). L'indice de basicité de la composition a été mesuré, ce qui a donné une valeur de 1,26.

Exemple 7. Préparation d'un (alkyle en C₂₀ à C₂₄)-phénol

Un mélange d' α -oléfines linéaires en C₂₀-C₂₂-C₂₄
5 (1302 g, Gulftène, pouvant être obtenu auprès de Chevron) a
été ajouté à une masse fondue de phénol (1753,3 g) à 55°C
dans un ballon à 3 cols équipé d'un condenseur. Le mélange
a été chauffé à 125°C sous agitation pendant 45 minutes,
refroidi à température ambiante et un catalyseur K5 (1,2 %, 10
36,6 g, Sud Chemie) a été ajouté lentement au mélange
réactionnel. Une pression de 0,045 MPa a été appliquée au
mélange réactionnel et le mélange a été chauffé à 190°C
après dissipation du dégagement de chaleur initial. Le
15 chauffage a été continué pendant 5 heures, le mélange a été
refroidi à 175°C, soumis à une réduction de pression et
abandonné à température ambiante pendant une nuit. Une
chromatographie en phase gazeuse (8 % d'échantillon dans le
toluène) a indiqué que la réaction était parvenue à son
terme, avec la persistance de seulement une quantité
20 négligeable de l' α -oléfine. De la terre de diatomées
(73,4 g, 2,4 % en poids) a été ajoutée au mélange sous
agitation et le mélange résultant a été chauffé à 100°C. Le
produit chaud a été filtré à travers un filtre pour bombe
25 sous haute pression chauffé à 80°C et le filtrat a été
recueilli dans un ballon de 4 litres. Le composé indiqué
dans le titre a été obtenu sous forme d'un liquide (1598 g)
par distillation du filtrat sous vide à une température
comprise dans l'intervalle de 75°C à 150°C.

Exemple 8. Préparation d'un acide (alkyle en C₂₀ à C₂₄)
30 salicylique

Le composé indiqué dans le titre a été préparé en
utilisant le mode opératoire indiqué dans l'Exemple 2 au
moyen : d'un (alkyle en C₂₀ à C₂₄)-phénol de l'Exemple 7
(300 g) et d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium
35 (50 %, 61,4 ml) dans l'étape 2.1 ; du produit de l'étape de
carboxylation (600 g) et d'une solution aqueuse d'hydroxyde

de sodium (50 %, 25 ml) dans l'étape 2.3 et d'acide sulfurique concentré (114 g, 14 % (en volume/volume)) dans l'étape 2.4. L'indice d'acide du produit final a été mesuré, ce qui a donné une valeur de 0,75 meq/g. L'acide (alkyle en C₂₀ à C₂₄) salicylique consistait essentiellement en (c'est-à-dire en une proportion supérieure à 90 % en moles) un acide (alkyle en C₂₀ à C₂₄) salicylique monosubstitué comprenant un mélange de 56 % en moles d'un acide ortho-mono-(alkyle en C₂₀ à C₂₄) salicylique et de 44 % en moles d'un acide para-mono-(alkyle en C₂₀ à C₂₄) salicylique. Le rapport molaire des acides (alkyle en C₂₀ : C₂₂ : C₂₄) salicyliques respectifs dans l'acide (alkyle en C₂₀ à C₂₄) salicylique était égal à 2:2:1 par chromatographie en phase gazeuse.

15 Exemple 9. Préparation d'un (alkyle en C₂₀ à C₂₄)-salicylate de calcium de faible basicité

L'acide (alkyle en C₂₀ à C₂₄) salicylique de l'Exemple 8 a été introduit dans un ballon de 2 litres à faces planes équipé de deux chicanes, dans lequel avaient été introduits de l'hydroxyde de calcium (20 g) et du xylène (138 g). Le mélange a été chauffé à 40°C, puis 38,22 g d'un promoteur (3 % en volume d'eau dans du méthanol) ont été ajoutés et la température a été maintenue à 40°C pendant une heure sous atmosphère d'azote. Le contenu du réacteur a été ensuite centrifugé à 1500 tr/min pendant une heure, puis le liquide surnageant a été réintroduit dans un ballon propre à face plane de 2 litres équipé de deux chicanes.

Le mélange a été chauffé à 55°C, puis la carbonatation a été commencée à 190 ml/min. Les premiers signes de percée lente ont été observés au bout de 5 minutes. L'addition de CO₂ a été achevée au bout d'une heure, la percée se produisant à la même vitesse que l'addition. Les corps réactionnels ont été maintenus à 55°C pendant 30 minutes avant de transférer le contenu à la centrifugeuse.

