

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
3 janvier 2014 (03.01.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/001521 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C10M 129/74 (2006.01) C10N 30/06 (2006.01)
C10M 129/76 (2006.01) C10N 40/25 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/063669
- (22) Date de dépôt international :
28 juin 2013 (28.06.2013)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1256208 29 juin 2012 (29.06.2012) FR
- (71) Déposant : TOTAL MARKETING SERVICES
[FR/FR]; 24, Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).
- (72) Inventeurs : IOVINE, Raphael; 17 Chemin des Carriasses, F-69440 Mornant (FR). PIZARD, Carine; 12 Allee Athena, F-69230 Saint Genis Laval (FR). MARECHAL, Philippe; Société Stearinerie Dubois, Route de la Creuse Scoury, F-36300 Ciron (FR).
- (74) Mandataire : HIRSCH & ASSOCIES (GROUPEMENT 161); 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, 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, 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), eurasiatique (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))



WO 2014/001521 A1

(54) Title : LUBRICANT COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION LUBRIFIANTE

(57) Abstract : The present invention concerns a lubricant composition comprising: at least one base oil; and at least two glycerol esters E₁ and E₂, ester E₁ being an ester of glycerol and of a C₁₂-C₂₆ carboxylic acid and ester E₂ being an ester of glycerol and of a C₄-C₁₀ carboxylic acid. The lubricant composition has good friction properties, and the use thereof promotes fuel savings.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base et au moins deux esters du glycérol E₁ et E₂, l'ester E₁ étant un ester du glycérol et d'un acide carboxylique en C₁₂ à C₂₆, l'ester E₂ étant un ester du glycérol et d'un acide carboxylique en C₄ à C₁₀. La composition lubrifiante présente de bonnes propriétés en frottement, son emploi favorise les économies de carburant.

COMPOSITION LUBRIFIANTE

Domaine de l'invention.

La présente invention concerne une composition lubrifiante comprenant au moins deux esters du glycérol. Cette combinaison de deux esters du glycérol permet d'obtenir une composition lubrifiante présentant un très faible coefficient de frottement. L'emploi de cette composition lubrifiante favorise les économies de carburant. Elle est notamment utilisable pour lubrifier les moteurs de véhicules légers, de poids-lourds ou de navires.

Arrière plan technologique de l'invention.

En raison de préoccupations environnementales, on recherche de plus en plus à réduire les émissions polluantes et à réaliser des économies de carburant dans les véhicules. La nature du lubrifiant moteur a une influence sur ces deux phénomènes.

Le comportement du lubrifiant dans la réduction des frottements a un impact sur la consommation de carburant. C'est principalement la qualité des huiles de base, seules ou en combinaison avec des polymères améliorant l'indice de viscosité (VI) et des additifs modificateurs de frottement (MF), qui donne au lubrifiant ses propriétés « Fuel Eco » (FE).

Parmi les modificateurs de frottement classiquement utilisés, on peut citer le dialkyldithiocarbamate de molybdène (ou Mo-DTC) qui est un modificateur de frottement inorganique et le monooléate de glycérol (ou GMO) qui est un modificateur de frottement organique. Le GMO, contrairement au Mo-DTC, est un modificateur de frottement qui présente les avantages de ne pas contenir de cendres, de phosphore ou de soufre et d'être produit à partir de matières premières d'origine renouvelable. Mais ses propriétés de frottement sont moins bonnes que celles du Mo-DTC par exemple.

Il serait donc souhaitable de pouvoir formuler des compositions lubrifiantes avec des modificateurs de frottement obtenus à partir de composés issus de matières premières d'origine renouvelable, ne comportant pas de cendres, présentant des propriétés de frottement améliorées par rapport à des compositions lubrifiantes comprenant du GMO.

Il est connu des documents US2005/075254 et WO2005/030912 d'utiliser un mélange d'esters pour réduire la friction dans les moteurs. Ces esters sont obtenus à partir d'une réaction d'estérification entre un polyol et un acide gras cyclique comprenant de 12 à 28 atomes de carbone et/ou un acide gras ramifié comprenant de 12 à 28 atomes de carbone.

Le document US2008/176778 décrit une composition lubrifiante sous forme d'une émulsion. Cette composition comprend notamment un composé lipophile et un émulsionnant.

Le composé lipophile peut être choisi notamment parmi des triglycérides de caprylate ou de caprate et le composé émulsionnant peut être notamment du monooléate de glycérol.

Le document US5064546 décrit une composition lubrifiante comprenant une huile de base et un modificateur de friction qui peut être une huile de noix de coco.

5 Le document JP2005082709 décrit une méthode pour réduire la friction dans les moteurs en utilisant une composition lubrifiante comprenant au moins ester de glycérol. Ces esters sont obtenus à partir d'acides carboxyliques comprenant de 10 à 18 atomes de carbone.

10 Le document US2005/070450 décrit des compositions lubrifiantes comprenant un produit obtenu par réaction de transestérification entre un ester de glycérol et un ester de polyol différent du glycérol.

La présente invention concerne donc des compositions lubrifiantes notamment pour moteur comprenant aux moins deux esters de glycérol de natures chimiques différentes. La combinaison de ces deux esters de glycérol de natures chimiques différentes permet d'obtenir de bonnes performances en termes de frottement et en termes d'économie de carburant.

15 **Résumé de l'invention.**

La présente invention a pour objet des compositions lubrifiantes notamment pour moteur, comprenant au moins deux additifs modificateur de frottement n'apportant aucune cendres sulfatées, soufre ou phosphore ; ces additifs se substituant totalement ou partiellement à des additifs classiques utilisés dans ce type d'application, tels que les

20 dialkyldithiocarbamate de molybdène ou le monooléate de glycérol. De plus, ces additifs modificateurs de frottement n'apportant aucune cendre sulfatée, en combinaison les uns avec les autres, permettent auxdites compositions lubrifiantes de conserver des propriétés optimales en termes d'économie de carburant (aussi appelée Fuel Eco en terminologie anglo-saxonne) tout en ayant un bas ou très bas taux de cendres sulfatées, soufre, phosphore. Les

25 compositions selon l'invention sont des compositions lubrifiantes notamment pour moteur comprenant :

- a) au moins une huile de base,
- b) au moins un ester du glycérol et d'un acide carboxylique en C_{12} à C_{26} , désigné E_1 ,
- 30 c) au moins un ester du glycérol et d'un acide carboxylique en C_4 à C_{10} , désigné E_2 .

Dans un mode de réalisation de l'invention, la composition lubrifiante peut comprendre au moins une huile de base et au moins deux esters du glycérol E_1 et E_2 , l'ester de glycérol E_1 étant un ester du glycérol et d'un acide carboxylique en C_{12} à C_{26} , l'ester de glycérol E_2 étant

un ester du glycérol et d'un acide carboxylique en C₄ à C₁₀, ledit ester E₁ est un mélange de monoesters de glycérol, de diesters de glycérol, de triesters de glycérol et de glycérol libre et ledit ester E₂ est un mélange de monoesters de glycérol, de diesters de glycérol, de triesters de glycérol et de glycérol libre.

