



A standard linear barcode is positioned horizontally across the page, consisting of vertical black bars of varying widths on a white background.

(11)

EP 3 110 929 B1

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(54) COMPOSITION LUBRIFIANTE À BASE DE NANOPARTICULES MÉTALLIQUES

SCHMIERMITTELZUSAMMENSETZUNG AUF BASIS VON METALLNANOPARTIKELN LUBRICATING COMPOSITION BASED ON METAL NANOPARTICLES

(84) Etats contractants désignés: AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR	(74) Mandataire: Lavoix 2, place d'Estienne d'Orves 75441 Paris Cedex 09 (FR)
(30) Priorité: 28.02.2014 FR 1451648	(56) Documents cités:
(43) Date de publication de la demande: 04.01.2017 Bulletin 2017/01	WO-A1-2013/087889 CN-A- 101 691 517 FR-A1- 2 910 911 FR-A1- 2 986 801
(73) Titulaire: Total Marketing Services 92800 Puteaux (FR)	<ul style="list-style-type: none"> • RAPOPORT L ET AL: "Fullerene-like WS₂ nanoparticles: superior lubricants for Harsh conditions", ADVANCED MATERIALS, WILEY - VCH 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]
(72) Inventeurs: <ul style="list-style-type: none"> • THIEBAUT, Benoit F-69003 Lyon (FR) • DASSENOY, Fabrice F-69009 Lyon (FR) • USSA, Paula 69009 Lyon (FR) 	<ul style="list-style-type: none"> • CANTER, N.: "Use of antioxidants in automotive lubricants", TRIBOLOGY & LUBRICATION TECHNOLOGY, vol. 64, no. 9, septembre 2008 (2008-09), pages 12-19, XP002732272,

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none">• 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• JENEI ISTVAN ZOLTAN ET AL: "Correlation Studies of WS₂ Fullerene-Like Nanoparticles Enhanced Tribofilms: A Scanning Electron Microscopy Analysis", TRIBOLOGY LETTERS, BALTZER SCIENCE PUBLISHIERS, NL, vol. 51, no. 3, 11 July 2013 (2013-07-11), pages 461-468, XP035350080, ISSN: 1023-8883, DOI: 10.1007/S11249-013-0184-0 [retrieved on 2013-07-11] | <p>(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
(Cont.)
C10N 2050/015

C-Sets
C10M 2223/045, C10N 2010/04</p> |
|--|---|

Description**Domaine technique**

- 5 [0001] La présente invention est applicable au domaine des lubrifiants, et plus 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 propriétés de frottements et qui perdurent dans le temps.
- 10 [0002] Décrit est également un procédé de lubrification d'une pièce mécanique mettant en œuvre cette composition lubrifiante.
- [0003] Décrite est également une composition type concentré d'additifs comprenant un additif anti-usure et des nanoparticules métalliques.

Art antérieur

- 15 [0004] 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, 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.
- [0005] Le niveau de frottement peut être ajusté par l'ajout de modificateurs de frottement dans ces huiles pour boîtes de vitesses.
- 20 [0006] 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 des réserves de pétrole.
- [0007] 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.
- [0008] 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.
- 25 [0009] L'amélioration des performances énergétiques des compositions lubrifiantes peut être obtenue notamment en mélangeant dans des huiles de base des modificateurs de frottement.
- [0010] 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.
- 30 [0011] 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.
- 35 [0012] De plus, ces composés contribuent à augmenter le taux de cendre, réduisant leur potentiel d'utilisation dans une composition lubrifiante, notamment en Europe.
- [0013] 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.
- 40 [0014] 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.
- [0015] 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.
- 45 [0016] FR 2 910 911 divulgue une composition de lubrifiant comprenant une huile de base et des nanoparticules

contenant un métal, les particules présentant un diamètre moyen de 1 à 10 nm.

[0017] I. Z. Jenei et al., *Tribology Letters*, 51, 461-468 (2013) étudie l'impact de différents additifs sur les propriétés d'une composition lubrifiante comprenant des nanoparticules de disulfure tungstène ayant une structure de type fullerènes.

5 [0018] 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.

[0019] 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.

10 [0020] 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.

[0021] 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.

15 [0022] Un objectif de la présente invention est de fournir une composition lubrifiante palliant tout ou en partie les inconvénients précités.

[0023] Un autre objectif de l'invention est de fournir une composition lubrifiante stable et facile à mettre en œuvre.

20 [0024] 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 30 automobiles.

Résumé de l'invention

[0025] 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 70% en poids d'au moins une huile de base, de 0,1 à 5% en poids d'au moins un composé anti-usure comprenant un groupement dithiophosphate et des nanoparticules métalliques solides ayant une structure de type fullerène 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 en une teneur en poids allant de 0,01 à 2% par rapport au poids total de la composition lubrifiante. Les nanoparticules métalliques présentent une taille moyenne, déterminée à l'aide d'images obtenues par micrographie électronique à transmission ou par microscopie électronique à transmission à haute résolution, de 50 à 200 nm et sont des polyèdres concentriques avec une structure multicouche ou en feuillets.