Le mélange a été centrifugé à 1500 tr/min pendant une heure. La phase supérieure en masse de méthanol et d'eau a été éliminée, puis la phase de xylène/salicylate a été versée avec précaution en la séparant de la phase de
5 sédiment/chaux. Une huile de base du Groupe I (XOMAPE150, ExxoMobil, 50 ml) a été ajoutée avant d'éliminer le xylène par entraînement sous vide à 125°C. Un indice de basicité de 1,39 et une teneur en calcium de 3,23 % ont été déterminés.

10 Exemple 10. Préparation d'un acide (alkyle en C₁₄ à C₁₈) salicylique

Le composé indiqué dans le titre a été préparé en utilisant le mode opératoire indiqué dans l'Exemple 2, mais ne comprenant pas les étapes de rephénatation et de
15 recarboxylation, en utilisant : un mélange de (alkyle en C₁₄-C₁₆-C₁₈)-phénols (500 g, ID N 2294, Infineum UK, Ltd) et d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (50 %, 194 ml) dans l'étape 2.1 ; et de l'acide sulfurique concentré (187 g, 14 %, (volume/volume)) dans l'étape
20 d'acidification de l'étape 2.4. L'indice d'acide a été mesuré, ce qui a donné une valeur de 1,3 meq/g. L'acide (alkyle en C₁₄ à C₁₈) salicylique consistait essentiellement en (c'est-à-dire en une proportion supérieure à 90 % en moles) en un acide (alkyle en C₁₄ à C₁₈) salicylique
25 monosubstitué en position 3 ou 5.

Exemple 11. Préparation d'un (alkyle en C₁₄ à C₁₈) salicylate de calcium de faible basicité

La composition indiquée dans le titre a été préparée en utilisant le mode opératoire décrit dans
30 l'Exemple 9 au moyen : d'un acide (alkyle en C₁₄ à C₁₈) salicylique de l'Exemple 10 (67 g) ; de xylène (134 g) ; d'hydroxyde de calcium (11,75 g) ; d'un promoteur (22,37 g, 3 % en volume dans le méthanol) ; et d'une huile de base du Groupe I (40 g, XOMAPE150). Un indice de basicité de 1,42
35 et une teneur en calcium de 3,22 % ont été déterminés.

Méthode de réflectance à faisceau focalisé (« FBRM »)

Les détergents du type salicylate métallique ont été testés en ce qui concerne leur propriété de dispersion d'asphaltènes par diffusion de lumière laser suivant la méthode de réflectance à faisceau focalisé (« FBRM »), qui permet de prévoir l'agglomération des asphaltènes et donc la formation de « boues noires ». La méthode d'essai FBRM a été décrite au 7^{ème} *International Symposium on Marine Engineering, Tokyo, 24 - 28 octobre 2005*, et a été publiée dans « *The Benefits of Salicylate Detergents in TPEO Applications with a Variety of Base Stocks* » dans les compte-rendus de la conférence. Des détails supplémentaires ont été décrits au CIMAC Congress, Vienne, 21 - 24 mai 2007 et ont été publiés dans « *Meeting the Challenge of New Base Fluids for the Lubrification of Medium Speed Marine Engines - An Additive Approach* » dans les comptes-rendus du congrès. Dans ce dernier article, il est révélé que, en utilisant la méthode FBRM, il est possible d'obtenir des résultats quantitatifs de propriété de dispersion des asphaltènes qui permettent de prévoir la performance des systèmes de lubrifiant à base à la fois d'huiles du Groupe I et du Groupe II. Les prévisions des performances relatives obtenues par FBRM ont été confirmées par des essais sur moteurs utilisant des moteurs diesels marins.

La sonde FBRM contient des câbles à fibres optiques à travers lesquels passe de la lumière laser pour atteindre l'embout de la sonde. A l'embout, une optique focalise la lumière laser en une petite tache. L'optique est soumise à une rotation de telle sorte que le faisceau focalisé balaie un trajet circulaire entre la fenêtre de la sonde et l'échantillon. Lorsque des particules s'écoulent au-delà de la fenêtre, elles coupent le trajet de balayage, ce qui engendre une lumière rétrodiffusée par les particules individuelles.

Le faisceau laser de balayage a un parcours beaucoup plus rapide que les particules ; cela signifie que

les particules sont effectivement stationnaires. Lorsque le faisceau focalisé atteint un bord de la particule, il se produit une augmentation de la quantité de lumière rétrodiffusée ; la quantité diminue lorsque le faisceau focalisé atteint l'autre bord de la particule.

