

(19)



(11)

EP 3 331 975 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:

01.01.2025 Bulletin 2025/01

(21) Numéro de dépôt: **16745760.5**

(22) Date de dépôt: **03.08.2016**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
C10M 163/00 (2006.01)

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
C10M 133/06; C10M 2215/04; C10N 2030/12; C10N 2030/52; C10N 2040/252

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/EP2016/068477

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2017/021426 (09.02.2017 Gazette 2017/06)

(54) **UTILISATION D'UNE AMINE GRASSE POUR PREVENIR ET/OU REDUIRE LES PERTES MÉTALLIQUES DES PIÈCES DANS UN MOTEUR**

VERWENDUNG EINES FETTAMINS ZUR PRÄVENTION UND/ODER VERRINGERUNG DER METALLVERLUSTE DER TEILE IN EINEM MOTOR

USE OF A FATTY AMINE FOR PREVENTING AND/OR REDUCING THE METAL LOSSES OF THE PARTS IN AN ENGINE

(84) Etats contractants désignés:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorité: **03.08.2015 FR 1557492**

(43) Date de publication de la demande:
13.06.2018 Bulletin 2018/24

(73) Titulaire: **TotalEnergies OneTech 92400 Courbevoie (FR)**

(72) Inventeurs:

- **DOYEN, Valérie 38080 Four (FR)**
- **CHALANCON, Céline 42800 Saint Martin la Plaine (FR)**

(74) Mandataire: **Lavoix 62, rue de Bonnel 69448 Lyon Cedex 03 (FR)**

(56) Documents cités:
WO-A1-2011/042552 WO-A1-2012/140215 WO-A2-2009/153453

EP 3 331 975 B1

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

Description

[0001] La présente invention concerne la prévention et/ou la réduction des pertes métalliques des pièces d'un moteur, notamment d'un moteur marin. Plus particulièrement, la présente invention concerne la prévention et/ou la réduction des pertes métalliques des pièces d'un moteur marin dues aux contacts de ces pièces avec un milieu acide.

[0002] La présente invention a pour objet l'utilisation d'une ou plusieurs amines grasses solubles dans une composition lubrifiante pour prévenir et/ou réduire les pertes métalliques des pièces d'un moteur, notamment d'un moteur marin.

[0003] La présente invention a également pour objet un procédé pour prévenir et/ou réduire les pertes métalliques des pièces d'un moteur, notamment d'un moteur marin dans lequel, lesdites pièces sont mises en contact avec une ou plusieurs amines grasses solubles dans une composition lubrifiante.

[0004] La combustion des fiouls génère la formation de gaz acides, notamment des oxydes de soufre (SO_2 , SO_3). Ces gaz acides font entre autres partie des résidus de combustion des fiouls ; ces résidus sont en contact avec l'huile lubrifiante, et par conséquent sont également en contact avec les pièces du moteur. Au contact de l'humidité présente dans les gaz de combustion et/ou dans l'huile lubrifiante, ces gaz acides s'hydrolysent en acide sulfureux (HSO_3) ou sulfurique (H_2SO_4), qui sont à leur tour en contact avec les pièces du moteur.

[0005] Dans le cas des moteurs marins, notamment les moteurs marins deux temps, les huiles lubrifiantes sont classées en deux catégories : les huiles cylindre d'une part, assurant la lubrification de l'ensemble piston cylindre, et les huiles système d'autre part, assurant la lubrification de toutes les parties en mouvement autres que celles de l'ensemble piston cylindre. Plus précisément, c'est au sein de l'ensemble piston cylindre que les résidus de combustion contenant des gaz acides sont en contact avec l'huile lubrifiante.

[0006] De manière générale, la neutralisation de ces acides est effectuée 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.

Plus précisément, les huiles marines disponibles sur le marché ont un BN variant de 5 à 130 mg KOH/g d'huile. Cette basicité est notamment 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.

[0007] 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.

[0008] Néanmoins, la demanderesse s'est aperçue que lors de la combustion du fioul, les détergents neutres et/ou surbasés présents dans la composition lubrifiante se détérioraient chimiquement et par conséquent formaient des cendres, également appelées résidus ou dépôts qui favorisaient l'encrassement du moteur, notamment du moteur marin.

[0009] Afin de diminuer le taux de cendres formés lors de la combustion de fioul, la demanderesse a remplacé une partie des détergents apportant l'ensemble du BN de la composition lubrifiante par des composés apportant du BN et ne formant pas ou peu de cendres lors de la combustion du fioul. La demanderesse a donc mis au point des compositions lubrifiantes dans lesquelles une partie des détergents apportant le BN de la composition lubrifiante est remplacée par des composés aminés.

[0010] WO 2009/153453 décrit une composition lubrifiante pour cylindre ayant un BN supérieur ou égal à 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant et comprenant une huile de base, un détergent à base de métaux alcalins ou alcaline terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate, un détergent neutre et une amine grasse et/ou dérivé d'amine grasse soluble dans l'huile présentant un BN compris entre 150 et 600 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant.

[0011] WO 2014/180843 décrit une composition lubrifiante pour cylindre ayant un BN supérieur ou égal à 50 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant comprenant une huile de base, un détergent à base de métaux alcalins ou alcaline terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate, un détergent neutre et un mélange d'amine grasse présentant quatre motifs aminés.

[0012] EP 2 486 113 décrit une huile lubrifiante pour moteur marin comprenant une monoamine comprenant une huile de base, un détergent et une monoamine disubstituée par un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné ayant 1 à 50 atomes de carbone.

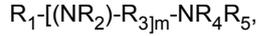
[0013] WO 2011/042552 décrit une composition lubrifiante pour moteurs comprenant une huile de base, un détergent et une monoamine disubstituée par un groupe hydrocarboné comprenant de 1 à 50 atomes de carbone et par un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné comprenant de 1 à 50 atomes de carbone.

[0014] Dans la continuité de ses recherches, la Demanderesse a découvert de manière surprenante que les composés

aminés, habituellement utilisés pour remplacer une partie du BN de la composition lubrifiante tout en diminuant le taux de cendre formé lors de la combustion de fioul, permettent également de prévenir et/ou de réduire les pertes métalliques des pièces d'un moteur, notamment d'un moteur marin, lorsque celles-ci sont en contact avec des acides issus de la combustion de fioul.

5 [0015] Ainsi, la société demanderesse s'est aperçue que l'utilisation d'une ou plusieurs amines grasses solubles dans une composition lubrifiante, l'amine grasse étant choisie parmi :

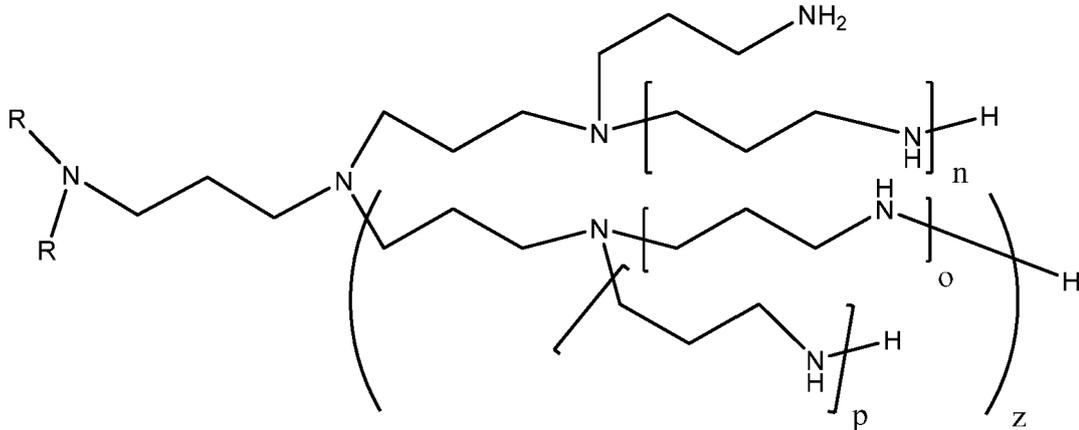
- 10 - les composés de formule (I) :



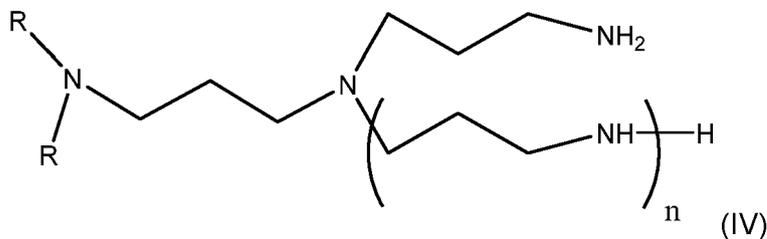
dans laquelle,

- 15 • R_1 représente un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 22 atomes de carbone,
 • R_2 , R_4 ou R_5 représente indépendamment un atome d'hydrogène; un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 1 et 22 atomes de carbone ; ou un groupement $(R_6-O)_q-H$ dans lequel R_6 est un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, et q représente un entier supérieur ou égal à 1,
 20 • R_3 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone,
 • m est un entier compris entre 1 et 10, plus préférentiellement entre 1 et 6, encore plus préférentiellement est choisi parmi 1, 2 ou 3, ou

- 25 - un mélange de polyalkylamines grasses comprenant une ou plusieurs polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV) :



(III),



55 dans lesquelles

- R, identique ou différent, représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 8 à 22 atomes de carbone,
- n et z, indépendamment l'un de l'autre, représentent 0, 1, 2 ou 3, et

- quand z est supérieur à 0, o et p, indépendamment l'un de l'autre, représentent 0, 1, 2 ou 3,

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

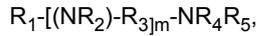
- les mélanges d'amines grasses de formules (I), (III) et/ou (IV),

permet de prévenir et/ou réduire les pertes métalliques des pièces d'un moteur, de préférence d'un moteur marin.

[0016] Les amines grasses de formule (I) comprises dans une composition lubrifiante sont connues en tant que telles dans les demandes WO 2009/153453 et WO 2014/180843 déposées par la demanderesse. La demanderesse a maintenant découvert une nouvelle utilisation de ces amines grasses.

[0017] La présente demande décrit l'utilisation d'une ou plusieurs amines grasses solubles dans une composition lubrifiante pour prévenir et/ou réduire les pertes métalliques des pièces d'un moteur, de préférence d'un moteur marin, l'amine grasse étant choisie parmi :

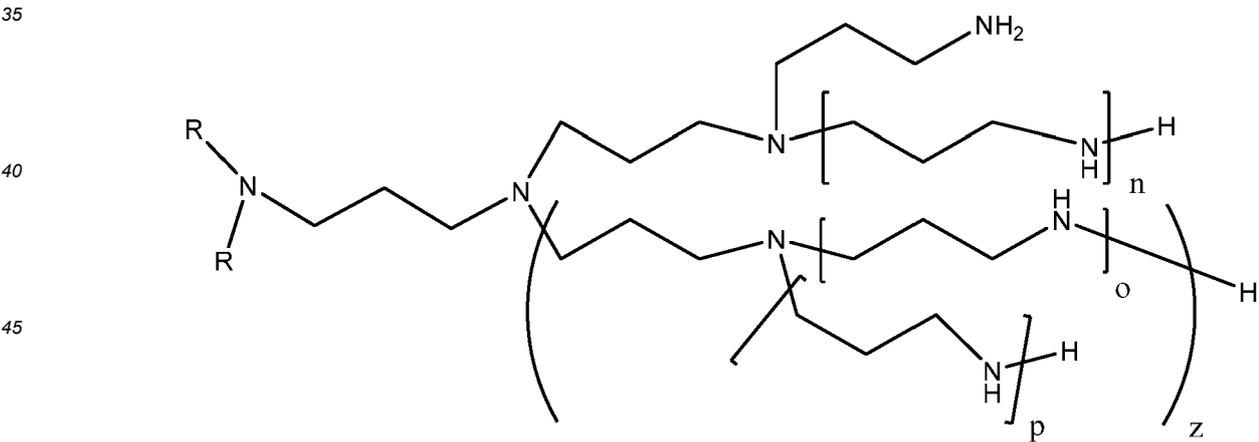
- les composés de formule (I) :



dans laquelle,

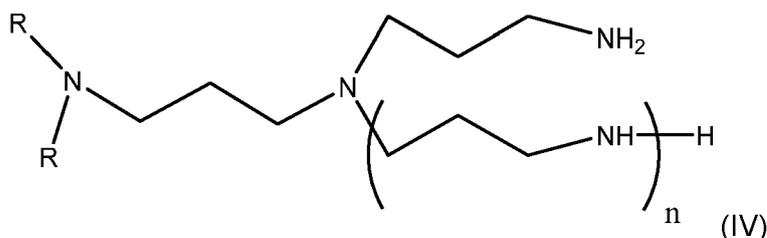
- R_1 représente un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 12 atomes de carbone, et optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène,
- R_2, R_4 ou R_5 représente indépendamment, un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, et comprenant optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène,
- R_3 représente un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant un ou plusieurs atome(s) de carbone, et comprenant optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène, de préférence l'oxygène,
- m est un entier supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 1 et 10, plus préférentiellement entre 1 et 6, encore plus préférentiellement est choisi parmi 1, 2 ou 3 ; ou

- un mélange de polyalkylamines di-alkyl grasses comprenant une ou plusieurs polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV) :



(III),

5



10

dans lesquelles

15

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

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

20

- un mélange d'amines grasses de formules (I), (III) et/ou (IV).

