

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **3 039 835**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **15 57492**
⑤① Int Cl⁸ : **C 10 M 133/06** (2015.01), C 10 N 30/12, C 10 N 40/25

①②

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ UTILISATION D'UNE AMINE GRASSE POUR PREVENIR ET/OU REDUIRE LES PERTES METALLIQUES DES PIECES DANS UN MOTEUR.

②② Date de dépôt : 03.08.15.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 10.02.17 Bulletin 17/06.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 05.07.19 Bulletin 19/27.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

⑦② Inventeur(s) : DOYEN VALERIE et CHALANCON
CELINE.

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

⑦④ Mandataire(s) : LAVOIX.

FR 3 039 835 - B1



**UTILISATION D'UNE AMINE GRASSE POUR PREVENIR ET/OU
REDUIRE LES PERTES METALLIQUES DES PIECES DANS UN MOTEUR**

La présente invention concerne la prévention et/ou la réduction des pertes
5 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.

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

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
15 grasses solubles dans une composition lubrifiante.

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
20 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.

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,
25 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.

30 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.

5 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
10 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.

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
15 détergent.

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
20 moteur marin.

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
25 compositions lubrifiantes dans lesquelles une partie des détergents apportant le BN de la composition lubrifiante est remplacée par des composés aminés.

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
30 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.

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.

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.

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.

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 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,

- n 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,

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

Les amines grasses 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.

10 Un premier 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) :



15 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,
 - 20 • 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,
 - 25 • n 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.
- 30

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
 5 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
 10 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.

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.

15 De préférence, l'amine grasse est de formule (I) dans laquelle :

- 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
- 20 • 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 $(R_6-O)_p-H$ dans lequel R_6 est un
 25 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 p représente un entier supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 1 et 6, plus préférentiellement compris entre 1 et 4, et/ou
- 30 • 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.

Plus préférentiellement, l'amine grasse est de formule (I) dans laquelle :

- n 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, 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 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.

Avantageusement, l'amine grasse est de formule (I) dans laquelle :

- n 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.

Plus préférentiellement, l'amine grasse est également de formule (I) dans laquelle :

- n 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,
- 5 • R_2 , R_4 et R_5 représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement $(R_6-O)_p-H$ 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 p représentant un entier compris entre 1 et 6, plus préférentiellement compris entre 1 et 4,
- 10 • 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.

Avantageusement, l'amine grasse est également de formule (I) dans laquelle :

- 15 • n 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,
- R_2 , R_4 et R_5 représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un
- 20 groupement $(R_6-O)_p-H$ dans lequel R_6 est un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant entre 2 et 4 atomes de carbone et p représentant un entier compris entre 1 et 4,
- R_3 représente un groupement éthyle ou propyle.

25 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'utilisation d'amine grasse de formule (I) 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.

30 De préférence, l'utilisation d'amine grasse de formule (I) 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.

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

5 Description détaillée de l'invention.

Amine grasse

Un premier 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,

- 15 • 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,
- 20 • 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,
- 25 • 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,
- n 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.

30 Par « amine grasse » selon l'invention, on entend une amine de formule (I) 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.

Par « plusieurs amines grasses » selon l'invention, on entend un mélange d'amines grasses dont au moins une amine grasse est de formule (I).

De préférence, l'amine grasse est de formule (I) dans laquelle:

- 5 • R₁ 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
- 10 • 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, préférentiellement entre 14 et 22 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 16 et 22 atomes de carbone ; ou un groupement (R₆-O)_p-H dans lequel R₆ est un groupement alkyle saturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 2
- 15 atomes de carbone, de préférence entre 2 et 6 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 2 et 4 atomes de carbone et p représente un entier supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 1 et 6, plus préférentiellement compris entre 1 et 4, et/ou
- 20 • R₃ 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.

Avantageusement, l'amine grasse est de formule (I) dans laquelle :

- n est égal à 1, 2 ou 3,
- 25 • 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, et optionnellement au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, le soufre ou l'oxygène,
- 30 • R₂ 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 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.

5

En particulier, l'amine grasse est de formule (I) dans laquelle :

- n 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, 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, 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.

15

Avantageusement, l'amine grasse est de formule (I) dans laquelle :

- n 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 , R_4 et R_5 représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement $(R_6-O)_p-H$ 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 p 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.

25

30

En particulier, l'amine grasse est de formule (I) dans laquelle :

- n 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,
- 5 • R₂, R₄ et R₅ représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement (R₆-O)_p-H dans lequel R₆ est un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant entre 2 et 4 atomes de carbone et p représentant un entier compris entre 1 et 4,
- R₃ représente un groupement éthyle ou propyle.

10 De manière générale, les amines grasses 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.

15 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.

 Au sens de l'invention, le groupement alkyle de l'amine grasse 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
20 d'atome de carbone de la chaîne carbonée de l'acide gras

 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.