L'appareil mesure le temps de la rétrodiffusion accrue. La période de temps de rétrodiffusion à partir d'une particule est multipliée par la vitesse de balayage et le résultat est une distance ou longueur de corde. Une longueur de corde est une ligne droite entre deux points quelconques sur le bord d'une particule. Celle-ci est représentée par une distribution de longueurs de corde, un graphique des nombres de longueurs de corde (particules) mesurées en fonction des dimensions de longueur de corde en micromètres. Lorsque les mesures sont effectuées en temps réel, la statistique d'une distribution peut être calculée et suivie. La FBRM mesure habituellement des dizaines de milliers de cordes par seconde, avec pour résultat une distribution fiable du nombre par longueur de corde. La méthode fournit une mesure absolue de la distribution des dimensions des particules d'asphaltènes.

La sonde de réflectance à faisceau focalisé (FBRM), modèle Lasentec D600L, a été fournie par Mettler Toledo, Leicester, Royaume-Uni. L'appareil a été utilisé dans une configuration donnant une résolution de dimension de particule de 1 μm à 1 mm. Les résultats de FBRM peuvent être présentés de différentes manières. Des études ont suggéré que le nombre moyen de coups par seconde peut être utilisé comme détermination quantitative de la propriété de dispersion des asphaltènes. Cette valeur est fonction à la fois de la dimension moyenne et du degré d'agglomération. Dans cette application, la numération moyenne (sur la plage totale de dimensions) a été contrôlée en utilisant un temps de mesure d'une seconde par échantillon.

Les détergents du type salicylate métallique (10 % en poids/poids) et l'huile de base du Groupe II

(Chevron 600 RLOP ont été mélangés ensemble pendant 15 minutes tout en étant chauffés à 60°C et sous agitation à 400 tr/min ; lorsque la température a atteint 60°C, la sonde FBRM a été insérée dans l'échantillon et des mesures ont été effectuées pendant 15 minutes. Une portion aliquote de fuel-oil lourd (10 % en poids/poids) a été introduite dans la formulation de lubrifiant sous agitation en utilisant un agitateur à quatre pales (à 400 tr/min). Une valeur de coups moyens par seconde a été établie lorsque la numération a atteint une valeur d'équilibre (habituellement au bout d'une heure).

Résultats de l'essai FBRM

Exemple	Huile de base	Nombre de coups de particules, par seconde
Comparatif A (huile de base seulement)	Chevron 600 RLOP	3345
Exemple 3 ((ortho-(alkyle en C ₂₂) salicylate)	Chevron 600 RLOP	65
Exemple 6 ((ortho-(alkyle en C ₁₆) salicylate)	Chevron 600 RLOP	297
Exemple 9 (alkyle en C ₂₀ à C ₂₄) salicylates)	Chevron 600 RLOP	158
Exemple 11 ((alkyle en C ₁₄ à C ₁₈) salicylates)	Chevron 600 RLOP	345

Comme le montre le tableau ci-dessus, l'ortho-(alkyle en C₂₂) salicylate de calcium de l'Exemple 3 présente le nombre moyen de coups par seconde étonnamment inférieur à celui de l'ortho-(alkyle en C₁₆) salicylate de calcium de l'Exemple 6. En outre, les (alkyle en C₂₀ à C₂₄) salicylates de calcium de l'Exemple 9 présentent des nombres moyens de coups par seconde étonnamment inférieurs à ceux des (alkyle en C₁₆ à C₁₈) salicylate de calcium de l'Exemple 11. Le nombre moyen de coups est fonction à la fois de la dimension moyenne et du degré d'agglomération. De manière convenable, l'ortho-(alkyle en C₂₂) salicylate de calcium est plus de quatre fois plus efficace en ce qui

concerne la dispersion des asphaltènes dans une huile de base du Groupe II que l'ortho-(alkyle en C₁₆) salicylate de calcium. Les (alkyle en C₂₀ à C₂₄) salicylates de calcium sont au moins deux fois plus efficaces en ce qui concerne la dispersion des asphaltènes que les (alkyle en C₁₆ à C₁₈) salicylates de calcium. En conséquence, l'utilisation d'un ortho-(alkyle en C₂₂) salicylate de calcium et de (alkyle en C₂₀ à C₂₄) salicylates de calcium améliore le pouvoir dispersant des asphaltènes.

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite qu'à titre explicatif, mais nullement limitatif, et que de nombreuses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

1. Un procédé pour réduire la précipitation des asphaltènes ou la « peinture noire » dans un moteur, est caractérisé en ce que l'étape de lubrification du moteur avec une composition d'huile lubrifiante comprenant, ou préparé en mélangeant :

(A) une huile de viscosité propre à la lubrification, en une quantité dominante ; et

(B) un système de détergent du type salicylate en une petite quantité, comprenant un ou plusieurs salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C₂₂ ; sous réserve que le système de détergent du type salicylate ne comprenne pas de salicylate de métal alcalin.