25

[0018] Sans être liée à la théorie, la demanderesse a observé de manière surprenante que les amines grasses selon l'invention permettent non seulement d'apporter du BN organique à la composition lubrifiante tout en n'apportant pas ou peu de cendre lors de la combustion de fioul mais permettent également de prévenir et/ou de réduire les pertes métalliques des pièces d'un moteur, notamment dans un moteur marin, lorsque celles-ci sont mises en contact avec les acides issus de la combustion du fioul. Plus précisément, la demanderesse a découvert de manière inattendue que ces amines grasses solubles dans une composition lubrifiante en présence d'un large excès d'acide sulfurique permettent de diminuer et/ou de réduire les pertes métalliques des pièces directement en contact avec ladite composition lubrifiante et le large excès d'acide sulfurique. Cette limitation et/ou réduction des pertes métalliques des pièces est probablement due à la passivation de tout ou partie de la surface des pièces métalliques par lesdites amines grasses.

30

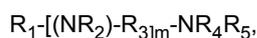
[0019] Au sens de l'invention, on entend par « pertes métalliques des pièces d'un moteur », les pertes métalliques issues de l'attaque de ces pièces par les acides et non les pertes métalliques générées par frottement d'une pièce métallique sur une autre.

35

[0020] La présente invention concerne l'utilisation d'une ou plusieurs amines grasses solubles dans une composition lubrifiante pour passiver tout ou partie de la surface de pièces métalliques d'un moteur, de préférence d'un moteur marin, et prévenir et/ou réduire les pertes métalliques desdites pièces métalliques, l'amine grasse est choisie parmi :

- Les composés de formule (I) :

40



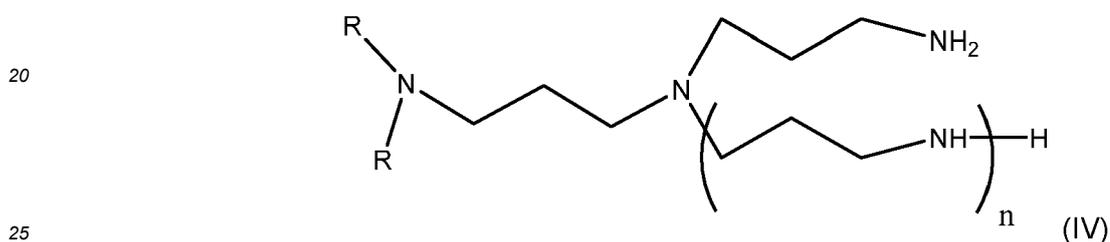
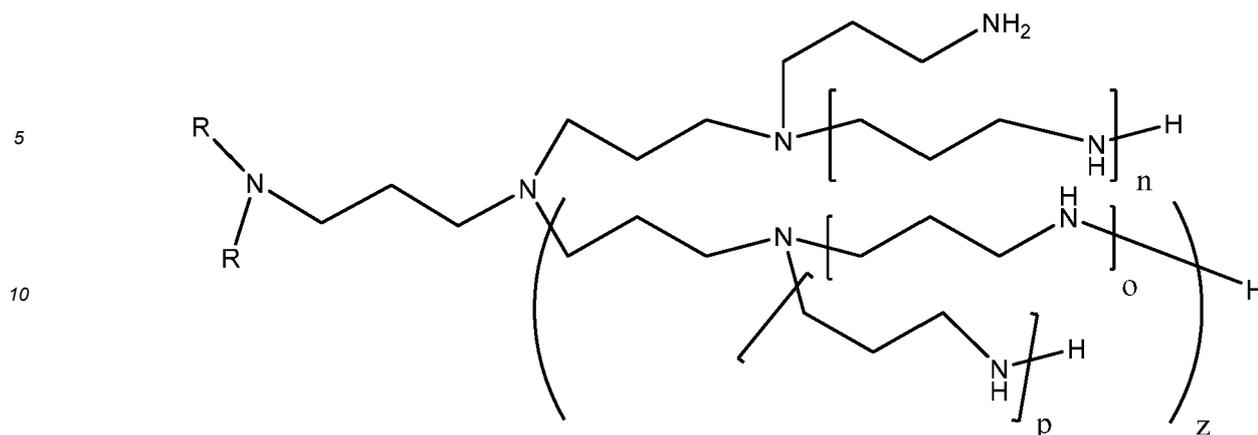
dans laquelle,

45

- R_1 représente un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 22 atomes de carbone,
- R_2 , R_4 ou R_5 représente indépendamment, un atome d'hydrogène; un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 1 et 22 atomes de carbone ; ou un groupement $(R_6-O)_q-H$ dans lequel R_6 est un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, et q représente un entier supérieur ou égal à 1 ,
- R_3 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone,
- m est un entier compris entre 1 et 10, plus préférentiellement entre 1 et 6, encore plus préférentiellement est choisi parmi 1, 2 ou 3 ; ou

55

- un mélange de une ou plusieurs polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV) :



dans lesquelles

- 30
- R, identique ou différent, représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 8 à 22 atomes de carbone,
 - n et z, indépendamment l'un de l'autre, représentent 0, 1, 2 ou 3, et
 - quand z est supérieur à 0, o et p, indépendamment l'un de l'autre, représentent 0, 1, 2 ou 3,

35

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

- un mélange d'amines grasses de formules (I), (III) et/ou (IV).

[0021] De préférence, quand l'amine grasse est de formule (I):

- 40
- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 22 atomes de carbone, de préférence de 14 à 22 atomes de carbone, et optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène, et/ou
 - R_2 , R_4 ou R_5 représente indépendamment, un atome d'hydrogène ; un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 1 et 22 atomes de carbone, préférentiellement entre 14 et 22 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 16 et 22 atomes de carbone ; ou un groupement $(R_6-O)_q-H$ dans lequel R_6 est un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 2 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 6 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 2 et 4 atomes de carbone et q représente un entier supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 1 et 6, plus préférentiellement compris entre 1 et 4, et/ou
 - R_3 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 4 atomes de carbone.
- 50

[0022] Plus préférentiellement, quand l'amine grasse est de formule (I):

- 55
- m est égal à 1, 2 ou 3,
 - R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 20 atomes de carbone, de préférence de 14 à 20 atomes de carbone, et optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène,
 - R_2 représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, com-

EP 3 331 975 B1

prenant de 1 à 20 atomes de carbone, préférentiellement de 16 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone,

- R₃ représente un groupement alkyle saturé et linéaire, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 4 atomes de carbone,
- R₄ et R₅ représentent un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, préférentiellement un atome d'hydrogène.

[0023] Avantageusement, quand l'amine grasse est de formule (I) :

- m est égal à 3,
- R₁ représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 20 atomes de carbone, de préférence de 14 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 20 atomes de carbone, et optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène,
- R₂ représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 16 à 18 atomes de carbone,
- R₃ représente un groupement éthyle ou propyle,
- R₄ et R₅ représentent un atome d'hydrogène.

[0024] Plus préférentiellement, quand l'amine grasse est également de formule (I):

- m est égal à 1, 2 ou 3,
- R₁ représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 14 à 20 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes de carbone,
- R₂, R₄ et R₅ représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement (R₆-O)_q-H dans lequel R₆ est un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 2 et 4 atomes de carbone et q représentant un entier compris entre 1 et 6, plus préférentiellement compris entre 1 et 4,
- R₃ représente un groupement alkyle saturé et linéaire, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 4 atomes de carbone.

[0025] Avantageusement, quand l'amine grasse est également de formule (I) :

- m est égal à 3,
- R₁ représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 14 à 20 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes de carbone,
- R₂, R₄ et R₅ représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement (R₆-O)_q-H dans lequel R₆ est un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant entre 2 et 4 atomes de carbone et q représentant un entier compris entre 1 et 4,
- R₃ représente un groupement éthyle ou propyle.

[0026] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'utilisation d'amine grasse de formules (I), (III) et/ou (IV) permet de prévenir et/ou réduire les pertes métalliques des pièces dans un moteur marin, deux temps ou quatre temps lors de la combustion de tout type de fioul.

[0027] De préférence, l'utilisation d'amine grasse de formules (I), (III) et/ou (IV) permet de prévenir et/ou réduire les pertes métalliques des pièces dans les parties chaudes, notamment la zone segment-piston-chemise (SPC), d'un moteur marin, deux temps ou quatre temps, lors de la combustion de tout type de fioul.

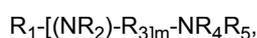
[0028] De préférence, le fioul présente une teneur en soufre inférieure à 3,5% en poids par rapport au poids total du fioul.

Description détaillée de l'invention.

Amine grasse

[0029] Un objet de l'invention concerne l'utilisation d'une ou plusieurs amines grasses solubles dans une composition lubrifiante pour prévenir et/ou réduire les pertes métalliques des pièces d'un moteur, de préférence d'un moteur marin, l'amine grasse est choisie parmi :

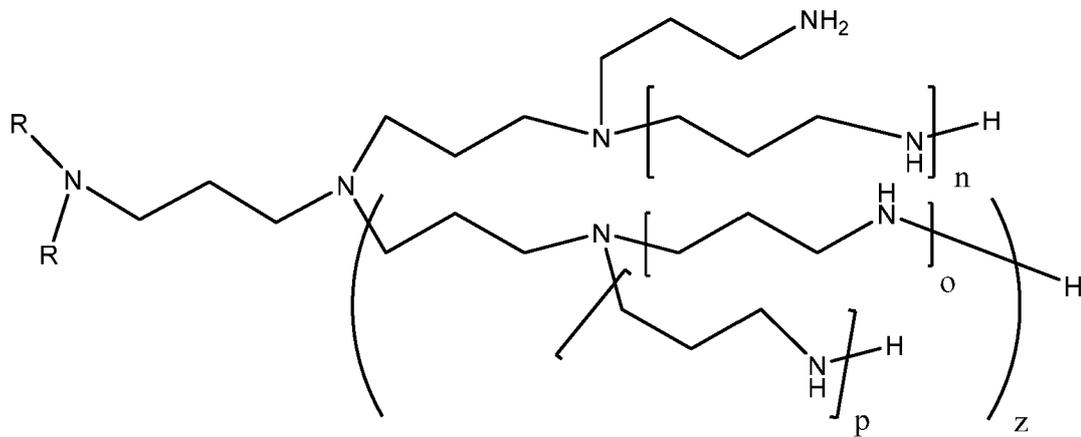
- les composés de formule (I) :



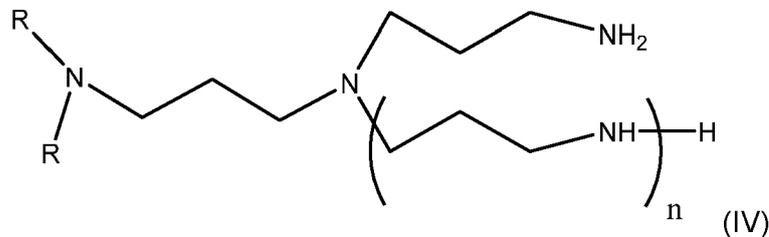
dans laquelle,

- R₁ représente un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 22 atomes de carbone,
- R₂, R₄ ou R₅ représente indépendamment, un atome d'hydrogène; un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 1 et 22 atomes de carbone ; ou un groupement (R₆-O)_q-H dans lequel R₆ est un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, et q représente un entier supérieur ou égal à 1,
- R₃ représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone,
- m est un entier compris entre 1 et 10, plus préférentiellement entre 1 et 6, encore plus préférentiellement est choisi parmi 1, 2 ou 3 ; ou

- un mélange de polyalkylamines di-alkyl grasses comprenant une ou plusieurs polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV) :



(III),



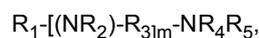
dans lesquelles

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

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

- un mélange d'amines grasses de formules (I), (III) et/ou (IV).

