

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**3 135 465**

②1 N° d'enregistrement national : **22 04449**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 10 M 157/04** (2022.01), C 10 N 30/02, C 10 M 101/00, C 10 N 20/02, 40/25

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 11.05.22.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la demande : 17.11.23 Bulletin 23/46.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *TotalEnergies OneTech Société par actions simplifiée (SAS) — FR.*

⑦② Inventeur(s) : Nobuo Ushioda, Sénard David et Debord Mickaël.

⑦③ Titulaire(s) : *TotalEnergies OneTech Société par actions simplifiée (SAS).*

⑦④ Mandataire(s) : Lavoix.

⑤④ Composition lubrifiante présentant une stabilité d'émulsion améliorée.

⑤⑦ Composition lubrifiante présentant une stabilité d'émulsion améliorée

Composition lubrifiante comprenant:

- au moins une huile de base,
  - de 0,1% à 13% en masse d'au moins un additif permettant d'améliorer l'indice de viscosité,
  - au moins un composé organomolybdène, la teneur en élément molybdène étant d'au moins 400 ppm en masse,
  - au moins un premier additif détergent choisi parmi les sels de magnésium d'acides carboxyliques, de sulfonates, de salicylates, de naphthénates, de phénates et l'un quelconque de leurs mélanges,
  - optionnellement, au moins un second additif détergent choisi parmi les sels de calcium d'acides carboxyliques, de sulfonates, de salicylates, de naphthénates, de phénates et l'un quelconque de leurs mélanges,
- dans laquelle la teneur cumulée en élément magnésium et en élément calcium, par rapport à masse totale de la composition lubrifiante, est d'au moins 1000 ppm en masse.

Figure pour l'abrégié: Néant

FR 3 135 465 - A1



## Description

### **Titre de l'invention : Composition lubrifiante présentant une stabilité d'émulsion améliorée**

- [0001] La présente invention concerne la lubrification de véhicule comprenant au moins un moteur à combustion. En particulier, la présente invention concerne la lubrification de moteur de véhicule hybride de type véhicule hybride rechargeable et véhicule hybride comprenant un prolongateur d'autonomie.
- [0002] Les véhicules hybrides comprennent deux moteurs, un moteur thermique et un moteur électrique. Dans la plus grande partie des véhicules hybrides, le moteur thermique entraîne les roues et est secondé par un moteur électrique. Une batterie fournit l'électricité nécessaire au fonctionnement du moteur électrique, cette batterie est, dans le cas des véhicules hybrides classiques, rechargée pendant les phases de freinage et de décélération, par un système de récupération de l'énergie cinétique (SREC) intégré au véhicule.
- [0003] Il existe différentes technologies de véhicules hybrides. Parmi ces technologies hybrides, on peut notamment citer :
- [0004] - les véhicules micro-hybrides (également appelé hybridation légère), ces véhicules, équipés du système « stop&start », récupèrent l'énergie générée par le freinage pour charger une batterie qui peut venir assister momentanément le moteur thermique ;
- [0005] - les véhicules mild-hybrides qui comprennent une assistance électrique lors des accélérations ;
- [0006] - les véhicules full-hybrides sont des véhicules dont l'hybridation est totale. A faible vitesse, lorsque la batterie est chargée, le moteur électrique se charge du démarrage et de la locomotion. A grande vitesse, ou quand la batterie est déchargée, le moteur thermique prend le relais, lorsqu'il y a besoin d'une puissance accrue (par exemple accélération) les deux moteurs fonctionnent ensemble. Il est ainsi possible de rouler avec le moteur thermique coupé pendant quelques kilomètres.
- [0007] D'autres technologies complémentaires ont été récemment développées : les véhicules hybrides rechargeables et les véhicules hybrides comprenant un prolongateur d'autonomie. Les véhicules hybrides rechargeables (appelé également plug-in en anglais) comprennent un moteur thermique et un moteur électrique, la batterie peut être rechargée sur le réseau électrique, ces véhicules peuvent ainsi rouler en mode 100% électrique sur une distance de plusieurs dizaines que kilomètres, par exemple 50 kilomètres. Dans les véhicules hybrides comprenant un prolongateur d'autonomie (appelé également range extender en anglais), seul le moteur électrique entraîne les roues. Ce moteur électrique est alimenté par une batterie pendant quelques dizaines de

kilomètres. Lorsque la batterie atteint un certain seuil de charge (par exemple de l'ordre de 30%) le moteur thermique démarre et entraîne un générateur de courant permettant de produire l'électricité nécessaire pour recharger la batterie et maintenir le fonctionnement du moteur électrique.

- [0008] Les compositions lubrifiantes, et notamment celles utilisées pour la lubrification des moteurs à combustion, comprennent généralement de faibles quantités d'eau résultant de notamment de l'adsorption directe par le lubrifiant d'eau contenue dans l'air ou encore de la condensation de la vapeur d'eau ambiante. Une composition lubrifiante comprend ainsi typiquement de 0 à 10 % en eau. Bien que présente sous forme de traces, l'eau dans les compositions lubrifiantes est à l'origine de problèmes de démarrage à froid, de corrosion mais aussi d'usure prématurée du moteur à combustion. Afin de prévenir ces phénomènes, il est alors nécessaire de maintenir cette eau sous forme d'émulsion.
- [0009] Cependant, dans les moteurs de véhicule hybride, notamment de type véhicule hybride rechargeable ou ceux intégrant un prolongateur d'autonomie, le moteur thermique est utilisé moins souvent, ce qui a notamment pour conséquence de favoriser les problèmes de démixtion de la composition lubrifiante. La composition lubrifiante restant stationnaire, l'émulsion devient instable, l'eau se sépare de la phase huileuse et forme une phase continue.
- [0010] Des problèmes similaires sont également observés avec les véhicules classiques équipés uniquement d'un moteur à combustion (véhicules non hybrides) et fonctionnant de manière occasionnelle, notamment avec les moteurs à essence. La composition lubrifiante n'étant pas régulièrement mise en circulation dans le moteur, l'eau présente a tendance à se séparer du reste de la composition lubrifiante et à former une phase continue.
- [0011] Il est donc nécessaire de fournir une composition lubrifiante spécifique permettant la lubrification de tels systèmes de motorisation, tout en permettant de prévenir les problèmes de démixtion.
- [0012] Un objectif de la présente invention est de fournir une composition lubrifiante permettant la lubrification de moteur à combustion interne, notamment de moteur de véhicule hybride rechargeable ou comprenant un prolongateur d'autonomie.
- [0013] Un autre objectif de la présente demande est de fournir une composition lubrifiante présentant une stabilité d'émulsion améliorée. En particulier, l'objectif de l'invention est de fournir une composition lubrifiante permettant de maintenir l'eau présente sous la forme d'émulsions stables.
- [0014] Ces objectifs sont remplis par la présente demande qui concerne une composition lubrifiante comprenant :
- [0015] - au moins une huile de base,

- [0016] - de 0,1% à 13% en masse, par rapport à masse totale de la composition lubrifiante, d'au moins un additif permettant d'améliorer l'indice de viscosité,
- [0017] - au moins un composé organomolybdène, la teneur en élément molybdène étant d'au moins 400 ppm en masse, par rapport à masse totale de la composition lubrifiante,
- [0018] - au moins un premier additif détergent choisi parmi les sels de magnésium d'acides carboxyliques, de sulfonates, de salicylates, de naphtésates, de phénates et l'un quelconque de leurs mélanges,
- [0019] - optionnellement, au moins un second additif détergent choisi parmi les sels de calcium d'acides carboxyliques, de sulfonates, de salicylates, de naphtésates, de phénates et l'un quelconque de leurs mélanges,
- [0020] dans laquelle la teneur cumulée en élément magnésium et en élément calcium, par rapport à masse totale de la composition lubrifiante, est d'au moins 1000 ppm en masse.

