



(11) **EP 2 271 731 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
05.06.2019 Bulletin 2019/23

(21) Numéro de dépôt: **09731363.9**

(22) Date de dépôt: **19.03.2009**

(51) Int Cl.:
C10M 129/70 ^(2006.01) **C10M 163/00** ^(2006.01)
C10N 10/02 ^(2006.01) **C10N 10/04** ^(2006.01)
C10N 30/04 ^(2006.01) **C10N 30/12** ^(2006.01)
C10N 40/26 ^(2006.01)

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2009/000287

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2009/125083 (15.10.2009 Gazette 2009/42)

(54) **LUBRIFIANT MARIN**
SCHMIERMITTEL FÜR SCHIFFE
MARINE LUBRICANT

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK TR

(30) Priorité: **20.03.2008 FR 0801532**

(43) Date de publication de la demande:
12.01.2011 Bulletin 2011/02

(73) Titulaire: **TOTAL MARKETING SERVICES**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• **DOYEN, Valérie**
F-38080 Four (FR)
• **HERAULT, Chantal**
F-69440 Saint Sorlin (FR)

(74) Mandataire: **Hirsch & Associés**
137, rue de l'Université
75007 Paris (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 1 696 021 **WO-A-2005/112575**
WO-A2-2009/065903 **CA-A1- 2 602 770**
US-A1- 2007 193 535

EP 2 271 731 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description**Domaine.**

5 **[0001]** La présente invention concerne un lubrifiant cylindre pour moteur marin deux temps utilisable à la fois avec des fiouls à haute teneur en soufre et des fiouls à basse teneur en soufre. Elle concerne plus particulièrement un lubrifiant présentant un pouvoir de neutralisation suffisant vis-à-vis de l'acide sulfurique formé lors de la combustion de fiouls à haute teneur en soufre, tout en limitant la formation de dépôts lors de l'utilisation de fiouls à basse teneur en soufre.

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

[0002] Les huiles marines utilisées dans les moteurs 2-temps lents à crosse, sont de deux types. Les huiles cylindre d'une part, assurant la lubrification de l'ensemble piston cylindre, et les huiles système d'autre part, assurant la lubrification de toutes les parties en mouvement hors l'ensemble piston cylindre. Au sein de l'ensemble piston cylindre, les résidus de combustion contenant des gaz acides sont en contact avec l'huile lubrifiante.

15 **[0003]** Les gaz acides se forment à partir de la combustion des fiouls; ce sont notamment des oxydes de soufre (SO_2 , SO_3), qui sont ensuite hydrolysés lors du contact avec l'humidité présente dans les gaz de combustion et/ou dans l'huile. Cette hydrolyse génère de l'acide sulfureux (HSO_3) ou sulfurique (H_2SO_4).

[0004] Pour préserver la surface des chemises et éviter une usure corrosive excessive, ces acides doivent être neutralisés, ce qui est généralement effectué par réaction avec les sites basiques inclus dans le lubrifiant.

20 **[0005]** La capacité de neutralisation d'une huile est mesurée par son BN ou Base Number en anglais, caractérisant sa basicité. Il est mesuré selon la norme ASTM D-2896 et est exprimé en équivalent en poids de potasse par gramme d'huile ou mg de KOH/g. Le BN est un critère classique permettant d'ajuster la basicité des huiles cylindre à la teneur en soufre du fioul utilisé, afin de pouvoir neutraliser la totalité du soufre contenu dans le carburant, et susceptible de se transformer en acide sulfurique par combustion et hydrolyse.

25 **[0006]** Ainsi, plus la teneur en soufre d'un fioul est élevée, plus le BN d'une huile marine doit être élevé. C'est pourquoi, on trouve sur le marché des huiles marines de BN variant de 5 à 100 mg KOH/g.

[0007] Des préoccupations environnementales ont induit, dans certaines zones et notamment les zones côtières, des exigences en matière de limitation du taux de soufre dans les fiouls utilisés sur les navires.

30 **[0008]** Ainsi, la réglementation MARPOL Annexe 6 (Régulations for the Prévention of air pollution from ships) de l'IMO (International Maritime Organisation) est entrée en vigueur en mai 2005. Elle prévoit une teneur maximum en soufre de 4.5% m/m des fiouls lourds ainsi que la création de zones à émission contrôlées en oxydes de soufre, appelées SECAs (SOx Emission Control Areas). Les navires entrant dans ces zones devront utiliser des fiouls à teneur maximale en soufre de 1.5% m/m ou tout autre traitement alternatif visant à limiter les émissions en SOx pour respecter les valeurs spécifiées. La notation % m/m désigne le pourcentage massique d'un composé par rapport au poids total de fioul ou composition lubrifiante dans laquelle il est inclus.

35 **[0009]** Les navires effectuant des routes trans-continentales utiliseront alors plusieurs types de fioul lourd en fonction des contraintes environnementales locales et ceci leur permettant d'optimiser leur coût d'opération.

[0010] Ainsi la plupart des navires porte-conteneurs actuellement en construction prévoient la mise en oeuvre de plusieurs bacs de soutage, pour un fioul 'haute mer' à teneur en soufre élevée d'une part et pour un fioul 'SECA' à teneur en soufre inférieure ou égale à 1.5% m/m d'autre part.

40 **[0011]** Le basculement entre ces deux catégories de fioul peut nécessiter l'adaptation des conditions d'opération du moteur, en particulier la mise en oeuvre de lubrifiants cylindre appropriés.

[0012] Actuellement, en présence de fioul à haute teneur en soufre (3.5% m/m et plus), on utilise des lubrifiants marins ayant un BN de l'ordre de 70.

45 **[0013]** En présence d'un fioul à basse teneur en soufre (1,5 % m/m et moins), on utilise des lubrifiants marins ayant un BN de l'ordre de 40.

[0014] Dans ces deux cas, on atteint alors une capacité de neutralisation suffisante car la concentration nécessaire en sites basiques apportés par les détergents surbasés du lubrifiant marin est atteinte, mais il est nécessaire de changer de lubrifiant à chaque changement de type de fioul.

50 **[0015]** De plus, chacun de ces lubrifiants a des limites d'utilisation découlant des observations suivantes : l'utilisation d'un lubrifiant cylindre de BN 70 en présence d'un fioul de faible teneur en soufre (1.5% m/m et moins) et à taux de graissage fixe, crée un excès important de sites basiques (BN fort) et un risque de déstabilisation des micelles de détergent surbasé non utilisées, qui contiennent des sels métalliques insolubles. Cette déstabilisation résulte en la formation de dépôts de sels métalliques insolubles (par exemple carbonate de calcium), principalement sur la couronne de piston, et à terme peut conduire à un risque d'usure excessive de type polissage chemise.

55 **[0016]** De ce fait, l'optimisation de la lubrification cylindre d'un moteur 2-temps lent requiert alors la sélection du lubrifiant avec le BN adapté au fioul et aux conditions opératoires du moteur. Cette optimisation réduit la flexibilité

d'opération du moteur et exige une technicité importante de l'équipage dans la définition des conditions dans lesquelles le basculement d'un type de lubrifiant sur l'autre doit être réalisé.

[0017] Afin de simplifier les manoeuvres, il serait donc souhaitable de disposer d'un lubrifiant cylindre unique pour moteur marin deux temps qui soit utilisable à la fois avec des fiouls à haute teneur en soufre et avec des fiouls à basse teneur en soufre.

Résumé de l'invention.

[0018] Le but de la présente invention est de fournir une huile lubrifiante qui puisse assurer une bonne lubrification du cylindre du moteur marin et pouvant aussi bien supporter les contraintes des fiouls à haute teneur en soufre et les contraintes des fiouls à basse teneur en soufre.

[0019] A cette fin, la présente invention propose un lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, comprenant une huile de base lubrifiante pour moteur marin et au moins un détergent surbasé à base de métaux alcalins ou alcalino terreux, caractérisé en ce qu'il contient en outre une quantité de 0,01 % à 10 %, de préférence de 0,1 % à 2 % en poids par rapport au poids total du lubrifiant, d'un ou plusieurs composés (A) choisis parmi les monoesters de mono acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone, et de monoalcools comportant au plus 6 atomes de carbone, les diesters d'acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone.

