

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/180843 A1

(43) Date de la publication internationale
13 novembre 2014 (13.11.2014)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :

C10M 163/00 (2006.01) C10N 30/04 (2006.01)
C10M 133/06 (2006.01) C10N 30/08 (2006.01)
C10N 10/02 (2006.01) C10N 30/10 (2006.01)
C10N 10/04 (2006.01) C10N 30/12 (2006.01)
C10N 30/02 (2006.01) C10N 40/25 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2014/059232

(22) Date de dépôt international :

6 mai 2014 (06.05.2014)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1354182 7 mai 2013 (07.05.2013) FR

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

(72) Inventeurs : LANCON, Denis; 38, rue du Château, F-69680 Chassieu (FR). DOYEN, Valérie; 10, rue du Molard, F-38080 Four (FR).

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

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

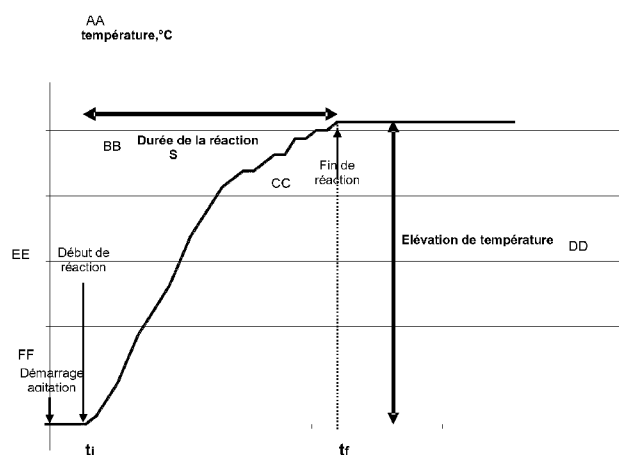
— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : LUBRICANT FOR A MARINE ENGINE

(54) Titre : LUBRIFIANT POUR MOTEUR MARIN

Figure 1



AA temperature, °C
BB Duration of the reaction S
CC End of reaction
DD Temperature rise
EE Start of reaction
FF Start of stirring

(57) Abstract : The present invention concerns a lubricant for a marine engine comprising at least one base oil, at least one overbased detergent, at least one neutral detergent and at least one fatty amine.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un lubrifiant pour moteur marin comprenant au moins une huile de base, au moins un détergent surbasé, au moins un détergent neutre et au moins une amine grasse.

WO 2014/180843 A1



Publiée :

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

LUBRIFIANT POUR MOTEUR MARIN

La présente invention est applicable au domaine des lubrifiants, et plus particulièrement au domaine des lubrifiants pour moteur marin, notamment pour
5 moteur marin deux temps. Plus particulièrement, la présente invention concerne un lubrifiant pour moteur marin comprenant au moins une huile de base, au moins un détergent surbasé, au moins un détergent neutre et au moins une amine grasse. Le lubrifiant selon l'invention est utilisable à la fois avec des fiouls à haute teneur en soufre et des fiouls à basse teneur en soufre. Le lubrifiant selon l'invention présente
10 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.

Le lubrifiant selon l'invention permet plus particulièrement de prévenir la corrosion et/ou de réduire la formation de dépôt de sels insolubles métalliques dans les
15 moteurs marins deux temps lors de la combustion de tout type de fiouls, *i.e.* à haute et à basse teneur en soufre.

Le lubrifiant selon l'invention possède en outre des bonnes propriétés de tenue thermique et de propreté de l'ensemble piston cylindre.

20 La présente invention concerne également un procédé de lubrification d'un moteur marin, et plus particulièrement d'un moteur marin deux temps utilisable à la fois avec des fiouls à haute teneur en soufre et des fiouls à basse teneur en soufre mettant en œuvre ce lubrifiant.

25 La présente invention concerne également une composition type concentré d'additifs comprenant au moins une amine grasse.

Les huiles marines utilisées dans les moteurs deux temps lents à crosse sont de deux types : les huiles cylindre d'une part, assurant la lubrification de l'ensemble
30 piston cylindre, et les huiles système d'autre part, assurant la lubrification de toutes les parties en mouvement autres que celles de 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.

Les gaz acides se forment lors de la combustion des fiouls; ce sont notamment des
35 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).

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

La capacité de neutralisation d'une huile est mesurée par son BN ou Base 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 d'huile. 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.

Ainsi, plus la teneur en soufre d'un fioul est élevée, plus le BN d'une huile marine doit être élevé. C'est pourquoi, les huiles marines de BN variant de 5 à 100 mg KOH/g d'huile sont disponibles sur le marché. Cette basicité est apportée par des détergents qui sont surbasés par des sels métalliques insolubles, notamment des carbonates métalliques. Les détergents, principalement de type anionique, sont par exemple des savons métalliques de type salicylate, phénate, sulfonate, carboxylate, ... qui forment des micelles où les particules de sels métalliques insolubles sont maintenues en suspension. Les détergents surbasés usuels ont intrinsèquement un BN classiquement compris entre 150 et 700 mg de potasse par gramme de détergent. Leur teneur massique dans le lubrifiant est déterminée en fonction du niveau de BN à atteindre.

Une partie du BN peut également être apportée par des détergents non surbasés ou « neutres » de BN typiquement inférieur à 150 mg de potasse par gramme de détergent. Toutefois, il n'est pas envisageable de réaliser des formules de lubrifiants cylindre pour moteur marin, notamment pour moteur marin deux temps, où tout le BN est apporté par des détergents « neutres » : il faudrait en effet les incorporer en quantités trop importantes, ce qui pourrait affecter l'efficacité du lubrifiant et ne serait pas réaliste d'un point de vue économique.

Les sels métalliques insolubles des détergents surbasés, par exemple carbonate de calcium, contribuent donc significativement au BN des lubrifiants usuels. On peut considérer qu'environ au moins 50 %, typiquement 75 %, du BN des lubrifiants cylindre est ainsi apporté par ces sels insolubles.

La partie détergent proprement dite, ou savons métalliques, que l'on trouve à la fois dans les détergents neutres et surbasés, apporte typiquement l'essentiel du complément de BN.

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

Ainsi, la réglementation MARPOL Annexe 6 (Regulations for the Prevention of air pollution from ships) de l'IMO (International Maritime Organisation) est entrée en vigueur en mai 2005. Elle fixe une teneur maximum en soufre de 4.5 % en poids par rapport au poids total du fioul pour des fiouls lourds ainsi que la création de zones à

5 émission contrôlée en oxydes de soufre, appelées SECAs (SOx Emission Control Areas). Par fiouls lourds on entend des combustibles à haute viscosité principalement utilisés par les gros moteurs diesel installés à bord des navires.

Ainsi, les navires entrant dans ces zones doivent utiliser des fiouls à teneur maximale en soufre de 1.5 % en poids par rapport au poids total du fioul ou tout

10 autre traitement alternatif visant à limiter les émissions en SOx pour respecter les valeurs spécifiées.

Plus récemment des amendements à la réglementation MARPOL Annexe 6 ont été apportés. Ces amendements sont résumés dans le tableau ci-dessous. Ainsi, les restrictions de teneur maximum en soufre sont devenues plus sévères avec une

15 teneur maximale mondiale limitée de 4.5 % en poids par rapport au poids total du fioul à 3.5 % en poids par rapport au poids total du fioul. Les SECAs (Sulfur Emission Control Areas) sont devenues des ECAs (Emission Control Areas) avec une baisse complémentaire de la teneur maximum admissible en soufre de 1.5 % en poids par rapport au poids total du fioul à 1.0 % en poids par rapport au poids total

20 du fioul et l'adjonction de nouvelles limites concernant les teneurs en NOx et les particules.

Amendements à MARPOL Annexe 6 (Réunion MEPC n°57 - avril 2008)		
	Limite générale	Limite pour les ECA's
Teneur maximale en Soufre	3,5 % en poids par rapport au poids total du fioul au 01/01/2012	1 % en poids par rapport au poids total du fioul au 01/07/2010
	0,5 % en poids par rapport au poids total du fioul au 01/01/2020	0,1 % en poids par rapport au poids total du fioul au 01/01/2015

Les navires effectuant des routes trans-continentales utilisent plusieurs types de fioul lourd en fonction des contraintes environnementales locales tout en leur

25 permettant d'optimiser leur coût d'opération. Cette situation perdurera quel que soit le niveau final de la teneur maximale en soufre admissible dans les fiouls.

Ainsi de nombreux navires porte-containeurs mettent en œuvre plusieurs bacs de soutage, pour un fioul à teneur en soufre élevée (au plus 3,5% en poids de soufre par rapport au poids total du fioul et plus) ou fioul "haute mer" d'une part et pour un

fioul 'ECA' à teneur en soufre inférieure ou égale à 1% en poids par rapport au poids total du fioul d'autre part.

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

Actuellement, en présence de fioul à haute teneur en soufre (3% en poids par rapport au poids total du fioul et plus), des lubrifiants marins ayant un BN de l'ordre de 70 mg de KOH/mg de lubrifiant sont principalement utilisés.

En présence d'un fioul à basse teneur en soufre (1% en poids par rapport au poids total du fioul et moins), des lubrifiants marins ayant un BN de l'ordre de 40 mg de KOH/mg de lubrifiant sont principalement recommandés.

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.

De plus, chacun de ces lubrifiants a des limites d'utilisation pour les raisons suivantes : l'utilisation d'un lubrifiant cylindre de BN 70 mg de KOH/g de lubrifiant en présence d'un fioul de faible teneur en soufre (1% en poids par rapport au poids total du fioul et moins) et à taux de graissage fixe, crée un excès important de sites basiques et un risque de déstabilisation des micelles de détergents surbasés non utilisées, qui contiennent des sels métalliques insolubles. Cette déstabilisation peut résulter en la formation de dépôts de sels métalliques insolubles (par exemple carbonate de calcium) et ayant une dureté élevée, principalement sur la couronne de piston, et à terme peut conduire à un risque d'usure excessive de type polissage chemise. Quant à l'utilisation d'un lubrifiant cylindre de BN 40 mg de KOH/g de lubrifiant, un tel BN n'apporte pas suffisamment de capacité de neutralisation au lubrifiant et ainsi peut entraîner un risque important de corrosion.

Ainsi, l'optimisation de la lubrification cylindre d'un moteur deux temps requiert alors la sélection d'un lubrifiant dont le BN soit adapté à la teneur en soufre du fioul utilisé 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 changement d'un type de lubrifiant à l'autre doit être réalisé.

Afin de simplifier les manœuvres, il serait donc souhaitable de disposer d'un lubrifiant cylindre unique, notamment 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.

En particulier, il existe un besoin pour des formulations où le BN est apporté de manière alternative aux détergents surbasés, par des composés ne donnant pas lieu à des dépôts métalliques lorsqu'ils sont présents en excès par rapport à la quantité d'acide sulfurique à neutraliser.

- 5 Plusieurs solutions ont été proposées pour répondre à ce besoin.

Le document WO 2009/153453 décrit 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 et comprenant au moins un détergent surbasé et au moins une amine grasse soluble dans l'huile.

- 10 Toutefois, dans ce lubrifiant, la présence d'un détergent neutre est optionnelle. De plus, dans ce lubrifiant, le pourcentage massique de détergents surbasés par rapport au poids total du lubrifiant est choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution d'au plus 20 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total du lubrifiant. Par
15 ailleurs, les amines grasses exemplifiées dans ce document et permettant d'améliorer l'efficacité de neutralisation correspondent à des mono- ou des diamines grasses.

Le document WO 2012/140215 décrit un lubrifiant cylindre pour moteur marin deux temps utilisable à la fois avec des fiouls à haute teneur en soufre et des fiouls à
20 basse teneur en soufre et comprenant au moins un détergent surbasé, au moins un détergent neutre et au moins une amine grasse alcoxylée.

Toutefois, les amines grasses alcoxylées exemplifiées dans ce document et permettant d'améliorer l'efficacité de neutralisation correspondent à des monoamines grasses alcoxylées.

- 25 Par ailleurs, le BN du lubrifiant décrit dans ce document ne peut pas être trop élevé, et notamment ne peut pas être supérieur à 55 mg de KOH/mg de lubrifiant.

Aux contraintes d'efficacité de neutralisation vis-à-vis de fiouls à haute teneur en soufre et à basse teneur en soufre, des exigences accrues de tenue thermique du
30 lubrifiant, et donc de propreté de la zone segment-piston-cylindre (ou zone SPC) sont en outre à prendre en compte.

- Il serait ainsi souhaitable de disposer d'un lubrifiant cylindre pour moteur marin, notamment 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 et permettant à la fois
35 d'avoir un BN élevé, notamment d'au moins 50 mg KOH/g de lubrifiant cylindre, et une bonne capacité de neutralisation, tout en ayant une bonne tenue thermique et ainsi une bonne propreté moteur, et notamment de l'ensemble piston cylindre.

Il serait également souhaitable de disposer d'un lubrifiant cylindre pour moteur marin, notamment pour moteur marin deux temps, ne présentant pas ou très peu de risque d'épaississement au cours du temps, et notamment au cours de son utilisation.

5

Description de l'invention

Un objectif de la présente invention est de fournir un lubrifiant cylindre palliant tout ou en partie les inconvénients précités.

10 Un autre objectif de la présente invention est de fournir un lubrifiant cylindre résistant au vieillissement et conservant ses propriétés au cours du temps.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un lubrifiant cylindre dont la formulation est facile à mettre en œuvre.

15 Un autre objectif de la présente invention est de fournir un procédé de lubrification d'un moteur marin, et plus particulièrement d'un moteur marin deux temps utilisable à la fois avec des fiouls à haute teneur en soufre et des fiouls à basse teneur en soufre.

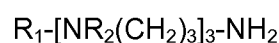
20 La présente invention concerne un lubrifiant cylindre ayant un BN suffisamment élevé pour neutraliser de façon efficace l'acide sulfurique formé lors de l'utilisation de fiouls à haute teneur en soufre, une partie significative dudit BN étant apporté par des espèces solubles dans l'huile qui ne donnent pas lieu à des dépôts métalliques lorsqu'elles sont partiellement consommées lors de l'utilisation de fiouls à basse teneur en soufre.

25

La présente invention concerne donc un lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 50 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, comprenant :

- au moins une huile de base lubrifiante,
- 30 • au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
- au moins un détergent neutre,
- un mélange d'amines grasses comprenant au moins une amine grasse de formule (I) :

35



(I)

dans laquelle :

- R₁ représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
- R₂ représente un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_2OH$,
la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) étant supérieure ou égale à 90% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses,
l'amine grasse ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 allant de 150 à 600 milligrammes de potasse par gramme d'amine,
le pourcentage massique d'amine grasse par rapport au poids total du lubrifiant étant choisi de manière à ce que le BN apporté par ce composé représente une contribution d'au moins 10 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre et,
le pourcentage massique du détergent surbasé par rapport au poids total du lubrifiant étant choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution d'au moins 20 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.

La demanderesse a constaté qu'il était possible de formuler des lubrifiants cylindre où une partie significative du BN est apporté par des amines grasses solubles dans l'huile de base lubrifiante, tout en maintenant le niveau de performance par rapport à des formulations classiques de BN équivalent voire supérieur.

Les performances dont il est ici question sont en particulier la capacité à neutraliser l'acide sulfurique, mesurée à l'aide du test enthalpique décrit ci-après, ainsi que la tenue thermique, mesurée à l'aide du test ECBT également décrit ci-après.

Le lubrifiant cylindre selon l'invention possède ainsi de telles performances, tout en conservant une viscosité qui le rend apte à son utilisation.

Il n'est toutefois pas possible de supprimer totalement l'apport de BN par les particules métalliques insolubles des détergents surbasés : elles constituent en effet la « réserve ultime » de basicité indispensable lorsqu'on opère avec des fiouls à haute teneur en soufre, par exemple supérieure à 3% en poids par rapport au poids total du fioul.

Ces sels métalliques insolubles ont par ailleurs un effet anti usure favorable pour peu qu'ils soient maintenus dispersés dans le lubrifiant sous forme de micelles stables.

La demanderesse a également constaté, de façon surprenante, qu'en présence d'un apport significatif de BN par lesdites amines grasses, et malgré un apport important, *i.e.* d'au moins 20 mg de potasse par gramme de lubrifiant, de BN par les

sels métalliques insolubles des détergents surbasés, typiquement les carbonates métalliques, le lubrifiant cylindre conserve une bonne capacité de neutralisation et une bonne tenue thermique.

- 5 Ainsi, la présente invention permet de formuler des lubrifiants cylindre pour moteur marin, notamment pour moteur marin deux temps, permettant à la fois d'être utilisable avec des fiouls à haute teneur en soufre et des fiouls à basse teneur en soufre et permettant à la fois d'avoir un BN élevé tout en maintenant les autres performances du lubrifiant.

10

Avantageusement, les lubrifiants cylindre selon l'invention présentent une bonne capacité de neutralisation de l'acide sulfurique.

- 15 Avantageusement, les lubrifiants cylindre selon l'invention présentent une bonne tenue thermique.

Avantageusement, les lubrifiants cylindre selon l'invention conservent une bonne stabilité de la viscosité dans le temps.

- 20 Avantageusement, les lubrifiants cylindre selon l'invention ne présentent pas ou très peu de risque d'épaississement en fonction des conditions d'utilisation.

Dans un mode de réalisation, le lubrifiant cylindre selon l'invention ne comprend pas d'amines grasses autres que des amines grasses répondant à la formule (I).

- 25 Ainsi, le lubrifiant cylindre selon l'invention peut comprendre une ou plusieurs amines grasses de formule (I) mais ne comprend pas d'amines grasses autres que l'amine ou les amines grasses de formule (I).

- 30 Dans un mode de réalisation, l'invention concerne un lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 50 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, comprenant :

- au moins une huile de base lubrifiante,
- au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
- 35 • au moins un détergent neutre,
- au moins un monoalcool gras primaire, secondaire ou tertiaire, dont la chaîne alkyle est saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée et comprenant au moins 12 atomes de carbone, préférentiellement de 12 à 24 atomes de carbone, plus

préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, avantageusement les monoalcools primaires à chaîne alkyle linéaire saturée,

- un mélange d'amines grasses comprenant au moins une amine grasse de formule (I) :

5



(I)

dans laquelle :

- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
 - R_2 représente un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_2OH$,
- la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) étant supérieure ou égale à 90% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses, l'amine grasse ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 allant de 150 à 600 milligrammes de potasse par gramme d'amine,
- le pourcentage massique d'amine grasse par rapport au poids total du lubrifiant étant choisi de manière à ce que le BN apporté par ce composé représente une contribution d'au moins 10 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre et,
- le pourcentage massique de détergent surbasé par rapport au poids total du lubrifiant étant choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution d'au moins 20 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.

25 Dans un mode de réalisation, le lubrifiant cylindre consiste essentiellement en :

- au moins une huile de base lubrifiante,
- au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
- au moins un détergent neutre,
- un mélange d'amines grasses comprenant au moins une amine grasse de formule (I) :

30



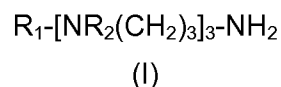
(I)

dans laquelle :

35

- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
- R_2 représente un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_2OH$,

- la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) étant supérieure ou égale à 90% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses,
l'amine grasse ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 allant de 150 à 600 milligrammes de potasse par gramme d'amine,
- 5 le pourcentage massique d'amine grasse par rapport au poids total du lubrifiant étant choisi de manière à ce que le BN apporté par ce composé représente une contribution d'au moins 10 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre et,
- 10 le pourcentage massique de détergent surbasé par rapport au poids total du lubrifiant étant choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution d'au moins 20 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.
- 15 Dans un mode de réalisation, le lubrifiant cylindre consiste essentiellement en :
- au moins une huile de base lubrifiante,
 - au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
 - au moins un détergent neutre,
 - 20 • au moins un monoalcool gras primaire, secondaire ou tertiaire, dont la chaîne alkyle est saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée et comprenant au moins 12 atomes de carbone, préférentiellement de 12 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, avantageusement les monoalcools primaires à chaîne alkyle linéaire saturée,
 - 25 • un mélange d'amines grasses comprenant au moins une amine grasse de formule (I) :



dans laquelle :

- 30
- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
 - R_2 représente un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_2OH$,
- la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) étant supérieure ou égale à 90% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses,
- 35 l'amine grasse ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 allant de 150 à 600 milligrammes de potasse par gramme d'amine,
- le pourcentage massique d'amine grasse par rapport au poids total du lubrifiant étant choisi de manière à ce que le BN apporté par ce composé

représente une contribution d'au moins 10 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre et,
le pourcentage massique de détergent surbasé par rapport au poids total du lubrifiant étant choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels
5 métalliques de carbonate représente une contribution d'au moins 20 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre,

10 L'invention concerne également l'utilisation d'un lubrifiant cylindre tel que défini ci-dessus pour lubrifier un moteur marin deux temps.

L'invention concerne également l'utilisation d'un lubrifiant cylindre tel que défini ci-dessus comme lubrifiant cylindre unique utilisable à la fois avec des fiouls à teneur en soufre inférieure à 1 % en poids par rapport au poids total du fioul, avec des
15 fiouls à teneur en soufre allant de 1 à 3,5% en poids par rapport au poids total du fioul et avec des fiouls à teneur en soufre supérieure à 3,5% en poids par rapport au poids total du fioul.

Dans un mode de réalisation, le lubrifiant cylindre tel que défini ci-dessus est utilisé
20 comme lubrifiant cylindre unique utilisable à la fois avec des fiouls à teneur en soufre inférieure à 1 % en poids par rapport au poids total du fioul et avec des fiouls à teneur en soufre allant de 1 à 3,5% en poids par rapport au poids total du fioul.

L'invention concerne également l'utilisation d'un lubrifiant cylindre tel que défini ci-dessus 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 3,5% en poids par rapport au poids total du fioul.

30 L'invention concerne également un concentré d'additifs, pour la préparation de lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 50 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, ledit concentré ayant un BN allant de 100 à 400 mg potasse par gramme de concentré, et comprenant au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux,
35 surbasé par des sels métalliques de carbonate, au moins un détergent neutre et au moins une amine grasse ayant un BN allant de 150 à 600 mg de potasse/g d'amine selon la norme ASTM D-2896 et de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

- R₁ représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
- 5 • R₂ représente un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_2OH$,

le pourcentage massique de ladite amine grasse dans le concentré étant choisi de manière à apporter au dit concentré une contribution de BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 allant de 20 à 300 milligrammes de
10 potasse par gramme de concentré.

L'invention concerne également un procédé de lubrification d'un moteur marin deux temps comprenant au moins une étape de mise en contact du moteur avec un lubrifiant cylindre tel que défini ci-dessus ou obtenu à partir du concentré d'additifs
15 tel que décrit précédemment.

L'invention concerne également un procédé 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
20 inférieure à 3,5% en poids par rapport au poids total du fioul, comprenant au moins une étape de mise en contact du moteur avec un lubrifiant cylindre tel que défini ci-dessus ou obtenu à partir du concentré d'additifs tel que décrit précédemment.

Description Détaillée de l'invention

25 Les pourcentages indiqués ci-dessous correspondent à des pourcentages massiques en matière active.

Amines grasses

30 Le lubrifiant cylindre selon l'invention comprend un mélange d'amines grasses comprenant au moins une amine grasse de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

- 35 • R₁ représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
- R₂ représente un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_2OH$,

la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) étant supérieure ou égale à 90% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses, l'amine grasse ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 allant de 150 à 600 milligrammes de potasse par gramme d'amine.

5

Par amine grasse, on entend l'amine grasse de formule (I).

Par mélange d'amines grasses, on entend un mélange d'amines grasses dont au moins une amine grasse est une amine grasse de formule (I).

- 10 Dans un mode de réalisation de l'invention, le BN de l'amine grasse déterminé selon la norme ASTM D-2896 peut aller de 250 à 600 milligrammes de potasse par gramme d'amine, de préférence de 300 à 500 milligrammes de potasse par gramme d'amine.

- 15 Dans un autre mode de réalisation, le BN du mélange d'amines grasses déterminé selon la norme ASTM D-2896 peut aller de 250 à 600 milligrammes de potasse par gramme d'amine, de préférence de 300 à 500 milligrammes de potasse par gramme d'amines.

Les amines grasses sont principalement obtenues à partir d'acides carboxyliques.

- 20 Les acides gras de départ pour obtenir des amines grasses selon l'invention peuvent être choisis parmi les acides myristique, pentadécylique, palmitique, margarique, stéarique, nonadécylique, arachidique, hénécicosanoïque, béhénique, tricosanoïque, lignocérique, pentacosanoïque, cérotique, heptacosanoïque, montanique, nonacosanoïque, mélistique, hentriacontanoïque, lacéroïque ou des acides gras
- 25 insaturés tels que l'acide palmitoléique, oléique, érucique, nervonique, linoléique, α -linoléique, gamma-linolénique, di-homo-gamma-linolénique, arachidonique, éicosapentaénoïque, docosahexaénoïque.

- 30 Les acides gras préférés peuvent être issus de l'hydrolyse des triglycérides présents dans les huiles végétales et animales, telles que l'huile de coprah, de palme, d'olive, d'arachide, de colza, de tournesol, de soja, de coton, de lin, le suif de bœuf, ...

Les huiles naturelles peuvent avoir été génétiquement modifiées de façon à enrichir leur teneur en certains acides gras. A titre d'exemple, on peut citer l'huile de colza ou l'huile de tournesol oléique.

