

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ PROCÉDE DE REDUCTION ET/OU CONTRÔLE DE LA COMBUSTION ANORMALE DU GAZ
DANS UN MOTEUR MARIN OU UN MOTEUR A ALLUMAGE COMMANDE.

②② Date de dépôt : 18.04.19.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *TOTAL MARKETING SERVICES*
Société anonyme — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 23.10.20 Bulletin 20/43.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 22.10.21 Bulletin 21/42.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : DOYEN Valérie.

⑦③ Titulaire(s) : *TOTAL MARKETING SERVICES*
Société anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : Lavoix.

FR 3 095 209 - B1



Description

Titre de l'invention : PROCEDE DE REDUCTION ET/OU CONTROLE DE LA COMBUSTION ANORMALE DU GAZ DANS UN MOTEUR MARIN OU UN MOTEUR A ALLUMAGE COMMANDE

- [0001] La présente invention concerne la réduction et/ou le contrôle de la combustion anormale du gaz dans un moteur marin ou un moteur à allumage commandé.
- [0002] La présente invention a pour objet l'utilisation d'un ou plusieurs polymères dans une composition lubrifiante pour réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur marin ou un moteur à allumage commandé.
- [0003] La présente invention a également pour objet un procédé pour réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur marin ou un moteur à allumage commandé.
- [0004] La présente invention a également pour objet une composition lubrifiante et son utilisation pour réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur marin ou un moteur à allumage commandé.
- [0005] L'industrie de la propulsion marine travaille à l'augmentation de l'efficacité des moteurs marins fonctionnant au gaz, ces derniers se retrouvent alors à opérer dans des conditions de fonctionnement de plus en plus chargés. Cependant, la faible vitesse de rotation associée aux charges élevées favorise l'apparition des phénomènes de combustion anormale pouvant engendrer une destruction du moteur. Le pré-allumage, qui se caractérise par l'auto-inflammation du pré-mélange air-gaz avant la commande normale d'allumage conduit à augmenter anormalement la pression dans le cylindre du moteur gaz.
- [0006] En général, la combustion du gaz ou plus précisément du mélange air/gaz dans un moteur marin ou dans un moteur à allumage commandé est initiée par un allumage contrôlé provenant soit d'un contact entre un arc électrique et le gaz soit d'une injection pilote de carburant liquide initiant une flamme de diffusion. L'allumage contrôlé peut être réalisé directement dans la chambre de combustion du moteur marin ou dans une pré-chambre de combustion du moteur marin attenante à la chambre de combustion de celui-ci.
- [0007] On parle de combustion contrôlée du gaz lorsque celle-ci est initiée directement par un allumage contrôlé. Cette combustion contrôlée est généralement caractérisée par une expansion maîtrisée du front de flamme à travers la chambre de combustion. La combustion maîtrisée peut également s'appeler combustion normale.
- [0008] Avec l'air d'admission, des gouttelettes (ou particules) de composition lubrifiante

sont entraînées dans la chambre de combustion. Le mélange air/gaz peut s'auto-inflammer prématurément avant l'allumage contrôlé, notamment par auto-inflammation de la composition lubrifiante se trouvant dans la chambre de combustion. On parle alors d'un phénomène de pré-allumage non contrôlé. Ce phénomène de pré-allumage non contrôlé se traduit par une combustion anormale du gaz caractérisée par une expansion non maîtrisée du front de flamme à travers la chambre de combustion.

- [0009] Cette combustion anormale du gaz génère une forte augmentation de température et de pression dans la chambre de combustion. Il a été constaté que ces conditions de température et de pression anormalement élevées ont un impact négatif significatif sur l'efficacité et les performances globales d'un moteur marin ou un moteur à allumage commandé et peuvent aller jusqu'à causer des dommages irréversibles sur les pièces internes du moteur : cylindres, pistons, bougies et soupapes dans le moteur marin ou un moteur à allumage commandé.
- [0010] Au cours de ses recherches, la Demanderesse a mis en avant que la combustion anormale du gaz peut, entre autres, être issue de l'auto-inflammation de gouttelettes (ou particules) de composition lubrifiante qui se retrouvent dans la chambre de combustion pendant le cycle de compression du gaz et/ou la combustion du gaz lors du fonctionnement d'un moteur marin ou d'un moteur à allumage commandé.
- [0011] Il apparaît donc intéressant de limiter la présence desdites gouttelettes (ou particules) de composition lubrifiante dans la chambre de combustion ce qui limitera les inconvénients précités.
- [0012] On entend par « combustion anormale », une combustion du gaz dans la chambre de combustion initiée par un pré-allumage non contrôlé. La combustion anormale se traduit par une expansion non maîtrisée du front de flamme à travers la chambre de combustion. La combustion anormale se traduit également par un niveau de pression dans la chambre de combustion supérieur d'au moins 10%, de préférence d'au moins 20%, plus préférentiellement d'au moins 30%, par rapport à la pression nominale de la combustion du gaz dans un moteur marin ou un moteur à allumage commandé. La combustion anormale est notamment due à l'auto-inflammation de gouttelettes (ou particules) de composition lubrifiante entraînées dans la chambre de combustion par l'air d'admission.
- [0013] On entend par « pression nominale », la pression maximale supportée par les pièces d'un moteur lors d'une combustion maîtrisée du gaz dans la chambre de combustion sans risque de dégradation de tout ou partie des pièces internes du moteur, comme par exemple les cylindres, pistons, bougies et soupapes.
- [0014] On entend par « gaz », un mélange mixte de gaz et d'air. Au sens de l'invention, le mélange mixte de gaz et d'air est réalisé en amont de la chambre de combustion ou dans la chambre de combustion avant l'allumage du moteur marin ou du moteur à

allumage commandé. On appelle l'étape permettant l'obtention du mélange mixte de gaz et d'air, l'étape de pré-mélange. Au sens de l'invention, les termes « gaz » et « mélange mixte de gaz et d'air » ont des significations équivalentes et peuvent s'utiliser en remplacement l'un de l'autre.

[0015] On parle de « combustion homogène du gaz », lorsque le gaz est pré-mélangé avec l'air. Au sens de l'invention, les termes « combustion du gaz », « combustion du mélange mixte de gaz et d'air », « combustion homogène du gaz » ou « combustion homogène du mélange mixte de gaz et d'air » ont des significations équivalentes et peuvent s'utiliser en remplacement l'un de l'autre.

[0016] On entend par « moteur marin », un moteur marin deux temps ou quatre temps fonctionnant uniquement au gaz, également appelé moteur pur gaz, ou fonctionnant au gaz et au fuel, également appelé moteur dual fuel. Les moteurs selon l'invention sont notamment des moteurs 2 temps ou des moteurs 4-temps dans lesquels le lubrifiant n'est pas pré-mélangé au combustible avant son admission.

[0017] On entend par « moteur à allumage commandé », les moteurs essence qui peuvent par exemple être des moteurs essence de type deux-temps ou quatre-temps, les moteurs pure gaz et les moteurs dual fuel gaz basse pression. Typiquement, les moteurs à allumage commandé mis en œuvre dans la présente invention sont des moteurs à cycle de Otto, par opposition aux moteurs à cycle Diesel.

[0018] Dans le cadre de la présente invention on entend par « compris entre xxx et yyy » que les valeurs xxx et yyy sont comprises dans l'intervalle.

[0019] La présente invention concerne l'utilisation d'un copolymère (C) comprenant des unités répétitives correspondant à des monomères alkyl méthacrylate, lesdits monomères comprenant au moins :

[0020] - un ou des monomère(s) (A), identiques ou différents, choisi(s) parmi des monomères (C6-C10)alkyl méthacrylate ;

[0021] - un ou des monomère(s) (B), identiques ou différents, choisi(s) parmi des monomères (C10-C18)alkyl méthacrylate, les monomères (B) étant différents des monomères (A),

[0022] dans une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base pour réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur.

[0023] De manière avantageuse, l'utilisation selon l'invention permet de limiter la présence de gouttelettes (ou particules) de composition lubrifiante dans la chambre de combustion permettant ainsi une réduction et/ou un contrôle de la combustion anormale du gaz dans un moteur, ledit moteur pouvant être un moteur marin ou un moteur à allumage commandé.

[0024] Typiquement, les monomères (A) sont différents des monomères (B). Ainsi, le copolymère (C) est obtenu à partir d'au moins un monomère (A) et d'au moins un

monomère (B).