[0020] De façon surprenante, la Demanderesse a constaté que l'introduction de certains types de composés tensioactifs dans une formulation conventionnelle de lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé, conduit à augmenter fortement l'efficacité dudit lubrifiant conventionnel vis-à-vis de la neutralisation de l'acide sulfurique formé lors de la combustion de tout type de fiouls dont la teneur en soufre est inférieure à 4,5% dans un moteur marin 2-temps. L'amélioration de la performance concerne particulièrement la vitesse ou cinétique de neutralisation de l'acide sulfurique formé qui est sensiblement augmentée.

[0021] Ce différentiel de performance, entre un lubrifiant traditionnel de référence et le même lubrifiant additivé de tensioactif, est caractérisé par un indice d'efficacité de neutralisation mesuré à l'aide du test enthalpique décrit dans les exemples ci après.

[0022] De plus, la Demanderesse a constaté que l'introduction de ces composés tensioactifs est sans effet, ou présente un effet négligeable sur la valeur initial du BN dudit lubrifiant mesuré par la norme ASTM D- 2896.

[0023] En effet, la Demanderesse s'est aperçue que le BN n'apparaît pas être le seul critère déterminant pour l'adaptabilité du lubrifiant à la teneur en soufre du fioul utilisé. Bien que donnant une indication sur le potentiel de neutralisation, le BN n'est pas nécessairement représentatif de la disponibilité et de l'accessibilité des sites basiques constitutifs du BN vis-à-vis des molécules d'acide à neutraliser.

[0024] Ainsi sans vouloir être lié par une quelconque théorie, on peut envisager que ces composés tensioactifs n'apportent pas en eux-mêmes une basicité supplémentaire au lubrifiant dans lequel ils sont mis en solution. Par contre, leur balance hydrophilie/lipophilie (HLB) conduit, lors de leur introduction dans un lubrifiant à BN donné, à rendre plus accessible les sites basiques contenus dans les détergents surbasés du lubrifiant, et de ce fait à rendre plus efficace la réaction de neutralisation de l'acide sulfurique formé lors de la combustion du fioul.

[0025] Ceci permet de formuler un lubrifiant cylindre pour moteur marin 2-temps convenant à la fois pour les fiouls haute teneur en soufre et pour les fiouls basse teneur en soufre.

[0026] De préférence, la présente invention propose un lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé compris dans la gamme de 40 à 70 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, de préférence de 45 à 60, de préférence de 50 à 58.

[0027] Selon un mode de réalisation, le BN des lubrifiants selon la présente invention est compris entre 47 et 53, préférentiellement égal à 50.

[0028] Selon un autre mode de réalisation, le BN des lubrifiants selon la présente invention est compris entre 54 et 56, préférentiellement égal à 55.

[0029] Ou encore, le BN des lubrifiants selon la présente invention peut être compris entre 55 et 59, préférentiellement compris entre 56 et 58, préférentiellement égal à 57.

[0030] Selon un mode de réalisation, les composés (A) sont choisis parmi les di esters de mono acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone, et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone.

[0031] De préférence, les composés (A) sont des esters d'acides gras saturés choisis parmi les acides myristique, pentadécylique, palmitique, margarique, stéarique, nonadécylique, arachidique, hénéicosanoïque, béhénique.

[0032] De préférence, les composés (A) sont des esters d'alcools choisis parmi l'éthanol, le méthanol, le propanol, le butanol, l'éthylèneglycol, le néopentylglycol, le glycérol, le pentaerythritol, l'hexanediol, le triéthylèneglycol.

[0033] On préférera les esters des acides myristique, pentadécylique, palmitique, margarique, stéarique, nonadécylique arachidique, hénéicosanoïque béhénique et de l'éthanol, du méthanol, du propanol, du butanol, de l'éthylèneglycol, du néopentylglycol, du glycérol, du pentaerythritol, l'hexanediol, le triéthylèneglycol en particulier les mono et diesters.

[0034] Selon un mode de réalisation le lubrifiant cylindre comprend un ou plusieurs additifs fonctionnels choisis parmi

les additifs dispersants, anti usure, additifs anti mousse, additifs anti oxydants et/ou anti rouille.

[0035] Selon un mode de réalisation, le lubrifiant cylindre comprend au moins un détergent surbasé choisi dans le groupe constitué par les carboxylates, sulfonates, salicylates, naphthénates, phénates, et les détergents surbasés mixtes associant au moins deux de ces types de détergents, notamment le lubrifiant cylindre comprend au moins 10% d'un ou plusieurs composés détergents surbasés.

[0036] Selon un mode de réalisation, les détergents surbasés sont des composés à base de métaux choisis dans le groupe constitué du calcium, du magnésium, du sodium ou du baryum, préférentiellement le calcium ou le magnésium.

[0037] Selon un mode de réalisation les détergents sont surbasés par des sels insolubles métalliques choisis dans le groupe des carbonates, hydroxydes, oxalates, acétates, glutamates de métaux alcalins et alcalino terreux. De préférence, les détergents surbasés sont des carbonates de métaux alcalins ou alcalino terreux ou encore au moins un des détergents est surbasé par du carbonate de calcium.

[0038] Selon un autre mode de réalisation, le lubrifiant cylindre comprend au moins 0.1% d'un additif dispersant choisi dans la famille des PIB succinimides.

[0039] Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'un lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, comprenant une huile de base lubrifiante pour moteur marin et au moins un détergent surbasé à base de métaux alcalins ou alcalino terreux, caractérisé en ce qu'il contient en outre une quantité de 0,01 % à 10 % en poids par rapport au poids total du lubrifiant, d'un ou plusieurs composés (A) choisis parmi les esters de mono acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone comme lubrifiant cylindre unique utilisable avec tout type de fiouls dont la teneur en soufre est inférieure à 4,5% m/m, de préférence dont la teneur en soufre est comprise de 0,5% à 4 % m/m ou comme lubrifiant cylindre unique utilisable à la fois avec des fiouls à teneur en soufre inférieure à 1,5% m/m et avec des fiouls à teneur en soufre supérieure à 3% m/m ou pour prévenir la corrosion et/ou réduire la formation de dépôt de sels insolubles métalliques dans les moteurs marins deux temps lors de la combustion de tout type de fioul dont la teneur en soufre est inférieure à 4,5% m/m.

[0040] De préférence, le lubrifiant cylindre unique est utilisable à la fois avec des fiouls à teneur en soufre inférieure à 1,5% m/m et avec des fiouls à teneur en soufre supérieure à 2,5 %m/m.

[0041] De préférence, le lubrifiant cylindre unique est utilisable à la fois avec des fiouls à teneur en soufre inférieure à 1% m/m et avec des fiouls à teneur en soufre supérieure à 2,5 %m/m.

[0042] Selon un autre objet l'invention se rapporte à l'utilisation d'un ou plusieurs composés choisis parmi les esters de mono acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone, et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone, comme agents tensioactifs dans un lubrifiant cylindre ayant un BN, mesuré par la norme ASTM D-2896, supérieur ou égal à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, pour améliorer l'efficacité dudit lubrifiant cylindre vis-à-vis de la vitesse de neutralisation de l'acide sulfurique formé au cours de la combustion de tout type de fiouls dont la teneur en soufre est inférieure à 4,5% m/m dans un moteur marin deux temps.

[0043] De préférence, l'agent tensioactif est présent en quantité de 0,01 % à 10 % en poids, préférentiellement de 0,1 % à 2 % en poids par rapport au poids total du lubrifiant.

[0044] Selon un autre objet l'invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un lubrifiant tel que décrit plus haut dans lequel le composé (A) est ajouté en tant que composant distinct du lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant et comprenant éventuellement un ou plusieurs additifs fonctionnels ou par dilution d'un concentré d'additifs pour lubrifiant marin dans lequel le composé (A) est incorporé.

[0045] Selon un autre objet l'invention se rapporte à un concentré d'additifs, pour lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, ledit concentré comprenant de 0,05% à 30%, de préférence de 0,5% à 25%, ou comprenant de 15 à 80% en poids par rapport au poids total du concentré d'additif, d'un ou plusieurs composés (A) choisis parmi les diesters d'acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone, et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone.

[0046] De préférence dans les concentrés d'additifs selon l'invention, les esters sont des diesters de mono acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone, et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone.

[0047] De préférence, les composés (A) des concentrés additifs selon l'invention sont des esters d'acides gras saturés choisis parmi les acides myristique, pentadécylique, palmitique, margarique, stéarique, nonadécylique, arachidique, hénicosanoïque, béhénique.

[0048] De préférence, les composés (A) des concentrés additifs selon l'invention sont des esters d'alcools choisis parmi l'éthylèneglycol, le néopentylglycol, le glycérol, le pentaerythritol, l'hexanediol, le triéthylèneglycol.