25 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, pentadécylique, palmitique, margarique, stéarique, nonadécylique, arachique, hénécicosanoïque, béhénique,
30 tricosanoïque, lignocérique, pentacosanoïque, cérotique, heptacosanoïque, montanique, nonacosanoïque, mélissique, hentriacontanoïque, lacéroïque, et leurs dérivés ou des acides gras insaturés tels que l'acide palmitoléique, oléique, érucique, nervonique,

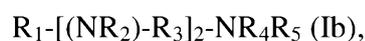
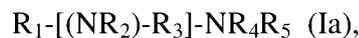
linoléique, a-linolénique, c-linolénique, di-homo-c-linolénique, arachidonique, éicosapentaénoïque, docosahexanoïque, et leurs dérivés.

5 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 bœuf. 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.

10 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.

15

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, lorsque plusieurs amines grasses 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
20 formules (Ia), (Ib) et (Ic) suivantes :



25

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,
- 30 • 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,

- R₃ 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,

5

Les préférences et les avantages pour les définitions des groupements R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ et R₆ 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.

10 Selon un autre mode de réalisation particulier, le mélange d'amines grasses 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
15 majoritairement des tétramines de formule (Ic).

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le mélange d'amines grasses comprend majoritairement :

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

dans laquelle, les groupements R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ et R₆ sont tels que définis ci-dessus.

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

- R₁ 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,
- 30 • R₂ 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,
- R₃ 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.

5

De préférence, le mélange d'amines grasses 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 :

10

- 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.

15

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.

20

Avantageusement, le mélange d'amines grasses 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

30

représente un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant de 2 à 6 atomes de carbone.

En particulier, le mélange d'amines grasses comprenant majoritairement des
5 tétramines de formule $R_1-(NR_2)-R_3-NH_2$ (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
10 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
15 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
20 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.

Avantageusement, le mélange d'amines grasses comprenant majoritairement
25 des tétramines de formule $R_1-(NR_2)-R_3-NH_2$ (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
30 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 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 En particulier, le mélange d'amines grasses 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 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,
- 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 De préférence, le mélange d'amine grasse ne comprend pas d'amines grasses autres que des amines grasses répondant à la formule (IIc).

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, lorsqu'une seule amine grasse est utilisée pour prévenir et/ou réduire les pertes métalliques des pièces d'un moteur, ladite amine grasse répond à l'une des formules suivante :

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

dans laquelle,

- R_1 représente un groupement hydrocarboné saturé linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,

- R₂ représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, comprenant au moins 14 atomes de carbone,
- R₃ représente un groupement hydrocarboné saturé, linéaire, comprenant au moins 2 atomes de carbone.

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

- R₁ représente un groupement alkyle saturé linéaire ou ramifié, comprenant entre 14 et 18 atomes de carbone,
- R₂ représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 14 et 18 atomes de carbone,
- R₃ représente un groupement hydrocarboné saturé, linéaire, comprenant entre 2 et 6 atomes de carbone.

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

- R₁ représente un groupement alkyle saturé linéaire ou ramifié, comprenant entre 16 et 18 atomes de carbone,
- R₂ représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, comprenant entre 16 et 18 atomes de carbone,
- R₃ représente un groupement éthyle ou propyle.

Composition lubrifiante

L'amine grasse ou le mélange d'amines grasses selon l'invention permettant de prévenir et/ou réduire les pertes métalliques 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.

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.

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.

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.

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.

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 :

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

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

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

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

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 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.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, l'amine grasse représente de 0,5 à 10%, de préférence de 0,5 à 8% en poids par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

5

De préférence, la composition lubrifiante comprend en outre au moins un détergent neutre.

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

10 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.

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

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

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

25 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, naphtésates de métaux alcalins et alcalino terreux, par exemple de calcium, sodium, magnésium, baryum.

Lorsque le métal est en excès (en quantité supérieure à la quantité stœchiométrique), on a affaire à des détergents dits surbasés. Leur BN est élevé, 30 supérieur à 150 mg KOH/g, typiquement compris entre 200 et 700 mg KOH/g, généralement compris entre 250 et 450 mg KOH/g.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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.

5 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 %	$80 \leq VI < 120$
Groupe 2 Huiles hydrocraquées	$\geq 90 \%$	$\leq 0.03 \%$	$80 \leq VI < 120$
Groupe 3 Huiles hydro-isomérisées	$\geq 90 \%$	$\leq 0.03 \%$	≥ 120
Groupe 4	PAO		
Groupe 5	Autres bases non incluses dans bases groupes 1 à 4		

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

15 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.

Les exemples de bases synthétiques de Groupe 4 et 5 incluent les poly-alphas oléfines, les polybutènes, les polyisobutènes, les alkylbenzènes.

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

20 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.

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

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

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

5 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.