[0026] De manière surprenante, la demanderesse a constaté que la présence d'un composé anti-usure comprenant un groupement dithiophosphate dans une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base et des nanoparticules métalliques telle que définies ci-dessus permet de conférer à ladite composition de très bonnes propriétés de réduction des frottements.

[0027] De plus, la demanderesse a constaté que l'association d'un composé anti-usure comprenant un groupement dithiophosphate et de nanoparticules métalliques telle que définies ci-dessus dans une composition lubrifiante permet de maintenir dans le temps cette réduction des frottements.

40 [0028] 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 anti-usure 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.

[0029] 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.

[0030] 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.

[0031] Avantageusement, les compositions lubrifiantes selon l'invention présentent des propriétés anti-écaillages satisfaisantes.

[0032] Avantageusement, les compositions lubrifiantes selon l'invention présentent un risque d'oxydation réduit.

[0033] Avantageusement, les compositions lubrifiantes selon l'invention présentent des propriétés d'économies de carburant remarquables.

[0034] Dans un mode de réalisation, la composition lubrifiante consiste essentiellement en au moins une huile de base, au moins un composé anti-usure comprenant un groupement dithiophosphate et au moins des nanoparticules métalliques telles que définies ci-dessus en une teneur en poids allant de 0,01 à 2% par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

[0035] La demande décrit également une huile moteur comprenant une composition lubrifiante telle que définie ci-

dessus.

[0036] La demande décrit également une huile transmission comprenant une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus.

5 [0037] 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.

10 [0038] 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.

15 [0039] 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.

[0040] La demande décrit 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 15 ci-dessus.

[0041] La demande décrit 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.

20 [0042] La demande décrit 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.

25 [0043] L'invention concerne également l'utilisation d'un composé anti-usure comprenant un groupement dithiophosphate pour diminuer l'oxydation d'une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base et des nanoparticules métalliques solides ayant une structure de type fullerène 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, les nanoparticules métalliques présentant une taille moyenne, déterminée à l'aide d'images obtenues par micrographie électronique à transmission ou par microscopie électronique à transmission à haute résolution, de 50 à 200 nm et étant des polyèdres concentriques avec une structure multicouche ou en feuillets.

30 [0044] La demande décrit 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

35 [0045] Les pourcentages indiqués ci-dessous correspondent à des pourcentages en masse de matière active.

Nanoparticules métalliques

40 [0046] 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.

[0047] Par nanoparticules métalliques, on entend notamment des particules métalliques, généralement solides, dont la taille moyenne est inférieure ou égale à 600 nm.

45 [0048] 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.

50 [0049] 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.

55 [0050] 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 tantal et le niobium, de préférence le molybdène ou le tungstène, avantageusement le tungstène.

[0051] 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.

[0052] 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 tantal et le niobium.

[0053] De manière plus préférée, M est choisi parmi le groupe formé par le molybdène et le 5 tungstène.

5 [0054] De manière encore plus préférée, M est le tungstène.

[0055] De manière préférée, X est choisi dans le groupe formé par l'oxygène, le soufre, le sélénum et le tellure.

[0056] De manière préférée, X est choisi parmi le soufre ou le tellure.

[0057] De manière encore plus préférée, X est le soufre.

10 [0058] Avantageusement, les nanoparticules métalliques selon l'invention sont choisies dans le groupe formé par MoS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , WS_2 , WSe_2 , ZrS_2 , ZrSe_2 , HfS_2 , HfSe_2 , PtS_2 , ReS_2 , ReSe_2 , TiS_3 , ZrS_3 , ZrSe_3 , HfS_3 , HfSe_3 , TiS_2 , TaS_2 , TaSe_2 , NbS_2 , NbSe_2 et NbTe_2 .

[0059] De manière préférée, les nanoparticules métalliques selon l'invention sont choisies dans le groupe formé par WS_2 , WSe_2 , MoS_2 et MoSe_2 , préférentiellement WS_2 et MoS_2 , préférentiellement WS_2 .

15 [0060] Les nanoparticules selon l'invention présentent une structure de type fullèrene.

[0061] Initialement, le terme fullèrene désigne une nanostructure de polyèdre convexe fermé, composée d'atomes de carbone. Les fullères 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.

20 [0062] Des études sur les structures de type fullèrene 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 fullères de carbone et sont nommées fullères inorganiques ou structure de type fullèrene (en terme anglo-saxon « Inorganic Fullerene like materials », encore désignés par « IF »). Les structures de type fullèrene 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.

25 [0063] 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 emboité ».

30 [0064] 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.

35 [0065] La taille moyenne des nanoparticules métalliques selon l'invention va 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.

40 [0066] 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.

[0067] 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).