- [0025] Typiquement, si le copolymère (C) est obtenu à partir de deux monomères différents de type (C10)alkyl méthacrylate, alors de préférence, un des deux monomères présentera une chaîne alkyle linéaire en C10 (il s'agira alors du monomère B) et l'autre monomère présentera une chaîne alkyle ramifiée en C10 (il s'agira alors du monomère A).
- [0026] Selon un mode de réalisation particulier, la présente invention concerne l'utilisation d'un copolymère (C) comprenant des unités répétitives correspondant à des monomères alkyl méthacrylate, lesdits monomères comprenant au moins :
- [0027] - un ou des monomère(s) (A), identiques ou différents, choisi(s) parmi des monomères (C6-C9)alkyl méthacrylate et des monomères alkyl méthacrylate présentant une chaîne alkyle ramifiée en C10;
- [0028] - un ou des monomère(s) (B), identiques ou différents, choisi(s) parmi des monomères (C11-C18)alkyl méthacrylate et des monomères alkyl méthacrylate présentant une chaîne alkyle linéaire en C10,
- [0029] dans une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base pour réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur typiquement par la limitation de la présence de gouttelettes (ou particules) de composition lubrifiante dans la chambre de combustion.
- [0030] De préférence, les monomères (B) comprennent au moins un (C12)alkyl méthacrylate.
- [0031] Les monomères (A) et (B) peuvent être linéaires ou ramifiés.
- [0032] De préférence, le copolymère (C) de l'invention comprend au moins deux unités dérivés de monomères : un monomère (A) et un monomère (B) qui sont différents.
- [0033] De préférence, les monomères (B) comprennent 50 à 80% en poids de (C12)alkyle méthacrylate par rapport au poids total des monomères (B), et de préférence de 55 à 70% en poids.
- [0034] De façon avantageuse, les monomères (B) comprennent en outre au moins un (C14)alkyle méthacrylate. De préférence, les monomères (B) comprennent 15 à 40% en poids de (C14)alkyle méthacrylate par rapport au poids total des monomères (B), et de préférence de 20 à 30% en poids.
- [0035] De préférence, les monomères (B) comprennent :
- [0036] - 50 à 80% en poids de (C12)alkyle méthacrylate par rapport au poids total des monomères (B), et de préférence de 55 à 70% en poids et
- [0037] - de 15 à 40% en poids de (C14)alkyle méthacrylate par rapport au poids total des monomères (B), et de préférence de 20 à 30% en poids.
- [0038] Le copolymère (C) selon l'invention peut en outre comprendre des unités répétitives correspondant à d'autres monomères. Lesdits autres monomères peuvent être choisis

parmi les (C1-C5)alkyle méthacrylates, les (C19-C24)alkyle méthacrylates, des monomères réticulant, les (C1-C24)alkyle acrylates, le styrène, etc.

- [0039] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le copolymère est substantiellement dépourvu de monomères différents des monomères (A) et des monomères (B) définis dans la présente invention, en particulier dépourvu de (C1-C5) alkyle méthacrylates, incluant par exemple des méthacrylates de méthyle. Selon un mode de réalisation, le copolymère mis en œuvre selon l'invention est substantiellement exempt de méthacrylate de méthyle. Les monomères de type méthacrylate de méthyle diminuent la solubilité du copolymère dans l'huile, de sorte que ce type de monomère est typiquement utilisé en faible quantité ou est typiquement absent du copolymère selon l'invention.
- [0040] Au sens de la présente invention, et sauf stipulations contraires, l'expression « copolymère substantiellement exempt d'un monomère X » signifie que le copolymère comprend moins de 3,0% en poids dudit monomère X, de préférence moins de 1,0% en poids dudit monomère X, de préférence moins de 0,5% en poids dudit monomère X, par rapport au poids total du copolymère.
- [0041] De préférence, les monomères (A) choisis parmi les monomères (C6-C10)alkyle méthacrylate et les monomères (B) choisis parmi les monomères (C10-C18)alkyle méthacrylate représentent au moins 75% en poids du poids total des monomères mis en œuvre dans le copolymère (C), de préférence au moins 90%, plus préférentiellement au moins 95%, de préférence au moins 97%, ou mieux au moins 99% en poids, de préférence au moins 99,5% en poids.
- [0042] De préférence, le ratio en poids des monomères (B) et monomères (A) dans le copolymère est compris entre 99 :1 et 10 :90.
- [0043] Avantagusement, les monomères (A) comprennent au moins 50% en poids de (C8)alkyle méthacrylate par rapport au poids total de monomères (A), de préférence au moins 75%, plus préférentiellement au moins 90% et même plus préférentiellement au moins 99% en poids.
- [0044] Selon un mode de réalisation préférée, les monomères (A) sont des monomères ramifiés (i.e. où la partie alkyle de l'alkyl méthacrylate est ramifiée) tels que par exemple le 2-éthyle-hexyle méthacrylate ou l'isodecylméthacrylate.
- [0045] De manière avantageuse, les monomères (B) peuvent comprendre un mélange d'au moins un (C10)alkyle méthacrylate, (C12)alkyle méthacrylate, (C14)alkyle méthacrylate, (C16)alkyle méthacrylate, (C18)alkyle méthacrylate, étant entendu que l'alkyl méthacrylate en C10 présente de préférence une chaîne alkyle linéaire.
- [0046] De manière plus avantageuse, les monomères (B) peuvent comprendre un mélange d'au moins :
- [0047] - 0,1 à 2% en poids de (C10)alkyle méthacrylate par rapport au poids de monomères

- (B), présentant typiquement une chaîne alkyle linéaire en C10 ;
- [0048] - 50 à 80% en poids de (C12)alkyle méthacrylate par rapport au poids de monomères (B) ;
- [0049] - 15 à 40% en poids de (C14)alkyle méthacrylate par rapport au poids de monomères (B) ;
- [0050] - 2 à 12% en poids de (C16)alkyle méthacrylate par rapport au poids de monomères (B) ;
- [0051] - 0,1 à 1% en poids de (C18)alkyle méthacrylate par rapport au poids de monomères (B).
- [0052] De préférence, les monomères (B) comprennent un mélange d'au moins :
- [0053] - 1 à 2% en poids de (C10)alkyle méthacrylate par rapport au poids de monomères (B), présentant typiquement une chaîne alkyle linéaire en C10 ;
- [0054] - 55 à 70% en poids de (C12)alkyle méthacrylate par rapport au poids de monomères (B) ;
- [0055] - 20 à 30% en poids de (C14)alkyle méthacrylate par rapport au poids de monomères (B) ;
- [0056] - 4 à 10% en poids de (C16)alkyle méthacrylate par rapport au poids de monomères (B) ;
- [0057] - 0,1 à 0,5% en poids de (C18)alkyle méthacrylate par rapport au poids de monomères (B).
- [0058] Dans un mode de réalisation préféré, les monomères (B) sont linéaires et sont notamment choisis parmi n-(C10)-alkyle méthacrylate, n-(C11)-alkyle méthacrylate, lauryl méthacrylate (n-(C12)-alkyle méthacrylate), n-(C13)-alkyle méthacrylate, myristyl méthacrylate (n-(C14)-alkyle méthacrylate), n-(C15)-alkyle méthacrylate, n-(C16)-alkyle méthacrylate, n-(C17)-alkyle méthacrylate, n-(C18)-alkyle méthacrylate.
- [0059] Les ratios des différents monomères pourront être adaptés par l'homme du métier en fonction des caractéristiques souhaitées du copolymère (C). Par exemple le ratio en poids monomère (B) : monomère (A) peut être de 10:90, 15:85, 20:80, 25:75, 30:70, 35:65, 40:60, 45:55, 50:50, 55:45, 60:40, 65:35, 70:30, 75:25, 80:20, 85:15, 90:10, 95:5 ou 99:1. Notamment, les monomères peuvent être présents dans un ratio en poids (C10-C18)alkyle méthacrylate/(C8)alkyle méthacrylate de 10:90, 15:85, 20:80, 25:75, 30:70, 35:65, 40:60, 45:55, 50:50, 55:45, 60:40, 65:35, 70:30, 75:25, 80:20, 85:15, 90:10, 95:5, ou 99:1.
- [0060] De préférence, dans le cadre de l'invention, le groupement alkyle du (C8)alkyle méthacrylate est un alkyle en C8 linéaire ou ramifié. De préférence, le (C8)alkyle méthacrylate est le 2-éthylhexyle méthacrylate.
- [0061] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le copolymère (C) est un copolymère de 2-éthylhexyle méthacrylate et d'un mélange de monomères comprenant

des (C10)alkyle méthacrylate, (C12)alkyle méthacrylate, (C14)alkyle méthacrylate, (C16)alkyle méthacrylate et (C18)alkyle méthacrylate.

[0062] Selon un autre mode de réalisation préférée, le copolymère (C) de l'invention est un copolymère d'un mélange de monomères comprenant des (C10)alkyle méthacrylate, (C12)alkyle méthacrylate, (C14)alkyle méthacrylate, (C16)alkyle méthacrylate et (C18)alkyle méthacrylate et d'un monomère (C8)alkyle méthacrylate, dans lequel le ratio en poids du mélange de monomères par rapport au (C8)alkyle méthacrylate est d'environ 99:1 à environ 10:90.