[0030] De préférence, un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'une ou plusieurs amines grasses solubles dans une composition lubrifiante pour prévenir et/ou réduire les pertes métalliques des pièces d'un moteur, de préférence d'un moteur marin, l'amine grasse est de formule (I) :

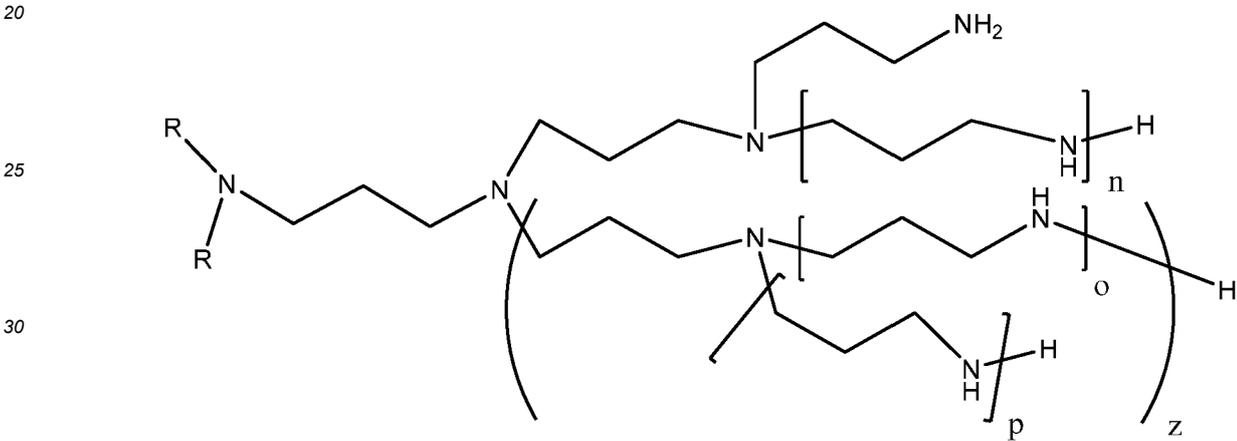


dans laquelle,

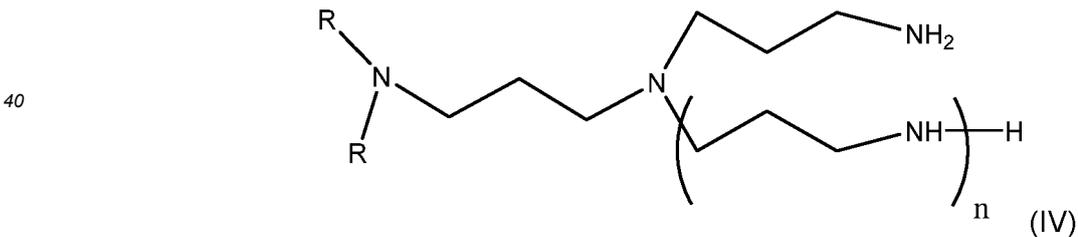
- 5 • R_1 représente un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 22 atomes de carbone,
- R_2, R_4 ou R_5 représente indépendamment, un atome d'hydrogène; un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 1 et 22 atomes de carbone ; ou un groupement $(R_6-O)_q-H$ dans lequel R_6 est un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, et q représente un entier supérieur ou égal à 1,
- 10 • R_3 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone,

m est un entier compris entre 1 et 10, plus préférentiellement entre 1 et 6, encore plus préférentiellement est choisi parmi 1, 2 ou 3.

15 **[0031]** De préférence, un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'une ou plusieurs amines grasses solubles dans une composition lubrifiante pour prévenir et/ou réduire les pertes métalliques des pièces d'un moteur, de préférence d'un moteur marin, l'amine grasse étant un mélange de polyalkylamines grasses comprenant une ou plusieurs polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV) :



35 (III),



dans lesquelles

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

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

55 **[0032]** Par « amine grasse » selon l'invention, on entend une amine de formule (I), (III) ou (IV) comprenant un ou plusieurs groupements hydrocarbonés, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, et comprenant optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène, de préférence l'oxygène.

[0033] Par « plusieurs amines grasses » selon l'invention, on entend un mélange d'amines grasses dont au moins une amine grasse est de formules (I), (III) et/ou (IV).

EP 3 331 975 B1

[0034] De préférence, quand l'amine grasse est de formule (I) :

- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 22 atomes de carbone, de préférence de 14 à 22 atomes de carbone, et/ou
- 5 • R_2 , R_4 ou R_5 représente indépendamment, un atome d'hydrogène ; un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 1 et 22 atomes de carbone, préférentiellement entre 14 et 22 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 16 et 22 atomes de carbone ; ou un groupement $(R_6-O)_q-H$ dans lequel R_6 est un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 2 et 4 atomes de carbone et q représente un entier supérieur
- 10 • R_3 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 4 atomes de carbone.

[0035] Avantageusement, quand l'amine grasse est de formule (I) :

- 15 • m est égal à 1, 2 ou 3,
- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 14 à 20 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes de carbone,
- R_2 représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement
- 20 de 16 à 18 atomes de carbone,
- R_3 représente un groupement alkyle saturé et linéaire, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 4 atomes de carbone,
- R_4 et R_5 représentent un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, préférentiellement un atome d'hydrogène.

25 **[0036]** En particulier, quand l'amine grasse est de formule (I) :

- m est égal à 3,
- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 14 à 20 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes de carbone,
- 30 • R_2 représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 16 à 18 atomes de carbone,
- R_3 représente un groupement éthyle ou propyle,
- R_4 et R_5 représentent un atome d'hydrogène.

35 **[0037]** Avantageusement, quand l'amine grasse est de formule (I) :

- m est égal à 1, 2 ou 3,
- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 14 à 20 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes de carbone,
- 40 • R_2 , R_4 et R_5 représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement $(R_6-O)_q-H$ dans lequel R_6 est un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 2 et 4 atomes de carbone et q représentant un entier compris entre 1 et 6, plus préférentiellement compris entre 1 et 4,
- R_3 représente un groupement alkyle saturé et linéaire, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 4 atomes de carbone.

45

[0038] En particulier, quand l'amine grasse est de formule (I) :

- m est égal à 3,
- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 14 à 20 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes de carbone,
- 50 • R_2 , R_4 et R_5 représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement $(R_6-O)_q-H$ dans lequel R_6 est un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant entre 2 et 4 atomes de carbone et q représentant un entier compris entre 1 et 4,
- R_3 représente un groupement éthyle ou propyle.

55

[0039] De manière générale, les amines grasses de formule (I) selon l'invention sont principalement obtenues à partir d'acides carboxyliques. Ces acides sont déshydratés en présence d'ammoniac pour donner des nitriles, et subissent ensuite une hydrogénation catalytique pour conduire notamment à des amines grasses.

[0040] Au sens de l'invention, l'amine grasse de formule (I) est obtenue à partir d'au moins un acide carboxylique, de préférence d'au moins un acide gras.

[0041] Au sens de l'invention, le groupement alkyle de l'amine grasse de formule (I) présente un nombre d'atome de carbone correspondant au nombre d'atome de carbone de la chaîne carbonée de l'acide carboxylique, de préférence correspondant au nombre d'atome de carbone de la chaîne carbonée de l'acide gras

[0042] Au sens de l'invention, une même amine grasse de formule (I) peut être substituée par plusieurs groupements alkyles obtenus à partir de plusieurs acides carboxyliques, identiques ou différents, de préférence obtenus à partir de plusieurs acides gras, identiques ou différents.

[0043] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le groupement alkyle est obtenu à partir d'acide gras choisi parmi les acides caprylique, pélargonique, caprique, undécylénique, laurique, tridécyléniques, myristiques, pentadécylrique, palmitique, margarique, stéarique, nonadécylrique, arachique, hénéicosanoïque, béhénique, tricosanoïque, lignocérique, pentacosanoïque, cérotique, heptacosanoïque, montanique, nonacosanoïque, mélistique, hentriacontanoïque, lacéroïque, et leurs dérivés ou des acides gras insaturés tels que l'acide palmitoléique, oléique, érucique, nervonique, linoléique, a-linolénique, c-linolénique, di-homo-c-linolénique, arachidonique, éicosapentaénoïque, docosahexanoïque, et leurs dérivés.

[0044] De préférence, les acides gras sont 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 boeuf. Les huiles naturelles peuvent avoir été génétiquement modifiées de façon à enrichir leur teneur en certains acides gras, par exemple l'huile de colza ou de tournesol oléique.

[0045] De manière générale, l'amine grasse de formule (I) selon l'invention est préférentiellement obtenue à partir de ressources naturelles, végétales ou animales. Les traitements permettant d'aboutir à des amines grasses à partir des huiles naturelles peuvent conduire à des mélanges de polyamines primaires, secondaires et tertiaires.

[0046] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, lorsque plusieurs amines grasses de formule (I) sont utilisées pour prévenir et/ou réduire les pertes métalliques des pièces d'un moteur, lesdites amines grasses forment un mélange d'amines grasses comprenant en proportions variables, tout ou une partie des composés répondant aux formules (Ia), (Ib) et (Ic) suivantes :



dans laquelle,

- R_1 représente un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 22 atomes de carbone,
- R_2 , R_4 ou R_5 représente indépendamment, un atome d'hydrogène; un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 1 et 22 atomes de carbone ; ou un groupement $(R_6-O)_q-H$ dans lequel R_6 est un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, et q représente un entier supérieur ou égal à 1,
- R_3 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone,

[0047] Les préférences et les avantages pour les définitions des groupements R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 et R_6 des amines grasses de formules (Ia), (Ib) et (Ic) sont tels que définis ci-dessus pour l'amine grasse de formule (I) selon l'invention.

[0048] Selon un autre mode de réalisation particulier, le mélange d'amines grasses de formule (I) est sous une forme purifiée, c'est-à-dire comprenant majoritairement un seul type d'amine de formule (Ia), (Ib) ou (Ic), par exemple majoritairement des diamines de formule (Ia), des triamines de formule (Ib) ou encore majoritairement des tétramines de formule (Ic). En particulier, le mélange d'amines grasses comprend majoritairement des tétramines de formule (Ic).

[0049] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le mélange d'amines grasses de formule (I) comprend majoritairement :

- des diamines de formule (Ia), ou
- des triamines de formule (Ib), ou
- des tétramines de formule (Ic),

dans laquelle, les groupements R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 et R_6 sont tels que définis ci-dessus.

EP 3 331 975 B1

[0050] Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le mélange d'amines grasses de formule (I) comprend majoritairement des diamines de formule (Ia) dans laquelle :

- R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 20 atomes de carbone, préférentiellement de 14 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 20 atomes de carbone,
- R_2 représente un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence de 1 à 3 atomes de carbone, plus préférentiellement un groupement méthyle,
- R_3 représente un groupement éthyle ou propyle,
- R_4 et R_5 représentent indépendamment un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence de 1 à 3 atomes de carbone, plus préférentiellement un groupement méthyle.

[0051] De préférence, le mélange d'amines grasses de formule (I) comprend majoritairement des diamines de formule $R_1-[(NR_2)-R_3]-NH_2$ (IIa), des triamines de formule $R_1(NR_2)-R_3)_2-NH_2$ (IIb), ou des tétramines de formule $R_1-[(NR_2)-R_3]_3-NH_2$ (IIc), dans laquelle :

- R_1 ou R_2 représente au moins un groupement alkyle, saturé ou insaturé, obtenu à partir d'un acide gras issu de la graisse de suif, ou de l'huile de soja, ou de l'huile de coco, ou de l'huile de tournesol (oléique), et
- R_3 représente un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 2 atomes de carbone.

[0052] Au sens de l'invention, lorsque R_1 ou R_2 représente un groupement alkyle saturé, ledit alkyle saturé est obtenu à partir d'un acide gras saturé ou à partir d'un acide gras insaturé ayant subi une hydrogénation, notamment de l'ensemble de ces doubles liaisons.

[0053] Avantagement, le mélange d'amines grasses de formule (I) comprenant majoritairement des tétramines de formule $R_1-[(NR_2)-R_3]_3-NH_2$ (IIc) se présente sous la forme :

- d'au moins une amine grasse de formule (IIc) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant de 14 à 16 atomes de carbone ; R_2 représente un atome d'hydrogène ; et R_3 représente un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant de 2 à 6 atomes de carbone
- d'au moins une amine grasse de formule (IIc) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant au moins 18 atomes de carbone ; R_2 représente un atome d'hydrogène ; et R_3 représente un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, et
- d'au moins une amine grasse de formule (IIc) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant au moins 20 atomes de carbone ; R_2 représente un atome d'hydrogène ; et R_3 représente un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant de 2 à 6 atomes de carbone.

[0054] En particulier, le mélange d'amines grasses de formule (I) comprenant majoritairement des tétramines de formule $R_1-[(NR_2)-R_3]_3-NH_2$ (IIc) se présente sous la forme :

- d'au moins une amine grasse de formule (IIc) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant de 14 à 16 atomes de carbone ; R_2 représente un atome d'hydrogène ; et R_3 représente un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant de 2 à 6 atomes de carbone,
- d'au moins une amine grasse de formule (IIc) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant au moins 18 atomes de carbone ; R_2 représente un atome d'hydrogène ; et R_3 représente un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, et
- d'au moins une amine grasse de formule (IIc) dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant au moins 20 atomes de carbone ; R_2 représente un atome d'hydrogène ; et R_3 représente un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant de 2 à 6 atomes de carbone,

la somme de la teneur en poids desdites amines grasses de formule (IIc) étant supérieure à 90% par rapport au poids dudit mélange d'amines grasses.

[0055] Avantagement, le mélange d'amines grasses de formule (I) comprenant majoritairement des tétramines de formule $R_1-[(NR_2)-R_3]_3-NH_2$ (IIc) se présente également sous la forme :

- d'au moins une amine grasse de formule (IIc) 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 ; R_2 représente un atome d'hydrogène ; et R_3 représente un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant de 2 à 6 atomes de carbone et

EP 3 331 975 B1

- d'au moins une amine grasse de formule (IIc) 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 ; R_2 représente un atome d'hydrogène ; et R_3 représente un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant de 2 à 6 atomes de carbone.