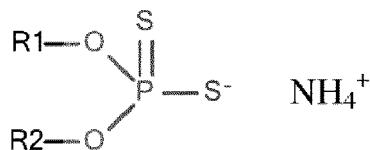
Composé comprenant un groupement dithiophosphate

45 [0068] La composition lubrifiante selon l'invention comprend au moins un composé anti-usure comprenant un groupement dithiophosphate.

[0069] Par soucis de simplification de la description, le composé anti-usure comprenant un groupement dithiophosphate est appelé « dithiophosphate » dans la suite de la présente description.

50 [0070] 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.

[0071] Dans un mode de réalisation de l'invention, le dithiophosphate est choisi parmi les dithiophosphates d'ammonium de formule (I) :



(I)

10 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.

[0072] 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.

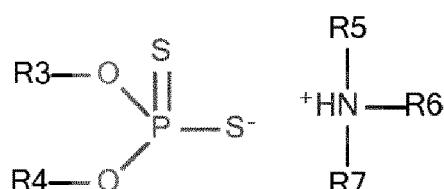
15 **[0073]** Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R1 et R2 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe hydrocarboné, non substitué, ledit groupe hydrocarboné pouvant être un groupe alkyle, alkényle, alkynyle, phényle ou benzyle.

[0074] 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.

20 **[0075]** 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.

[0076] 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.

25 **[0077]** Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le dithiophosphate est choisi parmi les dithiophosphates d'amine de formule générale (II):



35 (II)

dans laquelle :

- 40 - 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.

45 **[0078]** Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, R3 et R4 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.

[0079] 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.

[0080] 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.

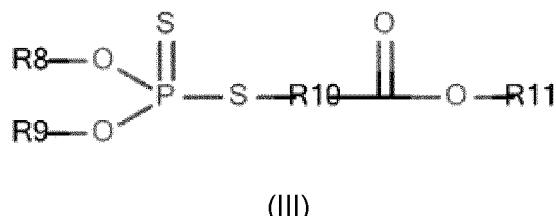
55 **[0081]** Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R3 et R4 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe hydrocarboné éventuellement substitué par au moins un atome d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore, de préférence par au moins un atome d'oxygène.

[0082] 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.

[0083] Dans un autre mode de réalisation de l'invention, le dithiophosphate est choisi parmi les dithiophosphates d'ester de formule générale (III) :

5



10

dans laquelle :

15

- 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.

20

[0084] 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.

25

[0085] 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.

[0086] 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.

30

[0087] 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.

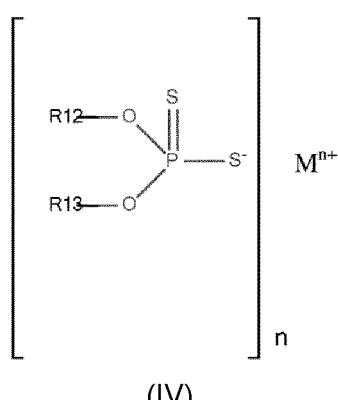
[0088] Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, R8 et R9 représentent 20 indépendamment l'un de l'autre, un groupe hydrocarboné comprenant de 2 à 6 atomes de carbone.

35

[0089] 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.

[0090] Dans un autre mode de réalisation, le dithiophosphate est choisi parmi les dithiophosphates métalliques de formule générale (IV) :

40



45

dans laquelle :

50

55

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

- M représente un cation métallique, de préférence un cation Zn²⁺ ;
- n représente la valence du cation métallique.

[0091] 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.

[0092] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le métal est le zinc.

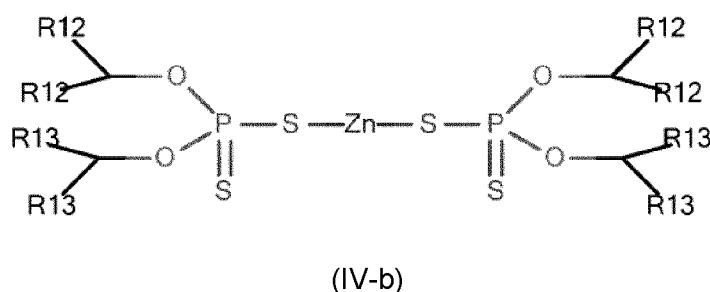
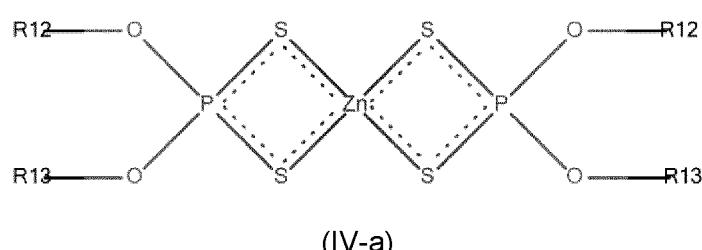
[0093] Des mélanges de métaux peuvent être utilisés. Les dithiophosphates métalliques 20 sont neutres comme exemplifiés dans la formule (IV) ou basiques quand un excès stœchiométrique de métal est présent.