[0049] On préférera, dans les concentrés additifs selon l'invention, les esters des acides myristique, pentadécylique, palmitique, margarique, stéarique, nonadécylique arachidique, hénicosanoïque béhénique et de l'éthylèneglycol, du néopentylglycol, du glycérol, du pentaerythritol, l'hexanediol, le triéthylèneglycol, en particulier les diesters des acides et alcools cités ci dessus.

Description détaillée des modes de réalisation de l'invention.Les esters comme tensio actifs :

[0050] Les tensioactifs sont des molécules possédant d'une part une chaîne à caractère lipophile (ou hydrophobe), et d'autre part un groupement à caractère hydrophile (ou tête polaire).

[0051] Les esters utilisés dans l'invention sont des tensioactifs non ioniques dont la tête polaire hydrophile est représentée par le motif formé par les groupements esters et les éventuels groupements hydroxyle non estérifiés, qui doivent donc être suffisamment proche les uns des autres pour constituer une telle « tête polaire ». Ainsi, dans les esters selon l'invention, les fonctions esters sont en nombre limité, préférentiellement une ou deux, et sont préférentiellement au plus distantes les unes des autres de quatre atomes de carbone comptés du côté oxygène de la fonction ester.

[0052] Les groupements hydroxyles non estérifiés sont également en nombre limité, préférentiellement pas plus de quatre, et situés en bêta ou gamma par rapport à l'oxygène du groupe COO de la ou des fonctions esters.

[0053] La partie lipophile est, elle, représentée par une ou plusieurs, préférentiellement au plus deux chaînes carbonées issues des acides gras, qui doivent donc comporter suffisamment d'atomes de carbone pour conférer un caractère lipophile suffisant à la molécule et être préférentiellement exemptes de groupement polaire et d'insaturation.

[0054] Dans l'invention, les esters sont utilisés seuls ou en mélange et sont choisis parmi les monoesters de mono acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone, et demonoalcools comportant au plus 6 atomes de carbone,

- les diesters d'acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone.

[0055] Par ailleurs, la chaîne aliphatique des acides gras saturés comprend de préférence de 14 à 22 atomes de carbone, préférentiellement de 18 à 20 atomes de carbones. La chaîne aliphatique de ces acides gras est préférentiellement linéaire, éventuellement substituée, de préférence par des groupements méthyl, éthyl ou propyl.

[0056] Ces acides sont par exemple et de préférence choisis parmi les acides myristique, pentadécylique, palmitique, margarique, stéarique, nonadécylique, arachidique, hénicosanoïque, béhénique..

[0057] Les alcools des esters selon l'invention comportent au plus 6 atomes de carbone. Ce sont des mono ou polyalcools, linéaires ou ramifiés. De préférence, ce sont au plus des tetraalcools. Ces alcools sont de préférence choisis parmi l'éthanol, le méthanol, le propanol, le butanol, l'éthylèneglycol, le néopentylglycol, le glycérol, le pentaerythritol, l'hexanediol, le triéthylèneglycol.

[0058] On préférera les esters des acides myristique, pentadécylique, palmitique, margarique, stéarique, nonadécylique arachidique, hénicosanoïque béhénique et de l'éthanol, du méthanol, du propanol, du butanol, de l'éthylèneglycol, du néopentylglycol, du glycérol, du pentaerythritol, l'hexanediol, le triéthylèneglycol en particulier les mono et diesters.

[0059] Parmi les esters préférés, on peut citer par exemple les esters méthyliques de l'acide stéarique, le monostéarate de glycérol, les mono et diesters de néopentyl glycol ou de l'éthylène glycol et des acides margarique et stéarique.

[0060] Du fait de leurs propriétés tensioactives faibles ou de leur caractère lipophile fort, ces composés sont stabilisés en solution dans la matrice de l'huile et ont tendance à déplacer les équilibres chimiques au sein des détergents surbasés. De ce fait les sites basiques apportés par les détergents surbasés sont plus accessibles ce qui rend plus efficace la réaction de neutralisation de l'acide sulfurique par ces sites basiques apportés par les détergents surbasés.

[0061] On note par ailleurs que ces composés n'apportent pas en eux-mêmes une basicité supplémentaire au lubrifiant dans lequel ils sont mis en solution.

[0062] Les quantités de tensioactifs utilisées dans l'invention vont de 0,01 % à 10 % en poids par rapport au poids total du lubrifiant.

[0063] La viscosité ou le niveau de gélification du lubrifiant final pouvant varier selon la nature du ou des esters choisis, on utilisera de préférence une quantité comprise dans la gamme allant de 0,1 % à 2 % en poids d'un ou plusieurs esters par rapport au poids total du lubrifiant. On pourra ainsi conserver au lubrifiant marin final selon l'invention, un grade viscosimétrique conforme aux spécifications d'usage.

BN des lubrifiants selon la présente invention.

[0064] Le BN des lubrifiants selon la présente invention est apporté par les détergents surbasés à base de métaux alcalins ou alcalino terreux. La valeur de ce BN mesurée selon ASTM D -2896 peut varier de 5 à 100 mg KOH/g dans les lubrifiants marins.

[0065] Un lubrifiant de valeur de BN fixée sera choisi en fonction des conditions d'utilisation desdits lubrifiants et notamment selon la teneur en soufre du fioul utilisé et en association avec les lubrifiants cylindre.

[0066] Les lubrifiants selon la présente invention sont adaptés à une utilisation comme lubrifiant cylindre, quelle que

soit la teneur en soufre du fioul utilisé comme combustible dans le moteur.

[0067] De ce fait les lubrifiants cylindre pour moteur marin deux temps selon l'invention ont un BN supérieur ou égal à 40, préférentiellement compris de 40 à 70.

[0068] Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, la formulation de lubrifiant a un niveau de BN, mesuré selon la norme ASTM D - 2896, intermédiaire entre les niveaux requis pour les teneurs limites en soufre des fiouls utilisés couramment, c'est-à-dire un BN compris entre 45 et 60, de préférence de 50 à 58, préférentiellement égal à 57, ou encore 55.

[0069] Selon un mode de réalisation, le BN des lubrifiants selon la présente invention est compris entre 47 et 53, préférentiellement égal à 50.

[0070] Selon un autre mode de réalisation, le BN des lubrifiants selon la présente invention est compris entre 54 et 56, préférentiellement égal à 55.

[0071] Ou encore, le BN des lubrifiants selon la présente invention peut être compris entre 55 et 59, préférentiellement compris entre 56 et 58, préférentiellement égal à 57.

[0072] Les formulations de lubrifiants selon l'invention incluent des tensio actifs de type esters tels que décrits plus haut, permettant une accessibilité accrue des sites basiques apportés par des détergents surbasés, de façon à neutraliser l'acide de façon au-moins aussi efficace que des formulations conventionnelles de BN plus élevé.

[0073] Par exemple une formulation lubrifiante selon l'invention ayant un BN de 55, ou 57 aura au moins la même efficacité de neutralisation de l'acide sulfurique qu'une formulation traditionnelle de BN de 70.

[0074] Les huiles de BN 55 ou 57 conventionnelles, ainsi reformulées selon l'invention permettent de prévenir correctement les problèmes de corrosion lors de l'emploi de fiouls à haute teneur en soufre (de l'ordre de 3 % m/m ou plus).

[0075] Une huile selon la présente invention permet également une réduction de la formation de dépôts de sels insolubles métalliques apportant le surbasage (par exemple CaCO_3) lors de l'utilisation de fiouls basse teneur en soufre (1,5 % m/m et moins, par exemple moins de 1%), cette réduction est directement liée à l'abaissement du BN rendu possible dans la présente configuration de formulation.

[0076] Par ailleurs, les lubrifiants selon la présente invention conservent une capacité de détergence suffisante lorsqu'ils sont formulés à la fois pour une utilisation avec des fiouls à basse et haute teneur en soufre, puisque leur BN (et donc la quantité de détergents présente) peut être fixé à un niveau intermédiaire entre celui requis pour les deux catégories de fiouls.

[0077] De préférence, les lubrifiants selon la présente invention ne sont pas sous forme d'émulsion ni de microémulsion huile dans eau ou eau dans huile où le BN est essentiellement apporté par des composés présents dans la phase aqueuse.

Les détergents surbasés.

[0078] Les détergents surbasés utilisés dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention sont bien connus de l'homme de métier.