[0063] Selon un autre mode de réalisation préférée, le copolymère (C) de l'invention est un copolymère d'un mélange de monomères comprenant au moins, ou de préférence consistant en, un (C8)alkyle méthacrylate, un (C12)alkyle méthacrylate, un (C14)alkyle méthacrylate et un (C16)alkyle méthacrylate, et sont présents dans le mélange dans un ratio en poids de :

[0064] - de 5 à 30% de (C8)alkyle méthacrylate ;

[0065] - de 40 à 70% en poids de (C12)alkyle méthacrylate ;

[0066] - de 12 à 35% en poids de (C14)alkyle méthacrylate ;

[0067] - de 1 à 12% en poids de (C16)alkyle méthacrylate ;

[0068] - de 0,1 à 15%, de préférence de 0,5 à 10%, plus préférentiellement de 1 à 5%, en poids d'autres méthacrylates,

[0069] par rapport au poids total du mélange.

[0070] Généralement, les copolymères (C) selon l'invention ont un rayon moyen de giration (Rg) mesuré par chromatographie hydrodynamique couplée à la mesure de la diffusion de la lumière laser typiquement dans un solvant tétrahydrofurane (HCC-MALS, en anglais «Hydrodynamic Column Chromatography-Multi Angle Light Scattering ») compris entre environ 100 et environ 200 (nm) Rg, de préférence entre environ 120 et environ 190 (nm), de préférence entre environ 130 et environ 180, de préférence entre environ 140 et environ 170 (nm) Rg.

[0071] Le copolymère (C) de l'invention peut être synthétisé par toutes les méthodes conventionnelles de polymérisation par addition de vinyle, connues de l'homme du métier, telles que par exemple polymérisation en solution, polymérisation par précipitation, polymérisation par dispersion, incluant la polymérisation en suspension et en émulsion.

[0072] Dans un mode de réalisation, le polymère est formé par polymérisation en suspension, dans lequel les monomères qui ne sont pas solubles dans l'eau ou faiblement solubles dans l'eau sont suspendus sous forme de gouttelettes dans l'eau. Les gouttelettes de monomères en suspension sont maintenues par agitation mécanique et addition de stabilisants. Des tensioactifs polymériques tels que les éthers de cellulose, les poly(vinyl alcohol-co-vinyl acetate), poly(vinyl pyrrolidone) et des sels

de métaux alcalins de polymère comprenant de l'acide (méth)acrylique et des colloïdes (insoluble dans l'eau) de poudres inorganiques tels que tricalcium phosphate, hydroxyapatite, sulfate de baryum, kaolin, et magnésium silicates peuvent être utilisés comme stabilisant. Par ailleurs, des quantités faibles de surfactants tels que sodium dodecylbenzene sulfonate peuvent être utilisés en combinaison avec un ou des stabilisant(s). La polymérisation est initiée en utilisant un initiateur soluble dans l'huile. Des initiateurs convenant inclus les peroxydes tels que benzoyl peroxyde, peroxy esters tel que *tert*-butylperoxy-2-ethylhexanoate, et les composés azo tels que 2,2'-azobis(2-methylbutyronitrile). A la fin de la polymérisation, le produit polymère solide peut être séparé du milieu réactionnel par filtration et lavé avec de l'eau, acide, base ou solvant pour supprimer les monomères n'ayant pas réagis ou les stabilisants libres.

- [0073] Dans un autre mode de réalisation, le polymère est formé par polymérisation en émulsion, un ou plusieurs monomères sont dispersés dans une phase aqueuse et la polymérisation est initiée en utilisant un initiateur soluble dans l'eau. Les monomères sont typiquement des insolubles dans l'eau ou très peu solubles dans l'eau, et un surfactant ou savon est utilisé pour stabiliser les gouttelettes de monomères dans la phase aqueuse. La polymérisation a lieu dans les micelles gonflées et les particules de latex. D'autres ingrédients pouvant être présents dans une polymérisation en émulsion sont notamment les agents de transferts de phase tels que les mercaptans (par exemple dodécyl mercaptan) pour contrôler le poids moléculaire, électrolytes pour le contrôle du pH, et de faibles quantités de solvant organique, de préférence solvant organique soluble dans l'eau, incluant, mais non limité à, acétone, 2-butanone, méthanol, éthanol, et isopropanol, pour ajuster la polarité de la phase aqueuse. Des initiateurs pouvant être utilisés sont notamment les sels de métaux alcalins ou ammonium de persulfate tels que ammonium persulfate, des composés azo solubles dans l'eau tels que 2,2'-azobis(2-aminopropane)dihydrochloride, et des systèmes redox tels que Fe(II) et cumene hydroperoxide, et *tert*-butyl hydroperoxide-Fe(II)-sodium ascorbate. Des surfactants utilisables inclus notamment des surfactants anioniques tels que les savons acides gras (par exemple stéarate de sodium ou potassium), sulfates et sulfonates (par exemple sodium dodecyl 20 benzene sulfonate), sulfosuccinates (par exemple dioctyl sodium sulfosuccinate); des surfactants non-ioniques tels que par exemple octylphénol ethoxylates et des alcools éthoxylates linéaires ou ramifiés; des surfactants cationiques tels que cétyl triméthyl ammonium chloride; et des surfactants amphotériques. Les surfactants anioniques et les combinaisons de surfactants anioniques et de surfactants non-ioniques sont le plus souvent utilisés. Des stabilisants polymériques tels que des poly(vinyl alcohol-co-vinyl acetate) peuvent également être utilisés comme surfactants. Le produit polymère solide exempt du milieu aqueux peut être obtenu par

différents procédés dont la déstabilisation/coagulation de l'émulsion finale suivie d'une filtration, précipitation par solvant du polymère à partir du latex ou atomisation du latex.

- [0074] Le polymère peut être isolé par des méthodes conventionnelles connues de l'homme du métier, telles que par exemple échange de solvant, évaporation de solvant, atomisation et lyophilisation.
- [0075] Les caractéristiques du copolymère obtenu par combinaison de monomères alkyle méthacrylates, lesdits monomères alkyles méthacrylates comprenant au moins :
 - [0076] - un ou des monomère(s) (A) choisis parmi les (C6-C10)alkyle méthacrylate;
 - [0077] - un ou des monomère(s) (B) choisis parmi les (C10-C18)alkyle méthacrylate;
- [0078] peuvent être contrôlées en contrôlant les réactifs supplémentaires ajoutés au milieu réactionnel. Ces réactifs inclus, sans y être limité, des systèmes initiateurs et surfactant.
- [0079] La nature et la quantité des systèmes d'initiateur utilisés dans le milieu de polymérisation peuvent influencer les propriétés du polymère résultant. Un système d'initiateur peut être un composé initiateur unique (par exemple sel de persulfate) ou un mélange de deux ou plus composés (par exemple peroxyde d'hydrogène et ascorbate de sodium). Dans certains exemples, le système initiateur peut inclure un oxydant, un réducteur et optionnellement un sel métallique. L'oxydant peut être un persulfate, tel que par exemple, ammonium persulfate, ou un peroxyde tel que par exemple peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou tert-butyl hydroperoxyde (TBHP). Le copolymère désiré peut être obtenu, par exemple, lorsque le milieu de polymérisation comprend du tert-butyl hydroperoxyde en une quantité d'environ 0,01 à environ 0,06 % en poids par rapport au poids de tous les monomères du mélange. Dans d'autres exemples, le mélange peut comprendre du tert-butyl hydroperoxyde dans une quantité d'environ 0,01 à environ 0,03% en poids du mélange de monomères. Dans d'autres exemples, le mélange comprend en outre du tert-butyl hydroperoxyde en une quantité de 0,013 % en poids du mélange de monomères. Des initiateurs habituels des copolymères de l'invention incluent les initiateurs redox conventionnels.
- [0080] Dans un mode de réalisation, le réducteur du système initiateur redox peut être l'acide ascorbique ou un de ses sels. Par exemple, le mélange de polymérisation peut inclure de l'ascorbate de sodium en une quantité d'environ 0,04 à environ 0,1% en poids du mélange de monomères. Dans d'autres exemples, l'ascorbate de sodium peut être présent en une quantité d'environ 0,08 à environ 0,1% en poids du mélange de monomères. Dans d'autres modes de réalisation, le mélange de polymérisation comprend de l'ascorbate de sodium en une quantité d'environ 0,098% en poids du mélange de monomères.
- [0081] Le système initiateur peut aussi inclure un sel métallique. Le métal peut être tout métal de transition, tel que par exemple, le fer. Dans un mode de réalisation, le sel mé-

tallique du système initiateur peut être le sulfate de fer (FeSO_4). Dans un autre mode de réalisation, le sel métallique est présent dans le mélange de polymérisation en une quantité d'environ 0,0005 à environ 0,1 % en poids du mélange de monomères. Dans certains exemples, le sel métallique est ajouté au mélange de polymérisation sous la forme d'une solution.

[0082] Le copolymère peut aussi être sous la forme d'un mélange comprenant en outre un surfactant. Dans un mode de réalisation, le surfactant peut comprendre un groupe sulfonate. Par exemple, le surfactant peut inclure un dialkyle sulfosuccinate, tel que par exemple sel de sodium de dioctyl sulfosuccinate. Le surfactant peut par exemple être Aerosol® OT.