[0094] 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.

[0095] 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, alkyne, phényle ou benzyle. 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.

[0096] 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.

[0097] De manière avantageuse, le dithiophosphate selon l'invention est un dithiophosphate de zinc de formule (IV-a) ou de formule (IV-b) :



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

[0098] En tant que dithiophosphate métallique selon l'invention, on peut citer par exemple l'Additin® RC 3038, l'Additin® RC 3045, l'Additin® RC 3048, l'Additin® RC 3058, l'Additin® RC 3080, l'Additin® RC 3180, l'Additin® RC 3212, l'Additin® RC 3580, le Kikulube® Z112, le Lubrizol® 1371, le Lubrizol® 1375, le Lubrizol® 1395, le Lubrizol® 5179, l'Oloa® 260, l'Oloa® 267.

50 **[0099]** La teneur en poids de composé anti-usure comprenant un groupement dithiophosphate va de 0,1 à 5%, par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

[0100] Dans un mode de réalisation de l'invention, la teneur en poids de composé comprenant un groupement dithiophosphate va 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.

55

Huile de base

[0101] 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.

[0102] 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.

5

Tableau I

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

[0103] 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.

[0104] 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 polyalphaoléfines. Les polyalphaoléfines utilisées 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.

[0105] 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.

[0106] Dans l'invention, les bases lubrifiantes représentent au moins 70% en masse, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante. Typiquement, elles représentent entre 75 et 99,9% en masse, par rapport à la masse totale des compositions lubrifiantes selon l'invention.

[0107] 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.

[0108] 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.

[0109] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, les compositions lubrifiantes comprennent au moins une base de groupe IV.

[0110] 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

[0111] 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 10 ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 2000 Daltons.

[0112] Selon l'invention, la masse moléculaire moyenne en poids du dispersant est évaluée selon la norme ASTM D5296.

[0113] Par dispersant au sens de la présente invention, on entend plus particulièrement tout composé qui améliore le maintien en suspension des nanoparticules métalliques.

[0114] 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 20 copolymères oléfines (OCP), les copolymères comprenant

au moins un motif styrène, les polyacrylates ou leurs dérivés.

[0115] Par dérivés, on entend tout composé comprenant au moins un groupement ou une chaîne polymérique tels que définis ci-dessus.

[0116] De manière avantageuse, le dispersant selon l'invention est choisi parmi les composés comprenant au moins un groupement succinimide.

[0117] 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.

[0118] 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.

[0119] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le dispersant est choisi parmi les polyisobutylène succinimide-polyamine

[0120] 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.

[0121] 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. Selon l'invention, la masse moléculaire en nombre du dispersant est évaluée selon la norme ASTM D5296.

[0122] 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 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.

[0123] Les polymères peuvent être choisis dans le groupe des polymères stables au cisaillement, de préférence dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène 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.

[0124] 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 aminés, les antioxydants phénoliques (dibutylhydroxytoluène BHT et dérivés) ou des antioxydants soufrés (phénates sulfurisés).

[0125] 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 alcoxylées, les amines alcoxylées 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.

[0126] 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.

[0127] 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 telles que définies ci-dessus,
- de 0,1 à 5% d'au moins un composé anti-usure comprenant un groupement dithiophosphate.

[0128] 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 telles que définies ci-dessus,
- 0,1 à 5% d'au moins un composé anti-usure comprenant un groupement dithiophosphate.

[0129] L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour l'huile de base, les nanoparticules métalliques et le composé anti-usure comprenant un groupement dithiophosphate s'applique également aux compositions lubrifiantes ci-dessus.

[0130] Dans un mode de réalisation de l'invention, la composition lubrifiante n'est pas une émulsion.

- [0131] Dans un autre mode de réalisation de l'invention, la composition lubrifiante est anhydre.
 [0132] La demande décrit également une huile moteur comprenant une composition lubrifiante selon l'invention.
 [0133] La demande décrit également une huile transmission comprenant une composition lubrifiante selon l'invention.
 [0134] L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour la composition lubrifiante s'applique également à l'huile moteur ou à l'huile transmission.

Les pièces

[0135] 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.

[0136] 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.

[0137] 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.

[0138] 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.

[0139] 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.

[0140] 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.

[0141] L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour la composition lubrifiante s'applique également aux utilisations ci-dessus.

[0142] La demande décrit 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.

[0143] La demande décrit 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.

[0144] La demande décrit 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.

[0145] La demande décrit également 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 définie ci-dessus.

[0146] L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour la composition lubrifiante s'applique également aux procédés ci-dessus.

[0147] La demande décrit également une composition de type concentré d'additifs comprenant au moins un composé anti-usure comprenant un groupement dithiophosphate et des nanoparticules de bisulfure de tungstène.