2. Un procédé suivant 1. peut être caractérisé en ce que le système de détergent du type salicylate comprend, en plus du ou des salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C₂₂, un ou plusieurs salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C₂₀ à C₃₀.

3. Un procédé suivant 2. peut être caractérisé en ce que le système de détergent du type salicylate consiste essentiellement en un ou plusieurs salicylates de métaux

alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{20} à C_{30} .

4. Un procédé suivant l'un quelconque des points précédents peut être caractérisé en ce que l'huile de viscosité propre à la lubrification comprend une huile de base du Groupe II, et consiste de préférence essentiellement en une huile de base du Groupe II.

5. Un procédé suivant l'un quelconque des points précédents peut être caractérisé en ce que le ou les salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} comprennent un ou plusieurs salicylates métalliques neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} , monosubstitués

6. Un procédé suivant 5. peut être caractérisé en ce que le ou les salicylates métalliques neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} monosubstitués comprennent un salicylate d'hydrocarbyle en C_{22} monosubstitué en position 3, un salicylate d'hydrocarbyle en C_{22} monosubstitué en position 5 ou un de leurs mélanges.

7. Un procédé suivant l'un quelconque de 2. à 6. peut être caractérisé en ce que le ou les salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} sont présents en une quantité supérieure ou égale à 10 % en moles, avantageusement supérieure ou égale à 15 % en moles, sur la base du nombre total de moles desdits un ou plusieurs salicylates métalliques neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{20} à C_{30} présents dans le système de détergent du type salicylate.

8. Un procédé suivant l'un quelconque des points précédents peut être caractérisé en ce que le nombre de moles du ou des salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} dont le système de détergent du type salicylate dépasse le

nombre de moles de chacun du ou des autres salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle présents dans le système de détergent du type salicylate.

5 9. Un procédé suivant l'un quelconque des points précédents peut être caractérisé en ce que le système de détergent du type salicylate est essentiellement le seul système de détergent présent dans la composition d'huile lubrifiante.

10 10. Un procédé suivant l'un quelconque des points 2. à 9. peut être caractérisé en ce que ledit ou lesdits salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C₂₀ à C₃₀ comprennent un salicylate à substituant hydrocarbyle en
15 C₂₀, C₂₂, C₂₄, C₂₆, C₂₈ ou C₃₀ ou un de leurs mélanges.

 11. Un procédé suivant l'un quelconque des points 2. à 10. peut être caractérisé en ce que ledit ou lesdits salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C₂₀ à C₃₀
20 comprennent des salicylates à substituant hydrocarbyle en C₂₀ à C₂₆, de préférence en C₂₀ à C₂₄.

 12. Un procédé suivant l'un quelconque des points 2. à 11. peut être caractérisé en ce que le groupe hydrocarbyle dans ledit ou lesdits salicylates de métaux
25 alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C₂₀ à C₃₀ comprennent un groupe alkyle, de préférence un groupe alkyle à chaîne droite.

 13. Un procédé suivant 12. peut être caractérisé en ce que le groupe alkyle que peut représenter le groupe hydrocarbyle dans ledit ou lesdits salicylates de métaux
30 alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C₂₀ à C₃₀ est principalement un groupe alkyle primaire, de préférence principalement un groupe alkyle primaire à chaîne droite.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour réduire la précipitation des asphaltènes ou la « peinture noire » dans un moteur, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape de lubrification du moteur avec une composition d'huile lubrifiante comprenant, ou préparé en mélangeant :

(A) une huile de viscosité propre à la lubrification, en une quantité dominante ; et

(B) un système de détergent du type salicylate en une petite quantité, comprenant un ou plusieurs salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} ; sous réserve que le système de détergent du type salicylate ne comprenne pas de salicylate de métal alcalin.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le système de détergent du type salicylate comprend, en plus du ou des salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} , un ou plusieurs salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{20} à C_{30} .

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le système de détergent du type salicylate consiste essentiellement en un ou plusieurs salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{20} à C_{30} .

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'huile de viscosité propre à la lubrification comprend une huile de base du Groupe II, et consiste de préférence essentiellement en une huile de base du Groupe II.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} comprennent un ou plusieurs salicylates métalliques neutres ou

surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} ,
monosubstitués

5 6. Procédé suivant la revendication 5,
caractérisé en ce que le ou les salicylates métalliques
neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22}
monosubstitués comprennent un salicylate d'hydrocarbyle en
 C_{22} monosubstitué en position 3, un salicylate
d'hydrocarbyle en C_{22} monosubstitué en position 5 ou un de
leurs mélanges.