35

Dans un mode de réalisation, les amines grasses utilisées dans les lubrifiants selon l'invention peuvent être obtenues à partir de ressources naturelles, végétales ou animales.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le mélange d'amines grasses comprend au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant de 14 à 22
5 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes de carbone.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le mélange d'amines grasses comprend au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_2 représente un atome d'hydrogène.

10

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le mélange d'amines grasses comprend au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle :

- R_1 représente un groupement alkyle, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant de 14 à 22 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20
15 atomes de carbone, et
- R_2 représente un atome d'hydrogène.

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le mélange d'amines grasses se présente sous la forme :

- 20 - d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant de 14 à 16 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène,
- d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant
25 au moins 18 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène, et
- d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant au moins 20 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène.

30

Dans un mode de réalisation plus préféré de l'invention, le mélange d'amines grasses se présente sous la forme :

- d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant
35 de 14 à 16 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène,
- d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant

au moins 18 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène, et

- d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant au moins 20 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène, la somme de la teneur en poids desdites amines grasses de formule (I) étant supérieure ou égale à 90% et strictement inférieure à 100% par rapport au poids dudit mélange d'amines grasses.

10 Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le mélange d'amines grasses se présente sous la forme :

- d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle insaturé linéaire ou ramifié comprenant de 16 à 20 atomes de carbone, de préférence de 18 à 20 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène, et
- d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé linéaire ou ramifié comprenant de 16 à 20 atomes de carbone, de préférence de 18 à 20 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène.

20

Dans un mode de réalisation plus préféré de l'invention, le mélange d'amines grasses se présente sous la forme :

- d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle insaturé linéaire ou ramifié comprenant de 16 à 20 atomes de carbone, de préférence de 18 à 20 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène,
- d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé linéaire ou ramifié comprenant de 16 à 20 atomes de carbone, de préférence de 18 à 20 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène,

30

la somme de la teneur en poids desdites amines grasses de formule (I) étant supérieure ou égale à 90% et strictement inférieure à 100% par rapport au poids dudit mélange d'amines grasses.

35 Comme exemples de mélanges d'amines grasses selon l'invention, on peut citer les produits Tetrameen OV et Tetrameen T commercialisés par la société Akzo Nobel.

Le pourcentage massique d'amine grasse par rapport au poids total du lubrifiant cylindre selon l'invention est choisi de manière à ce que le BN apporté par ce composé représente une contribution d'au moins 10 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre

5

La part de BN apportée par une amine grasse dans le lubrifiant cylindre selon l'invention (en milligramme de potasse par gramme de lubrifiant fini, ou encore « points » de BN) est calculée à partir de son BN intrinsèque mesuré selon la norme ASTM D-2896 et de son pourcentage massique dans le lubrifiant fini :

10

$BN_{\text{amine lub}} = x \cdot BN_{\text{amine}}/100$

$BN_{\text{amine lub}} = \text{contribution de l'amine au BN du lubrifiant fini}$

$x = \% \text{ massique de l'amine dans le lubrifiant fini}$

$BN_{\text{amine}} = \text{BN intrinsèque de l'amine seule (ASTM D-2896)}$.

15

Dans un mode de réalisation de l'invention, le pourcentage massique d'amine grasse par rapport au poids total du lubrifiant cylindre est choisi de manière à ce que le BN apporté par ce composé représente une contribution de 10 à 60 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, plus préférentiellement de 10 à 30 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.

20

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le pourcentage massique d'amine grasse par rapport au poids total du lubrifiant cylindre est choisi de manière à ce que le BN apporté par ce composé représente au moins 10%, de préférence 10 à 50%, plus préférentiellement 10 à 30% du BN total dudit lubrifiant cylindre.

25

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le pourcentage massique du mélange d'amines grasses par rapport au poids total de lubrifiant cylindre va de 2 à 10%.

30

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le pourcentage massique du mélange d'amines grasses par rapport au poids total de lubrifiant cylindre va de 2 à 6%.

Dans un mode de réalisation préféré, le lubrifiant cylindre selon l'invention ne comprend pas d'amines grasses autres que des amines grasses répondant à la formule (I).

35

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le lubrifiant cylindre peut comprendre au moins une autre amine grasse supplémentaire différente des amines grasses répondant à la formule (I).

L'amine grasse supplémentaire peut être choisie parmi les monoamines, les
5 diamines, les triamines grasses, non alkoxyées ou alkoxyées.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) est strictement inférieure à 100% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses.

10

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) va de 90 à 99,9% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses.

15

Détergents surbasés ou neutres

Le lubrifiant cylindre selon l'invention comprend au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate
20 et au moins un détergent neutre, le pourcentage massique du détergent surbasé par rapport au poids total du lubrifiant étant choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution d'au moins 20 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.

25

Les détergents utilisés dans les lubrifiants cylindre selon la présente invention sont bien connus de l'homme du métier.

Les détergents communément utilisés dans la formulation de lubrifiants sont typiquement des composés anioniques comportant une longue chaîne
30 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.

35 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 par rapport au(x) groupements(s) anionique(s) du détergent. 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

5 BN, mesuré selon ASTM D2896, inférieur à 150 mg KOH/g, ou inférieur à 100 mg KOH/g, ou encore inférieur à 80 mg KOH/g de détergent.

Ce type de détergents dits neutres peut contribuer pour partie au BN des lubrifiants cylindre selon la présente invention. On emploiera par exemple des détergents neutres de type carboxylates, sulfonates, salicylates, phénates, naphtéates de

10 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 par rapport au(x) groupements(s) anionique(s) du détergent), on a affaire à des détergents dits surbasés. Leur BN est élevé, supérieur à 150 mg KOH/g de

15 détergent, typiquement allant de 200 à 700 mg KOH/g de détergent, préférentiellement de 250 à 450 mg KOH/g de détergent.

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.

20 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

25 sels métalliques insolubles maintenues en suspension dans le lubrifiant cylindre 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

30 détergent seront généralement nommés d'après la nature de la chaîne hydrophobe de ce dernier détergent.

Ainsi, ils seront dits de type phénate, salicylate, sulfonate, naphtéate selon que ce détergent est respectivement un phénate, salicylate, sulfonate, ou naphtéate.

Les détergents surbasés seront dits de type mixte si les micelles comprennent

35 plusieurs types de détergents, différents entre eux par la nature de leur chaîne hydrophobe.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le détergent surbasé et le détergent neutre peuvent être choisis parmi les carboxylates, sulfonates, salicylates, naphtéates, phénates, et les détergents mixtes associant au moins deux de ces types de détergents.

- 5 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le détergent surbasé et le détergent neutre sont des composés à base de métaux choisis parmi le calcium, le magnésium, le sodium ou le baryum, préférentiellement le calcium ou le magnésium.

- 10 Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le détergent surbasé est surbasé par des sels insolubles métalliques choisis dans le groupe des carbonates de métaux alcalins et alcalino-terreux, préférentiellement le carbonate de calcium.

- 15 Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le détergent surbasé est choisi parmi les phénates, les sulfonates, les salicylates et les détergents mixtes phénates - sulfonates – salicylates, surbasés au carbonate de calcium, plus préférentiellement des sulfonates et phénates surbasés au carbonate de calcium.

- 20 Dans les lubrifiants cylindre selon l'invention, une partie du BN est apportée par les sels métalliques insolubles du détergent surbasé, en particulier les carbonates métalliques.

- Le BN apporté par les sels métalliques de carbonate (ou BN carbonate ou BN CaCO_3) est mesuré sur le détergent surbasé seul et/ou sur le lubrifiant final selon la méthode décrite ci-après. Typiquement dans un détergent surbasé, le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente de 50 à 95 % du BN total du détergent surbasé seul.
- 25

Il est à noter que certains détergents neutres comprennent également une certaine teneur (beaucoup moins importante que les détergents surbasés) en sels métalliques insolubles (carbonate de calcium), et peuvent contribuer eux-mêmes au BN carbonate.

- 30 Dans un mode de réalisation de l'invention, le pourcentage massique du détergent surbasé par rapport au poids total du lubrifiant cylindre est choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution allant de 20 à 90 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, préférentiellement de 30 à 70 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.
- 35

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le pourcentage massique du détergent surbasé par rapport au poids total du lubrifiant cylindre est choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution strictement supérieure à 20 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le pourcentage massique du détergent surbasé par rapport au poids total du lubrifiant cylindre est choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution supérieure à 20 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant et inférieure ou égale à 90 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant et inférieure, de préférence allant de 30 à 70 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.

Ces sels métalliques insolubles ont un effet anti usure favorable pour peu qu'ils soient maintenus dispersés dans le lubrifiant sous forme de micelles stables.

Par ailleurs, les détergents proprement dits, qui peuvent être des savons détergents du type essentiellement phénate, sulfonate, ou salicylate, contribuent également au BN des lubrifiants cylindre selon l'invention.

Le BN des lubrifiants cylindre selon l'invention, mesuré selon ASTM D2896 comporte donc plusieurs composantes distinctes, dont au moins :

- 1) Le BN apporté par les sels métalliques insolubles des détergents surbasés et neutres, appelé par extension « BN carbonate » ou « BN CaCO_3 », et mesuré par la méthode décrite ci-après,
- 2) Le complément de BN, désigné ci-après par « BN organique », qui peut être mesuré par différence entre le BN total ASTM D-2896 du lubrifiant et son BN carbonate, et apporté :
 - par les savons métalliques des détergents surbasés et éventuellement neutres,
 - par les amines grasses, (ce BN amine étant déterminé en fonction du BN des amines mesurées par ASTM D-2896 et du pourcentage massique d'amines grasses).

Dans un mode de réalisation de l'invention, le pourcentage massique du détergent surbasé et du détergent neutre par rapport au poids total du lubrifiant cylindre, est choisi de manière à ce que le BN organique, apporté par les savons détergents peut représenter une contribution d'au moins 10 milligrammes de potasse par gramme

de lubrifiant, préférentiellement allant de 10 à 60 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, plus préférentiellement de 10 à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.

- 5 Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le pourcentage massique du détergent surbasé par rapport au poids total de lubrifiant cylindre peut aller de 8 à 30%, de préférence de 10 à 30%.

- 10 Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le pourcentage massique du détergent neutre par rapport au poids total de lubrifiant cylindre peut aller de 5 à 15%, de préférence de 5 à 10%.

- 15 Le BN des lubrifiants cylindre selon la présente invention est apporté par au moins un détergent surbasé à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, au moins un détergent neutre et au moins une amine grasse de formule (I).

La valeur de ce BN, mesurée selon la norme ASTM D-2896 est supérieure ou égale à 50 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant.

- 20 Le BN d'un lubrifiant cylindre pour moteur marin sera choisi en fonction des conditions d'utilisation desdits lubrifiants et notamment selon la teneur en soufre du fioul utilisé en association avec lesdits lubrifiants cylindre.

- Dans un mode de réalisation de l'invention, le BN du lubrifiant cylindre peut aller de 50 à 100 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, de préférence de 60 à 90 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant.

25

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le BN du lubrifiant cylindre va de 65 à 80 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, de préférence de 65 à 75 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant.

Huiles de base lubrifiante

30

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

- 35 Les huiles minérales ou synthétiques généralement utilisées dans l'application appartiennent à l'un des groupes I à V selon les classes définies dans la classification API (ou leurs équivalents selon la classification ATIEL) telle que

- résumée ci-dessous. En outre, la ou les huiles de base lubrifiantes utilisées dans les lubrifiants cylindre selon l'invention peuvent être choisies parmi les huiles d'origine synthétique du groupe VI selon la classification ATIEL. La classification API est définie dans American Petroleum Institute 1509 "Engine oil Licensing and Certification System" 17^{ième} édition, Septembre 2012.

La classification ATIEL est définie dans "The ATIEL Code of Practice", numéro 18, Novembre 2012.

	Teneur en saturés	Teneur en soufre	Indice de viscosité
Groupe I Huiles minérales	< 90 %	> 0,03 %	$80 \leq VI < 120$
Groupe II Huiles hydrocraquées	≥ 90 %	$\leq 0,03$ %	$80 \leq VI < 120$
Groupe III Huiles hydrocraquées ou hydro-isomérisées	≥ 90 %	$\leq 0,03$ %	≥ 120
Groupe IV	PAO (Poly alpha olefins)		
Groupe V	Esters et autres bases non incluses dans bases groupes I à IV		
Groupe VI*	Polyoléfines internes (en terme anglo-saxon Poly Internal Olefins ou PIO)		

*pour la classification ATIEL seulement

- Les huiles minérales de Groupe I peuvent être obtenues par distillation de bruts naphthéniques ou paraffiniques sélectionnés puis purification de ces distillats par des procédés tels l'extraction au solvant, le déparaffinage au solvant ou catalytique, l'hydrotraitement ou l'hydrogénation.
- Les huiles des Groupes II et III sont obtenues par des procédés de purification plus sévères, par exemple une combinaison parmi l'hydrotraitement, l'hydrocraquage, l'hydrogénation et le déparaffinage catalytique.
- Les exemples de bases synthétiques de Groupe IV et V incluent les polyisobutènes, les alkylbenzènes et les poly-alphas oléfiniques telles que les polybutènes
- Ces huiles de base lubrifiantes peuvent être utilisées seules ou en mélange. Une huile minérale peut être combinée avec une huile synthétique.
- Les huiles cylindres pour moteurs marins deux temps ont 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 mesurée selon la norme ASTM D445.
- Les huiles de grade SAE-40 ont une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 12,5 et 16,3 cSt mesurée selon la norme ASTM D445.
- Les huiles de grade SAE-50 ont une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 16,3 et 21,9 cSt mesurée selon la norme ASTM D445.

Les huiles de grade SAE-60 ont une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 21,9 et 26,1 cSt mesurée selon la norme ASTM D445.

5 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, les lubrifiants cylindre ont une viscosité cinématique mesurée selon la norme ASTM D445 à 100°C allant de 12,5 à 26,1 cSt, préférentiellement de 16,3 à 21,9 cSt.

10 Cette viscosité peut être obtenue par mélange d'additifs et d'huiles de base par exemple contenant des bases minérales de Groupe I telles des bases Neutral Solvant (par exemple 500NS ou 600 NS) et le Brightstock. Toute autre combinaison de bases minérales, synthétiques ou d'origine végétale ayant, en mélange avec les additifs, une viscosité compatible avec le grade SAE-50 peut être utilisée.

Typiquement, une formulation classique de lubrifiant cylindre pour moteurs marins deux temps est de grade SAE-40 à SAE-60, préférentiellement SAE-50 (selon la 15 classification SAE J300) et comprend au moins 40 % en poids d'huile de base lubrifiante d'origine minérale, synthétique ou leurs mélanges, adaptée à l'utilisation pour un moteur marin. Par exemple, une huile de base lubrifiante de groupe I selon la classification API, c'est-à-dire obtenue par les opérations suivantes : distillation de bruts sélectionnés puis purification de ces distillats par des procédés tels l'extraction 20 au solvant, déparaffinage au solvant ou catalytique, hydrotraitement ou l'hydrogénation, peut être utilisée pour la formulation d'un lubrifiant cylindre. Les huiles de base lubrifiantes de groupe I ont un Indice de Viscosité (VI) allant de 80 à 120 ; leur teneur en soufre est supérieure à 0,03 % et leur teneur en composés hydrocarbonés saturés est inférieure à 90 %.

25 Typiquement, une formulation classique de lubrifiant cylindre pour moteurs marins deux temps contient de 18 à 25 % en poids, par rapport au poids total de lubrifiant, d'une huile de base de groupe I de type BSS (résidu de distillation, de viscosité cinématique à 100°C voisine de 30 mm²/s, typiquement de 28 à 32 mm²/s, et de masse volumique à 15°C allant de 895 à 915 kg/m³), et de 50 à 60 % en poids, par rapport au poids total de 30 lubrifiant, d'une huile de base de groupe I de type 600 NS (distillat, de masse volumique à 15°C allant de 880 à 900 kg/m³, de viscosité cinématique à 100°C voisine de 12 mm²/s).

Autres additifs

Dans un mode de réalisation de l'invention, le lubrifiant cylindre peut comprendre en outre un composé supplémentaire choisi parmi :

- 5 - les monoalcools gras primaires, secondaires ou tertiaires, dont la chaîne alkyle est saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée et comprenant au moins 12 atomes de carbone, préférentiellement de 12 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, avantageusement les monoalcools primaires à chaîne alkyle linéaire saturée,
- 10 - les esters de monoacides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone, préférentiellement les mono- et diesters, avantageusement les monoesters de monoalcools et les diesters de polyols dont les fonctions ester sont
- 15 distantes au plus de quatre atomes de carbone comptés du côté oxygène de la fonction ester.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le lubrifiant cylindre comprend en outre un composé supplémentaire choisi parmi les monoalcools gras primaires,

20 secondaires ou tertiaires, dont la chaîne alkyle est saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée et comprenant de 16 à 18 atomes de carbone, avantageusement les monoalcools primaires à chaîne alkyle linéaire saturée.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la teneur en composé supplémentaire

25 tel que défini ci-dessus va de 0,01 à 10%, de préférence de 0,1 à 2% en poids par rapport au poids total du lubrifiant cylindre.

Le lubrifiant cylindre peut également comprendre au moins un autre additif supplémentaire choisi parmi les dispersants, les additifs anti-usure ou tout autre

30 additif fonctionnel.

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

35 apparaissant dans le lubrifiant au cours de son utilisation dans le moteur. Ils préviennent leur agglomération en jouant sur l'encombrement stérique. Ils peuvent présenter également un effet synergique sur la neutralisation.

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

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

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

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

Dans un mode de réalisation de l'invention, la teneur en dispersant peut être supérieure ou égal à 0,1%, de préférence de 0,5 à 2%, avantageusement de 1 à 1,5 % en poids par rapport au poids total du lubrifiant cylindre.

20

Les additifs anti-usure protègent les surfaces en frottement par formation d'un film protecteur adsorbé sur ces surfaces. Le plus couramment utilisé est le di thiophosphate de zinc ou DTPZn. On trouve également dans cette catégorie divers composés phosphorés, soufrés, azotés, chlorés et borés.

25 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. Les composés préférés sont de formule $Zn((SP(S)(OR_3)(OR_4))_2$, ou R_3 et R_4 sont des groupements alkyl, comportant
30 préférentiellement de 1 à 18 atomes de carbones. Le DTPZn est typiquement présent à des teneurs de l'ordre de 0,1 à 2 % en poids par rapport au poids total du lubrifiant cylindre.

Les phosphates d'amines, les polysulfures, notamment les oléfines soufrées, sont également des additifs anti-usure employés couramment.

35 On rencontre également usuellement dans les lubrifiants cuylindres 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.

Dans un mode de réalisation, la teneur en additifs anti-usure va de 0,01 à 6 %, préférentiellement de 0,1 à 4 % en poids par rapport au poids total du lubrifiant cylindre.

Les autres additifs fonctionnels peuvent être choisis parmi les agents épaississants, les additifs anti mousse pour contrer l'effet des détergents, pouvant être par exemple des polymères polaires tels que polyméthylsiloxanes, polyacrylates, les additifs anti oxydant et/ou anti rouille, par exemple détergents organo-métalliques ou thiadiazoles. Ceux ci sont connus de l'homme du métier. Ces additifs sont généralement présents à une teneur en poids de 0,1 à 5% par rapport au poids total du lubrifiant cylindre.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le lubrifiant cylindre comprend :

- de 55 à 85% d'au moins une huile de base,
- de 2 à 10% d'un mélange d'amines grasses comprenant au moins une amine grasse de formule (I) et dans lequel la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) est supérieure ou égale à 90%, préférentiellement strictement inférieure à 100%, avantageusement de 90 à 99,9% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses,
- de 8 à 30% d'au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
- de 5 à 15% d'au moins un détergent neutre.

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le lubrifiant cylindre consiste essentiellement en :

- 55 à 85% d'au moins une huile de base,
- 2 à 10% d'un mélange d'amines grasses comprenant au moins une amine grasse de formule (I) et dans lequel la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) est supérieure ou égale à 90%, préférentiellement strictement inférieure à 100%, avantageusement de 90 à 99,9% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses,
- 8 à 30% d'au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
- 5 à 15% d'au moins un détergent neutre.

L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour l'huile de base, l'amine grasse, le détergent surbasé et le détergent neutre, la contribution de l'amine grasse de formule (I) et la contribution du détergent surbasé au BN total du lubrifiant s'appliquent également aux lubrifiants cylindre ci-dessus.

5

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le lubrifiant cylindre comprend :

- de 45 à 84,99% d'au moins une huile de base,
- de 2 à 10% d'un mélange d'amines grasses comprenant au moins une amine grasse de formule (I) et dans lequel la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) est supérieure ou égale à 90%, préférentiellement strictement inférieure à 100%, avantageusement de 90 à 99,9% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses,
- de 8 à 30% d'au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
- de 5 à 15% d'au moins un détergent neutre,
- de 0,01 à 10% d'au moins un composé supplémentaire choisi parmi les monoalcools gras primaires, secondaires ou tertiaires, dont la chaîne alkyle est saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée et comprenant au moins 12 atomes de carbone, préférentiellement de 12 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, avantageusement les monoalcools primaires à chaîne alkyle linéaire saturée.

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le lubrifiant cylindre consiste essentiellement en :

- 45 à 84,99% d'au moins une huile de base,
- 2 à 10% d'un mélange d'amines grasses comprenant au moins une amine grasse de formule (I) et dans lequel la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) est supérieure ou égale à 90%, préférentiellement strictement inférieure à 100%, avantageusement de 90 à 99,9% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses,
- 8 à 30% d'au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
- 5 à 15% d'au moins un détergent neutre,
- 0,01 à 10% d'au moins un composé supplémentaire choisi parmi les monoalcools gras primaires, secondaires ou tertiaires, dont la chaîne alkyle est saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée et comprenant au moins 12 atomes de carbone, préférentiellement de 12 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à

18 atomes de carbone, avantageusement les monoalcools primaires à chaîne alkyle linéaire saturée.

5 L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour l'huile de base, l'amine grasse, le détergent surbasé, le détergent neutre et la composé supplémentaire, la contribution de l'amine grasse de formule (I) et la contribution du détergent surbasé au BN total du lubrifiant s'appliquent également aux lubrifiants cylindre ci-dessus.

10 L'invention a également pour objet l'utilisation d'un lubrifiant cylindre tel que défini ci-dessus pour lubrifier un moteur marin deux temps.

L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour le lubrifiant cylindre s'appliquent également à l'utilisation ci-dessus.

15 L'invention a également pour objet l'utilisation d'un lubrifiant cylindre tel que défini ci-dessus comme lubrifiant cylindre unique utilisable à la fois avec des fiouls à teneur en soufre inférieure à 1 % en poids par rapport au poids total du fioul, avec des fiouls à teneur en soufre allant de 1 à 3,5% en poids par rapport au poids total du fioul et avec des fiouls à teneur en soufre supérieure à 3,5% en poids par rapport
20 au poids total du fioul.

Dans un mode de réalisation, l'invention a pour objet l'utilisation d'un lubrifiant cylindre tel que défini ci-dessus comme lubrifiant cylindre unique utilisable à la fois avec des fiouls à teneur en soufre inférieure à 1 % en poids par rapport au poids total du fioul et avec des fiouls à teneur en soufre allant de 1 à 3,5% en poids par
25 rapport au poids total du fioul.

L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour le lubrifiant cylindre s'appliquent également à l'utilisation ci-dessus.

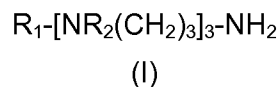
30 L'invention a également pour objet l'utilisation d'un lubrifiant cylindre tel que défini ci-dessus pour prévenir la corrosion et/ou réduire la formation de dépôt de sels insolubles métalliques dans les moteurs marins deux temps lors de la combustion de tout type de fioul dont la teneur en soufre est inférieure ou égale à 3,5% en poids par rapport au poids total du fioul.

35 L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour le lubrifiant cylindre s'appliquent également à l'utilisation ci-dessus.

Les composés tels que définis ci-dessus et contenus dans le lubrifiant cylindre selon l'invention, et plus particulièrement l'amine grasse de formule (I), le détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate et le détergent neutre, peuvent être incorporés dans le lubrifiant cylindre en tant qu'additifs distincts, notamment par ajout distinct de ceux-ci dans les huiles de base.

Toutefois, ils peuvent être aussi intégrés dans un concentré d'additifs pour lubrifiant cylindre.

Ainsi, l'invention a également pour objet un concentré d'additifs, pour la préparation de lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 50 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, ledit concentré ayant un BN allant de 100 à 400 mg de potasse par gramme de concentré, et comprenant au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate, au moins un détergent neutre et au moins une amine grasse ayant un BN allant de 150 à 600 mg de potasse/g d'amine selon la norme ASTM D-2896 et de formule (I) :



dans laquelle :

- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
- R_2 représente un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_2OH$,

le pourcentage massique de ladite amine grasse dans le concentré étant choisi de manière à apporter au dit concentré une contribution de BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 allant de 20 à 300 milligrammes de potasse par gramme de concentré.