5

[0056] En particulier, le mélange d'amines grasses de formule (I) comprenant majoritairement des tétramines de formule $R_1-[(NR_2)-R_3]_3-NH_2$ (IIc) se présente sous la forme :

10

- d'au moins une amine grasse de formule (IIc) 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 ; R_2 représente un atome d'hydrogène ; et R_3 représente un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant de 2 à 6 atomes de carbone,

15

- d'au moins une amine grasse de formule (IIc) 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 ; R_2 représente un atome d'hydrogène ; et R_3 représente un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant de 2 à 6 atomes de carbone,

la somme de la teneur en poids desdites amines grasses de formule (IIc) étant supérieure à 90% par rapport au poids dudit mélange d'amines grasses.

20

[0057] De préférence, le mélange d'amine grasse de formule (I) ne comprend pas d'amines grasses autres que des amines grasses répondant à la formule (IIc).

[0058] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, lorsqu'une seule amine grasse de formule (I) est utilisée pour prévenir et/ou réduire les pertes métalliques des pièces d'un moteur, ladite amine grasse répond à l'une des formules suivantes :

25

- une diamine de formule (IIa), ou
- une triamine de formule (IIb), ou
- une tétramine de formule (IIc),

30

dans laquelle,

35

- R_1 représente un groupement hydrocarboné saturé linéaire ou ramifié, comprenant de 14 à 22 atomes de carbone,
- R_2 représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, comprenant au entre 14 et 22 atomes de carbone,
- R_3 représente un groupement hydrocarboné saturé, linéaire, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone.

[0059] Dans ce mode de réalisation, l'amine grasse de formule (I) est préférentiellement une tétramine de formule (IIc) dans laquelle,

40

- R_1 représente un groupement alkyle saturé linéaire ou ramifié, comprenant entre 14 et 18 atomes de carbone,
- R_2 représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 14 et 18 atomes de carbone,
- R_3 représente un groupement hydrocarboné saturé, linéaire, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone.

45

[0060] Dans ce mode de réalisation, l'amine grasse de formule (I) est avantageusement une tétramine de formule (IIc) dans laquelle,

50

- R_1 représente un groupement alkyle saturé linéaire ou ramifié, comprenant entre 16 et 18 atomes de carbone,
- R_2 représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 16 et 18 atomes de carbone,
- R_3 représente un groupement éthyle ou propyle.

55

[0061] De manière préférée, quand l'amine grasse est un mélange de polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV), les mélanges de polyalkylamines comprennent au moins 5% en poids de composés ayant une structure linéaire pure, étant donné que ces composés se sont révélés avoir un profil de viscosité acceptable.

[0062] Selon un mode de réalisation, quand l'amine grasse est un mélange de polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV), les mélanges de polyalkylamines comprennent au moins 4% en masse (%m/m), de préférence au moins 5% m/m, de préférence au moins 6% m/m, de préférence plus de 7% m/m, de préférence plus de 7,5% m/m, de préférence plus

de 10%*m/m*, de préférence plus de 20%*m/m* de composés ramifiés dont au moins un de *n* ou *z* est supérieur ou égal à 1.

[0063] Pour les produits de formule (III), cela signifie que pour les produits ramifiés, *n* doit être supérieur ou égal à 1.

[0064] De préférence, quand l'amine grasse est un mélange de polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV), quand *n*, *o*, *p* ou *z* est égal à 0, l'atome d'hydrogène présent à l'extrémité de la chaîne est lié de manière covalente à l'atome d'azote secondaire correspondant.

[0065] De préférence, quand l'amine grasse est un mélange de polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV), le mélange comprend des composés de formules (III) et/ou (IV) dans lesquels *n*, *o*, *p* et *z*, quand ils sont différents de 0, sont égaux à 1 ou 2, de préférence, quand *n*, *o*, *p* et *z* sont différents de 0 ils sont égaux à 1.

[0066] Selon un mode de réalisation préféré, quand l'amine grasse est un mélange de polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV), le mélange comprend essentiellement des composés de formules (III) et/ou (IV) pour lesquels *n*, *o*, *p* ou *z* représentent indépendamment 0, 1 ou 2, de préférence *n*, *o*, *p* ou *z* représentent indépendamment 0 ou 1.

[0067] Selon un mode de réalisation préféré, quand l'amine grasse est un mélange de polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV), le mélange comprend essentiellement des composés de formules (III) et/ou (IV) et leur dérivés pour lesquels *n*, *o*, *p* et *z* représentent indépendamment 0, 1 ou 2, de préférence, *n*, *o*, *p* et *z* représentent indépendamment 0 ou 1.

[0068] Les dérivés des composés de formules (III) et/ou (IV) sont décrits ci-après.

[0069] Selon un mode de réalisation préféré, chaque groupe R est, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprend de 14 à 22 atomes de carbone, de préférence de 14 à 20 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes de carbone.

[0070] De manière générale, les amines grasses de formule (III) et (IV) selon l'invention sont principalement obtenues à partir d'acides carboxyliques. Ces acides sont déshydratés en présence d'ammoniac pour donner des nitriles, et subissent ensuite une hydrogénation catalytique pour conduire notamment à des amines grasses.

[0071] Au sens de l'invention, les amines grasses de formule (III) et (IV) sont obtenues à partir d'au moins un acide carboxylique, de préférence d'au moins un acide gras.

[0072] Au sens de l'invention, le groupement alkyle des amines grasses de formule (III) et (IV) présente un nombre d'atome de carbone correspondant au nombre d'atome de carbone de la chaîne carbonée de l'acide carboxylique, de préférence correspondant au nombre d'atome de carbone de la chaîne carbonée de l'acide gras.

[0073] Au sens de l'invention, une même amine grasse de formule (I) peut être substituée par plusieurs groupements alkyles obtenus à partir de plusieurs acides carboxyliques, identiques ou différents, de préférence obtenus à partir de plusieurs acides gras, identiques ou différents.

[0074] Au sens de l'invention, une même amine grasse de formule (I) peut être substituée par plusieurs groupements alkyles obtenus à partir de plusieurs acides carboxyliques, identiques ou différents, de préférence obtenus à partir de plusieurs acides gras, identiques ou différents.

[0075] Bien que les deux groupes R puissent être différents, ils sont, selon un mode de réalisation préféré, identiques, de tels composés étant produits de façon plus économique. Indépendamment du fait qu'ils soient identiques ou non, un ou les deux groupes R, indépendamment, sont issus de matière première chimique ou naturelle telle que les huiles et graisses naturelles. En particulier, si une matière première naturelle est utilisée, cela signifie que chaque groupe R peut avoir une répartition particulière dans la longueur de la chaîne carbonée. De façon appropriée, R est dérivé d'huile ou de graisse d'origine animale ou végétale telle que le suif, l'huile de coco et l'huile de palme. Puisque la préparation des polyalkylamines di-alkyl grasses selon l'invention comprend une étape d'hydrogénation, il peut être avantageux, lors du procédé de préparation des produits de l'invention, d'utiliser des groupes R hydrogénés. De manière avantageuse, le groupe R est un groupe de suif hydrogéné. De préférence, le groupe R de la matière première est insaturé et est (partiellement) hydrogéné lors du procédé de préparation de la polyalkylamine grasse.

[0076] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, quand l'amine grasse est un mélange de polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV), le groupement alkyle R est obtenu à partir d'acide gras choisi parmi les acides caprylique, pélargonique, caprique, undécylénique, laurique, tridécyléniques, myristiques, pentadécylénique, palmitique, margarique, stéarique, nonadécylénique, arachique, hénéicosanoïque, béhénique, tricosanoïque, lignocérique, pentacosanoïque, cérotique, heptacosanoïque, montanique, nonacosanoïque, mélistique, hentriacontanoïque, lacéroïque, et leurs dérivés ou des acides gras insaturés tels que l'acide palmitoléique, oléique, érucique, nervonique, linoléique, *a*-linoléique, *c*-linoléique, di-homo-*c*-linoléique, arachidonique, éicosapentaénoïque, docosahexanoïque, et leurs dérivés.

[0077] De préférence, les acides gras sont 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 boeuf. Les huiles naturelles peuvent avoir été génétiquement modifiées de façon à enrichir leur teneur en certains acides gras, par exemple l'huile de colza ou de tournesol oléique.

[0078] Les compositions de dérivés de polyalkylamines di-alkyl grasses de formules (III) et/ou (IV) selon l'invention comprennent des composés pour lesquels un ou plusieurs fragments NH de la polyalkylamine grasse de l'invention sont méthylés, alkoxylés, ou les deux. Il a été découvert que de tels composés possèdent une solubilité avantageuse, en particulier dans les huiles lubrifiantes. De manière avantageuse, les dérivés alkoxylés sont butoxylés, propoxylés

et/ou éthoxylés. Si deux ou plus agents alkoxyants sont utilisés, ils peuvent être utilisés dans un ordre quelconque, par exemple EO-PO-EO, et les différentes unités alkoxy peuvent être de nature polyédrique et/ou présentes de façon aléatoire. De manière avantageuse, un groupe -NH₂ primaire est alkoxylé avec un ou plusieurs oxydes d'alkylène d'une manière classique pour former un groupe -NH-AO-H, où AO représente un ou plusieurs motifs alkylène-oxy. Le groupe

5 -NH-AO-H obtenu peut être en outre alkoxylé pour former des motifs -N(AO-H)₂. En particulier, quand de grandes quantités d'oxyde d'alkylène (i.e. plus de 8 moles d'oxydes d'alkylène par mole de polyalkylamine) sont utilisées, en général une ou plusieurs des amines secondaires, si présentes, sont alkoxyées.

[0079] Selon un mode de réalisation, toutes les fonctions amines primaires et secondaires de la polyamine di-alkyl de formules (III) et/ou (IV) sont alkoxyées. Selon un autre mode de réalisation, les polyalkylamines di-alkyl grasses sont

10 dérivées par méthylation d'une ou plusieurs fonctions NH de manière connue de l'homme du métier, par exemple par réaction avec de l'acide formique et du formaldéhyde. Selon un mode de réalisation, une ou plusieurs fonctions OH des di-alkyl polyalkylamines grasses alkoxyées sont méthylées de manière conventionnelle.

[0080] Cependant, puisqu'il peut être plus économique de préparer des mélanges de polyalkylamines de formule (IV), les mélanges de polyalkylamine de formule (IV) sont préférés. Si c'est approprié, des mélanges de polyalkylamine de

15 formules (III) et/ou (IV) sont utilisés.

[0081] Les polyalkylamines branchées de l'invention peuvent être produites par n'importe quelle voie de synthèse connue de l'homme du métier. Une méthode conventionnelle de production peut être à partir d'une diamine et implique deux ou plusieurs cycles, de préférence deux pour des raisons économiques, chaque cycle comportant une étape de cyanoéthylation et une étape d'hydrogénation. Ce procédé est nommé par la suite procédé en deux étapes. Dans un

20 procédé alternatif, un équivalent de di-alkyl diamine peut réagir en une seule étape avec deux équivalents ou plus d'acrylonitrile, suivie d'une hydrogénation. Dans ce cas, des cycles supplémentaires optionnels impliquant des étapes de cyanoéthylation et d'hydrogénation peuvent être envisagés. Un tel procédé en une étape peut être avantageux puisqu'il nécessite moins d'étapes intermédiaires. Afin d'augmenter la ramification dans le procédé en deux étapes, un catalyseur acide est utilisé tel que HCl ou l'acide acétique. Par ailleurs, l'augmentation de la température de réaction

25 pendant la cyanoéthylation permet également d'augmenter la ramification dans ce procédé. Lors de la réalisation d'un procédé multicycles, la température d'une étape ultérieure de cyanoéthylation est supérieure à la température d'une étape de cyanoéthylation précédente, permettant l'obtention d'un composé avec la ramification désirée. Selon un mode de réalisation, plus d'une mole d'acrylonitrile par mole de polyamine initiale est utilisée, ce qui permet également d'aug-

30 menter la ramification du produit attendu au niveau souhaité. De manière appropriée et afin de maintenir un mélange réactionnel homogène, un solvant est utilisé. Les solvants préférés comprennent les alcools en C₁₋₄ et les diols en C₂₋₄. De manière préférée, l'éthanol est utilisé, car il permet une facilité particulière de manipulation. De manière surprenante, il a été montré que les alcools en C₁₋₄ et les diols en C₂₋₄ ne sont pas de simples solvants mais possèdent également une activité co-catalytique lors de l'étape de cyanoéthylation. La quantité de solvant employée peut varier selon une large gamme. Pour des raisons économiques, la quantité employée est de préférence minimale. La quantité de solvant,

35 en particulier dans l'étape de cyanoéthylation, est de préférence inférieure à 50, 40, 30 ou 25% en poids par rapport au mélange réactionnel liquide. La quantité de solvant, en particulier dans l'étape de cyanoéthylation, est de préférence supérieure à 0,1, 0,5, 1, 5 ou 10% en poids par rapport au mélange réactionnel liquide.

[0082] Selon un mode de réalisation, le mélange de polyalkylamines di-alkyl grasses de formules (III) et/ou (IV) selon l'invention est caractérisé par un BN mesuré selon la norme ASTM D-2896 compris entre 150 et 350 mg KOH/g d'amine,

40 de préférence entre 170 et 340 et de manière encore plus préférée entre 180 et 320.