[0079] Les détergents communément utilisés dans la formulation de compositions lubrifiantes sont typiquement des composés anioniques comportant une longue chaîne hydrocarbonée lipophile et une tête hydrophile. Le cation associé est typiquement un cation métallique d'un métal alcalin ou alcalino-terreux.

[0080] Les détergents sont préférentiellement choisis parmi les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux d'acides carboxyliques, sulfonates, salicylates, naphthénates, ainsi que les sels de phénates.

[0081] Les métaux alcalins et alcalino terreux sont préférentiellement le calcium, le magnésium, le sodium ou le baryum.

[0082] Ces sels métalliques peuvent contenir le métal en quantité approximativement stoechiométrique ou bien en excès (en quantité supérieure à la quantité stoechiométrique). Dans ce dernier cas, on a affaire à des détergents dits surbasés.

[0083] Le métal en excès apportant le caractère surbasé au détergent se présente sous la forme de sels métalliques insolubles dans l'huile, par exemple carbonate, hydroxyde, oxalate, acétate, glutamate, préférentiellement carbonate.

[0084] Dans un même détergent surbasé, les métaux de ces sels insolubles peuvent être les mêmes que ceux des détergents solubles dans l'huile ou bien être différents. Ils sont préférentiellement choisis parmi le calcium, le magnésium, le sodium ou le baryum.

[0085] Les détergents surbasés se présentent ainsi sous forme de micelles composées de sels métalliques insolubles maintenues en suspension dans la composition lubrifiante par les détergents sous forme de sels métalliques solubles dans l'huile.

[0086] Ces micelles peuvent contenir un ou plusieurs types de sels métalliques insolubles, stabilisés par un ou plusieurs types détergents.

[0087] Les détergents surbasés comportant un seul type de sel métallique soluble détergent seront généralement nommés d'après la nature de la chaîne hydrophobe de ce dernier détergent.

[0088] Ainsi, ils seront dits de type phénate, salicylate, sulfonate, naphthénate selon que ce détergent est respectivement un phénate, salicylate, sulfonate, ou naphthénate.

[0089] Les détergents surbasés seront dits de type mixte si les micelles comprennent plusieurs types de détergents, différents entre eux par la nature de leur chaîne hydrophobe.

[0090] Pour une utilisation dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention, les sels métalliques solubles dans l'huile seront préférentiellement des phénates, des sulfonates des salicylates, et des détergents mixtes phénate - sulfonate et /ou salicylates de calcium, magnésium, sodium ou baryum.

[0091] Selon un mode préféré de la présente invention, le sel de métal insoluble apportant le caractère surbasé est le carbonate de calcium.

[0092] Les détergents surbasés utilisés dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention seront préférentiellement des phénates, des sulfonates, des salicylates et des détergents mixtes phénates - sulfonates - salicylates, surbasés au carbonate de calcium.

[0093] Selon un mode de réalisation de la présente invention, on utilise au moins 10 % d'un ou plusieurs composés détergents surbasés, apportant la basicité au lubrifiant en quantité suffisante pour neutraliser les acides formés lors de la combustion.

[0094] La quantité de détergents surbasés est déterminée classiquement pour atteindre le BN ciblé.

Les huiles de base.

[0095] En général, les huiles de base utilisées pour la formulation de lubrifiants selon la présente invention peuvent être des huiles d'origine minérales, synthétiques ou végétales ainsi que leurs mélanges.

[0096] Les huiles minérales ou synthétiques généralement utilisées dans l'application appartiennent à l'une des classes définies dans la classification API telle que résumée ci-dessous :

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

[0097] Les huiles minérales de Groupe 1 peuvent être obtenues par distillation de bruts naphténiques ou paraffiniques sélectionnés puis purification de ces distillats par des procédés tels l'extraction au solvant, le déparaffinage au solvant ou catalytique, l'hydrotraitement ou l'hydrogénation.

[0098] Les huiles des Groupes 2 et 3 sont obtenues par des procédés de purification plus sévères, par exemple une combinaison parmi l'hydrotraitement, l'hydrocraquage, l'hydrogénation et le déparaffinage catalytique.

[0099] Les exemples de bases synthétiques de Groupe 4 et 5 incluent les poly-alpha oléfines, les polybutènes, les polyisobutènes, les alkylbenzènes.

[0100] Ces huiles de base peuvent être utilisées seules ou en mélange. Une huile minérale peut être combinée avec une huile synthétique.

[0101] Les huiles cylindres pour moteurs marins diesel 2-temps ont un grade viscosimétrique SAE-40 à SAE-60, généralement préférentiellement SAE-50 équivalent à une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 16.3 et 21.9 mm²/s. Selon les usages de la profession, on préfère formuler des huiles cylindres pour moteurs marins diesel 2-temps ayant une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 18 et 21,5, préférentiellement entre 19 et 21,5. Cette viscosité peut être obtenue par mélange d'additifs et d'huiles de base par exemple contenant des bases minérales de Groupe 1 telles des bases Neutral Solvant (par exemple 500NS ou 600 NS) et le Brightstock. Toute autre combinaison de bases minérales, synthétiques ou d'origine végétale ayant, en mélange avec les additifs, une viscosité compatible avec le grade SAE-50 peut être utilisée.

[0102] Typiquement, une formulation classique de lubrifiant cylindre pour moteurs diesels marins 2-temps lents est de grade SAE 40 à SAE60, préférentiellement SAE50 (selon la classification SAE J300) et comprend au moins 50% en poids d'huile de base lubrifiante d'origine minérale et/ou synthétique, adaptée à l'utilisation en moteur marin, par exemple, de classe API Groupe 1 c'est-à-dire obtenue par distillation de bruts sélectionnés puis purification de ces distillats par des procédés tels l'extraction au solvant, le déparaffinage au solvant ou catalytique, l'hydrotraitement ou l'hydrogénation. Leur Indice de Viscosité (VI) est compris en 80 et 120 ; leur teneur en soufre est supérieure à 0.03 % et leur teneur en saturé inférieure à 90 %.

Les additifs fonctionnels.

[0103] La formulation de lubrifiant selon la présente invention peut également contenir des additifs fonctionnels adaptés à leur utilisation, par exemple additifs dispersants, anti usure, additifs anti mousse, additifs anti oxydants et/ou anti rouille. Ceux ci sont connus de l'homme du métier. Ces additifs sont généralement présents à une teneur en poids de 0,1 à 5%.

Additifs dispersants.

[0104] Les dispersants sont des additifs bien connus employés dans la formulation de composition lubrifiante, notamment pour application dans le domaine marin. Leur rôle premier est de maintenir en suspension les particules présentes initialement ou apparaissant dans la composition lubrifiante au cours de son utilisation dans le moteur. Ils préviennent leur agglomération en jouant sur l'encombrement stérique. Ils peuvent présenter également un effet synergique sur la neutralisation.

[0105] Les dispersants utilisés comme additifs pour lubrifiant contiennent typiquement un groupement polaire, associé à une chaîne hydrocarbonée relativement longue, contenant généralement de 50 à 400 atomes de carbone. Le groupement polaire contient typiquement au moins un élément azote, oxygène ou phosphore.

[0106] Les composés dérivés de l'acide succinique sont des dispersants particulièrement utilisés comme additifs de lubrification. On utilise en particulier les succinimides, obtenues par condensation d'anhydrides succiniques et d'amines, les esters succiniques obtenus par condensation d'anhydrides succiniques et d'alcools ou polyols.

[0107] Ces composés peuvent être ensuite traités par divers composés notamment soufre, oxygène, formaldéhyde, acides carboxyliques et composés contenant du bore ou du zinc pour produire par exemple des succinimides boratées ou des succinimides bloqués au zinc.

[0108] Les bases de Mannich, obtenues par polycondensation de phénols substitués par des groupements alkyls, de formaldéhyde et d'amines primaires ou secondaires, sont également des composés utilisés comme dispersants dans les lubrifiants.

[0109] Selon un mode de réalisation de la présente invention, on utilise au moins 0.1 % d'un additif dispersant. On pourra utiliser un dispersant dans la famille des PIB succinimides par exemple boratés ou bloqués au zinc.

Autres additifs fonctionnels.

[0110] Les compositions lubrifiantes selon la présente invention peuvent également éventuellement contenir d'autres additifs,

[0111] On citera par exemple des additifs anti-usure, pouvant par exemple être choisis dans la famille des dithiophosphates de zinc, des additifs anti oxydant / anti rouille, par exemple détergents organo métalliques ou thiadiazoles, et des additifs anti mousse pour contrer l'effet des détergents, pouvant être par exemple des polymères polaires tels que polyméthylsiloxanes, polyacrylates.