5 Avantageusement, les compositions lubrifiantes de l'invention permettent de réaliser des économies de carburant lors de la phase de démarrage du moteur par rapport aux compositions lubrifiantes comprenant du Mo-DTC.

 Ainsi, un objet de l'invention est une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base et au moins deux esters du glycérol E₁ et E₂, l'ester de glycérol E₁ étant un ester
10 du glycérol et d'un acide carboxylique en C₁₂ à C₂₆, l'ester de glycérol E₂ étant un ester du glycérol et d'un acide carboxylique en C₄ à C₁₀.

 Dans une variante de l'invention, les esters du glycérol E₁ et E₂ sont choisis de façon indépendante parmi les monoesters, les diesters, les triesters de glycérol et leurs mélanges.

 Dans une variante de l'invention, les acides carboxyliques des esters de glycérol E₁ et
15 E₂ sont des acides carboxyliques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, éventuellement substitués par des groupements hydroxyles et/ou époxydes.

 Dans une variante de l'invention, la composition lubrifiante peut comprendre en outre du glycérol.

 Dans une variante de l'invention, l'ester de glycérol E₁ est un ester du glycérol et d'un
20 acide carboxylique en C₁₄ à C₂₄, de préférence en C₁₆ à C₂₂, plus préférentiellement en C₁₈ à C₂₀.

 Dans une variante de l'invention, l'ester de glycérol E₁ est un ester du glycérol et d'un acide carboxylique en C₁₂ à C₂₆, la chaîne hydrocarbonée de l'acide carboxylique comprenant au moins deux insaturations.

25 Dans une variante de l'invention, l'ester de glycérol E₂ est un ester du glycérol et d'un acide carboxylique en C₅ à C₉, de préférence en C₆ à C₈, plus préférentiellement en C₇.

 Dans une variante de l'invention, l'ester de glycérol E₁ est choisi parmi les linoléates de glycérol et leurs mélanges, et l'ester du glycérol E₂ est choisi parmi les heptanoates de glycérol et leurs mélanges.

30 Dans une variante de l'invention, la somme des masses des esters de glycérol E₁ et E₂, et éventuellement du glycérol, représente 0,1 à 5% en masse, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, de préférence de 0,2 à 4%, plus préférentiellement de 0,5 à 3%, encore plus préférentiellement de 1 à 2%.

Dans une variante de l'invention, le rapport massique entre le ou les ester(s) du glycérol E_1 et le ou les ester(s) du glycérol E_2 est compris entre 10 :1 et 1 :10, de préférence entre 5 :1 et 1 :5, plus préférentiellement entre 2 :1 et 1 :2, encore plus préférentiellement est égal à 1 :1.

5 Dans une variante de l'invention, la composition lubrifiante peut présenter un taux de cendres sulfatées inférieur ou égal à 0,8% mesuré selon la norme ASTM D874, de préférence inférieur ou égal à 0,5%.

Dans une variante de l'invention, la composition lubrifiante peut présenter un taux de phosphore inférieur ou égal à 900 ppm mesuré selon la norme ASTM D5185, de préférence inférieur ou égal à 500 ppm.

10 Dans une variante de l'invention, la composition lubrifiante peut présenter un taux de soufre inférieur ou égal à 0,32% mesuré selon la norme ASTM D5185, de préférence inférieur ou égal à 0,3%, plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,2%.

Dans une variante de l'invention, la composition lubrifiante peut avoir une viscosité cinématique à 100°C mesurée selon la norme ASTM D445 comprise entre 3,8 et 41 cSt.

15 Dans une variante de l'invention, la composition lubrifiante peut être exempte d'additif modificateur de frottement au molybdène tel que le Mo-DTC.

Dans une variante de l'invention, la composition lubrifiante est une composition anhydre.

20 Dans une variante de l'invention, la composition lubrifiante se présente sous la forme d'une solution homogène.

Un autre objet de la présente invention concerne une utilisation d'une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus pour réduire la consommation de carburant des véhicules légers, des poids-lourds ou des navires.

25 Un autre objet de l'invention concerne une huile moteur comprenant au moins une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus.

Dans une variante de l'invention, l'huile moteur peut avoir un grade 5W-30 selon la classification SAEJ300.

30 Dans une variante de l'invention, l'huile moteur peut avoir un indice de viscosité supérieur ou égal à 130, préférentiellement supérieur ou égal à 150, préférentiellement supérieur ou égal à 160.

Un autre objet de la présente invention concerne une huile hydraulique, une huile pour transmissions, une huile pour engrenages, un fluide de direction assistée, un fluide amortisseur, un liquide de frein comprenant au moins une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus. De préférence, l'huile pour transmissions est une huile pour boîte de vitesse.

Un autre objet de la présente invention concerne l'utilisation d'au moins deux esters de glycérol E_1 et E_2 , dans une huile de base, ledit ester E_1 étant un ester du glycérol et d'un acide carboxylique en C_{12} à C_{26} , ledit ester E_2 étant un ester du glycérol et d'un acide carboxylique en C_4 à C_{10} pour réduire la consommation de carburant des véhicules légers, des poids-lourds ou des navires.

Un autre objet de la présente invention est un procédé de lubrification d'au moins une pièce mécanique d'un moteur, ledit procédé comprenant une étape dans laquelle ladite pièce mécanique est mise en contact avec au moins une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus.

Un autre objet de l'invention est un procédé pour réduire la consommation de carburant d'un véhicule, le procédé comprenant une étape de mise en contact d'une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus avec au moins une pièce mécanique du moteur dudit véhicule.

Dans un mode de réalisation, le véhicule est un véhicule léger, un poids-lourd ou un navire.

Description détaillée.

Les esters du glycérol

De façon surprenante, la société demanderesse a mis en évidence que l'emploi d'au moins deux esters de glycérol chimiquement différents, l'un des esters étant obtenu à partir d'un acide carboxylique de « longue chaîne » et l'autre étant obtenu à partir d'un acide carboxylique de « courte chaîne » permet de formuler des compositions lubrifiantes notamment pour moteurs ayant de très bonnes performances Fuel Eco.

Les esters utilisés sont des esters du glycérol. Le premier ester E_1 est un ester de glycérol et d'un acide carboxylique en C_{12} à C_{26} , le second ester E_2 est un ester du glycérol et d'un acide carboxylique en C_4 à C_{10} .

Le premier ester E_1 est un ester de glycérol et d'un acide carboxylique en C_{12} à C_{26} , de préférence de C_{14} à C_{24} , plus préférentiellement en C_{16} à C_{22} , encore plus préférentiellement en C_{18} à C_{20} .

De préférence, l'ester de glycérol E_1 est un ester du glycérol et d'un acide carboxylique en C_{12} à C_{26} , la chaîne hydrocarbonée de l'acide carboxylique comprenant au moins deux insaturations.

Le premier ester E_1 est un ester de glycérol et d'un acide gras en C_{12} à C_{26} , de préférence de C_{14} à C_{24} , plus préférentiellement en C_{16} à C_{22} , encore plus préférentiellement en C_{18} à C_{20} .

Par « acide gras » au sens de la présente invention, on entend un acide carboxylique comprenant de 12 à 16 atomes de carbone, de préférence de 14 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 16 à 22 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 18 à 20 atomes de carbone.