[0148] L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour les nanoparticules de bisulfure de tungstène et le composé anti-usure comprenant un groupement dithiophosphate s'applique également à la composition de type concentré d'additifs ci-dessus.

[0149] Dans un mode de réalisation de l'invention, à la composition de type concentré d'additifs peut être ajoutée au moins une huile base pour obtenir une composition lubrifiante selon l'invention.

[0150] L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour l'huile de base s'applique également au mode de réalisation ci-dessus.

[0151] L'invention a également pour objet l'utilisation d'un composé anti-usure comprenant un groupement dithiophosphate pour diminuer l'oxydation d'une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base et des nanoparticules métalliques solides ayant une structure de type fullerène 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, dans laquelle les nanoparticules métalliques présentent une taille moyenne, déterminée à l'aide d'images

obtenues par micrographie électronique à transmission ou par microscopie électronique à transmission à haute résolution, de 50 à 200 nm et sont des polyèdres concentriques avec une structure multicouche ou en feuillets L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour l'huile de base, les nanoparticules métalliques et le composé anti-usure comprenant un groupement dithiophosphate s'applique également à l'utilisation ci-dessus

5 [0152] 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.

Exemples

10 [0153] 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).

15 [0154] Les compositions lubrifiantes N°1 à N°4 sont décrites dans le tableau II ; les pourcentages indiqués sont des pourcentages massiques.

Tableau II

Composition lubrifiante	N°1	N°2	N°3	N°4
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

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

[0155] Il s'agit dévaluer les propriétés de frottement des compositions lubrifiantes N°1 à N°4 par la mesure du coefficient de frottement.

35 [0156] 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,
- pression calculée de contact : 1,12 GPa,
- vitesse de glissement : 3 mm/s
- taux d'humidité : 35-45R (atmosphère ambiante),
- durée du test : 8h.

40 [0157] 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

45 [0158] 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 l'invention mais ne comprenant pas de composé comprenant un groupement dithiophosphate (composition N°3).

55 [0159] Ces résultats montrent ainsi une synergie d'activité de la combinaison entre un composé comprenant un

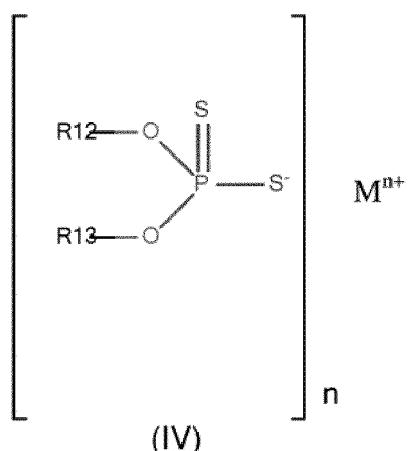
groupement dithiophosphate et des nanoparticules métalliques dans une composition lubrifiante pour réduire significativement le coefficient de frottement, notamment pour des contacts acier/acier.

[0160] 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 [0161] Par ailleurs, la composition lubrifiante N°4 présente une stabilité satisfaisante.

Revendications

- 10 1. Composition lubrifiante de viscosité cinématique à 100°C mesurée selon la norme ASTM D445 allant de 4 à 50 cSt et comprenant par rapport au poids total de la composition lubrifiante au moins 70% en poids d'au moins une huile de base, de 0,1 à 5% en poids d'au moins un composé anti-usure comprenant un groupement dithiophosphate et de 0,01 à 2% en poids de nanoparticules métalliques solides ayant une structure de type fullerène 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, les nanoparticules métalliques présentant une taille moyenne, déterminée à l'aide d'images obtenues par micrographie électronique à transmission ou par microscopie électronique à transmission à haute résolution, de 50 à 200 nm et étant des polyèdres concentriques avec une structure multicouche ou en feuillets .
- 20 2. Composition lubrifiante selon la revendication 1 dans laquelle M est choisi parmi le tungstène, le molybdène, le zirconium, l'hafnium, le platine, le rhénium, le titane, le tantal et le niobium.,
- 25 3. Composition lubrifiante selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle les nanoparticules métalliques sont choisies dans le groupe formé par MoS_2 , $MoSe_2$, $MoTe_2$, WS_2 , WSe_2 , ZrS_2 , $ZrSe_2$, HfS_2 , $HfSe_2$, PtS_2 , ReS_2 , $ReSe_2$, TiS_3 , ZrS_3 , $ZrSe_3$, HfS_3 , $HfSe_3$, TiS_2 , TaS_2 , NbS_2 , $NbSe_2$ et $NbTe_2$.
- 30 4. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la teneur en poids de nanoparticules métalliques va de 0,05 à 2%, par rapport au poids total de la composition lubrifiante.
- 35 5. 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.
- 40 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le composé comprenant un groupement dithiophosphate est un composé de formule (IV)



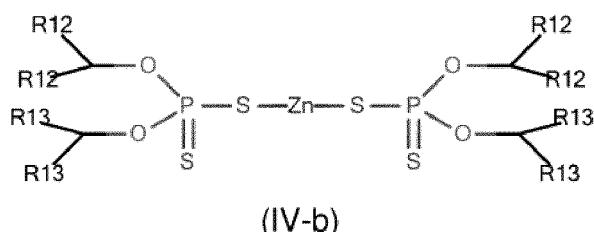
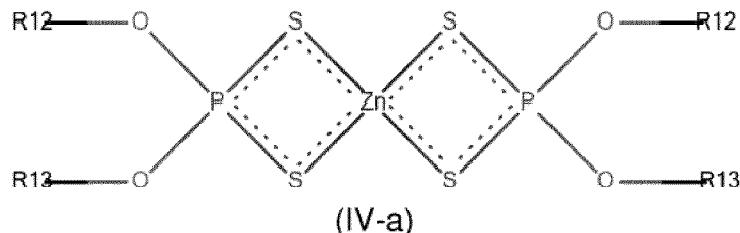
dans laquelle :

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

de carbone ;

- M représente un cation métallique;
- n représente la valence du cation métallique.

5 7. 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) :



20
25 dans lesquelles :

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

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

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

40 10. Utilisation d'une composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour la lubrification d'une pièce mécanique.

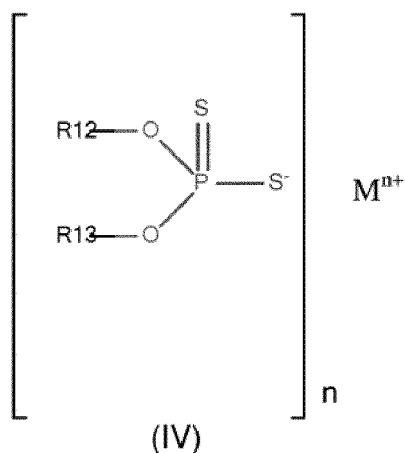
45 11. Utilisation d'une composition lubrifiante selon la revendication précédente pour la lubrification d'une pièce mécanique de véhicules automobiles.

50 12. Utilisation d'une composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour réduire la consommation de carburant de véhicules.

55 13. Utilisation d'un composé anti-usure comprenant un groupement dithiophosphate pour diminuer l'oxydation d'une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base et des nanoparticules métalliques solides ayant une structure de type fullerène 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, les nanoparticules métalliques présentant une taille moyenne, déterminée à l'aide d'images obtenues par micrographie électronique à transmission ou par microscopie électronique à transmission à haute résolution, de 50 à 200 nm et étant des polyèdres concentriques avec une structure multicouche ou en feuillets.

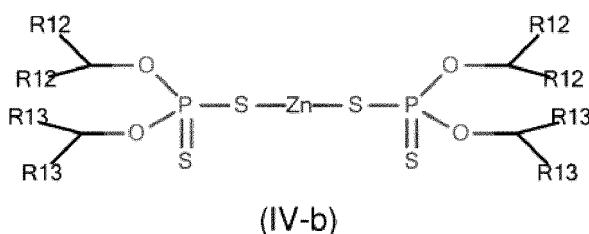
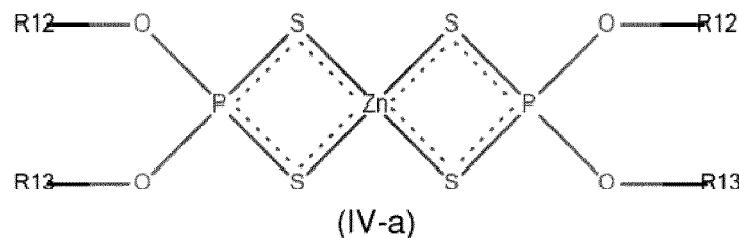
Patentansprüche