[0083] Selon un mode de réalisation, dans les lubrifiants cylindre selon l'invention, le pourcentage en poids du mélange de polyalkylamine di-alkyl par rapport au poids total de la composition lubrifiante est choisie de manière à ce que le BN fourni par ces composés représente une contribution comprise entre 5 et 60 mgKOH/g de lubrifiant, de préférence entre 10 et 30 mgKOH/g de lubrifiant, du BN total dudit lubrifiant cylindre, mesurée selon la norme ASTM D-2896.

45 Composition lubrifiante

[0084] L'amine grasse de formule (I), ou le mélange d'amines grasses de formules (III) et/ou (IV) ou le mélange d'amines grasses de formules (I), (III) et/ou (IV) selon l'invention permettant de prévenir et/ou réduire les pertes métal-

50 liques des pièces d'un moteur, de préférence d'un moteur marin, est présent dans une composition lubrifiante. Ladite composition lubrifiante comprend :

- au moins une huile de base, de préférence une huile de base lubrifiante pour moteur marin,
- au moins un détergent à base de métaux alcalins ou alcalino-terreux, surbasé par des sels métalliques de carbonate.

55 [0085] De préférence, la composition lubrifiante présente un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 supérieur ou égale à 15 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, plus préférentiellement supérieur ou égale à 40 milligrammes.

[0086] Avantageusement, la composition lubrifiante présente un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 compris entre 40 et 120 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, de préférence entre 50 et 100 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant.

5 **[0087]** Avantageusement, la composition lubrifiante présente également un BN déterminé selon la norme ASTM D-2896 compris entre 15 et 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, de préférence entre 20 et 40 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant.

[0088] Selon 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 cette amine grasse représente une contribution d'au moins 2 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre, de préférence d'au moins 5 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.

10 **[0089]** 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 :

15

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

BN amine lub = contribution de l'amine au BN du lubrifiant fini

x = % massique de l'amine dans le lubrifiant fini

20 BN amine = BN intrinsèque de l'amine seule (ASTM D-2896).

[0090] Selon un mode de réalisation de l'invention, le pourcentage massique d'amine grasse de formules (I), (III) et/ou (IV) par rapport au poids total du lubrifiant cylindre est choisi de manière à ce que le BN apporté par cette amine grasse représente une contribution de 2 à 30 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant, plus préférentiellement de 5 à 25 milligrammes de potasse par gramme de lubrifiant au BN total dudit lubrifiant cylindre.

25 **[0091]** Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'amine grasse de formule (I) ou le mélange d'amines grasses de formules (III) et/ou (IV) ou le mélange d'amines grasses de formules (I), (III) et/ou (IV) est ajouté en une quantité de de 0,1 à 15%, de préférence de 0,5 à 10%, de préférence de 0,5 à 8% ou de 3 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

30 **[0092]** Dans un autre mode de réalisation de l'invention, l'amine grasse de formule (I) représente de 0,5 à 10%, de préférence de 0,5 à 8% en poids par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

[0093] Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le pourcentage en poids du mélange de polyalkylamine dialkyl de formules (III) et/ou (IV) par rapport au poids total de lubrifiant est compris entre 0,1 et 15%, de préférence entre 0,5 et 10%, avantageusement entre 3 et 10%.

35 **[0094]** De préférence, la composition lubrifiante comprend en outre au moins un détergent neutre.

[0095] S'agissant des détergents utilisés dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention, ceux-ci sont bien connus de l'homme de métier.

40 **[0096]** Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les détergents communément utilisés dans la formulation de compositions lubrifiantes sont typiquement des composés anioniques comportant une longue chaîne hydrocarbonée lipophile et une tête hydrophile. Le cation associé est typiquement un cation métallique d'un métal alcalin ou alcalino-terreux.

[0097] Les détergents sont préférentiellement choisis parmi les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux d'acides carboxyliques, sulfonates, salicylates, naphénates, ainsi que les sels de phénates.

[0098] Les métaux alcalins et alcalino terreux sont préférentiellement le calcium, le magnésium, le sodium ou le baryum.

45 **[0099]** Ces sels métalliques peuvent contenir le métal en quantité approximativement stoechiométrique. Dans ce cas, on parle de détergents non surbasés ou « neutres », bien qu'ils apportent également une certaine basicité. Ces détergents « neutres » ont typiquement un BN, mesuré selon ASTM D2896, inférieur à 150 mg KOH/g, ou inférieur à 100, ou encore inférieur à 80 mg KOH/g.

50 **[0100]** Ce type de détergents dits neutres peut contribuer pour partie au BN des lubrifiants selon la présente invention. On emploiera par exemple des détergents neutres de type carboxylates, sulfonates, salicylates, phénates, naphénates de métaux alcalins et alcalino terreux, par exemple de calcium, sodium, magnésium, baryum.

[0101] Lorsque le métal est en excès (en quantité supérieure à la quantité stoechiométrique), on a affaire à des détergents dits surbasés. Leur BN est élevé, supérieur à 150 mg KOH/g, typiquement compris entre 200 et 700 mg KOH/g, généralement compris entre 250 et 450 mg KOH/g.

55 **[0102]** 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.

[0103] 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,

EP 3 331 975 B1

le sodium ou le baryum.

[0104] Les détergents surbasés se présentent ainsi sous forme de micelles composées de sels métalliques insolubles maintenues en suspension dans la composition lubrifiante par les détergents sous forme de sels métalliques solubles dans l'huile.

[0105] Ces micelles peuvent contenir un ou plusieurs types de sels métalliques insolubles, stabilisés par un ou plusieurs types détergents.

[0106] Les détergents surbasés comportant un seul type de sel métallique soluble détergent seront généralement nommés d'après la nature de la chaîne hydrophobe de ce dernier détergent.

[0107] Ainsi, ils seront dits de type carboxylate, phénate, salicylate, sulfonate, naphtéate selon que ce détergent est respectivement un carboxylate, phénate, salicylate, sulfonate, ou naphtéate.

[0108] Les détergents surbasés seront dits de type mixte si les micelles comprennent plusieurs types de détergents, différents entre eux par la nature de leur chaîne hydrophobe.

[0109] Pour une utilisation dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention, les sels métalliques solubles dans l'huile seront préférentiellement des carboxylates, des phénates, des sulfonates des salicylates, et des détergents mixtes phénate - sulfonate et /ou salicylates de calcium, magnésium, sodium ou baryum.

[0110] Les sels de métaux insolubles apportant le caractère surbasé sont des carbonates de métaux alcalins et alcalino terreux, préférentiellement le carbonate de calcium.

[0111] Les détergents surbasés utilisés dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention seront préférentiellement des carboxylates, des phénates, des sulfonates, des salicylates et des détergents mixtes phénates - sulfonates - salicylates, surbasés au carbonate de calcium.

[0112] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'huile de base comprise dans la composition lubrifiante est choisie parmi des huiles d'origine minérales, synthétiques ou végétales ainsi que leurs mélanges.

[0113] Les huiles minérales ou synthétiques généralement utilisées dans l'application appartiennent à l'une des classes définies dans la classification API telle que résumée dans le tableau ci-dessous.

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

[0114] Les huiles minérales de Groupe 1 peuvent être obtenues par distillation de bruts naphtéiques 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.

[0115] Les huiles des Groupes 2 et 3 sont obtenues par des procédés de purification plus sévères, par exemple une combinaison parmi l'hydrotraitement, l'hydrocraquage, l'hydrogénation et le déparaffinage catalytique.

[0116] Les exemples de bases synthétiques de Groupe 4 et 5 incluent les polyalphas oléfines, les polybutènes, les polyisobutènes, les alkylbenzènes.

[0117] Ces huiles de base peuvent être utilisées seules ou en mélange. Une huile minérale peut être combinée avec une huile synthétique.

[0118] Les huiles cylindres pour moteurs marins diesel 2-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.

[0119] Les huiles de grade 40 ont une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 12,5 et 16,3 mm²/s.

[0120] Les huiles de grade 50 ont une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 16,3 et 21,9 mm²/s.

[0121] Les huiles de grade 60 ont une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 21,9 et 26,1 V.

[0122] Selon les usages de la profession, on préfère formuler des huiles cylindres pour moteurs marins diesel 2-temps ayant une viscosité cinématique à 100°C comprise entre 18 et 21,5, préférentiellement entre 19 et 21,5 mm²/s.

[0123] Cette viscosité peut être obtenue par mélange d'additifs et d'huiles de base par exemple contenant des bases minérales de Groupe 1 telles des bases Neutral Solvant (par exemple 500NS ou 600 NS) et le Brightstock. Toute autre combinaison de bases minérales, synthétiques ou d'origine végétale ayant, en mélange avec les additifs, une viscosité compatible avec le grade SAE-50 peut être utilisée.

[0124] Typiquement, une formulation classique de lubrifiant cylindre pour moteurs diesels marins 2-temps lents est de grade SAE 40 à SAE60, préférentiellement SAE50 (selon la classification SAE J300) et comprend au moins 50 % en poids d'huile de base lubrifiante d'origine minérale et/ou synthétique, adaptée à l'utilisation en moteur marin, par

exemple, de classe API Groupe 1 c'est-à-dire obtenue par distillation de bruts sélectionnés puis purification de ces distillats par des procédés tels l'extraction au solvant, le déparaffinage au solvant ou catalytique, l'hydrotraitement ou l'hydrogénation. Leur Indice de Viscosité (VI) est compris en 80 et 120 ; leur teneur en soufre est supérieure à 0.03 % et leur teneur en saturé inférieure à 90 %.

5 **[0125]** Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition lubrifiante peut comprendre en outre un ou plusieurs additifs épaississants dont le rôle est d'augmenter la viscosité de la composition, à chaud comme à froid, ou des par additifs améliorants d'indice de viscosité (VI).

[0126] De préférence, ces additifs sont le plus souvent des polymères de faible poids moléculaire, de l'ordre de 2000 à 50 000 dalton (Mn).

10 **[0127]** Ils pourront être choisis parmi les PIB (de l'ordre de 2000 dalton), poly-Acrylate ou Poly Métacrylates (de l'ordre de 30000 dalton), Oléfine-copolymères, Copolymères d'oléfine et d'Alpha Oléfines, EPDM, Polybutènes, Poly-Alpha-oléfines à haut poids moléculaire (viscosité 100°C > 150), copolymères Styrène-Oléfine, hydrogénés ou non.

[0128] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la ou les huiles de base comprise(s) dans la composition lubrifiante selon l'invention peuvent être partiellement ou totalement substituées par ces additifs.

15 **[0129]** Dès lors, les polymères utilisés pour substituer partiellement ou totalement une ou plusieurs des huiles de bases sont préférentiellement des épaississants précités de type PIB (par exemple commercialisés sous le nom d'Indopol H2100).

[0130] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition lubrifiante peut comprendre en outre au moins un additif anti-usure.

20 **[0131]** De préférence, l'additif anti-usure est le di thiophosphate de Zinc ou DTPZn. On trouve également dans cette catégorie divers composés phosphorés, soufrés, azotés, chlorés et borés.

[0132] 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.

25 **[0133]** Les phosphates d'amines, les polysulfures, notamment les oléfines soufrées, sont également des additifs anti-usure employés couramment.

[0134] On rencontre également usuellement dans les compositions lubrifiantes des additifs anti-usure et extrême pression de type azotés et soufrés, tels que par exemple les dithiocarbamates métalliques, en particulier dithiocarbamate de molybdène. Les esters du glycérol sont également des additifs anti usure. On peut citer par exemple les mono, di et trioléates, monopalmitates et monomyristates.

30 **[0135]** Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition lubrifiante peut comprendre en outre au moins un dispersant.

[0136] Les dispersants sont des additifs bien connus employés dans la formulation de composition lubrifiante, notamment pour application dans le domaine marin. Leur rôle premier est de maintenir en suspension les particules présentes initialement ou apparaissant dans la composition lubrifiante au cours de son utilisation dans le moteur. Ils préviennent leur agglomération en jouant sur l'encombrement stérique. Ils peuvent présenter également un effet synergique sur la neutralisation.

35 **[0137]** 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.

[0138] Les composés dérivés de l'acide succinique sont des dispersants particulièrement utilisés comme additifs de lubrification. On utilise en particulier les succinimides, obtenues par condensation d'anhydrides succiniques et d'amines, les esters succiniques obtenus par condensation d'anhydrides succiniques et d'alcools ou polyols.

40 **[0139]** 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.

[0140] Les bases de Mannich, obtenues par polycondensation de phénols substitués par des groupements alkyls, de formaldéhyde et d'amines primaires ou secondaires, sont également des composés utilisés comme dispersants dans les lubrifiants.

50 **[0141]** On pourra utiliser un dispersant dans la famille des PIB succinimides par exemple boratés ou bloqués au zinc.

[0142] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition lubrifiante peut comprendre en outre tous types d'additifs fonctionnels adaptés à leur utilisation, par exemple additifs anti mousse pour contrer l'effet des détergents, pouvant être par exemple des polymères polaires tels que polyméthylsiloxanes, polyacrylates, additifs anti oxydants et/ou anti rouille, par exemple détergents organo métalliques ou thiadiazoles. Ceux ci sont connus de l'homme du métier.