[0112] Selon la présente invention, les compositions des lubrifiants décrites se réfèrent aux composés pris séparément avant mélange, étant entendu que lesdits composés peuvent ou non conserver la même forme chimique avant et après mélange. De préférence, les lubrifiants selon la présente invention obtenus par mélange des composés pris séparément ne sont pas sous forme d'émulsion ni de microémulsion.

[0113] Les composés tensioactifs contenus dans les lubrifiants selon la présente invention peuvent notamment être incorporés dans un lubrifiant en tant qu'additif distinct, par exemple pour augmenter l'efficacité de neutralisation d'une formulation lubrifiante classique déjà connue.

[0114] Les tensioactifs selon l'invention sont dans ce cas inclus de préférence dans une formulation classique de lubrifiant cylindre pour moteurs diesels marins 2-temps lents de grade SAE 40 à SAE60, préférentiellement SAE50 (selon la classification SAE J300).

[0115] Cette formulation classique comprend :

- au moins 50% en poids d'huile de base lubrifiante d'origine minérale et/ou synthétique, adaptée à l'utilisation en moteur marin, par exemple, de classe API Groupe 1 c'est-à-dire obtenue par distillation de bruts sélectionnés puis purification de ces distillats par des procédés tels l'extraction au solvant, le déparaffinage au solvant ou catalytique, l'hydrotraitement ou l'hydrogénation. Leur Indice de Viscosité (VI) est compris en 80 et 120 ; leur teneur en soufre est supérieure à 0.03 % et leur teneur en saturé inférieure à 90 %
- au moins 10 % d'un ou plusieurs composés détergents surbasés, apportant la basicité au lubrifiant en quantité suffisante pour neutraliser les acides formés lors de la combustion, pouvant par exemple être choisi parmi les détergents de type sulfonate, phénate, salicylate;

- au moins 0.1 % d'un additif dispersant pouvant par exemple être choisi dans la famille des PIB succinimides, et dont le rôle premier est de maintenir en suspension les particules présentes initialement ou apparaissant dans la composition lubrifiante au cours de son utilisation dans le moteur ; il présente également un effet synergique sur la neutralisation,
- et éventuellement des agents anti-mousse, anti-oxydants, et/ou anti-rouille, et/ou anti-usure comme par exemple ceux de la famille des dithiophosphates de zinc.

[0116] Tous les pourcentages massiques exprimés sont rapportés au poids total de la composition lubrifiante.

Concentrés d'additifs pour lubrifiants marins.

[0117] Les composés tensioactifs de type ester contenus dans les lubrifiants selon la présente invention peuvent aussi être intégrés dans un concentré d'additif pour lubrifiant marin.

[0118] Les concentrés d'additifs pour lubrifiant cylindre marin sont généralement constitués d'un mélange des constituants décrits plus haut, détergents, dispersants, autres additifs fonctionnels, huile de base de pré-dilution, dans des proportions permettant d'obtenir après dilution dans une huile de base des lubrifiants cylindres ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant. Ce mélange contient généralement, par rapport au poids total de concentré, une teneur en détergent supérieure à 80%, de préférence supérieure à 90%, une teneur en additif dispersant de 2 à 15%, de préférence 5 à 10%, un teneur en autres additifs fonctionnels de 0 à 5% de préférence de 0,1 à 1%.

[0119] Le concentré d'additif pour lubrifiant marin comprend un ou plusieurs agents tensioactifs de type ester dans une proportion permettant d'obtenir une quantité de tensioactif dans le lubrifiant cylindre selon l'invention de 0,01% à 10% de préférence de 0,1 à 2%.

[0120] Ainsi, le concentré d'additif pour lubrifiant marin contient par rapport au poids total de concentré de 0,05% à 30%, de préférence de 0,5 à 25% en poids, d'un ou plusieurs composés (A) choisis parmi les diesters d'acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone.

[0121] Le concentré d'additifs contient de 15% à 80% en poids par rapport au poids total du concentré d'additif, d'un ou plusieurs composés (A) tels que définis ci-dessus.

[0122] Tous ces pourcentages sont exprimés en poids par rapport au poids total du concentré qui contient également de l'huile de base en faible quantité, mais suffisante pour faciliter la mise en oeuvre dudit concentré d'additifs.

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

[0123] Cette mesure est caractérisée par un indice d'efficacité de neutralisation mesuré selon la méthode du test enthalpique décrite précisément dans les exemples et dans laquelle l'avancement de la réaction exothermique de neutralisation est suivie par l'élévation de la température observée lorsque le lubrifiant contenant les sites basiques est mis en présence d'acide sulfurique.

[0124] Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux exemples et au mode de réalisation décrits et représentés, mais elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art.

Exemples :

Exemple 1 : cet exemple vise à décrire le test enthalpique permettant de mesurer l'efficacité de neutralisation des lubrifiants vis-à-vis de l'acide sulfurique

[0125] La disponibilité ou accessibilité des sites basiques inclus dans un lubrifiant, notamment lubrifiant cylindre pour moteur marin deux temps, vis-à-vis des molécules d'acide, peut être quantifiée par un essai dynamique de suivi de la vitesse ou cinétique de neutralisation.

Principe :

[0126] Les réactions de neutralisation acide-base sont généralement exothermiques et on peut donc mesurer le dégagement de chaleur obtenu par réaction d'acide sulfurique sur les lubrifiants à tester. Ce dégagement est suivi par l'évolution de la température au cours du temps dans un réacteur adiabatique de type DEWAR.

[0127] A partir de ces mesures, on peut calculer un indice quantifiant l'efficacité d'un lubrifiant additivé selon la présente invention par rapport à un lubrifiant pris comme référence.

[0128] Cet indice est calculé par rapport à l'huile de référence à laquelle on attribue la valeur de 100. C'est le rapport

entre les durées de réaction de neutralisation de la référence (S_{ref}) et de l'échantillon mesuré (S_{mes}) :

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

[0129] Les valeurs de ces durées de réaction de neutralisation, qui sont de l'ordre de quelques secondes, sont déterminées à partir des courbes d'acquisition de l'augmentation de la température en fonction du temps lors de la réaction de neutralisation. (Voir courbe figure 1).

[0130] La durée S est égale à la différence $t_f - t_i$ entre le temps à la température de fin de réaction et le temps à la température de début de réaction.

[0131] Le temps t_i à la température de début de réaction correspond à la première élévation de température après mise en route de l'agitation.

[0132] Le temps t_f à la température finale de réaction est celui à partir duquel le signal de température reste stable pendant une durée supérieure ou égale à la demi durée de réaction.

[0133] Le lubrifiant est d'autant plus efficace qu'il conduit à de courtes durées de neutralisation et donc à un indice élevé.

Matériel utilisé :

[0134] Les géométries du réacteur et de l'agitateur ainsi que les conditions opératoires ont été choisies de façon à se placer en régime chimique, où l'effet des contraintes diffusionnelles dans la phase huile est négligeable.

[0135] De ce fait dans la configuration du matériel utilisé, la hauteur de fluide doit être égale au diamètre intérieur du réacteur, et l'hélice d'agitation doit être positionnée à environ 1/3 de la hauteur du fluide.

[0136] L'appareillage est constitué d'un réacteur adiabatique de type cylindrique de 300 ml, dont le diamètre interne est de 52 mm et la hauteur interne de 185 mm, d'une tige d'agitation munie d'une hélice à pales inclinées, de 22 mm de diamètre ; le diamètre des pales est compris entre 0.3 et 0.5 fois le diamètre du DEWAR, c'est-à-dire de 15,6 à 26 mm.

[0137] La position de l'hélice est fixée à une distance d'environ 15 mm du fonds du réacteur. Le système d'agitation est entraîné par un moteur à vitesse variable de 10 à 5000 tours par minute et d'un système d'acquisition de la température en fonction du temps.

[0138] Ce système est adapté à la mesure de durées de réaction de l'ordre de 5 à 20 secondes et à la mesure d'élévation de température de quelques dizaines de degrés à partir d'une température d'environ 20°C à 35°C, de préférence environ 30°C. La position du système d'acquisition de la température dans le DEWAR est fixe.

[0139] Le système d'agitation sera réglé de telle sorte que la réaction se produise en régime chimique : dans la configuration de la présente expérience, la vitesse de rotation est réglée à 2000 tours par minute, et la position du système est fixe.