5 Les acides gras employés pour préparer l'ester de glycérol E₁ sont des acides gras saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, éventuellement substitués par des groupements hydroxyles et/ou époxydes.

Avantageusement, l'ester de glycérol E₁ est obtenu à partir de matières premières d'origine renouvelable.

10 Par « matières premières d'origine renouvelable », on entend au sens de la présente invention des matières premières qui contiennent du carbone 14 noté ¹⁴C, contrairement aux matières premières issues de matières fossiles. Les mesures effectuées par les méthodes décrites dans la norme internationale ASTM D6866-06, notamment par spectrométrie de masse ou par spectrométrie à scintillation liquide, permettent ainsi de distinguer les matières
15 premières issues de matières renouvelables des matières premières d'origine fossile. Ces mesures peuvent être utilisées comme test pour identifier l'origine des matières premières.

Les acides gras utilisables pour former le premier ester de glycérol E₁ sont par exemple les acides gras suivants pris seuls ou en mélange : acide laurique, acide myristique, acide pentadécylique, acide palmitique, acide margarique, acide stéarique, acide arachidique, acide
20 béhénique, acide lignocérique, acide cérotique, acide isopalmitique, acide isomargarique, acide ante-iso margarique, acide isostéarique, acide ante-isostéarique, acide hypogéique, acide palmitoléique, acide oléique, acide élaidique, acide vaccénique, acide pétrosélinique, acide gadoléique, acide gondoïque, acide cétoléique, acide érucique, acide brassidique, acide nervonique, acide linoléique, acide hiragonique, acide linolénique, acide γ-linolénique, acide
25 éléostéarique, acide parinarique, acide homo-γ-linolénique, acide arachidonique, acide clupanodonique, acide taririque, acide santalbique ou acide xyménique, acide isanique, acide dihydroxystéarique, acide phellonique, acide cérébronique, acide ricinoléique, acide lesquerolique, acide hydroxynervonique, acide densipolique, acide kamlonénique, acide licanique, acide vernolique, acide coronarique.

30 On peut trouver ces différents acides gras dans les huiles végétales, corps gras d'origine animale ou végétale, cires suivants : cire d'abeille, huile d'amande, huile d'arachide, huile de babassu, blanc de baleine, huile de baobab, graisse de beurre, huile de bois de Chine, beurre de cacao, huile de cameline, cire de carnauba, huile de carthame, huile de chaulmoogra, graisse de cheval, huile de colza, huile de coprah, huile de coton, huile de croton, huile de

hareng, beurre d'illipé, huile de jojoba, beurre de karité, lanoline, cire de lignite, huile de lin, huile de germes de maïs, huile de menhaden, huile de foie de morue, huile de moutarde, huile de noisette, huile de noix, huile de nouveau colza, huile de noyau, huile d'oeillette, graisse, d'oie, huile d'oïtica, huile d'olive, huile d'onagre, graisse d'os, huile de palme, huile de palmiste, huile de pépins de raisin, huile de pied de bœuf, huile de foie de requin, huile de ricin, huile de son de riz, saindoux, huile de sardine, huile de sésame, huile de soja, spermacéti, suif, huile de tournesol, huile de tall...

Les huiles préférées sont les huiles de palme, d'olive, d'arachide, de colza, de tournesol, de soja, de maïs, de carthame, de cameline, de lin ou de coton. Plus préférentiellement les huiles sont les huiles d'arachide, de colza, de tournesol, de soja, de maïs, de carthame, de cameline, de lin ou de coton. Encore plus préférentiellement les huiles sont les huiles de tournesol, de soja, de maïs, de carthame ou de coton. Les huiles préférées comprennent une quantité non négligeable d'acide linoléique, c'est-à-dire comprennent de 25 à 85% en masse d'acide linoléique par rapport à la masse totale d'acides gras des huiles, de préférence de 35 à 75%, préférentiellement de 45 à 65%.

Les esters de glycérol E_1 selon l'invention sont avantageusement des mélanges de monoesters de glycérol, de diesters de glycérol, de triesters de glycérol et de glycérol libre.

De préférence, les esters de glycérol E_1 selon l'invention comprennent de 0,1 à 15% en masse de glycérol libre, par rapport à la masse totale des esters de glycérol, plus préférentiellement de 0,5 à 10%, encore plus préférentiellement de 1 à 5%.

De préférence, les esters de glycérol E_1 selon l'invention comprennent de 30 à 70% en masse de monoester de glycérol, par rapport à la masse totale des esters de glycérol, plus préférentiellement de 40 à 60%, encore plus préférentiellement de 45 à 55%.

De préférence, les esters de glycérol E_1 selon l'invention comprennent de 20 à 60% en masse de diester de glycérol, par rapport à la masse totale des esters de glycérol, plus préférentiellement de 30 à 50%, encore plus préférentiellement de 35 à 45%.

De préférence, les esters de glycérol E_1 selon l'invention comprennent de 1 à 20% en masse de triester de glycérol, par rapport à la masse totale des esters de glycérol, plus préférentiellement de 2 à 15%, encore plus préférentiellement de 5 à 10%.

On obtient les esters de glycérol E_1 par estérification de glycérol et d'acides gras ou par transestérification. Ces réactions chimiques, bien connues de l'homme du métier, peuvent avoir lieu avec ou sans catalyseur, avec ou sans solvant.

L'autre ester de glycérol désigné E₂ est un ester entre du glycérol et un acide carboxylique en C₄ à C₁₀, de préférence en C₅ à C₉, plus préférentiellement en C₆ à C₈, plus préférentiellement en C₇.

5 Par acide carboxylique « courte chaîne ou à courte chaîne », on entend au sens de la présente invention un acide carboxylique comprenant de 4 à 10 atomes de carbone, de préférence de 5 à 9 atomes de carbone, de préférence de 6 à 8 atomes de carbone, de préférence à 7 atomes de carbone.

10 Les acides carboxyliques employés pour préparer l'ester de glycérol E₂ sont des acides carboxyliques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, éventuellement substitués par des groupements hydroxyles et/ou époxydes.

Dans un mode de réalisation, l'ester de glycérol E₂ est obtenu à partir de matières premières d'origine renouvelable.

15 Les acides carboxyliques utilisables pour former le second ester de glycérol E₂ sont par exemple des acides carboxyliques issus d'huiles végétales, corps gras, d'origine animale ou végétale tels que l'acide butyrique, l'acide valérique, l'acide caproïque, l'acide heptylique, l'acide caprylique, l'acide pélargonique, l'acide caprique, l'acide crotonique, l'acide isocrotonique, l'acide sorbique, l'acide isovalérique, pris seuls ou mélange.

Dans un autre mode de réalisation, l'ester de glycérol E₂ est obtenu à partir de matière premières d'origine fossile. On parle alors d'acides carboxyliques synthétiques.

20 On peut aussi utiliser des acides carboxyliques synthétiques tels que l'acide butanoïque, l'acide pentanoïque, l'acide hexanoïque, l'acide heptanoïque, l'acide octanoïque, l'acide nonanoïque, l'acide décanoïque, pris seuls ou mélange.