55 **[0143]** Selon la présente invention, les compositions des lubrifiants décrites se réfèrent aux composés pris séparément avant mélange, étant entendu que lesdits composés peuvent ou non conserver la même forme chimique avant et après mélange. De préférence, les lubrifiants selon la présente invention obtenus par mélange des composés pris séparément

ne sont pas sous forme d'émulsion ni de microémulsion.

Moteur

5 **[0144]** L'utilisation d'une ou plusieurs amines grasses de formules (I), (III) et/ou (IV) selon l'invention solubles dans une composition lubrifiante permet de prévenir et/ou réduire les pertes métalliques des pièces d'un moteur.

[0145] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'utilisation d'une ou plusieurs amines grasses formules (I), (III) et/ou (IV) permet de prévenir et/ou réduire les pertes métalliques des pièces dans un moteur marin, deux temps ou quatre temps lors de la combustion de tout type de fioul.

10 **[0146]** Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'utilisation d'une ou plusieurs amines grasses de formules (I), (III) et/ou (IV) selon l'invention permet de prévenir et/ou réduire les pertes métalliques des pièces dans les parties chaudes, notamment la zone SPC, d'un moteur marin, deux temps ou quatre temps, lors de la combustion de tout type de fioul.

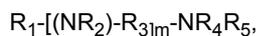
[0147] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le fioul présente une teneur en soufre inférieure à 3,5% en poids par rapport au poids total du fioul.

15 **[0148]** Les différents modes de réalisation, les variantes, les préférences et les avantages décrits ci-dessus peuvent être pris séparément ou en combinaison pour la mise en oeuvre du premier objet de l'invention.

Procédé

20 **[0149]** Un autre objet de l'invention couvre un procédé pour prévenir et/ou réduire les pertes métalliques des pièces d'un moteur, de préférence d'un moteur marin dans lequel, lesdites pièces sont mises en contact avec une ou plusieurs amines grasses solubles dans une composition lubrifiante, l'amine grasse étant choisie parmi :

- 25 - les composés de formule (I) :



30 dans laquelle,

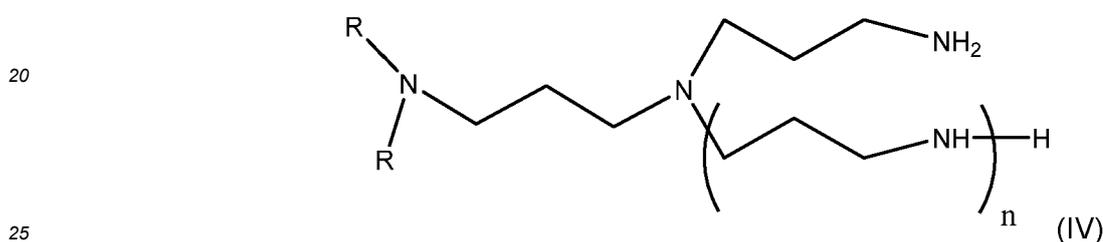
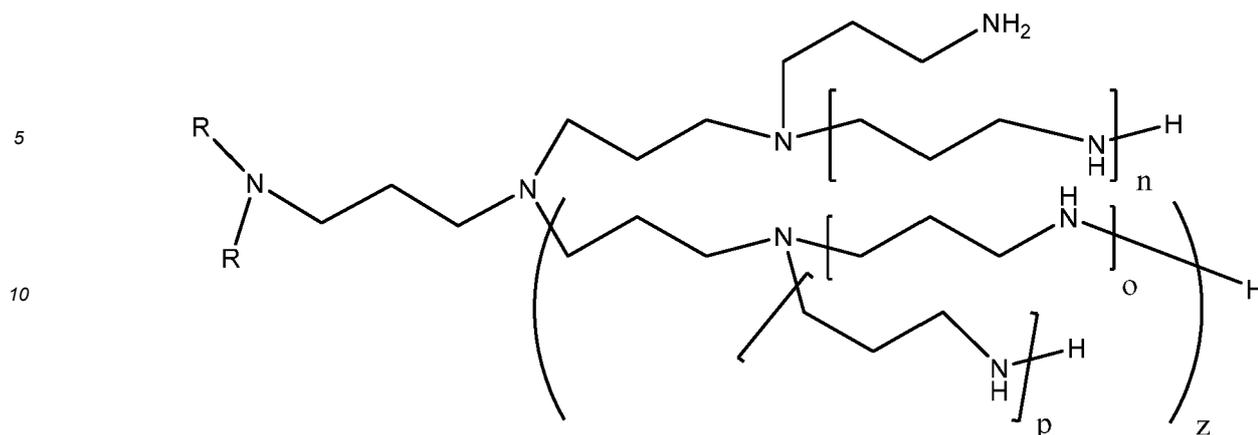
- R_1 représente un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 22 atomes de carbone,
- R_2 , R_4 ou R_5 représente indépendamment, un atome d'hydrogène; un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 1 et 22 atomes de carbone ; ou un groupement $(R_6-O)_q-H$ dans lequel R_6 est un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, et q représente un entier supérieur ou égal à 1,
- R_3 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone,
- m est un entier compris entre 1 et 10, plus préférentiellement entre 1 et 6, encore plus préférentiellement est choisi parmi 1, 2 ou 3,

- 40 - un mélange de polyalkylamines grasses comprenant une ou plusieurs polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV) :

45

50

55



dans lesquelles

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

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

- un mélange d'amines grasses de formules (I), (III) et/ou (IV).

[0150] Les différents modes de réalisation, les préférences, les avantages, les variantes décrits ci-dessus couvrant l'utilisation d'une ou plusieurs amines grasses solubles dans une composition lubrifiante pour prévenir et/ou réduire les pertes métalliques des pièces d'un moteur, de préférence d'un moteur marin, s'appliquent séparément ou en combinaison au second objet de l'invention couvrant le procédé décrit ci-dessus.

[0151] L'invention est illustrée par les exemples suivants donnés à titre non limitatif.

Protocole expérimental pour les mesures des pertes métalliques de pièce métallique

[0152] On introduit 200 g de la composition lubrifiante comprenant une ou plusieurs amines grasses selon l'invention dans une éprouvette de 700 mL et on chauffe cette éprouvette à 60°C sous forte agitation pendant une durée d'environ 30 minutes.

[0153] On immerge une plaque de fonte, préalablement poncée, nettoyée et pesée, dans l'éprouvette ainsi chauffé et agitée, puis on ajoute progressivement pendant 1h30, une quantité d'acide sulfurique dilué à 50% de manière à neutraliser tout ou partie du BN total de ladite composition lubrifiante. La quantité d'acide sulfurique dilué à 50 % ajouté dans la composition lubrifiante est calculée en fonction du nombre de point de BN à neutraliser. Le débit d'ajout de l'acide sulfurique dilué à 50% est calculé en fonction de la quantité totale d'acide sulfurique à ajouter sur une durée de 1h30.

[0154] La composition lubrifiante ainsi acidifiée et comprenant la plaque est par la suite agitée pendant 30 min supplémentaire afin de s'assurer que la réaction de neutralisation du BN est terminée.

[0155] La plaque immergée dans la composition lubrifiante acidifiée est ensuite retirée de l'éprouvette puis pesée afin de déterminer les pertes métalliques de ladite plaque de fonte dues à l'attaque de l'acide sulfurique.

EXEMPLE

Evaluation des pertes métalliques d'une pièce métallique mise en contact avec les amines grasses selon l'invention et avec de l'acide sulfurique

5

[0156] Il s'agit d'évaluer les pertes métalliques d'une pièce métallique directement mise en contact avec de l'acide sulfurique et avec des amines grasses selon l'invention contenus dans une composition lubrifiante.

[0157] Pour cela, différentes compositions lubrifiantes ont été préparées à partir des composés suivants :

- 10
- une huile de base lubrifiante comprenant un mélange d'huiles minérales de groupe I et/ou II, en particulier des huiles de type Brightstock,
 - un paquet détergent,
 - un mélange d'amines grasses 1 comprenant majoritairement des polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV),
 - une amine grasse 2 comprenant majoritairement des tétramines de formule (I),
 - 15 - une amine grasse 3 comprenant majoritairement des diamines de formule (I),
 - une amine grasse 4 comprenant majoritairement des triamines de formule (I),
 - une amine grasse 5 comprenant majoritairement des tétramines de formule (I). Les compositions L₁ à L₇ selon l'invention sont décrites dans le tableau I ainsi qu'une composition lubrifiante témoin L₈ comprenant uniquement une huile de base et un paquet détergent ; les pourcentages indiqués correspondent à des pourcentages massiques.
- 20

Tableau I

25

30

35

40

45

50

55

EP 3 331 975 B1

5

10

15

20

25

30

35

40

Compositions	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆	L ₇	L ₈ (témoin)	L ₉	L ₁₀	L ₁₁
Huile de base	74,5	76	67,7	63,9	68,7	60,1	60,3	63	68	69	69,5
Paquet détergen	22,1	20,6	26,8	28,6	26,7	35	34,8	37	26,8	26,8	26,8
Amine grasse 1	-	-	5,5	7,5	4,6	4,9	4,9	-	-	-	-
Amine grasse 2	3,4	3,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Amine grasse 3	-	-	-	-	-	-	-	-	5,2	-	-
Amine grasse 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,2	-
Amine grasse 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,7

45

[0158] Les résultats obtenus concernant les pertes métalliques des pièces mises en contact avec de l'acide sulfurique et respectivement avec les compositions lubrifiantes L₁ à L₈ sont décrites dans le tableau II.

Tableau II

50

55

Composition s	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆	L ₇	L ₈ (témoin)	L ₉	L ₁₀	L ₁₁
Pertes métalliques	1,8	1,4	1,55	0,15	0	0	0,55	89	1	2,8	3,3

[0159] On observe que la présence d'amines grasses selon l'invention contenues dans les compositions L₁ à L₇ et L₉ à L₁₁ permet de diminuer significativement, voire d'éviter les pertes métalliques d'une pièce directement mise au contact d'acide sulfurique et ce indépendamment de la teneur d'amines grasses dans la composition lubrifiante, contrairement à la composition témoin qui ne comprend pas d'amines grasses selon l'invention. En particulier, les pertes métalliques des pièces n'excèdent pas 4 mg lorsque ces pièces sont plongées dans un milieu acide et respectivement en présence de différents types d'amines grasses selon l'invention contenues dans les compositions lubrifiantes, contrairement aux pertes métalliques des pièces mises au contact d'acide sulfurique et d'une composition lubrifiante ne comprenant pas d'amines grasses selon l'invention qui excèdent 80 mg.

[0160] Il s'agit également d'évaluer les pertes métalliques d'une pièce métallique directement mise en contact avec des amines grasses selon l'invention contenus dans une composition lubrifiante et avec un large excès d'acide sulfurique afin de démontrer que la réduction des pertes métalliques dans de telles conditions n'est pas due à la neutralisation de l'acide sulfurique par lesdites amines grasses mais provient bien de la passivation de tout ou partie de la surface des pièces métalliques par lesdites amines grasses.

[0161] Pour cela, deux pièces métalliques ont été respectivement plongées dans les compositions lubrifiantes L₄ et L₈ en présence d'un large excès d'acide sulfurique. Les résultats obtenus concernant les pertes métalliques des pièces mises en contact avec un large excès d'acide sulfurique et respectivement avec les compositions lubrifiantes L₄ et L₈ sont décrites dans le tableau III.

[0162] Le test permettant d'évaluer les pertes métalliques d'une pièce métallique directement mise en contact avec des amines grasses selon l'invention contenus dans une composition lubrifiante et avec un large excès d'acide sulfurique a été réalisée selon le protocole expérimental pour les mesures des pertes métalliques de pièce métallique décrit ci-dessus. Dans ce test, la quantité d'acide sulfurique dilué à 50% introduite dans la composition lubrifiante selon l'invention a été calculée de manière à neutraliser 150% du BN total de la composition lubrifiante selon

Tableau III

Compositions	L ₄	L ₈ (témoin)
Pertes métalliques (mg)	7	117,7

[0163] On observe que même en présence d'un large excès d'acide sulfurique, la pièce métallique perd peu de matière, c'est-à-dire elle perd 7 mg lorsqu'elle est en contact avec des amines grasses selon l'invention contenues dans une composition lubrifiante, contrairement à une pièce métallique mise en contact avec une composition lubrifiante ne comprenant pas d'amines grasses selon l'invention pour laquelle les pertes métalliques s'élèvent au-delà de 115 mg.

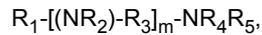
[0164] Dès lors, il est clairement démontré que l'utilisation d'au moins une amine grasse et/ou dérivé d'amine grasse contenue dans une composition lubrifiante permet de réduire significativement, voire d'éviter les pertes métalliques d'une pièce d'un moteur, notamment d'un moteur marin, lorsque celle-ci est au contact d'un milieu acide.