[0083] Le copolymère peut être un copolymère statistique, un copolymère bloc ou un mélange. Dans un mode de réalisation, le copolymère est substantiellement un copolymère statistique (par exemple supérieur à 90, 95, 98, ou 99 % en poids). Le copolymère peut également être un copolymère partiellement statistique et partiellement à bloc. Dans ce cas, le ratio en poids de copolymère statistique par rapport au copolymère bloc est généralement de 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80 ou 10:90. Le copolymère peut également être un copolymère substantiellement à bloc (par exemple plus de 90, 95, 98, ou 99 % en poids). Dans d'autres exemples, le copolymère (C) de l'invention peut comprendre d'autres monomères en complément des monomères (A) choisis parmi les (C6-C10)alkyle méthacrylate, et les monomères (B) choisis parmi les (C10-C18)alkyle méthacrylate. Ces monomères additionnels peuvent être présents dans une quantité inférieure à 25% en poids, de préférence inférieure à 10% en poids. Dans un mode de réalisation, les monomères additionnels sont présents dans une quantité d'environ 0,5 à 10% en poids, ou d'environ 1 à 10 % en poids ou d'environ 1 à environ 5% en poids, ou environ 5 à 10% en poids. Dans un autre mode de réalisation, les monomères sont présents dans une quantité inférieure à 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1 ou environ 0,5% en poids. Les monomères additionnels peuvent inclure par exemple des (C1-C5) alkyle méthacrylates et (C19-C24)alkyle méthacrylates, des monomères réticulables, (C1-C24)alkyle acrylates, styrène, et autres monomères similaires.

[0084] Le copolymère (C) peut également être réticulé. Le copolymère peut donc comprendre des unités monomériques qui lient une ou plusieurs chaînes du squelette du polymère. Dans certains exemples, le copolymère contient des unités monomériques réticulées présentes dans une quantité allant jusqu'à environ 5% en poids du copolymère. Selon un autre mode de réalisation, le copolymère selon l'invention n'est pas réticulé, et est substantiellement dépourvu de monomères qui ont une fonction d'agent réticulant. Selon d'autres modes de réalisation, le mélange de monomères pour obtenir le copolymère est substantiellement dépourvu d'agents réticulants.

- [0085] Au sens de la présente invention, l'expression « copolymère substantiellement dépourvu d'agents réticulants » signifie que le copolymère comprend moins de 1,0% en poids, de préférence moins de 0,5% en poids, d'unités monomériques qui lient une ou plusieurs chaînes du squelette du polymère, par rapport au poids total du copolymère.
- [0086] Le copolymère réticulé peut être obtenu par addition d'un agent réticulant lorsque le mélange de monomères comprend un tel agent réticulant. Dans un mode de réalisation, l'agent réticulant est un agent réticulant diacrylate ou diméthacrylate, tel que par exemple, 1,6-hexanediol diméthacrylate. Le mélange peut par exemple inclure un agent réticulant dans une quantité jusqu'à environ 0,005% en poids des monomères dans le mélange.
- [0087] Par exemple, une méthode de préparation du copolymère (C) est décrite ci-dessous. La méthode inclut la polymérisation de monomères (A) choisis parmi les (C6-C10)alkyle méthacrylate et de monomères (B) choisis parmi les (C10-C18)alkyle méthacrylate, avantageusement la polymérisation d'un mélange de monomères comprenant des C10 alkyle méthacrylate, C12 alkyle méthacrylate, C14 alkyle méthacrylate, C16 alkyle méthacrylate et C18 alkyle méthacrylate, et C8 alkyle méthacrylate, dans lequel le ratio en poids de monomères (B)/monomères (A) dans le copolymère est d'environ 99:1 à environ 10:90 (par exemple 10:90, 15:85, 20:80, 25:75, 30:70, 35:65, 40:60, 45:55, 50:50, 55:45, 60:40, 65:35, 70:30, 75:25, 80:20, 85:15, 90:10, 95:5, 99:1).
- [0088] La méthode inclut: la combinaison de monomères (A) choisis parmi les (C6-C10)alkyle méthacrylate et de monomères (B) choisis parmi les (C10-C18)alkyle méthacrylate, avantageusement la combinaison d'un mélange de monomères comprenant des C10 alkyle méthacrylate, C12 alkyle méthacrylate, C14 alkyle méthacrylate, C16 alkyle méthacrylate et C18 alkyle méthacrylate, et le C8 alkyle méthacrylate dans un ratio en poids (mélange/C8 alkyle méthacrylate) d'environ 10:90, 15:85, 20:80, 25:75, 30:70, 35:65, 40:60, 45:55, 50:50, 55:45, 60:40, 65:35, 70:30, 75:25, 80:20, 85:15, 90:10, 95:5 ou 99:1 et l'initialisation de la polymérisation des monomères pour fournir le copolymère.
- [0089] Par exemple, le ratio de monomères et les initiateurs, ou système d'initiateurs, peuvent être sélectionnés comme décrit ci-dessus. La méthode peut inclure d'autres composés pour fournir un copolymère avec les propriétés désirées. Par exemple, la méthode peut aussi inclure un surfactant, tel que par exemple Aerosol® OT, ou un réticulant, tel que par exemple le 1,6-hexanediol diméthacrylate.
- [0090] La polymérisation peut être effectuée dans un milieu aqueux ou un mélange qui comprend un solvant aqueux et un solvant organique. Par exemple, le milieu de polymérisation peut inclure un mélange d'eau et d'acétone. Dans un mode de réalisation, le

milieu de polymérisation peut requérir un solvant organique. Il peut être avantageux d'inclure un solvant organique quand des monomères (C10-C18) alkyle méthacrylates sont mis en œuvre. Des solvants organiques utilisables pour une telle réaction de polymérisation sont connus et peuvent être sélectionnés par l'homme du métier. Des solvants organiques utilisables sont notamment l'acétone, le 2-butanone, le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol.

- [0091] Le copolymère (C) est de préférence utilisé en une quantité de 50 à 10000 ppm en poids, de préférence de 100 à 1000 ppm en poids de matière active, par rapport au poids total de la composition lubrifiante.
- [0092] La composition lubrifiante de l'invention peut également comprendre des détergents, notamment des détergents bien connus de l'homme de métier.
- [0093] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les détergents communément utilisés dans la formulation de compositions lubrifiantes sont typiquement des composés anioniques comportant une longue chaîne hydrocarbonée lipophile et une tête hydrophile. Le cation associé est typiquement un cation métallique d'un métal alcalin ou alcalino-terreux. Les détergents sont préférentiellement choisis parmi les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux d'acides carboxyliques, sulfonates, salicylates, naphtéates, ainsi que les sels de phénates. Les métaux alcalins et alcalino terreux sont préférentiellement le calcium, le magnésium, le sodium ou le baryum. Ces sels métalliques peuvent contenir le métal en quantité approximativement stœchiométrique. Dans ce cas, on parle de détergents non surbasés ou « neutres », bien qu'ils apportent également une certaine basicité. Ces détergents « neutres » ont typiquement un BN, mesuré selon ASTM D2896, inférieur à 200 mg KOH/g, ou inférieur à 190, ou encore inférieur à 180 mg KOH/g. Ce type de détergents dits neutres peut contribuer pour partie au BN des lubrifiants selon la présente invention. On emploiera par exemple des détergents neutres de type carboxylates, sulfonates, salicylates, phénates, naphtéates de métaux alcalins et alcalino terreux, par exemple de calcium, sodium, magnésium, baryum. Lorsque le métal est en excès (en quantité supérieure à la quantité stœchiométrique), on a affaire à des détergents dits surbasés. Leur BN est élevé, supérieur à 150 mg KOH/g, typiquement compris entre 200 et 700 mg KOH/g, généralement compris entre 250 et 450 mg KOH/g. Le métal en excès apportant le caractère surbasé au détergent se présente sous la forme de sels métalliques insolubles dans l'huile, par exemple carbonate, hydroxyde, oxalate, acétate, glutamate, préférentiellement carbonate. Dans un même détergent surbasé, les métaux de ces sels insolubles peuvent être les mêmes que ceux des détergents solubles dans l'huile ou bien être différents. Ils sont préférentiellement choisis parmi le calcium, le magnésium, le sodium ou le baryum. Les détergents surbasés se présentent ainsi sous forme de micelles composées de sels métalliques insolubles maintenues en suspension dans la composition lu-

brifiante par les détergents sous forme de sels métalliques solubles dans l'huile. Ces micelles peuvent contenir un ou plusieurs types de sels métalliques insolubles, stabilisés par un ou plusieurs types détergents. Les détergents surbasés comportant un seul type de sel métallique soluble détergent seront généralement nommés d'après la nature de la chaîne hydrophobe de ce dernier détergent. Ainsi, ils seront dits de type carboxylate, phénate, salicylate, sulfonate, naphtéate selon que ce détergent est respectivement un carboxylate, phénate, salicylate, sulfonate, ou naphtéate. Les détergents surbasés seront dits de type mixte si les micelles comprennent plusieurs types de détergents, différents entre eux par la nature de leur chaîne hydrophobe. Pour une utilisation dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention, les sels métalliques solubles dans l'huile seront préférentiellement des carboxylates, des phénates, des sulfonates, des salicylates, et des détergents mixtes phénate - sulfonate et /ou salicylates de calcium, magnésium, sodium ou baryum. Les sels de métaux insolubles apportant le caractère surbasé sont des carbonates de métaux alcalins et alcalino terreux, préférentiellement le carbonate de calcium ou le carbonate de magnésium. Les détergents surbasés utilisés dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention seront préférentiellement des carboxylates, des phénates, des sulfonates, des salicylates et des détergents mixtes phénates - sulfonates – salicylates, surbasés au carbonate de calcium ou au carbonate de magnésium.