Les esters de glycérol E₂ selon l'invention sont avantageusement des mélanges de monoesters de glycérol, de diesters de glycérol, de triesters de glycérol et de glycérol libre.

25 De préférence, les esters de glycérol E₂ selon l'invention comprennent de 0,1 à 20% en masse de glycérol libre, par rapport à la masse totale des esters de glycérol, plus préférentiellement de 0,5 à 15%, encore plus préférentiellement de 1 à 10%.

De préférence, les esters de glycérol E₂ selon l'invention comprennent de 30 à 70% en masse de monoester de glycérol, par rapport à la masse totale des esters de glycérol, plus
30 préférentiellement de 40 à 60%, encore plus préférentiellement de 45 à 55%.

De préférence, les esters de glycérol E₂ selon l'invention comprennent de 20 à 60% en masse de diester de glycérol, par rapport à la masse totale des esters de glycérol, plus préférentiellement de 30 à 50%, encore plus préférentiellement de 35 à 45%.

De préférence, les esters de glycérol E₂ selon l'invention comprennent de 1 à 15% en masse de triester de glycérol, par rapport à la masse totale des esters de glycérol, plus préférentiellement de 2 à 10%, encore plus préférentiellement de 5 à 8%.

On obtient les esters de glycérol E₂ en faisant réagir les acides carboxyliques en C₄ à C₁₀ avec du glycérol. Ces réactions chimiques, bien connues de l'homme du métier, peuvent avoir lieu avec ou sans catalyseur, avec ou sans solvant.

Dans la composition selon l'invention, la somme de la masse de l'ester de glycérol E₁ et de la masse de l'ester de glycérol E₂, sous leurs formes monoester, diester et triester, ainsi que du glycérol éventuellement présent, représente de 0,1 à 5% en masse, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, de préférence de 0,2 à 4%, plus préférentiellement de 0,5 à 3%, encore plus préférentiellement de 1 à 2%.

Le rapport massique entre l'ester du glycérol E₁ et l'ester du glycérol E₂, sous leurs formes monoester, diester, et triester ainsi que du glycérol éventuellement présent, est compris entre 10 :1 et 1 :10, de préférence entre 5 :1 et 1 :5, plus préférentiellement entre 2 :1 et 1 :2, encore plus préférentiellement est égal à 1 :1.

Taux de cendres

De préférence, la composition lubrifiante selon l'invention est une composition dite à bas taux de cendres (LOW SAPS en terminologie anglo-saxonne).

Par le terme « bas taux de cendres » (LOW SAPS), on entend des lubrifiants spécifiquement formulés dans le respect de certaines spécifications. Ces spécifications élaborées par l'Association des Constructeurs Automobiles Européens (ACEA) imposent aux compositions lubrifiantes des teneurs limites en cendres sulfatées (générées par la présence de métaux), en soufre et en phosphore, d'où l'appellation « Low SAPS » pour « Sulfated Ashes, Phosphorus, Sulfur ». Dans la suite de la présente demande, on utilise indifféremment le terme « cendres » ou « cendres sulfatées ».

En effet le soufre, le phosphore et les cendres sulfatées peuvent endommager les systèmes de post traitements installés sur les véhicules. Les cendres sont néfastes pour les filtres à particules et le phosphore agit comme poison des systèmes catalytiques.

De préférence, la composition lubrifiante selon l'invention a un taux de cendres sulfatées inférieur ou égal à 0,8% en poids mesuré selon la norme internationale ASTM D874, plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,5% en poids. De préférence, la composition lubrifiante selon l'invention a un taux de phosphore inférieur ou égal à 900 ppm mesuré selon la norme internationale ASTM D5185, plus préférentiellement inférieur ou égal à 500 ppm (ppm signifie partie par million en masse).

De préférence, la composition lubrifiante selon l'invention a un taux de soufre inférieur à 0,32% mesuré selon la norme internationale ASTM D5185, plus préférentiellement inférieur ou égale à 0,3%, encore plus préférentiellement inférieur ou égale à 0,2%.

Huiles de base

5 Les compositions lubrifiantes selon la présente invention comprennent une ou plusieurs huiles de base, représentant généralement au moins 50 % en masse des compositions lubrifiantes, généralement supérieur à 70 % et pouvant aller jusqu'à 90 % et plus, par rapport à la masse totale des compositions lubrifiantes.

10 La ou les huiles de base utilisées dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention peuvent être des huiles d'origine minérale ou synthétique des groupes I à V selon les classes définies dans la classification API (American Petroleum Institute (ou leurs équivalents selon la classification ATIEL (Association Technique de l'Industrie Européenne des Lubrifiants) telles que résumées ci-dessous, seules ou en mélange.

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

15 Ces huiles peuvent être des huiles d'origine végétale, animale, ou minérale. Les huiles de base minérales selon l'invention incluent tous types de bases obtenues par distillation atmosphérique et sous vide du pétrole brut, suivies d'opérations de raffinage telles qu'extraction au solvant, désasphaltage, déparaffinage au solvant, hydrotraitement, hydrocraquage et hydroisomérisation, hydrofinition.

20 Les huiles de bases des compositions lubrifiantes selon la présente invention peuvent également être des huiles synthétiques, tels certains esters d'acides carboxyliques et d'alcools, ou des polyalphaoléfines. Les polyalphaoléfines utilisées comme huiles de base, et qui se distinguent des polyalphaoléfines lourdes également présentes dans les compositions selon la présente invention, sont par exemple obtenues à partir de monomères ayant de 4 à 32 atomes

de carbone (par exemple octène, décène), et une viscosité à 100°C comprise entre 1,5 et 15 cSt mesurée selon la norme internationale ASTM D445. Leur masse moléculaire moyenne en poids est typiquement comprise entre 250 et 3000 g/mol mesurée selon la norme internationale ASTM D5296.

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

De préférence, les compositions selon la présente invention ont une viscosité cinématique à 100°C (KV100) comprise entre 3,8 et 41 cSt mesurée selon la norme internationale ASTM D445, de préférence entre 3,8 et 32,5 cSt, encore plus préférentiellement entre 3,8 et 24 cSt.

10 De préférence, on pourra avantageusement utiliser des huiles de base ayant une teneur en soufre inférieure à 0,3 % par exemples des huiles minérales de groupe III, et des bases synthétiques exemptes de soufre, préférentiellement de groupe IV, ou leur mélange.

Ainsi, la composition lubrifiante selon la présente invention peut contenir au moins 70% d'huile de base, typiquement au moins 60 % en masse d'une ou plusieurs huiles de base de 15 groupe III et au moins 10 % en masse d'une ou plusieurs huiles de base de groupe IV, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

Dans un mode de réalisation préférée, la composition selon l'invention est une huile 20 moteur ayant une viscosité cinématique à 100°C (KV100), mesurée selon la norme internationale ASTM D445, comprise entre 3,8 cSt et 26,1 cSt, de préférence entre 4,1 cSt et 21,9 cSt, de manière préférée entre 5,6 cSt et 16,3 cSt. Les huiles moteur selon l'invention sont de grade 20, 30 et 40 selon la classification SAEJ300, de préférence de grade 30 ou de grade 40. Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, les compositions selon la présente invention sont de grade 5W-30 selon la classification SAEJ300 (SAE signifie Society of Automotive Engineers).

25 Les huiles moteur selon la présente invention ont de préférence un indice de viscosité VI supérieur ou égal à 130, préférentiellement supérieur ou égal à 150, préférentiellement supérieur ou égal à 160.

Dans un autre mode de réalisation, la composition lubrifiante selon l'invention est une 30 huile pour transmissions, de préférence une huile pour boîte de vitesse, ayant une viscosité cinématique à 100°C mesurée selon la norme ASTM D445, comprise entre 4,1 cSt et 41 cSt, de préférence entre 4,1 cSt et 32,5 cSt, de préférence entre 4,1 cSt et 24 cSt, de manière préférée entre 4,1 cSt et 18,5 cSt. Les huiles pour transmissions selon l'invention sont de grade 75W, 80W, 85W, 80, 85 et 90 selon la classification SAEJ306.

Autres additifs

La composition selon l'invention peut comprendre, en outre, au moins un additif ou plusieurs additifs tel(s) que décrit(s) ci-dessous. Le ou les additifs qui sont ajoutés sont choisis en fonction de l'utilisation de la composition lubrifiante. Ces additifs peuvent être introduits isolément et/ou inclus dans des paquets d'additifs utilisés dans les formulations des compositions lubrifiantes notamment pour moteurs.

Ainsi, les compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent contenir notamment et non limitativement des additifs anti-usure et extrême pression, des antioxydants, des détergents surbasés ou non, des polymères améliorant l'indice de viscosité, des améliorants de point d'écoulement, des dispersants, des anti-mousse, des épaisissants...

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 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 $Zn((SP(S)(OR_1)(OR_2))_2$, où R_1 et R_2 sont des groupements alkyl, comportant préférentiellement de 1 à 18 atomes de carbone.

Les phosphates d'amines sont également des additifs anti-usure employés couramment. Toutefois, le phosphore apporté par ces additifs agit comme poison des systèmes catalytiques des automobiles, et ils apportent également des cendres. On peut minimiser ces effets en substituant partiellement des additifs n'apportant pas de phosphore, tels que, par exemple, les polysulfures, notamment les oléfines soufrées.

On rencontre également usuellement dans les compositions lubrifiantes des additifs anti-usure et extrême pression de type azotés et soufrés, tels que par exemples les dithiocarbamates métalliques, en particulier le dithiocarbamate de molybdène, également générateurs de cendres.

Les additifs anti-usure et extrême-pression sont présents dans les compositions lubrifiantes selon l'invention à des teneurs comprises entre 0,01 et 6% en masse, préférentiellement entre 0,05 et 4%, plus préférentiellement entre 0,1 et 2%, par rapport à la masse des compositions lubrifiantes.

Des modificateurs de frottement peuvent optionnellement être ajoutés dans les compositions lubrifiantes comprenant au moins deux esters de glycérol E_1 et E_2 .

Ces modificateurs de frottement optionnellement ajoutés dans les compositions lubrifiantes notamment pour moteur quatre temps peuvent être des composés apportant des éléments métalliques ou bien des composés sans cendres. On trouve également des composés solides tels que le sulfure de molybdène, le graphite ou le polytétrafluoroéthylène (PTFE).

5 Les composés métalliques sont par exemple des complexes de métaux de transition tels que Mo, Sb, Sn, Fe, Cu, Zn, dont les ligands peuvent être des composés hydrocarbonés contenant des atomes d'oxygène, azote, soufre ou phosphore. En particulier, les composés contenant du molybdène peuvent être particulièrement efficaces, comme par exemple les dithiocarbamates ou dithiophosphates de molybdène.

10 Les modificateurs de frottement sans cendres peuvent être par exemple des alcools gras, acides gras, esters, amines grasses.

Ces additifs modificateurs de frottement, optionnellement ajoutés, sont présents à des teneurs comprises entre 0,01 et 5 % en masse par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, préférentiellement 0,1 et 2%. La combinaison de deux esters de glycérol E₁ et E₂ permettent de formuler des compositions lubrifiantes qui ont, avantageusement lors de la phase de démarrage du moteur, des propriétés de frottement améliorées par rapport aux compositions lubrifiantes comprenant du Mo-DTC. Ces modificateurs de frottement E₁ et E₂ ont l'avantage d'être des additifs qui n'apportent pas de cendres sulfatées, phosphore et soufre.

20 Dans un mode de réalisation, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre en plus des esters de glycérol E₁ et E₂, d'autres modificateurs de frottement, mais leur quantité sera limitée.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la quantité de modificateurs de frottement autres que les deux esters de glycérol E₁ et E₂ est inférieure ou égale à 2% en masse, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, plus préférentiellement inférieure ou égale à 1% en masse, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,5% en masse, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,1% en masse.

25 De préférence, la quantité de modificateurs de frottement apportant des cendres, tels que les modificateurs de frottement au molybdène, comme le MoDTC, est inférieure ou égale à 2% en masse, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, plus préférentiellement inférieure ou égale à 1% en masse, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,5% en masse, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 0,1% en masse.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, les compositions lubrifiantes selon la présente invention sont exemptes de modificateurs de frottement apportant des cendres, par exemple les modificateurs de frottement au molybdène, tels que le MoDTC.

Les antioxydants retardent la dégradation des huiles en service, dégradation qui peut se traduire par la formation de dépôts, la présence de boues, ou une augmentation de la viscosité de l'huile. Ils agissent comme inhibiteurs radicalaires ou destructeurs d'hydroperoxydes. Parmi les antioxydants couramment employés on trouve 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 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 phénoliques. Des exemples typiques sont les amines aromatiques, de formule $R_8R_9R_{10}N$, où R_8 est un groupement aliphatique, ou un groupement aromatique éventuellement substitué, R_9 est un groupement aromatique éventuellement substitué, R_{10} est l'hydrogène, ou un groupement alkyl ou aryl, ou un groupement de formule $R_{11}S(O)_xR_{12}$, où R_{11} et/ou R_{12} est un groupe alkylène, alkenylène, ou aralkylène, et x est un nombre entier égal à 0, 1 ou 2.

Des alkyl phénols sulphurisés ou leurs sels de métaux alcalins et alcalino terreux sont également utilisés comme antioxydants.

Une autre classe d'antioxydants est celle des composés cuivrés solubles dans 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 sont utilisés.

Les antioxydants, seuls ou en mélange, sont typiquement présents dans les compositions lubrifiantes selon l'invention dans des quantités comprises entre 0,1 et 5 % en masse, par rapport à la masse totale des compositions lubrifiantes.

Les compositions lubrifiantes selon la présente invention peuvent contenir tous types d'additifs antioxydants connus de l'homme du métier. Les antioxydants sans cendres seront préférés.

Les détergents réduisent la formation de dépôts à la surface des pièces métalliques par dissolution des produits secondaires d'oxydation et de combustion. Les détergents utilisables dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention sont bien connus de l'homme de métier.

5 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.

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

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

15 Ces sels métalliques peuvent contenir le métal en quantité approximativement stoechiométrique ou bien en excès (en quantité supérieure à la quantité stoechiométrique). Dans ce dernier cas, on a affaire à des détergents dits 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.

20 Les polymères améliorant l'indice de viscosité permettent de garantir une bonne tenue à froid et une viscosité minimale à haute température, pour formuler notamment des huiles multigrades. L'introduction de ces composés dans les compositions lubrifiantes leur permet d'atteindre des valeurs d'indice de viscosité (VI) leur conférant de bonnes propriétés Fuel Eco ou d'économies de carburant.

25 Ainsi, de préférence, l'indice de viscosité (VI) des compositions lubrifiantes selon l'invention, mesuré selon la norme internationale ASTM D2270 est supérieur ou égal à 130, préférentiellement supérieur ou égal à 150, préférentiellement supérieur ou égal à 160.

30 On peut citer par exemple 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).

Les compositions lubrifiantes selon la présente invention peuvent contenir de l'ordre de 0,1 à 10 % en masse de polymères améliorant l'indice de viscosité, par rapport à la masse totale des compositions lubrifiantes, de préférence de 0,5 à 5%, préférentiellement de 1 à 2%.

Les additifs abaisseurs de point d'écoulement améliorent le comportement à froid des huiles, en ralentissant la formation de cristaux de paraffine. Ce sont par exemple des polyméthacrylates d'alkyle, des polyacrylates, des polyarylamides, des polyalkylsphénols, des polyalkylnaphtalènes, des polystyrènes alkylés....

5 Les dispersants, comme par exemples des succinimides, des PIB (polyisobutène) succinimides, des Bases de Mannich, assurent 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 surfaces

10 Les compositions lubrifiantes selon l'invention sont utilisables pour lubrifier les surfaces des pièces que l'on trouve classiquement dans un moteur telles que le système pistons, segments, chemises. Elles sont aussi utilisables pour lubrifier les transmissions telles que les boîtes de vitesse manuelles ou automatiques. On peut utiliser les compositions lubrifiantes selon l'invention dans les véhicules légers, les poids-lourds mais aussi dans les
15 navires.

Un autre objet de la présente invention est un procédé de lubrification d'au moins une pièce mécanique d'un moteur, ledit procédé comprenant une étape dans laquelle ladite pièce mécanique est mise en contact avec au moins une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus.

20 Dans un mode de réalisation, la pièce mécanique est choisie parmi le groupe formé par le système pistons, les segments, les chemises.

Dans un autre mode de réalisation, la pièce mécanique forme un organe mécanique tel que les transmissions, de préférence les boîtes de vitesse manuelles ou boîtes de vitesses automatiques.

25 Un autre objet de l'invention est un procédé pour réduire la consommation de carburant d'un véhicule, le procédé comprenant une étape de mise en contact d'une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus avec au moins une pièce mécanique du moteur dudit véhicule.

30 Dans un mode de réalisation, le véhicule est un véhicule léger, un poids-lourd ou un navire.

Exemple 1

On prépare une composition lubrifiante témoin T ne comprenant pas de modificateurs de frottement à partir de :

- une huile de base de groupe III ayant une viscosité cinématique à 100°C (KV100) égal à 6 cSt (mesurée selon la norme internationale ASTM D445),
- une huile de base de groupe III ayant une viscosité cinématique à 100°C (KV100) égal à 4 cSt (mesurée selon la norme internationale ASTM D445),
- 5 - une polyalphaoléfine (PAO) légère, huile de base de groupe IV ayant une viscosité cinématique à 100°C (KV100) égal à 6 cSt (mesurée selon la norme internationale ASTM D445),
- une oléfine copolymère (OCP) éthylène/propylène, linéaire comprenant 50% en masse d'éthylène, par rapport à la masse du copolymère, ayant une masse moléculaire moyenne en poids Mw égale à 171 700 g/mol (mesurée selon la norme internationale ASTM D5296) et
- 10 une masse moléculaire moyenne en nombre Mn égale à 91 120 g/mol (mesurée selon la norme internationale ASTM D5296),
- une PAO lourde ayant une viscosité cinématique à 100°C (KV100) égal à 1000 cSt (mesurée selon la norme internationale ASTM D445),
- 15 - un abaisseur de point d'écoulement ou PPD (Pour Point Depressant) qui est un polyméthacrylate,
- un paquet d'additifs comprenant des détergents faiblement et fortement surbasés, des antioxydants phénoliques et aminés, un dispersant de type succinimide, un anti-usure à base de phosphate d'amine et de zinc dialkyl dithiophosphate (ZnDTP),

20 Les pourcentages massiques des différents constituants sont donnés dans le Tableau I ci-dessous, ainsi que les propriétés de cette composition lubrifiante témoin.

- (1) mesurée selon la norme internationale ASTM D5185
- (2) mesurée selon la norme internationale ASTM D5185
- (3) mesurée selon la norme internationale ASTM D874
- 25 (4) mesurée selon la norme internationale ASTM D2896
- (5) mesurée selon la norme internationale ASTM D445
- (6) mesurée selon la norme internationale ASTM D445

Tableau I

	Composition Témoin T
Mélange d'huiles de base de groupe III, % masse	65,6
PAO légère, % masse	15,2
OCP, % masse	2,2
PAO lourde, % masse	3,0
PPD, % masse	0,2
Paquet d'additifs, % masse	13,8
Total, % masse	100
Phosphore, ppm, ⁽¹⁾	501
Soufre, ppm, ⁽²⁾	1346
Cendres sulfatées, % masse, ⁽³⁾	0,5
TBN (Total Base Number), mg KOH/g, ⁽⁴⁾	5,95
KV100, cSt, ⁽⁵⁾	9,94
KV40, cSt, ⁽⁶⁾	57,81
Indice de viscosité	159

On ajoute à cette composition différents modificateurs de frottement :

- 5 - Monooléate de glycérol (GMO) commercialisé par la Stéarinerie Dubois sous le nom de DUB OG.
- Linoléate de glycérol comprenant 45% en masse de monoester, par rapport à la masse totale de linoléate de glycérol, 40% en masse de diesters, 10% en masse de triesters, 5% en masse de glycérol libre. Ce linoléate de glycérol est obtenu à partir d'un mélange d'acides gras dont l'acide linoléique représentant 75 à 80% en masse de la masse totale des acides gras, le reste
- 10 étant constitué :
- d'acide myristique (moins de 1% de la masse totale des acides gras),
 - d'acide palmitique (5 à 8% de la masse totale des acides gras),
 - d'acide stéarique (2 à 3% de la masse totale des acides gras),
 - d'acide oléique (11 à 15% de la masse totale des acides gras),
 - 15 • d'acide linoléique (moins de 2% de la masse totale des acides gras),
 - d'acide arachidique (moins de 1% de la masse totale des acides gras) et
 - d'acide gadoléique (moins de 1% de la masse totale des acides gras).

Cet ester est commercialisé par la Stéarinerie Dubois sous le nom de DUB LIG.