Revendications

1. Utilisation d'une ou plusieurs amines grasses solubles dans une composition lubrifiante pour passiver tout ou partie de la surface de pièces métalliques d'un moteur, de préférence d'un moteur marin, et prévenir et/ou réduire les

pertes métalliques desdites pièces métalliques,
l'amine grasse est choisie parmi :

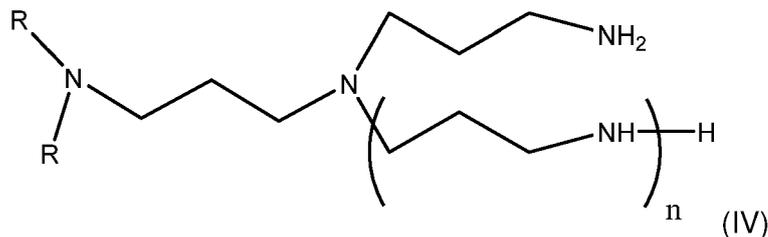
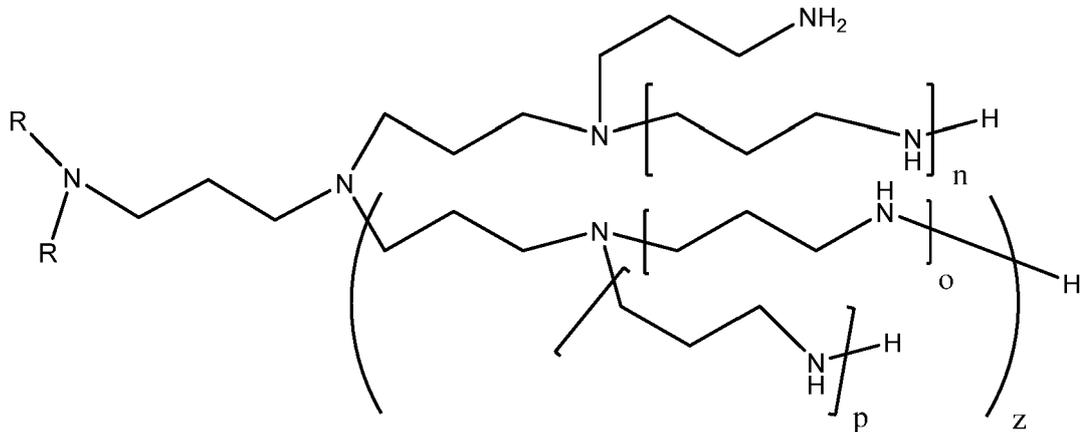
- Les composés de formule (I) :



dans laquelle,

- R_1 représente un groupement hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 22 atomes de carbone,
- R_2 , R_4 ou R_5 représente indépendamment, un atome d'hydrogène; un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 1 et 22 atomes de carbone ; ou un groupement $(R_6-O)_q-H$ dans lequel R_6 est un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, et q représente un entier supérieur ou égal à 1 ,
- R_3 représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone,
- m est un entier compris entre 1 et 10, plus préférentiellement entre 1 et 6, encore plus préférentiellement est choisi parmi 1, 2 ou 3 ; ou

- un mélange de une ou plusieurs polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV) :



dans lesquelles

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

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

- un mélange d'amines grasses de formules (I), (III) et/ou (IV).

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle :

- R₁ représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 14 à 22 atomes de carbone, et/ou
- R₂, R₄ ou R₅ représente indépendamment, un atome d'hydrogène ; un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 14 et 22 atomes de carbone, préférentiellement entre 16 et 22 atomes de carbone ; ou un groupement (R₆-O)_q-H dans lequel R₆ est un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 2 et 4 atomes de carbone et q représente un entier compris entre 1 et 6, de préférence compris entre 1 et 4, et/ou
- R₃ représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 2 et 4 atomes de carbone.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle :

- m est égal à 1, 2 ou 3,
- R₁ représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 20 atomes de carbone, de préférence de 14 à 20 atomes de carbone,
- R₂ représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, préférentiellement de 16 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 18 atomes de carbone,
- R₃ représente un groupement alkyle saturé et linéaire, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 4 atomes de carbone,
- R₄ et R₅ représentent un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, de préférence un atome d'hydrogène.

4. Utilisation selon la revendication 3, dans laquelle :

- m est égal à 3,
- R₁ représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 20 atomes de carbone, de préférence de 14 à 20 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 20 atomes de carbone,
- R₂ représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 16 à 18 atomes de carbone,
- R₃ représente un groupement éthyle ou propyle,
- R₄ et R₅ représentent un atome d'hydrogène.

5. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle :

- m est égal à 1, 2 ou 3,
- R₁ représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 14 à 20 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes de carbone,
- R₂, R₄ et R₅ représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement (R₆-O)_q-H dans lequel R₆ est un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 2 et 4 atomes de carbone et q représentant un entier compris entre 1 et 6, plus préférentiellement compris entre 1 et 4,
- R₃ représente un groupement alkyle saturé et linéaire, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 4 atomes de carbone.

6. Utilisation selon la revendication 5, dans laquelle :

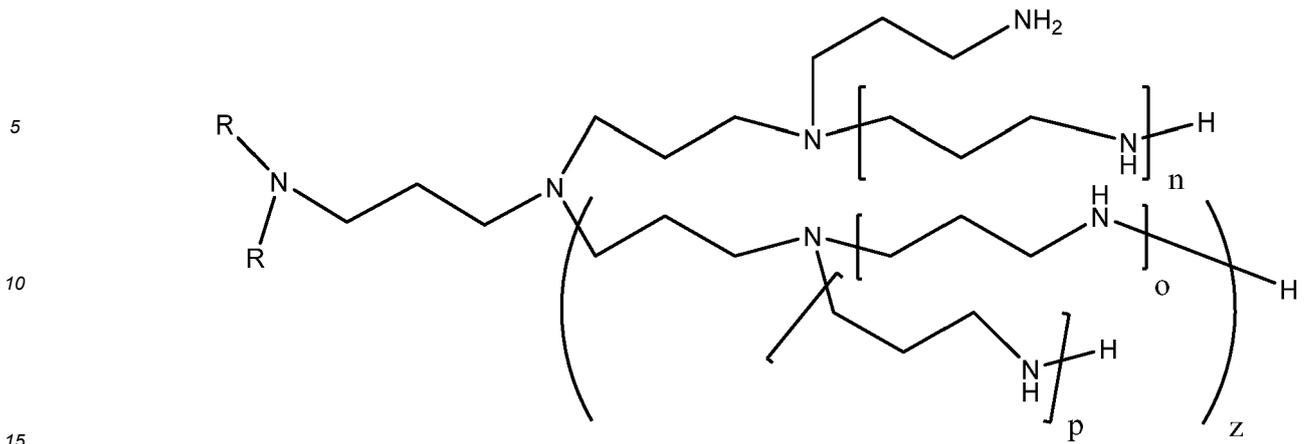
- m est égal à 3,
- R₁ représente un groupement alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 14 à 20 atomes de carbone, de préférence de 16 à 20 atomes de carbone,
- R₂, R₄ et R₅ représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement (R₆-O)_q-H dans lequel R₆ est un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant entre 2 et 4 atomes de carbone et q représentant un entier compris entre 1 et 4,
- R₃ représente un groupement éthyle ou propyle.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le mélange de polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV) comprend au moins 5% en poids de composés ayant une structure linéaire pure.

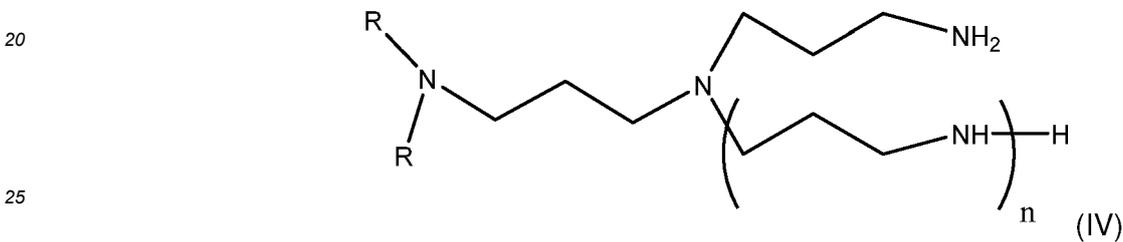
8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le mélange de polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV) comprend au moins 4%, de préférence au moins 5%, de préférence au moins 6%, de préférence plus de 7%, de préférence plus de 7,5%, de préférence plus de 10%, de préférence plus de 20% en masse de composés branchés tels que au moins n ou z est supérieur ou égal à 1.
9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le mélange de polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV) comprend au moins des polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV) telles que quand n, o, p et z ne sont pas égaux à 0, ils sont égaux à 1 ou 2, de préférence, ils sont égaux 1.
10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le mélange de polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV) comprend au moins des polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV) pour lesquels n, o, p ou z représentent indépendamment 0, 1 ou 2, de préférence ils représentent indépendamment 0 ou 1.
11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le mélange de polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV) comprend au moins des polyalkylamines de formules (III) et/ou (IV) et leurs dérivés pour lesquels n, o, p ou z représentent indépendamment 0, 1 ou 2, de préférence ils représentent indépendamment 0 ou 1.
12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le mélange d'amines grasses de formules (I), (III) et/ou (IV) représente de 0,1 à 15%, de préférence de 0,5 à 10%, de préférence de 0,5 à 8% ou de 3 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition lubrifiante.
13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes pour prévenir et/ou réduire les pertes métalliques des pièces dans un moteur marin, deux temps ou quatre temps lors de la combustion de tout type de fioul.
14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour prévenir et/ou réduire les pertes métalliques des pièces dans les parties chaudes, notamment la zone SPC, d'un moteur marin, deux temps ou quatre temps, lors de la combustion de tout type de fioul.
15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le fioul présente une teneur en soufre inférieure à 3,5% en poids par rapport au poids total du fioul.

Patentansprüche

1. Verwendung eines oder mehrerer löslicher Fettamine in einer Schmiermittelzusammensetzung zum Passivieren der gesamten oder eines Teils der Oberfläche von Metallteilen eines Motors, vorzugsweise eines Schiffsmotors, und zum Vorbeugen und/oder Verringern von Metallverlusten der Metallteile, wobei das Fettamin ausgewählt ist aus:
- den Verbindungen der Formel (I):
- $$R_1-[(NR_2)-R_3]_m-NR_4R_5,$$
- wobei
- R₁ eine gesättigte oder ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe, umfassend 12 bis 22 Kohlenstoffatome, darstellt,
 - R₂, R₄ oder R₅ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom; eine gesättigte oder ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, umfassend zwischen 1 und 22 Kohlenstoffatomen; oder eine Gruppe (R₆-O)_q-H darstellt, wobei R₆ eine gesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, umfassend zwischen 2 und 6 Kohlenstoffatomen, ist, und q eine Ganzzahl größer oder gleich 1 darstellt,
 - R₃ eine gesättigte oder ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, umfassend zwischen 2 und 6 Kohlenstoffatomen, darstellt,
 - m eine Ganzzahl zwischen 1 und 10, bevorzugter zwischen 1 und 6 ist, noch bevorzugter aus 1, 2 oder 3 ausgewählt ist; oder
- einer Mischung aus einem oder mehreren Polyalkylaminen der Formeln (III) und/oder (IV):



(III),



wobei

- 30
- R, das gleich oder verschieden ist, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, umfassend 8 bis 22 Kohlenstoffatome, darstellt,
 - n und z unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 darstellen, und
 - wenn z größer als 0 ist, o und p, unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 darstellen,

35

wobei die besagte Mischung mindestens 3 Gew.-% verzweigte Verbindungen, so dass mindestens eins von n oder z größer als oder gleich 1 ist, oder ihrer Derivate; oder
- einer Mischung aus Fettaminen der Formeln (I), (III) und/oder (IV).

40

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei:

- R₁ eine gesättigte oder ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, umfassend 14 bis 22 Kohlenstoffatome, darstellt, und/oder
- R₂, R₄ oder R₅ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom; eine gesättigte oder ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, umfassend zwischen 14 und 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt zwischen 16 und 22 Kohlenstoffatomen; oder eine Gruppe (R₆-O)_q-H darstellt, wobei R₆ eine gesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, umfassend zwischen 2 und 4 Kohlenstoffatomen, ist, und q eine Ganzzahl zwischen 1 und 6, vorzugsweise zwischen 1 und 4, darstellt, und/oder
- R₃ eine gesättigte oder ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, umfassend zwischen 2 und 4 Kohlenstoffatomen, darstellt.

50

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei:

- m gleich 1, 2 oder 3 ist,
- R₁ eine gesättigte oder ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, umfassend 12 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 14 bis 20 Kohlenstoffatome, darstellt,
- R₂ unabhängig ein Wasserstoffatom oder eine gesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, umfassend 1 bis 20 Kohlenstoffatome, bevorzugt 16 bis 20 Kohlenstoffatome, bevorzugter 16 bis 18 Kohlenstoffatome, darstellt,

EP 3 331 975 B1

- R₃ eine gesättigte und geradkettige Alkylgruppe, umfassend zwischen 2 und 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise zwischen 2 und 4 Kohlenstoffatomen, darstellt,
- R₄ und R₅ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, vorzugsweise ein Wasserstoffatom, darstellen.