[0140] Par ailleurs, le régime chimique de la réaction est également dépendant de la hauteur d'huile introduite dans le DEWAR, qui doit être égale au diamètre de celui-ci, et qui correspond dans le cadre de cette expérience à une masse d'environ 86 g du lubrifiant testé.

[0141] Pour tester les lubrifiants de BN 70, on introduit ici dans le réacteur la quantité d'acide correspondant à la neutralisation de 55 points de BN.

[0142] On introduit dans le réacteur 4.13 g d'acide sulfurique concentré à 95% et 85.6 g de lubrifiant à tester, pour un lubrifiant de BN 70 par exemple, neutralisé à 55 points de BN.

[0143] Après mise en place du système d'agitation à l'intérieur du réacteur de manière à ce que l'acide et le lubrifiant se mélangent bien et de façon répétable entre deux essais, l'agitation est démarrée afin de suivre la réaction en régime chimique. Le système d'acquisition est permanent.

Mise en oeuvre du test enthalpique - calibration :

[0144] Pour calculer les indices d'efficacité des lubrifiants selon la présente invention par la méthode ci-dessus décrite, nous avons choisi de prendre comme référence le temps de réaction de neutralisation mesuré pour une huile cylindre pour moteur marin deux temps de BN 70 (mesuré par ASTM D-2896), ne comportant pas d'additif tensio actif selon la présente invention.

[0145] Cette huile est obtenue à partir d'une base minérale obtenue par mélange d'un distillat de masse volumique à 15°C comprise entre 880 et 900 Kg/m³ avec un résidu de distillation de masse volumique comprise entre 895 et 915 Kg/m³ (Brightstock) dans un rapport distillat / résidu de 3.

[0146] A cette base est ajouté un concentré dans lequel on retrouve un sulfonate de calcium de BN égal à 400 mg KOH/g, un dispersant, un phénate de calcium de BN égal à 250 mg KOH/g en quantité nécessaire pour obtenir un lubrifiant de BN 70 mg KOH/g.

[0147] Le lubrifiant ainsi obtenu a une viscosité à 100°C comprise entre 18 et 20.5 mm²/s.

EP 2 271 731 B1

[0148] Le temps de réaction de neutralisation de cette huile (ci après référence Href) est de 10.3 secondes et son indice d'efficacité de neutralisation est fixé à 100.

[0149] Deux autres échantillons de lubrifiant de BN 55 et 40 sont préparés à partir du même concentré d'additifs dilué respectivement par 1.25 et 1.7 selon le BN souhaité et d'une base lubrifiante dont le mélange du distillat et du résidu est adapté pour obtenir en final une viscosité à 100°C comprise entre 19 et 20.5 mm²/s.

[0150] Ces deux échantillons, ci après référencé H55 et H40 sont également exempts d'additifs d'additif tensioactif selon la présente invention.

[0151] Le tableau 1 ci-après présente les valeurs des indices de neutralisation obtenus pour les échantillons de BN 40 et 55 préparés par dilution des additifs inclus dans l'huile de référence de BN 70.

Tableau 1

	BN	Indice d'efficacité de neutralisation
Href	70	100
H 55	55	88
H 40	40	77

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

[0152] La référence est l'huile cylindre pour moteur marin deux temps de BN 70, non additivée selon la présente invention, et référencé Href dans l'exemple précédent.

[0153] Les échantillons additivés de BN 55 à tester sont préparés à partir du lubrifiant non additivé référencé H 55 dans l'exemple précédent.

[0154] Ces échantillons sont obtenus par mélange dans un bêcher, à la température de 60°C, sous agitation suffisante pour homogénéiser le mélange du lubrifiant H55 à additiver et du tensioactif de type ester sélectionné. Pour un mélange de teneur x % m/m en tensioactif :

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

[0155] Le tableau 2 ci après regroupe les valeurs des indices d'efficacité des différents échantillons ainsi préparés.

[0156] Les BN des lubrifiants avant et après introduction des tensioactifs selon la présente invention ont également été mesurés selon la norme ASTM D-2896.

Tableau 2

N°	Lubrifiant non additivé	Additifs	%m/m additif	Indice d'efficacité de neutralisation	BN ASTM D2896
1	Href (BN 70)			100	70
2	H 55			88	54,8
3		Diesters de néopenthyol glycol et d'acide stéarique (Priolube 1973)	0,5	108	54,4
4*		Mono stéarate d'éthylène glycol (kemester EGMS Flakes)	0,5	105	55,2
5*		Monostéarate de glycérol (Kemester 5500 Flakes)	0,5	111	54,5
6		Méthyle stéarate	0,5	111	55
7		Butyle stéarate	0,5	108	54,9
8*		2-ethylhexhyl-2ethyl hexanoate (acide en C8, alcool en C8, Hatcol 2976)	0,5	91	55,1

(suite)

N°	Lubrifiant non additivé	Additifs	%m/m additif	Indice d'efficacité de neutralisation	BN ASTM D2896
9*		Oléate de méthyle (acide insaturé, Kemester 104W BHT)	0,5	86	54,8
10*		Ester de l'acide décanoïque et de l'acide octanoïque et du 2 ethyl(hydroxyméthyl) -1,3 propanediol (acides en C8 et C10, Hatcol 2938)	0,5	91	54,4
11		Myristate de méthyle (acide en C14)	0,5	99	54,6
12		Méthyl béhénate C22	0.5	105	54,8
* Exemple ne faisant pas partie de l'invention					

[0157] On constate que les lubrifiants additivés selon la présente invention (N°3, 6 et 7 et 11-12) présentent, à BN 55, un indice d'efficacité de neutralisation supérieur à celui de la même huile de BN 55 non ainsi additivée.

[0158] Presque toutes les huiles de BN 55 additivées selon la présente invention ont un indice d'efficacité de neutralisation supérieur à celui d'une huile de BN 70 non ainsi additivée prise comme référence.

[0159] On peut par ailleurs remarquer que pour les huiles additivées avec des esters hors de la définition de l'invention (ex 8-10), les indices d'efficacité de neutralisation sont très peu voire pas du tout améliorés.

[0160] Les valeurs d'indice calculées pour les huiles de BN 55 selon la présente invention sont globalement de 12 à 25% supérieures à la référence, alors même que l'introduction des additifs selon la présente invention n'a peu ou pas d'influence sur la valeur de leur BN.

Revendications

1. Lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, comprenant une huile de base lubrifiante pour moteur marin et au moins un détergent surbasé à base de métaux alcalins ou alcalino terreux, **caractérisé en ce qu'il** contient en outre une quantité de 0,01 % à 10 % en poids par rapport au poids total du lubrifiant, d'un ou plusieurs composés (A) choisis parmi :

- les monoesters de mono acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone et de monoalcools comportant au plus 6 atomes de carbone,
- les diesters d'acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone.

2. Lubrifiant cylindre selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le ou les composés (A) sont choisis parmi les diesters d'acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone et d'alcools choisis dans le groupe consistant en l'éthylène glycol, le néopentyl glycol, le glycérol, le pentaérythritol, l'hexanediol et le triéthylène glycol.

3. Lubrifiant cylindre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les composés (A) ont des groupements hydroxyles non estérifiés, préférentiellement pas plus de quatre, qui sont situés en bêta ou gamma par rapport à l'oxygène du groupe COO qui est relié par une simple liaison à l'atome de carbone de la ou des fonctions esters.

4. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les acides gras sont choisis parmi les acides myristique, pentadécylique, palmitique, margarique, stéarique, nonadécylique, arachidique, hénéicosanoïque, béhénique.

5. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications 1, 3 et 4 **caractérisé en ce que** les alcools sont choisis parmi l'éthanol, le méthanol, le propanol, le butanol, l'éthylèneglycol, le néopentylglycol, le glycérol, le pentaérythritol, l'hexanediol, le triéthylèneglycol.

6. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant de 0,1 % à 2 % en poids de composés (A) par rapport au poids total du lubrifiant.
- 5 7. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 compris dans la gamme de 40 à 70 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, de préférence de 45 à 60, de préférence de 50 à 58 ou compris dans la gamme de 47 à 53 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, de préférence égal à 50 ou compris dans la gamme de 54 à 56 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, de préférence égal à 55, ou compris dans la gamme de 55 à 59 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, de préférence de 56 à 58, de préférence égal à 57.
10
8. Lubrifiant cylindre selon l'une des revendications précédentes, qui comprend au moins un détergent surbasé choisi dans le groupe constitué par les carboxylates, sulfonates, salicylates, naphthénates, phénates, et les détergents surbasés mixtes associant au moins deux de ces types de détergents, de préférence qui comprend au moins 10% d'un ou plusieurs composés détergents surbasés ; de préférence les détergents surbasés sont des composés à base de métaux choisis dans le groupe constitué du calcium, du magnésium, du sodium ou du baryum, préférentiellement le calcium ou le magnésium ; avantageusement les détergents sont surbasés par des sels insolubles métalliques choisis dans le groupe des carbonates, hydroxydes, oxalates, acétates, glutamates de métaux alcalins et alcalino terreux, préférentiellement les détergents surbasés sont des carbonates de métaux alcalins ou alcalino terreux ; plus préférentiellement au moins un des détergents est surbasé par du carbonate de calcium.
15
20
9. Lubrifiant cylindre selon l'une des revendications précédentes, qui comprend au moins 0.1% d'un additif dispersant choisi dans la famille des PIB succinimides.
- 25 10. Utilisation d'un lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, comprenant une huile de base lubrifiante pour moteur marin et au moins un détergent surbasé à base de métaux alcalins ou alcalino terreux, **caractérisé en ce qu'il** contient en outre une quantité de 0,01 % à 10 % en poids par rapport au poids total du lubrifiant, d'un ou plusieurs composés (A) choisis parmi les esters de mono acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone comme lubrifiant cylindre unique utilisable avec tout type de fiouls dont la teneur en soufre est inférieure à 4,5% m/m, de préférence dont la teneur en soufre est comprise de 0,5% à 4 % m/m ou comme lubrifiant cylindre unique utilisable à la fois avec des fiouls à teneur en soufre inférieure à 1,5% m/m et avec des fiouls à teneur en soufre supérieure à 3% m/m ou pour prévenir la corrosion et/ou réduire la formation de dépôt de sels insolubles métalliques dans les moteurs marins deux temps lors de la combustion de tout type de fioul dont la teneur en soufre est inférieure à 4,5% m/m.
30
35
- 40 11. Utilisation d'un ou plusieurs composés (A) choisis parmi les esters de mono acides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone comme agent tensioactif dans les lubrifiants cylindre ayant un BN, mesuré par la norme ASTM D-2896, supérieur ou égal à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, pour améliorer l'efficacité dudit lubrifiant cylindre vis-à-vis de la vitesse de neutralisation de l'acide sulfurique formé au cours de la combustion de tout type de fiouls dont la teneur en soufre est inférieure à 4,5% m/m, notamment dans un moteur marin deux temps.
- 45 12. Utilisation selon la revendication précédente, dans laquelle l'agent tensioactif est présent en quantité de 0,01 % à 10 % en poids, préférentiellement de 0,1 % à 2 % en poids par rapport au poids total du lubrifiant.
13. Utilisation selon l'une des revendications 10 à 12 dans laquelle les composés (A) sont choisis parmi les monoesters, de préférence de monoalcool, et les diesters.
- 50 14. Utilisation selon l'une des revendications 10 à 13, dans laquelle le lubrifiant cylindre présente les caractéristiques telles que définies dans l'une quelconque des revendications 2 à 9.
- 55 15. Procédé de fabrication d'un lubrifiant selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le composé A est ajouté en tant que composant distinct du lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant et comprenant éventuellement un ou plusieurs additifs fonctionnels ou par dilution d'un concentré d'additifs pour lubrifiant marin dans lequel le composé A est incorporé.

Patentansprüche

1. Zylinderschmiermittel mit einer BN, bestimmt gemäß der Norm ASTM D-2896, größer oder gleich 40 Milligramm Kaliumchlorid pro Gramm Schmiermittel, umfassend ein Öl auf Schmierbasis für einen Schiffsmotor und mindestens ein überbasisches Detergens auf der Basis von Alkali- oder Erdalkalimetallen, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieses außerdem eine Menge von 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, im Verhältnis zum Gesamtgewicht des Schmiermittels, einer oder mehrerer Verbindungen (A) enthält, ausgewählt aus:
 - Monoestern von gesättigten Monofettsäuren, umfassend mindestens 14 Kohlenstoffatome, und von Monoalkoholen, umfassend höchstens 6 Kohlenstoffatome,
 - Diestern von gesättigten Fettsäuren, umfassend mindestens 14 Kohlenstoffatome, und von Alkoholen, umfassend höchstens 6 Kohlenstoffatome.
2. Zylinderschmiermittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindung oder Verbindungen (A) ausgewählt ist oder sind aus Diestern von gesättigten Fettsäuren, umfassend mindestens 14 Kohlenstoffatome, und von Alkoholen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglykol, Neopentylglykol, Glycerin, Pentaerythrit, Hexandiol und Triethylenglykol.
3. Zylinderschmiermittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindungen (A) nicht-veresterte Hydroxylgruppen aufweisen, vorzugsweise nicht mehr als vier, welche in Stellung beta oder gamma im Verhältnis zum Sauerstoff der Gruppe COO angeordnet sind, die durch eine Einfachbindung an das Kohlenstoffatom der Esterfunktion oder Esterfunktionen gebunden ist.
4. Zylinderschmiermittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fettsäuren ausgewählt sind aus Myristin-, Pentadecyl-, Palmitin-, Margaritin-, Stearin-, Nonadecyl-, Arachidin-, Heneicosan-, Behensäure.
5. Zylinderschmiermittel nach einem der Ansprüche 1, 3 und 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Alkohole ausgewählt sind aus Ethanol, Methanol, Propanol, Butanol, Ethylenglykol, Neopentylglykol, Glycerin, Pentaerythrit, Hexandiol, Triethylenglykol.
6. Zylinderschmiermittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Verbindungen (A) im Verhältnis zum Gesamtgewicht des Schmiermittels.
7. Zylinderschmiermittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einer BN, bestimmt gemäß der Norm ASTM D-2896, im Bereich von 40 bis 70 Milligramm Kaliumchlorid pro Gramm Schmiermittel, vorzugsweise von 45 bis 60, vorzugsweise von 50 bis 58, oder im Bereich von 47 bis 53 Milligramm Kaliumchlorid pro Gramm Schmiermittel, vorzugsweise gleich 50, oder im Bereich von 54 bis 56 Milligramm Kaliumchlorid pro Gramm Schmiermittel, vorzugsweise gleich 55, oder im Bereich von 55 bis 59 Milligramm Kaliumchlorid pro Gramm Schmiermittel, vorzugsweise von 56 bis 58, vorzugsweise gleich 57.
8. Zylinderschmiermittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welches mindestens ein überbasisches Detergens umfasst, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylaten, Sulfonaten, Salicylaten, Naphthenaten, Phenaten, und gemischten überbasischen Detergentien, die mindestens zwei dieser Typen von Detergentien assoziieren, welches vorzugsweise mindestens 10 % einer oder mehrerer überbasischer Detergensverbindungen umfasst; wobei die überbasischen Detergentien vorzugsweise Verbindungen auf der Basis von Metallen sind, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Calcium, Magnesium, Natrium oder Barium, vorzugsweise Calcium oder Magnesium; wobei vorteilhaft die Detergentien durch unlösliche Metallsalze überbasisch sind, ausgewählt aus der Gruppe von Carbonaten, Hydroxiden, Oxalaten, Acetaten, Glutamaten von Alkali- und Erdalkalimetallen, wobei die überbasischen Detergentien vorzugsweise Carbonate von Alkali- und Erdalkalimetallen sind; wobei bevorzugter mindestens eines der Detergentien durch Calciumcarbonat überbasisch ist.
9. Zylinderschmiermittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welches mindestens 0,1 % eines Dispersionsadditivs umfasst, ausgewählt aus der Familie der PIB-Succinimide.
10. Verwendung eines Zylinderschmiermittels mit einer BN, bestimmt gemäß der Norm ASTM D-2896, größer oder gleich 40 Milligramm Kaliumchlorid pro Gramm Schmiermittel, umfassend ein Öl auf Schmierbasis für einen Schiffsmotor und mindestens ein überbasisches Detergens auf der Basis von Alkali- oder Erdalkalimetallen, **dadurch**

gekennzeichnet, dass dieses außerdem eine Menge von 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, im Verhältnis zum Gesamtgewicht des Schmiermittels, einer oder mehrerer Verbindungen (A) enthält, ausgewählt aus Estern von gesättigten Monofettsäuren, umfassend mindestens 14 Kohlenstoffatome, und von Alkoholen, umfassend höchstens 6 Kohlenstoffatome, als einziges Zylinderschmiermittel, das mit jedem Typ von Heizölen verwendbar ist, deren Schwefelgehalt kleiner ist als 4,5 % m/m, deren Schwefelgehalt vorzugsweise zwischen 0,5 % und 4 % m/m beträgt, oder als einziges Zylinderschmiermittel, das gleichzeitig mit Heizölen mit einem Schwefelgehalt von weniger als 1,5 % m/m und mit Heizölen mit einem Schwefelgehalt von mehr als 3 % m/m verwendbar ist, oder zum Verhindern der Korrosion und/oder Reduzieren der Bildung einer Ablagerung unlöslicher Metallsalze in Zweitakt-Schiffsmotoren bei der Verbrennung jedes Typs eines Heizöls, dessen Schwefelgehalt kleiner ist als 4,5 % m/m.

11. Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen (A), ausgewählt aus Estern von gesättigten Monofettsäuren, umfassend mindestens 14 Kohlenstoffatome, und von Alkoholen, umfassend höchstens 6 Kohlenstoffatome, als Tensid in Zylinderschmiermitteln mit einer BN, bestimmt gemäß der Norm ASTM D-2896, größer oder gleich 40 Milligramm Kaliumchlorid pro Gramm Schmiermittel, zur Verbesserung der Effizienz des Zylinderschmiermittels gegenüber der Neutralisationsgeschwindigkeit der Schwefelsäure, die während der Verbrennung jedes Typs von Heizölen gebildet wird, deren Schwefelgehalt kleiner ist als 4,5 % m/m, insbesondere in einem Zweitakt-Schiffsmotor.
12. Verwendung nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei das Tensid in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% im Verhältnis zum Gesamtgewicht des Schmiermittels vorliegt.
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 10 bis 12, wobei die Verbindungen (A) ausgewählt sind aus Monoestern, vorzugsweise von Monoalkohol, und Diestern.
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 10 bis 13, wobei das Zylinderschmiermittel Charakteristiken aufweist, wie in einem der Ansprüche 2 bis 9 definiert.
15. Verfahren zur Herstellung eines Schmiermittels nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Verbindung A als Komponente zugesetzt wird, die von dem Zylinderschmiermittel mit einer BN, bestimmt gemäß der Norm ASTM D-2896, größer oder gleich 40 Milligramm Kaliumchlorid pro Gramm Schmiermittel verschieden ist, und gegebenenfalls umfassend ein oder mehrere funktionelle Additive, oder durch Verdünnung eines Additivkonzentrats für ein Schiffschmiermittel, in dem die Verbindung A eingeschlossen ist.

Claims

1. A cylinder lubricant having a BN determined according to the ASTM D-2896 standard, greater than or equal to 40 milligrams of potash per gram of lubricant, comprising a lubricant base oil for a marine engine and at least one overbased detergent based on alkaline or earth alkaline metals, **characterized in that** it further contains an amount of 0.01% to 10% by weight based on the total weight of the lubricant, of one or more compounds (A) selected from the group consisting of :
 - mono-esters of saturated fatty mono-acids including at least 14 carbon atoms and of mono-alcohols including at most 6 carbon atoms,
 - di-esters of saturated fatty mono-acids including at least 14 carbon atoms and of alcohols including at most 6 carbon atoms.
2. The cylinder lubricant according to claim 1, **characterized in that** the compound(s) (A) is/are selected from di-esters of saturated fatty mono-acids including at least 14 carbon atoms and of alcohols selected from the group consisting of ethylene glycol, neopentyl glycol, glycerol, pentaerythritol, hexanediol, triethylene glycol.
3. The cylinder lubricant according to any of the preceding claims, **characterized in that** the compounds (A) have non-esterified hydroxyl groups, preferably not more than four, which are located in the beta or gamma position relatively to the oxygen atom of the COO group of the ester function(s).
4. The cylinder lubricant according to any of the preceding claims, **characterized in that** the fatty acids are selected from myristic, pentadecylic, palmitic, margaric, stearic, nonadecylic, arachidic, heneicosanoic, behenic acids.
5. The cylinder lubricant according to any of the preceding claims 1, 3 and 4, **characterized in that** the alcohols are

selected from ethanol, methanol, propanol, butanol, ethylene glycol, neopentyl glycol, glycerol, pentaerythritol, hexanediol, triethylene glycol.

- 5 6. The cylinder lubricant according to any of the preceding claims comprising from 0.1% to 2% by weight of compounds (A) based on the total weight of the lubricant.
- 10 7. The cylinder lubricant according to any of the preceding claims, having a BN determined according to the ASTM D-2896 standard, comprised in the range from 40 to 70 mg of potash per gram of lubricant, preferably from 45 to 60, preferably from 50 to 58, or comprised in the range from 47 to 53 mg of potash per gram of lubricant, preferably equal to 50, or comprised in the range from 54 to 56 mg of potash per gram of lubricant, preferably equal to 55, or comprised in the range from 55 to 59 mg of potash per gram of lubricant, preferably from 56 to 58, preferably equal to 57.
- 15 8. The cylinder lubricant according to any of the preceding claims, which comprises at least one overbased detergent selected from the group formed by carboxylates, sulfonates, salicylates, naphthenates, phenates and mixed over-based detergents associating at least two of these types of detergents which preferably comprises at least 10% of one or more overbased detergent compounds; preferably the overbased detergents are compounds based on metals selected from the group consisting of calcium, magnesium, sodium or barium, preferably calcium or magnesium, advantageously the detergents are overbased with insoluble metal salts selected from the group of carbonates, 20 hydroxides, oxalates, acetates, glutamates of alkaline and earth alkaline metals, preferably the overbased detergents being carbonates of alkaline or earth alkaline metals, and more preferably wherein at least one of the detergents is overbased with calcium carbonate.
- 25 9. The cylinder lubricant according to any of the preceding claims, which comprises at least 0.1% of a dispersant additive selected in the family of PIB succinimides
- 30 10. The use of a cylinder lubricant having a BN determined according to the ASTM D-2896 standard, greater than or equal to 40 milligrams of potash per gram of lubricant, comprising a lubricant base oil for a marine engine and at least one overbased detergent based on alkaline or earth alkaline metals, **characterized in that** it further contains an amount of 0.01% to 10% by weight based on the total weight of the lubricant, of one or more compounds (A) selected from the group consisting of mono-esters of saturated fatty mono-acids including at least 14 carbon atoms and of alcohols including at most 6 carbon atoms, as a single cylinder lubricant which may be used with any type of fuel oils, for which the sulfur content is less than 4.5% m/m, preferably for which the sulfur content is comprised from 0.5% to 4% m/m, or as a single cylinder lubricant which may be used both for fuels with a sulfur content of less 35 than 1.5% m/m and with fuels with a sulfur content of greater than 3% m/m or for preventing corrosion and/or reducing the formation of deposit of insoluble metal salts in two-stroke marine engines during the combustion of any type of fuel oil for which the sulfur content is less than 4.5% m/m.
- 40 11. The use of one or more compounds (A) selected from esters of saturated fatty mono-acids including at least 14 carbon atoms and of alcohols including at most 6 carbon atoms as a surfactant in cylinder lubricants having a BN, measured by the ASTM D-2896 standard, greater than or equal to 40 mg of potash per gram of lubricant, for improving the efficiency of said cylinder lubricant with regard to the neutralization rate of the sulfuric acid formed during the combustion of any type of fuel oils, for which the sulfur content is less than 4.5 m/m, notably in a two-stroke marine engine. 45
12. The use according to the preceding claim, wherein the surfactant is present in an amount from 0.01% to 10% by weight, preferentially from 0.1% to 2% by weight, based on the total weight of the lubricant.
- 50 13. The use according to one of claims 10 to 12, wherein the compounds (A) are selected from mono-esters, preferably of monoalcohol, and di-esters.
14. The use according to any of claims 10 to 13, wherein the cylinder lubricant has the characteristics as defined in any of claims 2 to 9
- 55 15. A method for making a lubricant according to any of claims 1 to 9, wherein the compound A is added as a component distinct from the cylinder lubricant having a BN determined according to the ASTM D-2896 standard, greater than or equal to 40 mg of potash per gram of lubricant and, said cylinder lubricant optionally comprising one or more functional additives, or by diluting a concentrate of additives for marine lubricant into which the compound A is incorporated.

Figure 1