- (1) mesurée selon la norme internationale ASTM D5185
(2) mesurée selon la norme internationale ASTM D5185
(3) mesurée selon la norme internationale ASTM D874
5 (5) mesurée selon la norme internationale ASTM D445
(6) mesurée selon la norme internationale ASTM D445

On mesure ensuite le coefficient de frottement des compositions par un essai laboratoire
Cameron Plint Frottement à l'aide d'un tribomètre alternatif de type Cameron-Plint TE-77. Le
10 banc d'essai est constitué d'un tribomètre cylindre plan immergé dans l'huile à tester. On
applique sur le plan chauffé un effort normal variable et on mesure l'effort de frottement
résultant. On fait varier les conditions de température, de charge et de fréquence. Les valeurs
du coefficient de frottement, prises à différentes températures, charges et fréquences sont
indiquées dans le Tableau IV ainsi que la valeur moyenne globale de ces six différentes
15 phases.

Tableau IV

	T	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇
coefficient de frottement moyen (55 N, 100°C, 40 Hz)	0,127	0,145	0,142	0,075	0,062	0,062	0,083	0,086
coefficient de frottement moyen (155 N, 100°C, 40 Hz)	0,125	0,106	0,104	0,062	0,038	0,049	0,095	0,058
coefficient de frottement moyen (255 N, 100°C, 40 Hz)	0,137	0,111	0,096	0,070	0,052	0,058	0,109	0,057
coefficient de frottement moyen (255 N, 150°C, 5 Hz)	0,165	0,123	0,118	0,162	0,097	0,146	0,132	0,097
coefficient de frottement moyen (255 N, 150°C, 20 Hz)	0,160	0,120	0,105	0,155	0,103	0,143	0,128	0,098
coefficient de frottement moyen (255 N, 150°C, 40 Hz)	0,148	0,127	0,102	0,146	0,092	0,131	0,121	0,074
coefficient de frottement moyen global	0,144	0,122	0,111	0,112	0,074	0,098	0,111	0,080

On constate que l'ajout de 1% de GMO permet de diminuer le coefficient de frottement moyen global (sur l'ensemble des 6 phases) de la composition lubrifiante.

De même pour l'ajout de 1% de linoléate de glycérol ou de 1% d'heptanoate de glycérol.

A 2% de matière active, la composition C₄ présente le plus faible coefficient de frottement des compositions lubrifiantes T, C₁ à C₆.

5 A 1% en masse de matière active, la composition lubrifiante C₅ basée sur le mélange d'esters de glycérol chaîne longue/chaîne courte possède un plus faible coefficient de frottement global que les compositions lubrifiantes T, C₁ à C₃ et C₆ basée sur d'autres composés aussi à 1% en masse de matière active.

Les compositions C₄ et C₅ permettent d'obtenir un plus faible coefficient de frottement que les compositions comprenant du Mo-DTC (composition C₇) lors des phases de démarrage du moteur (c'est-à-dire pour des températures de 100°C).

10

Exemple 2

L'objectif de cet exemple est de montrer l'influence de la présence d'insaturations dans l'acide carboxylique en C₁₂ à C₂₆ de l'ester E₁ selon l'invention sur les propriétés de frottement de la composition lubrifiante.

15

Pour cela, on prépare les compositions C₈ et C₉ en ajoutant à la composition témoin de l'exemple 1 les modificateurs de friction suivants:

- monoistéarate de glycérol commercialisé par la Stéarinerie Dubois sous le nom DUB ISG et obtenu à partir d'un acide carboxylique saturé en C18,
- 20 – monooléate de glycérol commercialisé par la Stéarinerie Dubois sous le nom DUB OG et obtenu à partir d'un acide carboxylique insaturé en C18 comprenant une insaturation. Le monooléate de glycérol comprend 32-52% en masse de monoester, par rapport à la masse totale de monooléate de glycérol, 30-50% en masse de diesters, 5-20% en masse de triesters, au plus 6% en masse de glycérol libre.
- 25 – linoléate de glycérol obtenu à partir d'un acide carboxylique insaturé en C18 comprenant deux insaturations, sa composition est décrite dans l'exemple 1.
- heptanoate de glycérol : sa composition est décrite dans l'exemple 1.

30 Les pourcentages massiques des compositions résultantes sont donnés dans le Tableau V ci-dessous.

35

Tableau V

	C ₅	C ₈	C ₉
Composition témoin T	99%	99%	99%
Monoisostéarate de glycérol		0,5%	
Monooléate de glycérol			0,5%
Linoléate de glycérol	0,5%		
Heptanoate de glycérol	0,5%	0,5%	0,5%

5 On mesure ensuite le coefficient de frottement des compositions par un essai laboratoire Cameron Plint Frottement à l'aide d'un tribomètre alternatif de type Cameron-Plint TE-77 dans les conditions décrites dans l'exemple 1. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau VI

Tableau VI

	C ₅	C ₈	C ₉
Coefficient de frottement moyen global	0,098	0,110	0,112

10 Les résultats montrent que le choix d'un acide carboxylique en C12 à C26 insaturé comprenant au moins deux insaturations pour former l'ester E₁ selon l'invention permet une diminution encore plus significative du coefficient de frottement moyen global, par rapport à un acide carboxylique en C12 à C26 saturé ou un acide carboxylique en C12 à C26 insaturé comprenant une seule insaturation.

15

Revendications

1. Composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base et au moins deux esters du glycérol E_1 et E_2 , l'ester de glycérol E_1 étant un ester du glycérol et d'un acide carboxylique en C_{12} à C_{26} , l'ester de glycérol E_2 étant un ester du glycérol et d'un acide carboxylique en C_4 à C_{10} , ledit ester E_1 est un mélange de monoesters de glycérol, de diesters de glycérol, de triesters de glycérol et de glycérol libre et ledit ester E_2 est un mélange de monoesters de glycérol, de diesters de glycérol, de triesters de glycérol et de glycérol libre.
5
- 10 2. Composition lubrifiante selon la revendication 1 dans laquelle les acides carboxyliques des esters de glycérol E_1 et E_2 sont des acides carboxyliques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, éventuellement substitués par des groupements hydroxyles et/ou époxydes.
- 15 3. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans laquelle l'ester de glycérol E_1 est un ester du glycérol et d'un acide carboxylique en C_{14} à C_{24} , de préférence en C_{16} à C_{22} , plus préférentiellement en C_{18} à C_{20} .
4. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans laquelle l'ester de glycérol E_2 est un ester du glycérol et d'un acide carboxylique en C_5 à C_9 , de préférence en C_6 à C_8 , plus préférentiellement en C_7 .
- 20 5. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans laquelle l'ester de glycérol E_1 est choisi parmi les linoléates de glycérol et leurs mélanges, et l'ester du glycérol E_2 est choisi parmi les heptanoates de glycérol et leurs mélanges.
6. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle la somme des masses des esters de glycérol E_1 et E_2 , représente 0,1 à 5% en masse, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante de préférence de 0,2 à 4%, plus préférentiellement de 0,5 à 3%, encore plus préférentiellement de 1 à 2%.
- 25 7. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans laquelle le rapport massique entre le ou les ester(s) du glycérol E_1 et le ou les ester(s) du glycérol E_2 est compris entre 10 :1 et 1 :10, de préférence entre 5 :1 et 1 :5, plus préférentiellement entre 2 :1 et 1 :2, encore plus préférentiellement est égal à 1 :1.
- 30 8. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 présentant un taux de cendres sulfatées inférieur ou égal à 0,8% mesuré selon la norme ASTM D874, de préférence inférieur ou égal à 0,5%.

9. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 présentant un taux de phosphore inférieur ou égal à 900 ppm mesuré selon la norme ASTM D5185, de préférence inférieur ou égal à 500 ppm.
- 5 10. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 présentant un taux de soufre inférieur ou égal à 0,32% mesuré selon la norme ASTM D5185, de préférence inférieur ou égal à 0,3%, plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,2%.
11. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 ayant une viscosité cinématique à 100°C mesurée selon la norme ASTM D445 comprise entre 3,8 et 41 cSt.
- 10 12. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 exempte d'additif modificateur de frottement au molybdène tel que le Mo-DTC.
13. Utilisation d'une composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 pour réduire la consommation de carburant des véhicules légers, des poids-lourds ou des navires.
- 15 14. Huile moteur comprenant au moins une composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.
15. Huile moteur selon la revendication 13 ayant un grade 5W-30 selon la classification SAEJ300.
16. Huile moteur selon la revendication 14 ou 15 ayant un indice de viscosité supérieur ou égal à 130, préférentiellement supérieur ou égal à 150, préférentiellement supérieur ou égal à 160.
- 20 17. Huile hydraulique, huile pour transmissions, huile pour engrenages, fluide de direction assistée, fluide amortisseur, liquide de frein comprenant au moins une composition lubrifiante selon l'une des revendications 1 à 12.
- 25 18. Utilisation d'au moins deux esters de glycérol E₁ et E₂, dans une huile de base, ledit ester E₁ étant un ester du glycérol et d'un acide carboxylique en C₁₂ à C₂₆, ledit ester E₂ étant un ester du glycérol et d'un acide carboxylique en C₄ à C₁₀ pour réduire la consommation de carburant des véhicules légers, des poids-lourds ou des navires, ledit ester E₁ est un mélange de monoesters de glycérol, de diesters de glycérol, de triesters de glycérol et de glycérol libre et ledit ester E₂ est un mélange de monoesters de glycérol, de diesters de glycérol, de triesters de glycérol et de glycérol libre.
- 30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/063669

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C10M129/74 C10M129/76
 ADD. C10N30/06 C10N40/25

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C10M C10N

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/075254 A1 (POLLOCK CHARLEY M [US] ET AL) 7 April 2005 (2005-04-07) paragraphs [0028], [0029], [0075]; claims 3,19	1-18
X	US 2008/176778 A1 (SEEMEYER STEFAN [DE] ET AL) 24 July 2008 (2008-07-24) paragraph [0161]	1-4, 7-10,14, 17
X	US 5 064 546 A (DASAI MASASHI [JP]) 12 November 1991 (1991-11-12) claim 21	1-4,6, 11,12, 14,17
X	JP 2005 082709 A (NISSAN MOTOR; ASAHI DENKA KOGYO KK) 31 March 2005 (2005-03-31) claim 16	1-18
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 10 September 2013	Date of mailing of the international search report 25/09/2013
--	--

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/EP2013/063669

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/070450 A1 (ROBY STEPHEN H [US] ET AL) 31 March 2005 (2005-03-31) examples -----	1-12, 14-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/063669

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005075254	A1	07-04-2005	CA 2540435 A1 07-04-2005
			CN 1871329 A 29-11-2006
			EP 1685218 A2 02-08-2006
			JP 4895813 B2 14-03-2012
			JP 2007506778 A 22-03-2007
			JP 2012012401 A 19-01-2012
			KR 20060108622 A 18-10-2006
			US 2005075254 A1 07-04-2005
			WO 2005030912 A2 07-04-2005
US 2008176778	A1	24-07-2008	AU 2007297148 A1 20-03-2008
			BR PI0715777 A2 16-07-2013
			CA 2660510 A1 20-03-2008
			CN 101517050 A 26-08-2009
			EP 2074204 A2 01-07-2009
			JP 2010503747 A 04-02-2010
			US 2008176778 A1 24-07-2008
			WO 2008032284 A2 20-03-2008
US 5064546	A	12-11-1991	NONE
JP 2005082709	A	31-03-2005	JP 4090044 B2 28-05-2008
			JP 2005082709 A 31-03-2005
US 2005070450	A1	31-03-2005	CA 2482169 A1 30-03-2005
			EP 1520904 A1 06-04-2005
			JP 5044093 B2 10-10-2012
			JP 2005105278 A 21-04-2005
			SG 110152 A1 28-04-2005
			US 2005070450 A1 31-03-2005
			US 2009197783 A1 06-08-2009
			US 2010132645 A1 03-06-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/063669

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10M129/74 C10M129/76 ADD. C10N30/06 C10N40/25		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C10M C10N		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2005/075254 A1 (POLLOCK CHARLEY M [US] ET AL) 7 avril 2005 (2005-04-07) alinéas [0028], [0029], [0075]; revendications 3,19 -----	1-18
X	US 2008/176778 A1 (SEEMEYER STEFAN [DE] ET AL) 24 juillet 2008 (2008-07-24) alinéa [0161] -----	1-4, 7-10,14, 17
X	US 5 064 546 A (DASAI MASASHI [JP]) 12 novembre 1991 (1991-11-12) revendication 21 -----	1-4,6, 11,12, 14,17
X	JP 2005 082709 A (NISSAN MOTOR; ASAHI DENKA KOGYO KK) 31 mars 2005 (2005-03-31) revendication 16 -----	1-18
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 10 septembre 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 25/09/2013
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Bertrand, Samuel

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2005/070450 A1 (ROBY STEPHEN H [US] ET AL) 31 mars 2005 (2005-03-31) exemples -----	1-12, 14-18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/063669

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2005075254	A1	07-04-2005	CA 2540435	A1 07-04-2005
			CN 1871329	A 29-11-2006
			EP 1685218	A2 02-08-2006
			JP 4895813	B2 14-03-2012
			JP 2007506778	A 22-03-2007
			JP 2012012401	A 19-01-2012
			KR 20060108622	A 18-10-2006
			US 2005075254	A1 07-04-2005
			WO 2005030912	A2 07-04-2005

US 2008176778	A1	24-07-2008	AU 2007297148	A1 20-03-2008
			BR PI0715777	A2 16-07-2013
			CA 2660510	A1 20-03-2008
			CN 101517050	A 26-08-2009
			EP 2074204	A2 01-07-2009
			JP 2010503747	A 04-02-2010
			US 2008176778	A1 24-07-2008
			WO 2008032284	A2 20-03-2008

US 5064546	A	12-11-1991	AUCUN	

JP 2005082709	A	31-03-2005	JP 4090044	B2 28-05-2008
			JP 2005082709	A 31-03-2005

US 2005070450	A1	31-03-2005	CA 2482169	A1 30-03-2005
			EP 1520904	A1 06-04-2005
			JP 5044093	B2 10-10-2012
			JP 2005105278	A 21-04-2005
			SG 110152	A1 28-04-2005
			US 2005070450	A1 31-03-2005
			US 2009197783	A1 06-08-2009
			US 2010132645	A1 03-06-2010