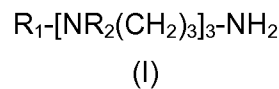
L'ensemble des caractéristiques et préférence présentées pour l'amine grasse de formule (I) s'appliquent également au concentré d'additifs ci-dessus.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le concentré d'additifs peut comprendre :

- au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
- au moins un détergent neutre,
- au moins un composé supplémentaire choisi parmi les monoalcools gras primaires, secondaires ou tertiaires, dont la chaîne alkyle est saturée ou insaturée,

linéaire ou ramifiée et comprenant au moins 12 atomes de carbone, préférentiellement de 12 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, avantageusement les monoalcools primaires à chaîne alkyle linéaire saturée.

- 5 - au moins une amine grasse ayant un BN allant de 150 à 600 mg de potasse/g d'amine selon la norme ASTM D-2896 et de formule (I) :

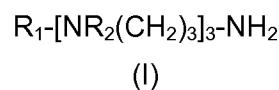


dans laquelle :

- 10
- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
 - R_2 représente un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_2OH$.

15 Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le concentré d'additifs peut comprendre :

- de 30 à 71% d'au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
 - de 20 à 50% d'au moins un détergent neutre,
 - de 9 à 30% d'au moins une amine grasse ayant un BN allant de 150 à 600 mg de
- 20 potasse/g d'amine selon la norme ASTM D-2896 et de formule (I) :



dans laquelle :

- 25
- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
 - R_2 représente un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_2OH$.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le concentré d'additifs peut comprendre :

- 30
- de 30 à 70,6% d'au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
 - de 20 à 50% d'au moins un détergent neutre,
 - de 0,4 à 25% d'au moins un composé supplémentaire choisi parmi les
- 35 monoalcools gras primaires, secondaires ou tertiaires, dont la chaîne alkyle est saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée et comprenant au moins 12 atomes de carbone, préférentiellement de 12 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, avantageusement les monoalcools primaires à chaîne alkyle linéaire saturée.

- de 9 à 30% d'au moins une amine grasse ayant un BN allant de 150 à 600 mg de potasse/g d'amine selon la norme ASTM D-2896 et de formule (I) :



(I)

5 dans laquelle :

- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
- R_2 représente un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_2OH$.

10 L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour l'amine grasse, le détergent surbasé, le détergent neutre et le composé supplémentaire s'appliquent également aux concentrés d'additifs ci-dessus.

Dans un mode de réalisation de l'invention, au concentré d'additifs selon l'invention
15 peut être ajoutée au moins une huile de base pour obtenir un lubrifiant cylindre selon l'invention.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de lubrification d'un moteur marin deux temps, ledit procédé comprenant au moins une étape de mise en contact du
20 moteur avec un lubrifiant cylindre tel que décrit précédemment ou obtenu à partir d'un concentré d'additifs tel que décrit précédemment.

L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour le lubrifiant cylindre ou pour le concentré d'additifs s'applique également au procédé de lubrification ci-dessus.

25

Un autre objet de l'invention concerne un procédé 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 3,5% par rapport au poids total du fioul, comprenant au moins
30 une étape de mise en contact du moteur avec un lubrifiant cylindre tel que défini ci-dessus ou obtenu à partir du concentré d'additifs tel que décrit précédemment.

L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour le lubrifiant cylindre ou pour le concentré d'additifs s'applique également au procédé ci-dessus.

35 Les différents objets de la présente invention et leurs mises en œuvre seront mieux compris à la lecture des exemples qui suivent. Ces exemples sont donnés à titre indicatif, sans caractère limitatif.

Méthode de mesure de la contribution des sels métalliques insolubles présents dans les détergents surbasés au BN des lubrifiants cylindre contenant lesdits détergents surbasés

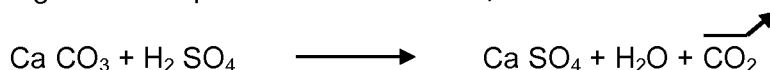
- 5 La méthode permettant de mesurer la contribution des sels métalliques insolubles présents dans les détergents surbasés au BN des lubrifiants cylindre contenant lesdits détergents surbasés est définie comme suit :

La mesure totale de la basicité (dite BN ou Base Number) des lubrifiants cylindre ou des détergents surbasés se fait par la méthode ASTM D2896. Ce BN est composé de deux formes distinctes :

- 10
- BN carbonate, amené par le surbasage du détergent par des carbonates métalliques, généralement carbonate de calcium, désigné ci-après par «BN_{CaCO3}»,
 - BN dit organique amené par le savon métallique du détergent du type
- 15 essentiellement phénate ou salicylate, ou sulfonate.

Le BN carbonate, désigné ci-après par BN_{CaCO3} est mesuré, sur le lubrifiant cylindre ou les détergents surbasés seuls, selon le mode opératoire suivant. Celui-ci a pour principe d'attaquer le surbasage, carbonate (de calcium), de l'échantillon par de l'acide sulfurique. Ce carbonate se transforme en sulfate de calcium avec

20 dégagement de gaz carbonique suivant la réaction ;



Le volume du réacteur étant constant, la pression augmente proportionnellement au dégagement de CO₂.

- 25 **Mode opératoire** : on pèse, dans un vase de réaction de volume 100 ml, muni d'un bouchon sur lequel on a adapté un manomètre différentiel, la quantité nécessaire de produit dont on veut mesurer le BN_{CaCO3}, pour ne pas dépasser la limite de mesure du manomètre différentiel, qui est de 600 mb (mb=millibar) d'augmentation de pression. La quantité est déterminée à partir du graphe de la figure 2, indiquant pour chaque masse
- 30 de produit (1 à 10 grammes) la pression mesurée sur le manomètre différentiel (qui correspond à l'augmentation de pression due au dégagement de CO₂) en fonction de la part du BN_{CaCO3} de l'échantillon. Si le résultat de BN_{CaCO3} est inconnu, on pèse une quantité moyenne de produit d'environ 4 g. Dans tous les cas, on note la masse d'échantillon (m).
- 35 Le vase de réaction peut être en pyrex, verre, polycarbonate, ...ou tout autre matériau favorisant les échanges thermiques avec le milieu ambiant, de telle sorte que la température interne du vase s'équilibre rapidement avec celle du milieu ambiant.

On introduit, dans le vase de réaction contenant un petit barreau aimanté, une petite quantité d'huile de base fluide, du type 600 NS.

On met environ 2ml d'acide sulfurique concentré dans le vase de réaction, en faisant attention à ne pas agiter le milieu à ce stade.

- 5 On visse l'ensemble bouchon et manomètre sur le vase de réaction. Les filetages peuvent être graissés. On serre pour avoir une parfaite étanchéité.

On démarre l'agitation, et on agite le temps nécessaire pour que la pression se stabilise, et que la température s'équilibre avec le milieu ambiant. Un temps de 30 minutes est suffisant. On note l'augmentation de pression P et la température

- 10 ambiante T°C (σ).

On nettoie l'ensemble avec un solvant du type heptane.

Méthode de calcul

Pour calculer la pression on utilise la formule des gaz parfaits.

$$P V = n R T$$

- 15 P = Pression partielle de CO₂(Pa) (1Pa = 10⁻² mb)

V = Volume du récipient (m³).

R = 8.32 (J).

T = 273 + σ (°C) = (°K).

n = nombre de moles de CO₂ dégagé

- 20 $P_{CO_2} = \frac{n_{CO_2} * R * T}{V} * 10^{-2}$

Calcul du nombre de moles de CO₂.

$$m * BN \text{ carbonate} = mg \text{ KOH équivalent.}$$

- 25 m = masse de produit en grammes

BN carbonate = BN exprimé en équivalent KOH pour 1g.

$$\frac{m * BN \text{ carbonate} * \frac{44}{2 * 56.1}}{1000} = g \text{ de CO}_2 \text{ dégagé, soit en nombre de moles de CO}_2 \text{ dégagé :}$$

$$\frac{m * BN \text{ carbonate} * 44 * 10^{-3}}{44 * 2 * 56.1} = m * BN \text{ carbonate} * 0.0089 * 10^{-3}$$

- 30

Formule de calcul de la Pression de CO₂ en fonction du BN carbonate.

$$P_{CO_2} = \frac{m * BN \text{ carbonate} * 0.0089 * 10^{-3} * R * T * 10^{-2}}{V}$$

Formule de calcul du BN carbonate à partir de la pression de CO₂.

$$\text{BN carbonate} = \frac{P * V}{m * 0.0089 * 10^{-3} * R * T * 10^{-2}}$$

5

En fixant les valeurs liées aux conditions d'essai, on obtient la formule simplifiée :

P CO₂ = valeur lue sur le manomètre différentiel, en mbars = P lue

V = volume du récipient en m³ = 0.0001.

R = 8.32 (J).

10 $T = 273 + \sigma (^{\circ}\text{C}) = (^{\circ}\text{K})$. σ = Température ambiante lue.

m = masse de produit introduit dans le vase de réaction.

$$\text{BN carbonate} = \frac{P \text{ lue} * 0.0001}{m * 0.0089 * 10^{-3} * 8.32 * (273 + \sigma \text{ lue}) * 10^{-2}}$$

15

$$\text{BN carbonate} = \frac{P \text{ lue}}{m * 0.0074 * R * (273 + \sigma \text{ lue})}$$

Le résultat obtenu est le BN_{CaCO₃} exprimé en mgKOH/g.

Le BN apporté par les savons métalliques de détergents, encore désigné par « BN organique », est obtenu par différence entre le BN total selon ASTM D2896 et le

20 BN_{CaCO₃} ainsi mesuré.

Test enthalpique mesurant l'efficacité de neutralisation des lubrifiants vis-à-vis de l'acide sulfurique

25 Le test enthalpique permettant de mesurer l'efficacité de neutralisation des lubrifiants vis-à-vis de l'acide sulfurique est défini comme suit.

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.

30 Principe :

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.

A partir de ces mesures, on peut calculer un indice quantifiant l'efficacité de neutralisation d'un lubrifiant selon la présente invention par rapport à un lubrifiant pris comme référence, et pour une quantité d'acide ajoutée représentant un nombre fixe de points de BN à neutraliser. Pour tester des lubrifiants de BN 70, on ajoutera
5 ainsi, dans les exemples qui suivent, une quantité d'acide correspondant à la neutralisation de 70 points de BN.

L'indice d'efficacité est ainsi 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}) :

10
$$\text{Indice d'efficacité de neutralisation} = S_{ref}/S_{mes} \times 100$$

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
15 neutralisation. (Voir courbe figure 1).

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

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

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

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

25

Matériel utilisé :

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

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

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

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

- 5 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.
- 10 Le système d'agitation sera réglé de telle sorte que la réaction se produise en régime chimique : dans la configuration de la présente expérience, la vitesse de rotation est réglée à 2000 tours par minute, et la position du système est fixe.
- Par ailleurs, le régime chimique de la réaction est également dépendant de la hauteur d'huile introduite dans le DEWAR, qui doit être égale au diamètre de celui-ci, et qui correspond dans le cadre de cette expérience à une masse d'environ 86 g
- 15 du lubrifiant testé.
- Pour tester les lubrifiants de BN 70, on introduit ici dans le réacteur la quantité d'acide correspondant à la neutralisation de 70 points de BN.
- On introduit dans le réacteur 7,01 g d'acide sulfurique concentré à 75 % et 86 g de
- 20 lubrifiant à tester, pour un lubrifiant de BN 70.
- 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.
- 25

Mise en œuvre du test enthalpique – calibration :

- Pour calculer les indices d'efficacité des lubrifiants selon la présente invention par la méthode ci-dessus décrite, nous avons choisi de prendre comme référence le
- 30 temps de réaction de neutralisation mesuré pour un lubrifiant cylindre pour moteur marin deux temps L_{ref} de BN 70 mg KOH/g de lubrifiant (mesuré par ASTM D-2896), ne comportant pas d'amines grasses selon la présente invention.
- Ce lubrifiant cylindre est obtenu à partir d'une huile de base lubrifiante minérale obtenue par mélange d'un distillat de masse volumique à 15°C comprise entre 880
- 35 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.
- A cette huile de base lubrifiante est ajouté un concentré dans lequel on retrouve un sulfonate de calcium surbasé de BN égal à 400 mg KOH/g, un dispersant, un

phénate de calcium surbasé de BN égal à 250 mg KOH/g. Ce lubrifiant cylindre est formulé spécifiquement pour avoir une capacité de neutralisation suffisante pour être utilisée avec des fuels à forte teneur en soufre, à savoir des teneurs en soufre supérieures à 3 % voire 3,5% par rapport au poids total du fioul.

- 5 Ce lubrifiant de référence contient 25,50 % en masse de ce concentré. Son BN de 70 mg KOH/g de lubrifiant est exclusivement apporté par les détergents surbasés (phénates et sulfonates surbasés) contenu dans ledit concentré.
Ce lubrifiant de référence a une viscosité à 100°C comprise entre 18 et 21.5 mm²/s mesurée selon la norme ASTM D445.
- 10 Le temps de réaction de neutralisation de cette huile (ci-après référence Href) est de 75 secondes et son indice d'efficacité de neutralisation est fixé à 100.

EXEMPLES

15 Exemple 1 : évaluation des propriétés de tenue thermique de lubrifiants cylindre selon l'invention

Il s'agit d'évaluer la tenue thermique de lubrifiants cylindre selon l'invention par la mise en œuvre de l'essai ECBT continu, et ainsi de simuler la propreté moteur en présence de telles compositions.

- 20 Pour cela, différents lubrifiants cylindre ont été préparés à partir des composés suivants :
 - huile de base lubrifiante 1 : huiles minérales de groupe I ou Brightstock de masse volumique comprise entre 895 et 915 Kg/m³,
 - huile de base lubrifiante 2 : huiles minérales de groupe I, en particulier dénommée
- 25 Neutral 600NS de viscosité à 40°C de 120 cSt mesurée selon la norme ASTM D7279,
- paquet détergent comprenant un phénate neutre de BN égal à 150 mg KOH/g de phénate, un phénate surbasé de BN égal à 250 mg KOH/g de phénate surbasé, un sulfonate surbasé de BN égal à 400 mg KOH/g de sulfonate surbasé, un dispersant
- 30 de type PIB succinimide, un alcool gras qui est un mélange de monoalcools ayant une chaîne hydrocarbonée comprenant de 16 à 18 atomes de carbone et un agent anti-mousse,
- amine grasse 1 : mélange comprenant 99,9% en poids d'une amine grasse de formule (I) dans laquelle R₁ est un groupement alkyle comprenant de 14 à 16
- 35 atomes de carbone, R₂ est un atome d'hydrogène, d'une amine grasse de formule (I) dans laquelle R₁ est un groupement alkyle comprenant 18 atomes de carbone, R₂ est un atome d'hydrogène et d'une amine grasse de formule (I) dans laquelle R₁ est un groupement alkyle comprenant au moins 20 atomes de carbone, R₂ est un

atome d'hydrogène et ayant un BN mesuré selon la norme ASTM D-2896 égal à 471 mg de potasse par gramme d'amine (Tetrameen OV de la société AKZO NOBEL),

- 5 - amine grasse 2 : mélange comprenant 99,9% d'une tri-amine grasse comprenant un groupement alkyle comprenant de 14 à 16 atomes de carbone, d'une tri-amine grasse comprenant un groupement alkyle comprenant 18 atomes de carbone et d'une tri-amine grasse comprenant un groupement alkyle comprenant au moins 20 atomes de carbone et ayant un BN mesuré selon la norme ASTM D-2896 égal à 420 mg de potasse par gramme d'amine (Triameen OV de la société AKZO NOBEL).
- 10

Les lubrifiants cylindre L₁ et L₂ sont décrits dans le tableau I ; les pourcentages indiqués correspondent à des pourcentages massiques.

Tableau I

Compositions	L ₁ (invention)	L ₂ (comparatif)
Huile de base 1	27	27
Huile de base 2	49	49
Paquet détergent	20,6	20,6
Amine grasse 1	3,4	
Amine grasse 2		3,4

15

Les caractéristiques des lubrifiants cylindre L₁ et L₂ sont décrites dans le tableau II.

Tableau II

Compositions	L ₁ (invention)	L ₂ (comparatif)
BN total	68	68
Dont BN apporté par l'amine grasse (mg KOH/g, ASTM D-2896)	16	14,2
Dont BN apporté par les sels métalliques de carbonate (mg KOH/g, ASTM D-2896)	37,3	37,3

La tenue thermique des lubrifiants L_1 et L_2 a donc été évaluée grâce à l'essai ECBT continu, par lequel est mesurée la masse de dépôts (en mg) générés dans des conditions déterminées. Plus cette masse est faible, meilleure est la tenue thermique et donc meilleure est la propreté moteur.

- 5 Cet essai simule un piston de moteur porté à haute température et sur lequel est projeté le lubrifiant provenant du carter.

L'essai met en œuvre des béciers en aluminium qui simulent la forme de pistons. Ces béciers ont été placés dans un conteneur en verre, maintenu à température contrôlée de l'ordre de 60°C. Le lubrifiant a été placé dans ces conteneurs, eux-mêmes équipés d'une brosse métallique, partiellement immergée dans le lubrifiant. Cette brosse était animée d'un mouvement rotatif à une vitesse de 1000 tours par minute, ce qui crée une projection de lubrifiant sur la surface inférieure du bécier. Le bécier a été maintenu à une température de 310°C par une résistance électrique chauffante, régulée par un thermocouple.

- 10 Dans l'essai ECBT Continu, l'essai a duré 12 heures et la projection de lubrifiant a été continue pendant la durée de l'essai. Cette procédure permet de simuler la formation de dépôts dans l'ensemble piston-segment. Le résultat est le poids de dépôts mesuré sur le bécier.

Une description détaillée de cet essai est donnée dans la publication intitulée
20 « Research and Development of Marine Lubricants in ELF ANTAR France – The relevance of laboratory tests in simulating field performance » par Jean-Philippe ROMAN, MARINE PROPULSION CONFERENCE 2000 – AMSTERDAM – 29-30 MARCH 2000.

25

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

Dans le tableau III a été ajouté le résultat obtenu pour le lubrifiant cylindre de référence L_{ref} décrit ci-dessus.

Tableau III

Compositions	L_1 (invention)	L_2 (comparatif)	L_{ref}
ECBT continu (mg)	220	250	230

- 30 Les résultats montrent que les lubrifiants cylindre selon l'invention présentent une bonne tenue thermique et permettent ainsi d'améliorer la propreté moteur.

Il est à noter que la choix spécifique d'une tetra-amine de formule (I) dans laquelle R_1 est un groupement alkyle comprenant de 16 à 20 atomes de carbone permet

d'améliorer la tenue thermique par rapport à une tri-amine contenant également un groupement alkyle comprenant de 16 à 20 atomes de carbone.

Il est également à noter que le lubrifiant cylindre selon l'invention présente une tenue thermique légèrement améliorée par rapport à l'huile cylindre de référence.

5

Exemple 2: évaluation des propriétés de tenue thermique de lubrifiants cylindre selon l'invention

Il s'agit d'évaluer la tenue thermique de lubrifiants cylindre selon l'invention par la mise en œuvre de l'essai ECBT continu, et ainsi de simuler la propreté moteur en présence de telles compositions.

10

Pour cela, deux lubrifiants cylindre L₃ et L₄ ont été préparés à partir des composés suivants :

- amine grasse 3 : un mélange comprenant 99,9% d'une amine grasse de formule (I) dans laquelle R₁ est un groupement alkyle insaturé comprenant de 18 à 20 atomes de carbone, R₂ est un atome d'hydrogène et d'une amine grasse de formule (I) dans laquelle R₁ est un groupement alkyle saturé comprenant de 18 à 20 atomes de carbone, R₂ est un atome d'hydrogène et ayant un BN mesuré selon la norme ASTM D-2896 égal à 477 mg de potasse par gramme d'amine (Tetrameen T de la société AKZO NOBEL),
- amine grasse 4 : mélange comprenant 99,9% d'une tri-amine grasse comprenant un groupement alkyle insaturé comprenant de 18 à 20 atomes de carbone et d'une tri-amine grasse comprenant un groupement alkyle saturé comprenant de 18 à 20 atomes de carbone et un BN mesuré selon la norme ASTM D-2896 égal à 430 mg de potasse par gramme d'amine (Triameen T de la société AKZO NOBEL),
- les huiles de base 1 et 2 ainsi que le paquet détergent sont identiques à ceux décrits dans l'exemple 1.

15

20

25

Les lubrifiants cylindre L₃ et L₄ sont décrits dans le tableau IV ; les pourcentages indiqués correspondent à des pourcentages massiques.

Tableau IV

Compositions	L ₃ (invention)	L ₄ (comparatif)
Huile de base 1	28,4	28,4
Huile de base 2	48	48
Paquet détergent	20,6	20,6
Amine grasse 3	3	
Amine grasse 4		3

Les caractéristiques des lubrifiants cylindre L₃ et L₄ sont décrites dans le tableau V.
Tableau V

Compositions	L ₃ (invention)	L ₄ (comparatif)
BN total	66	64,8
Dont BN apporté par l'amine grasse (mg KOH/g, ASTM D-2896)	14,3	12,9
Dont BN apporté par les sels métalliques de carbonate (mg KOH/g, ASTM D-2896)	37,3	37,3

- 5 La tenue thermique des lubrifiants L₃ et L₄ a donc été évaluée grâce à l'essai ECBT continu, comme décrit dans l'exemple 1.

Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.

Dans le tableau VI a été ajouté le résultat obtenu pour le lubrifiant cylindre de référence L_{ref} décrit ci-dessus.

- 10 Tableau VI

Compositions	L ₃ (invention)	L ₄ (comparatif)	L _{ref}
ECBT continu (mg)	222	259	230

Les résultats montrent que les lubrifiants cylindre selon l'invention présentent une bonne tenue thermique et permettent ainsi d'améliorer la propreté moteur.

Il est à noter que le choix spécifique d'une tetra-amine de formule (I) dans laquelle

- 15 R₁ est un groupement alkyle comprenant de 18 à 20 atomes de carbone permet d'améliorer la tenue thermique par rapport à une tri-amine contenant également un groupement alkyle comprenant de 18 à 20 atomes de carbone.

Comme pour l'exemple 2, il est à noter que le lubrifiant cylindre selon l'invention présente une tenue thermique légèrement améliorée par rapport à l'huile cylindre de référence.

5 **Exemple 3: évaluation des propriétés de neutralisation de lubrifiants cylindre selon l'invention vis-à-vis de l'acide sulfurique**

Il s'agit d'évaluer l'efficacité de neutralisation vis-à-vis de l'acide sulfurique de lubrifiants cylindre selon l'invention, par la mise en œuvre du test enthalpique décrit ci-dessus.

- 10 Pour cela, les lubrifiants L_1 et L_2 tels que décrits dans l'exemple 1 ont été évalués, ainsi que le lubrifiant cylindre de référence L_{ref} décrit ci-dessus.

Les résultats sont décrits dans le tableau VII.

Tableau VII

Compositions	L_1 (invention)	L_2 (comparatif)	L_{ref}
Indice d'efficacité de neutralisation	405	588	100

15

Ces résultats montrent que l'utilisation d'un lubrifiant cylindre selon l'invention permet d'obtenir une très bonne efficacité de neutralisation vis-à-vis de l'acide sulfurique, cette efficacité étant très supérieure à celle obtenue par l'utilisation d'une huile de référence.

- 20 Il est à noter que l'efficacité de neutralisation obtenue par l'utilisation d'un lubrifiant cylindre selon l'invention est peu éloignée de celle obtenue avec un lubrifiant cylindre comprenant une tri-amine.

- 25 Ainsi, les exemples 1, 2 et 3 démontrent l'intérêt du choix spécifique d'une amine grasse de formule (I) par rapport à d'autres polyamines grasses, permettant d'obtenir à la fois une très bonne efficacité de neutralisation et des propriétés de tenue thermique améliorées, et donc de propreté de l'ensemble piston cylindre améliorées.

30 **Exemple 4: évaluation de la viscosité de lubrifiants cylindre selon l'invention vis-à-vis de l'acide sulfurique**

Il s'agit d'évaluer l'indice de viscosité vis-à-vis de lubrifiants cylindre selon l'invention calculé selon la norme internationale ASTM D2230. .

Pour cela, deux lubrifiants cylindre L₅ et L₆ ont été préparés à partir des composés suivants :

- amine grasse 5 : monoamine oléique éthoxylée et ayant un BN mesuré selon la norme ASTM D-2896 égal à 160 mg de potasse par gramme d'amine (Ethomeen O/12 de la société AKZO NOBEL)
- les huiles de base 1 et 2 ; l'amine grasse 1 ainsi que le paquet détergent sont identiques à ceux décrits dans l'exemple 1.

10 Les lubrifiants cylindre L₅ et L₆ sont décrits dans le tableau VIII ; les pourcentages indiqués correspondent à des pourcentages massiques.

Tableau VIII

Compositions	L ₅ (invention)	L ₆ (comparatif)
Huile de base 1	30	40,4
Huile de base 2	40,4	30
Paquet détergent	20,6	20,6
Amine grasse 1	9	
Amine grasse 5		9

Les caractéristiques des lubrifiants cylindre L₅ et L₆ sont décrites dans le tableau IX.

Tableau IX

Compositions	L ₅ (invention)	L ₆ (comparatif)
BN total	95	68
Dont BN apporté par l'amine grasse (mg KOH/g, ASTM D-2896)	42,4	14,4
Dont BN apporté par les sels métalliques de carbonate (mg KOH/g, ASTM D-2896)	37,3	37,3

Les résultats sont décrits dans le tableau X ; plus l'indice de viscosité est élevé, meilleure est la stabilité de la viscosité en fonction de la température.

