

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2014/076240 A1**

(43) Date de la publication internationale  
22 mai 2014 (22.05.2014)

W I P O I P C T

(51) Classification internationale des brevets :  
*C10M 141/10* (2006.01) *C10N 40/25* (2006.01)  
*C10N 30/06* (2006.01) *C10N 10/12* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2013/07395 1

(22) Date de dépôt international :  
15 novembre 2013 (15. 11.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1260933 16 novembre 2012 (16. 11.2012) FR

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

(72) Inventeurs : LERASLE, Olivier; 32 Rue des Ormeaux, F-75020 Paris (FR). VALADE, Jérôme; 15 quai Jean Moulin, F-69002 Lyon (FR). DEBORD, Mickael; 18 rue Marie Madeleine Fourcade, F-69007 Lyon (FR).

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

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

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

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

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

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

Publiée :

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

(54) Title : LUBRICANT COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION LUBRIFIANTE

(57) Abstract : The present invention concerns a lubricant composition having a high molybdenum content and comprising a combination of at least two compounds comprising molybdenum.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition lubrifiante à forte teneur en molybdène et comprenant une combinaison d'au moins deux composés comprenant du molybdène.



WO 2014/076240 A1

## **COMPOSITION LUBRIFIANTE**

La présente invention est applicable au domaine des lubrifiants. Plus particulièrement, la présente invention concerne une composition lubrifiante à forte teneur en molybdène et comprenant une combinaison d'au moins deux composés comprenant du molybdène de nature chimique différente. La composition lubrifiante selon l'invention présente simultanément de bonnes propriétés d'économie de carburant et de bonnes propriétés de stabilité au stockage. La présente invention concerne aussi un procédé de lubrification d'une pièce mécanique. La présente invention concerne un procédé pour réduire les pertes d'énergie par frottement d'une pièce mécanique. L'utilisation d'une composition lubrifiante pour réduire la consommation de carburant est également un autre objet de la présente invention.

La généralisation de l'automobile à l'échelle planétaire depuis la fin du siècle dernier pose des problèmes quant au réchauffement climatique, à la pollution, à la sécurité et à l'utilisation des ressources naturelles, en particulier à l'épuisement des réserves de pétrole.

Suite à l'établissement du protocole de Kyoto, de nouvelles normes protégeant l'environnement imposent à la filière de l'automobile de construire des véhicules dont les émissions polluantes et les consommations de carburant sont réduites. Il en résulte que les moteurs de ces véhicules sont soumis à des contraintes techniques de plus en plus sévères : ils tournent notamment plus vite, à des températures de plus en plus élevées et doivent consommer de moins en moins de carburant.

La nature des lubrifiants moteurs pour automobiles a une influence sur l'émission de polluants et sur la consommation de carburant. Des lubrifiants moteurs pour automobiles dits économiseurs d'énergie ou « fuel-eco » (en terminologie anglo-saxonne), ont été développés pour satisfaire ces nouveaux besoins.

L'amélioration des performances énergétiques des compositions lubrifiantes peut être obtenue notamment en mélangeant dans des huiles de base des additifs spécifiques tels que des modificateurs de frottement, des polymères améliorants d'indice de viscosité.

Parmi les modificateurs de frottement, les composés organométalliques comprenant du molybdène sont couramment utilisés. Il est nécessaire pour qu'une composition lubrifiante ait de bonnes propriétés anti-frottement qu'une quantité suffisante de molybdène soit présente. Parmi ces composés organométalliques, le dialkyldithiocarbamate de molybdène (dénommé dans la suite de la présente demande par l'acronyme Mo-DTC) est le plus utilisé comme source de molybdène.

Cependant, ce composé présente l'inconvénient d'induire la formation de sédiments lorsque la composition lubrifiante présente une trop forte teneur en élément molybdène. La mauvaise solubilité de ce composé modifie voire détériore les propriétés de la composition lubrifiante, notamment sa viscosité. Or, une composition trop ou pas assez visqueuse nuit au mouvement des pièces mobiles, au bon démarrage d'un moteur, à la protection d'un moteur lorsqu'il a atteint sa température de service, et donc *in fine* provoque notamment une augmentation de consommation de carburant.

Différentes tentatives de solubilisation du Mo-DTC dans des compositions lubrifiantes ont été testées. On connaît du document EP0719851 l'utilisation de composés Mo-DTC asymétriques, c'est-à-dire obtenus à partir de dialkylamines ayant des groupements hydrocarbonés de taille différente. Ces composés asymétriques, notamment en association avec des composés Mo-DTP, permettent d'améliorer la solubilité du molybdène, notamment provenant du Mo-DTC, dans des compositions lubrifiantes présentant un indice de viscosité (VI) élevé.

Le document EP 0 757 093 décrit des compositions lubrifiantes pouvant comprendre du Mo-DTC et/ou du Mo-DTP. Toutefois, ce document enseigne qu'une quantité de molybdène apportée par le Mo-DTC et le Mo-DTP excédant 700 ppm peut engendrer des problèmes de stabilité de la composition peuvent apparaître, éloignant ainsi l'homme du métier de formuler des compositions lubrifiantes à teneur élevée en molybdène.

Les exigences d'économie de carburant étant grandissantes, il existe donc toujours un besoin de formuler une composition lubrifiante ayant une forte teneur en molybdène et présentant simultanément une stabilité au stockage et des propriétés d'économie de carburant améliorées. Par "forte teneur en molybdène" on entend au sens de la présente invention, des compositions lubrifiantes ayant une masse totale de molybdène d'au moins 1000 ppm (ppm = partie par million) par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

Un objectif de la présente invention est de fournir une composition lubrifiante palliant tout ou en partie aux inconvénients précités.

Un autre objectif de l'invention est de fournir une composition lubrifiante dont la formulation est facile à mettre en œuvre.

Un autre objectif de la présente invention est de fournir un procédé de lubrification permettant des économies d'énergie.

L'invention a ainsi pour objet une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base, au moins un composé dithiocarbamate de molybdène (Mo-DTC), au

moins un composé dithiophosphate de molybdène (Mo-DTP) et dans laquelle la quantité de molybdène apportée par le composé Mo-DTP et le composé Mo-DTC va de 1000 à 2500 ppm en masse par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante et dans laquelle la quantité de molybdène apportée par le composé Mo-DTC est strictement inférieure à 900 ppm en masse par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

Par « composition lubrifiante » au sens de la présente invention, on entend une composition lubrifiante, et non pas une graisse. En effet, dans les graisses les additifs ne sont pas solubilisés mais dispersés dans le réseau de fibres formé par le savon. Le problème de solubilité du Mo-DTC ne se pose pas comme dans les huiles notamment pour moteur dans lesquelles la solubilité est impérative. Ainsi, les compositions lubrifiantes selon l'invention ne sont pas des graisses.

De manière surprenante, la société demanderesse a constaté que, dans une composition lubrifiante ayant une teneur en molybdène qui va de 1000 à 2500 ppm et comprenant un composé Mo-DTC, l'addition d'au moins un composé Mo-DTP permet de solubiliser le composé Mo-DTC et permet simultanément d'améliorer les propriétés d'économie en carburant de ladite composition. Toutefois la quantité de Mo apportée par le composé Mo-DTC doit strictement être inférieure à 900 ppm dans la composition lubrifiante par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

Ainsi, la présente invention permet de formuler des compositions lubrifiantes à forte teneur en molybdène et dans lesquelles les composés Mo-DTC sont solubles, c'est-à-dire qu'ils peuvent être dissouts dans la composition lubrifiante sans former de précipité ou sans la rendre trouble.

De manière avantageuse, les composés Mo-DTC sont solubles dans une composition lubrifiante dont la température varie de 0°C à 200°C, de préférence de 10°C à 150°C, plus préférentiellement de 20°C à 100°C, encore plus préférentiellement de 40°C à 80°C.

Avantageusement, les compositions lubrifiantes selon l'invention présentent une meilleure stabilité au stockage, notamment au stockage à une température de 0°C.

Avantageusement, la combinaison d'au moins un composé Mo-DTC et d'au moins un composé Mo-DTP dans une composition lubrifiante comprenant une forte teneur en molybdène permet d'effectuer des économies de carburant lorsqu'un moteur tourne au ralenti ou tourne à haut régime.

Dans un mode de réalisation, la composition lubrifiante consiste essentiellement en au moins une huile de base, au moins un composé Mo-DTC, au moins un composé Mo-DTP et dans laquelle la quantité de molybdène apportée par le composé Mo-DTP et le composé Mo-DTC va de 1000 à 2500 ppm en masse par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante et dans laquelle la quantité de molybdène apportée par le composé Mo-DTC est strictement inférieure à 900 ppm en masse par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

### Description détaillée.

#### 10 Composé dithiocarbamate de molybdène

Les composés dithiocarbamate de molybdène (composé Mo-DTC) sont des complexes formés d'un noyau métallique lié à un ou plusieurs ligands, le ligand étant un groupement dithiocarbamate d'alkyles. Ces composés sont bien connus de l'homme du métier.

15 Dans un mode de réalisation, le composé Mo-DTC utilisé dans les compositions selon l'invention peut comprendre de 1 à 40%, de préférence de 2 à 30%, plus préférentiellement de 3 à 28%, encore plus préférentiellement de 4 à 15% en masse de molybdène, par rapport à la masse totale du composé Mo-DTC.

Dans un mode de réalisation, le composé Mo-DTC utilisé dans les compositions  
20 selon l'invention peut comprendre de 1 à 40%, de préférence de 2 à 30%, plus préférentiellement de 3 à 28%, encore plus préférentiellement de 4 à 15% en masse de soufre, par rapport à la masse totale du composé Mo-DTC.

Le composé Mo-DTC utilisé dans la présente invention peut être choisi parmi ceux dont le noyau présente deux atomes de molybdène (aussi appelés Mo-DTC dimériques) et ceux dont le noyau présente trois atomes de molybdène (aussi  
25 appelés Mo-DTC trimériques).

Les composés Mo-DTC trimériques répondent à la formule  $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n$  dans laquelle :

- k représente un nombre entier au moins égal à 4, de préférence allant de 4 à 10, avantageusement de 4 à 7,

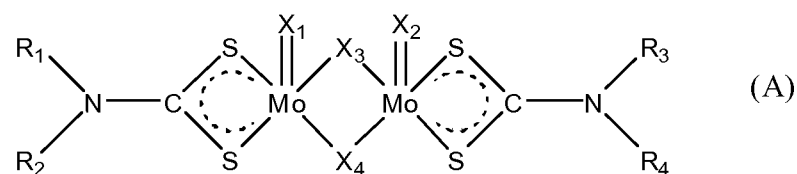
30 - n est un entier allant de 1 à 4, et

- L étant un groupement dithiocarbamate d'alkyles comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, de préférence de 1 à 40 atomes de carbone, avantageusement de 3 à 20 atomes de carbone.

Comme exemples de composés Mo-DTC trimériques, on peut citer les composés et  
35 leurs procédés de préparation tels que décrits dans les documents WO 98/26030 et US 2003/022954.

De préférence, le composé Mo-DTC utilisé dans la composition lubrifiante selon l'invention est un composé Mo-DTC dimérique. Comme exemples de composés Mo-DTC dimériques, on peut citer les composés et leurs procédés de préparation tels que décrits dans les documents EP 0 757 093, EP 0 719 851, EP 0 743 354 ou EP 1 013 749.

Les composés Mo-DTC dimériques correspondent généralement aux composés de formule (A) :



dans laquelle :

- $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , identiques ou différents, représentent indépendamment un groupement hydrocarboné choisi parmi les groupements alkyle, alcényle, aryle, cycloalkyle ou cycloalcényle,
- $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  et  $X_4$ , identiques ou différents, représentent indépendamment un atome d'oxygène ou un atome de soufre.

Par groupement alkyle au sens de l'invention, on entend un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 24 atomes de carbone. Dans un mode de réalisation, le groupement alkyle est choisi dans le groupe formé par le méthyle, l'éthyle, le propyle, l'isopropyle, le n-butyle, l'iso-butyle, le tert-butyle, le n-pentyle, l'iso-pentyle, le néopentyle, l'hexyle, l'heptyle, l'octyle, le nonyle, le décyle, l'undécyle, le dodécyle, le tridécyle, l'isotridécyle, le tétradécyle, l'hexadécyle, le stéaryle, l'icosyle, le docosyle, le tétracosyle, le triacontyle, le 2-éthylhexyle, le 2-butyloctyle, le 2-butyldécyle, 2-hexyloctyle, 2-hexyldécyle, 2-octyldécyle, le 2-hexyldodécyle, le 2-octyldodécyle, le 2-décyltétradécyle, le 2-dodécylhexadécyle, le 2-hexadécyloctadécyle, le 2-tétradécyloctadécyle, le myristyle, le palmityle et le stéaryle.

Par groupement alcényle au sens de la présente invention, on entend un groupement hydrocarboné linéaire ou ramifié comprenant au moins une double liaison et comprenant de 2 à 24 atomes de carbone. Le groupement alcényle peut être choisi parmi le vinyle, l'allyle, le propényle, le butényle, l'isobutényle, le

pentényle, l'isopentényle, l'hexényle, l'heptényle, l'octényle, le nonényle, le décényle, l'undécényle, le dodécényle, le tétradécényle, l'oléique.

Par groupement aryle au sens de la présente invention, on entend un hydrocarbure aromatique polycyclique ou un groupement aromatique qui est substitué ou non par un groupe alkyle. Le groupement aryle comprend de 6 à 24 atomes de carbone. Le groupe aryle peut être par exemple le phényle, le toluyle, le xyle, le cuményle, le mésityle, le benzyle, le phénéthyle, le styryle, le cinnamyle, le benzhydryle, le trityle, l'éthylphényle, le propylphényle, le butylphényle, le pentylphényle, le hexylphényle, le heptylphényle, le octylphényle, le nonylphényle, le decylphenyl, le undecylphenyl, le dodécylphényle, le phénylphényle, le benzylphényle, le phényle-styrène, p-cumylphényle et le naphtyle.

Au sens de la présente invention, les groupes cycloalkyle et les groupes cycloalcényle comprennent, de façon non limitative, le cyclopentyle, le cyclohexyle, le cycloheptyle, le méthylcyclopentyle, le méthylcyclohexyle, le méthylcycloheptyle, le cyclopentényle, le cyclohexényle, le cycloheptényle, le méthylcyclopentenyle, le méthylcyclohexenyle. Les groupes cycloalkyle et les groupes cycloalcényle peuvent comprendre de 3 à 24 atomes de carbone.

De manière avantageuse,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents, représentent indépendamment un groupement alkyle comprenant de 4 à 18 atomes de carbone ou un groupement alcényle comprenant de 2 à 24 atomes de carbone.

Dans un mode de réalisation,  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  et  $X_4$  peuvent être identiques et peuvent représenter un atome de soufre.

Dans un mode de réalisation,  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  et  $X_4$  peuvent être identiques et peuvent être un atome d'oxygène.

Dans un mode de réalisation,  $X_1$  et  $X_2$  peuvent représenter un atome de soufre et  $X_3$  et  $X_4$  peuvent représenter un atome d'oxygène.

Dans un mode de réalisation,  $X_1$  et  $X_2$  peuvent représenter un atome d'oxygène et  $X_3$  et  $X_4$  peuvent représenter un atome de soufre.

Dans un mode de réalisation ; le ratio en nombre d'atomes de soufre par rapport au nombre d'atomes d'oxygène (S/O) du composé Mo-DTC peut varier de (1/3) à (3/1).

Dans un mode de réalisation, le composé Mo-DTC de formule (A) peut être choisi parmi au moins un composé Mo-DTC symétriques, au moins un composé Mo-DTC asymétrique et leur combinaison.

Par composé Mo-DTC symétrique, on entend un composé Mo-DTC de formule (A) dans laquelle les groupements  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  sont identiques.

Par composé Mo-DTC asymétrique, on entend un composé Mo-DTC de formule (A) dans laquelle les groupements  $R_1$  et  $R_2$  sont identiques, les groupements  $R_3$  et  $R_4$  sont identiques et les groupements  $R_1$  et  $R_2$  sont différents des groupements  $R_3$  et  $R_4$ .

De manière avantageuse, le composé Mo-DTC est un mélange d'au moins un composé Mo-DTC symétrique et d'au moins un composé Mo-DTC asymétrique.

10 Dans un mode de réalisation de l'invention,  $R_1$  et  $R_2$ , identiques, représentent un groupement alkyle comprenant de 5 à 15 atomes de carbone et  $R_3$  et  $R_4$ , identiques et différents de  $R_1$  et  $R_2$ , représentent un groupement alkyle comprenant de 5 à 15 atomes de carbone.

15 Dans un mode de réalisation préféré,  $R_1$  et  $R_2$ , identiques, représentent un groupement alkyle comprenant de 6 à 10 atomes de carbone et  $R_3$  et  $R_4$  représentent un groupement alkyle comprenant de 10 à 15 atomes de carbone.

Dans un autre mode de réalisation préféré,  $R_1$  et  $R_2$ , identiques, représentent un groupement alkyle comprenant de 10 à 15 atomes de carbone et  $R_3$  et  $R_4$  représentent un groupement alkyle comprenant de 6 à 10 atomes de carbone.

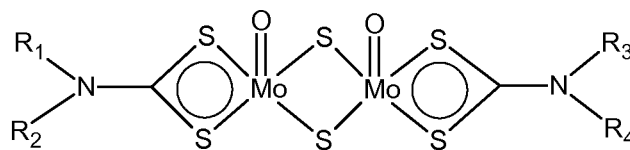
20 Dans un autre mode de réalisation préféré,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$ , identiques, représentent un groupement alkyle comprenant de 5 à 15 atomes de carbone, de préférence de 8 à 13 atomes de carbone.

De manière avantageuse, le composé Mo-DTC est choisi parmi les composés de formule A dans laquelle :

- $X_1$  et  $X_2$  représentent un atome d'oxygène,
- $X_3$  et  $X_4$  représentent un atome de soufre,
- $R_1$  représente un groupement alkyle comprenant 8 atomes de carbone ou un groupement alkyle comprenant 13 atomes de carbone,
- 30 -  $R_2$  représente un groupement alkyle comprenant 8 atomes de carbone ou un groupement alkyle comprenant 13 atomes de carbone,
- $R_3$  représente un groupement alkyle comprenant 8 atomes de carbone ou un groupement alkyle comprenant 13 atomes de carbone,
- $R_4$  représente un groupement alkyle comprenant 8 atomes de carbone ou un
- 35 groupement alkyle comprenant 13 atomes de carbone.



Ainsi, de manière avantageuse, le composé Mo-DTC est choisi parmi les composés de formule (A1 )



(A1 )

- 5 dans laquelle les groupements  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  sont tels que définis pour la formule (A).

Avantageusement, le composé Mo-DTC est un mélange :

- 10 - d'un composé Mo-DTC de formule (A1 ) dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent un groupement alkyle comprenant 8 atomes de carbone,  
 - d'un composé Mo-DTC de formule (A1 ) dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent un groupement alkyle comprenant 13 atomes de carbone, et  
 - d'un composé Mo-DTC de formule (A1) dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$  représentent un groupement alkyle comprenant 13 atomes de carbone et  $R_3$  et  $R_4$  représentent un  
 15 groupement alkyle comprenant 8 atomes de carbone, et/ou  
 - d'un composé Mo-DTC de formule (A1) dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$  représentent un groupement alkyle comprenant 8 atomes de carbone et  $R_3$  et  $R_4$  représentent un groupement alkyle comprenant 13 atomes de carbone.

Comme exemples de composés Mo-DTC, on peut citer les produits Molyvan L,  
 20 Molyvan 807 ou Molyvan 822 commercialisés par la société R.T Vanderbilt Compagny ou les produits Sakura-lube 200, Sakura-lube 165, Sakura-lube 525 ou Sakura-lube 600 commercialisés par la société Adeka.

Le composé Mo-DTC utilisé dans les compositions de l'invention permet notamment de diminuer le coefficient de frottement en régimes de lubrification limite et mixte.  
 25 Sans être lié à une théorie en particulier, ce composé s'adsorbe sur les surfaces métalliques pour former un film antifricction à faible résistance au cisaillement.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la quantité de molybdène apportée par le ou les composés Mo-DTC dans la composition peut être supérieure ou égale à  
 30 500 ppm et peut être inférieure ou égale à 800 ppm, de préférence inférieure ou égale à 700 ppm, plus préférentiellement inférieure ou égale à 600 ppm en masse par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

La quantité de molybdène apportée par le ou les composés Mo-DTC à la composition lubrifiante peut être mesurée à l'aide la méthode ISO NFT 60106.

Composé dithiophosphate de molybdène

Les composés dithiophosphate de molybdène (Mo-DTP) sont des complexes formés par d'un noyau métallique lié à un ou plusieurs ligands, le ligand étant un groupement dithiophosphate d'alkyles. Ces composés sont bien connus de l'homme du métier.

Dans un mode de réalisation, le composé Mo-DTP utilisé dans les compositions selon l'invention peut comprendre de 1 à 40%, de préférence de 2 à 30%, plus préférentiellement de 3 à 28%, encore plus préférentiellement de 4 à 15%, avantageusement de 5 à 12% en masse de molybdène, par rapport à la masse totale du composé Mo-DTP.

Dans un mode de réalisation, le composé Mo-DTP utilisé dans les compositions selon l'invention peut comprendre de 1 à 40%, de préférence de 2 à 30%, plus préférentiellement de 3 à 28%, encore plus préférentiellement de 4 à 15% en masse de soufre, par rapport à la masse totale du composé Mo-DTP.

Dans un mode de réalisation, le composé Mo-DTP utilisé dans les compositions selon l'invention peut comprendre de 1 à 10%, de préférence de 2 à 8%, plus préférentiellement de 3 à 6% en masse de phosphore, par rapport à la masse totale du composé Mo-DTP.

Le composé Mo-DTP utilisé dans la présente invention peut être choisi parmi les composés dont la structure comprend deux atomes de molybdène (aussi appelé Mo-DTP dimériques) et ceux dont la structure comprend trois atomes de molybdène (aussi appelés Mo-DTP trimériques).

Le composé Mo-DTP trimérique répond à la formule suivante  $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n$  dans laquelle :

- k représente un nombre entier au moins égal à 4, de préférence de 4 à 10, avantageusement de 4 à 7,
- n représente un entier allant de 1 à 4, et
- L représente un groupement dithiophosphate d'alkyles comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, de préférence de 1 à 40 atomes de carbone, avantageusement de 3 à 20 atomes de carbone.

Comme exemples de composés Mo-DTP trimériques selon l'invention, on peut citer les composés et leurs procédés de préparation tels que décrits dans les documents WO 98/26030 et US 2003/022954.

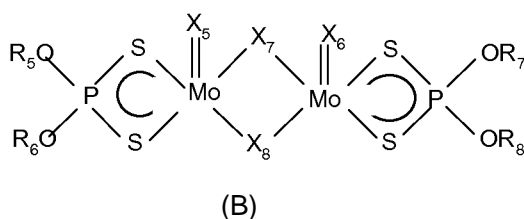
De manière avantageuse, le composé Mo-DTP utilisé dans le cadre de l'invention est un composé Mo-DTP dimérique.

Comme exemples de composés Mo-DTP dimériques, on peut citer les composés tels que décrits dans les documents EP 0 757 093 ou EP 0 743 354.

5

Les Mo-DTC dimériques correspondent généralement aux composés de formule (B) :

10



dans laquelle :

15

- $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  et  $R_8$ , identiques ou différents, représentent indépendamment un groupement hydrocarboné choisi parmi les groupements alkyle, alcényle, aryle, cycloalkyle ou cycloalcényle,
- $X_5$ ,  $X_6$ ,  $X_7$  et  $X_8$ , identiques ou différents, représentent indépendamment un atome d'oxygène ou un atome de soufre.

20

Dans un mode de réalisation,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  et  $R_8$ , identiques ou différents, représentent indépendamment un groupement alkyle comprenant de 4 à 18 atomes de carbone ou un groupement alcényle comprenant de 2 à 24 atomes de carbone.

Dans un mode de réalisation,  $X_5$ ,  $X_6$ ,  $X_7$  et  $X_8$  peuvent être identiques et peuvent représenter un atome de soufre.

25

Dans un autre mode de réalisation,  $X_5$ ,  $X_6$ ,  $X_7$  et  $X_8$  peuvent être identiques et peuvent représenter un atome d'oxygène.

Dans un autre mode de réalisation,  $X_5$  et  $X_6$  peuvent représenter un atome de soufre et  $X_7$  et  $X_8$  peuvent représenter un atome d'oxygène.

30

Dans un autre mode de réalisation,  $X_5$  et  $X_6$  peuvent représenter un atome d'oxygène et  $X_7$  et  $X_8$  peuvent représenter un atome de soufre.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le composé Mo-DTP est choisi parmi les composés de formule (B) dans laquelle :

35

- $X_5$  et  $X_6$  représentent un atome d'oxygène,
- $X_7$  et  $X_8$  représentent un atome de soufre,
- $R_5$  représente un groupement alkyle comprenant de 4 à 12 atomes de carbone, de préférence de 6 à 10 atomes de carbone,

- R<sub>6</sub> représente un groupement alkyle comprenant de 4 à 12 atomes de carbone, de préférence de 6 à 10 atomes de carbone,

- R<sub>7</sub> représente un groupement alkyle comprenant de 4 à 12 atomes de carbone, de préférence de 6 à 10 atomes de carbone,

5 - R<sub>8</sub> représente un groupement alkyle comprenant de 4 à 12 atomes de carbone, de préférence de 6 à 10 atomes de carbone.

De manière avantageuse, le composé Mo-DTP est choisi parmi les composés de formule (B) dans laquelle :

- X<sub>5</sub> et X<sub>6</sub> représentent un atome d'oxygène,

10 - X<sub>7</sub> et X<sub>8</sub> représentent un atome de soufre,

- R<sub>5</sub> représente un groupement ethylhexyle,

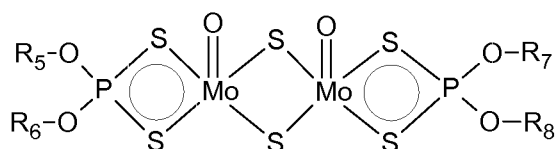
- R<sub>6</sub> représente un groupement ethylhexyle,

- R<sub>7</sub> représente un groupement ethylhexyle,

- R<sub>8</sub> représente un groupement ethylhexyle.

15

De manière avantageuse, le composé Mo-DTP est choisi parmi les composés de formule (B1 )



20

(B1 )

dans laquelle R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> sont tels que définis pour la formule (B).

Comme exemples de composés Mo-DTP, on peut citer le produit Molyvan L commercialisé par la société R.T Vanderbilt Compagny ou les produits Sakura-lube 300 ou Sakura-lube 3 10G commercialisés par la société Adeka.

25

Dans un mode de réalisation, la quantité de molybdène apportée par le composé Mo-DTC et par le composé Mo-DTP est d'au moins 1100 ppm, de préférence au moins 1200 ppm, de préférence d'au moins 1300 ppm, de préférence d'au moins 1400 ppm, de préférence d'au moins 1500 ppm en masse par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

30

De manière avantageuse, la quantité de molybdène apportée par le composé Mo-DTC et par le composé Mo-DTP va de 1000 ppm à 2500 ppm, de préférence, de 1100 ppm à 2000, plus préférentiellement de 1200 ppm à 1800 ppm, encore plus

préférentiellement de 1300 ppm à 1500 ppm, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

- 5 Le composé Mo-DTP utilisé dans les compositions de l'invention en combinaison avec le composé Mo-DTC permettent notamment d'obtenir des compositions lubrifiantes présentant de bonnes propriétés de stockage et simultanément maintiennent ou améliorent ses propriétés d'économie de carburants. Avantageusement, le composé Mo-DTP permet de solubiliser le composé Mo-DTC dans des compositions lubrifiantes ayant une forte teneur en molybdène.
- 10 La quantité de molybdène apportée par le ou les composés Mo-DTP dans la composition lubrifiante peut être mesurée à l'aide de la méthode ISO NFT 60106. La quantité totale de molybdène dans la composition lubrifiante est d'au moins 1000 ppm par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, de préférence de 1000 à 2000 ppm, avantageusement de 1400 à 2000 ppm.
- 15 La quantité totale de molybdène dans la composition lubrifiante est mesurée selon la méthode ISO NFT 60106. La différence entre la quantité totale de molybdène dans la composition lubrifiante et la quantité de molybdène apporté par le composé Mo-DTC et le composé Mo-DTP peut provenir d'autres composés comprenant du molybdène et présents dans la composition lubrifiante. Comme exemples de composés comprenant du molybdène
- 20 autres que les composés Mo-DTC et Mo-DTP selon l'invention, on peut citer les composés tels que décrits dans le document EP 2 078 745. Comme exemple particulier de composés comprenant du molybdène autres que les composés Mo-DTC et Mo-DTP selon l'invention, on peut citer notamment les complexes
- 25 succinimide à base de molybdène.

#### Huiles de base

- La composition lubrifiante selon la présente invention comprend au moins une huile de base pouvant être choisie parmi les huiles de base des groupes I à V tels que
- 30 définis dans la classification API (American Petroleum Institute) ou son équivalent européen : la classification ATIEL (Association Technique de l'Industrie Européenne des Lubrifiants) ou leurs mélanges.
- L'huile de base ou le mélange d'huiles de base peut être d'origine naturelle ou synthétique.
- 35 L'huile de base ou le mélange d'huiles de base peut représenter au moins 50 %, de préférence au moins 60%, plus préférentiellement au moins 70 %, encore plus

préférentiellement au moins 80%, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

Le tableau ci-dessous décrit les groupes des huiles de base selon la classification API (Publication API n°1509 Engine Oil Licencing and Certification System appendix E, 14th Edition, December 1996).

5

	Teneur en hydrocarbures saturés	Teneur en soufre	Indice de viscosité (VI)
Groupe I Huiles minérales	< 90 %	> 0.03 %	$80 \leq VI < 120$
Groupe II Huiles hydrocraquées	$\geq 90$ %	$\leq 0.03$ %	$80 \leq VI < 120$
Groupe III Huiles hydrocraquées ou hydro-isomérisées	$\geq 90$ %	$\leq 0.03$ %	$\geq 120$
Groupe IV	(PAO) Polyalphaoléfines		
Groupe V	Esters et autres bases non incluses dans les bases des groupes I à IV		

Les huiles des groupes I à V peuvent être des huiles d'origine végétale, animale, ou minérale. Les huiles de base dites minérales incluent tous types de bases obtenues par distillation atmosphérique et sous vide du pétrole brut, suivie d'opérations de raffinage telles qu'extraction au solvant, désalphaltage, déparaffinage au solvant, hydrotraitement, hydrocraquage et hydroisomérisation, hydrofinition.

10

L'huile de base de la composition selon l'invention peut également être une huile synthétique, telle que certains esters d'acides carboxyliques et d'alcools ou des polyalphaoléfines. Les polyalphaoléfines utilisées comme huile de base, et qui se distinguent des polyalphaoléfines lourdes pouvant également être présentes dans les compositions selon l'invention, peuvent par exemple être obtenues à partir de monomères ayant de 4 à 32 atomes de carbone (par exemple octène, décène), et avoir une viscosité à 100°C allant de 1,5 à 15 cSt (mesurée selon la norme internationale ASTM D445).

15

20

Des mélanges d'huiles synthétiques et minérales peuvent également être employés.

De manière avantageuse, la composition selon l'invention est formulée pour obtenir une viscosité cinématique à 100°C (KV100) allant de 4 à 25 cSt, de

25

préférence de 5 à 22 cSt, plus préférentiellement de 5 à 13 cSt mesurée selon la norme internationale ASTM D445.

5 De manière avantageuse, la composition selon l'invention est formulée pour présenter un indice de viscosité VI supérieur ou égal à 140, préférentiellement supérieur ou égal à 150, plus préférentiellement supérieur ou égal à 160.

L'invention a également pour objet une huile, préférentiellement une huile moteur comprenant une composition lubrifiante selon l'invention.

10 L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour la composition lubrifiante s'applique également à l'huile selon l'invention.

Dans un mode de réalisation, l'huile selon l'invention peut être de grade OW-20 et 5W-30 selon la classification SAEJ300, caractérisée par une viscosité cinématique à 100°C (KV100) allant de 5,6 à 12,5 cSt mesurée selon la norme internationale  
15 ASTM D445.

Dans un autre mode de réalisation, l'huile selon l'invention peut être caractérisée par un indice de viscosité, mesurée selon la norme internationale ASTM D2230, supérieur ou égal à 130, de préférence supérieur ou égal à 150, plus préférentiellement supérieur ou égal à 160.

20 Pour formuler une huile moteur, on pourra avantageusement utiliser des huiles de base ayant une teneur en soufre inférieure à 0,3 % par exemple des huiles minérales de groupe III, et des bases synthétiques exemptes de soufre, préférentiellement de groupe IV, ou leur mélange.

#### 25 Autres additifs

Selon un mode de réalisation, la composition lubrifiante selon l'invention peut en outre comprendre au moins un additif. L'additif peut être choisi parmi le groupe formé par les additifs anti-usure, les additifs extrême pression, les antioxydants, les détergents surbasés ou non, les polymères améliorant l'indice de viscosité, les  
30 améliorants de point d'écoulement, les dispersants, les anti-mousse, les épaississants et leurs mélanges. Le ou les additifs peuvent être introduits isolément et/ou inclus dans des paquets d'additifs. L'ajout du ou des additifs choisis dépendent de l'utilisation de la composition lubrifiante. Ces additifs et leur emploi en fonction de la finalité de la composition lubrifiante sont bien connus de l'homme du  
35 métier.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le ou les additifs sont adaptés à une utilisation comme huile moteur.

Dans un mode de réalisation, la composition lubrifiante peut comprendre en outre au moins un additif anti-usure, au moins un additif extrême pression ou leur mélange. Les additifs anti-usure et extrême pression protègent les surfaces en frottement par formation d'un film protecteur adsorbé sur ces surfaces. Il existe une grande variété d'additifs anti-usure, mais la catégorie la plus utilisée dans les compositions lubrifiantes, notamment pour huile moteur, est celle des additifs phosphosoufrés comme les alkylthiophosphates métalliques, en particulier les alkylthiophosphates de zinc, et plus spécifiquement les dialkyldithiophosphates de zinc ou ZnDTP. Les composés préférés sont de formule  $Zn((SP(S)(OR_9)(OR_{10}))_2$ , où  $R_9$  et  $R_{10}$ , identiques ou différents, représentent indépendamment un groupement alkyle, comportant préférentiellement de 1 à 18 atomes de carbone. Les phosphates d'amines sont également des additifs anti-usure qui peuvent être employés dans les compositions lubrifiantes selon l'invention. Toutefois, le phosphore apporté par ces additifs agit comme poison des systèmes catalytiques des automobiles car ces additifs sont générateurs de cendres. On peut minimiser ces effets en substituant partiellement les phosphates d'amines par des additifs n'apportant pas de phosphore, tels que, par exemple, les polysulfures, notamment les oléfines soufrées.

Dans un mode de réalisation, notamment pour une application moteur, les additifs anti-usure et extrême-pression peuvent être présents dans l'huile à des teneurs allant de 0,01 à 6 % en masse, préférentiellement de 0,05 et 4%, préférentiellement de 0,1% à 2% par rapport à la masse totale de l'huile.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la composition lubrifiante peut comprendre, en outre, au moins un modificateur de frottement supplémentaire. L'additif modificateur de frottement supplémentaire peut être un composé apportant des éléments métalliques ou bien un composé sans cendres. Parmi les composés apportant des éléments métalliques, on peut citer les complexes de métaux de transition tels que Mo (autres qu'un composé Mo-DTC ou qu'un composé Mo-DTP), Sb, Sn, Fe, Cu, Zn, dont les ligands peuvent être des composés hydrocarbonés contenant des atomes d'oxygène, azote, soufre ou phosphore. Les modificateurs de frottement sans cendres sont d'origine organique et peuvent être choisis parmi les monoesters d'acides gras et de polyols, les aminés alcoylées, les aminés alcoylées grasses, les époxydes gras, les époxydes gras de borate; les aminés grasses ou les esters de glycérol d'acide gras. Par « gras » ou « grasse(s) » on entend au sens de la présente invention un groupement hydrocarboné comprenant de 10 à 24 atomes de carbone.



Dans un mode de réalisation, l'additif modificateur de frottement supplémentaire peut être présent à des teneurs allant de 0,01 à 2 % en masse, préférentiellement de 0,1 à 1,5% dans la composition lubrifiante, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

- 5 Dans un mode de réalisation pour une application moteur, l'additif modificateur de frottement supplémentaire peut être présent dans l'huile moteur à des teneurs allant de 0,01 à 5 % en masse, préférentiellement de 0,1 à 2% dans des huiles moteur, par rapport à la masse totale de l'huile moteur.
- 10 Dans un mode de réalisation, la composition lubrifiante peut comprendre, en outre, au moins un additif antioxydant. Les additifs antioxydants retardent la dégradation des huiles en service, dégradation qui peut notamment se traduire par la formation de dépôts, la présence de boues, ou une augmentation de la viscosité de l'huile. Les additifs antioxydants agissent notamment comme inhibiteurs radicalaires ou
- 15 destructeurs d'hydroperoxydes. Parmi les antioxydants couramment employés, on peut citer les antioxydants de type phénolique ou aminé. Certains de ces additifs, par exemple les phosphosoufrés, peuvent être générateurs de cendres. Les antioxydants phénoliques peuvent être sans cendres, ou bien être sous forme de sels métalliques neutres ou basiques. Typiquement, ce sont des composés
- 20 contenant un groupement hydroxyle stériquement encombré, par exemple lorsque deux groupements hydroxyles sont en position ortho ou para l'un par rapport à l'autre, ou que le phénol est substitué par un groupe alkyl comportant au moins 6 atomes de carbone. Les composés aminés sont une autre classe d'antioxydants pouvant être utilisés, éventuellement en combinaison avec les antioxydants
- 25 phénoliques. Des exemples typiques sont les aminés aromatiques, de formule  $R_{11}R_{12}R_{13}N$ , dans laquelle  $R_{11}$  représente un groupement aliphatique ou un groupement aromatique éventuellement substitué,  $R_{12}$  représente un groupement aromatique éventuellement substitué,  $R_{13}$  représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement aryle ou un groupement de formule  $R_{14}S(0)_xR_{15}$ ,
- 30 où  $R_{14}$  représente un groupe alkylène ou un groupement alkenylène,  $R_{12}$  représente un groupe alkyle, un groupe alcényle ou un groupement aryle et  $x$  représente un nombre entier égal à 0, 1 ou 2. Des alkyl phénols sulfurisés ou leurs sels de métaux alcalins et alcalino terreux peuvent également être utilisés comme antioxydants. Une autre classe d'antioxydants est celle des composés cuivrés solubles dans
- 35 l'huile, par exemples les thio- ou dithiophosphates de cuivre, les sels de cuivre et d'acides carboxyliques, les dithiocarbamates, les sulphonates, les phénates, les

acétylacétonates de cuivre. Les sels de cuivre I et II, d'acide ou d'anhydride succiniques peuvent également être utilisés.

La composition lubrifiante selon l'invention peut contenir tous types d'additifs antioxydants connus de l'homme du métier. De manière avantageuse, les antioxydants sans cendres sont utilisés.

Dans un mode de réalisation, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre de 0,5 à 2% d'au moins un additif antioxydant en poids par rapport à la masse totale de la composition lubrifiant.

Dans un mode de réalisation, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre, en outre, un additif détergent. Les additifs détergents réduisent notamment la formation de dépôts à la surface des pièces métalliques par dissolution des produits secondaires d'oxydation et de combustion. Les détergents utilisables dans la composition lubrifiante selon l'invention sont bien connus de l'homme de métier. Les détergents communément utilisés dans la formulation de compositions lubrifiantes peuvent être des composés anioniques comportant une longue chaîne hydrocarbonée lipophile et une tête hydrophile. Le cation associé est typiquement un cation métallique d'un métal alcalin ou alcalino-terreux. Les détergents sont préférentiellement choisis parmi les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux d'acides carboxyliques, sulfonates, salicylates, naphtéates, ainsi que les sels de phénates. Les métaux alcalins et alcalino-terreux sont préférentiellement le calcium, le magnésium, le sodium ou le baryum. Ces sels métalliques peuvent contenir le métal en quantité approximativement stœchiométrique ou bien en excès (en quantité supérieure à la quantité stœchiométrique). Dans ce dernier cas, ces détergents sont dits détergents surbasés. Le métal en excès, apportant le caractère surbasé au détergent, se présente sous la forme de sels métalliques insolubles dans l'huile, par exemple carbonate, hydroxyde, oxalate, acétate, glutamate, préférentiellement carbonate.

Dans un mode de réalisation, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre de 2 à 4% en poids de détergent, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

Dans un mode de réalisation, la composition lubrifiante peut comprendre en outre au moins un polymère améliorant l'indice de viscosité. Les polymères améliorant l'indice de viscosité permettent notamment de garantir une bonne tenue à froid et une viscosité minimale à haute température, pour formuler notamment des huiles multigrades. On peut citer parmi ces composés les esters polymères, les oléfines

copolymères (OCP), les homopolymères ou copolymères du styrène, du butadiène ou de l'isoprène, hydrogénés ou non, les polyméthacrylates (PMA).

Dans un mode de réalisation, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre de 1 à 15 % en masse de polymères améliorant l'indice de viscosité, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

Dans un mode de réalisation pour une application moteur, l'huile moteur selon l'invention comprend de 0,1 à 10 % en masse de polymères améliorant l'indice de viscosité, par rapport à la masse totale de l'huile moteur, de préférence de 0,5 à 5 %, préférentiellement de 1 à 2 %.

Dans un mode de réalisation, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre en outre au moins un additif abaisseur de point d'écoulement. Les additifs abaisseurs de point d'écoulement améliorent notamment le comportement à froid des huiles, en ralentissant la formation de cristaux de paraffine. Comme exemple d'additifs abaisseurs de point d'écoulement, on peut citer les polyméthacrylates d'alkyle, des polyacrylates, des polyarylamides, des polyalkylphénols, des polyalkylnaphtalènes, des polystyrènes alkylés.

Dans un mode de réalisation, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre, en outre, au moins un additif dispersant. Les dispersants assurent notamment le maintien en suspension et l'évacuation des contaminants solides insolubles constitués par les produits secondaires d'oxydation qui se forment lorsqu'une composition lubrifiante est en service. Les additifs dispersant peuvent être choisis dans les groupes formés par les succinimides, les PIB (polyisobutènes) succinimides, les Bases de Mannich.

Dans un mode de réalisation, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre de 5 à 8 % en masse de dispersants, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

### Les pièces

La composition lubrifiante selon l'invention peut lubrifier au moins une pièce mécanique ou un organe mécanique, notamment des roulements, des engrenages, des joints de cardan, des transmissions, le système pistons/segments/chemises, les arbres à came, l'embrayage, les boîtes de vitesse manuelles ou automatiques, les culbuteurs, les carters etc.

L'invention a également pour objet un procédé pour réduire les pertes d'énergie par frottement d'une pièce mécanique, ledit procédé comprenant au moins une étape de mise en contact d'une pièce mécanique avec une composition lubrifiante selon l'invention.

- 5 L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour la composition lubrifiante s'applique également au procédé pour réduire les pertes d'énergie par frottement d'une pièce mécanique selon l'invention.

- 10 L'invention a également pour objet un procédé pour réduire la consommation de carburant d'un véhicule, le procédé comprenant au moins une étape de mise en contact d'une composition lubrifiante selon l'invention avec au moins une pièce mécanique du moteur du véhicule.

- L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour la composition lubrifiante s'applique également au procédé pour réduire la consommation de carburant d'un véhicule selon l'invention.
- 15

L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition lubrifiante selon l'invention pour réduire la consommation de carburant de véhicules.

- L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour la composition lubrifiante s'applique également à l'utilisation pour réduire la consommation de carburant de véhicules selon l'invention.
- 20

Les véhicules peuvent comprendre un moteur à combustion interne à deux ou quatre temps.

- Les moteurs peuvent être des moteurs à essence ou des moteurs diesel destinés à être alimentés par de l'essence ou du diesel classique. Par « essence classique » ou par « diesel classique », on entend au sens de la présente invention des moteurs qui sont alimentés par un carburant obtenu après raffinage d'une huile d'origine minérale (tel que le pétrole par exemple). Les moteurs peuvent aussi être des moteurs à essence ou des moteurs à diesel modifiés pour être alimentés par un carburant à base d'huiles issues de matières renouvelables telles que les carburants à base d'alcool ou le carburant biodiesel.
- 25
- 30

Les véhicules peuvent être des véhicules légers tels que des automobiles, des motos, des poids lourds, des engins de travaux, des navires.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition lubrifiante selon l'invention pour réduire les pertes d'énergie par frottement d'une pièce métallique, préférentiellement dans les roulements, les engrenages ou les joints de cardan.

L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour la composition lubrifiante s'applique également à l'utilisation pour réduire les pertes d'énergie par frottement d'une pièce métallique selon l'invention.

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

10

### Exemples

On a préparé les compositions lubrifiantes A et B (comparatif) et les compositions lubrifiantes C, D et E (selon l'invention) à partir des constituants suivants:

- 15 - une huile de base de groupe III ayant une viscosité cinématique à 100°C (KV100) égale à 4,18 cSt (mesurée selon la norme internationale ASTM D445),
- un polymère améliorant l'indice de viscosité qui est un polymère styrène/isoprène hydrogéné étoilé (SV) de la gamme Shellvis® de Shell,
- un polymère améliorant l'indice de viscosité qui est un polyméthacrylate (PMA),
- 20 commercialisé sous le nom Viscoplex 3-200 par la société Evonik RohMax
- un paquet d'additifs comprenant un mélange de détergents carboxylate/sulfonate, un dispersant de type PIB succinimide, un additif anti-usure de type ZnDTP et un antioxydant de type diphénylamine (commercialisé sous le nom Irganox L57 par la société Chemtura),
- 25 - un composé dithiocarbamate de molybdène comprenant 10% en masse de Mo commercialisé par la société Adeka sous le nom de Sakura-lube 525.
- un composé dithiophosphate de molybdène comprenant 9% en masse de Mo commercialisé par la société Adeka sous le nom de Sakura-lube 300.

30 Les pourcentages massiques des différents constituants des compositions lubrifiantes testées sont donnés dans le Tableau I ci-dessous.

Tableau I

	<b>A</b> <b>(comparatif)</b>	<b>B</b> <b>(comparatif)</b>	<b>C</b> <b>(invention)</b>	<b>D</b> <b>(invention)</b>	<b>E</b> <b>(invention)</b>
Huile de base	82,57	81,87	81,76	81,79	81,17
Paquet d'additifs	9,33	9,33	9,33	9,33	9,33
PMA	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
SV	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
MoDTC	0,8	1,5	0,5	0,7	0,7
MoDTP	-	-	1,11	0,88	1,5
Total	100	100	100	100	100
Quantité totale en Mo mesurée dans la composition (ppm)	850	1500	1500	1500	2000

Test de stabilité :

- 5 Un flacon en verre fermé hermétiquement et comprenant 100 g de la composition lubrifiante à tester a été placé dans un réfrigérateur à une température de 0°C. Après une période d'une semaine, l'aspect visuel de la composition lubrifiante a été observé.

On a considéré que la composition était stable si elle restait limpide et qu'il n'y avait pas de dépôt formé au fond du flacon.

- 10 On a considéré que la composition lubrifiante n'était pas stable si elle était trouble et/ou si des dépôts se formaient au fond du flacon.

Les résultats sont présentés dans le tableau II ci-dessous.

Tableau II

	Composition	Stabilité
850 ppm Mo (MoDTC)	A	Oui
1500 ppm Mo (MoDTC)	B	Non
1500 ppm Mo (500 ppm MoDTC/1000 ppm MoDTP)	C	Oui
1500 ppm Mo (700 ppm MoDTC/800 ppm MoDTP)	D	Oui
2000 ppm Mo (700 ppm MoDTC/1300 ppm MoDTP)	E	Oui

Les résultats montrent que les compositions selon l'invention présentent une bonne stabilité.

5

#### Test d'économie de carburant.

Ce test était basé sur l'utilisation d'un banc moteur entraîné.

II s'agissait d'un banc moteur V6 3L Essence entraîné avec :

- 10 - une gamme de température huile et eau moteur de 50°C et 80°C représentatif des cycles d'homologation cibles : NEDC (correspondant au cycle de mesure d'émission polluante de référence en Europe) et JC08 (correspondant au cycle de mesure d'émission polluante de référence au Japon),
- 15 - une gamme de régime moteur de 500 tr/min à 3000 tr/min représentatif des cycles d'homologation cibles : NEDC et JC08.

Ce test inclut l'encadrement par une huile de référence pour suivre une dérive éventuelle du moyen d'essai et pour évaluer un niveau de gain par rapport à l'huile de référence.

20

L'huile de référence était une huile commerciale 0W20 ILSAC GF4 préconisée par le constructeur sur ce moteur.

Les gains en frottement sont exprimés dans le tableau III comme étant la moyenne à 50°C et 80°C des gains en frottement par rapport à l'huile de référence sur les

25 plages de régimes définis.

Il a été établi qu'un écart de 0,4% entre deux compositions permet de distinguer significativement les propriétés d'économie de carburant de ces compositions.

5 Tableau III

Composition	Mo (ppm)	Ralenti 550/800 trm	Faible régime 800/1600 trm	Haut régime 1600/2400 trm	Stabilité
<b>A</b>	850ppm Mo (MoDTC)	0,0% (Réf)	0,0% (Réf)	0,0% (Réf)	Oui
<b>B</b>	1500ppm Mo (MoDTC)	1,9%	1,1%	0,7%	Non
<b>C</b>	1500ppm Mo (MoDTC/MoDTP)	3,9%	1,9%	0,9%	Oui

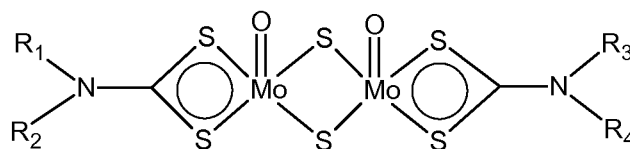
Les résultats montrent que la composition lubrifiante selon l'invention présente à la fois de bonnes propriétés de stabilité ainsi que de bonnes propriétés d'économies de carburant.

- 10 Il est à noter que ces économies de carburant sont obtenues lorsque le moteur tourne au ralenti, c'est à dire entre 550 et 800 tours par minute (trm) à 80°C mais également lorsque le moteur tourne à haut régime c'est-à-dire entre 1600 et 2400 tours par minute (trm) à 80°C



### Revendications

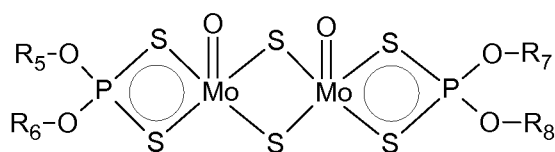
1. Composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base, au moins un composé dithiocarbamate de molybdène, au moins un composé dithiophosphate de molybdène et dans laquelle :
  - la quantité de molybdène apportée par le composé dithiophosphate de molybdène et par le composé dithiocarbamate de molybdène va de 1000 à 2500 ppm en masse par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, et
  - la quantité de molybdène apportée par le composé dithiocarbamate de molybdène est strictement inférieure à 900 ppm en masse par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.
2. Composition lubrifiante selon la revendication 1 dans laquelle la quantité de molybdène apportée par le composé dithiophosphate de molybdène et par le composé dithiocarbamate de molybdène va de 1100 à 2000 ppm en masse par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, de préférence de 1200 à 1800 ppm, plus préférentiellement de 1300 à 1500 ppm.
3. Composition lubrifiante selon la revendication 1 ou 2 comprenant au moins un composé dithiocarbamate de molybdène de formule (A1) :



(A1)

- 25 dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , identiques ou différents, représentent indépendamment un groupement alkyle comportant de 4 à 18 atomes de carbone.
4. Composition lubrifiante selon la revendication 3 comprenant au moins un composé dithiocarbamate de molybdène de formule (A1) symétrique dans laquelle les groupements  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  sont identiques.

5. Composition lubrifiante selon la revendication 3 comprenant au moins un composé dithiocarbamate de molybdène de formule (A1) asymétrique dans laquelle :
- les groupements  $R_1$  et  $R_2$  sont identiques,
  - les groupements  $R_3$  et  $R_4$  sont identiques, et
  - les groupements  $R_1$  et  $R_2$  sont différents des groupements  $R_3$  et  $R_4$ .
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 5 comprenant au moins un composé dithiocarbamate de molybdène de formule (A1) symétrique et au moins un composé dithiocarbamate de molybdène de formule (A1) asymétrique.
7. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans laquelle la quantité de molybdène apportée par le composé dithiocarbamate de molybdène est supérieure ou égale à 500 ppm et inférieure ou égale à 800 ppm en masse par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, de préférence inférieure ou égale à 700 ppm, plus préférentiellement inférieure ou égale à 600 ppm.
8. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans laquelle le composé dithiophosphate de molybdène a pour formule générale la formule (B1) suivante :



(B1)

dans laquelle  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ , identiques ou différents, représentent indépendamment un groupement alkyle comportant de 4 à 18 atomes de carbone.

9. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 comprenant en outre au moins un additif choisi parmi les détergents, les additifs anti-usure, les additifs extrême pression, les antioxydants, les

polymères améliorant l'indice de viscosité, les améliorants de point d'écoulement, les dispersants, les anti-mousse, les épaississants et leurs mélanges.

- 5      10. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ayant une viscosité cinématique à 100°C mesurée selon la norme ASTM D445 de 4 à 25 cSt, préférentiellement de 5 à 22 cSt, avantageusement de 5 à 13 cSt.
- 10      11. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 ayant un indice de viscosité supérieur ou égal à 140, préférentiellement supérieur ou égal à 150, avantageusement supérieur ou égal à 160.
- 15      12. Huile moteur comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.
- 20      13. Utilisation d'une composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour réduire la consommation de carburant de véhicules.
- 25      14. Utilisation d'une composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour réduire les pertes d'énergie par frottement dans les roulements, les engrenages, les joints de cardans.
- 30      15. Procédé de réduction des pertes d'énergie par frottement d'une pièce mécanique comprenant au moins une étape de mise en contact d'une pièce mécanique avec une composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.
- 30      16. Procédé pour réduire la consommation de carburant d'un véhicule comprenant au moins une étape de mise en contact d'une pièce mécanique du moteur du véhicule avec une composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/073951

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C10M141/10

ADD. C10N30/06 C10N40/25 C10N10/12

According to International Patent Classification (IPC) onto both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification System followed by classification symbols)

C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal , WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012/184473 AI (BOFFA ALEXANDER B [US] ET AL) 19 July 2012 (2012-07-19) paragraph [0004] ; example 12 -----	1-16
X	US 5 627 146 A (TANAKA NORIYOSHI [JP] ET AL) 6 May 1997 (1997-05-06)	1, 3, 5, 8-10, 12-16
Y	claims 1, 2, 12; example 55; table 1 -----	2, 4, 6, 7, 11
A	DATABASE WPI Week 201068 Thomson Scientif ic, London, GB; AN 2010-M89316 XP002695232, 6 wo 2010/114209 AI (CHANG AM LS CO LTD) 7 October 2010 (2010-10-07) abstract ----- -/- .	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Spécial catégories of cited documents :

"A" document defining the général state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other spécial reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 December 2013

Date of mailing of the international search report

08/01/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, Samuel

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/073951

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>ROUNDS F: "Effects of Organic Molybdenum Compounds on the Friction and Wear Observed with ZDP-Containing Lubricant Blends", 35TH STLE/ASME TRIBOLOGY CONFERENCE, , 16 October 1989 (1989-10-16) , pages 345-354, XP007916401 , tables 1-3</p> <p>-----</p>	<p>2,4,6,7 , 11</p>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/073951

Patent document cited in search report			Publication date		Patent family member(s)		Publication date	
US 2012184473	AI	19-07-2012	CA	2645411	AI	20-06-2009		
			EP	2078745	AI	15-07-2009		
			JP	2009149890	A	09-07-2009		
			SG	153756	AI	29-07-2009		
			SG	173314	AI	29-08-2011		
			US	2009163392	AI	25-06-2009		
			US	2010331224	AI	30-12-2010		
			US	2012184473	AI	19-07-2012		
-----								
US 5627146	A	06-05-1997	CA	2165997	AI	28-06-1996		
			DE	69515166	D1	30-03-2000		
			DE	69515166	T2	17-08-2000		
			EP	0719851	A2	03-07-1996		
			JP	3454593	B2	06-10-2003		
			JP	H08176579	A	09-07-1996		
			US	5627146	A	06-05-1997		
-----								
W0 2010114209	AI	07-10-2010	KR	20100108905	A	08-10-2010		
			W0	2010114209	AI	07-10-2010		
-----								

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/073951

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> <b>INV. C10M141/10</b> <b>ADD. C10N30/06                      C10N40/25                      C10N10/12</b>		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) <b>C10M</b>		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) <b>EPO-Internal , WPI Data</b>		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2012/184473 AI (BOFFA ALEXANDER B [US] ET AL) 19 jui llet 2012 (2012-07-19) alinéa [0004] ; exemple 12 -----	1-16
X	US 5 627 146 A (TANAKA NORIYOSHI [JP] ET AL) 6 mai 1997 (1997-05-06)	1, 3, 5, 8-10, 12-16
Y	revendi cati ons 1, 2, 12 ; exemple 55 ; tabl eau 1 -----	2, 4, 6, 7 , 11
A	DATABASE WPI Week 201068 Thomson Sci enti f ic, London , GB; AN 2010-M89316 XP002695232 , 6 wo 2010/114209 AI (CHANG AM LS CO LTD) 7 octobre 2010 (2010-10-07) abrégé ----- <div style="text-align: right;">-/- .</div>	1-16
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents         </div> <div style="width: 45%;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe         </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="width: 50%;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">11 décembre 2013</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">08/01/2014</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Bertrand, Samuel</div>

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>ROUNDS F: "Effects of Organic Molybdenum Compounds on the Friction and Wear Observed with ZDP-Containing Lubricant Blends", 35TH STLE/ASME TRIBOLOGY CONFERENCE, , 16 octobre 1989 (1989-10-16) , pages 345-354, XP007916401 , tableaux 1-3</p> <p>-----</p>	2,4,6,7 , 11



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/073951

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2012184473	AI	19-07-2012	CA 2645411 AI 20-06 -2009
			EP 2078745 AI 15-07 -2009
			JP 2009149890 A 09-07 -2009
			SG 153756 AI 29-07 -2009
			SG 173314 AI 29- 08-2011
			US 2009163392 AI 25-06 -2009
			US 2010331224 AI 30- 12-2010
			US 2012184473 AI 19-07 -2012
-----			
US 5627146	A	06-05-1997	CA 2165997 AI 28-06-1996
			DE 69515166 DI 30-03-2000
			DE 69515166 T2 17-08-2000
			EP 0719851 A2 03-07-1996
			JP 3454593 B2 06-10-2003
			JP H08176579 A 09-07-1996
			US 5627146 A 06-05-1997
-----			
W0 2010114209	AI	07-10-2010	KR 20100108905 A 08-10-2010
			W0 2010114209 AI 07-10-2010
-----			