### **L'huile de base**

- [0021] Les huiles de base utilisées dans les compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent être des huiles d'origines minérales ou synthétiques, éventuellement régénérées, appartenant aux groupes I à V selon les classes définies dans la classification API (ou leurs équivalents selon la classification ATIEL) (tableau A) ou leurs mélanges.
- [0022] [Tableaux1]

	Teneur en saturés	Teneur en soufre	Indice de viscosité (VI)
Groupement I Huiles minérales	< 90 %	> 0,03 %	80 ≤ VI < 120
Groupement II Huiles hydrocraquées	≥ 90 %	≤ 0,03 %	80 ≤ VI < 120
Groupement III Huiles hydrocraquées ou hydro-isomérisées	≥ 90 %	≤ 0,03 %	≥ 120
Groupement IV	Polyalphaoléfines (PAO)		
Groupement V	Esters et autres bases non incluses dans les groupes I à IV		

- [0023] 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, hydroisomérisation et hydrofinition.

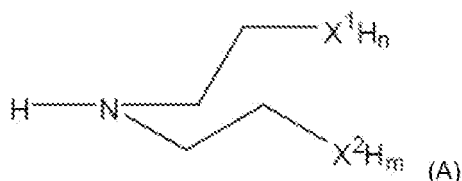
- [0024] Des mélanges d'huiles synthétiques et minérales, éventuellement régénérées peuvent également être employés.
- [0025] Il n'existe généralement aucune limitation quant à l'emploi de bases lubrifiantes différentes pour réaliser les compositions lubrifiantes selon l'invention, si ce n'est qu'elles doivent avoir des propriétés, notamment de viscosité, indice de viscosité, teneur en soufre, résistance à l'oxydation, adaptées à une utilisation pour des moteurs ou pour des transmissions de véhicule.
- [0026] Les huiles de bases des compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent également être choisies parmi les huiles synthétiques, telles certains esters d'acides carboxyliques et d'alcools, et parmi les polyalphaoléfinés. Les polyalphaoléfinés utilisés comme huiles de base sont par exemple obtenues à partir de monomères comprenant de 4 à 32 atomes de carbone, par exemple à partir d'octène ou de décène, et dont la viscosité à 100 °C est comprise entre 1,5 et 15 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> selon la norme ASTM D445. Leur masse moléculaire moyenne est généralement comprise entre 250 et 3 000 selon la norme ASTM D5296.
- [0027] La composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre au moins 50 % en masse d'huiles de base par rapport à la masse totale de la composition. De manière plus avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention comprend au moins 60 % en masse, voire au moins 70 % en masse, d'huiles de base par rapport à la masse totale de la composition. De manière plus particulièrement avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention comprend de 75 à 95 % en masse d'huiles de base par rapport à la masse totale de la composition.
- [0028] L'additif permettant d'améliorer l'indice de viscosité
- [0029] La composition lubrifiante selon l'invention comprend au moins un additif permettant d'améliorer l'indice de viscosité de la composition lubrifiante (en anglais « *viscosity index improver* »).
- [0030] Par « additif permettant d'améliorer l'indice de viscosité », on entend au sens de l'invention un composé chimique permettant de garantir une bonne tenue à froid et une viscosité minimale à haute température de la composition lubrifiante.
- [0031] Comme exemples de polymère améliorant l'indice de viscosité, on peut citer les esters polymères ; les homopolymères ou les copolymères, hydrogénés ou non-hydrogénés, du styrène, du butadiène et de l'isoprène ; les homopolymères ou les copolymères d'oléfine, telle que l'éthylène ou le propylène ; les polyacrylates et polyméthacrylates (PMA).
- [0032] La composition lubrifiante selon l'invention comprend typiquement de 0,1% à 13% en masse d'additif(s) améliorant l'indice de viscosité, par rapport au poids total de la composition lubrifiante.
- [0033] De préférence, la composition lubrifiante selon l'invention comprend de 0,5 % à 12%

en masse d'additif(s) améliorant l'indice de viscosité, par rapport au poids total de la composition lubrifiante, plus préférentiellement de 1% à 10% en masse, encore plus préférentiellement de 5% à 10% en masse.

### **Le composé organomolybdène**

- [0034] La composition lubrifiante selon l'invention comprend au moins un composé organomolybdène.
- [0035] Par composé organomolybdène selon l'invention on entend désigner tout composé organomolybdène liposoluble.
- [0036] Le composé organomolybdène selon la présente invention, peut être choisi parmi les complexes organiques du molybdène comprenant au moins un élément chimique molybdène (Mo), de préférence au moins deux éléments chimiques molybdène (Mo), et au moins un ligand tel qu'un ligand carboxylate, un ligand ester, un ligand amide, un ligand dithiophosphate, un ligand dithiocarbamate.
- [0037] Par exemple, les complexes organiques du molybdène avec des carboxylates, des esters, des amides peuvent être obtenus par réaction d'oxyde de molybdène ou de molybdates d'ammonium avec des corps gras, glycérides, acides gras ou dérivés d'acides gras (esters, amines, amides, ...).
- [0038] Au sens de l'invention, les ligands carboxylates, les ligands esters et les ligands amides sont exempts de soufre et de phosphore.
- [0039] Dans un mode de réalisation, le composé organomolybdène de l'invention est choisi parmi les complexes du molybdène avec des ligands amide, principalement préparés par réaction d'une source de molybdène, qui peut être par exemple le trioxyde de molybdène, et d'un dérivé d'amine, et d'acides gras comprenant par exemple de 4 à 36 atomes de carbone tels que par exemple les acides gras contenus dans les huiles végétales ou animales.
- [0040] La synthèse de tels composés est par exemple décrite dans les brevets US4889647, EP0546357, US5412130 ou EP1770153.
- [0041] Selon un mode de réalisation préféré, le composé organomolybdène est choisi parmi les composés organomolybdène dinucléaires.
- [0042] Par « composé organomolybdène dinucléaire », on entend au sens de l'invention des composés organomolybdène dont le noyau présente deux atomes de molybdène. On parle également de composés organomolybdène dimériques.
- [0043] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le composé organomolybdène est choisi parmi les complexes organiques du molybdène avec des ligands amide obtenus par réaction :
- [0044] (i) d'un corps gras de type mono, di ou tri glycéride, ou acide gras,
- [0045] (ii) d'une source aminée de formule (A) :

[0046]



[0047] dans laquelle :

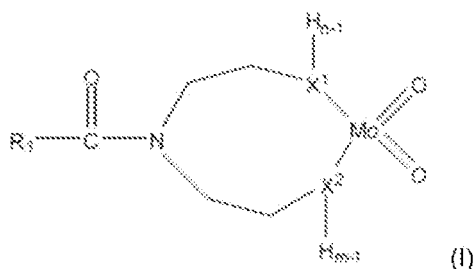
[0048] - X<sup>1</sup> représente un atome d'oxygène ou un atome d'azote,[0049] - X<sup>2</sup> représente un atome d'oxygène ou un atome d'azote,[0050] - n ou m représente 1 lorsque respectivement X<sup>1</sup> ou X<sup>2</sup> représente un atome d'oxygène,[0051] n ou m représente 2 lorsque respectivement X<sup>1</sup> ou X<sup>2</sup> représente un atome d'azote,

[0052] (iii) et d'une source de molybdène choisie parmi le trioxyde de molybdène ou les molybdates, préférentiellement le molybdate d'ammonium.

[0053] Dans un mode de réalisation de l'invention, le composé organomolybdène peut comprendre de 0,1 à 30% en poids, de préférence de 0,1 à 20%, plus préférentiellement de 2 à 8,5% en poids de molybdène par rapport au poids total du complexe organomolybdène.