Tableau X

Compositions	L ₅ (invention)	L ₆ (comparatif)
Indice d'efficacité de neutralisation	104	94

- 5 Ces résultats montrent que l'incorporation d'une teneur élevée en amine grasse de formule (I) dans un lubrifiant cylindre permet de maintenir une stabilité de la viscosité en fonction de la température satisfaisante, alors que l'incorporation d'une même teneur élevée en amine grasse alcoxylée dans un lubrifiant cylindre dégrade cette stabilité.

10

Exemple 5: évaluation des propriétés de tenue thermique de lubrifiants cylindre selon l'invention

Il s'agit d'évaluer la tenue thermique de lubrifiants cylindre par la mise en œuvre de l'essai ECBT continu, et ainsi de simuler la propreté moteur en présence de telles compositions.

15

Pour cela, le lubrifiant L₇ a été préparé à partir des composés suivants :

- amine grasse 6 : mélange d'amines grasses comprenant 80% d'amine grasse de formule (I) dans laquelle R1 est une chaîne hydrocarbonée comprenant de 16 à 20 atomes de carbone, R2 est un atome d'hydrogène, et 20% d'un mélange de mono-amines et de di-amines grasses et ayant un BN mesuré selon la norme ASTM D-2896 égal à 460 mg de potasse par gramme d'amine (Polyram S de la société CECA)

20

- les huiles de base 1 et 2 et le paquet détergent sont identiques à ceux décrits dans l'exemple 1.

25

Les lubrifiants cylindre L₁ et L₇ sont décrits dans le tableau XI ; les pourcentages indiqués correspondant à des pourcentages massiques.

30

Tableau XI

Compositions	L ₁ (invention)	L ₇ (comparatif)
Huile de base 1	27	27
Huile de base 2	49	49
Paquet détergent	20,6	20,6
Amine grasse 1	3,4	
Amine grasse 6		3,4

Les caractéristiques des lubrifiants cylindres L₁ et L₇ sont décrites dans le tableau XII.

5 Tableau XII

Compositions	L ₁ (invention)	L ₇ (comparatif)
BN total	68	68
Dont BN apporté par l'amine grasse (mg KOH/g, ASTM D-2896)	16	15,6
Dont BN apporté par les sels métalliques de carbonate (mg KOH/g, ASTM D-2896)	37,3	37,3

La tenue thermique des lubrifiants L₁ et L₇ a donc été évaluée grâce à l'essai ECBT continu, comme décrit dans l'exemple 1.

Les résultats sont regroupés dans le tableau XIII.

- 10 Dans le tableau XIII a été ajouté le résultat obtenu pour le lubrifiant cylindre de référence L_{ref} décrit ci-dessus.

Tableau XIII

Compositions	L ₁ (invention)	L ₇ (comparatif)	L _{ref}
ECBT continu (mg)	220	281	230

- 15 Les résultats montrent que les lubrifiants cylindre selon l'invention présentent une bonne tenue thermique et permettent ainsi d'améliorer la propreté moteur.

Ces résultats démontrent l'importance de la présence d'un mélange d'amines grasses ayant une teneur en poids d'amine grasse de formule (I) d'au moins 90% et préférentiellement strictement inférieure à 100% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses dans le lubrifiant cylindre.

- 5 En effet la présence d'un mélange d'amines grasses comprenant une teneur en poids d'amine grasse de formule (I) d'au plus 80% par rapport au poids total du mélange dans un lubrifiant cylindre entraîne une détérioration de la tenue thermique, et ainsi une dégradation de la propreté moteur.
- 10 Ainsi, les exemples 1, 2, 3, 4 et 5 démontrent l'intérêt du choix spécifique d'un mélange d'amines grasses ayant une teneur en poids d'amine grasse de formule (I) d'au moins 90% et préférentiellement strictement inférieure à 100% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses par rapport à des mélanges d'amines grasses ayant une teneur en poids d'amine grasse de formule (I) inférieure à 90%
- 15 par rapport au poids total du mélange, par rapport à d'autres polyamines grasses ou par rapport à des amines alkoxylées, permettant d'obtenir à la fois une très bonne efficacité de neutralisation et des propriétés de tenue thermique améliorées, tout en maintenant une stabilité de la viscosité dans le temps satisfaisante.

REVENDICATIONS

1. Lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896
supérieur ou égal à 50 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant,
comprenant :
- au moins une huile de base lubrifiante,
 - au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate,
 - au moins un détergent neutre,
 - un mélange d'amines grasses comprenant au moins une amine grasse de formule (I)
- $$R_1-[NR_2(CH_2)_3]_3-NH_2$$
- (I)
- dans laquelle :
- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
 - R_2 représente un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_2OH$, la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) étant supérieure ou égale à 90% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses, l'amine grasse ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 allant de 150 à 600 milligrammes de potasse par gramme d'amine, le pourcentage massique d'amine grasse par rapport au poids total du lubrifiant étant choisi de manière à ce que le BN apporté par ce composé représente une contribution d'au moins 10 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre et, le pourcentage massique du détergent surbasé par rapport au poids total du lubrifiant étant choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution d'au moins 20 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.
2. Lubrifiant selon la revendication 1 dans laquelle la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) est strictement inférieure à 100% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses.
3. Lubrifiant cylindre selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle la teneur en poids d'amine grasse de formule (I) va de 90 à 99,9% par rapport au poids total du mélange d'amines grasses.

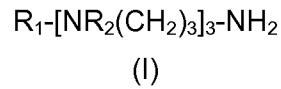
4. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 allant de 50 à 100 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, de préférence de 60 à 90 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant.
- 5 5. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le BN de l'amine grasse déterminé selon la norme ASTM D-2896 va de 250 à 600 milligrammes de potasse par gramme d'amine, de préférence de 300 à 500 milligrammes de potasse par gramme d'amine.
6. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes
10 dans lequel le pourcentage massique d'amine grasse par rapport au poids total du lubrifiant étant choisi de manière à ce que le BN apporté par ce composé représente une contribution de 10 à 60 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, plus préférentiellement de 10 à 30 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.
- 15 7. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le pourcentage massique d'amine grasse par rapport au poids total du lubrifiant est choisi de manière à ce que le BN apporté par ce composé représente au moins 10%, de préférence 10 à 50%, plus préférentiellement 10 à 30% du BN total dudit lubrifiant cylindre.
- 20 8. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le pourcentage massique du mélange d'amines grasses par rapport au poids total de lubrifiant cylindre va de 2 à 10%.
9. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel R_1 représente un groupement alkyle, saturé ou insaturé, linéaire
25 ou ramifié comprenant de 14 à 22 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes de carbone.
10. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel R_2 représente un atome d'hydrogène.
11. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes
30 dans lequel le mélange d'amines grasses se présente sous la forme :
 - d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant de 14 à 16 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène,
 - d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente
35 un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant au moins 18 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène, et

- d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant au moins 20 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène.
- 5 **12.** Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel le mélange d'amines grasses se présente sous la forme :
 - d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle insaturé linéaire ou ramifié comprenant de 16 à 20 atomes de carbone, de préférence de 18 à 20 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène, et
 - 10 - d'au moins une amine grasse de formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé linéaire ou ramifié comprenant de 16 à 20 atomes de carbone, de préférence de 18 à 20 atomes de carbone et R_2 représente un atome d'hydrogène,
- 15 **13.** Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel les détergents surbasés et neutres sont choisis parmi les carboxylates, sulfonates, salicylates, naphténates, phénates, et les détergents mixtes associant au moins deux de ces types de détergents.
- 20 **14.** Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel les détergents surbasés et neutres sont des composés à base de métaux choisis parmi le calcium, le magnésium, le sodium ou le baryum, préférentiellement le calcium ou le magnésium.
- 25 **15.** Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le pourcentage massique du détergent surbasé par rapport au poids total du lubrifiant est choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution strictement supérieure à 20 au BN total dudit lubrifiant cylindre.
- 30 **16.** Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le pourcentage massique du détergent surbasé par rapport au poids total du lubrifiant est choisi de manière à ce que le BN apporté par les sels métalliques de carbonate représente une contribution allant de 30 à 70 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.
- 35 **17.** Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le pourcentage massique du détergent surbasé et du détergent neutre, par rapport au poids total de lubrifiant, est choisi de manière à ce que le BN organique, apporté par les savons détergents représente une contribution d'au moins 10 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, préférentiellement allant de 10 à 60 milligrammes de potasse par gramme de

lubrifiant, plus préférentiellement de 10 à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.

- 5
18. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le pourcentage massique du détergent surbasé par rapport au poids total de lubrifiant va de 8 à 30%, de préférence de 10 à 30%.
19. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le pourcentage massique du détergent neutre par rapport au poids total de lubrifiant va de 5 à 15%, de préférence de 5 à 10%.
- 10
20. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant en outre un composé supplémentaire choisi parmi :
- 15
- les monoalcools gras primaires, secondaires ou tertiaires, dont la chaîne alkyle est saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée et comprenant au moins 12 atomes de carbone, préférentiellement de 12 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone, avantageusement les monoalcools primaires à chaîne alkyle linéaire saturée,
 - les esters de monoacides gras saturés comportant au moins 14 atomes de carbone et d'alcools comportant au plus 6 atomes de carbone, préférentiellement les mono- et diesters, avantageusement les monoesters
- 20
- de monoalcools et les diesters de polyols dont les fonctions ester sont distantes au plus de quatre atomes de carbone comptés du côté oxygène de la fonction ester.
21. Lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes, dont la viscosité cinématique mesurée selon la norme ASTM D445 à 100°C va
- 25
- de 12,5 à 26,1 cSt, préférentiellement de 16,3 à 21,9 cSt.
22. Utilisation d'un lubrifiant cylindre selon l'une quelconque des revendications précédentes comme lubrifiant cylindre unique utilisable à la fois avec des fiouls à teneur en soufre inférieure à 1% en poids par rapport au poids total du fioul. et avec des fiouls à teneur en soufre allant de 1 à 3,5% en poids par
- 30
- rapport au poids total du fioul..
23. Utilisation d'un lubrifiant selon l'une des revendications 1 à 21 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 ou égale à 3,5% en poids par
- 35
- rapport au poids total du fioul..
24. Concentré d'additifs, pour la préparation de lubrifiant cylindre ayant un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égal à 50 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, ledit concentré ayant un BN allant de

100 à 400 mg KOH/g de concentré, et comprenant au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate, au moins un détergent neutre et au moins une amine grasse ayant un BN allant de 150 à 600 mg de potasse/g d'amine selon la norme ASTM D-2896 et de formule (I) :

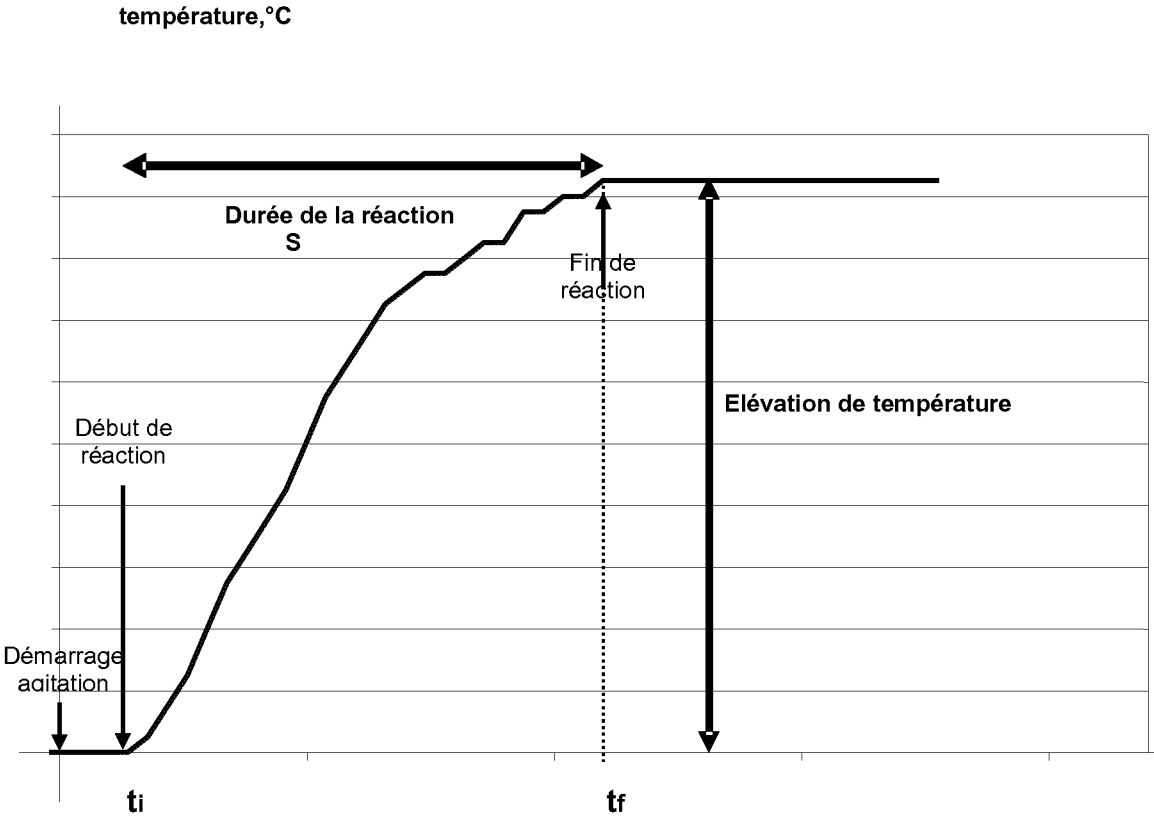


dans laquelle :

- R₁ représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
- R₂ représente un atome d'hydrogène ou un groupement $\text{--}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$,

le pourcentage massique desdites amines grasses dans le concentré étant choisi de manière à apporter au dit concentré une contribution de BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 allant de 20 à 300 milligrammes de potasse par gramme de concentré.

Figure 1



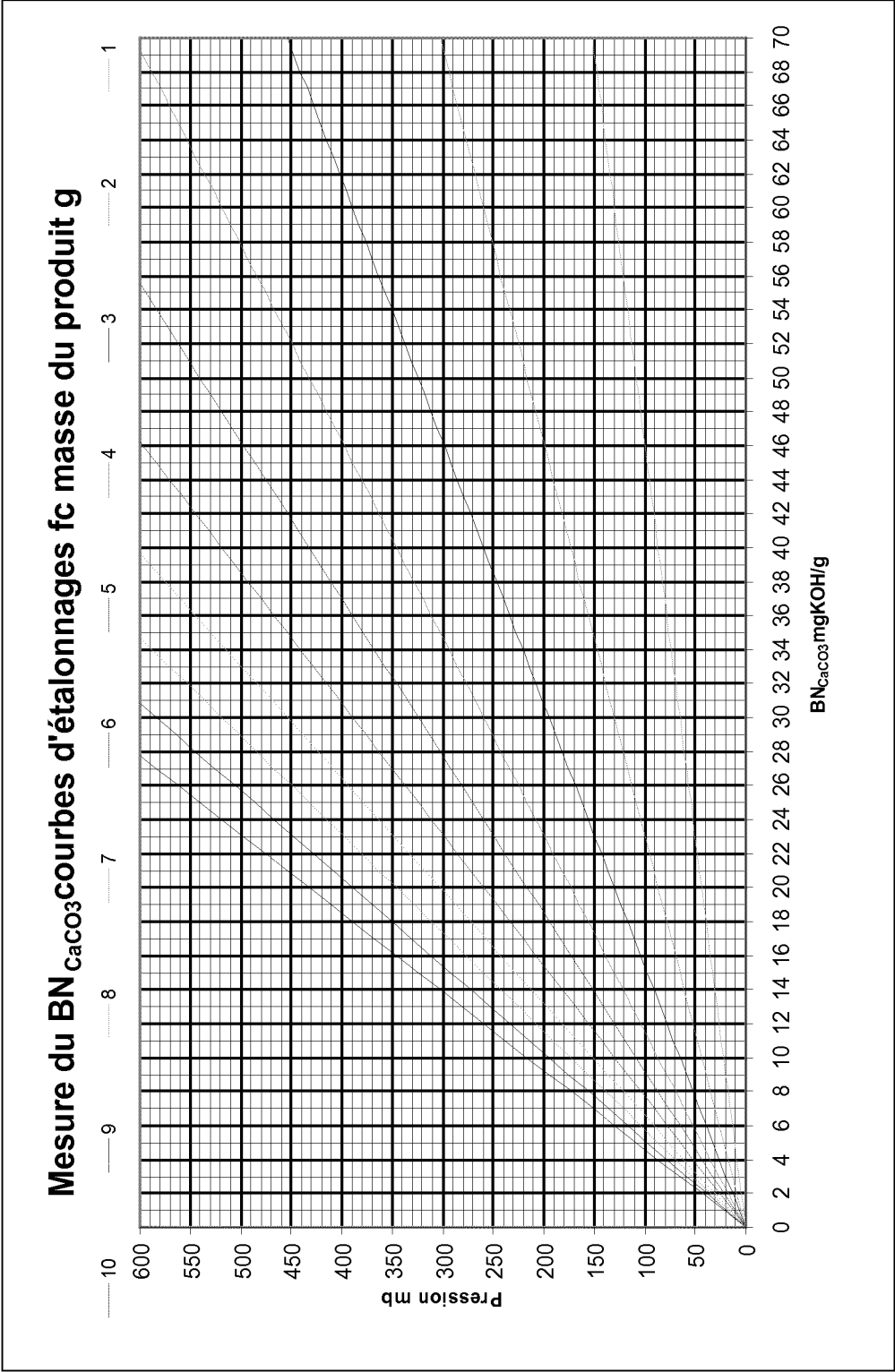


Figure 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/059232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C10M163/00 C10M133/06 ADD. C10N10/02 C10N10/04 C10N30/02 C10N30/04 C10N30/08 C10N30/10 C10N30/12 C10N40/25 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C10M C10N Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 900 392 A (BERNHARD LAUT [DE]) 4 May 1999 (1999-05-04) column 2, lines 50-65; claim 1 -----	1-24
X	WO 2009/153453 A2 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]; LANCON DENIS [FR]; BOURMAUD JEAN-MARIE) 23 December 2009 (2009-12-23) cited in the application example 3 -----	24
A		1-23
A	WO 2012/140215 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]; LANCON DENIS [FR]; DOYEN VALERIE [FR]) 18 October 2012 (2012-10-18) cited in the application tables 1-2 -----	1-24
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 July 2014		Date of mailing of the international search report 08/08/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bertrand, Samuel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/059232

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 5900392	A	04-05-1999	DE	19933103 A1		03-02-2000
			US	5900392 A		04-05-1999

WO 2009153453	A2	23-12-2009	CN	102066535 A		18-05-2011
			EP	2304006 A2		06-04-2011
			FR	2932813 A1		25-12-2009
			JP	5517311 B2		11-06-2014
			JP	2011524926 A		08-09-2011
			KR	20110033900 A		01-04-2011
			RU	2010150876 A		27-07-2012
			US	2011092403 A1		21-04-2011
			WO	2009153453 A2		23-12-2009

WO 2012140215	A1	18-10-2012	AR	086009 A1		13-11-2013
			CN	103649285 A		19-03-2014
			EP	2697344 A1		19-02-2014
			FR	2974111 A1		19-10-2012
			JP	2014510824 A		01-05-2014
			KR	20140044799 A		15-04-2014
			SG	194140 A1		29-11-2013
			US	2014041610 A1		13-02-2014
			WO	2012140215 A1		18-10-2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/059232

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10M163/00 C10M133/06 ADD. C10N10/02 C10N10/04 C10N30/02 C10N30/04 C10N30/08 C10N30/10 C10N30/12 C10N40/25		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C10M C10N		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 900 392 A (BERNHARD LAUT [DE]) 4 mai 1999 (1999-05-04) colonne 2, ligne 50-65; revendication 1 -----	1-24
X	WO 2009/153453 A2 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]; LANCON DENIS [FR]; BOURMAUD JEAN-MARIE) 23 décembre 2009 (2009-12-23) cité dans la demande	24
A	exemple 3 -----	1-23
A	WO 2012/140215 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]; LANCON DENIS [FR]; DOYEN VALERIE [FR]) 18 octobre 2012 (2012-10-18) cité dans la demande tableaux 1-2 -----	1-24
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
16 juillet 2014		08/08/2014
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Bertrand, Samuel

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2014/059232

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5900392	A	04-05-1999	DE 19933103 A1	03-02-2000
			US 5900392 A	04-05-1999

WO 2009153453	A2	23-12-2009	CN 102066535 A	18-05-2011
			EP 2304006 A2	06-04-2011
			FR 2932813 A1	25-12-2009
			JP 5517311 B2	11-06-2014
			JP 2011524926 A	08-09-2011
			KR 20110033900 A	01-04-2011
			RU 2010150876 A	27-07-2012
			US 2011092403 A1	21-04-2011
			WO 2009153453 A2	23-12-2009

WO 2012140215	A1	18-10-2012	AR 086009 A1	13-11-2013
			CN 103649285 A	19-03-2014
			EP 2697344 A1	19-02-2014
			FR 2974111 A1	19-10-2012
			JP 2014510824 A	01-05-2014
			KR 20140044799 A	15-04-2014
			SG 194140 A1	29-11-2013
			US 2014041610 A1	13-02-2014
			WO 2012140215 A1	18-10-2012



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105189721 A

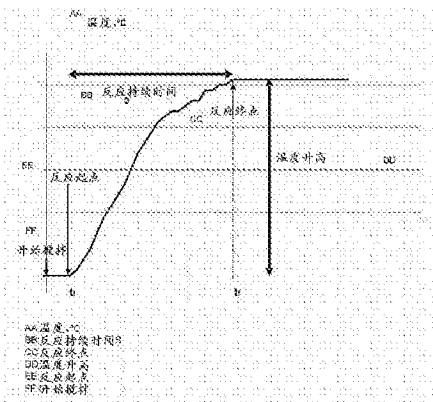
(43) 申请公布日 2015. 12. 23

(21) 申请号 201480025857. 7	C10N 10/04(2006. 01)
(22) 申请日 2014. 05. 06	C10N 30/02(2006. 01)
(30) 优先权数据	C10N 30/04(2006. 01)
1354182 2013. 05. 07 FR	C10N 30/08(2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日	C10N 30/10(2006. 01)
2015. 11. 06	C10N 30/12(2006. 01)
(86) PCT国际申请的申请数据	C10N 40/25(2006. 01)
PCT/EP2014/059232 2014. 05. 06	
(87) PCT国际申请的公布数据	
W02014/180843 FR 2014. 11. 13	
(71) 申请人 道达尔销售服务公司	
地址 法国皮托	
(72) 发明人 丹尼斯·朗松 瓦莱丽·杜瓦延	
(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227	
代理人 顾晋伟 赵丹	
(51) Int. Cl.	
C10M 163/00(2006. 01)	
C10M 133/06(2006. 01)	
C10N 10/02(2006. 01)	

权利要求书3页 说明书29页 附图2页

(54) 发明名称
用于船用发动机的润滑剂

(57) 摘要
本发明涉及用于船用发动机的润滑剂,所述润滑剂包含:至少一种基础油、至少一种高碱性清洁剂、至少一种中性清洁剂和至少一种脂肪胺。



1. 一种具有根据标准 ASTM D-2896 测得的大于或等于 50 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂的 BN 的气缸润滑剂, 包含:

- 至少一种润滑剂基础油;
- 至少一种基于碱金属或碱土金属的用金属碳酸盐高碱性化的清洁剂;
- 至少一种中性清洁剂;
- 包含至少一种式 (I) 的脂肪胺的脂肪胺混合物:



(I)

其中:

- R_1 表示包含至少 14 个碳原子的、直链或支链的、饱和或不饱和烃基;
- R_2 表示氢原子或 $-(CH_2)_2OH$ 基团;

相对于所述脂肪胺混合物的总重量, 式 (I) 的脂肪胺的重量含量大于或等于 90%;

所述脂肪胺具有根据标准 ASTM D-2896 测得的为 150 至 600 毫克氢氧化钾 / 克胺的 BN;

相对于所述润滑剂的总重量, 脂肪胺的质量百分比被选择为使得由这种化合物提供的 BN 对所述气缸润滑剂的总 BN 的贡献为至少 10 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂; 并且

相对于所述润滑剂的总重量, 所述高碱性清洁剂的质量百分比被选择为使得由所述金属碳酸盐提供的 BN 对所述气缸润滑剂的总 BN 的贡献为至少 20 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂。