10 7. Procédé suivant l'une quelconque des
revendications 2 à 6, caractérisé en ce que le ou les
salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou
surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} sont présents
en une quantité supérieure ou égale à 10 % en moles,
15 avantageusement supérieure ou égale à 15 % en moles, sur la
base du nombre total de moles desdits un ou plusieurs
salicylates métalliques neutres ou surbasiques à
substituant hydrocarbyle en C_{20} à C_{30} présents dans le
système de détergent du type salicylate.

20 8. Procédé suivant l'une quelconque des
revendications précédentes, caractérisé en ce que le nombre
de moles du ou des salicylates de métaux alcalino-terreux
neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22}
dont le système de détergent du type salicylate dépasse le
25 nombre de moles de chacun du ou des autres salicylates de
métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à
substituant hydrocarbyle présents dans le système de
détergent du type salicylate.

30 9. Procédé suivant l'une quelconque des
revendications précédentes, caractérisé en ce que le
système de détergent du type salicylate est essentiellement
le seul système de détergent présent dans la composition
d'huile lubrifiante.

35 10. Procédé suivant l'une quelconque des
revendications 2 à 9, caractérisé en ce que ledit ou
lesdits salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou

surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{20} à C_{30} comprennent un salicylate à substituant hydrocarbyle en C_{20} , C_{22} , C_{24} , C_{26} , C_{28} ou C_{30} ou un de leurs mélanges.

5 11. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 2 à 10, caractérisé en ce que ledit ou lesdits salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{20} à C_{30} comprennent des salicylates à substituant hydrocarbyle en C_{20} à C_{26} , de préférence en C_{20} à C_{24} .

10 12. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 2 à 11, caractérisé en ce que le groupe hydrocarbyle dans ledit ou lesdits salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{20} à C_{30} comprennent un groupe alkyle, de
15 préférence un groupe alkyle à chaîne droite.

13. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que le groupe alkyle que peut représenter le groupe hydrocarbyle dans ledit ou lesdits salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à
20 substituant hydrocarbyle en C_{20} à C_{30} est principalement un groupe alkyle primaire, de préférence principalement un groupe alkyle primaire à chaîne droite.

14. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le groupe hydrocarbyle en C_{22} dans ledit ou lesdits salicylates de
25 métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} comprend un groupe alkyle en C_{22} , de préférence un groupe alkyle en C_{22} à chaîne droite.

30 15. Procédé suivant la revendication 14, caractérisé en ce que le groupe alkyle en C_{22} que peut représenter le groupe hydrocarbyle en C_{22} dans ledit ou lesdits salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C_{22} est
35 principalement un groupe alkyle primaire en C_{22} , de

préférence principalement un groupe alkyle primaire en C₂₂ à chaîne droite.

16. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit ou lesdits salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C₂₂ comprennent une proportion supérieure à 65 % en moles d'un mélange d'un salicylate d'hydrocarbyle en C₂₂ monosubstitué en position 3 et d'un salicylate d'hydrocarbyle en C₂₂ monosubstitué en position 5, sur la base du nombre total de moles dudit ou desdits salicylates métalliques neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C₂₂ présents dans ledit système de détergent du type salicylate.

17. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 6 à 16, caractérisé en ce que le rapport molaire dudit salicylate d'hydrocarbyle en C₂₂ monosubstitué en position 3 audit salicylate d'hydrocarbyle en C₂₂ monosubstitué en position 5 présents dans ledit ou lesdits salicylates de métaux alcalino-terreux neutres ou surbasiques à substituant hydrocarbyle en C₂₂ est supérieur ou égal à 1,2, plus avantageusement supérieur ou égal à 1,5, encore plus avantageusement supérieur ou égal à 1,8.

18. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal est le calcium.

19. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition d'huile lubrifiante comprend en outre un ou plusieurs co-additifs en une petite quantité, autres que le système de détergent (b), choisis entre des modificateurs de frottement, des agents anti-usure, des dispersants, des inhibiteurs d'oxydation, des modificateurs de viscosité, des agents abaissant le point d'écoulement, des additifs antirouille, des inhibiteurs de corrosion, des désémulsionnants et des agents limitant le moussage.

20. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition d'huile lubrifiante est une huile pour moteur à piston fourreau.

5

10

15

20

25

30

35