[0054] De préférence, le composé organomolybdène comprend au moins un complexe organique du molybdène de formule (I) ou (II), seul ou en mélange :

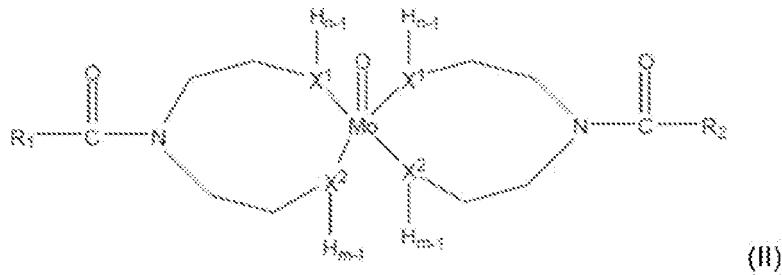
[0055]



[0056] dans laquelle :

[0057] - X<sup>1</sup> représente un atome d'oxygène ou un atome d'azote ;[0058] - X<sup>2</sup> représente un atome d'oxygène ou un atome d'azote ;[0059] - n représente 1 lorsque X<sup>1</sup> représente un atome d'oxygène et m représente 1 lorsque X<sup>2</sup> représente un atome d'oxygène ;[0060] - n représente 2 lorsque X<sup>1</sup> représente un atome d'azote et m représente 2 lorsque X<sup>2</sup> représente un atome d'azote ;[0061] R<sub>1</sub> représente un groupement alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 4 à 36 atomes de carbone, préférentiellement de 4 à 20 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 18 atomes de carbone ;

[0062]



[0063] dans laquelle :

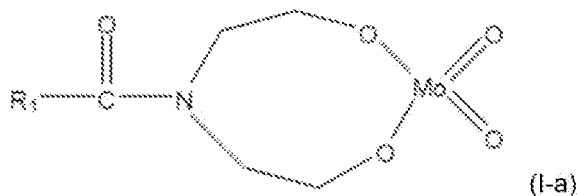
[0064] - X<sup>1</sup> représente un atome d'oxygène ou un atome d'azote ;[0065] -X<sup>2</sup> représente un atome d'oxygène ou un atome d'azote ;[0066] -n représente 1 lorsque X<sup>1</sup> représente un atome d'oxygène et m représente 1 lorsque X<sup>2</sup> représente un atome d'oxygène ;[0067] - n représente 2 lorsque X<sup>1</sup> représente un atome d'azote et m représente 2 lorsque X<sup>2</sup> représente un atome d'azote ;[0068] - R<sub>1</sub> représente un groupement alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 4 à 36 atomes de carbone, préférentiellement de 4 à 20 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 18 atomes de carbone ;[0069] -R<sub>2</sub> représente un groupement alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 4 à 36 atomes de carbone, préférentiellement de 4 à 20 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 18 atomes de carbone.

[0070] Avantageusement, le complexe organique du molybdène de formule (I) ou (II) est préparé par réaction :

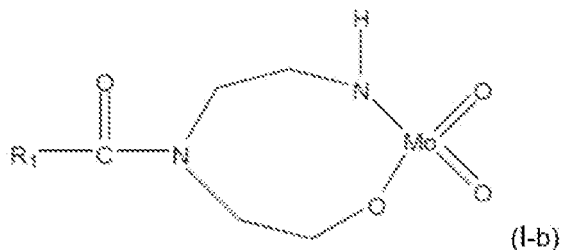
- [0071] i. d'un corps gras de type mono, di ou tri glycéride, ou acide gras,  
 ii. de diéthanolamine ou de 2-(2-aminoéthyl) aminoéthanol,  
 iii. et d'une source de molybdène choisie parmi le trioxyde de molybdène ou les molybdates, préférentiellement le molybdate d'ammonium.

[0072] Plus avantageusement, le complexe organique du molybdène de formule (I) est constitué d'au moins un composé de formule (I-a) ou (I-b), seul ou en mélange :

[0073]

[0074] dans laquelle R<sub>1</sub> représente un groupement alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 4 à 36 atomes de carbone, préférentiellement de 4 à 20 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 18 atomes de carbone,

[0075]



[0076] dans laquelle  $R_1$  représente un groupement alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 4 à 36 atomes de carbone, préférentiellement de 4 à 20 atomes de carbone, avantageusement de 6 à 18 atomes de carbone.

[0077] Comme exemple de complexes de molybdène exempts de soufre selon l'invention, on peut citer le Molyvan 855® commercialisé par la société Vanderbilt.

[0078] Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le composé organomolybdène est choisi parmi les complexes organiques du molybdène avec des ligands dithiophosphates ou les complexes organiques du molybdène avec des ligands dithiocarbamates.

[0079] Au sens de l'invention, les complexes organiques du molybdène avec des ligands dithiophosphates sont également appelés les dithiophosphates de molybdène ou composés Mo-DTP et les complexes organiques du molybdène avec des ligands dithiocarbamates sont également appelés les dithiocarbamates de molybdène ou composés Mo-DTC.

[0080] Dans un mode de réalisation plus préféré de l'invention, le composé organomolybdène est choisi parmi les dithiocarbamates de molybdène.

[0081] Les composés Mo-DTC sont des complexes formés d'un noyau métallique de molybdène lié à un ou plusieurs ligands, le ligand étant un groupement dithiocarbamate d'alkyles. Ces composés sont bien connus de l'homme du métier.

[0082] Dans un mode de réalisation de l'invention, le composé Mo-DTC peut comprendre de 1 à 40%, de préférence de 2 à 30%, plus préférentiellement de 3 à 28%, avantageusement de 4 à 15% en poids de molybdène, par rapport au poids total du composé Mo-DTC.

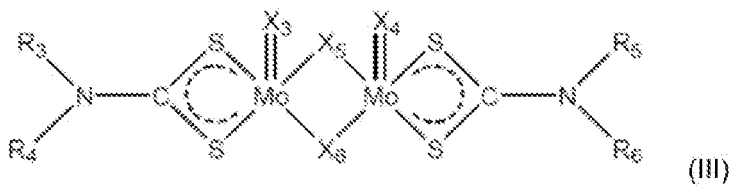
[0083] Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le composé Mo-DTC peut comprendre de 1 à 40%, de préférence de 2 à 30%, plus préférentiellement de 3 à 28%, avantageusement de 4 à 15% en poids de soufre, par rapport au poids total du composé Mo-DTC.

[0084] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le composé Mo-DTC est un composé Mo-DTC dimérique.

[0085] Comme exemples de composés Mo-DTC dimériques, on peut citer les composés et leurs procédés de préparation tels que décrits dans les documents EP 0757093, EP 0719851, EP 0743354 ou EP 1013749.

[0086] Les composés Mo-DTC dimériques correspondent généralement aux composés de formule (III) :

[0087]



[0088] dans laquelle :

[0089]  $R_3, R_4, R_5, R_6$ , identiques ou différents, représentent indépendamment un groupement hydrocarboné choisi parmi les groupements alkyle, alcényle, aryle, cycloalkyle ou cycloalcényle,

[0090]  $X_3, X_4, X_5$  et  $X_6$ , identiques ou différents, représentent indépendamment un atome d'oxygène ou un atome de soufre.

[0091] Par groupement alkyle au sens de l'invention, on entend un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence de 4 à 18 atomes de carbone.

[0092] Dans un mode de réalisation de l'invention, le groupement alkyle est choisi dans le groupe formé par le méthyle, l'éthyle, le propyle, l'isopropyle, le n-butyle, l'iso-butyle, le tert-butyle, le n-pentyle, l'iso-pentyle, le néopentyle, l'hexyle, l'heptyle, l'octyle, le nonyle, le décyle, l'undécyle, le dodécyle, le tridécyle, l'isotridécyle, le tétradécyle, l'hexadécyle, le stéaryle, l'icosyle, le docosyle, le tétracosyle, le triacontyle, le 2-éthylhexyle, le 2-butyloctyle, le 2-butyldécyle, 2-hexyloctyle, 2-hexyldécyle, 2-octyldécyle, le 2-hexyldodécyle, le 2-octyldodécyle, le 2-décyltétradécyle, le 2-dodécylhexadécyle, le 2-hexadécyloctadécyle, le 2-tétradécyloctadécyle, le myristyle, le palmityle et le stéaryle.

[0093] Par groupement alcényle au sens de la présente invention, on entend un groupement hydrocarboné linéaire ou ramifié comprenant au moins une double liaison et comprenant de 2 à 24 atomes de carbone. Le groupement alcényle peut être choisi parmi le vinyle, l'allyle, le propényle, le butényle, l'isobutényle, le pentényle, l'isopentényle, l'hexényle, l'heptényle, l'octényle, le nonényle, le décényle, l'undécényle, le dodécényle, le tétradécényle et l'oléique.