- [0094] De préférence, la composition lubrifiante comprend de 4 à 30% en poids de détergents par rapport au poids total de la composition lubrifiante, de préférence de 5 à 25%, par exemple de 6 à 25%.
- [0095] De préférence, la composition lubrifiante présente un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 inférieur ou égal à 70 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, plus préférentiellement inférieur ou égal à 60 milligrammes.
- [0096] Avantageusement, la composition lubrifiante présente un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 compris entre 3 et 50 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, de préférence entre 4 et 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant.
- [0097] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'huile de base comprise dans la composition lubrifiante est choisie parmi des huiles d'origine minérales, synthétiques ou végétales ainsi que leurs mélanges.
- [0098] Les huiles minérales ou synthétiques généralement utilisées dans l'application appartiennent à l'une des classes définies dans la classification API telle que résumée dans le tableau ci-dessous.
- [0099]

[Tableaux1]

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

- [0100] Les huiles minérales de Groupe 1 peuvent être obtenues par distillation de bruts naphéniques 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.
- [0101] 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.
- [0102] Les huiles de base synthétiques de Groupe 4 et 5 peuvent être choisies parmi les esters, les silicones, les glycols, le polybutène, les polyalphaoléfines (PAO), l'alkylbenzène ou l'alkylnaphtalène. Les polyalphaoléfines utilisées comme huiles de base sont par exemple obtenues à partir de monomères comprenant de 4 à 32 atomes de carbone, par exemple à partir d'octène ou de décène, et dont la viscosité à 100 °C est comprise entre 1,5 et 15 mm².s⁻¹ selon la norme ASTM D445. Leur masse moléculaire moyenne est généralement comprise entre 250 et 3000 selon la norme ASTM D5296.
- [0103] Les huiles de base peuvent également être des huiles d'origine naturelle, par exemple des esters d'alcools et d'acides carboxyliques, pouvant être obtenus à partir de ressources naturelles telles que l'huile de tournesol, de colza, de palme, de soja etc.
- [0104] Ces huiles de base peuvent être utilisées seules ou en mélange. Une huile minérale peut être combinée avec une huile synthétique.
- [0105] Les huiles cylindres pour moteurs marins diesel 2-temps ont typiquement un grade viscosimétrique SAE-40 à SAE-60, généralement SAE-50 équivalent à une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 16,3 et 21,9 mm²/s.
- [0106] Les huiles de grade 40 ont une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 12,5 et 16,3 mm²/s.

- [0107] Les huiles de grade 50 ont une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 16,3 et 21,9 mm²/s.
- [0108] Les huiles de grade 60 ont une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 21,9 et 26,1 mm²/s.
- [0109] Selon les usages de la profession, les huiles cylindres pour moteurs marins diesel 2-temps peuvent être formulées pour présenter une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 18 et 21,5, préférentiellement entre 19 et 21,5 mm²/s.
- [0110] 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 et/ou des bases minérales de Groupe 2. 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.
- [0111] Selon un mode de réalisation, la composition lubrifiante comprend au moins 40% en poids d'huile(s) de base, de préférence au moins 50% en poids d'huile(s) de base, plus préférentiellement au moins 60% en poids d'huile(s) de base, voire au moins 70% en poids d'huile(s) de base, par rapport au poids total de la composition lubrifiante.
- [0112] Typiquement, une formulation classique de lubrifiant cylindre pour moteurs diesels marins 2-temps lents est de grade SAE 40 à SAE 60, préférentiellement SAE 50 (selon la classification SAE J300) et comprend au moins 50 % en poids d'une ou plusieurs huiles de base lubrifiante d'origine minérale et/ou synthétique, adaptée à l'utilisation en moteur marin, par exemple, de classe API Groupe 1 et/ou de Groupe 2, 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. Pour les huiles de base de Groupe 1, 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 %. Pour les huiles de base de Groupe 2, leur Indice de Viscosité (VI) est compris en 80 et 120 ; leur teneur en soufre est inférieure ou égale à 0.03 % et leur teneur en saturé supérieure ou égale à 90 %.
- [0113] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition lubrifiante peut comprendre en outre un ou plusieurs additifs épaississants dont le rôle est d'augmenter la viscosité de la composition, à chaud comme à froid, ou des additifs améliorants d'indice de viscosité (VI).
- [0114] De préférence, ces additifs sont le plus souvent des polymères de faible poids moléculaire, de l'ordre de 2000 à 50 000 Dalton (Mn).
- [0115] Ils pourront être choisis parmi les PIB (de l'ordre de 2000 dalton), poly-Acrylate ou Poly Méthacrylates (de l'ordre de 30000 dalton), Oléfine-copolymères, Copolymères d'oléfine et d'Alpha Oléfines, EPDM, Polybutènes, Poly-Alphaoléfines à haut poids

moléculaire (viscosité 100°C > 150), copolymères Styrène-Oléfine, hydrogénés ou non.

- [0116] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la ou les huiles de base comprise(s) dans la composition lubrifiante selon l'invention peuvent être partiellement ou totalement substituées par ces additifs.
- [0117] Dès lors, les polymères utilisés pour substituer partiellement ou totalement une ou plusieurs des huiles de bases sont préférentiellement des épaississants précités de type PIB (par exemple commercialisés sous le nom d'Indopol H2100).
- [0118] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition lubrifiante peut comprendre en outre au moins un additif anti-usure.
- [0119] De préférence, l'additif anti-usure est le di thiophosphate de Zinc ou DTPZn. On trouve également dans cette catégorie divers composés phosphorés, soufrés, azotés, chlorés et borés.
- [0120] Il existe une grande variété d'additifs anti-usure, mais la catégorie la plus utilisée est celle des additifs phospho soufrés comme les alkylthiophosphates métalliques, en particulier les alkylthiophosphates de Zinc, et plus spécifiquement les dialkyldithiophosphates de Zinc ou DTPZn.
- [0121] Les phosphates d'amines, les polysulfures, notamment les oléfines soufrées, sont également des additifs anti-usure employés couramment.
- [0122] On rencontre également usuellement dans les compositions lubrifiantes des additifs anti-usure et extrême pression de type azotés et soufrés, tels que par exemple les dithiocarbamates métalliques, en particulier dithiocarbamate de molybdène. Les esters du glycérol sont également des additifs anti usure. On peut citer par exemple les mono, di et trioléates, monopalmitates et monomyristates.
- [0123] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition lubrifiante peut comprendre en outre au moins un dispersant.
- [0124] 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.
- [0125] 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.
- [0126] Les composés dérivés de l'acide succinique sont des dispersants particulièrement utilisés comme additifs de lubrification. On utilise en particulier les succinimides,

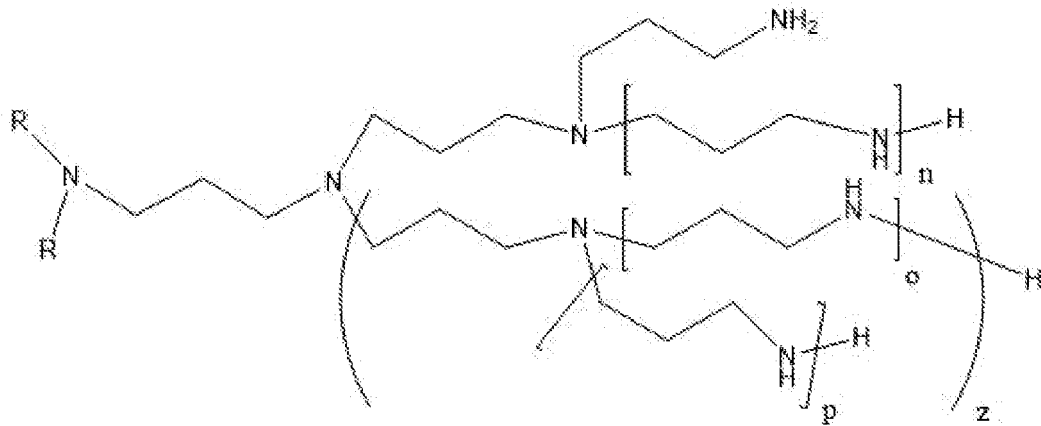
obtenues par condensation d'anhydrides succiniques et d'amines, les esters succiniques obtenus par condensation d'anhydrides succiniques et d'alcools ou polyols.

