

(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 septembre 2015 (03.09.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2015/128444 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
C10M 141/10 (2006.01) C10M 171/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2015/054099

(22) Date de dépôt international :  
26 février 2015 (26.02.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1451648 28 février 2014 (28.02.2014) FR

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

(72) Inventeurs : THIEBAUT, Benoit; 31 rue Edison, F-69003 Lyon (FR). DASSENOY, Fabrice; 25 rue du Bourbonnais, F-69009 Lyon (FR). USSA, Paula; 31 Quai Jayr, F-69009 Lyon (FR).

(74) Mandataire : HIRSCH & ASSOCIES (GROUPEMENT 161); 137 rue de l'Université, F-75007 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, 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, ST, 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 : LUBRICATING COMPOSITION BASED ON METAL NANOPARTICLES

(54) Titre : COMPOSITION LUBRIFIANTE À BASE DE NANOPARTICULES MÉTALLIQUES

(57) Abstract : The present invention relates to a lubricating composition comprising an anti-wear additive and metal nanoparticles. The lubricating composition according to the invention simultaneously exhibits good stability and also good friction properties which last over time.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition lubrifiante comprenant un additif anti-usure et des nanoparticules métalliques. La composition lubrifiante selon l'invention présente simultanément une bonne stabilité ainsi que de bonnes propriétés de frottements et qui perdurent dans le temps.



WO 2015/128444 A1

## **Composition lubrifiante à base de nanoparticules métalliques**

### **Domaine technique**

La présente invention est applicable au domaine des lubrifiants, et plus  
5 particulièrement au domaine des lubrifiants pour véhicules automobiles. L'invention  
concerne une composition lubrifiante comprenant des nanoparticules métalliques.  
Plus particulièrement, l'invention concerne une composition lubrifiante comprenant  
un additif anti-usure et des nanoparticules métalliques. La composition lubrifiante  
selon l'invention présente simultanément une bonne stabilité ainsi que de bonnes  
10 propriétés de frottements et qui perdurent dans le temps.

La présente invention concerne également un procédé de lubrification d'une  
pièce mécanique mettant en œuvre cette composition lubrifiante.

La présente invention concerne également une composition type concentré  
d'additifs comprenant un additif anti-usure et des nanoparticules métalliques.

15

### **Art antérieur**

Les organes de transmissions des véhicules automobiles fonctionnent sous forte  
charge et vitesses élevées. Les huiles pour ces organes de transmissions doivent  
donc être particulièrement performantes dans la protection des pièces contre l'usure,  
20 et notamment présenter de bonnes propriétés de réduction des frottements à la  
surface des organes.

Ainsi, si le niveau de frottements n'est pas adapté à la géométrie des pièces, il se  
produit une usure sur l'ensemble cône anneau.

Le niveau de frottement peut être ajusté par l'ajout de modificateurs de frottement  
25 dans ces huiles pour boîtes de vitesses.

Par ailleurs, 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  
30 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 modificateurs de frottement.

Parmi les modificateurs de frottement, les composés organométalliques comprenant du molybdène sont couramment utilisés. Afin d'obtenir de bonnes propriétés de réduction des frottements, une quantité suffisante de molybdène doit être présente au sein de la composition lubrifiante.

Cependant, ces composés présentent l'inconvénient d'induire la formation de sédiments lorsque la composition lubrifiante présente une trop forte teneur en élément molybdène. La mauvaise solubilité de ces composés 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.

De plus, ces composés contribuent à augmenter le taux de cendre, réduisant leur potentiel d'utilisation dans une composition lubrifiante, notamment en Europe.

Il est également connu de formuler des compositions lubrifiantes comprenant des composés modificateurs de frottement de type organomolybdène avec des composés anti-usure et extrême pression organophosphorés et/ou organosoufrés, et/ou organophosphosoufrés, en particulier pour améliorer les propriétés anti-usure de ces huiles moteurs ou transmissions.

D'autres composés pour réduire les frottements ont été décrits comme pouvant présenter un intérêt dans la lubrification de pièces mécaniques, notamment des pièces d'un moteur.

Le document CN 101691517 décrit une huile moteur comprenant des nanoparticules de bisulfure de tungstène, permettant d'améliorer la durée de vie du moteur et réduire la consommation de carburant. Toutefois, la teneur en nanoparticules de bisulfure de tungstène va de 15 à 34%, ce qui peut entraîner des risques d'instabilité de l'huile dans le temps.

Par ailleurs, la combinaison de nanoparticules et de composés anti-usure dans des compositions de graisse a été décrite, par exemple dans le document WO 2007/085643. Toutefois, ce document décrit uniquement des compositions de graisse et ne décrit aucun lubrifiant moteur ou transmission.

Il serait donc souhaitable de disposer d'une composition lubrifiante, notamment pour véhicules automobiles, qui ne soit pas une graisse et qui soit à la fois stable tout en ayant de bonnes propriétés de réduction des frottements.

Il serait également souhaitable de disposer d'une composition lubrifiante, notamment pour véhicules automobiles, qui ne soit pas une graisse et dont les performances perdurent dans le temps.

Il serait également souhaitable de disposer d'une composition lubrifiante, notamment pour véhicules automobiles, qui ne soit pas une graisse tout en présentant de bonnes propriétés de réduction des frottements et en conservant des propriétés anti-écaillage satisfaisantes.

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

Un autre objectif de l'invention est de fournir une composition lubrifiante stable et facile à mettre en œuvre.

Un autre objectif de la présente invention est de fournir un procédé de lubrification permettant notamment de réduire les frottements à la surface de pièces mécaniques, et plus particulièrement d'un moteur ou d'un organe de transmission de véhicules automobiles.

## **Résumé de l'invention**

L'invention a ainsi pour objet une composition lubrifiante de viscosité cinématique à 100°C mesurée selon la norme ASTM D445 allant de 4 à 50 cSt et comprenant au moins une huile de base, au moins un composé comprenant un groupement dithiophosphate et des nanoparticules métalliques en une teneur en poids allant de 0,01 à 2% par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

De manière surprenante, la demanderesse a constaté que la présence d'un composé comprenant un groupement dithiophosphate dans une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base et des nanoparticules métalliques permet de conférer à ladite composition de très bonnes propriétés de réduction des frottements..

De plus, la demanderesse a constaté que l'association d'un composé comprenant un groupement dithiophosphate et de nanoparticules métalliques dans une composition lubrifiante permet de maintenir dans le temps cette réduction des frottements.