[0094] Par groupement aryle au sens de la présente invention, on entend un hydrocarbure aromatique polycyclique ou un groupement aromatique, substitué ou non par un groupe alkyle. Le groupement aryle peut comprendre de 6 à 24 atomes de carbone.

[0095] Dans un mode de réalisation, le groupe aryle peut être choisi dans le groupe formé par le phényle, le toluyle, le xylyle, le cuményle, le mésityle, le benzyle, le phénéthyle, le styryle, le cinnamyle, le benzhydryle, le trityle, l'éthylphényle, le propylphényle, le butylphényle, le pentylphényle, le hexylphényl, le heptylphényle, le octylphényle, le

nonylphényle, le decylphenyl, le undecylphenyl, le dodécylphényle, le phénylphényle, le benzylphényle, le phényle-styrène, p-cumylphényle et le naphtyle.

- [0096] Par groupement cycloalkyle au sens de la présente invention, on entend un hydrocarbure polycyclique ou cyclique, substitué ou non par un groupe alkyle.
- [0097] Par groupement cycloalcényle au sens de la présente invention, on entend un hydrocarbure polycyclique ou cyclique, substitué ou non par un groupe alkyle, et comprenant au moins une insaturation.
- [0098] Les groupes cycloalkyle et les groupes cycloalcényle peuvent comprendre de 3 à 24 atomes de carbone.
- [0099] Au sens de la présente invention, les groupes cycloalkyle et les groupes cycloalcényle peuvent être choisis, de façon non limitative, dans le groupe constitué par le cyclopentyle, le cyclohexyle, le cycloheptyle, le méthylcyclopentyle, le méthylcyclohexyle, le méthylcycloheptyle, le cyclopentényle, le cyclohexényle, le cycloheptényle, le méthylcyclopentenyle, le méthylcyclohexenyle.
- [0100] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents, représentent indépendamment un groupement alkyle comprenant de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence de 4 à 18 atomes de carbone ou un groupement alcényle comprenant de 2 à 24 atomes de carbone.
- [0101] Dans un mode de réalisation de l'invention,  $X_3$ ,  $X_4$ ,  $X_5$  et  $X_6$  peuvent être identiques et peuvent représenter un atome de soufre.
- [0102] Dans un autre mode de réalisation de l'invention,  $X_3$ ,  $X_4$ ,  $X_5$  et  $X_6$  peuvent être identiques et peuvent être un atome d'oxygène.
- [0103] Dans un autre mode de réalisation de l'invention,  $X_3$  et  $X_4$  peuvent représenter un atome de soufre et  $X_5$  et  $X_6$  peuvent représenter un atome d'oxygène.
- [0104] Dans un autre mode de réalisation de l'invention,  $X_3$  et  $X_4$  peuvent représenter un atome d'oxygène et  $X_5$  et  $X_6$  peuvent représenter un atome de soufre.
- [0105] Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le ratio en nombre d'atomes de soufre par rapport au nombre d'atomes d'oxygène (S/O) du composé Mo-DTC peut varier de (1/3) à (3/1).
- [0106] Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le composé Mo-DTC de formule (III) peut être choisi parmi un composé Mo-DTC symétrique, un composé Mo-DTC asymétrique et leur combinaison.
- [0107] Par composé Mo-DTC symétrique selon l'invention, on entend un composé Mo-DTC de formule (V) dans laquelle les groupements  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  et  $R_6$  sont identiques.
- [0108] Par composé Mo-DTC asymétrique selon l'invention, on entend un composé Mo-DTC de formule (V) dans laquelle les groupements  $R_3$  et  $R_4$  sont identiques, les groupements  $R_5$  et  $R_6$  sont identiques et les groupements  $R_3$  et  $R_4$  sont différents des groupements  $R_5$

et R<sub>6</sub>.

[0109] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le composé Mo-DTC est un mélange d'au moins un composé Mo-DTC symétrique et d'au moins un composé Mo-DTC asymétrique.

[0110] Dans un mode de réalisation de l'invention, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques, représentent un groupement alkyle comprenant de 5 à 15 atomes de carbone, de préférence de 8 à 13 atomes de carbone, et R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, identiques, représentent un groupement alkyle comprenant de 5 à 15 atomes de carbone, de préférence de 8 à 13 atomes de carbone, et les groupements R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> sont identiques ou différents des groupements R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>.

[0111] Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques, représentent un groupement alkyle comprenant de 6 à 10 atomes de carbone et R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, identiques, représentent un groupement alkyle comprenant de 10 à 15 atomes de carbone, et les groupements R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> sont différents des groupements R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>.

[0112] Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques, représentent un groupement alkyle comprenant de 10 à 15 atomes de carbone et R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, identiques, représentent un groupement alkyle comprenant de 6 à 10 atomes de carbone, et les groupements R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> sont différents des groupements R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>.

[0113] Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub>, identiques, représentent un groupement alkyle comprenant de 5 à 15 atomes de carbone, de préférence de 8 à 13 atomes de carbone.

[0114] De manière avantageuse, le composé Mo-DTC est choisi parmi les composés de formule (III) dans laquelle :

[0115] - X<sub>3</sub> et X<sub>4</sub> représentent un atome d'oxygène,

[0116] - X<sub>5</sub> et X<sub>6</sub> représentent un atome de soufre,

[0117] - R<sub>3</sub> représente un groupement alkyle comprenant 8 atomes de carbone ou un groupement alkyle comprenant 13 atomes de carbone,

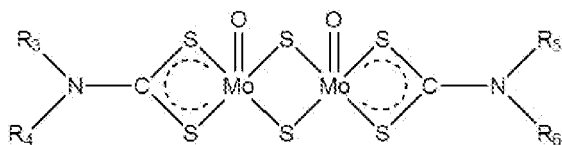
[0118] - R<sub>4</sub> représente un groupement alkyle comprenant 8 atomes de carbone ou un groupement alkyle comprenant 13 atomes de carbone,

[0119] - R<sub>5</sub> représente un groupement alkyle comprenant 8 atomes de carbone ou un groupement alkyle comprenant 13 atomes de carbone,

[0120] - R<sub>6</sub> représente un groupement alkyle comprenant 8 atomes de carbone ou un groupement alkyle comprenant 13 atomes de carbone.

[0121] Ainsi, de manière avantageuse, le composé Mo-DTC est choisi parmi les composés de formule (III-a)

[0123] (III-a)



- [0124] dans laquelle les groupements R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> sont tels que définis pour la formule (III).
- [0125] De manière plus avantageuse, le composé Mo-DTC est un mélange :
- [0126] - d'un composé Mo-DTC de formule (III-a) dans laquelle R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> représentent un groupement alkyle comprenant 8 atomes de carbone,
- [0127] - d'un composé Mo-DTC de formule (III-a) dans laquelle R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> représentent un groupement alkyle comprenant 13 atomes de carbone, et/ou
- [0128] - d'un composé Mo-DTC de formule (III-a) dans laquelle R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> représentent un groupement alkyle comprenant 8 atomes de carbone et R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> représentent un groupement alkyle comprenant 13 atomes de carbone.
- [0129] Comme exemples de composés Mo-DTC, on peut citer les produits Molyvan L®, Molyvan 807® ou Molyvan 822® commercialisés par la société R.T Vanderbilt Compagny® ou les produits Sakura-lube 200®, Sakura-lube 165®, Sakura-lube 525® ou Sakura-lube 600® commercialisés par la société Adeka.
- [0130] La composition lubrifiante selon l'invention comprend typiquement au moins 400 ppm masse d'élément molybdène, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.
- [0131] De préférence, la composition lubrifiante selon l'invention comprend au plus 1 500 ppm en masse d'élément molybdène, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, plus préférentiellement de 500 ppm à 1200 ppm, encore plus préférentiellement de 750 ppm à 1000 ppm.
- [0132] Le premier additif détergent (à base de magnésium)
- [0133] La composition lubrifiante selon l'invention comprend également au moins un premier additif détergent.
- [0134] Les additifs détergents permettent généralement de réduire la formation de dépôts à la surface des parties métalliques par dissolution des produits secondaires d'oxydation et de combustion.
- [0135] Les additifs détergents pouvant être utilisés dans les compositions lubrifiantes selon l'invention sont généralement connus de l'homme du métier. Les additifs détergents peuvent être des composés anioniques comprenant une longue chaîne hydrocarbonée lipophile et une tête hydrophobe. Le cation associé peut être un cation métallique d'un métal alcalin ou alcalino-terreux.
- [0136] Le premier additif détergent est typiquement choisi parmi les sels de magnésium d'acides carboxyliques, de sulfonates, de salicylates, de naphthénates, de phénates et l'un quelconque de leurs mélanges,
- [0137] Selon un mode de réalisation préféré, le premier additif détergent est choisi parmi les sulfonates de magnésium.
- [0138] Les détergents utilisés seront non surbasés (ou neutres) ou surbasés. On parle de dé-

tergents non surbasés ou «neutres» lorsque les sels métalliques contiennent le métal en quantité approximativement stœchiométrique. On parle de détergents surbasés, lorsque le métal est en excès (en quantité supérieure à la quantité stœchiométrique). Le métal en excès apportant le caractère surbasé au détergent se présente sous la forme de sels métalliques insolubles dans l'huile. Les détergents surbasés se présentent ainsi sous forme de micelles composées de sels métalliques insolubles maintenues en suspension dans la composition lubrifiante par les détergents sous forme de sels métalliques solubles dans l'huile. Ces micelles peuvent contenir un ou plusieurs types de sels métalliques insolubles, stabilisés par un ou plusieurs types de détergents. Les détergents surbasés seront dits de type mixte si les micelles comprennent plusieurs types de détergents, différents entre eux par la nature de leur chaîne hydrophobe.

[0139] Avantageusement, le ou les premier(s) additif(s) détergent(s) représentent de 0,5 à 8% en masse, de préférence de 2% à 4% en masse, par rapport au masse total de la composition lubrifiante.

#### **Le second additif détergent (à base de calcium)**

[0140] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend en outre au moins un second additif détergent.

[0141] Le second additif détergent est typiquement choisi parmi les sels de calcium.

[0142] De préférence, le second additif détergent est choisi parmi les sels de calcium d'acides carboxyliques, de sulfonates, de salicylates, de naphténates, de phénates et l'un quelconque de leurs mélanges.

[0143] Avantageusement, le second additif détergent est choisi parmi les carboxylates de calcium, de préférence parmi les salicylates de calcium.

[0144] Les détergents utilisés seront non surbasés (ou neutres) ou surbasés. On parle de détergents non surbasés ou «neutres» lorsque les sels métalliques contiennent le métal en quantité approximativement stœchiométrique. On parle de détergents surbasés, lorsque le métal est en excès (en quantité supérieure à la quantité stœchiométrique). Le métal en excès apportant le caractère surbasé au détergent se présente sous la forme de sels métalliques insolubles dans l'huile. Les détergents surbasés se présentent ainsi sous forme de micelles composées de sels métalliques insolubles maintenues en suspension dans la composition lubrifiante par les détergents sous forme de sels métalliques solubles dans l'huile. Ces micelles peuvent contenir un ou plusieurs types de sels métalliques insolubles, stabilisés par un ou plusieurs types de détergents. Les détergents surbasés seront dits de type mixte si les micelles comprennent plusieurs types de détergents, différents entre eux par la nature de leur chaîne hydrophobe

[0145] Avantageusement, lorsqu'il est présent, le second additif détergent représente de 0,5 à 8% en masse, de préférence de 2% à 4% en masse, par rapport au masse total de la composition lubrifiante.

- [0146] Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention est exempte de second additif détergent.
- [0147] De préférence, selon ce mode de réalisation, la teneur en élément magnésium est d'au moins 1000 ppm en masse, par rapport à masse totale de la composition lubrifiante, plus préférentiellement de 1100 ppm à 3000 ppm, encore plus préférentiellement de 1400 ppm à 2800 ppm, typiquement de 1600 ppm à 2650 ppm.
- [0148] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend au moins un premier additif détergent et au moins un second additif détergent.
- [0149] De préférence, selon ce mode de réalisation préféré, la teneur cumulée en élément magnésium et en élément calcium, par rapport à masse totale de la composition lubrifiante, est d'au moins 1000 ppm en masse, plus préférentiellement de 1100 ppm à 3000 ppm, encore plus préférentiellement de 1400 ppm à 2800 ppm, typiquement de 1600 ppm à 2650 ppm.
- [0150] Par « *teneur cumulée en élément magnésium et en élément calcium* », on entend au sens de l'invention la somme de la teneur en élément magnésium présent dans la composition lubrifiante et de la teneur en élément calcium présent dans la composition lubrifiante.
- [0151] De préférence, le ratio entre la teneur en élément calcium (provenant du premier additif détergent) et la teneur en élément magnésium (provenant du second additif détergent) va de 10:1 à 1:10.
- [0152] Avantageusement, le ratio entre la teneur en élément calcium et la teneur en élément magnésium va de 5:1 à 1:5, de préférence de 5:2 à 2:5, plus préférentiellement de 5:2 à 1:1.
- [0153] Le BN (Base Number mesuré selon ASTM D-2896) des compositions lubrifiantes selon la présente invention, est totalement ou en partie apporté par les détergents neutres ou surbasés à base de métaux alcalins ou alcalino terreux, notamment par le premier et le second additifs détergents.
- [0154] La valeur de BN des compositions lubrifiantes selon la présente invention, mesuré selon ASTM D-2896 peut varier de 1 à 140 mg de KOH/g, de préférence de 3 à 80 mg de KOH/g, plus préférentiellement de 5 à 50 mg de KOH/g, typiquement de 5 à 20 mg de KOH/g. La valeur du BN sera choisie en fonction des conditions d'utilisation des compositions lubrifiantes et notamment selon la teneur en soufre du combustible utilisé.

### **Autres additifs**

- [0155] De nombreux additifs optionnels peuvent également être présents dans les compositions lubrifiantes selon l'invention.
- [0156] Les additifs préférés pour la composition lubrifiante selon l'invention sont choisis parmi les additifs détergents différents du premier et du second additifs détergents

définis ci-dessus, les additifs modificateurs de frottement diffèrent des composés molybdène définis ci-dessus, des additifs extrême pression, des dispersants, des activateurs du point d'écoulement, des agents anti-mousse, des épaississants et leurs mélanges.

- [0157] De préférence, les compositions lubrifiantes selon l'invention, comprennent au moins un additif extrême pression, ou un mélange.
- [0158] Les additifs anti-usure et les additifs extrême pression protègent les frictions des surfaces en formant un film de protection adsorbé sur ses surfaces.
- [0159] Il existe une grande variété d'additifs anti-usure. De préférence, pour les compositions lubrifiantes de l'invention, les additifs anti-usure sont choisis parmi les additifs comprenant du phosphore et du soufre tels que les métaux alkylthiophosphate, en particulier zinc alkylthiophosphate, et plus précisément le zinc dialkyldithiophosphate ou ZnDTP. Les composés préférés sont de formule  $Zn((SP(S)(OR)(OR'))_2$ , dans laquelle R et R', identique ou différent, représente indépendamment un groupe alkyle, de préférence un groupe alkyle comprenant de 1 à 18 atomes de carbone.
- [0160] Les phosphates d'amine sont également des additifs anti-usure qui peuvent être utilisés dans les compositions lubrifiantes de l'invention. Cependant, les atomes de phosphore apportés par ces additifs peuvent agir comme poison des systèmes catalytiques des automobiles puisqu'ils génèrent des cendres. Il est possible de minimiser ces effets en substituant une partie des phosphates d'amine avec des additifs n'apportant pas de phosphore, tels que par exemple les polysulfides, notamment les oléfines contenant du soufre.
- [0161] Avantageusement, les compositions lubrifiantes selon l'invention peut comprendre de 0,01 à 6% en masse, de préférence de 0,05 à 4% en masse, plus préférentiellement de 0,1 à 2% en masse par rapport au masse total de composition lubrifiante, d'additifs anti-usure et extrême pression.
- [0162] Avantageusement, les compositions lubrifiantes selon l'invention comprennent de 0,01 à 6% en masse, de préférence de 0,05 à 4% en masse, plus préférentiellement de 0,1 à 2% en masse par rapport au masse total de composition lubrifiante, d'additifs anti-usure (ou composé anti-usure).
- [0163] Avantageusement, les compositions selon l'invention peuvent comprendre au moins un additif modificateur de friction différents des composés molybdène de l'invention. Les additifs modificateurs de friction peuvent notamment être choisis parmi les composés apportant des éléments métalliques et des composés sans cendres. Parmi les composés apportant des éléments métalliques il peut être fait mention des complexes de métaux de transition tels que Mo, Sb, Sn, Fe, Cu, Zn pour lesquels les ligands peuvent être des composés hydrocarbonés comprenant des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore. Les additifs modificateurs de friction sans cendres sont gé-

néralement d'origine organique ou peuvent être choisis parmi les monoester d'acide gras et de polyols, les amines alcoylées, les amines grasses alcoylées, les époxydes gras, les borates d'époxydes gras, les amines grasses ou les esters d'acide de glycérol. Selon l'invention, les composés gras comprenant au moins un groupe hydrocarboné comprenant de 10 à 24 atomes de carbone.

[0164] Avantageusement la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre de 0,01 à 2% en masse ou de 0,01 à 5% en masse, de préférence de 0,1 à 1,5% en masse ou de 0,1 à 2% en masse par rapport au masse total de la composition lubrifiante, d'additif modificateur de friction différent des composés molybdène selon l'invention.

[0165] Avantageusement, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre au moins un additif antioxydant.

[0166] Les additifs antioxydant généralement retardant la dégradation de la composition lubrifiante. Cette dégradation s'exprime le plus souvent par la formation de dépôt, par la présence de boues ou par une augmentation de la viscosité de la composition lubrifiante.

[0167] Les additifs antioxydants agissent généralement comme inhibiteurs radicalaires ou inhibiteurs destructeurs de l'hydroperoxyde. Parmi les antioxydants couramment utilisés on peut citer les antioxydants de type phénolique, les antioxydants de type amine, les antioxydants contenant du soufre et du phosphore. Certains de ces antioxydants, par exemple ceux comprenant du soufre et du phosphore peuvent générer des cendres. Les additifs antioxydants phénoliques peuvent être exempt de cendres ou bien être sous la forme de sels métalliques neutres ou basiques. Les additifs antioxydants peuvent notamment être choisis parmi les phénols stériquement encombrés, des esters de phénols stériquement encombrés, des phénols stériquement encombrés comprenant un pont thioéther, des diphénylamines, des diphénylamines substituées avec au moins un groupe alkyl en C1 à C12, des N,N'-dialkyl-aryl-diamines et leurs mélanges.

[0168] De préférence selon l'invention, les phénols stériquement encombrés sont choisis parmi les composés comprenant un groupe phénol pour lequel au moins un des atomes de carbone au voisinage de l'atome de carbone portant la fonction alcool est substitué par au moins un groupe alkyle en C1 à C10, de préférence un groupe alkyle en C1 à C6, de préférence un groupe alkyle en C4, de préférence un groupe ter-butyle.

[0169] Les composés amines sont une autre classe d'additifs antioxydants qui peuvent être utilisés, optionnellement en combinaison avec des additifs antioxydants phénoliques. Des exemples de composés amines sont les amines aromatiques, par exemple les amines aromatiques de formule NRaRbRc dans laquelle Ra représente un groupe aliphatique ou un groupe aromatique, optionnellement substitué, Rb représente un groupe aromatique, optionnellement substitué, Rc représente un atome d'hydrogène, un

groupe alkyle, un groupe aryle group ou un groupe de groupe de formule  $RdS(O)_zRe$  dans lequel Rd représente un groupe alkylène ou alkenylène, Re représente un groupe alkyle, un groupe alkényle ou un groupe aryle et z représente 0, 1 ou 2.

- [0170] Les alkyl-phénols contenant du soufre ou leurs sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux peuvent aussi être utilisés comme additifs antioxydants.
- [0171] D'autres classes d'additifs antioxydants sont les composés comprenant du cuivre, par exemple thio- ou dithio-phosphate de cuivre, des sels de cuivre et d'acides carboxyliques, des dithiocarbamates, des sulfonates, des phénates, des acétylacétonates de cuivre. Les sels de cuivre I et II, les sels d'acide ou d'anhydride succinique peuvent également être utilisés.
- [0172] Les compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent également comprendre tout type d'antioxydant connu de l'homme du métier.
- [0173] Avantageusement, la composition lubrifiante comprend au moins un additif antioxydant exempt de cendres.
- [0174] Également avantageusement la composition lubrifiante selon l'invention comprend de 0,1 à 2% en masse par rapport au masse total de la composition, d'au moins un additive antioxydant.
- [0175] La composition lubrifiante selon l'invention peut également comprendre au moins un additif détergent distinct du premier et du second additifs détergents définis ci-dessus.
- [0176] Les additifs détergents sont de préférence choisis parmi les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux d'acide carboxylique, les sulfonates, les salicylates, les naphthénates, ainsi que les sels de phénates. Les métaux alcalins et alcalino-terreux sont de préférence le sodium ou le baryum.
- [0177] Ces sels métalliques comprennent généralement le métal en quantité stœchiométrique ou en excès, c'est-à-dire dans une teneur supérieure à la teneur stœchiométrique. Ceux-ci sont alors des détergents surbasés; l'excès de métal impliquant la nature surbasée de l'additif détergent est généralement sous la forme d'un sel métallique insoluble dans l'huile, par exemple carbonate, hydroxyde, oxalate, acétate, glutamate, de préférence carbonate.
- [0178] Avantageusement, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre de 0,2% à 8% ou de 0,5% à 3% en masse d'additif détergents supplémentaires (distincts du premier et du second additifs détergents définis ci-dessus), par rapport au masse total de la composition lubrifiante.
- [0179] Également de manière avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention peut aussi comprendre un additif d'abaissement du point d'écoulement.
- [0180] En ralentissant la formation de cristaux de paraffine, l'additif d'abaissement du point d'écoulement améliore généralement le comportement à froid de la composition lubrifiante selon l'invention.

- [0181] Comme exemple d'additif d'abaissement du point d'écoulement on peut mentionner, les alkyles polyméthacrylates, polyacrylates, polyarylamides, polyalkylphénols, polyalkylnaphtalène, les alkyls polystyrènes.
- [0182] Avantageusement, la composition lubrifiante selon l'invention peut aussi comprendre un agent dispersant.
- [0183] Les agents dispersants peuvent être choisis parmi les bases de Mannich bases, les succinimides et leurs dérivés.
- [0184] Egalement de manière avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre de 0,2 à 10% en masse d'agent dispersant par rapport au masse total de composition lubrifiante.
- [0185] La composition lubrifiante selon l'invention peut également comprendre au moins un agent épaississant.
- [0186] La composition lubrifiante selon l'invention peut également comprendre un agent antimousse et un agent démulsiifiant.

### **La composition lubrifiante**

- [0187] De préférence, la composition lubrifiante comprend, par rapport à masse totale de la composition lubrifiante :
- [0188] - de 50% à 95% en masse d'au moins une huile de base,
- [0189] - de 0,1% à 13% en masse d'au moins un additif permettant d'améliorer l'indice de viscosité,
- [0190] - au moins un composé organomolybdène, la teneur en élément molybdène allant de 400 ppm à 1500 ppm en masse,
- [0191] - au moins un premier additif détergent choisi parmi les sels de magnésium d'acides carboxyliques, de sulfonates, de salicylates, de naphténates, de phénates et l'un quelconque de leurs mélanges,
- [0192] - optionnellement, au moins un second additif détergent choisi parmi les sels de calcium d'acides carboxyliques, de sulfonates, de salicylates, de naphténates, de phénates et l'un quelconque de leurs mélanges,
- [0193] dans laquelle la teneur cumulée en élément magnésium et en élément calcium, par rapport à masse totale de la composition lubrifiante, va de 1000 ppm à 3000 ppm en masse.
- [0194] Avantageusement, la composition lubrifiante comprend, par rapport à masse totale de la composition lubrifiante :
- [0195] - de 60% à 95% en masse d'au moins une huile de base,
- [0196] - de 0,5% à 12% en masse d'au moins un additif permettant d'améliorer l'indice de viscosité,
- [0197] - au moins un composé organomolybdène, la teneur en élément molybdène allant de 500 ppm à 1500 ppm en masse,

- [0198] - au moins un premier additif détergent choisi parmi les sulfonates de magnésium,
- [0199] - optionnellement, au moins un second additif détergent choisi parmi les salicylates, de calcium,
- [0200] dans laquelle la teneur cumulée en élément magnésium et en élément calcium, par rapport à masse totale de la composition lubrifiante, va de 1400 ppm à 2800 ppm en masse.
- [0201] Plus avantageusement, la composition lubrifiante comprend, par rapport à masse totale de la composition lubrifiante :
- [0202] - de 75% à 95% en masse d'au moins une huile de base,
- [0203] - de 5% à 10% en masse d'au moins un additif permettant d'améliorer l'indice de viscosité,
- [0204] - au moins un composé organomolybdène, la teneur en élément molybdène allant de 750 ppm à 100 ppm en masse,
- [0205] - au moins un premier additif détergent choisi parmi les sulfonates de magnésium,
- [0206] - optionnellement, au moins un second additif détergent choisi parmi les salicylates, de calcium,
- [0207] dans laquelle la teneur cumulée en élément magnésium et en élément calcium, par rapport à masse totale de la composition lubrifiante, va de 1600 ppm à 2650 ppm en masse.

### **Utilisations et procédés**

- [0208] L'invention concerne également l'utilisation d'une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus pour la lubrification d'un moteur à combustion.
- [0209] De préférence, le moteur est choisi parmi les moteurs à essence et les moteurs diesel, de préférence le moteur à combustion est un moteur essence.
- [0210] Selon un mode de réalisation préféré, le moteur est un moteur de véhicule hybride rechargeable ou de véhicule hybride comprenant un prolongateur d'autonomie.
- [0211] Dans le cadre de la présente invention, on entend par véhicule hybride rechargeable (appelé également plug-in en anglais) un véhicule comprenant un moteur thermique et un moteur électrique, la batterie pouvant être rechargée sur le réseau électrique, ce véhicule peut ainsi rouler en mode 100% électrique sur une distance de plusieurs dizaines de kilomètres, comme par exemple pendant 50 kilomètres.
- [0212] Dans le cadre de la présente invention, on entend par véhicule hybride comprenant un prolongateur d'autonomie (appelé également range extender en anglais), un véhicule hybride dans lequel seul le moteur électrique entraîne les roues. Ce moteur électrique est alimenté par une batterie pendant quelques dizaines de kilomètres. Lorsque la batterie atteint un certain seuil de charge (par exemple de l'ordre de 30%) le moteur thermique démarre et entraîne un générateur de courant permettant de produire l'électricité nécessaire pour recharger la batterie et maintenir le fonctionnement du

moteur électrique.

- [0213] Selon un premier mode de réalisation, l'invention concerne l'utilisation de la composition lubrifiante selon l'invention pour prévenir et/ou empêcher et/ou ralentir les problèmes de démarrages à froid du moteur.
- [0214] Selon un second mode de réalisation, l'invention concerne l'utilisation de la composition lubrifiante selon l'invention pour prévenir et/ou empêcher et/ou ralentir les phénomènes de corrosion susceptibles de se produire dans le moteur.
- [0215] Selon un troisième mode de réalisation, l'invention concerne l'utilisation de la composition lubrifiante selon l'invention pour prévenir et/ou empêcher et/ou ralentir l'usure dudit moteur.
- [0216] Selon un quatrième mode de réalisation, l'invention concerne l'utilisation de la composition lubrifiante selon l'invention pour prévenir et/ou empêcher et/ou ralentir les phénomènes de démixtion de la composition lubrifiante.
- [0217] Par « démixtion », on entend au sens de l'invention le phénomène au cours duquel l'eau présente dans la composition lubrifiante, initialement sous la forme d'émulsions, se sépare spontanément du mélange pour former une phase aqueuse continue.
- [0218] La capacité d'une composition lubrifiante à prévenir les phénomènes de démixtion peut par exemple être évaluée selon le protocole suivant :
- [0219] 1) préparer un mélange de 100mL comprenant 60mL de la composition lubrifiante à tester, 20mL d'eau et 20mL de carburant, par exemple de carburant essence de type E10,
- [0220] 2) agiter le mélange afin de le rendre homogène,
- [0221] 3) placer le mélange à l'étuve à 60°C pendant 18h dans une fiole tronconique fermée.
- [0222] Après 18h de stockage, la capacité de la composition lubrifiante à prévenir les phénomènes de démixtion est évalué visuellement par un opérateur.
- [0223] Si le mélange se présente sous la forme d'une phase unique, cela signifie que l'émulsion est stable. La notation « PASSE » est alors attribuée à la composition lubrifiante, témoignant du fait que la composition lubrifiante est peu sensible aux phénomènes de démixtion.
- [0224] A l'inverse, dans le cas où le mélange n'est pas homogène, notamment en raison de la formation d'une phase surnageante huileuse, la notation « ECHEC » est alors attribuée à la composition lubrifiante. L'émulsion n'est pas suffisamment stable et la composition lubrifiante ne permet pas de prévenir suffisamment les phénomènes de démixtion.
- [0225] L'invention concerne également un procédé de lubrification d'un moteur à combustion, notamment d'un moteur de véhicule hybride rechargeable ou de véhicule hybride comprenant un prolongateur d'autonomie, ce procédé comprenant la mise en contact d'au moins une pièce du moteur avec la composition lubrifiante selon

l'invention.

[0226] Les variantes et les modes de réalisations détaillés ci-dessous pour l'additif permettant d'améliorer l'indice de viscosité, le composé organomolybdène, le premier additif détergent et le second additif détergent s'appliquent également aux différentes utilisations définies ci-dessus.

[0227] Les caractéristiques particulières, avantageuses ou préférées de l'utilisation combinée selon l'invention définissent des combinaisons particulières, avantageuses ou préférées utilisables selon l'invention.

[0228] Les différents aspects de l'invention peuvent être illustrés par les exemples qui suivent.

**Exemple:**

[0229] Exemple 1 : préparation de compositions lubrifiantes

[0230] Les compositions lubrifiantes sont préparées par mélange des composés décrits dans le tableau 2, à une température de l'ordre de 60°C. Les pourcentages indiqués correspondent à des pourcentages en masse par rapport à la masse totale de la composition.

[0231] [Tableaux2]

	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3*</b>	<b>C4*</b>
Huiles de base (% poids)	82,5	81,5	83,8	83
Additif permettant d'améliorer l'indice de viscosité (% poids)	6,5	6,5	6,5	6,5
Paquet d'additifs (% poids)	10	9,5	9,5	9,5
<i>Dont détergent à base de calcium (% en poids)</i>	<i>1,5</i>	<i>1,5</i>	<i>1,5</i>	<i>1,5</i>
<i>Dont teneur en calcium (ppm en poids)</i>	<i>1290</i>	<i>1290</i>	<i>1290</i>	<i>1290</i>
Détergent à base de magnésium (% en poids)	0,5**	1,5	0,55	-
<i>Dont teneur en magnésium (ppm en poids)</i>	<i>480</i>	<i>1290</i>	<i>480</i>	-
Composé organomolybdène (%poids)	0,8	0,8	-	0,8
<i>Dont teneur en molybdène (ppm en poids)</i>	<i>800</i>	<i>800</i>	-	<i>800</i>
PPD* (% en poids)	0,2	0,2	0,2	0,2

[0232] \* additif permettant d'abaisser le point d'écoulement (« Pour Point Depressant » en anglais)

[0233] \*\*l'additif détergent à base de magnésium fait partie du paquet d'additif

[0234] L'additif permettant d'améliorer l'indice de viscosité est choisi parmi les poly(méthacrylate).

[0235] Le paquet d'additif comprend notamment un additif détergent à base de calcium, et optionnellement un additif détergent à base de magnésium.

[0236] Le paquet d'additif utilisé à l'exemple C1 comprend à la fois l'additif détergent à base de calcium, et l'additif détergent à base de magnésium.

[0237] Le paquet d'additif utilisé aux exemples C2, C3\* et C4\* comprend uniquement l'additif détergent à base de calcium. L'additif détergent à base de magnésium est ajouté à part.

- [0238] Le composé organomolybdène est le Sakuralube 525® disponible commercialement auprès de la société Adeka.
- [0239] Les compositions C1 et C2 sont selon l'invention.
- [0240] La composition C3\* est comparative en ce qu'elle ne comprend pas de composé organomolybdène.
- [0241] La composition C4\* est comparative en ce qu'elle ne comprend pas d'additif détergent à base de magnésium.
- [0242] Exemple 2 : Capacité à prévenir les phénomènes de démixtion
- [0243] La capacité des compositions lubrifiantes préparées ci-dessus à prévenir les phénomènes de démixtion a été évaluée selon le protocole suivant :
- [0244] Une composition de 100mL est préparée par mélange de 60mL de la composition lubrifiante à tester, 20mL d'eau et 20mL de carburant essence de type E10. La composition est ensuite mélangée à l'ultraturax (10 000 tr/min) pendant 1 minute. La composition est versée une fiole tronconique fermé, puis placée à l'étuve à 60°C pendant 18h.
- [0245] Après 18h de stockage, les fioles sont récupérées et la capacité de la composition lubrifiante à prévenir les phénomènes de démixtion est évalué visuellement par un opérateur.
- [0246] Si le mélange se présente sous la forme d'une phase unique, cela signifie que l'émulsion est stable. La notation « PASSE » est alors attribuée à la composition lubrifiante, témoignant du fait que la composition lubrifiante est peu sensible aux phénomènes de démixtion.
- [0247] A l'inverse, dans le cas où le mélange n'est pas homogène, notamment en raison de la formation d'une phase surnageante huileuse, la notation « ECHEC » est alors attribuée à la composition lubrifiante. L'émulsion n'est pas suffisamment stable et la phase aqueuse se sépare de la phase huile. La composition lubrifiante ne permet pas de prévenir suffisamment les phénomènes de démixtion.
- [0248] Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.

[0249] [Tableaux3]

	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3*</b>	<b>C4*</b>
<b>Résultats</b>	PASSE	PASSE	ECHEC	ECHEC

- [0250] Les compositions C1 et C2 selon l'invention permettent de prévenir les phénomènes de démixtion.
- [0251] A l'inverse, les émulsions obtenues à partir des compositions lubrifiantes C3\* et C4\* ne sont pas stables. Ces compositions lubrifiantes ne permettent donc pas de prévenir les phénomènes de démixtion.

## Revendications

- [Revendication 1] Composition lubrifiante comprenant :
- au moins une huile de base,
  - de 0,1% à 13% en masse, par rapport à masse totale de la composition lubrifiante, d'au moins un additif permettant d'améliorer l'indice de viscosité,
  - au moins un composé organomolybdène, la teneur en élément molybdène étant d'au moins 400 ppm en masse, par rapport à masse totale de la composition lubrifiante,
  - au moins un premier additif détergent choisi parmi les sels de magnésium d'acides carboxyliques, de sulfonates, de salicylates, de naphthénates, de phénates et l'un quelconque de leurs mélanges,
  - optionnellement, au moins un second additif détergent choisi parmi les sels de calcium d'acides carboxyliques, de sulfonates, de salicylates, de naphthénates, de phénates et l'un quelconque de leurs mélanges, dans laquelle la teneur cumulée en élément magnésium et en élément calcium, par rapport à masse totale de la composition lubrifiante, est d'au moins 1000 ppm en masse.
- [Revendication 2] Composition lubrifiante selon la revendication 1, dans laquelle la teneur en élément molybdène est inférieure ou égale à 1 500 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.
- [Revendication 3] Composition lubrifiante selon la revendication 1 ou selon la revendication 2, dans laquelle le premier additif détergent est choisi parmi les sulfonates de magnésium.
- [Revendication 4] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comprenant au moins un second additif détergent choisi parmi les sels de calcium d'acides carboxyliques, de sulfonates, de salicylates, de naphthénates, de phénates et l'un quelconque de leurs mélanges, et dans laquelle le ratio entre la teneur en élément calcium et la teneur en élément magnésium va de 10:1 à 1:10.
- [Revendication 5] Composition lubrifiante selon la revendication 4, dans laquelle le ratio entre la teneur en élément calcium et la teneur en élément magnésium va de 5:1 à 1:5, de préférence de 5:2 à 5:2, plus préférentiellement de 5:2 à 1:1.
- [Revendication 6] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le second additif détergent est choisi parmi les carboxylates de calcium, de préférence parmi les salicylates de calcium.

- [Revendication 7] Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le composé organomolybdène est choisi parmi les dithiocarbamates de molybdène
- [Revendication 8] Utilisation d'une composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour la lubrification d'un moteur à combustion.
- [Revendication 9] Utilisation selon la revendication 8, pour la lubrification d'un moteur à combustion d'un véhicule hybride rechargeable ou d'un moteur de véhicule hybride comprenant un prolongateur d'autonomie.
- [Revendication 10] Utilisation selon la revendication 8 ou selon la revendication 9, pour :
- prévenir et/ou empêcher et/ou ralentir les problèmes de démarrages à froid dudit moteur, et/ou
  - pour prévenir et/ou empêcher et/ou ralentir les phénomènes de corrosion susceptibles de se produire dans ledit moteur, et/ou
  - prévenir et/ou empêcher et/ou ralentir l'usure dudit moteur, et/ou
  - prévenir et/ou empêcher et/ou ralentir les phénomènes de démixtion de la composition lubrifiante.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

**FA 906663**  
**FR 2204449**

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
<b>X</b>	<b>US 2022/064564 A1 (NAKAZAWA HIROKI [JP]) 3 mars 2022 (2022-03-03) * exemples 9,10 * * alinéas [0001], [0003], [0016] - [0018], [0109], [0110] * -----</b>	<b>1-10</b>	<b>C10M157/04 C10N30/02 C10M101/00 C10N20/02 C10N40/25</b>
<b>A</b>	<b>EP 3 046 941 A1 (VANDERBILT CHEMICALS LLC [US]) 27 juillet 2016 (2016-07-27) * le document en entier * -----</b>	<b>1-10</b>	
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</b>
			<b>C10M</b>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
<b>30 novembre 2022</b>		<b>Culmann, J</b>	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : arrière-plan technologique  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p>			
<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  .....  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2204449 FA 906663**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **30-11-2022**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
<b>US 2022064564 A1</b>	<b>03-03-2022</b>	<b>CN 114106910 A</b>	<b>01-03-2022</b>
		<b>US 2022064564 A1</b>	<b>03-03-2022</b>
-----			
<b>EP 3046941 A1</b>	<b>27-07-2016</b>	<b>EP 3046941 A1</b>	<b>27-07-2016</b>
		<b>ES 2657163 T3</b>	<b>01-03-2018</b>
		<b>JP 6606500 B2</b>	<b>13-11-2019</b>
		<b>JP 2016534213 A</b>	<b>04-11-2016</b>
		<b>US 2015075061 A1</b>	<b>19-03-2015</b>
		<b>WO 2015041891 A1</b>	<b>26-03-2015</b>
-----			