- [0127] 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 boratés ou des succinimides bloqués au zinc.
- [0128] 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.
- [0129] On pourra utiliser un dispersant dans la famille des PIB succinimides par exemple boratés ou bloqués au zinc.
- [0130] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition lubrifiante peut comprendre en outre tous types d'additifs fonctionnels adaptés à leur utilisation, par exemple additifs anti mousse, pouvant être par exemple des polymères polaires tels que polyméthylsiloxanes, polyacrylates, additifs anti oxydants et/ou anti rouille, par exemple détergents organo métalliques ou thiadiazoles. Ceux-ci sont connus de l'homme du métier.
- [0131] 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.
- [0132] Les compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent également comprendre au moins une amine grasse choisie parmi :
- [0133] – les amines de formule (I) :
- [0134] $R_1-[(NR_2)-R_3]_q-NR_4R_5$, (I)
- [0135] dans laquelle,
- [0136] • R_1 représente un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 12 atomes de carbone, et optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène,
- R_2 , R_4 ou R_5 représente indépendamment, un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, et comprenant optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène,
- R_3 représente un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant un ou plusieurs atome(s) de carbone, et comprenant optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène, de préférence l'oxygène,

- q est supérieur ou égal à 0, de préférence q est supérieur ou égal à 1, plus préférentiellement est un entier compris entre 1 et 10, encore plus préférentiellement entre 1 et 6, avantageusement est choisi parmi 1, 2 ou 3 ;

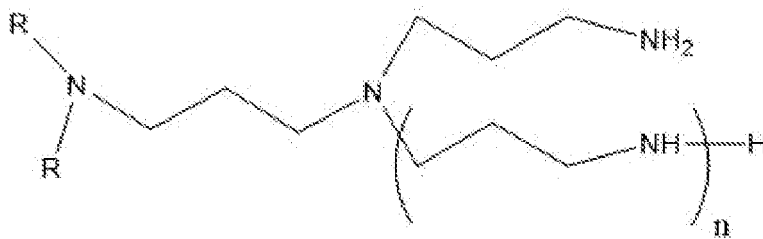
[0137] – un mélange de polyalkylamines grasses comprenant une ou plusieurs polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV) :

[0138]



(III),

[0139]



(IV)

[0140] dans lesquelles

- [0141] • R, identique ou différent, représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 8 à 22 atomes de carbone,
- n et z, indépendamment l'un de l'autre, représentent 0, 1, 2 ou 3, et
 - quand z est supérieur à 0, o et p, indépendamment l'un de l'autre, représentent 0, 1, 2 ou 3,

[0142] ledit mélange comprenant au moins 3% en poids de composés ramifiés tels que au moins un de n ou z est supérieur ou égal à 1, ou de leurs dérivés, ou

[0143] – les mélanges d'amines grasses de formules (I), (III) et/ou (IV).

[0144] De telles amines grasses sont notamment décrites dans la demande internationale WO2018202743.

[0145] L'homme du métier saura adapter la quantité des additifs fonctionnels en fonction de l'utilisation spécifique de la composition lubrifiante.

[0146] Selon un mode de réalisation particulier, la composition lubrifiante mise en œuvre dans l'invention comprend au moins un additif choisi parmi les détergents, les dis-

persants, et leur mélange.

- [0147] Selon un mode de réalisation spécifique, la composition lubrifiante mise en œuvre dans l'invention comprend un ou plusieurs détergents et un ou plusieurs dispersants. Selon ce mode de réalisation, si la composition lubrifiante est utilisée dans un moteur marin, alors la proportion massique de détergent(s) sera de préférence supérieure à la proportion massique de dispersant(s) et si la composition lubrifiante est utilisée dans un moteur à allumage commandé, alors la proportion massique de détergent(s) sera de préférence inférieure à la proportion massique de dispersant(s).
- [0148] L'utilisation du copolymère (C) selon l'invention dans une composition lubrifiante permet de réduire et/ou contrôler l'entraînement de gouttelettes (ou particules) de composition lubrifiante avec l'air d'admission limitant ainsi la présence de composition lubrifiante dans la chambre de combustion ce qui réduit et/ou contrôle la combustion anormale du gaz dans un moteur, tel qu'un moteur marin ou un moteur à allumage commandé, en particulier dans un moteur marin.
- [0149] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le moteur est un moteur marin en particulier un moteur pur gaz ou dual fuel, deux temps ou quatre temps.
- [0150] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'utilisation du copolymère (C) selon l'invention permet de réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur, de préférence un moteur marin, issue de l'auto-inflammation de la composition lubrifiante.
- [0151] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'utilisation du copolymère (C) selon l'invention dans une composition lubrifiante permet de réduire et/ou contrôler la combustion anormale de tout type de gaz, notamment de gaz présentant un nombre de méthane (NM) faible, de préférence un nombre de méthane inférieur à 80, plus avantageusement inférieur à 60.
- [0152] En général, il est connu que plus le gaz présente un nombre de méthane (NM) faible, plus le phénomène de combustion anormale du gaz est accentué.
- [0153] Les différents modes de réalisation, les variantes, les préférences et les avantages décrits ci-dessus peuvent être pris séparément ou en combinaison pour la mise en œuvre du premier objet de l'invention.
- [0154] Un autre objet de l'invention couvre un procédé pour réduire la quantité de composition lubrifiante dans la chambre de combustion d'un moteur, le procédé comprenant l'utilisation d'un copolymère (C) dans ladite composition lubrifiante. Le moteur est tel que défini ci-dessus, en particulier il peut s'agir d'un moteur marin ou d'un moteur à allumage commandé, de préférence le moteur est un moteur marin.
- [0155] Le copolymère (C) et la composition lubrifiante sont tels que définis ci-dessus.
- [0156] Les différents modes de réalisation, les préférences, les avantages, les variantes décrits pour le premier objet de l'invention couvrant l'utilisation du copolymère (C)

dans une composition lubrifiante pour réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur, s'appliquent séparément ou en combinaison aux autres objets de l'invention couvrant le procédé décrit ci-dessus.

- [0157] La présente invention concerne également l'utilisation du copolymère (C) ou de la composition lubrifiante selon l'invention pour réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur, de préférence un moteur marin, en particulier un moteur marin pur gaz ou dual fuel, deux temps ou quatre temps.
- [0158] La présente invention concerne également l'utilisation du copolymère (C) ou de la composition lubrifiante selon l'invention pour réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur, de préférence un moteur marin, issue de l'auto-inflammation de la composition lubrifiante.
- [0159] L'utilisation selon l'invention concerne tout type de gaz, notamment le gaz présentant un nombre de méthane (NM) faible, de préférence un nombre de méthane inférieur à 80, plus avantageusement inférieur à 60.
- [0160] La présente invention concerne également un procédé de réduction et/ou de contrôle de la combustion anormale du gaz dans un moteur comprenant la lubrification du moteur par une composition lubrifiante selon l'invention ou une composition lubrifiante comprenant au moins un copolymère (C) selon l'invention. Le moteur étant tel que défini plus haut, de préférence, le moteur est un moteur marin, en particulier de type pur gaz ou dual fuel, deux temps ou quatre temps.
- [0161] La présente invention concerne également un procédé de réduction et/ou contrôle de la combustion anormale du gaz dans un moteur issue de l'auto-inflammation de la composition lubrifiante comprenant la lubrification du moteur par une composition lubrifiante selon l'invention ou une composition lubrifiante comprenant au moins un copolymère (C) selon l'invention. Le moteur étant tel que défini plus haut, de préférence, le moteur est un moteur marin, en particulier de type pur gaz ou dual fuel, deux temps ou quatre temps.
- [0162] Les procédés selon l'invention concernent tout type de gaz, notamment le gaz présentant un nombre de méthane (NM) faible, de préférence un nombre de méthane inférieur à 80, plus avantageusement inférieur à 60.
- [0163] L'invention est illustrée par les exemples suivants donnés à titre non limitatif.
- [0164] [fig.1] La figure 1 traduit le pourcentage de pré-allumage par le lubrifiant en fonction de la température d'admission.
- [0165] [fig.2] La figure 2 traduit la fréquence de la combustion anormale en fonction de la température d'admission.
- [0166] Le test pour mesurer la fréquence des pré-allumages du mélange gaz lors de l'utilisation de compositions lubrifiantes différentes a été réalisé dans un moteur monocylindre gaz comprenant une chambre de combustion avec respectivement un alésage

de 108 mm et une course de 115 mm avec un taux de compression de 11,4, correspondant à une cylindrée du mono-cylindre de 1054 cm³.

[0167] La vitesse de rotation du moteur mono-cylindre gaz est de 1000 tr/min. Le point de fonctionnement retenu équivaut à une Pression Moyenne Indiquée de 23 bar, correspondant à une application représentative de forte charge moteur.

[0168] Le moteur mono-cylindre gaz dispose d'un système d'allumage par bougie à technologie « chambre ouverte » afin de pouvoir répéter la commande d'allumage avec précision à chaque cycle de combustion moteur. Le moteur mono-cylindre gaz dispose également d'un capteur de pression cylindre afin de mesurer l'évolution de la pression dans le cylindre, déterminer les valeurs de pression cylindre maximale à chaque cycle moteur et calculer le dégagement d'énergie produit au cours du cycle de combustion.