Sans être lié par une théorie en particulier, ce maintien dans le temps de l'efficacité de réduction des frottements pourrait s'expliquer par la protection contre l'oxydation des nanoparticules métalliques par le composé comprenant un groupement dithiophosphate, prolongeant ainsi l'action des nanoparticules métalliques à la surface d'une pièce mécanique, et plus particulièrement d'un organe de transmission ou d'un moteur de véhicules automobiles.

Ainsi, la présente invention permet de formuler des compositions lubrifiantes stables comprenant une teneur réduite en nanoparticules métalliques et présentant toutefois des propriétés de réduction des frottements remarquables.

Avantageusement, les compositions lubrifiantes selon l'invention présentent des propriétés de réduction des frottements remarquables et qui perdurent dans le temps.

Avantageusement, les compositions lubrifiantes selon l'invention présentent une bonne stabilité au ainsi qu'une viscosité ne variant pas ou très peu.

Avantageusement, les compositions lubrifiantes selon l'invention présentent des propriétés anti-écaillages satisfaisantes.

5 Avantageusement, les compositions lubrifiantes selon l'invention présentent un risque d'oxydation réduit.

Avantageusement, les compositions lubrifiantes selon l'invention présentent des propriétés d'économies de carburant remarquables

10 Dans un mode de réalisation, la composition lubrifiante consiste essentiellement en au moins une huile de base, au moins un composé comprenant un groupement dithiophosphate et au moins des nanoparticules métalliques en une teneur en poids allant de 0,01 à 2% par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

15 L'invention concerne également une huile moteur comprenant une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus.

L'invention concerne également une huile transmission comprenant une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus.

20 L'invention concerne également l'utilisation d'une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus pour la lubrification d'une pièce mécanique, préférentiellement d'un organe de transmission ou d'un moteur de véhicules, avantageusement de véhicules automobiles.

25 L'invention concerne également l'utilisation d'une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus pour la réduction des frottements à la surface d'une pièce mécanique, préférentiellement d'un organe de transmission ou d'un moteur de véhicules, avantageusement de véhicules automobiles.

30 L'invention concerne également l'utilisation d'une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus pour réduire la consommation de carburant de véhicules, en particulier de véhicules automobiles.

L'invention concerne également un procédé de lubrification d'une pièce mécanique, préférentiellement d'un organe de transmission ou d'un moteur de véhicules, avantageusement de véhicules automobiles, ledit procédé comprenant au moins une étape de mise en contact de la pièce mécanique avec une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus.

L'invention concerne également un procédé de réduction des frottements à la surface d'une pièce mécanique, préférentiellement d'un organe de transmission ou d'un moteur de véhicules, avantageusement de véhicules automobiles, comprenant au moins la mise en contact de la pièce mécanique avec une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus.

L'invention concerne également un procédé pour réduire la consommation de carburant d'un véhicule, en particulier d'un véhicule automobile, comprenant au moins une étape de mise en contact d'une pièce mécanique du moteur du véhicule avec une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus.

L'invention concerne également l'utilisation d'un composé comprenant un groupement dithiophosphate pour diminuer l'oxydation d'une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base et des nanoparticules métalliques.

L'invention concerne également une composition de type concentré d'additifs comprenant au moins au moins un composé comprenant un groupement dithiophosphate et des nanoparticules de bisulfure de tungstène.

### **Description détaillée**

Les pourcentages indiqués ci-dessous correspondent à des pourcentages en masse de matière active.

#### **Nanoparticules métalliques**

La composition lubrifiante selon l'invention comprend des nanoparticules métalliques en une teneur en poids allant de 0,01 à 2% par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

Par nanoparticules métalliques, on entend notamment des particules métalliques, généralement solides, dont la taille moyenne est inférieure ou égale à 600 nm.

Avantageusement, les nanoparticules métalliques sont constituées d'au moins 80% en masse par au moins un métal, ou bien d'au moins 80% en masse d'au moins un alliage métallique ou bien d'au moins 80% en masse d'au moins un chalcogénure de métal, notamment de métal de transition, par rapport à la masse totale de la nanoparticule.

Avantageusement, les nanoparticules métalliques sont constituées d'au moins 90% en masse par au moins un métal, ou bien d'au moins 90% en masse d'au moins un alliage métallique ou bien d'au moins 90% en masse d'au moins un chalcogénure de métal, notamment de métal de transition, par rapport à la masse totale de la nanoparticule.

Avantageusement, les nanoparticules métalliques sont constituées d'au moins 99% en masse par au moins un métal, ou bien d'au moins 99% en masse d'au moins un alliage métallique ou bien d'au moins 99% en masse d'au moins un chalcogénure de métal, notamment de métal de transition, par rapport à la masse totale de la nanoparticule, les 1% restants étant constitués d'impuretés.

Avantageusement, le métal dont est constitué la nanoparticule métallique peut être choisi parmi le groupe formé par le tungstène, le molybdène, le zirconium, l'hafnium, le platine, le rhénium, le titane, le tantale, le niobium, le cérium, l'indium et l'étain, de préférence le molybdène ou le tungstène, avantageusement le tungstène.

Les nanoparticules métalliques peuvent avoir la forme de sphères, de lamelles, de fibres, de tubes, de structures type fullerène.

Avantageusement, les nanoparticules métalliques utilisées dans les compositions selon l'invention sont des nanoparticules métalliques solides ayant une structure de type fullerène (en terme anglo-saxon fullerene-like) et sont représentées par la formule  $MX_n$  dans laquelle M représente un métal de transition, X un chalcogène, avec  $n=2$  ou  $n=3$  en fonction de l'état d'oxydation du métal de transition M.



De manière préférée, M est choisi dans le groupe formé par le tungstène, le molybdène, le zirconium, l'hafnium, le platine, le rhénium, le titane, le tantale et le niobium.

De manière plus préférée, M est choisi parmi le groupe formé par le molybdène et le tungstène.

De manière encore plus préférée, M est le tungstène.

De manière préférée, X est choisi dans le groupe formé par l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure.

De manière préférée, X est choisi parmi le soufre ou le tellure.

De manière encore plus préférée, X est le soufre.

Avantageusement, les nanoparticules métalliques selon l'invention sont choisies dans le groupe formé par  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{MoTe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{ZrS}_2$ ,  $\text{ZrSe}_2$ ,  $\text{HfS}_2$ ,  $\text{HfSe}_2$ ,  $\text{PtS}_2$ ,  $\text{ReS}_2$ ,  $\text{ReSe}_2$ ,  $\text{TiS}_3$ ,  $\text{ZrS}_3$ ,  $\text{ZrSe}_3$ ,  $\text{HfS}_3$ ,  $\text{HfSe}_3$ ,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{TaS}_2$ ,  $\text{TaSe}_2$ ,  $\text{NbS}_2$ ,  $\text{NbSe}_2$  et  $\text{NbTe}_2$ .

De manière préférée, les nanoparticules métalliques selon l'invention sont choisies dans le groupe formé par  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  et  $\text{MoSe}_2$ , préférentiellement  $\text{WS}_2$  et  $\text{MoS}_2$ , préférentiellement  $\text{WS}_2$ .

Les nanoparticules selon l'invention présentent avantageusement une structure de type fullerène.

Initialement, le terme fullerène désigne une nanostructure de polyèdre convexe fermé, composée d'atomes de carbone. Les fullerènes sont similaires au graphite, composé de feuilles d'anneaux hexagonaux liées, mais ils contiennent des anneaux pentagonaux, et parfois heptagonaux, qui empêchent la structure d'être plate.

Des études sur les structures de type fullerène ont montré que cette structure n'était pas limitée aux matériaux carbonés, mais était susceptible de se produire dans toutes les nanoparticules de matériaux sous forme de feuillets, notamment pour les nanoparticules comprenant des chalcogènes et des métaux de transition. Ces structures sont analogues à celle des fullerènes de carbone et sont nommées fullerènes inorganiques ou structure de type fullerène (en terme anglo-saxon « Inorganic Fullerene like materials », encore désignés par « IF »). Les structures de type fullerène sont décrites notamment par Tenne, R., Margulis, L., Genut M.

Hodes, G. *Nature* **1992**, 360, 444. Le document EP 0580 019 décrit notamment ces structures et leur procédé de synthèse.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, les nanoparticules métalliques sont des structures fermées, de type sphérique, plus ou moins parfaites selon les procédés de synthèse utilisés. Les nanoparticules selon l'invention sont des polyèdres concentriques avec une structure multicouche ou en feuillets. On parle de structure en « oignons » ou de « polyèdre emboîté ».

Dans un mode de réalisation de l'invention, les nanoparticules métalliques sont des nanoparticules métalliques multicouches comprenant de 2 à 500 couches, de préférence de 20 à 200 couches, avantageusement de 20 à 100 couches.

La taille moyenne des nanoparticules métalliques selon l'invention va de 5 à 600 nm, de préférence de 20 à 400 nm, avantageusement de 50 à 200 nm. La taille des nanoparticules métalliques selon l'invention peut être déterminée à l'aide d'images obtenues par micrographie électronique à transmission ou par microscopie électronique à transmission à haute résolution. On peut déterminer la taille moyenne des particules à partir de la mesure de la taille d'au moins 50 particules solides visualisées sur des clichés de microscopie électronique à transmission. La valeur médiane de l'histogramme de distribution des tailles mesurée des particules solides est la taille moyenne des particules solides utilisées dans la composition lubrifiante selon l'invention.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le diamètre moyen des nanoparticules métalliques primaires selon l'invention va de 10 à 100 nm, de préférence de 30 à 70 nm.

De manière avantageuse, la teneur en poids de nanoparticules métalliques va de 0,05 à 2%, de préférence de 0,1 à 1%, avantageusement de 0,1 à 0,5% par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

Comme exemple de nanoparticules métalliques selon l'invention, on peut citer le produit NanoLub Gear Oil Concentrate commercialisé par la société Nanomaterials,

se présentant sous la forme d'une dispersion de nanoparticules multicouches de bisulfure de tungstène dans une huile minérale ou de type PAO (Poly Alfa Oléfine).

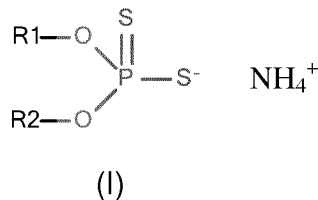
## 5 Composé comprenant un groupement dithiophosphate

La composition lubrifiante selon l'invention comprend au moins un composé comprenant un groupement dithiophosphate.

Par soucis de simplification de la description, le composé comprenant un groupement dithiophosphate est appelé « dithiophosphate » dans la suite de la présente description.

Le dithiophosphate, sans être limitatif, peut être choisi parmi les dithiophosphates d'ammonium, les dithiophosphates d'amine, les dithiophosphates d'ester et les dithiophosphates métalliques, pris seuls ou en mélange.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le dithiophosphate est choisi parmi les dithiophosphates d'ammonium de formule (I) :



dans laquelle R1 et R2 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe hydrocarboné, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, R1 et R2 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe hydrocarboné, éventuellement substitué, comprenant de 2 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 3 à 18 atomes de carbone, avantageusement de 5 à 12 atomes de carbone.

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R1 et R2 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe hydrocarboné, non substitué, ledit groupe hydrocarboné pouvant être un groupe alkyle, alkényle, alkynyle, phényle ou benzyle.

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R1 et R2 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe hydrocarboné alkyle linéaire ou ramifié, plus préférentiellement un groupe hydrocarboné alkyle linéaire.

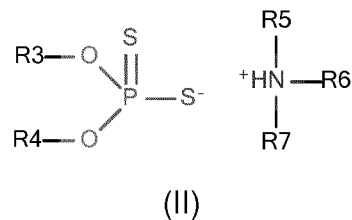
5

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R1 et R2 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe hydrocarboné éventuellement substitué par au moins un atome d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore, de préférence par au moins un atome d'oxygène.

10

Comme exemples de dithiophosphate d'ammonium, on peut citer les diméthyl dithiophosphates d'ammonium, les diéthyl dithiophosphates d'ammonium et les dibutyl dithiophosphates d'ammonium.

15 Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le dithiophosphate est choisi parmi les dithiophosphates d'amine de formule générale (II):



20 dans laquelle :

- R3 et R4 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe hydrocarboné, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,
- R5, R6 et R7 représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné de 1 à 30 atomes de carbone, étant entendu qu'au moins un des groupes R5, R6 et R7 ne représente pas un atome d'hydrogène.

25

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, R3 et R4 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe hydrocarboné, éventuellement substitué,

30

comprenant de 2 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 3 à 18 atomes de carbone, avantageusement de 5 à 12 atomes de carbone.

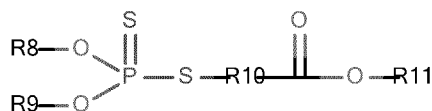
Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R3 et R4 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe hydrocarboné, non substitué, ledit groupe hydrocarboné pouvant être un groupe alkyle, alkényle, alkynyle, phényle ou benzyle.

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R3 et R4 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe hydrocarboné alkyle linéaire ou ramifié, plus préférentiellement un groupe hydrocarboné alkyle linéaire.

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R3 et R4 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe hydrocarboné éventuellement substitué par au moins un atome d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore, de préférence par au moins un atome d'oxygène.

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R5, R6 et R7 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupement hydrocarboné comprenant de 2 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 3 à 18 atomes de carbone, avantageusement de 5 à 12 atomes de carbone.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le dithiophosphate est choisi parmi les dithiophosphates d'ester de formule générale (III) :



(III)

dans laquelle :

- R8 et R9 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe hydrocarboné, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,
- R10 et R11 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe hydrocarboné comprenant de 1 à 18 atomes de carbone.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, R8 et R9 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe hydrocarboné, éventuellement substitué, comprenant de 2 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 3 à 18 atomes de carbone, avantageusement de 5 à 12 atomes de carbone.

5

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R8 et R9 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe hydrocarboné, non substitué, ledit groupe hydrocarboné pouvant être un groupe alkyle, alkényle, alkynyle, phényle ou benzyle.

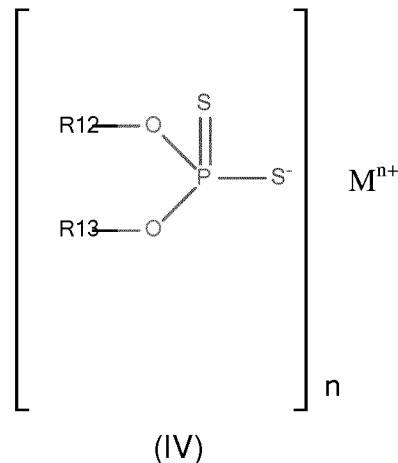
- 10 Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R8 et R9 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe hydrocarboné alkyle linéaire ou ramifié, plus préférentiellement un groupe hydrocarboné alkyle linéaire.

- 15 Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R8 et R9 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe hydrocarboné éventuellement substitué par au moins un atome d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore, de préférence par au moins un atome d'oxygène.

- 20 Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R8 et R9 représentent indépendamment l'un de l'autre, un groupe hydrocarboné comprenant de 2 à 6 atomes de carbone.

- 25 Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R10 et R11 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe hydrocarboné comprenant de 2 à 6 atomes de carbone.

Dans un autre mode de réalisation, le dithiophosphate est choisi parmi les dithiophosphates métalliques de formule générale (IV) :



dans laquelle :

- R12 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, substitué ou non substitué comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ;
- R13 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, substitué ou non substitué comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ;
- M représente un cation métallique, de préférence un cation  $\text{Zn}^{2+}$  ;
- n représente la valence du cation métallique.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le métal est choisi dans le groupe constitué par le zinc, l'aluminium, le cuivre, le fer, le mercure, l'argent, le cadmium, l'étain, le plomb, l'antimoine, le bismuth, le thallium, le chrome, le molybdène, le cobalt, le nickel, le tungstène, le sodium, le calcium, le magnésium, le manganèse et l'arsenic. Les métaux préférés sont le zinc, le molybdène, l'antimoine, de préférence le zinc et le molybdène.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le métal est le zinc.

Des mélanges de métaux peuvent être utilisés. Les dithiophosphates métalliques sont neutres comme exemplifiés dans la formule (IV) ou basiques quand un excès stoechiométrique de métal est présent.

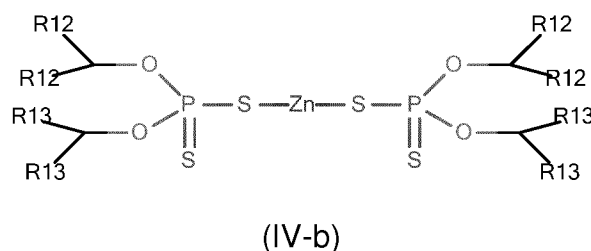
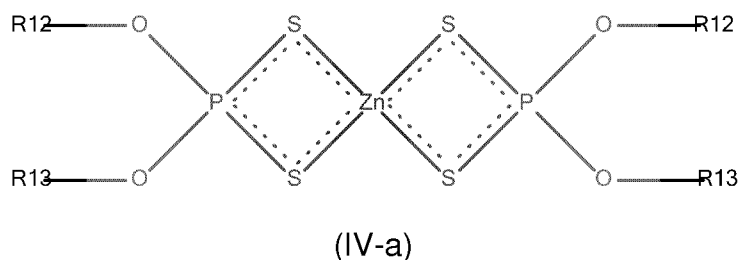
Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, R12 et R13 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe hydrocarboné, éventuellement substitué, comprenant de 2 à 24 atomes de carbone, plus préférentiellement de 3 à 18 atomes de carbone, avantageusement de 5 à 12 atomes de carbone.

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R12 et R13 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe hydrocarboné, non substitué, ledit groupe hydrocarboné pouvant être un groupe alkyle, alkényle, alkynyle, phényle ou benzyle.

- 5 Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R12 et R13 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe hydrocarboné alkyle linéaire ou ramifié, plus préférentiellement un groupe hydrocarboné alkyle linéaire.

- 10 Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R12 et R13 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe hydrocarboné éventuellement substitué par au moins un atome d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore, de préférence par au moins un atome d'oxygène.

- 15 De manière avantageuse, le dithiophosphate selon l'invention est un dithiophosphate de zinc de formule (IV-a) ou de formule (IV-b) :



dans lesquelles R12 et R13 sont tels que définis ci-dessus.

- 25 En tant que dithiophosphate métallique selon l'invention, on peut citer par exemple l'Additin<sup>®</sup> RC 3038, l'Additin<sup>®</sup> RC 3045, l'Additin<sup>®</sup> RC 3048, l'Additin<sup>®</sup> RC 3058, l'Additin<sup>®</sup> RC 3080, l'Additin<sup>®</sup> RC 3180, l'Additin<sup>®</sup> RC 3212, l'Additin<sup>®</sup> RC 3580, le Kikulube<sup>®</sup> Z112, le Lubrizol<sup>®</sup> 1371, le Lubrizol<sup>®</sup> 1375, le Lubrizol<sup>®</sup> 1395, le Lubrizol<sup>®</sup> 5179, l'Oloa<sup>®</sup> 260, l'Oloa<sup>®</sup> 267.



Dans un mode de réalisation de l'invention, la teneur en poids de composé comprenant un groupement dithiophosphate va de 0,1 à 5%, préférentiellement de 0,2 à 4%, plus préférentiellement de 0,5 à 2%, avantageusement de 0,5 à 1,5% par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

5

#### Huile de base

Les compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent contenir tout type d'huile de base lubrifiante minérale, synthétique ou naturelle, animale ou végétale adaptée(s) à leur utilisation.