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
10 (par exemple 500NS ou 600 NS) et le Brightstock. Toute autre combinaison de bases minérales, synthétiques ou d'origine végétale ayant, en mélange avec les additifs, une viscosité compatible avec le grade SAE-50 peut être utilisée.

Typiquement, une formulation classique de lubrifiant cylindre pour moteurs diesels marins 2-temps lents est de grade SAE 40 à SAE60, préférentiellement
15 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
20 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 %.

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
25 d'augmenter la viscosité de la composition, à chaud comme à froid, ou des par additifs améliorants d'indice de viscosité (VI).

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

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

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.

5 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).

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

10 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.

15 Il existe une grande variété d'additifs anti-usure, mais la catégorie la plus utilisée est celle des additifs phospho soufrés comme les alkylthiophosphates métalliques, en particulier les alkylthiophosphates de Zinc, et plus spécifiquement les dialkyldithiophosphates de Zinc ou DTPZn.

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

20 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.

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

25 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.
30 Ils peuvent présenter également un effet synergique sur la neutralisation.

Les dispersants utilisés comme additifs pour lubrifiant contiennent typiquement un groupement polaire, associé à une chaîne hydrocarbonée relativement longue,

contenant généralement de 50 à 400 atomes de carbone. Le groupement polaire contient typiquement au moins un élément azote, oxygène ou phosphore.

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.

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

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

On pourra utiliser un dispersant dans la famille des PIB succinimides par exemple boratés ou bloqués au zinc.

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.

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

L'utilisation d'une ou plusieurs amines grasses selon l'invention solubles dans une composition lubrifiante permet de prévenir et/ou réduire les pertes métalliques des pièces d'un moteur.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'utilisation d'une ou plusieurs amines grasses 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.

5 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'utilisation d'une ou plusieurs amines grasses 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.

10 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.

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

15

Procédé

Un second 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 de formule (I) :

20



dans laquelle,

- 25 • 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,
- 30 • 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,
- 5
- n 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.

10 Les différents modes de réalisation, les préférences, les avantages, les variantes décrits pour le premier objet de l'invention 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.

15

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

Protocole expérimental pour les mesures des pertes métalliques de pièce métallique

20 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.

On immerge une plaque de fonte, préalablement poncée, nettoyée et pesée, dans l'éprouvette ainsi chauffé et agitée, puis on ajoute progressivement pendant 25 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 30 durée de 1h30.

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.

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.

5 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

10 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.

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

- 15 - 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,
 - une amine grasse 1 comprenant majoritairement des tétramines de formule (I),
 - une amine grasse 2 comprenant majoritairement des tétramines de formule (I),
 20 - 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
 25 et un paquet détergent ; les pourcentages indiqués correspondent à des pourcentages massiques.

Tableau I

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 détergent	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

5 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

Compositions	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 (mg)	1,8	1,4	1,55	0,15	0	0	0,55	89	1	2,8	3,3

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.

Il s'agit également d'évaluer les pertes métalliques d'une pièce métallique directement mise en contact avec des amines grasses selon l'invention contenues 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.

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.

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

10 Tableau III

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

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'aminés grasses selon l'invention pour laquelle les pertes métalliques s'élèvent au-delà de 115 mg.

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.

REVENDEICATIONS

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 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,
- n 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.

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle :

- 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 $(R_6-O)_p-H$ 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 p 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.

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

- n 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, 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,
- 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, de préférence un atome d'hydrogène.

4. Utilisation selon la revendication 3, dans laquelle :

- n est égal à 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, plus préférentiellement de 16 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, comprenant de 16 à 18 atomes de carbone,
- R_3 représente un groupement éthyle ou propyle,
- 5 • R_4 et R_5 représentent un atome d'hydrogène.

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

- n est égal à 1, 2 ou 3,
- 10 • 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,
- 15 • R_2 , R_4 et R_5 représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement $(R_6-O)_p-H$ 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 p représentant un entier compris entre 1 et 6, plus préférentiellement compris entre 1 et 4,
- 20 • 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.

6. Utilisation selon la revendication 5, dans laquelle :

- n est égal à 3,
- 25 • 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 , R_4 et R_5 représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupement $(R_6-O)_p-H$ dans lequel R_6 est un groupement alkyle saturé, linéaire, comprenant entre 2 et 4 atomes de carbone et p représentant un entier compris entre 1 et 4,
- R_3 représente un groupement éthyle ou propyle.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'amine grasse représente de 0,5 à 10%, de préférence de 0,5 à 8% en poids par rapport au poids total de la composition lubrifiante.
- 5 8. 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.
- 10 9. 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 10. 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.

RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

WO 2009/153453 A2 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]; LANCON DENIS [FR]) 23 décembre 2009 (2009-12-23)

WO 2012/140215 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]; LANCON DENIS [FR]) 18 octobre 2012 (2012-10-18)

WO 2011/042552 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]; GARCIA OJEDA JOSE LUIS [DE]) 14 avril 2011 (2011-04-14)

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

NEANT

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

NEANT