[0169] Préalablement au test pour mesurer la combustion anormale d'un gaz dans la chambre de combustion, on prépare un mélange constitué de gaz ayant un nombre de méthane équivalent à 70% et d'air comprenant de l'azote et de l'oxygène avec un ratio d'excès d'air (air/gaz) de 1,6 par rapport au ratio stœchiométrique utilisé pour le combustion du gaz.

[0170] Afin de voir apparaître l'effet du lubrifiant sur le phénomène de combustion anormale, le mélange air/gaz est chauffé à une température d'environ 55°C puis augmentée graduellement, notamment jusqu'à une température maximale de 110°C, et admis comprimé à 3,6 bar dans le moteur mono-cylindre gaz.

[0171] Les compositions lubrifiantes selon le tableau 2 suivant ont été testées.

[0172] [Tableaux2]

	Exemple comparatif	Exemple selon l'invention
Huile de base (% en poids)	89,08	87,08
Composition de copolymère (C)	—	2 % en poids d'une composition d'huile de base comprenant 0,1% en poids de matière sèche de copolymère (C)
Additifs	10,92	10,92

[0173] Le copolymère (C) est obtenu selon le protocole suivant :

[0174] Dans un quadricol muni d'un agitateur, d'un condenseur, d'un thermocouple et d'une purge d'azote 645,5 g d'eau et 8,7 g d'Aerosol®OT sont ajoutés. L'agitation est réglée à 200 tpm (tour par minute) et la purge d'azote est mise en marche. Au mélange réactionnel sont ajoutés 240 g de méthacrylate d'alkyle en C10-C18, 60 g de

2-ethylhexyl méthacrylate et 129,9 g d'acétone. Le milieu réactionnel est chauffé à 43°C via un bain d'eau réglée à 45°C. Lorsque le milieu réactionnel a atteint 43°C, 0,04 g de t-butyl hydroperoxyde dans 7,5 g d'eau sont ajoutés. Après 5 minutes, 0,29g d'ascorbate de sodium dissous dans 7,5g d'eau et 0,60 g d'une solution à 0,25% d'ion sulfate de fer hexahydraté sont ajoutés. La purge en azote est remplacée par un inertage d'azote. La réaction se poursuit pendant 5 heures, puis le mélange réactionnel est laissé refroidir à température ambiante et isolé.

[0175] **Exemple 1. Protocole expérimental de mesure de la fréquence d'initiations de pré-allumage par le lubrifiant avant la commande d'allumage du moteur mono-cylindre gaz et la fréquence de combustion anormale générée par le pré-allumage du lubrifiant**

[0176] Afin de déterminer l'effet du lubrifiant sur le phénomène de combustion anormale, on mesure sur le moteur mono-cylindre gaz la fréquence d'initiations de pré-allumage dû au lubrifiant avant la commande d'allumage principale du moteur ainsi que la fréquence de pré-allumage par le lubrifiant générant une élévation de pression cylindre correspondant à une combustion anormale.

[0177] Pour déterminer la fréquence d'initiations de pré-allumage dû au lubrifiant, on mesure la loi de dégagement de chaleur pour chaque cycle de combustion. La commande d'allumage est fixée de façon répétable à -4° d'angle vilebrequin avant le point mort haut. Ainsi, pour chaque cycle, chaque élévation de dégagement d'énergie débutant avant -6° d'angle vilebrequin est comptabilisée comme un pré-allumage anormal généré par le lubrifiant avant la commande d'allumage principale du moteur. Le test est débuté à une température d'admission du pré mélange air-gaz fixé à environ 55°C. Tout au long du test, la température est augmentée graduellement jusqu'à l'observation d'évènement de pré-allumage. L'ensemble de ces événements anormaux rapportés à l'ensemble des 15 000 événements de combustion enregistrés pendant les 30 minutes de chaque test donne la fréquence de pré-allumage anormal généré par le lubrifiant avant la commande d'allumage principale du moteur.

[0178] Pour déterminer la fréquence de pré-allumage par le lubrifiant générant une élévation de pression cylindre correspondant à une combustion anormale, on mesure pour chaque cycle la pression maximale atteinte dans le cylindre. Le test est débuté à une température d'admission du pré mélange air-gaz fixé à environ 55°C. Tout au long du test, la température est augmentée graduellement jusqu'à l'observation d'évènement de pré-allumage. Le point de fonctionnement du moteur mono-cylindre gaz est fixé, et génère une pression cylindre maximale normale de 80 bar. En cas de combustion anormale, on considère que la pression cylindre maximale de la chambre de combustion doit dépasser la limite de 120 bar pour que le cycle soit comptabilisé comme un pré-allumage anormal généré par le lubrifiant. L'ensemble de ces

événements anormaux rapportés à l'ensemble des 15 000 événements de combustion enregistrés pendant les 30 minutes de chaque test donne la fréquence de pré-allumage anormal généré par le lubrifiant.

- [0179] Ce test permet de mettre en avant, entre autres, l'effet du lubrifiant sur la résistance au phénomène de pré-allumage du mélange air/gaz dû à l'auto-inflammation du lubrifiant avant la commande d'allumage normal et l'effet du lubrifiant sur l'intensité des pics de pression cylindre maximale en cas de combustion anormale, représentant l'énergie dégagée par la combustion anormale.
- [0180] Les compositions lubrifiantes selon le tableau 2 ont été testées.
- [0181] Les résultats indiqués dans la figure 1 sont générés à partir de conditions de température dans lesquelles un phénomène de combustion anormale est initié et traduisent l'intensité du phénomène de combustion anormale.
- [0182] Les résultats indiqués dans la figure 2 traduisent les conditions de température à partir desquelles le phénomène de combustion anormale apparaît et les fréquences d'apparition de ce phénomène sur un cycle donné.
- [0183] A la figure 1 on mesure la fréquence de pré-allumage par la composition lubrifiante. On observe que ce pourcentage diminue pour la composition selon l'invention. Par ailleurs, on remarque que le pré-allumage par le lubrifiant démarre à plus haute température pour les compositions lubrifiantes selon l'invention.
- [0184] A la figure 2, on mesure la fréquence de combustion anormale en fonction de la température d'admission du pré-mélange air-gaz. On observe que la fréquence diminue pour la composition selon l'invention, c'est-à-dire que la fréquence d'initiations de pré-allumage, également appelée combustion anormale, démarre à plus haute température contrairement à la composition comparative.
- [0185] Par conséquent, à partir des résultats des figures 1 et 2, on observe que les compositions selon l'invention permettent à la fois de limiter l'apparition de phénomène de combustion anormale et à la fois de limiter son intensité, contrairement à la composition comparative.