1. Schmiermittelzusammensetzung mit einer kinematischen Viskosität bei 100 °C, gemessen nach der Norm ASTM D445, von 4 bis 50 cSt und umfassend, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmiermittelzusammensetzung, mindestens 70 Gewichtsprozent mindestens eines Basisöls, 0,1 bis 5 Gewichtsprozent mindestens einer Anterverschleißverbindung, umfassend eine Dithiophosphatgruppe, und 0,01 bis 2 Gewichtsprozent feste metallische Nanopartikel, die eine Fullerenenstruktur aufweisen, dargestellt durch die Formel MX_n , wobei M ein Übergangsmetall, X ein Chalkogen darstellt, wobei $n=2$ oder $n=3$ abhängig von dem Oxidationszustand des Übergangsmetalls ist, wobei die metallischen Nanopartikel eine durchschnittliche Größe von 50 bis 200 nm aufweisen, bestimmt mittels Bilder, die durch Transmissionselektronenmikrographie oder hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie erlangt wurden, und konzentrische Polyeder mit einer Mehrschicht- oder Schichtstruktur sind.
- 5
2. Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei M ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wolfram, Molybdän, Zirkonium, Hafnium, Platin, Rhenium, Titan, Tantal und Niobium.
- 15
3. Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Metallnanopartikel ausgewählt sind aus der Gruppe, die durch MoS_2 , $MoSe_2$, $MoTe_2$, WS_2 , WSe_2 , ZrS_2 , $ZrSe_2$, HfS_2 , $HfSe_2$, PtS_2 , ReS_2 , $ReSe_2$, TiS_3 , ZrS_3 , $ZrSe_3$, HfS_3 , $HfSe_3$, TiS_2 , TaS_2 , $TaSe_2$, NbS_2 , $NbSe_2$ und $NbTe_2$ gebildet ist.
- 20
4. Schmiermittelzusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der Gewichtsgehalt an metallischen Nanopartikeln von 0,05 bis 2 % reicht, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmiermittelzusammensetzung.
- 25
5. Schmiermittelzusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Verbindung, die eine Dithiophosphatgruppierung umfasst, ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Ammoniumdithiophosphaten, Amin-dithiophosphaten, Esterdithiophosphaten und Metalldithiophosphaten, einzeln oder in Gemisch.
- 30
6. Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Verbindung, die eine Dithiophosphatgruppierung umfasst, eine Verbindung von Formel (IV) ist



wobei :

- R12 eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffatome darstellt;
 - R13 eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffatome darstellt;
 - n die Wertigkeit des Metallkations darstellt.
- 50
7. Schmiermittelzusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Verbindung, die eine Dithiophosphatgruppierung umfasst, eine Verbindung von Formel (IVa) oder von Formel (IV-b) ist:
- 55



wobei :

- R12 eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffatome darstellt;
- R13 eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffatome darstellt.

25 8. Schmiermittelzusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der Gewichtsgehalt der Verbindung, die eine Dithiophosphatgruppierung umfasst, von 0,2 bis 4 % reicht, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmiermittelzusammensetzung.

30 9. Schmiermittelzusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, ferner umfassend ein Additiv, ausgewählt aus scherstabilen Polymeren, Antioxidantien, Korrosionsschutzadditiven, von metallischen Nanopartikeln verschiedenen Reibungsmodifizierern und Dispergiermitteln.

35 10. Verwendung einer Schmierstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 für die Schmierung eines Metallteils.

11. Verwendung einer Schmiermittelzusammensetzung nach dem vorherigen Anspruch für die Schmierung eines mechanischen Teils von Kraftfahrzeugen.

40 12. Verwendung einer Schmierstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, um den Kraftstoffverbrauch von Kraftfahrzeugen zu verringern.

45 13. Verwendung einer Anterverschleißverbindung, umfassend eine Dithiophosphatgruppierung zum Verringern der Oxidation einer Schmiermittelzusammensetzung, umfassend mindestens ein Basisöl und feste metallische Nanopartikel, die eine Fullerenstruktur aufweisen, die durch die Formel MX_n dargestellt ist, wobei M ein Übergangsmetall, X ein Chalkogen darstellt, mit $n=2$ oder $n=3$ in Abhängigkeit von dem Oxidationszustand des Übergangsmetalls, wobei die metallischen Nanopartikel eine durchschnittliche Größe, bestimmt mittels Bilder, die durch Transmissionselektronenmikrographie oder hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie erlangt werden, von 50 bis 200 nm aufweisen und konzentrische Polyeder mit einer Mehrschicht- oder Schichtstruktur sind.

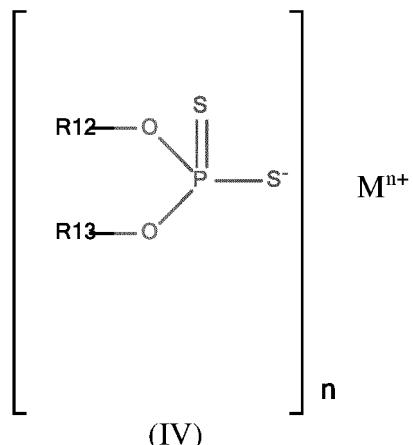
50

Claims

- 55 1. Lubricant composition with kinematic viscosity at 100°C measured according to standard ASTM D445 ranging from 4 to 50 cSt and comprising, with respect to the total weight of the lubricant composition, at least 70% by weight of at least one base oil, from 0.1 to 5% by weight of one at least one anti-wear compound comprising a dithiophosphate group and from 0.01 to 2% by weight of solid metal nanoparticles having a fullerene-type structure represented by the formula MX_n in which M represents a transition metal, X a chalcogen, with $n=2$ or $n=3$ depending on the oxidation

state of the transition metal M, the metal nanoparticles having an average size, determined using images obtained by transmission electron microscopy or by high resolution transmission electron microscopy, ranging from 50 to 200 nm and being concentric polyhedrons with a multilayer or sheet structure.

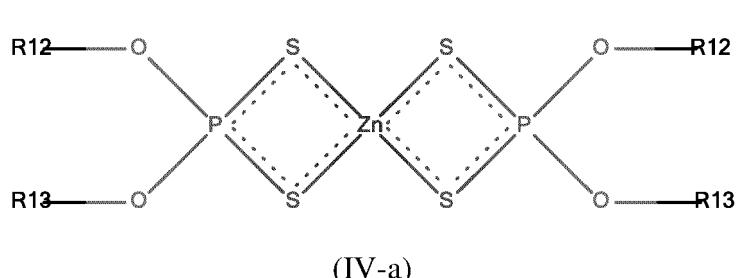
- 5 2. Lubricant composition according to claim 1, wherein M is selected from the group constituted by tungsten, molybdenum, zirconium, hafnium, platinum, rhenium, titanium, tantalum and niobium.
- 10 3. Lubricant composition according to claim 1 or 2, wherein the metal nanoparticles are selected from the group constituted by MoS₂, MoSe₂, MoTe₂, WS₂, WSe₂, ZrS₂, ZrSe₂, HfS₂, HfSe₂, PtS₂, ReS₂, ReSe₂, TiS₃, ZrS₃, ZrSe₃, HfS₃, HfSe₃, TiS₂, TaS₂, TaSe₂, NbS₂, NbSe₂ and NbTe₂.
- 15 4. Lubricant composition according to any one of the preceding claims, wherein the content by weight of metal nanoparticles ranges from 0.05 to 2%, with respect to the total weight of the lubricant composition.
- 20 5. Lubricant composition according to any one of the preceding claims, wherein the compound comprising a dithiophosphate group is selected from the group constituted by ammonium dithiophosphates, amine dithiophosphates, ester dithiophosphates and metal dithiophosphates, alone or in a mixture.
- 25 6. Composition according to any one of the preceding claims, wherein the compound comprising a dithiophosphate group is a compound of formula (IV)



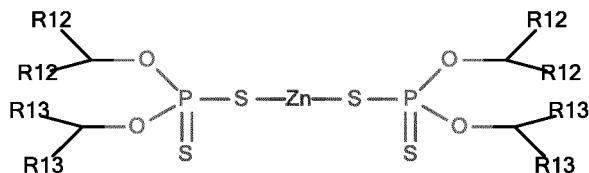
wherein:

- 40 • R12 represents a linear or branched, substituted or unsubstituted alkyl group comprising from 1 to 30 carbon atoms;
- 45 • R13 represents a linear or branched, substituted or unsubstituted alkyl group comprising from 1 to 30 carbon atoms;
- 45 • M represents a metal cation,
- 45 • n represents the valency of the metal cation.

7. Lubricant composition according to any one of the preceding claims, wherein the compound comprising a dithiophosphate group is a compound of formula (IV-a) or of formula (IV-b):



(IV-a)



(IV-b)

10

wherein:

- 15
- R12 represents a linear or branched, substituted or unsubstituted alkyl group comprising from 1 to 30 carbon atoms;
 - R13 represents a linear or branched, substituted or unsubstituted alkyl group comprising from 1 to 30 carbon atoms.

20

8. Lubricant composition according to any one of the preceding claims, wherein the content by weight of the compound comprising a dithiophosphate group ranges from 0.2 to 4%, with respect to the total weight of the lubricant composition.

25

9. Lubricant composition according to any one of the preceding claims, further comprising an additive selected from the shear-stable polymers, the antioxidants, the anti-corrosion additives, the friction modifiers different from metal nanoparticles, and the dispersants.

10. Use of a lubricant composition according to any one of claims 1 to 9 for the lubrication of a mechanical part.

30

11. Use of a lubricant composition according to the preceding claim for the lubrication of a mechanical part of motor vehicles.

12. Use of a lubricant composition according to any one of claims 1 to 9 for reducing the fuel consumption of vehicles.

35

13. Use of an anti-wear compound comprising a dithiophosphate group for decreasing the oxidation of a lubricant composition comprising at least one base oil and solid metal nanoparticles having a fullerene-type structure represented by the formula MX_n in which M represents a transition metal, X a chalcogen, with n=2 or n=3 depending on the oxidation state of the transition metal M, the metal nanoparticles having an average size, determined using images obtained by transmission electron microscopy or by high resolution transmission electron microscopy, ranging from 50 to 200 nm and being concentric polyhedrons with a multilayer or sheet structure.

40

45

50

55

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- CN 101691517 [0015]
- FR 2910911 [0016]
- WO 2007085643 A [0018]
- EP 0580019 A [0062]

Littérature non-brevet citée dans la description

- I. Z. JENEI et al. *Tribology Letters*, 2013, vol. 51, 461-468 [0017]
- TENNE, R. ; MARGULIS, L. ; GENUT M. ; HODES, G. *Nature*, 1992, vol. 360, 444 [0062]