- 10 La ou les huiles de base utilisées dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention peuvent être des huiles d'origine minérales ou synthétiques des groupes I à V selon les classes définies dans la classification API (ou leurs équivalents selon la classification ATIEL) telle que résumée ci-dessous, seules ou en mélange.

15 Tableau I

	Teneur en 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	Polyalphaoléfinés (PAO)		
Groupe V	Esters et autres bases non incluses dans bases groupes I à IV		

Les huiles de base minérales selon l'invention incluent tous type de bases obtenues par distillation atmosphérique et sous vide du pétrole brut, suivies d'opérations de raffinage tels qu'extraction au solvant, désasphaltage, déparaffinage au solvant, hydrotraitement, hydrocraquage et hydroisomérisation, hydrofinition.

20

Les huiles de bases des compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent également être des huiles synthétiques, tels certains esters d'acides carboxyliques et d'alcools, ou des polyalphaoléfinés. Les polyalphaoléfinés utilisés comme huiles de base, 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 ASTM D445. Leur masse moléculaire moyenne en poids est typiquement comprise entre 250 et 3000 mesurée selon la norme ASTM D5296. Des mélanges d'huiles synthétiques et minérales peuvent également être employés.

Il n'existe aucune limitation quant à l'emploi de telle ou telle base lubrifiante pour réaliser les compositions lubrifiantes selon l'invention, si ce n'est qu'elles doivent avoir des propriétés, notamment de viscosité, indice de viscosité, teneur en soufre, résistance à l'oxydation, adaptées à une utilisation dans une boîte de vitesses, en particulier dans une boîte de vitesses de véhicules automobile, en particulier dans une boîte de vitesses manuelle.

Dans un mode de réalisation de l'invention, les bases lubrifiantes représentent au moins 50% en masse, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, préférentiellement au moins 60%, ou encore au moins 70%. Typiquement, elles représentent entre 75 et 99,9% en masse, par rapport à la masse totale des compositions lubrifiantes selon l'invention.

La composition lubrifiante selon l'invention a une viscosité cinématique à 100°C mesurée selon la norme ASTM D445 allant de 4 à 50 cSt.

Dans un mode de réalisation, la viscosité cinématique à 100°C mesurée selon la norme ASTM D445 de la composition selon l'invention va de 4 à 45 cSt, de préférence de 4 à 30 cSt.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, les compositions lubrifiantes comprennent au moins une base de groupe IV.

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, les compositions lubrifiantes ont un indice de viscosité (VI) supérieur à 95 (norme ASTM 2270).

Autres additifs

Les compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent également contenir tout type d'additif adapté pour leur utilisation dans les formulations d'huiles pour transmissions, par exemple un ou plusieurs additifs choisis parmi les polymères, les antioxydants, les additifs anti-corrosion, les modificateurs de frottements différents des nanoparticules métalliques selon l'invention et les dispersants, présents aux teneurs usuelles requises pour l'application.

Dans un mode de réalisation de l'invention, l'additif est choisi parmi les dispersants ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 2000 Daltons.

Selon l'invention, la masse moléculaire moyenne en poids du dispersant est évaluée selon la norme ASTM D5296.

Par dispersant au sens de la présente invention, on entend plus particulièrement tout composé qui améliore le maintien en suspension des nanoparticules métalliques.

Dans un mode de réalisation de l'invention, le dispersant peut être choisi parmi les composés comprenant au moins un groupement succinimide, les polyoléfines, les copolymères oléfiniques (OCP), les copolymères comprenant au moins un motif styrène, les polyacrylates ou leurs dérivés.

Par dérivés, on entend tout composé comprenant au moins un groupement ou une chaîne polymérique tels que définis ci-dessus.

De manière avantageuse, le dispersant selon l'invention est choisi parmi les composés comprenant au moins un groupement succinimide.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le dispersant est choisi parmi les composés comprenant au moins un groupement succinimide substitué ou les composés comprenant au moins deux groupements succinimide substitués, les groupements succinimides étant reliés au niveau de leur sommet portant un atome d'azote par un groupement polyamine.

Par groupement succinimide substitué au sens de la présente invention, on entend un groupement succinimide dont au moins un des sommets carboné est substitué par un groupement hydrocarboné comprenant de 8 à 400 atomes de carbone.

5 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le dispersant est choisi parmi les polyisobutylène succinimide-polyamine

De manière avantageuse, le dispersant selon l'invention a une masse moléculaire moyenne en poids allant de 2000 à 15000 Daltons, de préférence allant de 2500 à 10000 Daltons, avantageusement de 3000 à 7000 Daltons.

10

De manière également avantageuse, le dispersant a une masse moléculaire en nombre supérieure ou égale à 1000 Daltons, de préférence allant de 1000 à 5000 Daltons, plus préférentiellement de 1800 à 3500 Daltons, avantageusement de 1800 à 3000 Daltons.

15 Selon l'invention, la masse moléculaire en nombre du dispersant est évaluée selon la norme ASTM D5296.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la teneur en poids de dispersant ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 2000 Daltons  
20 va de 0,1 à 10%, de préférence de 0,1 à 5%, avantageusement de 0,1 à 3% par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

Les polymères peuvent être choisis dans le groupe des polymères stables au cisaillement, de préférence dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène  
25 et d'alpha-oléfine, les polyacrylates tels que les polyméthacrylates, les oléfines copolymères (OCP), les Ethylène Propylène Diène Monomères (EPDM), les polybutènes, les copolymères de styrène et d'oléfine, hydrogénés ou non ou les copolymères de styrène et d'acrylate.

30 Les antioxydants peuvent être choisis parmi les antioxydants aminés, de préférence les diphenylamines, en particulier des dialkylphénylamines, telles que les octadiphenylamines, les phényl-alpha-naphtyl amines, les antioxydants phénoliques (dibutylhydroxytoluène BHT et dérivés) ou des antioxydants soufrés (phénates sulfurisés).