2. 根据权利要求 1 所述的润滑剂, 其中相对于所述脂肪胺混合物的总重量, 式 (I) 的脂肪胺的重量含量严格小于 100%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的气缸润滑剂, 其中相对于所述脂肪胺混合物的总重量, 式 (I) 的脂肪胺的重量含量为 90% 至 99.9%。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的气缸润滑剂, 具有根据标准 ASTM D-2896 测得的为 50 至 100 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂、优选地为 60 至 90 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂的 BN。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的气缸润滑剂, 其中所述脂肪胺根据标准 ASTM D-2896 测得的 BN 为 250 至 600 毫克氢氧化钾 / 克胺, 优选地为 300 至 500 毫克氢氧化钾 / 克胺。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的气缸润滑剂, 其中相对于所述润滑剂的总重量, 脂肪胺的质量百分比被选择为使得由这种化合物提供的 BN 对所述气缸润滑剂的总 BN 的贡献为 10 至 60 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂, 更优选地为 10 至 30 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的气缸润滑剂, 其中相对于所述润滑剂的总重量, 脂肪胺的质量百分比被选择为使得由这种化合物提供的 BN 代表所述气缸润滑剂的总 BN 的至少 10%、优选 10% 至 50%、更优选 10% 至 30%。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的气缸润滑剂, 其中相对于所述气缸润滑剂的总重量, 所述脂肪胺混合物的质量百分比为 2% 至 10%。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的气缸润滑剂, 其中 R_1 表示包含 14 个至 22 个碳原子、优选 16 个至 20 个碳原子的、直链或支链的、饱和或不饱和烃基。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的气缸润滑剂, 其中 R_2 表示氢原子。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的气缸润滑剂, 其中所述脂肪胺混合物以如下形

式存在：

—至少一种式 (I) 的脂肪胺，其中 R_1 表示包含 14 个至 16 个碳原子的、直链或支链的、饱和或不饱和烃基并且 R_2 表示氢原子；

—至少一种式 (I) 的脂肪胺，其中 R_1 表示包含至少 18 个碳原子的、直链或支链的、饱和或不饱和烃基并且 R_2 表示氢原子；以及

—至少一种式 (I) 的脂肪胺，其中 R_1 表示包含至少 20 个碳原子的、直链或支链的、饱和或不饱和烃基并且 R_2 表示氢原子。

12. 根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的气缸润滑剂，其中所述脂肪胺混合物以如下形式存在：

—至少一种式 (I) 的脂肪胺，其中 R_1 表示包含 16 个至 20 个碳原子，优选 18 个至 20 个碳原子的、直链或支链的不饱和烃基并且 R_2 表示氢原子；以及

—至少一种式 (I) 的脂肪胺，其中 R_1 表示包含 16 个至 20 个碳原子，优选 18 个至 20 个碳原子的、直链或支链的饱和烃基并且 R_2 表示氢原子。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的气缸润滑剂，其中所述高碱性清洁剂和所述中性清洁剂选自羧酸盐、磺酸盐、水杨酸盐、环烷酸盐、酚盐以及由至少两种这些类型的清洁剂组合的混合清洁剂。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的气缸润滑剂，其中所述高碱性清洁剂和所述中性清洁剂为基于金属的化合物，所述金属选自钙、镁、钠或钡，优选钙或镁。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的气缸润滑剂，其中相对于所述润滑剂的总重量，所述高碱性清洁剂的质量百分比被选择为使得由所述金属碳酸盐提供的 BN 对所述气缸润滑剂的总 BN 的贡献为严格大于 20。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的气缸润滑剂，其中相对于所述润滑剂的总重量，所述高碱性清洁剂的质量百分比被选择为使得由所述金属碳酸盐提供的 BN 对所述气缸润滑剂的总 BN 的贡献为 30 至 70 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂。

17. 根据前述权利要求中任一项所述的气缸润滑剂，其中相对于所述润滑剂的总重量，所述高碱性清洁剂和所述中性清洁剂的质量百分比被选择为使得由清洁剂皂提供的有机 BN 对所述气缸润滑剂的总 BN 的贡献为至少 10 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂，优选地为 10 至 60 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂，更优选地为 10 至 40 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂。

18. 根据前述权利要求中任一项所述的气缸润滑剂，其中相对于所述润滑剂的总重量，所述高碱性清洁剂的质量百分比为 8% 至 30%，优选地为 10% 至 30%。

19. 根据前述权利要求中任一项所述的气缸润滑剂，其中相对于所述润滑剂的总重量，所述中性清洁剂的质量百分比为 5% 至 15%，优选地为 5% 至 10%。

20. 根据前述权利要求中任一项所述的气缸润滑剂，还包含选自以下的附加化合物：

—脂肪族一元伯醇、仲醇或叔醇，其烃基链为直链或支链的饱和或不饱和的并且包含至少 12 个碳原子，优选地 12 个至 24 个碳原子，更优选地 16 个至 18 个碳原子，有利地为具有饱和直链烃基链的一元伯醇，

—包含至少 14 个碳原子的饱和脂肪族一元酸与包含至多 6 个碳原子的醇的酯，优选为单酯和二酯，有利地为一元醇的单酯和多元醇的二酯，所述多元醇的二酯的酯官能团从所述酯官能团的氧侧计算相距最多四个碳原子的距离。

21. 根据前述权利要求中任一项所述的气缸润滑剂,所述气缸润滑剂根据标准 ASTM D445 在 100℃下测得的运动粘度为 12.5cSt 至 26.1cSt,优选为 16.3cSt 至 21.9cSt。

22. 一种根据前述权利要求中任一项所述的气缸润滑剂用作单一气缸润滑剂的用途,所述单一气缸润滑剂能够与硫含量相对于燃料油的总重量小于 1 重量%的燃料油以及硫含量相对于燃料油的总重量为 1 重量%至 3.5 重量%的燃料油两者一起使用。

23. 一种根据权利要求 1 至 21 中任一项所述的气缸润滑剂用以在二冲程船用发动机中在任何类型的燃料油燃烧期间防止腐蚀和 / 或减少不溶性金属盐沉积物形成的用途,所述燃料油的硫含量相对于所述燃料油的总重量小于或等于 3.5 重量%。

24. 一种用于制备气缸润滑剂的添加剂浓缩物,所述润滑剂根据标准 ASTM D-2896 测得的 BN 大于或等于 50 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂,所述浓缩物的 BN 为 100 至 400mg KOH/g 浓缩物,并且所述浓缩物包含:至少一种基于碱金属或碱土金属的用金属碳酸盐高碱性化的清洁剂、至少一种中性清洁剂和至少一种脂肪胺,所述脂肪胺根据标准 ASTM D-2896 测得的 BN 为 150 至 600mg 氢氧化钾 /g 胺并且具有下式 (I):



(I)

其中:

- R_1 表示包含至少 14 个碳原子的、直链或支链的、饱和或不饱和烃基;
- R_2 表示氢原子或 $-(CH_2)_2OH$ 基;

所述浓缩物中所述脂肪胺的质量百分比被选择为使得对所述浓缩物提供根据标准 ASTM D-2896 测得的 20 至 300 毫克氢氧化钾 / 克浓缩物的 BN 贡献。

用于船用发动机的润滑剂

[0001] 本发明适用于润滑剂领域,更具体地适用于船用发动机、特别是二冲程船用发动机的润滑剂领域。更具体地说,本发明涉及一种用于船用发动机的润滑剂,包含:至少一种基础油、至少一种高碱性清洁剂、至少一种中性清洁剂和至少一种脂肪胺。根据本发明的润滑剂可以与高含硫量的燃料油以及低硫含量的燃料油两者一起使用。根据本发明的润滑剂具有对于在高含硫量的燃料油的燃烧过程期间形成的硫酸具有足够的中和能力,同时限制了在使用具有低硫含量的燃料油期间沉积物的形成。

[0002] 根据本发明的润滑剂更具体地可以在二冲程船用发动机中在任何类型的燃料油(即具有高硫含量和低硫含量)的燃烧期间防止腐蚀和/或降低不溶性金属盐沉积物的形成。

[0003] 根据本发明的润滑剂还具有气缸-活塞组件的耐热性和清洁性的良好的特性。

[0004] 本发明还涉及一种用于润滑船用发动机,更特别地二冲程船用发动机的方法,其可以利用这种润滑剂与具有高硫含量的燃料油和具有低硫含量的燃料两者一起使用。

[0005] 本发明还涉及包含至少一种脂肪胺的添加剂浓缩物型的组合物。

[0006] 在低速二冲程十字头发动机中使用的船用油有两种类型:一类是确保气缸-活塞组件的润滑的气缸油;以及另一类是确保除了气缸-活塞组件的部件之外的所有移动部件的润滑的系统油。在气缸-活塞组件内含有酸性气体的燃烧残余物与润滑油接触。

[0007] 在燃料油的燃烧期间形成酸性气体;这些酸性气体特别为硫氧化物(SO_2 , SO_3),然后其与存在于燃烧气体和/或油中的水分接触期间水解。这种水解产生亚硫酸(HSO_3)或硫酸(H_2SO_4)。

[0008] 为了保护衬里的表面并且防止过度的腐蚀磨损,必须将这些酸中和,这通常通过与包含在润滑剂中的碱性位点(basic site)反应来执行。

[0009] 油的中和能力通过表征其碱度的BN或碱数来测量。这根据标准ASTM D-2896来测量,并且表示为每克油的氢氧化钾重量当量或者mg KOH/g油来。BN是这样一种判断标准,其使得能够根据所使用的燃料油的硫含量调整气缸油的碱度,从而能够中和燃料中包含的所有硫,这些硫能够通过燃烧和水解被转化成硫酸。

[0010] 因此,燃料油的硫含量越高,船用油的BN必须越高。这是市场上存在具有5至100mg KOH/g油的BN的船用油的原因。这种碱性是通过用不溶性金属盐,特别是金属碳酸盐高碱性化的清洁剂来提供的。清洁剂(主要为阴离子型)例如水杨酸盐、酚盐、磺酸盐、羧酸盐型等的金属皂,其在不溶性金属盐颗粒保持悬浮时形成胶束。通常的高碱性清洁剂固有地具有通常包含在150至700mg氢氧化钾/克清洁剂之间的BN。根据待实现的BN的水平来确定其在润滑剂中的质量含量。

[0011] 也可以通过具有通常小于150mg氢氧化钾/克清洁剂的BN的非高碱性或“中性”清洁剂来提供部分BN。然而,当全部BN均由“中性”清洁剂提供时,无法想象船用发动机、特别是二冲程船用发动机气缸润滑剂的制剂的制备:实际上可能需要将他们以过多的量并入,这对于润滑剂的其他性能可能是不利的,并且从经济观点来看可能是不现实的。

[0012] 因此,高碱性清洁剂的不溶性金属盐,例如碳酸钙,对常规润滑剂的BN贡献显著。

因此,可以考虑气缸润滑剂 BN 的大约至少 50%,通常 75%由这些不溶性盐提供。

[0013] 在中性和高碱性清洁剂中存在的实际清洁剂部分或金属皂通常提供其余的大部分 BN。

[0014] 在某些地区、特别是沿海地区,对环境的考虑导致了与限制船用燃料油中硫含量相关的要求。

[0015] 因此,由 IMO(国际海事组织)颁布的 MARPOL Annex 6 法规(防止船舶造成空气污染的法规)自 2005 年 5 月起开始生效。其规定了针对重质燃料油的最大硫含量为相对于燃料油的总重量的 4.5 重量%以及创建硫氧化物排放控制区,称作 SECA(SO_x 排放控制区, SO_x Emission Control Area)。对于重质燃料油是指主要用于安装在船舶上的大型柴油发动机的高粘度的燃料。

[0016] 因此,进入这些区域的船必须使用如下所述的燃料油,该燃料油的最大硫含量相对于燃料油的总重量为 1.5 重量%或者使用旨在限制 SO_x 排放的任何其他可替代地处理以符合指定值。

[0017] 最近,已经对 MARPOL Annex 6 法规进行了修订。这些修订汇总于下表中。因此,对最大硫含量的限制已经成全球范围的变得严峻,最大硫含量从相对于燃料油的总重量的 4.5 重量%降低至相对于燃料油的总重量的 3.5 重量%。所述 SECA(硫排放控制区)已经成为 ECA(排放控制区),其中最大允许硫含量进一步减小:从相对于燃料油的总重量的 1.5 重量%减小至相对于燃料油的总重量的 1.0 重量%,并且增加了与 NO_x 和颗粒的含量相关的新限制。

[0018]

对 MARPOL Annex 6 的修订 (MEPC 会议第 57 次 - 2008 年 4 月)		
最大硫含量	一般限制	对于 ECA 的限制
	相对于燃料油的 总重量的 3.5 重量%	相对于燃料油的 总重量的 1.0 重量%
	01/01/2012	01/07/2010
	相对于燃料油的 总重量的 0.5 重量%	相对于燃料油的 总重量的 0.1 重量%
	01/01/2020	01/01/2015

[0019] 根据当地环境限制同时使得能够优化其运行成本,航行洲际线路的船舶使用数种类型的重质燃料油。无论燃料油中允许的最大硫含量的最终水平如何,这种情况都将继续。

[0020] 因此,许多集装箱船正在利用几个燃油舱用于具有高硫含量的燃料油(相对于燃料油的总重量的最多为 3.5 重量%的硫以及 3.5 重量%以上的硫)或者一方面用于“公海”燃料油,另一方面用于具有相对于燃料油的总重量的小于或等于 1 重量%的硫含量的“ECA”燃料油。

[0021] 这两类燃料油之间的转换可能需要发动机的运行条件的适应性,特别是使用合适的气缸润滑剂。

[0022] 目前,在具有高硫含量(相对于燃料油的总重量的 3 重量%及以上)的燃料油的存在下,主要使用具有约 70mg KOH/mg 润滑剂的 BN 的船用润滑剂。

[0023] 在具有低硫含量(相对于燃料油的总重量的 1 重量%及以下)的燃料油的存在

下,主要推荐具有约 40mg KOH/mg 润滑剂的 BN 的船用润滑剂。

[0024] 在这两种情况下,当由船用润滑剂的高碱性清洁剂提供的碱性位点达到必要的浓度时才会获得足够的中和能力,但是每次改变燃料油类型时必须改变润滑剂。

[0025] 此外,这些润滑剂中的每一种出于以下原因具有使用限制:在具有低硫含量(相对于燃料油的总重量的 1 重量%及以下)的燃料油存在下,使用具有约 70mg KOH/mg 润滑剂的 BN 的气缸润滑剂,并且固定的润滑水平产生显著过量的碱性位点并且产生未使用的包含不溶性金属盐的高碱性清洁剂胶束的不稳定的风险。这种不稳定导致主要在活塞压环(piston junk)上形成具有高硬度的不溶性金属盐(例如碳酸钙)的沉积物,并且从长期角度看可能导致抛光型(buffing type)活塞衬里的过度磨损的风险。至于使用 40mg KOH/g 润滑剂的 BN 的气缸润滑剂,这样的 BN 不能提供具有足够的中和能力的润滑剂并且因此可以导致显著的腐蚀风险。

[0026] 因此,二冲程发动机的气缸润滑的优化就要求选择如下所述的润滑剂:润滑剂的 BN 适合所用燃料油的硫含量并且适合于发动机的运行条件。这种优化减少了发动机操作的灵活性,并且在限定必须将一种润滑剂变成另一润滑剂的条件下需要部分船员的高超的技术技能。

[0027] 因此,为了简化操作,希望获得单一气缸润滑剂,特别是用于二冲程船用发动机的单一气缸润滑剂,其既可与高硫燃料油又可与低硫燃料油一起使用。

[0028] 特别地,需要制剂,在该制剂中由当相对于待中和的硫酸量过量存在时不产生金属沉积物的化合物代替高碱性清洁剂来提供 BN。

[0029] 为了满足这个需要,已经提出了几种方案。

[0030] 文献 W02009/153453 描述了可以与具有高硫含量的燃料油和具有低硫含量的燃料油两者一起使用并且包含至少一种高碱性清洁剂和至少一种油溶性脂肪胺的二冲程船用发动机气缸润滑剂。

[0031] 然而,在这种润滑剂中,中性清洁剂的存在是可选的。此外,在这种润滑剂中,高碱性清洁剂相对于润滑剂的总重量的质量百分比被选择为使得由金属碳酸盐提供的 BN 对润滑剂总 BN 的贡献为最多 20 毫克氢氧化钾/克润滑剂。此外,这篇文献中以脂肪胺为例,并且使得可以提高与脂肪单胺或脂肪二元胺对应的中和效率。

[0032] 文献 W0 2012/140215 描述了可以与具有高硫含量的燃料油和具有低硫含量的燃料油二者一起使用并且包含至少一种高碱性清洁剂、至少一种中性清洁剂和至少一种烷氧基化脂肪胺的二冲程船用发动机气缸润滑剂。

[0033] 然而,这篇文献以烷氧基化脂肪胺为例,使得可以提高与烷氧基化脂肪单胺对应的中和效率。

[0034] 此外,本文献中描述的润滑剂的 BN 不能太高,而且尤其不能大于 55mg KOH/mg 润滑剂。

[0035] 对于具有高硫含量和低硫含量的燃料油,除了中和效率的限制之外,还要考虑对于润滑剂的增加的耐热性需求以及因此还要考虑环-活塞-气缸区(或 RPC 区)的清洁性。

[0036] 因此,具有对于船用发动机(特别是对于二冲程船用发动机)的可获得的气缸润滑剂是很理想的:该润滑剂可以与具有高硫含量的燃料油和具有低硫含量的燃料油二者一起使用,并且使其能够具有高 BN 特别地具有至少 50mg KOH/g 气缸润滑剂的高 BN 和具有

良好的中和能力二者,同时具有良好的耐热性并且从而具有良好的发动机清洁性特别是气缸-活塞组件的清洁性。

[0037] 拥有随着时间推移特别是在使用过程中表现出很小或零增厚风险的船用发动机(特别是二冲程船用发动机)的气缸润滑剂也将是理想的。

发明内容

[0038] 本发明的一个目的是提供一种克服上述缺点中的一些或全部的气缸润滑剂。

[0039] 本发明的另一目的是提供一种抵抗老化并且随着时间的推移保持其性能的气缸润滑剂。

[0040] 本发明的另一目的是提供其配方容易实现的气缸润滑剂。

[0041] 本发明的另一目的是提供一种用于使船用发动机,更特别地二冲程船用发动机润滑的方法,其能够与具有高硫含量的燃料油和具有低硫含量的燃料油二者一起使用。

[0042] 本发明涉及一种气缸润滑剂,所述气缸润滑剂具有足够高的 BN 以有效地中和在使用具有高硫含量的燃料油期间形成的硫酸,所述 BN 的显著部分由油溶性物质提供,所述油溶性物质在使用具有低硫含量的燃料油期间部分地消耗的情况下不会产生金属沉积物。

[0043] 因此,本发明涉及一种气缸润滑剂,所述气缸润滑剂根据标准 ASTM D-2896 测定的 BN 大于或等于 50 毫克氢氧化钾/克润滑剂,所述气缸润滑剂包含:

- [0044] • 至少一种润滑剂基础油;
- [0045] • 至少一种基于碱金属或碱土金属的用金属碳酸盐高碱性化的清洁剂;
- [0046] • 至少一种中性清洁剂;
- [0047] • 包含至少一种式 (I) 的脂肪胺的脂肪胺混合物:

[0048] $R_1-[NR_2(CH_2)_3]_3-NH_2$

[0049] (I)

[0050] 其中:

[0051] R_1 表示包含至少 14 个碳原子的、直链或支链的、饱和或不饱和烃基;

[0052] R_2 表示氢原子或 $-(CH_2)_2OH$ 基;

[0053] 式 (I) 的脂肪胺相对于所述脂肪胺混合物的总重量的重量含量大于或等于 90%;

[0054] 所述脂肪胺根据标准 ASTM D-2896 测定的 BN 为 150 至 600 毫克氢氧化钾/克胺;

[0055] 脂肪胺相对于所述润滑剂的总重量的质量百分比被选择为使得由这种化合物提供的 BN 对所述气缸润滑剂的总 BN 的贡献为至少 10 毫克氢氧化钾/克润滑剂;并且

[0056] 高碱性清洁剂相对于所述润滑剂的总重量的质量百分比被选择为使得由所述金属碳酸盐提供的 BN 对所述润滑剂的总 BN 的贡献为至少 20 毫克氢氧化钾/克润滑剂。

[0057] 本申请人已发现,可以配制这样的气缸润滑剂,其中 BN 的显著部分由脂肪胺提供,所述脂肪胺可溶于润滑剂基础油同时保持对于具有相等或甚至更大 BN 的配方的性能水平。

[0058] 在此讨论的性能具体为使用下文所描述的焓试验测量的中和硫酸的能力以及使用也在下文中描述 ECBT 试验测量的耐热性。

[0059] 因此根据本发明的气缸润滑剂具有这样的性能,同时保持使其适合于其用途的粘度。

[0060] 然而这不可能完全消除由高碱性清洁剂的不溶性金属粒子提供的 BN 贡献：实际上它们构成在与具有相对于燃料油的总重量的高硫含量例如大于 3 重量%的燃料油操作时必不可少的碱度的“最后储备 (ultimate reserve)”。

[0061] 这些不溶性金属盐也具有有利的抗磨损效果，只要它们保持以稳定的胶束形式分散在润滑剂中即可。

[0062] 申请人还惊奇地发现在由所述脂肪胺对 BN 存在明显贡献时，并且不管由高碱性清洁剂的不溶性金属盐（通常是金属碳酸盐）显著提供的 BN（即，至少 20 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂），气缸润滑剂都保持良好的中和能力和良好的耐热性。

[0063] 因而，本发明使得可以配制用于船用发动机特别是二冲程船用发动机的气缸润滑剂，使得它们能够与具有高硫含量的燃料油和具有低硫含量的燃料油两者一起使用并且使得它们能够同时具有高 BN 同时保持润滑剂的其它性能。

[0064] 有利地，根据本发明的气缸润滑剂具有良好的硫酸中和能力。

[0065] 有利地，根据本发明的气缸润滑剂具有良好的耐热性。

[0066] 有利地，根据本发明的气缸润滑剂随着时间的推移保持良好的粘度稳定性。

[0067] 有利地，根据本发明的气缸润滑剂表现出很少或没有根据使用条件而增厚的风险。

[0068] 在一个实施方案中，根据本发明的气缸润滑剂不含除了与式 (I) 对应的脂肪胺之外的脂肪胺。

[0069] 因此，根据本发明的气缸润滑剂可以包含一种或更多种式 (I) 的脂肪胺，但是不含除了式 (I) 的脂肪胺或胺之外的脂肪胺。

[0070] 在一个实施方案中，本发明涉及一种气缸润滑剂，所述气缸润滑剂根据标准 ASTM D-2896 测定的 BN 大于或等于 50 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂，所述气缸润滑剂包含：

[0071] • 至少一种润滑剂基础油；

[0072] • 至少一种基于碱金属或碱土金属的用金属碳酸盐高碱性化的清洁剂；

[0073] • 至少一种中性清洁剂；以及

[0074] • 至少一种脂肪族一元伯醇、仲醇或叔醇，其烷基链为直链或支链的、饱和或不饱和的并且包含至少 12 个碳原子，优选地 12 个至 24 个碳原子，更优选地 16 个至 18 个碳原子，有利地为具有饱和直链烷基链的一元伯醇，

[0075] • 包含至少一种式 (I) 的脂肪胺的脂肪胺混合物：

[0076] $R_1-[NR_2(CH_2)_3]_3-NH_2$

[0077] (I)

[0078] 其中：

[0079] • R_1 表示包含至少 14 个碳原子的直链或支链的、饱和或不饱和烷基；

[0080] • R_2 表示氢原子或 $-(CH_2)_2OH$ 基；

[0081] 式 (I) 的脂肪胺相对于所述脂肪胺混合物的总重量的重量含量大于或等于 90%；

[0082] 所述脂肪胺根据标准 ASTM D-2896 测定的 BN 为 150 至 600 毫克氢氧化钾 / 克胺；

[0083] 脂肪胺相对于所述润滑剂的总重量的质量百分比被选择为使得由这种化合物提供的 BN 对所述气缸润滑剂的总 BN 的贡献为至少 10 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂；并且

[0084] 高碱性清洁剂相对于所述润滑剂的总重量的质量百分比被选择为使得由所述金

属碳酸盐提供的 BN 对所述润滑剂的总 BN 的贡献为至少 20 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂。

[0085] 在一个实施方案中,气缸润滑剂基本上由以下组成:

- [0086] • 至少一种润滑剂基础油;
- [0087] • 至少一种基于碱金属或碱土金属的用金属碳酸盐高碱性化的清洁剂;
- [0088] • 至少一种中性清洁剂;
- [0089] • 包含至少一种式 (I) 的脂肪胺的脂肪胺混合物:

[0090] $R_1-[NR_2(CH_2)_3]_3-NH_2$

[0091] (I)

[0092] 其中:

- [0093] • R_1 表示包含至少 14 个碳原子的、直链或支链的、饱和或不饱和烃基;
- [0094] • R_2 表示氢原子或 $-(CH_2)_2OH$ 基;

[0095] 式 (I) 的脂肪胺相对于所述脂肪胺混合物的总重量的重量含量大于或等于 90%;

[0096] 所述脂肪胺根据标准 ASTM D-2896 测定的 BN 为 150 至 600 毫克氢氧化钾 / 克胺;

[0097] 脂肪胺相对于所述润滑剂的总重量的质量百分比被选择为使得由这种化合物提供的 BN 对所述气缸润滑剂的总 BN 的贡献为至少 10 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂;并且

[0098] 高碱性清洁剂相对于所述润滑剂的总重量的质量百分比被选择为使得由所述金属碳酸盐提供的 BN 对所述润滑剂的总 BN 的贡献为至少 20 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂。

[0099] 在一个实施方案中,所述气缸润滑剂基本上由以下组成:

- [0100] • 至少一种润滑剂基础油;
- [0101] • 至少一种基于碱金属或碱土金属的用金属碳酸盐高碱性化的清洁剂;
- [0102] • 至少一种中性清洁剂;以及
- [0103] • 至少一种脂肪族一元伯醇、仲醇或叔醇,其烃基链为直链或支链的、饱和或不饱和的并且包含至少 12 个碳原子,优选地 12 个至 24 个碳原子,更优选地 16 个至 18 个碳原子,有利地为具有饱和直链烃基链的一元伯醇,

[0104] • 包含至少一种式 (I) 的脂肪胺的脂肪胺混合物:

[0105] $R_1-[NR_2(CH_2)_3]_3-NH_2$

[0106] (I)

[0107] 其中:

- [0108] • R_1 表示包含至少 14 个碳原子的直链或支链的饱和或不饱和烃基;
- [0109] • R_2 表示氢原子或 $-(CH_2)_2OH$ 基;

[0110] 式 (I) 的脂肪胺相对于所述脂肪胺混合物的总重量的重量含量大于或等于 90%;

[0111] 所述脂肪胺根据标准 ASTM D-2896 测定的 BN 为 150 至 600 毫克氢氧化钾 / 克胺;

[0112] 脂肪胺相对于所述润滑剂的总重量的质量百分比被选择为使得由这种化合物提供的 BN 对所述气缸润滑剂的总 BN 的贡献为至少 10 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂;并且

[0113] 高碱性清洁剂相对于所述润滑剂的总重量的质量百分比被选择为使得由所述金属碳酸盐提供的 BN 对所述润滑剂的总 BN 的贡献为至少 20 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂。

[0114] 本发明还涉及如上所限定的用于润滑二冲程船用发动机的气缸润滑剂的用途。

[0115] 本发明还涉及如上所限定的气缸润滑剂用作单一气缸润滑剂的用途,所述单一气缸润滑剂能够与硫含量相对于燃料油的总重量小于 1 重量%的燃料油、硫含量相对于燃料

油的总重量为 1 重量%至 3.5 重量%的燃料油以及硫含量相对于燃料油的总重量大于 3.5 重量%的燃料油一起使用。

[0116] 在一个实施方案中,使用如上所限定的所述气缸润滑剂作为如下所述的单一气缸润滑剂:所述单一气缸润滑剂能够与硫含量相对于燃料油的总重量小于 1 重量%的燃料油以及硫含量相对于燃料油的总重量为 1 重量%至 3.5 重量%的燃料油两者一起使用。

[0117] 本发明还涉及如上所限定的气缸润滑剂的用途,使用所述润滑剂以在二冲程船用发动机中在任何类型的燃料油的燃烧期间防止腐蚀和 / 或降低不溶性金属盐沉积物的形成,所述燃料油的硫含量相对于所述燃料油的总重量小于或等于 3.5 重量%。

[0118] 本发明还涉及一种用于制备气缸润滑剂的添加剂浓缩物,所述润滑剂根据标准 ASTM D-2896 测定的 BN 大于或等于 50 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂,所述浓缩物的 BN 为 100 至 400mg 氢氧化钾 / g 浓缩物,并且所述浓缩物包含:至少一种基于碱金属或碱土金属的金属碳酸盐高碱性化的清洁剂;至少一种中性清洁剂;以及至少一种脂肪胺,所述脂肪胺根据标准 ASTM D-2896 测定的 BN 为 150 至 600mg 氢氧化钾 / g 胺并且具有下式 (I):



[0120] (I)

[0121] 其中:

[0122] • R_1 表示包含至少 14 个碳原子的、直链或支链的、饱和或不饱和烃基;

[0123]

[0124] • R_2 表示氢原子或 $-(CH_2)_2OH$ 基;

[0125] 所述浓缩物中的所述脂肪胺的质量百分比被选择为使所述浓缩物根据标准 ASTM D-2896 测定的 BN 贡献为 20 至 300 毫克氢氧化钾 / 克浓缩物。

[0126] 本发明还涉及用于润滑二冲程船用发动机的方法,所述方法包括:使所述发动机与如上所限定的气缸润滑剂或根据如先前所描述的添加剂浓缩物而获得的气缸润滑剂接触的至少一个步骤。

[0127] 本发明还涉及用于在二冲程船用发动机中在任何类型的燃料油的燃烧期间防止腐蚀和 / 或降低不溶性金属盐沉积物的形成的方法,所述燃料油的硫含量相对于所述燃料油的总重量小于 3.5 重量%,所述方法包括使所述发动机与如上所限定的气缸润滑剂或根据如先前所描述的添加剂浓缩物而获得的气缸润滑剂接触的至少一个步骤。

具体实施方式

[0128] 下文中指出的百分比对应于有效成分的质量百分比。

[0129] 脂肪胺

[0130] 根据本发明的气缸润滑剂包含至少一种式 (I) 的脂肪胺的脂肪胺混合物:



[0132] (I)

[0133] 其中:

[0134] R_1 表示包含至少 14 个碳原子的、直链或支链的、饱和或不饱和烃基;

[0135] R_2 表示氢原子或 $-(CH_2)_2OH$ 基;

[0136] 式 (I) 的脂肪胺相对于所述脂肪胺混合物的总重量的重量含量大于或等于 90%;

[0137] 所述脂肪胺根据标准 ASTM D-2896 测定的 BN 为 150 至 600 毫克氢氧化钾 / 克胺。

[0138] 对于脂肪胺是指式 (I) 的脂肪胺。

[0139] 对于脂肪胺混合物是指脂肪胺的混合物,所述脂肪胺中的至少一种为式 (I) 的脂肪胺。

[0140] 在本发明的一个实施方案中,脂肪胺根据标准 ASTM D-2896 测定的 BN 可以为 250 至 600 毫克氢氧化钾 / 克胺,优选地为 300 至 500 毫克氢氧化钾 / 克胺。在另一实施方案中,脂肪胺混合物根据标准 ASTM D-2896 测定的 BN 可以为 250 至 600 毫克氢氧化钾 / 克胺,优选地为 300 至 500 毫克氢氧化钾 / 克胺。

[0141] 脂肪胺主要由羧酸获得。

[0142] 根据本发明的用于获得脂肪胺的起始脂肪酸可以选自:肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、十九烷酸、二十烷酸、二十一烷,山萘酸、二十三烷酸、木蜡酸、二十五烷酸、蜡酸、二十七烷酸、褐煤酸、二十九烷酸、蜂花酸、三十一烷酸、紫胶蜡酸,或者不饱和脂肪酸如棕榈油酸、油酸、芥酸、神经酸、亚油酸、 α -亚麻酸、 γ -亚麻酸、双高- γ -亚麻酸、花生四烯酸、二十碳五烯酸、十二碳六烯酸。

[0143] 优选的脂肪酸可以源自存在于植物油和动物油(例如椰子油、棕榈油、橄榄油、花生油、油菜籽油、葵花籽油、大豆油、棉籽油、亚麻籽油、牛脂等)中的甘油三酯的水解。

[0144] 天然油可以是基因改性的以丰富某些脂肪酸中的天然油的含量。以举例的方式,可以提及菜子油或油酸向日葵油。

[0145] 在一个实施方案中,在根据本发明的润滑剂中使用的脂肪胺可以从天然植物资源或动物来源中获得。

[0146] 在本发明的一个实施方案中,脂肪胺混合物包含至少一种式 (I) 的脂肪胺,其中 R_1 表示包含 14 个至 22 个碳原子,优选地 16 个至 20 个碳原子的、直链或支链的、饱和或不饱和和烃基。

[0147] 在本发明的另一实施方案中,脂肪胺混合物包含至少一种式 (I) 的脂肪胺,其中 R_2 表示氢原子。

[0148] 在本发明的另一优选实施方案中,脂肪胺混合物包含至少一种式 (I) 的脂肪胺,其中:

[0149] $-R_1$ 表示包含 14 个至 22 个碳原子,优选地 16 个至 20 个碳原子的、直链或支链的、饱和或不饱和和烃基;并且

[0150] $-R_2$ 表示氢原子或 $-(CH_2)_2OH$ 基。

[0151] 在本发明的另一优选实施方案中,脂肪胺混合物以如下形式存在:

[0152] -至少一种式 (I) 的脂肪胺,其中 R_1 表示包含 14 个至 16 个碳原子的、直链或支链的、饱和或不饱和和烃基并且 R_2 表示氢原子;

[0153] -至少一种式 (I) 的脂肪胺,其中 R_1 表示包含至少 18 个碳原子的、直链或支链的、饱和或不饱和和烃基并且 R_2 表示氢原子;以及

[0154] -至少一种式 (I) 的脂肪胺,其中 R_1 表示包含至少 20 个碳原子的、直链或支链的、饱和或不饱和和烃基并且 R_2 表示氢原子;

[0155] 在本发明的一更优选实施方案中,脂肪胺混合物以如下形式存在:

[0156] -至少一种式 (I) 的脂肪胺,其中 R_1 表示包含 14 个至 16 个碳原子的、直链或支链

的、饱和或不饱和烃基并且 R_2 表示氢原子；

[0157] - 至少一种式 (I) 的脂肪胺，其中 R_1 表示包含至少 18 个碳原子的、直链或支链的、饱和或不饱和烃基并且 R_2 表示氢原子；以及

[0158] - 至少一种式 (I) 的脂肪胺，其中 R_1 表示包含至少 20 个碳原子的、直链或支链的、饱和或不饱和烃基并且 R_2 表示氢原子，

[0159] 式 (I) 的脂肪胺相对于所述脂肪胺混合物的总重量的重量含量总和大于或等于 90% 并且严格小于 100%。

[0160] 在本发明的另一更优选实施方案中，脂肪胺混合物以如下形式存在：

[0161] - 至少一种式 (I) 的脂肪胺，其中 R_1 表示包含 16 个至 20 个碳原子，优选地 18 个至 20 个碳原子的、直链或支链的不饱和烃基并且 R_2 表示氢原子；以及

[0162] - 至少一种式 (I) 的脂肪胺，其中 R_1 表示包含 16 个至 20 个碳原子，优选地 18 个至 20 个碳原子的、直链或支链的饱和烃基并且 R_2 表示氢原子。

[0163] 在本发明的一更优选实施方案中，脂肪胺混合物以如下形式存在：

[0164] - 至少一种式 (I) 的脂肪胺，其中 R_1 表示包含 16 个至 20 个碳原子，优选地 18 个至 20 个碳原子的、直链或支链的不饱和烃基并且 R_2 表示氢原子；

[0165] - 至少一种式 (I) 的脂肪胺，其中 R_1 表示包含 16 个至 20 个碳原子，优选地 18 个至 20 个碳原子的、直链或支链的饱和烃基并且 R_2 表示氢原子，

[0166] 式 (I) 的脂肪胺相对于所述脂肪胺混合物的总重量的重量含量总和大于或等于 90% 并且严格小于 100%。

[0167] 由公司 Akzo Nobel 出售的产品 Tetrameen OV 和 Tetrameen T 可以作为根据本发明的脂肪胺混合物的实例被提及。

[0168] 脂肪胺相对于根据本发明的气缸润滑剂的总重量的质量百分比被选择为使得由这种化合物提供的 BN 表示对所述气缸润滑剂的总 BN 的贡献为至少 10 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂；

[0169] 由根据本发明的气缸润滑剂中的脂肪胺提供的 BN 部分（以毫克氢氧化钾 / 克成品润滑剂或 BN “点” 计）为由根据标准 ASTM D-2896 测定的固有 BN 以及其在成品润滑剂中的质量百分比来计算：

[0170] $\text{BN 胺润滑剂} = x \cdot \text{BN 胺} / 100$

[0171] $\text{BN 胺润滑剂} = \text{胺对成品润滑剂的 BN 的贡献}$

[0172] $x = \text{在成品润滑剂中胺的质量 \%}$

[0173] $\text{BN 胺} = \text{单独的胺固有的 BN (ASTM D-2896)}。$

[0174] 在本发明的一个实施方案中，脂肪胺相对于气缸润滑剂的总重量的质量百分比被选择为使得由这种化合物提供的 BN 对所述气缸润滑剂的总 BN 的贡献为 10 至 60 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂，更优选地 10 至 30 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂。

[0175] 在本发明的另一实施方案中，脂肪胺相对于气缸润滑剂的总重量的质量百分比被选择为使得由这种化合物提供的 BN 代表所述气缸润滑剂的总 BN 至少 10%，优选 10% 至 50%，更优选 10% 至 30%。

[0176] 在本发明的另一实施方案中，脂肪胺混合物相对于气缸润滑剂的总重量的质量百分比在 2% 至 10% 的范围内。

[0177] 在本发明的另一实施方案中,脂肪胺混合物相对于气缸润滑剂的总重量的质量百分比在 2%至 6%的范围内。

[0178] 在一优选实施方案中,根据本发明的气缸润滑剂不包含除了与式 (I) 对应的脂肪胺之外的脂肪胺。

[0179] 在本发明的另一实施方案中,气缸润滑剂可以包含不同于与式 (I) 对应的脂肪胺的至少一种另外附加脂肪胺。

[0180] 附加脂肪胺可以选自:非烷氧化或烷氧基化的单胺、二胺、脂肪三胺。

[0181] 在本发明的一优选实施方案中,式 (I) 的脂肪胺相对于脂肪胺混合物的总重量的重量含量严格小于 100%。

[0182] 在本发明的一优选实施方案中,式 (I) 的脂肪胺相对于所述脂肪胺混合物的总重量的重量含量在 90%至 99.9%的范围内。

[0183] 高碱性清洁剂或中性清洁剂

[0184] 根据本发明的气缸润滑剂包含至少一种基于碱金属或碱土金属的用金属碳酸盐高碱性化的清洁剂和至少一种中性清洁剂,高碱性清洁剂相对于所述润滑剂的总重量的质量百分比被选择为使得由所述金属碳酸盐提供的 BN 对所述润滑剂的总 BN 的贡献为至少 20 毫克氢氧化钾 / 克润滑剂。

[0185] 根据本发明的气缸润滑剂中所使用的清洁剂为本领域技术人员众所周知的。

[0186] 在润滑剂的配方中通常所使用的清洁剂通常为包含长的亲脂性含烃链和亲水性头部的阴离子化合物。相关联的阳离子通常为碱金属或碱土金属的金属阳离子。

[0187] 清洁剂优选地选自碱金属或碱土金属的羧酸盐、磺酸盐、水杨酸盐、环烷酸盐以及酚盐。

[0188] 碱金属和碱土金属优选为钙、镁、钠或钡。

[0189] 这些金属的盐可以相对于清洁剂中的阴离子基团包含近似化学计量的金属。在这种情况下,使用术语非高碱性或“中性”清洁剂,但是它们也提供一定的碱性。这些“中性”清洁剂通常具有根据 ASTM D2896 测量的小于 150mg KOH/ 克清洁剂、小于 100mg KOH/ 克清洁剂、或甚至小于 80mg KOH/ 克清洁剂的 BN。

[0190] 这种称为中性的清洁剂可以部分地有助于根据本发明的气缸润滑剂的 BN。例如可以使用以下类型的中性清洁剂:碱金属和碱土金属(例如钙、钠、镁、钡)的羧酸盐、磺酸盐、水杨酸盐、酚盐、环烷酸盐。

[0191] 当金属过量时(金属的量相对于清洁剂中的阴离子基团大于化学计量),我们将其作为高碱性的清洁剂进行讨论。他们的 BN 高,大于 150mg KOH/ 克清洁剂,通常为 200 至 700mg KOH/ 克清洁剂,优选地为 250 至 450mg KOH/ 克清洁剂。

[0192] 为清洁剂提供高碱性的过量金属以不溶于油的金属盐(例如碳酸盐、氢氧化物、草酸盐、乙酸盐、谷氨酸盐,优选碳酸盐)的形式存在。

[0193] 在一个相同高碱性清洁剂中,这些不溶性盐的金属可以与油溶性清洁剂的金属相同或不同。它们优选选自钙、镁、钠或钡。

[0194] 因此,高碱性清洁剂以胶束的形式存在,所述胶束由通过油溶性金属盐形式的清洁剂在润滑组合物中保持悬浮的不溶性金属盐构成。

[0195] 这些胶束可以包含通过一种或更多种类型的清洁剂稳定的一种或更多种类型的

不溶性金属盐。

[0196] 包含单一类型的可溶金属盐清洁剂的高碱性清洁剂通常以可溶金属盐清洁剂的疏水链的性质命名。

[0197] 因此,它们根据这种清洁剂是否为酚盐、水杨酸盐、磺酸盐、环烷酸盐而分别被称为酚盐、水杨酸盐、磺酸盐、环烷酸盐类型。

[0198] 如果胶束包含疏水性链的性质彼此不同的若干类型的清洁剂,则高碱性清洁剂被称为混合类型。

[0199] 在本发明的一个实施方案中,高碱性清洁剂和中性清洁剂可以选自羧酸盐、磺酸盐、水杨酸盐、环烷酸盐、酚盐,并且混合清洁剂结合有这些类型的清洁剂中的至少两种清洁剂。

[0200] 在本发明的一优选实施方案中,高碱性清洁剂和中性清洁剂是基于选自钙、镁、钠或钡,优选为钙或镁的金属的化合物。

[0201] 在本发明的另一优选实施方案中,高碱性清洁剂是用不溶性金属盐高碱性化的,所述不溶性金属盐选自碱金属和碱土金属的碳酸盐,优选为碳酸钙。

[0202] 在本发明的另一优选实施方案中,高碱性清洁剂为选自用碳酸钙高碱性化的酚盐、磺酸盐、水杨酸盐和混合的酚盐-磺酸盐-水杨酸盐清洁剂,更优选地为用碳酸钙高碱性化的磺酸盐和酚盐清洁剂。

[0203] 在根据本发明的气缸润滑剂中,BN的一部分由高碱性清洁剂的不溶性金属盐特别是金属碳酸盐提供。

[0204] 由金属碳酸盐提供的BN(碳酸盐BN或 $\text{BN}_{\text{CaCO}_3}$)为根据下文中描述的方法基于单独的高碱性清洁剂和/或最终的润滑剂来测量的。通常在高碱性清洁剂中,由金属碳酸盐提供的BN代表单独高碱性清洁剂的总BN的50%至95%。

[0205] 应该注意,某些中性清洁剂还包含某些含量(远远低于高碱性清洁剂)的不溶性金属盐(碳酸钙),并且它们本身可以有助于碳酸盐BN。

[0206] 在本发明的一个实施方案中,高碱性清洁剂相对于气缸润滑剂总重量的质量百分比被选择为使得由金属碳酸盐提供的BN对气缸润滑剂的总BN的贡献为20至90毫克氢氧化钾/克润滑剂,优选地30至70毫克氢氧化钾/克润滑剂。

[0207] 在本发明的一个实施方案中,高碱性清洁剂相对于气缸润滑剂总重量的质量百分比被选择为使得由金属碳酸盐提供的BN对于气缸润滑剂的总BN的贡献严格地大于20毫克氢氧化钾/克润滑剂。

[0208] 在本发明的一优选实施方案中,高碱性清洁剂相对于气缸润滑剂总重量的质量百分比被选择为使得由金属碳酸盐提供的BN对气缸润滑剂的总BN的贡献大于20毫克氢氧化钾/克润滑剂并且小于或等于90毫克氢氧化钾/克润滑剂以及下面优选30至70毫克氢氧化钾/克润滑剂。

[0209] 这些不溶性金属盐具有有利的抗磨损效果,只要它们保持以稳定的胶束形式分散在润滑剂中即可。

[0210] 此外,基本上可以为酚盐、磺酸盐或水杨酸类型的清洁剂皂的实际清洁剂也有助于根据本发明的气缸润滑剂的BN。

[0211] 因此,根据ASTM D-2896测量的根据本发明的气缸润滑剂的BN包含若干不同组

分,至少包括:

[0212] 1) 由高碱性清洁剂和中性清洁剂的不溶性金属盐提供的 BN,扩展称为“碳酸盐 BN”或“BN_{CaCO3}”并且通过下文中描述的方法测量;

[0213] 2) 附加 BN,下文中表示为“有机 BN”,其可以通过润滑剂的总 ASTM D-2896BN 与其碳酸钙 BN 之间的差来测量,并且通过以下提供:

[0214] • 高碱性清洁剂和可选的中性清洁剂的金属皂;以及

[0215] • 脂肪胺(这种胺 BN 根据通过 ASTM D-2896 测量的胺的 BN 以及脂肪胺的质量百分比来确定)。

[0216] 在本发明的一个实施方案中,高碱性清洁剂和中性清洁剂相对于气缸润滑剂的总重量的质量百分比被选择为使得由清洁剂皂提供的有机 BN 可以对所述气缸润滑剂的总 BN 的贡献为至少 10 毫克氢氧化钾/克润滑剂,优选地 10 至 60 毫克氢氧化钾/克润滑剂,更优选地 10 至 40 毫克氢氧化钾/克润滑剂。

[0217] 在本发明的另一实施方案中,高碱性清洁剂相对于气缸润滑剂的总重量的质量百分比可以在 8%至 30%,优选地在 10%至 30%的范围内。

[0218] 在本发明的另一实施方案中,高碱性清洁剂相对于气缸润滑剂的总重量的质量百分比可以在 5%至 15%,优选地在 5%至 10%的范围内。

[0219] 根据本发明的气缸润滑剂的 BN 通过至少一种基于碱金属或碱土金属的高碱性清洁剂、至少一种中性清洁剂和至少一种式(I)的脂肪胺来提供。

[0220] 根据标准 ASTM D-2896 测量的这种 BN 的值大于或等于 50 毫克氢氧化钾/克润滑剂。

[0221] 用于船用发动机的气缸润滑剂的 BN 根据所述润滑剂的使用条件并且特别地根据与所述气缸润滑剂相关联的所使用的燃料油的硫含量来选择。

[0222] 在本发明的一个实施方案中,气缸润滑剂的 BN 可以为 50 至 100 毫克氢氧化钾/克润滑剂,优选地为 60 至 90 毫克氢氧化钾/克润滑剂。

[0223] 在本发明的一优选实施方案中,气缸润滑剂的 BN 为 65 至 80 毫克氢氧化钾/克润滑剂,优选地为 65 至 75 毫克氢氧化钾/克润滑剂。

[0224] 润滑剂基础油

[0225] 一般而言,用于根据本发明的气缸润滑剂的配方的润滑剂基础油可以为矿物油、合成油或来源于植物的油及其混合物。

[0226] 在应用中通常所使用的矿物油或合成油属于根据如下文中所汇总的在 API 分类(或根据 ATIEL 分类的其他等同方案)中所限定的分类的第 1 类至第 V 类中的之一。此外,在根据本发明的气缸润滑剂中所使用的润滑剂基础油可以选自根据 ATIEL 分类的来自第 VI 类的合成油。在 2012 年 9 月的美国石油协会 1509 “Engine oil Licensing and Certification System”第 17 版中定义了 API 分类。

[0227] ATIEL 分类在 2012 年 11 月的“The ATIEL Code of Practice”第 18 号中定义。

[0228]

	饱和成分含量	硫含量	粘度指数
第I类矿物油	< 90 %	> 0,03 %	$80 \leq VI < 120$
第II类加氢裂化油	$\geq 90 \%$	$\leq 0,03 \%$	$80 \leq VI < 120$
第III类加氢裂化或加氢异构油	$\geq 90 \%$	$\leq 0,03 \%$	≥ 120
第IV类	PAO (聚 α 烯烃)		
第V类	不包括在第I类至第IV类的基础油中的酯或其他基础油		
第VI*类	聚内烯烃 (PIO)		

[0229] * 仅用于 ATIEL 分类

[0230] 可通过蒸馏所选的环烷或链烷原油,然后通过诸如溶剂萃取、溶剂脱蜡或催化脱蜡、加氢处理或氢化的方法纯化这些馏出物来获得第 I 类中的矿物油。

[0231] 通过更为严格的纯化方法,例如加氢处理、加氢裂化、氢化和催化脱蜡的结合获得第 II 类和第 III 类中的油。

[0232] 第 IV 类和第 V 类的合成基础油的实例包括聚异丁烯、烃基苯和聚 α -烯烃如聚丁烯。

[0233] 这些润滑剂基础油可以单独使用或者以混合物的形式使用。矿物油可以与合成油组合。

[0234] 用于二冲程船用发动机的气缸油具有 SAE-40 至 SAE-60 的粘度测定等级,通常为 SAE-50,其相当于根据标准 ASTM D445 测量的在 100℃ 下的运动粘度为 $16.3\text{mm}^2/\text{s}$ 至 $21.9\text{mm}^2/\text{s}$ 。

[0235] SAE-40 等级的油具有根据标准 ASTM D445 测量的在 $12.5\text{mm}^2/\text{s}$ 与 $16.3\text{mm}^2/\text{s}$ 之间的在 100℃ 下运动粘度。

[0236] SAE-50 等级的油具有根据标准 ASTM D445 测量的在 $16.3\text{mm}^2/\text{s}$ 与 $21.9\text{mm}^2/\text{s}$ 之间的在 100℃ 下运动粘度。

[0237] SAE-60 等级的油具有根据标准 ASTM D445 测量的在 $21.9\text{mm}^2/\text{s}$ 与 $26.1\text{mm}^2/\text{s}$ 之间的在 100℃ 下运动粘度。

[0238] 在本发明的一优选实施方案中,气缸润滑剂具有根据标准 ASTM D445 测量的在 12.5cSt 至 26.1cSt 之间、优选地在 16.3cSt 至 21.9cSt 的在 100℃ 下运动粘度。

[0239] 这种粘度可以通过将添加剂和基础油例如包含第 I 类的矿物基础油例如中性溶剂基础油 (例如 500NS 或 S600NS) 以及光亮油进行混合而获得。可以使用基础油、矿物油或合成油或植物来源油的任意其他组合,其与添加剂混合具有与 SAE 50 等级相容的粘度。

[0240] 通常,用于二冲程船用发动机的气缸润滑剂的标准配方具有 SAE-40 至 SAE-60,优选为 SAE-50 (根据分类 SAE J300) 的等级,并且包含至少 40 重量%的适于用于船用发动机的来源于矿物或合成的或其混合物的润滑剂基础油。例如,可以使用根据 API 分类的,即通过以下操作获得的第 I 类的润滑剂基础油用于气缸润滑剂的配方:通过蒸馏选定的原油,然后通过如溶剂萃取、溶剂脱蜡或催化脱蜡、加氢处理或氢化的方法来对这些馏出物进行纯化而获得。第 I 类润滑剂基础油具有在 80 至 120 范围内的粘度指数 (VI),其硫含量大于

0.03%并且其饱和含烃化合物的含量小于90%。

[0241] 通常,用于二程船用发动机的气缸润滑剂的标准配方包含相对于润滑剂的总重量的18重量%至25重量%的第I类BSS型的基础油(蒸馏残余物,具有约 $30\text{mm}^2/\text{s}$,通常为 $28\text{mm}^2/\text{s}$ 至 $32\text{mm}^2/\text{s}$ 的在 100°C 下的运动粘度,并且具有在 $895\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $915\text{kg}/\text{m}^3$ 范围内的在 15°C 下密度)以及相对于润滑剂的总重量的50重量%至60重量%的第I类600NS型的基础油(馏出物,具有在 $880\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $900\text{kg}/\text{m}^3$ 范围内的在 15°C 下密度,并且具有约 $12\text{mm}^2/\text{s}$ 的在 100°C 下的运动粘度)。

[0242] 其他添加剂

[0243] 在本发明的一个实施方案中,气缸润滑剂还可以包含选自以下的附加化合物:

[0244] - 脂肪族一元伯醇、仲醇或叔醇,其烃基链为直链或支链的、饱和或不饱和的并且包含至少12个碳原子,优选地12个至24个碳原子,更优选地16个至18个碳原子,有利地为具有饱和直链烃基链的一元伯醇,

[0245] - 包含至少14个碳原子的饱和脂肪族一元酸以及包含至多6个碳原子的醇的酯,优选为单酯和二酯,有利为一元醇的单酯和多元醇的二酯,所述多元醇的二酯的酯官能团从所述酯官能团的氧侧计算相距最多四个碳原子的距离。

[0246] 在本发明的一优选实施方案中,气缸润滑剂还包含选自以下的附加化合物:脂肪族一元伯醇、仲醇或叔醇,其烃基链为直链或支链的、饱和或不饱和的并且包含16个至18个碳原子,有利地为具有饱和直链烃基链的一元伯醇。

[0247] 在本发明的一个实施方案中,如上所限定的附加化合物的含量相对于气缸润滑剂的总重量在0.01重量%至10重量%,优选地在0.1重量%至2重量%的范围内。

[0248] 气缸润滑剂还可以包含至少一种选自分散剂、抗磨损添加剂或任何其他功能性添加剂中的其他附加添加剂。

[0249] 分散剂是用于润滑组合物配方中的公知的添加剂,特别是用于船舶领域中的应用。它们的主要作用是保持起始存在或在发动机中使用的过程中出现的颗粒悬浮。分散剂防止这些颗粒因位阻作用而团聚。它们还可以对中和起协同效应。

[0250] 用作润滑剂添加剂的分散剂通常包含极性基团,所述极性基团与通常包含50至400个碳原子的相对长的烃链连接。该极性基团通常包含至少一个氮、氧或磷元素。

[0251] 衍生自琥珀酸的化合物为特别用作润滑添加剂的分散剂。特别使用通过琥珀酸酐和胺的缩合获得的琥珀酰亚胺,和通过琥珀酸酐和醇或多元醇的缩合获得的琥珀酸酯。

[0252] 随后可用各种化合物,特别是硫、氧、甲醛、羧酸和含硼或含锌化合物处理这些化合物,以制备例如硼酸盐琥珀酰亚胺或锌封端琥珀酰亚胺。

[0253] 通过由烃基取代的酚、甲醛和伯胺或仲胺的缩聚获得的曼尼希碱也是用作润滑剂中分散剂的化合物。

[0254] 在本发明的一个实施方案中,分散剂含量相对于气缸润滑剂的总重量可以大于或等于0.1重量%,优选地为0.5重量%至2重量%,有利地为1重量%至1.5重量%。

[0255] 抗磨损添加剂通过形成吸附于摩擦表面上的保护膜来保护所述摩擦表面。最常用的为二硫代磷酸锌或DTPZn。该类别中也包括各种含磷、含硫、含氮、含氯和含硼的化合物。

[0256] 存在各种抗磨损添加剂,但是最常用的类别是含磷硫添加剂如金属烷基硫代磷酸盐,特别是烷基硫代磷酸锌,更特别是二烷基二硫代磷酸锌或DTPZn。优选的化合物具有式

$\text{Zn}((\text{SP}(\text{S})(\text{OR}_3)(\text{OR}_4))_2)$, 其中 R_3 和 R_4 为烷基, 优选包含 1 至 18 个碳原子。DTPZn 通常以相对于气缸润滑剂的总重量的约 0.1 至 2 重量%的含量存在。

[0257] 磷酸胺和多硫化物, 特别是含硫烯烃, 也是常用的抗磨损添加剂。

[0258] 在气缸润滑剂中通常还会发现含氮和含硫类型的抗磨损添加剂和极压添加剂, 例如金属二硫代氨基甲酸盐, 特别是二硫代氨基甲酸钼。甘油酯也是抗磨损添加剂。可提及例如单油酸酯、二油酸酯和三油酸酯、单棕榈酸酯和单肉豆蔻酸酯。

[0259] 在一个实施方案中, 相对于气缸润滑剂的总重量抗磨损添加剂的含量为 0.01 重量%至 6 重量%, 优选地为 0.1 重量%至 4 重量%。

[0260] 其他功能添加剂可以选自: 增稠剂和消泡添加剂以抵消清洁剂的作用, 其可以是例如极性聚合物, 如聚甲基硅氧烷、聚丙烯酸酯、抗氧化剂和 / 或防锈添加剂例如有机金属清洁剂或噻二唑类。后者为本领域技术人员公知的。这些添加剂相对于气缸润滑剂的总重量通常以 0.1 重量%至 5 重量%的含量存在。

[0261] 在本发明的一个优选实施方案中, 气缸润滑剂包含:

[0262] -55%至 85%的至少一种基础油,

[0263] -2%至 10%的脂肪胺混合物, 所述脂肪胺混合物包含至少一种式 (I) 的脂肪胺并且其中式 (I) 的脂肪胺相对于所述脂肪胺混合物的总重量的重量含量大于或等于 90%, 优选地严格小于 100%, 有利地为 90%至 99.9%,

[0264] -8%至 30%的至少一种基于碱金属或碱土金属的用金属碳酸盐高碱性化的清洁剂,

[0265] -5%至 15%的至少一种中性清洁剂。

[0266] 在本发明的另一优选实施方案中, 气缸润滑剂基本上由以下组成:

[0267] -55%至 85%的至少一种基础油,

[0268] -2%至 10%的脂肪胺混合物, 所述脂肪胺混合物包含至少一种式 (I) 的脂肪胺并且其中式 (I) 的脂肪胺相对于所述脂肪胺混合物的总重量的重量含量大于或等于 90%, 优选地严格小于 100%, 有利地为 90%至 99.9%,

[0269] -8%至 30%的至少一种基于碱金属或碱土金属的用金属碳酸盐高碱性化的清洁剂,

[0270] -5%至 15%的至少一种中性清洁剂。

[0271] 对于基础油、脂肪胺、高碱性清洁剂和中性洗涤剂所呈现的所有特征和优选, 式 (I) 的脂肪胺和高碱性清洁剂对润滑剂的总 BN 的贡献也适用于上述气缸润滑剂。

[0272] 在本发明的一优选实施方案中, 气缸润滑剂包含:

[0273] -45%至 84.99%的至少一种基础油,

[0274] -2%至 10%的脂肪胺混合物, 所述脂肪胺混合物包含至少一种式 (I) 的脂肪胺并且其中式 (I) 的脂肪胺相对于所述脂肪胺混合物的总重量的重量含量大于或等于 90%, 优选地严格小于 100%, 有利地为 90%至 99.9%,

[0275] -8%至 30%的至少一种基于碱金属或碱土金属的用金属碳酸盐高碱性化的清洁剂,

[0276] -5%至 15%的至少一种中性清洁剂,

[0277] -0.01%至 10%的选自以下中的至少一种附加化合物: 脂肪族一元伯醇、仲醇或

叔醇,其烷基链为直链或支链的、饱和或不饱和的并且包含至少 12 个碳原子,优选地 12 个至 24 个碳原子,更优选地 16 个至 18 个碳原子,有利地为具有饱和直链烷基链的一元伯醇。

[0278] 在本发明的另一优选实施方案中,气缸润滑剂基本上由以下组成:

[0279] -45%至 84.99%的至少一种基础油,

[0280] -2%至 10%的脂肪胺混合物,所述脂肪胺混合物包含至少一种式 (I) 的脂肪胺并且其中式 (I) 的脂肪胺相对于所述脂肪胺混合物的总重量的重量含量大于或等于 90%,优选地严格小于 100%,有利地为 90%至 99.9%,

[0281] -8%至 30%的至少一种基于碱金属或碱土金属的用金属碳酸盐高碱性化的清洁剂,

[0282] -5%至 15%的至少一种中性清洁剂,

[0283] -0.01%至 10%的选自以下中的至少一种附加化合物:脂肪族一元伯醇、仲醇或叔醇,其烷基链为直链或支链的、饱和或不饱和的并且包含至少 12 个碳原子,优选地 12 个至 24 个碳原子,更优选地 16 个至 18 个碳原子,有利地为具有饱和直链烷基链的一元伯醇。

[0284] 对于基础油、脂肪胺、高碱性清洁剂、中性洗涤剂 and 附加化合物所呈现的所有特征和优选,式 (I) 的脂肪胺和高碱性清洁剂对润滑剂的总 BN 的贡献也适用于上述气缸润滑剂。

[0285] 本发明的主题还为如上所限定的气缸润滑剂用于润滑二程船用发动机的用途。

[0286] 对于气缸润滑剂所呈现的所有特征和优选也适用于上述用途。

[0287] 本发明的主题还为如上所限定的气缸润滑剂作为如下所述的单一气缸润滑剂的用途:所述单一气缸润滑剂能够与具有相对于燃料油的总重量的小于 1 重量%的硫含量的燃料油、具有相对于燃料油的总重量的在 1 重量%至 3.5 重量%的范围内的硫含量的燃料油以及具有相对于燃料油的总重量的大于 3.5 重量%的硫含量的燃料油一起使用。

[0288] 在一个实施方案中,本发明的主题还为如上所限定的气缸润滑剂作为如下所述的单一气缸润滑剂的用途:所述单一气缸润滑剂能够与具有相对于燃料油的总重量的小于 1 重量%的硫含量的燃料油以及具有相对于燃料油的总重量的在 1 重量%至 3.5 重量%的范围内的硫含量的燃料油两者一起使用。

[0289] 对于气缸润滑剂所呈现的所有特征和优选也适用于上述用途。

[0290] 本发明的主题还为如上所限定的气缸润滑剂的用途,使用所述润滑剂以在二冲程船用发动机中在任何类型的燃料油的燃烧期间防止腐蚀和/或降低不溶性金属盐沉积物的形成,所述燃料油的硫含量相对于所述燃料油的总重量小于或等于 3.5 重量%。

[0291] 对于气缸润滑剂所呈现的所有特征和优选也适用于上述用途。

[0292] 如上所限定的并且包含在根据本发明的气缸润滑剂中的化合物,更具体地为式 (I) 的脂肪胺、基于碱金属或碱土金属的用金属碳酸盐高碱性化的清洁剂和中性清洁剂可以引入气缸润滑剂中作为单独添加剂,特别地通过将其单独添加到基础油中而引入。

[0293] 然而,他们还可以引入用于气缸润滑剂的添加剂浓缩物中。

[0294] 因而,本发明的主题还为用于制备气缸润滑剂的添加剂浓缩物,所述润滑剂根据标准 ASTM D-2896 测定的 BN 大于或等于 50 毫克氢氧化钾/克润滑剂,所述浓缩物的 BN 为 100 至 400mg 氢氧化钾/克浓缩物,并且所述浓缩物包含:至少一种基于碱金属或碱土金属的用金属碳酸盐高碱性化的清洁剂;至少一种中性清洁剂;以及至少一种脂肪胺,所述脂

肪胺根据标准 ASTM D-2896 测定的 BN 为 150 至 600mg 氢氧化钾 /g 胺并且具有下式 (I) :



[0296] (I)

[0297] 其中 :

[0298] R_1 表示包含至少 14 个碳原子的、直链或支链的、饱和或不饱和烃基 ;

[0299] R_2 表示氢原子或 $-(CH_2)_2OH$ 基 ;

[0300] 所述浓缩物中的所述脂肪胺的质量百分比被选择为使得所述浓缩物根据标准 ASTM D-2896 测定的 BN 贡献为 20 至 300 毫克氢氧化钾 / 克浓缩物。

[0301] 对于式 (I) 的脂肪胺所呈现的所有特征和优选也适用于上述添加剂浓缩物。

[0302] 在本发明的一个实施方案中, 添加剂浓缩物可以包含 :

[0303] - 至少一种基于碱金属或碱土金属的用金属碳酸盐高碱性化的清洁剂 ;

[0304] - 至少一种中性清洁剂,

[0305] - 选自以下中的至少一种附加化合物 : 脂肪族一元伯醇、仲醇或叔醇, 其烃基链为直链或支链的、饱和或不饱和的并且包含至少 12 个碳原子, 优选地 12 个至 24 个碳原子, 更优选地 16 个至 18 个碳原子, 有利地为具有饱和直链烃基链的一元伯醇。

[0306] - 至少一种脂肪胺, 所述脂肪胺具有根据标准 ASTM D-2896 在 150 至 600mg 氢氧化钾 /g 胺的范围内的 BN 并且具有下式 (I) :



[0308] (I)

[0309] 其中 :

[0310] R_1 表示包含至少 14 个碳原子的、直链或支链的、饱和或不饱和烃基 ;

[0311] R_2 表示氢原子或 $-(CH_2)_2OH$ 基。

[0312] 在本发明的另一实施方案中, 添加剂浓缩物可以包含 :

[0313] -30% 至 71% 的至少一种基于碱金属或碱土金属的用金属碳酸盐高碱性化的清洁剂 ;

[0314] -20% 至 50% 的至少一种中性清洁剂,

[0315] -9% 至 30% 的至少一种脂肪胺, 所述脂肪胺具有根据标准 ASTM D-2896 在 150 至 600mg 氢氧化钾 /g 胺的范围内的 BN 并且具有下式 (I) :



[0317] (I)

[0318] 其中 :

[0319] R_1 表示包含至少 14 个碳原子的、直链或支链的、饱和或不饱和烃基 ;

[0320] R_2 表示氢原子或 $-(CH_2)_2OH$ 基。

[0321] 在本发明的另一实施方案中, 添加剂浓缩物可以包含 :

[0322] -30% 至 70.6% 的至少一种基于碱金属或碱土金属的用金属碳酸盐高碱性化的清洁剂 ;

[0323] -20% 至 50% 的至少一种中性清洁剂,

[0324] -0.4% 至 25% 的选自以下中的至少一种附加化合物 : 脂肪族一元伯醇、仲醇或叔醇, 其烃基链为直链或支链的、饱和或不饱和的并且包含至少 12 个碳原子, 优选地 12 个至

24 个碳原子,更优选地 16 个至 18 个碳原子,有利地为具有饱和直链烷基链的一元伯醇。

[0325] -9%至 30%的至少一种脂肪胺,所述脂肪胺具有根据标准 ASTM D-2896 在 150 至 600mg 氢氧化钾 /g 胺的范围内的 BN 并且具有下式 (I) :



[0327] (I)

[0328] 其中 :

[0329] R_1 表示包含至少 14 个碳原子的、直链或支链的、饱和或不饱和烷基 ;

[0330] R_2 表示氢原子或 $-(CH_2)_2OH$ 基 ;

[0331] 对于脂肪胺、高碱性清洁剂、中性清洁剂和附加化合物所呈现的所有特征和优选也适用于上述添加剂浓缩物。

[0332] 在本发明的一个实施方案中,至少一种基础油可以添加至根据本发明的添加剂浓缩物以获得根据本发明的气缸润滑剂。

[0333] 本发明的另一主题涉及用于润滑二冲程船用发动机的方法,所述方法包括使所述发动机与先前所描述的气缸润滑剂或由如先前所描述的添加剂浓缩物而获得的气缸润滑剂接触的至少一个步骤。

[0334] 对于气缸润滑剂或对于添加剂浓缩物所呈现的所有特征和优选也适用于上述润滑方法。

[0335] 本发明的另一主题涉及用于在二冲程船用发动机中在任何类型的燃料油的燃烧期间防止腐蚀和 / 或降低不溶性金属盐沉积物的形成的方法,所述燃料油的硫含量相对于所述燃料油的总重量小于 3.5%,所述方法包括使所述发动机与如上所限定的气缸润滑剂或由如先前所描述的添加剂浓缩物而获得的气缸润滑剂接触的至少一个步骤。

[0336] 对于气缸润滑剂或对于添加剂浓缩物所呈现的所有特征和优选也适用于上述方法。

[0337] 通过阅读下面的实施例将更好的理解本发明和其实施方案的不同主题。给出这些实施例作为指示而非本质上进行限制。

[0338] 用于测定存在于高碱性清洁剂中的不溶性金属盐对包含所述高碱性清洁剂的气缸润滑剂的 BN 的贡献的方法

[0339] 使得可以测定存在于高碱性清洁剂中的不溶性金属盐对包含所述高碱性清洁剂的气缸润滑剂的 BN 的贡献的方法限定如下 :

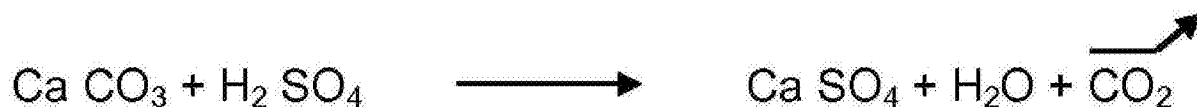
[0340] 通过方法 ASTM D2896 进行气缸润滑剂或高碱性清洁剂的总碱度 (称为 BN 或碱基数) 的测量。该 BN 有两种不同形式构成 :

[0341] • 通过利用金属碳酸盐,通常为碳酸钙对清洁剂进行高碱性化所提供的碳酸盐 BN,,下文中表示为“BN_{CaCO3}”;

[0342] • 由基本上为酚盐、水杨酸盐、或磺酸盐类型的清洁剂的金属皂提供的所谓有机 BN。

[0343] 根据如下步骤,对气缸润滑剂或单独的高碱性清洁剂测量碳酸盐 BN,下文表示为 BN_{CaCO3}。后者是基于利用硫酸来侵蚀样品的高碱性的碳酸盐 (钙的) 的原理。根据以下反应,这种碳酸盐转换为碳酸气体 ;

[0344]



[0345] 反应器的容积恒定,压力随 CO_2 释放成比例升高。

[0346] 步骤:在容积为 100 毫升的配备有其上安装有差示压力计的塞子的反应容器中,称量必要量的 $\text{BN}_{\text{CaCO}_3}$ 待测量的产品,使得不超过差示压力计的测量限(为 600mb 的压力增加,mb = 毫巴)。从图 2 的图表确定该量,图 2 显示对于每种质量的产品(1 至 10 克),由差示压力计测得的压力(其对应于由于释放 CO_2 而导致的压力增加)与样品中 $\text{BN}_{\text{CaCO}_3}$ 成比例。如果 $\text{BN}_{\text{CaCO}_3}$ 的结果未知,称量约 4 克的中等量的产品。在所有情况下,记录样品质量(m)。反应容器可由耐热玻璃、玻璃、聚碳酸酯等或有利于与环境介质进行热交换的任意其他材料制成,使得容器的内部温度与环境介质的温度迅速达到平衡。

[0347] 将少量 600SN 型流体基础油引入包含小型磁力棒的反应容器中。

[0348] 将约 2 毫升的浓硫酸置于该反应容器中,注意在该阶段不要搅拌介质。

[0349] 将塞子和压力计组件拧到反应容器上。螺纹可被润滑。拧紧以保证完全密封。开始搅拌,并持续足够长的时间以使压力稳定,并使温度与环境介质达到平衡。30 分钟的时间是足够的。记录压力增加 P 和环境温度 $T^\circ\text{C}$ (σ)。

[0350] 用庚烷型溶剂清洗组件。

[0351] 计算方法

[0352] 使用理想气体定律计算压力。

[0353] $P V = n R T$

[0354] $P = \text{CO}_2$ 分压 (Pa) ($1\text{Pa} = 10^{-2}\text{mb}$)

[0355] $V =$ 容器的容积 (m^3)

[0356] $R = 8.32(\text{J})$

[0357] $T = 273 + \sigma (^{\circ}\text{C}) = (^{\circ}\text{K})$

[0358] $n =$ 释放的 CO_2 的摩尔数

[0359] $P \text{ CO}_2 = \frac{n \text{ CO}_2 \times R \times T}{V} \times 10^{-2}$

[0360] CO_2 的摩尔数的计算

[0361] $m \times \text{碳酸盐 BN} = \text{mg KOH 当量}$

[0362] $m =$ 以克计的产品质量

[0363] 碳酸盐 BN = 以 KOH 每 1g 当量表示的 BN

[0364]

$$\frac{m \times \text{碳酸盐 BN} \times \frac{44}{2 \times 56.1}}{1000} = \text{释放的 } \text{CO}_2 \text{ 的克数, 即释放的 } \text{CO}_2 \text{ 的摩尔数:}$$

[0365]

$$\frac{m \times \text{碳酸盐 BN} \times 44 \times 10^{-3}}{44 \times 2 \times 56.1} = m \times \text{碳酸盐 BN} \times 0.0089 \times 10^{-3}$$

[0366] 用于计算作为碳酸盐 BN 的函数的 CO_2 的压力的公式:

[0367]

$$P_{CO_2} = \frac{m \times \text{碳酸盐 BN} \times 0.0089 \times 10^{-3} \times R \times T \times 10^{-2}}{V}$$

[0368] 用于根据 CO_2 压力计算碳酸盐 BN 的公式：

[0369]

$$\text{碳酸盐 BN} = \frac{P \times V}{m \times 0.0089 \times 10^{-3} \times R \times T \times 10^{-2}}$$

[0370] 通过固定与测试条件相关的值, 获得简化的公式：

[0371] PCO_2 = 在差示压力计上读到的以毫巴计的值 = P 读数

[0372] V = 以 m^3 计的容器容积 = 0.0001。

[0373] $R = 8.32 (J)$

[0374] $T = 273 + \sigma (^{\circ}C) = (^{\circ}K)$ 。 σ = 环境温度读数。

[0375] m = 引入反应容器中的产品的质量。

[0376]

$$\text{碳酸盐 BN} = \frac{P \text{ 读数} \times 0.0001}{m \times 0.0089 \times 10^{-3} \times 8.32 \times (273 + \sigma \text{ 读数}) \times 10^{-2}}$$

[0377]

$$\text{碳酸盐 BN} = \frac{P \text{ 读数}}{m \times 0.0074 \times R \times (273 + \sigma \text{ 读数})}$$

[0378] 得到的结果为以 $mg \text{ KOH/g}$ 表示的 BN_{CaCO_3} 。

[0379] 通过根据 ASTM D2896 的总 BN 与由此测得的 BN_{CaCO_3} 之间的差值得到由清洁剂的金属皂提供的 BN, 也称作“有机 BN”。

[0380] 测量润滑剂对硫酸的中和效率的焓测试

[0381] 使得可以测量润滑剂对硫酸的中和效率的焓测试限定如下。

[0382] 可以通过用于监测中和速度或动力学的动态试验来量化润滑剂、特别是用于两冲程船用发动机的气缸润滑剂中所包含的碱性位点对酸分子的可用性或可及性。

[0383] 原理

[0384] 酸碱中和反应通常是放热的, 因此可以测量通过硫酸和待测试的润滑剂的反应得到的热释放。在 Dewar 型绝热反应器中通过随时间的温度变化来监测该释放。

[0385] 基于这些测量, 能够计算量化根据本发明的润滑剂相对于用作参照的润滑剂的效率的指数, 对于酸的加入量, 该指数代表待中和的固定 BN 点数。为了测试 70BN 润滑剂, 在如下实施例中, 因此加入对应于中和 70BN 点的酸量。

[0386] 因此, 相对于参照油 (其值设定为 100) 来计算效率指数。该效率指数为参照样品的 ($S_{\text{参照}}$) 与测量样品 ($S_{\text{测量}}$) 的中和反应时间之比：

[0387] 中和效率指数 = $S_{\text{参照}} / S_{\text{测量}} \times 100$

[0388] 由中和反应过程中的升温采集曲线与时间 (参见图 1 的曲线) 来确定这些中和反应时间的值 (约为几秒)。

[0389] 持续时间 S 等于反应结束时温度下的时间与反应开始时温度下的时间之间的差

值 $t_f - t_i$ 。

[0390] 反应开始时温度下的时间 t_i 对应于搅拌开始之后的第一次升温。

[0391] 反应结束时温度下的时间 t_f 为温度信号保持稳定持续时间大于或等于反应时间一半的时间。

[0392] 由于润滑剂导致短的中和时间并因此导致高的指数, 因此该润滑剂更有效。

[0393] 所用设备:

[0394] 反应器和搅拌器的几何形状以及操作条件选择为使得处于在其中油相中的扩散限制的影响可以忽略的化学机制下。

[0395] 因此, 在所用设备的构造中, 流体高度必须等于反应器的内径, 螺旋搅拌器必须位于流体高度的约 1/3 处。

[0396] 该设备由 300ml 圆筒形绝热反应器 (其内径为 52mm, 内部高度为 185mm)、装有螺旋桨 (具有直径为 22mm 的倾斜刀片) 的搅拌棒构成; 刀片的直径为 Dewar 烧瓶直径的 0.3 至 0.5 倍, 即 15.6 至 26mm。

[0397] 螺旋桨的位置设置在距反应器底部大约 15mm 的位置处。搅拌系统通过速度在 10 至 5000rpm 之间可变马达驱动并具有随时间采集温度的系统。

[0398] 该系统适于测量在约 5 至 20 秒的反应时间, 并适于测量从大约 20°C 至 35°C, 优选大约 30°C 开始的几十度的温度升高。Dewar 烧瓶中的温度采集系统的位置是固定的。

[0399] 以使得反应在化学操作条件下发生的方式控制该搅拌系统: 在本试验的构造中, 旋转速度调节至 2000rpm, 并固定该系统的位置。

[0400] 此外, 反应的化学条件还取决于加入到 Dewar 烧瓶中的油的深度, 其必须等于该烧瓶的直径, 其在本实验的范围内对应于大约 86g 受试润滑剂的质量。

[0401] 为了测试 70BN 润滑剂, 在这里将对应于中和 70BN 点的酸的量加入到反应器中。

[0402] 对于 70BN 润滑剂, 将 7.01g 浓缩至 75% 的硫酸和 86g 待测试润滑剂加入到反应器中。

[0403] 在将搅拌系统放置在反应器内部使得酸和润滑剂适当地和在两次测试之间可重复地混合之后, 开始搅拌以监测化学条件下的反应。采集系统是恒定的。

[0404] 焓测试 - 校准的实施

[0405] 为了采用上述方法计算根据本发明的润滑剂的效率指数, 我们选择用对于用于二冲程船用发动机的气缸润滑剂所测量的中和反应时间 $L_{\text{参照}}$ 作为参照, 所述气缸润滑剂具有 70mg KOH/g 润滑剂的 BN (通过 ASTM D-2896 测定) 并且不含根据本发明的脂肪胺。

[0406] 该气缸润滑剂得自矿物润滑剂基础油, 所述矿物润滑剂基础油通过在 15°C 下密度为 880 至 900 千克 / 立方米的馏出物和密度为 895 至 915 千克 / 立方米的蒸馏残余物 (光亮油) 混合而获得, 其中馏出物 / 残余物比为 3。

[0407] 向在该润滑剂基础油中加入包含 BN 等于 400mg KOH/g 的高碱性磺酸钙、分散剂和 BN 等于 250mg KOH/g 的高碱性苯酚钙的浓缩物。该气缸润滑剂被特别配制为具有足以与高硫含量 (即硫含量相对于燃料油的总重量大于 3% 或甚至大于 3.5%) 的燃料一起使用的中和能力。

[0408] 该参照润滑剂包含 25.50 质量% 的该浓缩物。其 70mg KOH/g 润滑剂的 BN 仅由所述浓缩物中所包含的高碱性清净剂 (高碱性酚盐和磺酸盐) 提供。

[0409] 该参照润滑剂根据标准 ASTM D445 测得的在 100℃ 下的粘度为 18mm²/S 至 21.5mm²/S。

[0410] 该油（下文称作油 H 参照）的中和反应时间为 75 秒，其中和效率指数设定为 100。

[0411] 实施例

[0412] 实施例 1：对根据本发明的气缸润滑剂的耐热性的评估

[0413] 通过连续 ECBT 试验的实施来评估根据本发明的气缸润滑剂的耐热性，并且因此模拟了在这样的组合物存在下的发动机清洁性。

[0414] 为此，由下面的化合物来制备不同的气缸润滑剂：

[0415] - 润滑剂基础油 1：密度在 895Kg/m³至 915Kg/m³之间第 I 类矿物油或光亮油；

[0416] - 润滑剂基础油 2：根据标准 ASTM D7279 测量的在 40℃ 下粘度为 120cSt 的第 I 类矿物油，特别地称为中性 600NS；

[0417] - 清洁剂组 (detergent package)：包括中性酚盐，具有等于 150mg KOH/g 酚盐的 BN；高碱性酚盐，具有等于 250mg KOH/g 高碱性酚盐的 BN；高碱性磺酸盐，具有等于 400mg KOH/g 高碱性磺酸盐的 BN；PIB 琥珀酰亚胺型的分散剂；脂肪醇，其为具有包含 16 个至 18 个碳原子的含烃链的一元醇的混合物和消泡剂；

[0418] - 脂肪胺 1：包含 99.9 重量%的如下脂肪胺并且具有根据标准 ASTM D-2896 测量的等于 471mg 氢氧化钾 / 克胺的 BN 的混合物（来自公司 AKZO NOBEL 的 Tetrameen OV）：式 (I) 的脂肪胺，其中 R₁为包含 14 个至 16 个碳原子的烃基并且 R₂为氢原子；式 (I) 的脂肪胺，其中 R₁为包含 18 个碳原子的烃基并且 R₂为氢原子；以及式 (I) 的脂肪胺，其中 R₁为包含至少 20 个碳原子的烃基并且 R₂为氢原子；

[0419] - 脂肪胺 2：包含 99.9%的如下脂肪三胺并且具有根据标准 ASTM D-2896 测量的等于 420mg 氢氧化钾 / 克胺的 BN 的混合物（来自公司 AKZO NOBEL 的 Triameen OV）：包含 14 个至 16 个碳原子的烃基的脂肪三胺；包含 18 个碳原子的烃基的脂肪三胺；以及包含至少 20 个碳原子的烃基的脂肪三胺。

[0420] 在表 I 中描述了气缸润滑剂 L₁和 L₂；所指出的百分比对应于质量百分比。

[0421] 表 I

[0422]

组合物	L ₁ (本发明)	L ₂ (比较)
基础油 1	27	27
基础油 2	49	49
清洁剂组	20,6	20,6
脂肪胺 1	3,4	
脂肪胺 2		3,4

[0423] 在表 II 中描述了气缸润滑剂 L₁和 L₂的特性

[0424] 表 II

[0425]

组合物	L ₁ (本发明)	L ₂ (比较)
总BN	68	68
由脂肪胺提供的BN (mg KOH/g, ASTM D-2896)	16	14,2
由金属碳酸盐提供的BN (mg KOH/g, ASTM D-2896)	37,3	37,3

[0426] 因此,通过连续 ECBT 测试方式测量在限定条件下产生的沉积物的质量(以 mg 计)来对润滑剂 L₁和 L₂的耐热性进行评估。该质量越低,耐热性越好并且因此发动机清洁性越好。

[0427] 该测试模拟处于高温下的发动机活塞,在该发动机活塞上使润滑剂从曲轴箱被喷射。

[0428] 该测试采用模拟活塞的形状的铝烧杯。将这些烧杯置于玻璃容器中,保持在约 60℃的受控温度下。将润滑剂置于这些容器中,这些容器本身配备有部分地浸没在润滑剂中的钢丝刷。该刷被驱使以 1000rpm 的速度旋转运动,其产生了在烧杯的下表面上的润滑剂喷涂。由电加热电阻通过热电偶调节来将烧杯保持在 310℃的温度下。

[0429] 在连续 ECBT 测试中,测试持续 12 小时,并且在整个测试的持续期间连续喷涂润滑剂。这个方法使得可以模拟在活塞-环组件中沉积物的形成。结果为在烧杯上测量的沉积物的重量。

[0430] 在 MARINE PROPULSION CONFERENCE 2000-AMSTERDAM-2000 年 3 月 29-30 日, Jean-Philippe ROMAN 的题目为“Research and Development of Marine Lubricants in ELF ANTAR France-The relevance of laboratory tests in simulating field performance”的公开中给出了该测试的详细描述。

[0431] 在下面的表 III 中给出了结果。

[0432] 在表 III 中,已经添加了针对以上所描述的气缸参照润滑剂 L_{参照} 所获得的结果。

[0433] 表 III

[0434]

组合物	L ₁ (本发明)	L ₂ (比较)	L _{参照}
连续 ECBT (mg)	220	250	230

[0435] 结果表明,根据本发明的气缸润滑剂具有良好的耐热性,从而使其能够提高发动机清洁性。

[0436] 应该注意,式 (I) 的四胺(其中 R₁为包含 16 个至 20 个碳原子的烷基)的特定选择使得相对于还包含 16 个至 20 个碳原子的烷基的三胺可以提高耐热性。

[0437] 还应当注意,根据本发明的气缸润滑剂具有相对于参照气缸油稍微改进的耐热性。

[0438] 实施例 2 :对根据本发明的气缸润滑剂的耐热性的评估

[0439] 通过连续 ECBT 试验的实施来评估根据本发明的气缸润滑剂的耐热性,并且因此模拟了在这样的组合物存在下的发动机清洁性。

[0440] 为此,由以下化合物来制备两种气缸润滑剂 L₃和 L₄:

[0441] - 脂肪胺 3 :包括 99.9%的如下脂肪胺并且具有根据标准 ASTM D-2896 测量的等于 477mg 氢氧化钾 / 克胺的 BN 的混合物 (来自公司 AKZO NOBEL 的 Tetrameen T):式 (I) 的脂肪胺,其中 R₁为包含 18 个至 20 个碳原子的不饱和烃基并且 R₂为氢原子;以及式 (I) 的脂肪胺,其中 R₁为包含 18 个至 20 个碳原子的饱和烃基并且 R₂为氢原子;

[0442] - 脂肪胺 4 :包括 99.9%的如下脂肪三胺并且具有根据标准 ASTM D-2896 测量的等于 430mg 氢氧化钾 / 克胺的 BN 的混合物 (来自公司 AKZO NOBEL 的 Triameen T):包含 18 个至 20 个碳原子的不饱和烃基的脂肪三胺;以及包含 18 个至 20 个碳原子的饱和烃基的脂肪三胺;

[0443] - 基础油 1、基础油 2 以及清洁剂组与实施例 1 中描述的相同。

[0444] 在表 IV 中描述了气缸润滑剂 L₃和 L₄;所指出的百分比对应于质量百分比。

[0445] 表 IV

[0446]

组合物	L ₃ (本发明)	L ₄ (比较)
基础油 1	28,4	28,4
基础油 2	48	48
清洁剂组	20,6	20,6
脂肪胺 3	3	
脂肪胺 4		3

[0447] 在表 V 中描述了气缸润滑剂 L₃和 L₄的特性。

[0448] 表 V

[0449]

组合物	L ₃ (本发明)	L ₄ (比较)
总BN	66	64,8
由脂肪胺提供的BN (mg KOH/g, ASTM D-2896)	14,3	12,9
由金属碳酸盐提供的BN (mg KOH/g, ASTM D-2896)	37,3	37,3

[0450] 因此,通过如在实施例 1 中所描述的连续 ECBT 测试方式来对润滑剂 L₃和 L₄的耐热性进行评估。

[0451] 在表 VI 中给出了结果。

[0452] 在表 VI 中,已经添加了针对以上所描述的气缸参照润滑剂 L_{参照} 所获得的结果。

[0453] 表 VI

[0454]

组合物	L ₃ (本发明)	L ₄ (比较)	L _{参照}
连续ECBT (mg)	222	259	230

[0455] 结果表明,根据本发明的气缸润滑剂具有良好的耐热性,从而使其能够提高发动机清洁性。

[0456] 应该注意,式 (I) 的四胺 (其中 R₁为包含 18 个至 20 个碳原子的烷基) 的特定选择使得相对于包含 18 个至 20 个碳原子的烷基的三胺可以提高耐热性。

[0457] 对于实施例 2,应该注意,根据本发明的气缸润滑剂具有相对于参照气缸油稍微改进的耐热性。

[0458] 实施例 3:对根据本发明的气缸润滑剂对硫酸的中和特性的评估

[0459] 通过上述的焓测试的实施来评估根据本发明的气缸润滑剂对硫酸的中和效率。

[0460] 为此,对在实施例 1 中描述的润滑剂 L₁和 L₂以及上述气缸参照润滑剂 L_{参照} 进行评估。

[0461] 在表 VII 中示出了结果。

[0462] 表 VII

[0463]

组合物	L ₁ (本发明)	L ₂ (比较)	L _{参照}
中和效率指数	405	588	100

[0464] 结果表明,使用根据本发明的气缸润滑剂使得可以获得对于硫酸的非常良好的中和效率,该效率远远大于通过使用参照油而获得的中和效率。

[0465] 应该注意,通过使用根据本发明的气缸润滑剂获得的中和效率与包含三胺的气缸润滑剂所获得中和效率相差不大。

[0466] 因此,实施例 1、2 和 3 证明了式 (I) 的脂肪胺的特定选择相对于其他脂肪多胺的益处,使得可以获得非常良好的中和效率以及根据的耐热性二者,因此改进了活塞-气缸组件的清洁性。

[0467] 实施例 4:对根据本发明的气缸润滑剂对硫酸的粘度的评估

[0468] 对根据国际标准 ASTM D2230 计算的根据本发明的气缸润滑剂的粘度指数进行评估。

[0469] 为此,由以下化合物来制备两种气缸润滑剂 L₅和 L₆:

[0470] - 脂肪胺 5:具有根据标准 ASTM D-2896 测量的等于 160mg 氢氧化钾 / 克胺的 BN 的乙氧基化油酸单胺(来自公司 AKZO NOBEL 的 Ethomeen O/12);以及

[0471] - 基础油 1、基础油 2、脂肪胺 1 以及清洁剂组与实施例 1 中描述的相同。

[0472] 在表 VIII 中描述了气缸润滑剂 L₅和 L₆;所指出的百分比对应于质量百分比。

[0473] 表 VIII

[0474]

组合物	L ₅ (本发明)	L ₆ (比较)
基础油1	30	40,4
基础油2	40,4	30
清洁剂组	20,6	20,6
脂肪胺1	9	
脂肪胺5		9

[0475] 在表 IX 中描述了气缸润滑剂 L₅和 L₆的特性。

[0476] 表 IX

[0477]

组合物	L ₅ (本发明)	L ₆ (比较)
总BN	95	68
由脂肪胺提供的BN (mg KOH/g, ASTM D-2896)	42,4	14,4
由金属碳酸盐提供的BN (mg KOH/g, ASTM D-2896)	37,3	37,3

[0478] 在表 X 中示出了结果 ; 粘度指数越高, 作为温度的函数的粘度稳定性越好。

[0479] 表 X

[0480]

组合物	L ₅ (本发明)	L ₆ (比较)
中和效率指数	104	94

[0481] 这些结果表明, 将高含量的式 (I) 的脂肪胺引入气缸润滑剂中使得可以保持令人满意的作为温度的函数的粘度稳定性, 而相同高含量的烷氧化脂肪胺引入气缸润滑剂中降低了该稳定性。

[0482] 实施例 5 : 对根据本发明的气缸润滑剂的耐热性的评估

[0483] 通过连续 ECBT 试验的实施来评估根据本发明的气缸润滑剂的耐热性, 并且因此模拟了在这样的组合物存在下的发动机清洁性。

[0484] 为此, 由以下化合物来制备润滑剂 L₇:

[0485] - 脂肪胺 6 : 包含 80% 的式 (I) 的脂肪胺 (其中 R₁ 为包含 16 个至 20 个碳原子的含烃链并且 R₂ 为氢原子) 以及 20% 的脂肪单胺和二胺的混合物并且具有根据标准 ASTM D-2896 测量的等于 460mg 氢氧化钾 / 克胺的 BN 的混合物 (来自公司 CECA 的 Polyram S) ;

[0486] - 基础油 1、基础油 2 和清洁剂组与实施例 1 中描述的相同。

[0487] 在表 XI 中描述了气缸润滑剂 L₁ 和 L₇; 所指出的百分比对应于质量百分比。

[0488] 表 XI

[0489]

组合物	L ₁ (本发明)	L ₇ (比较)
基础油1	27	27
基础油2	49	49
清洁剂组	20,6	20,6
脂肪胺1	3,4	
脂肪胺6		3,4

[0490] 在表 XII 中描述了气缸润滑剂 L₁ 和 L₇ 的特性。

[0491] 表 XII

[0492]

组合物	L ₁ (本发明)	L ₇ (比较)
总BN	68	68
由脂肪胺提供的BN (mg KOH/g, ASTM D-2896)	16	15,6
由金属碳酸盐提供的BN (mg KOH/g, ASTM D-2896)	37,3	37,3

[0493] 通过如在实施例 1 中所描述的连续 ECBT 测试的方式来对润滑剂 L₁ 和 L₇ 的耐热性进行评估。

[0494] 在表 XIII 中给出了结果。

[0495] 在表 XIII 中, 已经添加了针对以上所描述的气缸参照润滑剂 L_{参照} 所获得的结果。

[0496] 表 XIII

[0497]

组合物	L ₁ (本发明)	L ₇ (比较)	L _{参照}
连续ECBT (mg)	220	281	230

[0498] 结果表明, 根据本发明的气缸润滑剂具有良好的耐热性, 从而使得其能够提高发动机清洁性。

[0499] 这些结果证明了在气缸润滑剂中存在具有相对于脂肪胺混合物的总重量的至少 90% 并且严格小于 100% 的重量含量的式 (I) 的脂肪胺的脂肪胺混合物的重要性。

[0500] 事实上, 在气缸润滑剂中存在包含具有相对于混合物的总重量的至多 80% 的重量含量的式 (I) 的脂肪胺的脂肪胺混合物导致耐热性的劣化并且从而导致发动机清洁性的

劣化。

[0501] 因而,实施例 1、2、3、4 和 5 证明了以下益处:具有相对于脂肪胺混合物的总重量的至少 90%并且优选地严格小于 100%的重量含量的式 (I) 的脂肪胺的脂肪胺混合物的特定选择相对于具有相对于混合物的总重量的小于 90%的重量含量的式 (I) 的脂肪胺的脂肪胺混合物、相对于其他脂肪多胺或相对于烷氧基化胺,使得可以获得非常良好的中和效率和改进耐热性特性二者,同时保持了令人满意的随着时间推移的粘度稳定性。

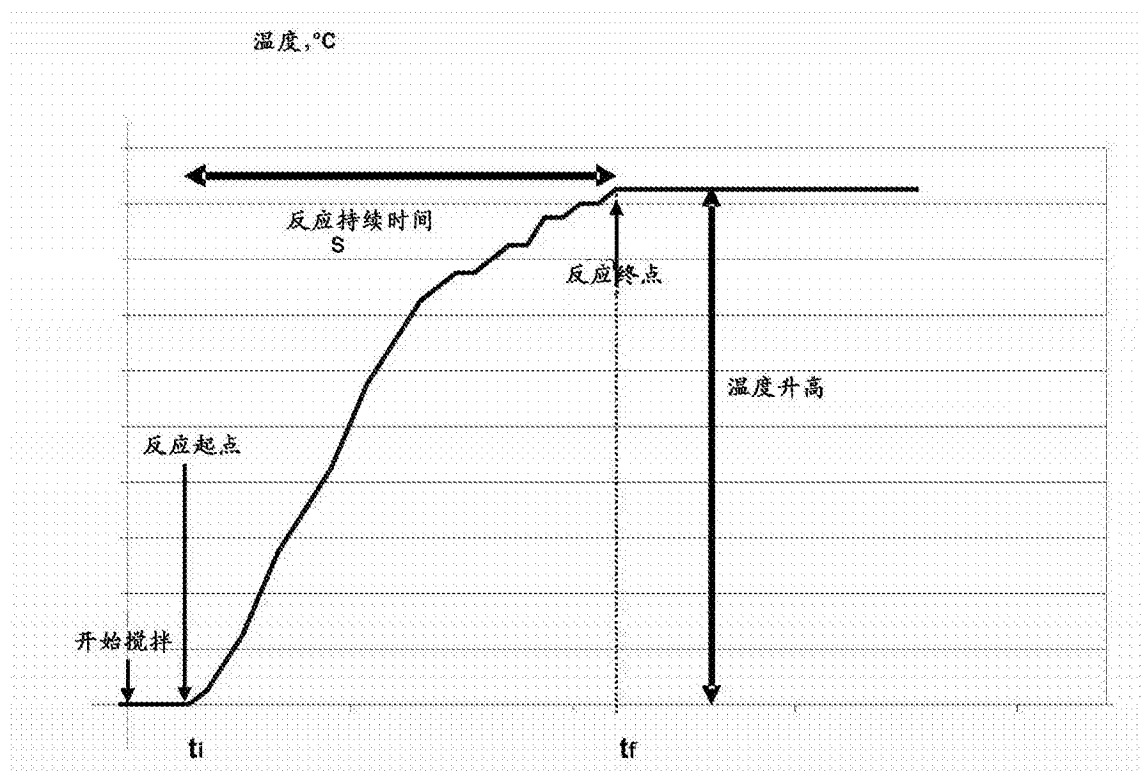


图 1

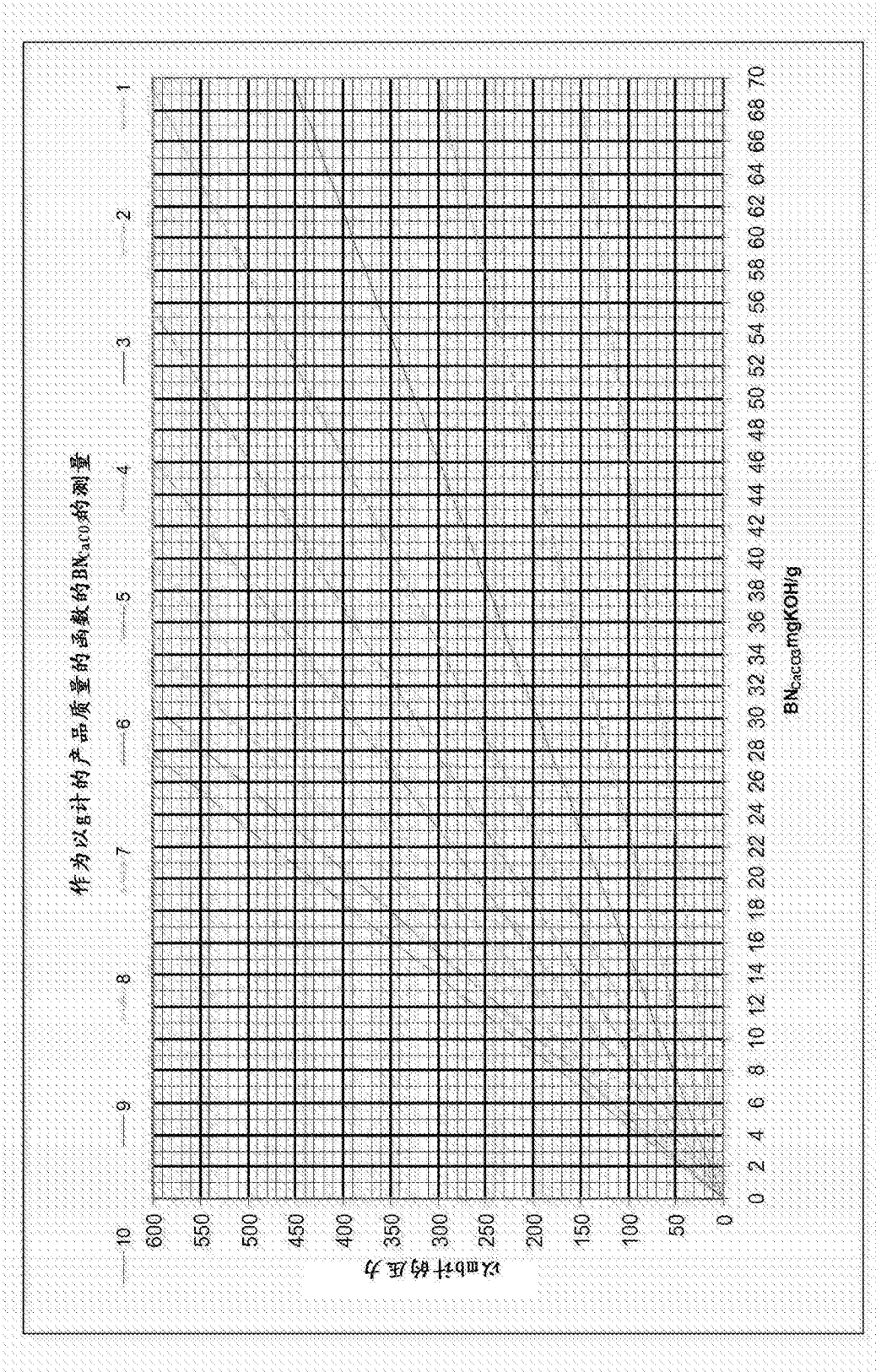


图 2