5 4. Verwendung nach Anspruch 3, wobei:

- m gleich 3 ist,
- R₁ eine gesättigte oder ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, umfassend 12 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 14 bis 20 Kohlenstoffatome, bevorzugter 16 bis 20 Kohlenstoffatome, darstellt,
- 10 • R₂ unabhängig ein Wasserstoffatom oder eine gesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, umfassend 16 bis 18 Kohlenstoffatome, darstellt,
- R₃ eine Ethyl- oder Propylgruppe darstellt,
- R₄ und R₅ ein Wasserstoffatom darstellen.

15 5. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei:

- m gleich 1, 2 oder 3 ist,
- R₁ eine gesättigte oder ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, umfassend 14 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 16 bis 20 Kohlenstoffatome, darstellt,
- 20 • R₂, R₄ und R₅ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe (R₆-O)_q-H darstellen, wobei R₆ eine geradkettige, gesättigte Alkylgruppe, umfassend zwischen 2 und 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugter zwischen 2 und 4 Kohlenstoffatomen, ist und q eine Ganzzahl zwischen 1 und 6, bevorzugter zwischen 1 und 4, darstellt,
- R₃ eine gesättigte und geradkettige Alkylgruppe, umfassend zwischen 2 und 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise zwischen 2 und 4 Kohlenstoffatomen, darstellt.

25 6. Verwendung nach Anspruch 5, wobei:

- m gleich 3 ist,
- 30 • R₁ eine gesättigte oder ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, umfassend 14 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 16 bis 20 Kohlenstoffatome, darstellt,
- R₂, R₄ und R₅ unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine Gruppe (R₆-O)_q-H darstellen, wobei R₆ eine geradkettige, gesättigte Alkylgruppe, umfassend zwischen 2 und 4 Kohlenstoffatomen, ist und q eine Ganzzahl zwischen 1 und 4 darstellt,
- 35 • R₃ eine Ethyl- oder Propylgruppe darstellt.

7. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Mischung aus Polyalkylaminen der Formeln (III) und/oder (IV) mindestens 5 Gew.-% Verbindungen mit einer reinen geradkettigen Struktur umfasst.

40 8. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Mischung aus Polyalkylaminen der Formeln (III) und/oder (IV) mindestens 4 %, vorzugsweise mindestens 5 %, vorzugsweise mindestens 6 %, vorzugsweise über 7 %, vorzugsweise über 7,5 %, vorzugsweise über 10 %, vorzugsweise über 20 %, bezogen auf die Masse, an verzweigten Verbindungen umfasst, wobei mindestens n oder z größer oder gleich 1 ist.

45 9. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Mischung aus Polyalkylaminen der Formeln (III) und/oder (IV) mindestens Polyalkylamine der Formeln (III) und/oder (IV) umfasst, so dass, wenn n, o, p und z nicht gleich 0 sind, sie gleich 1 oder 2 sind, vorzugsweise sind sie gleich 1.

50 10. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Mischung aus Polyalkylaminen der Formeln (III) und/oder (IV) mindestens Polyalkylamine der Formeln (III) und/oder (IV) umfasst, für die n, o, p oder z unabhängig 0, 1 oder 2 darstellen, vorzugsweise stellen sie unabhängig 0 oder 1 dar.

55 11. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Mischung aus Polyalkylaminen der Formeln (III) und/oder (IV) mindestens Polyalkylamine der Formeln (III) und/oder (IV) und deren Derivate umfasst, für die n, o, p oder z unabhängig 0, 1 oder 2 darstellen, vorzugsweise stellen sie unabhängig 0 oder 1 dar.

12. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Mischung aus Fettaminen der Formeln (I), (III) und/oder (IV) 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,5 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 8 oder 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das

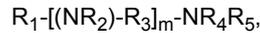
Gesamtgewicht der Schmiermittelzusammensetzung, darstellt.

13. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Vorbeugung und/oder Verringerung der Metallverluste bei Teilen in einem Schiffs-, Zweitakt- oder Viertaktmotor bei der Verbrennung von jeder Art von Brennöl.
14. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Vorbeugung und/oder Verringerung der Metallverluste bei Teilen an den warmen Stellen, vor allem im SPC-Bereich, in einem Schiffs-, Zweitakt- oder Viertaktmotor bei der Verbrennung von jeder Art von Brennöl.
15. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Brennöl einen Schwefelgehalt von weniger als 3,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Brennöls, aufweist.

Claims

1. Use of one or more soluble fatty amines in a lubricating composition to passivate all or part of the surface of metal parts of an engine, preferably of a marine engine and prevent and/or reduce the metallic losses of said metal parts, wherein the fatty amine is chosen from among:

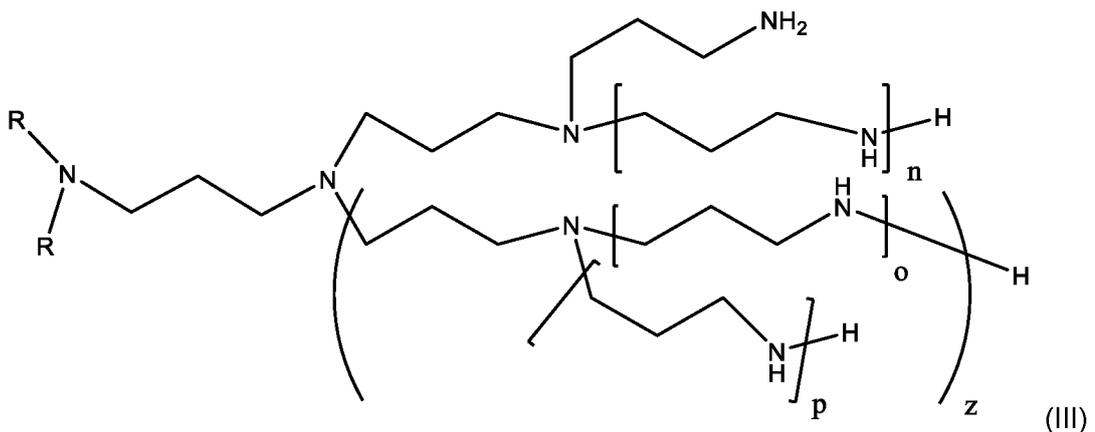
- the compounds of formula (I):

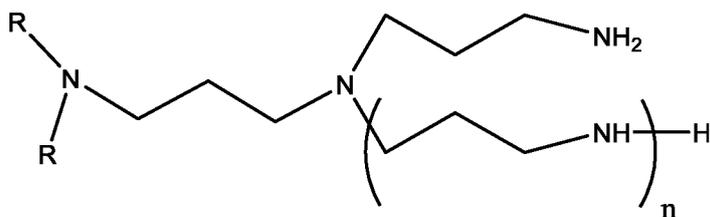


in which,

- R₁ represents a saturated or unsaturated hydrocarbon group, linear or branched, comprising from 12 to 22 carbon atoms,
- R₂, R₄ or R₅ independently represent a hydrogen atom, a saturated or unsaturated, linear or branched, alkyl group comprising between 1 and 22 carbon atoms or a (R₆-O)_q-H group wherein R₆ is a saturated, linear or branched, alkyl group comprising between 2 and 6 carbon atoms, and q represents an integer greater than or equal to 1,
- R₃ represents a saturated or unsaturated, linear or branched, alkyl group comprising between 2 and 6 carbon atoms;
- m is an integer between 1 and 10, more preferably between 1 and 6, still more preferably selected from among 1, 2 or 3; or

- a mixture of one or more polyalkylamines of formulas (III) and/or (IV):





(IV)

in which

- R, identical or different, represents a linear or branched alkyl group comprising from 8 to 22 carbon atoms,
- n and z, independently of each other, represent 0, 1, 2 or 3, and
- o and p represent 0, 1, 2 or 3 independently of each other when z is greater than 0,

wherein said mixture comprises at least 3% by weight of branched compounds such as at least one of n or z is greater than or equal to 1, or derivatives thereof; or
- a mixture of fatty amines of formulas (I), (III) and/or (IV).

2. Use according to claim 1, wherein:

- R₁ represents a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl group comprising from 14 to 22 carbon atoms, and/or
- R₂, R₄ or R₅ independently represent a hydrogen atom; a saturated or unsaturated, linear or branched alkyl group comprising between 14 and 22 carbon atoms, preferably between 16 and 22 carbon atoms; or an (R₆-O)_q-H group in which R₆ is a saturated, linear or branched alkyl group comprising between 2 and 4 carbon atoms, and q represents an integer between 1 and 6, preferably between 1 and 4, and/or
- R₃ represents a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl group comprising between 2 and 4 carbon atoms.

3. Use according to claim 1 or 2, wherein:

- m is equal to 1, 2 or 3,
- R₁ represents a saturated or unsaturated, linear or branched alkyl group comprising from 12 to 20 carbon atoms, preferably from 14 to 20 carbon atoms,
- R₂ independently represents a hydrogen atom or a saturated, linear or branched alkyl group comprising from 1 to 20 carbon atoms, preferably from 16 to 20 carbon atoms, more preferably from 16 to 18 carbon atoms,
- R₃ represents a saturated and linear alkyl group comprising between 2 and 6 carbon atoms, preferably between 2 and 4 carbon atoms,
- R₄ and R₅ represent a hydrogen atom or a methyl group, preferably a hydrogen atom.

4. Use according to claim 3, wherein:

- m is equal to 3,
- R₁ represents a saturated or unsaturated, linear or branched alkyl group comprising from 12 to 20 carbon atoms, preferably from 14 to 20 carbon atoms, more preferably from 16 to 20 carbon atoms,
- R₂ independently represents a hydrogen atom or a linear or branched, saturated alkyl group comprising from 16 to 18 carbon atoms,
- R₃ represents an ethyl or propyl group,
- R₄ and R₅ represent a hydrogen atom.

5. Use according to claim 1 or 2, wherein:

- m is equal to 1, 2 or 3,
- R₁ represents a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl group comprising from 14 to 20 carbon atoms, preferably from 16 to 20 carbon atoms,
- R₂, R₄ or R₅ independently represent a hydrogen atom or an (R₆-O)_q-H group in which R₆ is a linear saturated

alkyl group comprising between 2 and 6 carbon atoms, more preferably between 2 and 4 carbon atoms; and q represents an integer between 1 and 6, more preferably between 1 and 4,
 • R₃ represents a saturated and linear alkyl group, comprising between 2 and 6 carbon atoms, preferably between 2 and 4 carbon atoms.

5

6. Use according to claim 5, wherein:

- m is equal to 3,
- R₁ represents a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl group comprising from 14 to 20 carbon atoms, preferably from 16 to 20 carbon atoms,
- R₂, R₄ or R₅ independently represent a hydrogen atom or an (R₆-O)_q-H group in which R₆ is a linear saturated alkyl group comprising between 2 and 4 carbon atoms and q represents an integer between 1 and 4 ,
- R₃ represents an ethyl or propyl group.

10

7. Use according to any one of the preceding claims, wherein the mixture of polyalkylamines of formulas (III) and/or (IV) comprises at least 5% by weight of compounds having a pure linear structure.

15

8. Use according to any one of the preceding claims, wherein the polyalkylamine mixture of formulas (III) and/or (IV) comprises at least 4%, preferably at least 5%, preferably at least 6%, preferably more than 7%, preferably more than 7.5%, preferably more than 10%, preferably more than 20% by weight of branched compounds so that at least n or z is greater than or equal to 1.

20

9. Use according to any one of the preceding claims, wherein the polyalkylamine mixture of formulas (III) and/or (IV) comprises at least polyalkylamines of formulas (III) and/or (IV) so that when n, o, p and z are not equal to 0, they are equal to 1 or 2, preferably they are equal to 1.

25

10. Use according to any one of the preceding claims, wherein the polyalkylamine mixture of formulas (III) and/or (IV) comprises at least polyalkylamines of formulas (III) and/or (IV) for which n, o, p or z are independently 0, 1 or 2, preferably independently 0 or 1.

30

11. Use according to any one of the preceding claims, wherein the polyalkylamine mixture of formulas (III) and/or (IV) comprises at least polyalkylamines of formulas (III) and/or (IV) and their derivatives for which n, o, p or z independently represent 0, 1 or 2, preferably they are independently 0 or 1.

35

12. Use according to any one of the preceding claims, wherein the mixture of fatty amines of formulas (I), (III) and/or (IV) represents from 0.1 to 15%, preferably from 0.5 to 10%, preferably 0.5 to 8% or 3 to 10% by weight relative to the total weight of the lubricating composition.

40

13. Use according to any one of the preceding claims for preventing and/or reducing metal losses of parts in a 2-stroke or 4-stroke marine engine, during the combustion of any type of fuel.

14. Use according to any one of the preceding claims, for preventing and/or reducing metal losses of parts in hot parts, including the piston-ring jacket zone, of a 2-stroke or 4-stroke marine engine, during the combustion of any type of fuel.

45

15. Use according to any one of the preceding claims, wherein the fuel oil has a sulfur content of less than 3.5% by weight relative to the total weight of the fuel oil.

50

55

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- WO 2009153453 A [0010] [0016]
- WO 2014180843 A [0011] [0016]
- EP 2486113 A [0012]
- WO 2011042552 A [0013]