- Les modificateurs de frottement peuvent être des composés apportant des éléments métalliques différents des nanoparticules métalliques selon l'invention 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, Sb, Sn, Fe, Cu, Zn, dont les ligands peuvent être des composés hydrocarbonés contenant des atomes d'oxygène, azote, soufre ou phosphore, tels que les dithiocarbamates ou dithiophosphates de molybdène. Les modificateurs de frottement sans cendres sont d'origine organique et peuvent être choisis parmi les monoesters d'acides gras et de polyols, les amines alcoylées, les amines alcoylées grasses, les phosphates d'amine, les alcools gras, les époxydes gras, les époxydes gras de borate, les amines 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 8 à 24 atomes de carbone.
- 15 Les additifs anti-corrosion peuvent être choisis parmi les dérivés phénoliques, en particulier des dérivés phénoliques éthoxylés et substitués par des groupements alkyles en position ortho. Les inhibiteurs de corrosion pourront être des dérivés du dimercaptothiadiazole.
- 20 Dans un mode de réalisation de l'invention, la composition lubrifiante comprend :
- de 75 à 99,89% d'au moins une huile de base,
  - de 0,01 à 2% de nanoparticules métalliques,
  - de 0,1 à 5% d'au moins un composé comprenant un groupement dithiophosphate.
- 25 Dans un autre mode de réalisation de l'invention, la composition lubrifiante consiste essentiellement en :
- 75 à 99,89% d'au moins une huile de base,
  - 0,01 à 2% de nanoparticules métalliques,
  - 30 - 0,1 à 5% d'au moins un composé comprenant un groupement dithiophosphate.

L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour l'huile de base, les nanoparticules métalliques et le composé comprenant un groupement dithiophosphate s'applique également aux compositions lubrifiantes ci-dessus.

- 5 Dans un mode de réalisation de l'invention, la composition lubrifiante n'est pas une émulsion.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, la composition lubrifiante est anhydre.

10

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

- 15 L'invention a également pour objet une huile transmission comprenant une composition lubrifiante selon l'invention.

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

20

### Les pièces

- 25 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 vitesses manuelles ou automatiques, les ponts, les culbuteurs, les carters etc.

- 30 Dans un mode de réalisation préféré, la composition lubrifiante selon l'invention peut lubrifier une pièce mécanique ou un organe métallique des transmissions, de l'embrayage, des ponts, des boîtes de vitesses manuelles ou automatiques, de préférence manuelles.

Ainsi, l'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus pour la lubrification d'une pièce mécanique, préférentiellement d'un organe de transmission ou d'un moteur de véhicules, avantageusement de véhicules automobiles.

5

L'invention a également pour l'utilisation d'une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus pour la réduction des frottements à la surface d'une pièce mécanique, préférentiellement d'un organe de transmission ou d'un moteur de véhicules, avantageusement de véhicules automobiles.

10

L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus pour réduire la consommation de carburant de véhicules, en particulier de véhicules automobiles.

15 L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus pour réduire l'écaillage d'une pièce mécanique, préférentiellement d'un organe de transmission ou d'un moteur de véhicules, avantageusement de véhicules automobiles.

20 L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour la composition lubrifiante s'applique également aux utilisations ci-dessus.

L'invention a également pour objet un procédé de lubrification d'une pièce mécanique, préférentiellement d'un organe de transmission ou d'un moteur de  
25 véhicules, avantageusement de véhicules automobiles, ledit procédé comprenant au moins une étape de mise en contact de la pièce mécanique avec une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus.

L'invention a également pour objet un procédé de réduction des frottements à la  
30 surface d'une pièce mécanique, préférentiellement d'un organe de transmission ou d'un moteur de véhicules, avantageusement de véhicules automobiles, comprenant au moins la mise en contact de la pièce mécanique avec une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus.

L'invention a également pour objet un procédé pour réduire la consommation de carburant d'un véhicule, en particulier d'un véhicule automobile comprenant au moins une étape de mise en contact d'une pièce mécanique du moteur du véhicule avec une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus.

5

L'invention a également pour objet un procédé de réduction de l'écaillage d'une pièce mécanique préférentiellement d'un organe de transmission ou d'un moteur de véhicules, avantageusement de véhicules automobiles, comprenant au moins la mise en contact de la pièce mécanique avec une composition lubrifiante telle que

10 définie ci-dessus.

L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour la composition lubrifiante s'applique également aux procédés ci-dessus.

L'invention a également pour objet une composition de type concentré d'additifs

15 comprenant au moins un composé comprenant un groupement dithiophosphate et des nanoparticules de bisulfure de tungstène.

L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour les nanoparticules de bisulfure de tungstène et le composé comprenant un groupement dithiophosphate s'applique également à la composition de type concentré d'additifs ci-dessus.

20

Dans un mode de réalisation de l'invention, à la composition de type concentré d'additifs selon l'invention peut être ajoutée au moins une huile base pour obtenir une composition lubrifiante selon l'invention.

L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour l'huile de base

25 s'applique également au mode de réalisation ci-dessus.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un composé comprenant un groupement dithiophosphate pour diminuer l'oxydation d'une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base et des nanoparticules métalliques

30

L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour l'huile de base, les nanoparticules métalliques et le composé comprenant un groupement dithiophosphate s'applique également à l'utilisation ci-dessus



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.

## 5 Exemples

On a préparé les compositions lubrifiantes N°1 à N°4 à partir des composés suivants :

- une huile de base de type PAO (Poly Alpha Oléfine) de grade 6 (viscosité à 100°C aux environs de 6 cSt mesuré selon la norme ASTM D445),
- un mélange de nanoparticules de bisulfure de tungstène à 20% en matière active dans une huile (NanoLub Gear Oil Concentrate commercialisé par la société Nanomaterials),
- un composé comprenant un groupement dithiophosphate : dithiophosphate de zinc (Lz 1371 commercialisé par la société Lubrizol).

Les compositions lubrifiantes N°1 à N°4 sont décrites dans le tableau II ; les pourcentages indiqués sont des pourcentages massiques.

Tableau II

<b>Composition lubrifiante</b>	<b>N°1</b>	<b>N°2</b>	<b>N°3</b>	<b>N°4</b>
Huile de base	100	99	99	98
Composé comprenant un groupement dithiophosphate		1		1
Nanoparticules de bisulfure de tungstène (NanoLub Gear Oil Concentrate)			1	1

**Test 1 : évaluation des propriétés de frottement de compositions lubrifiantes**

Il s'agit d'évaluer les propriétés de frottement des compositions lubrifiantes N°1 à N°4 par la mesure du coefficient de frottement.

- 5 Le coefficient de frottement est évalué à l'aide d'un tribomètre linéaire pion/plan dans les conditions suivantes :
- nature de l'acier : AISI 52100 (dureté = 800 HV),
  - rugosité du plan : 35 nm,
  - température : 100°C,
  - 10 - pression calculée de contact : 1,12 GPa,
  - vitesse de glissement : 3 mm/s
  - taux d'humidité : 35-45R (atmosphère ambiante),
  - durée du test : 8h.
- 15 Le tableau III présente le coefficient de frottement moyen des compositions lubrifiantes N°1 à N°4 ; le coefficient de frottement moyen représentant la moyenne des valeurs du coefficient de frottement obtenu après 4 tests.

Tableau III

Composition	N°1	N°2	N°3	N°4
Coefficient de frottement	0,100	0,110	0,075	0,060

- 20 Ces résultats montrent que la composition lubrifiante selon l'invention N°4 présente des propriétés de frottement améliorées, par rapport à une composition lubrifiante comprenant un composé comprenant un groupement dithiophosphate selon l'invention mais ne comprenant pas de nanoparticules métalliques (composition N°2) et par rapport à une composition comprenant des nanoparticules métalliques selon
- 25 l'invention mais ne comprenant pas de composé comprenant un groupement dithiophosphate (composition N°3).

- Ces résultats montrent ainsi une synergie d'activité de la combinaison entre un composé comprenant un groupement dithiophosphate et des nanoparticules métalliques dans une composition lubrifiante pour réduire significativement le
- 30 coefficient de frottement, notamment pour des contacts acier/acier.

Ces résultats montrent également que l'efficacité de réduction des frottements est maintenue dans le temps par l'utilisation d'une composition lubrifiante selon l'invention.

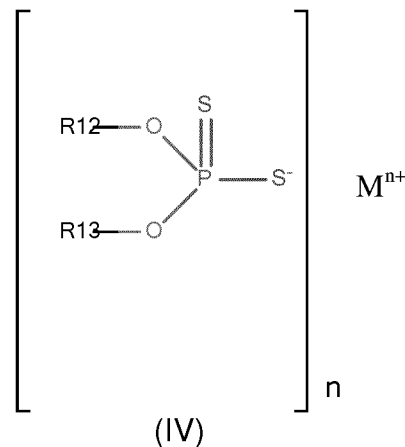
- 5 Par ailleurs, la composition lubrifiante N°4 présente une stabilité satisfaisante.

## Revendications

1. Composition lubrifiante de viscosité cinématique à 100°C mesurée selon la norme ASTM D445 allant de 4 à 50 cSt et comprenant au moins une huile de base,  
5 au moins un composé comprenant un groupement dithiophosphate et des nanoparticules métalliques en une teneur en poids allant de 0,01 à 2% par rapport au poids total de la composition lubrifiante.
2. Composition lubrifiante selon la revendication 1 dans laquelle le métal dont  
10 est constitué la nanoparticule métallique est choisi parmi le groupe formé par le tungstène, le molybdène, le zirconium, l'hafnium, le platine, le rhénium, le titane, le tantale, le niobium, le cérium, l'indium et l'étain, de préférence le tungstène.
3. Composition lubrifiante selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle les  
15 nanoparticules métalliques sont choisies dans le groupe formé par MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, MoTe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, ZrS<sub>2</sub>, ZrSe<sub>2</sub>, HfS<sub>2</sub>, HfSe<sub>2</sub>, PtS<sub>2</sub>, ReS<sub>2</sub>, ReSe<sub>2</sub>, TiS<sub>3</sub>, ZrS<sub>3</sub>, ZrSe<sub>3</sub>, HfS<sub>3</sub>, HfSe<sub>3</sub>, TiS<sub>2</sub>, TaS<sub>2</sub>, TaSe<sub>2</sub>, NbS<sub>2</sub>, NbSe<sub>2</sub> et NbTe<sub>2</sub>, préférentiellement parmi MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, avantageusement MoS<sub>2</sub> et WS<sub>2</sub>.
- 20 4. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle les nanoparticules métalliques sont des polyèdres concentriques avec une structure multicouche ou en feuillets.
5. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications  
25 précédentes dans laquelle la teneur en poids de nanoparticules métalliques va de 0,05 à 2%, de préférence de 0,1 à 1%, avantageusement de 0,1 à 0,5% par rapport au poids total de la composition lubrifiante.
6. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications  
30 précédentes dans laquelle la taille moyenne des nanoparticules métalliques va de 5 à 600 nm, de préférence de 20 à 400 nm, avantageusement de 50 à 200 nm.
7. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le composé comprenant un groupement dithiophosphate

est choisi dans le groupe constitué par les dithiophosphates d'ammonium, les dithiophosphates d'amine, les dithiophosphates d'ester et les dithiophosphates métalliques, pris seuls ou en mélange.

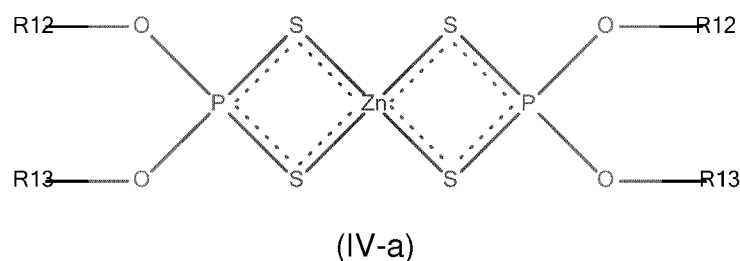
- 5 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le composé comprenant un groupement dithiophosphate est un composé de formule (IV)

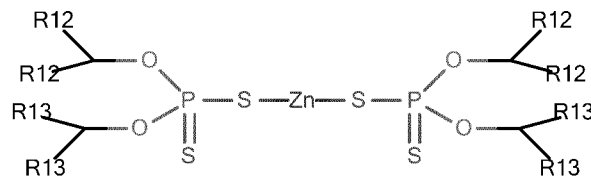


dans laquelle :

- R12 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, substitué ou non substitué comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ;
- R13 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, substitué ou non substitué comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ;
- M représente un cation métallique, de préférence un cation  $\text{Zn}^{2+}$  ;
- n représente la valence du cation métallique.

9. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le composé comprenant un groupement dithiophosphate est un composé de formule (IV-a) ou de formule (IV-b) :





(IV-b)

dans lesquelles :

- 5
- R12 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, substitué ou non substitué comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ;
  - R13 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, substitué ou non substitué comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

10. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la teneur en poids de composé comprenant un groupement dithiophosphate va de 0,1 à 5%, préférentiellement de 0,2 à 4%, plus préférentiellement de 0,5 à 2%, avantageusement de 0,5 à 1,5% par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

15

11. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant en outre un additif choisi parmi les polymères, les antioxydants, les additifs anti-corrosion, les modificateurs de frottements différents des nanoparticules métalliques et les dispersants.

12. Utilisation d'une composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour la lubrification d'une pièce mécanique, préférentiellement d'un moteur ou d'un organe de transmissions.

25 13. Utilisation d'une composition lubrifiante selon la revendication précédente  
pour la lubrification d'une pièce mécanique de véhicules automobiles.

14. Utilisation d'une composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour réduire la consommation de carburant de véhicules, en particulier de véhicules automobiles.

15. Utilisation d'un composé comprenant un groupement dithiophosphate pour diminuer l'oxydation d'une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base et des nanoparticules métalliques.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/054099

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C10M141/10 C10M171/06  
ADD.

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, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101 691 517 A (UNIV CENTRAL SOUTH) 7 April 2010 (2010-04-07) the whole document	1-15
Y	----- RAPOPORT L ET AL: "Fullerene-like WS2 nanoparticles: superior lubricants for Harsh conditions", ADVANCED MATERIALS, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, DE, vol. 15, no. 7-8, 17 April 2003 (2003-04-17), pages 651-655, XP002575459, ISSN: 0935-9648, DOI: 10.1002/ADMA.200301640 [retrieved on 2003-04-09] abstract page 652, left-hand column, paragraph 2 - page 653, left-hand column, paragraph 1 ----- -/-	1-6,11, 12

☒ 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

29 April 2015

Date of mailing of the international search report

15/05/2015

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

Bork, Ana-Maria



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/054099

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>WO 2013/087889 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]) 20 June 2013 (2013-06-20)  page 1, lines 4-10  page 2, lines 3-12  page 4, line 11 - page 6, line 5  page 11, line 17- - page 12, line 10  page 17, line 12 - page 19, line 24;  claims 1,8-17; table I</p> <p>-----</p>	7-15
Y	<p>FR 2 986 801 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]) 16 August 2013 (2013-08-16)  page 2, lines 1-15  page 5, lines 19-22  page 7, lines 1-14  page 17, line 14 - page 22, line 8  page 23, lines 3-27; claims 1,14-26;  tables I, II</p> <p>-----</p>	7-15
Y	<p>CANTER, N.: "Use of antioxidants in automotive lubricants",  TRIBOLOGY &amp; LUBRICATION TECHNOLOGY,  vol. 64, no. 9, September 2008 (2008-09),  pages 12-19, XP002732272,  page 12, paragraphs 1,2  page 13, right-hand column, paragraph 3</p> <p>-----</p>	1,7, 11-14
Y	<p>BOKAREV D A ET AL: "Highly effective friction modifiers from nano-sized materials",  CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF FUELS AND OILS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS-PLENUM PUBLISHERS, NE,  vol. 43, no. 4, 2007, pages 305-310,  XP019524598,  ISSN: 1573-8310, DOI:  10.1007/S10553-007-0054-2  abstract  page 306, paragraph 3 - page 307, last paragraph  page 309</p> <p>-----</p>	1-3, 5-10,12, 13,15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/054099

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 101691517	A	07-04-2010	NONE	
-----				
WO 2013087889	A1	20-06-2013	AR 089276 A1	13-08-2014
			CA 2858927 A1	20-06-2013
			CN 104066827 A	24-09-2014
			EP 2791294 A1	22-10-2014
			FR 2984348 A1	21-06-2013
			JP 2015500385 A	05-01-2015
			KR 20140110861 A	17-09-2014
			WO 2013087889 A1	20-06-2013
-----				
FR 2986801	A1	16-08-2013	AR 089991 A1	01-10-2014
			CN 104284968 A	14-01-2015
			EP 2814918 A1	24-12-2014
			FR 2986801 A1	16-08-2013
			JP 2015507068 A	05-03-2015
			KR 20140125784 A	29-10-2014
			WO 2013120965 A1	22-08-2013
-----				

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C10M141/10 C10M171/06 ADD.		
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) 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, WPI Data		
<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
Y	CN 101 691 517 A (UNIV CENTRAL SOUTH) 7 avril 2010 (2010-04-07) le document en entier	1-15
Y	----- RAPOPORT L ET AL: "Fullerene-like WS2 nanoparticles: superior lubricants for Harsh conditions", ADVANCED MATERIALS, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, DE, vol. 15, no. 7-8, 17 avril 2003 (2003-04-17), pages 651-655, XP002575459, ISSN: 0935-9648, DOI: 10.1002/ADMA.200301640 [extrait le 2003-04-09] abrégé page 652, colonne de gauche, alinéa 2 - page 653, colonne de gauche, alinéa 1 ----- -/-	1-6,11, 12
<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		
<b>* Catégories spéciales de documents cités:</b>  "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  29 avril 2015		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  15/05/2015
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  Bork, Ana-Maria

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	WO 2013/087889 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]) 20 juin 2013 (2013-06-20) page 1, ligne 4-10 page 2, ligne 3-12 page 4, ligne 11 - page 6, ligne 5 page 11, ligne 17- - page 12, ligne 10 page 17, ligne 12 - page 19, ligne 24; revendications 1,8-17; tableau I -----	7-15
Y	FR 2 986 801 A1 (TOTAL RAFFINAGE MARKETING [FR]) 16 août 2013 (2013-08-16) page 2, ligne 1-15 page 5, ligne 19-22 page 7, ligne 1-14 page 17, ligne 14 - page 22, ligne 8 page 23, ligne 3-27; revendications 1,14-26; tableaux I, II -----	7-15
Y	CANTER, N.: "Use of antioxidants in automotive lubricants", TRIBOLOGY & LUBRICATION TECHNOLOGY, vol. 64, no. 9, septembre 2008 (2008-09), pages 12-19, XP002732272, page 12, alinéas 1,2 page 13, colonne de droite, alinéa 3 -----	1,7, 11-14
Y	BOKAREV D A ET AL: "Highly effective friction modifiers from nano-sized materials", CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF FUELS AND OILS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS-PLENUM PUBLISHERS, NE, vol. 43, no. 4, 2007, pages 305-310, XP019524598, ISSN: 1573-8310, DOI: 10.1007/S10553-007-0054-2 abrégé page 306, alinéa 3 - page 307, dernier alinéa page 309 -----	1-3, 5-10,12, 13,15

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2015/054099

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 101691517	A	07-04-2010	AUCUN	
-----				
WO 2013087889	A1	20-06-2013	AR 089276 A1	13-08-2014
			CA 2858927 A1	20-06-2013
			CN 104066827 A	24-09-2014
			EP 2791294 A1	22-10-2014
			FR 2984348 A1	21-06-2013
			JP 2015500385 A	05-01-2015
			KR 20140110861 A	17-09-2014
			WO 2013087889 A1	20-06-2013
-----				
FR 2986801	A1	16-08-2013	AR 089991 A1	01-10-2014
			CN 104284968 A	14-01-2015
			EP 2814918 A1	24-12-2014
			FR 2986801 A1	16-08-2013
			JP 2015507068 A	05-03-2015
			KR 20140125784 A	29-10-2014
			WO 2013120965 A1	22-08-2013
-----				