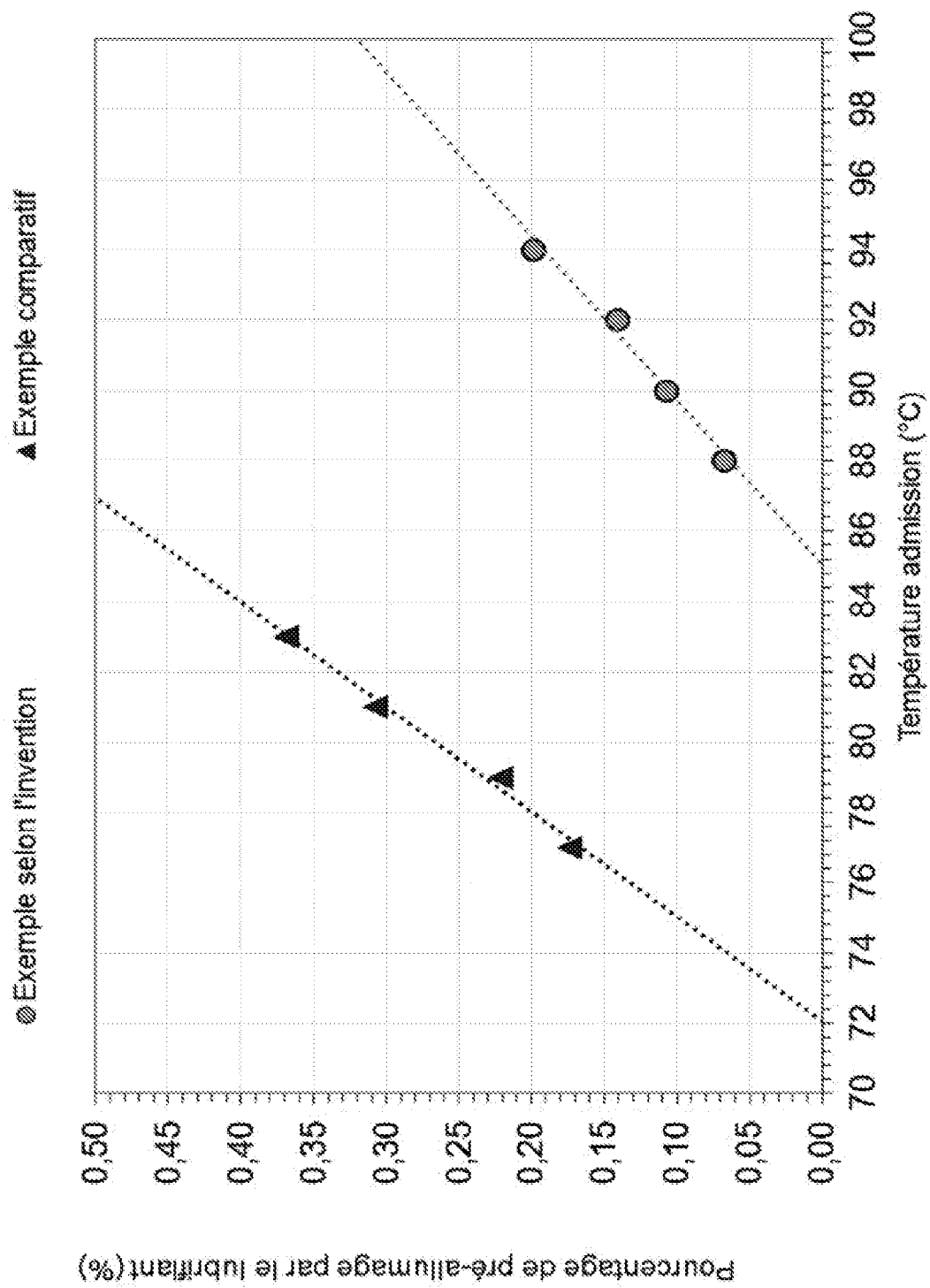
Revendications

- [Revendication 1] Utilisation d'un copolymère (C) comprenant des unités répétitives correspondant à des monomères alkyl méthacrylate, lesdits monomères comprenant au moins :
- un ou des monomère(s) (A), identiques ou différents, choisi(s) parmi des monomères (C6-C10)alkyl méthacrylate ;
 - un ou des monomère(s) (B), identiques ou différents, choisi(s) parmi des monomères (C10-C18)alkyl méthacrylate, lesdits monomères (B) étant différents desdits monomères (A),
- dans une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base pour réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur, de préférence un moteur marin ou un moteur à allumage commandé.
- [Revendication 2] Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le copolymère (C) comprend des unités répétitives correspondant à des :
- monomères (A), identiques ou différents, choisis parmi des monomères (C6-C10)alkyl méthacrylate ;
 - monomères (B), identiques ou différents, choisis parmi des monomères (C10-C18)alkyl méthacrylate, lesdits monomères (B) comprenant au moins un monomère (C12)alkyl méthacrylate et/ou au moins un monomère (C14)alkyl méthacrylate.
- [Revendication 3] Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle les monomères (A) et les monomères (B) représentent au moins 75% en poids du total des monomères mis en œuvre pour la préparation du copolymère (C), de préférence ils représentent au moins 90%, encore plus préférentiellement au moins 95%, de préférence au moins 97%, mieux encore au moins 99%, de préférence au moins 99,5% en poids.
- [Revendication 4] Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le ratio en poids des monomères (B) par rapport aux monomères (A) est compris entre environ 99 :1 et environ 10 :90.
- [Revendication 5] Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle les monomères (A) sont ramifiés et de préférence sont le 2-éthyl-hexyl méthacrylate et/ou les monomères (B) sont linéaires, de préférence les monomères (B) sont un mélange de C10 alkyl méthacrylate, C12 alkyl méthacrylate, C14 alkyl méthacrylate, C16 alkyl méthacrylate, et C18 alkyl méthacrylate.
- [Revendication 6] Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans

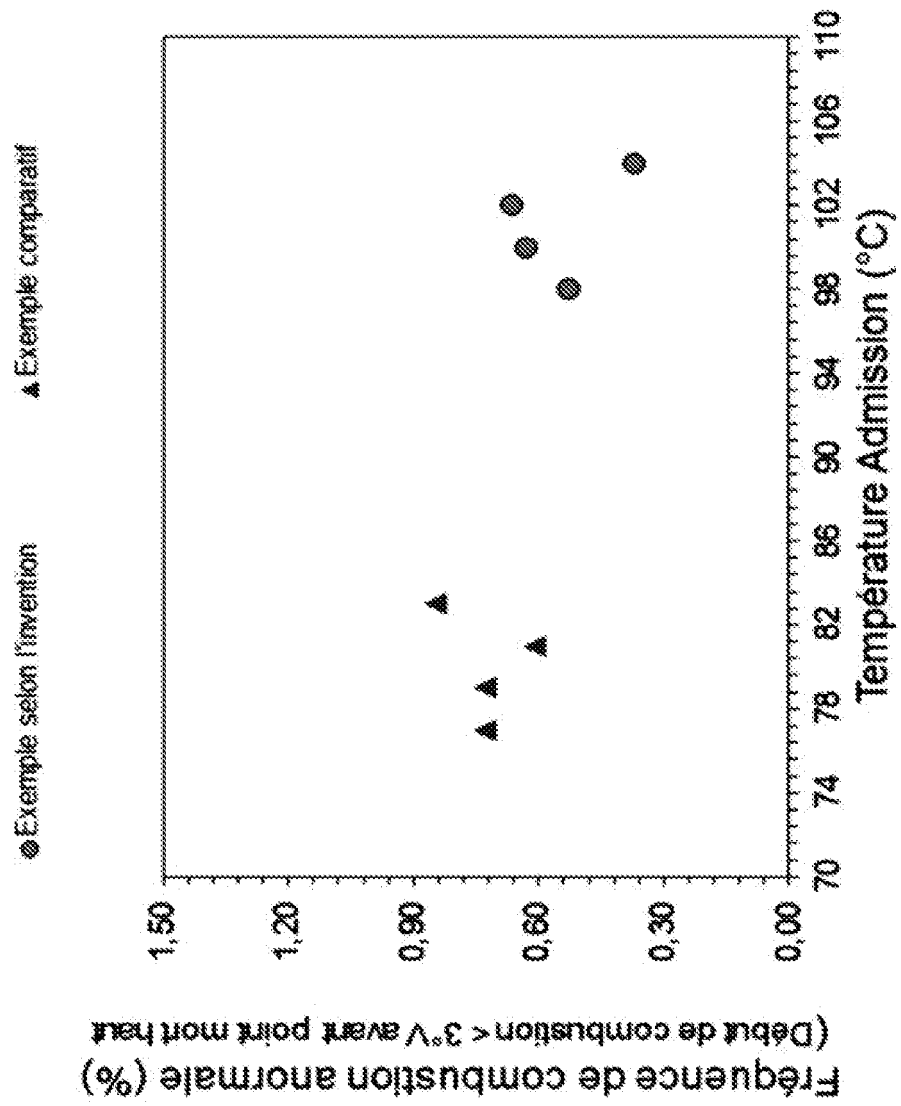
laquelle le copolymère (C) comprend des unités correspondant à des monomères C10 alkyl méthacrylate, C12 alkyl méthacrylate, C14 alkyl méthacrylate, C16 alkyl méthacrylate, C18 alkyl méthacrylate et C8 alkyl méthacrylate.

- [Revendication 7] Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la composition lubrifiante comprend de 50 à 10000 ppm en poids de matière active du copolymère (C) par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 8] Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le moteur est un moteur marin, de préférence un moteur marin pur gaz ou dual fuel, deux temps ou quatre temps.
- [Revendication 9] Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour réduire la quantité de composition lubrifiante dans la chambre de combustion du moteur, de préférence du moteur marin.
- [Revendication 10] Utilisation d'une composition lubrifiante comprenant :
- au moins une huile de base ;
 - au moins un copolymère (C) tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7
- pour :
- réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur, de préférence dans un moteur marin ou un moteur à allumage commandé, de préférence pour réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz dans un moteur, de préférence un moteur marin, en particulier un moteur pur gaz ou dual fuel, deux temps ou quatre temps ; et/ou
 - réduire la quantité de composition lubrifiante dans la chambre de combustion dans un moteur, de préférence dans un moteur marin ou un moteur à allumage commandé, de préférence moteur marin ; et/ou
 - réduire et/ou contrôler la combustion anormale du gaz issue de l'auto-inflammation de la composition lubrifiante dans un moteur, de préférence un moteur marin ou un moteur à allumage commandé, de préférence dans un moteur marin, en particulier un moteur pur gaz ou dual fuel, deux temps ou quatre temps.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

EP 3 257 920 A1 (TOTAL MARKETING SERVICES [FR])
20 décembre 2017 (2017-12-20)

WO 2017/216332 A1 (AKZO NOBEL CHEMICALS INT BV [NL])
21 décembre 2017 (2017-12-21)

WO 2018/202743 A1 (TOTAL MARKETING SERVICES [FR])
8 novembre 2018 (2018-11-08)

WO 2017/081116 A1 (TOTAL MARKETING SERVICES [FR])
18 mai 2017 (2017-05-18)

EP 3 257 919 A1 (TOTAL MARKETING SERVICES [FR])
20 décembre 2017 (2017-12-20)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT