

(19)



Europäisches
Patentamt
European
Patent Office
Office européen
des brevets



(11)

EP 2 986 693 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

18.09.2019 Bulletin 2019/38

(21) Numéro de dépôt: **14718967.4**

(22) Date de dépôt: **18.04.2014**

(51) Int Cl.:

C10M 141/06 (2006.01)

C10M 171/06 (2006.01)

(86) Numéro de dépôt international:

PCT/EP2014/058013

(87) Numéro de publication internationale:

WO 2014/170485 (23.10.2014 Gazette 2014/43)

(54) COMPOSITION LUBRIFIANTE A BASE DE NANOPARTICULES METALLIQUES

SCHMIERMITTELZUSAMMENSETZUNG AUF DER BASIS VON METALLNANOPARTIKELN

LUBRICANT 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**

(30) Priorité: **19.04.2013 FR 1353561**

(43) Date de publication de la demande:

24.02.2016 Bulletin 2016/08

(73) Titulaire: **Total Marketing Services
92800 Puteaux (FR)**

(72) Inventeur: **BOUFFET, Alain**

37540 SAINT CYR LOIRE (FR)

(74) Mandataire: **Lavoix**

**2, place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cedex 09 (FR)**

(56) Documents cités:

**WO-A1-2011/081538 CN-A- 101 691 517
FR-A1- 2 949 786 US-A1- 2006 100 292
US-A1- 2009 203 563 US-A1- 2011 152 142**

EP 2 986 693 B1

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).

Description**Domaine technique**

- 5 [0001] La présente invention est applicable au domaine des lubrifiants, et plus particulièrement au domaine des lubrifiants pour véhicules automobiles, notamment au domaine des lubrifiants pour organes de transmissions des véhicules automobiles. L'invention concerne une composition lubrifiante comprenant des nanoparticules métalliques. Plus particulièrement, l'invention concerne une composition lubrifiante comprenant un dispersant de haute masse moléculaire moyenne en poids et des nanoparticules métalliques. La composition lubrifiante selon l'invention présente simultanément une bonne stabilité et de bonnes propriétés anti-écaillage.
- 10 [0002] La présente invention concerne également un procédé de réduction de l'écaillage d'une pièce mécanique mettant en oeuvre cette composition lubrifiante.
- 15 [0003] La présente invention concerne également une composition type concentré d'additifs comprenant un dispersant de haute masse moléculaire moyenne en poids et des nanoparticules métalliques.

Art antérieur

- [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 la fatigue, et notamment protéger les dents d'engrenage contre le phénomène d'écaillage.
- [0005] Le phénomène d'usure correspond à l'abrasion et l'arrachement de métal à la surface lors du frottement entre les pièces en mouvement.
- [0006] Le phénomène d'écaillage, quant à lui, se distingue du phénomène d'usure. Il correspond à une dégradation des pièces par fatigue et se produit après un long temps de vieillissement, précédant les détériorations visibles. Il est connu que ce phénomène démarre par l'amorçage de fissures à une certaine profondeur sous la surface, ces fissures se propageant, et lorsque des fissures normales à la surface se créent, des écailles se détachent brutalement.
- [0007] La prévention de ce phénomène passe par une diminution des contraintes de contact grâce à une géométrie appropriée des pièces, et par la réduction des frottements, en évitant l'adhésion. Le lubrifiant intervient dans ce processus de prévention, principalement par la réactivité physico chimique de ses additifs.
- [0008] Les additifs anti usure et extrême pression soufrés, phosphorés, phospho soufrés ou boratés sont connus pour conférer aux huiles transmission des propriétés de protection contre l'écaillage. Les autres additifs présents dans le lubrifiant peuvent également avoir un impact, positif ou négatif, sur la propagation des fissures à l'intérieur des pièces et donc sur le phénomène d'écaillage.
- [0009] Dans les boîtes de vitesses manuelles, la présence de synchroniseurs induit des contraintes supplémentaires. En effet, ces organes comportent un dispositif de cône et d'anneau entre lesquels les frottements doivent être précisément contrôlés. Ainsi, les frottements doivent être suffisants pour la synchronisation des vitesses, mais il faut que le cône et l'anneau puissent ensuite se désengager, au risque de bloquer le synchroniseur.
- [0010] Par ailleurs, si le niveau de frottements n'est pas adapté à la géométrie des pièces, il se produit une usure sur l'ensemble cône anneau.
- [0011] Le niveau de frottement peut être ajusté par l'ajout de modificateurs de friction dans ces huiles pour boîtes de vitesses.
- [0012] Ainsi, dans les huiles pour boîtes de vitesses manuelles, peuvent coexister des additifs anti-usure, extrême pression et modificateurs de frottement, ayant tous une action au niveau de la surface des pièces et potentiellement un effet à la fois sur le niveau de frottement et sur le phénomène d'écaillage.
- [0013] Il est 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.
- [0014] D'autres composés ont été décrits comme pouvant présenter un intérêt dans la lubrification de pièces mécaniques, notamment des pièces d'un moteur.
- [0015] L'utilisation de nanoparticules, notamment de nanoparticules métalliques, dans une composition lubrifiante, a été décrite. Ainsi, le document WO 2007/035626 décrit une composition lubrifiante comprenant des nanoparticules métalliques, notamment à base de lithium, potassium, sodium, cuivre, magnésium, calcium, barium ou leurs mélanges.
- [0016] Le document US2011/0152142 A1 divulgue une composition comprenant au moins une huile de base, au moins un dispersant et des nanoparticules d'hydroxydes métalliques sous forme de cristaux. Ces compositions sont utilisées pour lubrifier des moteurs à combustion et pour neutraliser les acides formés lors de la combustion.
- [0017] Le document US2006/0100292 A1 décrit un procédé de fabrication d'une graisse dans lequel on mélange au moins une huile de base, au moins un dispersant et des nanoparticules d'hydroxydes métalliques sous forme de cristaux. Ce procédé présente l'avantage de réduire la formation de mousse, déduire les risques environnementaux et de réduire

le temps de réaction.

[0018] Le document US2009/0203563 décrit un procédé pour la fabrication d'un détergent surbasé ou neutre. Ce procédé met en oeuvre un tensioactif et un milieu organique avec une composition comprenant au moins une huile de base, au moins un dispersant et des nanoparticules d'hydroxydes métalliques sous forme de cristaux.

[0019] Le document WO2011/081538 A1 décrit un procédé de fabrication de particules de disulfure de molybdène et de tungstène, le procédé consistant à faire passer et presser entre des plaques recouvertes de colle un mélange de disulfure de molybdène et de tungstène. Ce document ne décrit pas de compositions lubrifiantes.

[0020] Le document CN 101691517, quant à lui, décrit une huile moteur comprenant un dispersant et 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%. Une telle teneur peut entraîner une instabilité de la composition et n'est donc pas compatible avec une composition lubrifiante, notamment pour transmissions. De plus, aucune indication n'est donnée dans ce document quant à d'éventuelles propriétés anti-écaillage de l'huile, notamment vis-à-vis des organes de transmissions d'un véhicule automobile.

[0021] Le document EP 1 953 196 décrit une dispersion de nanoparticules métalliques, notamment d'oxydes métalliques à base de zinc, zirconium, cérium, titane, aluminium, indium ou étain dans un solvant organique et en présence d'un dispersant polymérique de type PIBSA (anhydride polyisobuténylsuccinique, ou en terminologie anglo-saxonne polyisobutetyl succinic anhydride). Toutefois, ce document ne concerne pas le domaine des compositions lubrifiantes et notamment ne divulgue pas de composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base et des nanoparticules métalliques. Les solvants organiques cités dans ce document ne possèdent pas de propriétés lubrifiantes. De plus, ils ont un point éclair inférieur à 100°C ce qui les rend incompatibles avec une utilisation dans des applications lubrifiantes dans lesquelles la température de mise en oeuvre est supérieure ou égale à 100°C. Par ailleurs, aucune indication n'est donnée dans ce document quant à d'éventuelles propriétés anti-écaillage de pièces mécaniques, notamment vis-à-vis des organes de transmissions d'un véhicule automobile.

[0022] Il serait donc souhaitable de disposer d'une composition lubrifiante, notamment pour véhicules automobiles, qui soit à la fois stable tout en permettant de réduire, voire de supprimer le phénomène d'écaillage, notamment dans les organes de transmissions, et plus particulièrement dans les boîtes de vitesses.

[0023] Il serait également souhaitable de disposer d'une composition lubrifiante, notamment pour véhicules automobiles présentant de bonnes propriétés anti-écaillage tout en conservant des propriétés de friction satisfaisantes.

[0024] Un objectif de la présente invention est de fournir une composition lubrifiante palliant tout ou en partie les inconvénients précités.

[0025] Un autre objectif de l'invention est de fournir une composition lubrifiante stable et facile à mettre en oeuvre.

[0026] Un autre objectif de la présente invention est de fournir un procédé de lubrification permettant notamment de réduire les phénomènes d'écaillage de pièces mécaniques, et plus particulièrement d'organes de transmission de véhicules automobiles.

Résumé de l'invention

[0027] L'invention a ainsi pour objet une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base, au moins un dispersant ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 2000 Daltons et des nanoparticules métalliques en une teneur en poids allant de 0,01 à 2% par rapport au poids total de la composition lubrifiante, lesdites nanoparticules métalliques étant des polyèdres concentriques avec une structure multicouche ou en feuillets, lesdites nanoparticules métalliques solides ont une structure de type fullerène 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.

[0028] Selon l'invention, la masse moléculaire moyenne en poids du dispersant est évaluée selon la norme ASTM D5296.

[0029] De manière surprenante, la demanderesse a constaté que la présence d'un dispersant ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 2000 Daltons dans une composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base et des nanoparticules métalliques permet à la fois d'améliorer la stabilité de la composition lubrifiante, et de conférer à ladite composition de très bonnes propriétés anti-écaillage.

[0030] Ainsi, la présente invention permet de formuler des compositions lubrifiantes comprenant une teneur réduite en nanoparticules métalliques et présentant toutefois des propriétés anti-écaillage remarquables.

[0031] Avantageusement, par l'utilisation de compositions lubrifiantes selon l'invention, le risque de dépôt résiduel de nanoparticules métalliques sur des pièces mécaniques, et plus particulièrement sur des organes de transmission de véhicules automobiles, est significativement réduit voire supprimé.

[0032] Avantageusement, les compositions lubrifiantes selon l'invention présentent une stabilité au stockage améliorée ainsi qu'une viscosité ne variant pas ou très peu.

[0033] Avantageusement, les compositions lubrifiantes selon l'invention conservent des propriétés de friction satis-

faisantes.

[0034] Dans un mode de réalisation, la composition lubrifiante consiste essentiellement en au moins une huile de base, au moins un dispersant ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 2000 Daltons et au moins des nanoparticules métalliques en une teneur en poids allant de 0,01 à 2% par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

[0035] L'invention concerne également une huile transmission comprenant une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus.

[0036] L'invention concerne également l'utilisation d'une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus pour la lubrification des boîtes de vitesses ou des ponts, préférentiellement des boîtes de vitesses de véhicules automobiles, avantageusement pour la lubrification des boîtes de vitesses manuelles.

[0037] L'invention concerne également l'utilisation d'une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus pour la réduction de l'écaillage d'une pièce mécanique, préférentiellement d'un organe de transmission, plus préférentiellement d'une boîte de vitesses, encore plus préférentiellement d'une boîte de vitesses manuelles.

[0038] L'invention concerne également un procédé de réduction de l'écaillage d'une pièce mécanique, préférentiellement d'un organe de transmission, avantageusement d'une boîte de vitesses ou d'un pont, comprenant au moins la mise en contact de la pièce mécanique avec une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus.

[0039] L'invention concerne également une composition de type concentré d'additifs comprenant au moins un dispersant ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 2000 Daltons et des nanoparticules de bisulfure de tungstène.

Description détaillée

[0040] Les pourcentages indiqués ci-dessous correspondent à des pourcentages en masse de matière active.

Nanoparticules métalliques

[0041] 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.

[0042] Par nanoparticules métalliques, on entend notamment des particules métalliques, généralement solides, dont la taille moyenne est inférieure ou égale à 600 nm.

[0043] 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.

[0044] 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.

[0045] 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.

[0046] 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 tantalum, le niobium, le zinc, le cérium, l'aluminium, l'indium et l'étain.

[0047] Les nanoparticules métalliques peuvent avoir la forme de sphères, de lamelles, de fibres, de tubes, de structures type fullerène.

[0048] 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).

[0049] Ces nanoparticules métalliques 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.

[0050] 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 tantalum et le niobium.

[0051] De manière plus préférée, M est choisi parmi le groupe formé par le molybdène et le tungstène.

[0052] De manière encore plus préférée, M est le tungstène.

[0053] De manière préférée, X est choisi dans le groupe formé par l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure.

[0054] De manière préférée, X est choisi parmi le soufre ou le tellure.

[0055] De manière encore plus préférée, X est le soufre.

[0056] 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 , $ZrSe_3$, HfS_3 , $HfSe_3$, TiS_2 ,

TaS₂, TaSe₂, NbS₂, NbSe₂ et NbTe₂.

[0057] De manière préférée, les nanoparticules métalliques selon l'invention sont choisies dans le groupe formé par WS₂, WSe₂, MoS₂ et MoSe₂, préférentiellement WS₂ et MoS₂, préférentiellement WS₂.

[0058] Les nanoparticules selon l'invention présentent avantageusement une structure de type fullèrene.

5 [0059] Initialement, le terme fullerène désigne une nanostructure de polyèdre convexe fermé, composée d'atomes de carbone. Les fullerènes sont similaires au graphite, composé de feuilles d'anneaux hexagonaux liées, mais ils contiennent des anneaux pentagonaux, et parfois heptagonaux, qui empêchent la structure d'être plate.

10 [0060] Des études sur les structures de type fullerène ont montré que cette structure n'était pas limitée aux matériaux carbonés, mais était susceptible de se produire dans toutes les nanoparticules de matériaux sous forme de feuillets, notamment pour les nanoparticules comprenant des chalcogènes et des métaux de transition. Ces structures sont analogues à celle des fullerènes de carbone et sont nommées fullerènes inorganiques ou structure de type fullerène (en terme anglo-saxon « Inorganic Fullerene like materials », encore désignés par « IF »). Les structures de type fullerène sont décrites notamment par Tenne, R., Margulis, L., Genut M. Hodes, G. Nature 1992, 360, 444. Le document EP 0580 019 décrit notamment ces structures et leur procédé de synthèse.

15 [0061] 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 ».

[0062] Par polyèdre concentrique ayant une structure multicouche ou en feuillets, on entend plus particulièrement des polyèdres substantiellement sphériques dont les différentes couches constituent plusieurs sphères ayant le même centre.

20 [0063] La structure multicouche ou en feuillets des nanoparticules selon l'invention peut notamment être déterminée par microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais).

[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.

25 Le nombre de couches des nanoparticules selon l'invention peut notamment être déterminée par microscopie électronique en transmission.

[0065] La taille moyenne des nanoparticules métalliques selon l'invention va de 5 à 600 nm, de préférence de 20 à 400 nm, avantageusement de 50 à 200 nm. La taille des nanoparticules métalliques selon l'invention peut être déterminée à l'aide d'images obtenues par micrographie électronique à transmission ou par microscopie électronique à transmission à haute résolution. On peut déterminer la taille moyenne des particules à partir de la mesure de la taille d'au moins 50 particules solides visualisées sur des clichés de microscopie électronique à transmission. La valeur médiane de l'histogramme de distribution des tailles mesurée des particules solides est la taille moyenne des particules solides utilisées dans la composition lubrifiante selon l'invention.

[0066] Dans un mode de réalisation de l'invention, le diamètre moyen des nanoparticules métalliques primaires selon l'invention va de 10 à 100 nm, de préférence de 30 à 70 nm.

35 Le diamètre moyen des nanoparticules selon l'invention peut notamment être déterminée par microscopie électronique en transmission.

[0067] 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.

40 [0068] 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).

Dispersant

45 [0069] La composition lubrifiante selon l'invention comprend au moins un dispersant ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 2000 Dalton.

[0070] Selon l'invention, la masse moléculaire moyenne en poids du dispersant est évaluée selon la norme ASTM D5296.

50 [0071] Par dispersant au sens de la présente invention, on entend plus particulièrement tout composé qui assure le maintien en suspension des nanoparticules métalliques.

[0072] Dans un mode de réalisation de l'invention, le dispersant peut être choisi parmi les composés comprenant au moins un groupement succinimide, les polyoléfines, les copolymères oléfines (OCP), les copolymères comprenant au moins un motif styrène, les polyacrylates.

55 [0073] De manière avantageuse, le dispersant selon l'invention est choisi parmi les composés comprenant au moins un groupement succinimide.

[0074] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le dispersant peut être choisi parmi les composés comprenant au moins un groupement succinimide substitué ou les composés comprenant au moins deux groupements succi-

nimide substitués, les groupements succinimides étant reliés au niveau de leur sommet portant un atome d'azote par un groupement polyamine.

[0075] 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.

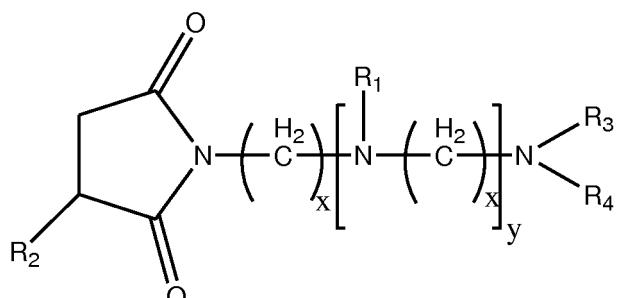
[0076] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le dispersant est choisi parmi les polyisobutylène succinimide-polyamine

[0077] De manière avantageuse, le dispersant est un succinimide substitué de formule (I) ou un succinimide substitué de formule (II) :

10

15

20

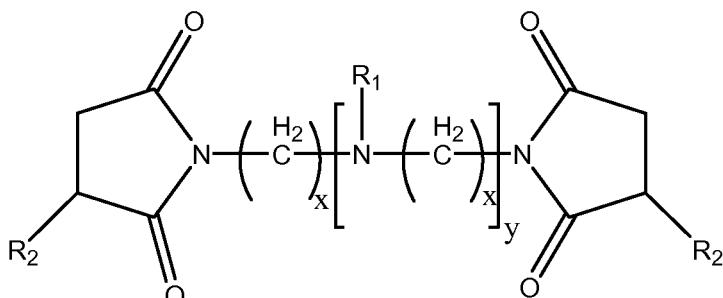


(I)

25

30

35



(II)

dans lesquelles :

- x représente un entier allant de 1 à 10, de préférence 2, 3, 4, 5 ou 6;
- y représente un entier allant de 2 à 10;
- R₁ représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyl linéaire ou ramifié comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupement hétéroalkyl comprenant de 2 à 20 atomes de carbone et au moins un hétéroatome choisi dans le groupe formé par O, N et S, un groupement hydroxyalkyl comprenant de 2 à 20 atomes de carbone ou un groupement -(CH₂)_x-O-(CH₂)_x-OH ;
- R₂ représente un groupement alkyl linéaire ou ramifié comprenant de 8 à 400 atomes de carbone, de préférence de 50 à 200 atomes de carbone, un groupement aryl comprenant de 8 à 400 atomes de carbone, de préférence de 50 à 200 atomes de carbone, un groupement arylalkyl linéaire ou ramifié comprenant de 8 à 400 atomes de carbone, de préférence de 50 à 200 atomes de carbone ou un groupement alkylaryl linéaire ou ramifié comprenant de 8 à 400 atomes de carbone, de préférence de 50 à 200 atomes de carbone ;
- R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un groupement alkyl linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 25 atomes de carbone, un groupement alkoxy comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, un groupement alkylène comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, un groupement alkylène hydroxylé comprenant de 2 à 12 atomes de carbone ou un groupement alkylène aminé comprenant de 2 à 12 atomes de carbone.

55

[0078] De manière avantageuse, le dispersant est un succinimide substitué de formule (I) ou un succinimide substitué de formule (II) dans lesquelles R₂ représente un groupement polyisobutylène.

[0079] De manière encore plus avantageuse, le dispersant est un succinimide substitué de formule (II) dans lesquelles

R₂ représente un groupement polyisobutylène.

[0080] De manière encore plus avantageuse, le dispersant est un succinimide substitué de formule (II) dans laquelle :

- 5 • R₁ représente un groupement -(CH₂)_x-O-(CH₂)_x-OH,
- R₂ représente un groupement polyisobutylène,
- x représente 2,
- y représente 5.

[0081] 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.

[0082] De manière également avantageuse, le dispersant a, en outre, 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.

[0083] Selon l'invention, la masse moléculaire en nombre du dispersant est évaluée selon la norme ASTM D5296.

[0084] 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.

[0085] Comme exemple de dispersant selon l'invention, on peut citer l'OLOA 13000 de la société Oronite.

20 Autres composés

Huiles de base

[0086] Les compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent contenir tout type de base lubrifiante minérale, synthétique ou naturelle, animale ou végétale adaptée(s) à leur utilisation.

[0087] La ou les huiles de base utilisées dans les compositions lubrifiantes selon la présente invention peuvent être des huiles d'origine minérale ou synthétique des groupes I à V selon les classes définies dans la classification API (ou leurs équivalents selon la classification ATIEL) telle que résumée ci-dessous, seules ou en mélange. En outre, la ou les huiles de base utilisées dans les compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent être choisies parmi les huiles d'origine synthétique du groupe VI selon la classification ATIEL. La classification API est définie dans American Petroleum Institute 1509 "Engine oil Licensing and Certification System" 17ième édition, Septembre 2012.

	Teneur en saturés	Teneur en soufre	Indice de viscosité (VI)
35 Groupe I Huiles minérales	< 90 %	> 0.03 %	80 ≤ VI < 120
Groupe II Huiles hydrocraquées	≥ 90 %	≤ 0.03 %	80 ≤ VI < 120
40 Groupe III Huiles hydrocraquées ou hydro-isomérisées	≥ 90 %	≤ 0.03 %	≥ 120
Groupe IV	Poly Alpha Oléfines (PAO)		
Groupe V	Esters et autres bases non incluses dans bases groupes I à IV		
Groupe VI*	Poly Oléfines Internes (Poly Internal Olefines) (PIO)		

45 *seulement pour la classification ATIEL

[0088] Les huiles de base minérales selon l'invention incluent tout 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.

[0089] Les huiles de bases des compositions lubrifiantes selon la présente invention peuvent également être des huiles synthétiques, telles que les polyalphaoléfines (PAO) ou certains esters d'acides carboxyliques et d'alcools, notamment des esters de polyols.

[0090] 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 ont une viscosité à 100°C comprise entre 1,5 et 15 cSt mesurée selon la norme ASTM D445. Des mélanges d'huiles synthétiques et minérales peuvent également être employés.

[0091] 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.

5 [0092] Avantageusement, l'huile de base a un point éclair supérieur ou égal à 150 °C, de préférence supérieur ou égal à 170°C, encore plus préférentiellement supérieur ou égal à 190°C.

[0093] Avantageusement, l'huile de base est choisie parmi le groupe formé par les bases de groupe I, les bases de groupe II, les bases de groupe III, les bases de groupe IV, les bases de groupe V de la classification API (ou leurs équivalents selon la classification ATIEL) et leurs mélanges. En outre, l'huile de base peut être choisie parmi les bases du groupe VI de la classification ATIEL.

10 [0094] Dans un mode de réalisation de l'invention l'huile de base est choisie parmi le groupe formé par les bases de groupe III, les bases de groupe IV, les bases de groupe V de la classification API et leurs mélanges.

[0095] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'huile de base est un mélange de bases du groupe IV et du groupe V de la classification API.

15 [0096] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'huile de base est choisie parmi les polyalphaoléfines (PAO) et les esters, de préférence les esters de polyols ou leurs mélanges.

[0097] Dans un mode de réalisation plus préféré de l'invention, l'huile de base est un mélange d'au moins une polyalphaoléfine et d'au moins un ester, de préférence un ester de polyols.

20 [0098] Dans un mode de réalisation de l'invention, l'huile de base ou les huiles de base peu(ven)t représenter au moins 50% en masse, par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante, préférentiellement au moins 60%, ou encore au moins 70%. Typiquement, elle(s) représente(nt) entre 75 et 99,89% en poids, par rapport au poids total des compositions lubrifiantes selon l'invention.

[0099] Préférentiellement, les compositions lubrifiantes selon l'invention ont une viscosité cinématique à 100°C mesurée selon la norme ASTM D445 comprise entre 4 et 41 cSt, selon la classification SAE J 306, de préférence entre 4,1 et 32,5 cSt.

25 [0100] Les grades préférés sont tous les grades compris entre les grades SAE 75W et SAE 140, notamment les grades SAE 75W, SAE 75W-80 et SAE 75W-90.

[0101] Préférentiellement, les compositions lubrifiantes selon l'invention ont un indice de viscosité (VI) supérieur à 95 (mesuré selon la norme ASTM 2270).

30 [0102] Dans un mode de réalisation préféré, l'invention a pour objet une huile transmission comprenant une composition lubrifiante selon l'invention.

[0103] L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour la composition lubrifiante s'applique également à l'huile transmission selon l'invention.

Additifs supplémentaires

35 [0104] Les compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent également contenir tout type d'additifs adaptés pour leur utilisation dans les formulations d'huiles pour transmissions, par exemple un ou plusieurs additifs choisis parmi les dispersants supplémentaires, les polymères améliorant l'indice de viscosité, les antioxydants, les inhibiteurs de corrosion, les modificateurs de frottement ou les anti-mousse, pris seuls ou en mélanges, présents aux teneurs usuelles requises pour l'application.

[0105] Les dispersants supplémentaires sont choisis parmi les dispersants différents des dispersants ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 2000 Daltons.

40 [0106] Ces dispersants supplémentaires peuvent notamment assurer le maintien en suspension et l'évacuation des contaminants solides insolubles constitués par les produits secondaires d'oxydation et des imbrûlés de combustion (suies) qui se forment lorsqu'une composition lubrifiante est en service.

[0107] Dans un mode de réalisation de l'invention, les dispersants supplémentaires peuvent être choisis dans les groupes formés par les succinimides différents des composés de formule (I) ou (II) ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 2000 Daltons ou les bases de Mannich.

50 [0108] Dans un mode de réalisation, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre en outre au moins un additif supplémentaire choisi parmi les polymères améliorant l'indice de viscosité, les antioxydants et leurs mélanges.

[0109] Les polymères améliorant l'indice de viscosité peuvent être choisis parmi les polymères autres que le dispersant selon l'invention.

55 [0110] Les polymères améliorant l'indice de viscosité 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, notamment les copolymères éthylène/propylène.

[0111] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'additif supplémentaire est un polymère améliorant l'indice de viscosité choisi parmi les copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfine.

[0112] Les antioxydants peuvent être choisis parmi les antioxydants aminés, de préférence les diphenylamines, en

particulier des dialkyphénylamines, telles que les octadiphénylamines, les phényl-alpha-naphtyl aminés, les antioxydants phénoliques (dibutylhydroxytoluène BHT et dérivés) ou des antioxydants soufrés (phénates sulfurisés).

[0113] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'additif supplémentaire est un antioxydant choisi parmi les dialkyphénylamines, les antioxydants phénoliques, pris seuls et leurs mélanges.

[0114] 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.

[0115] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'additif supplémentaire est un modificateur de frottement choisi parmi les dithiocarbamates de molybdène, les phosphates d'amines et les alcools gras, pris seuls ou en mélange.

[0116] 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.

[0117] Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, l'additif supplémentaire comprend un mélange d'un anti-oxydant et d'un polymère améliorant l'indice de viscosité choisi parmi le groupe formé par les copolymères d'éthylène d'alpha-oléfines, notamment les copolymères éthylène/propylène.

[0118] Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, l'additif supplémentaire comprend un mélange d'un antioxydant aminé, d'un antioxydant phénolique et d'un polymère améliorant l'indice de viscosité choisi parmi les copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfine.

[0119] Dans un mode de réalisation de l'invention, le ratio massique (nanoparticules métalliques :dispersant) va de 1/50 à 10/1, de préférence de 1/50 à 5/1, plus préférentiellement de 1/30 à 5/1, avantageusement de 1/10 à 5/1.

[0120] L'invention a également pour objet une composition lubrifiante comprenant :

- de 50 à 99,89% d'au moins une huile de base,
- de 0,01 à 2% de nanoparticules métalliques,
- de 0,1 à 10% d'au moins un dispersant ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 2000 Daltons.

[0121] L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées ci-avant pour l'huile de base, pour les nanoparticules métalliques et pour le dispersant s'applique également à la composition lubrifiante ci-dessus.

[0122] Dans un mode de réalisation, l'invention a également pour objet une composition lubrifiante comprenant :

- de 50 à 99,79% d'au moins une huile de base,
- de 0,01 à 2% de nanoparticules métalliques,
- de 0,1 à 10% d'au moins un dispersant ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 2000 Daltons,
- de 0,1 à 10% d'au moins un additif supplémentaire, préférentiellement de 2 à 5%, spécifiquement 3,5%.

[0123] L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées ci-avant pour l'huile de base, pour les nanoparticules métalliques, pour le dispersant et pour l'additif supplémentaire s'applique également à la composition lubrifiante ci-dessus.

[0124] L'invention a également pour objet une composition lubrifiante consistant essentiellement en :

- 50 à 99,9% d'au moins une huile de base,
- 0,01 à 2% de nanoparticules métalliques,
- 0,1 à 10% d'au moins un dispersant ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 2000 Daltons.

[0125] L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées ci-avant pour l'huile de base, pour les nanoparticules métalliques et pour le dispersant s'applique également à la composition lubrifiante ci-dessus.

[0126] Dans un mode de réalisation, l'invention a également pour objet une composition lubrifiante consistant essentiellement en :

- 50 à 99,79% d'au moins une huile de base,
- 0,01 à 2% de nanoparticules métalliques,
- 0,1 à 10% d'au moins un dispersant ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 2000 Dalton,
- 0,1 à 10% d'au moins un additif supplémentaire, préférentiellement de 2 à 5%, spécifiquement 3,5%.

[0127] L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées ci-avant pour l'huile de base, pour les nanoparticules métalliques, pour le dispersant et pour l'additif supplémentaire s'applique également à la composition lubrifiante ci-dessus.

[0128] L'invention a également pour objet une composition de type concentré d'additifs comprenant :

- de 1 à 15% de nanoparticules de bisulfure de tungstène,
- de 5 à 99 % d'au moins un dispersant ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 2000 Dalton.

[0129] L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées ci-avant pour les nanoparticules de bisulfure de tungstène et pour le dispersant s'applique également à la composition ci-dessus. Avantageusement, les nanoparticules de bisulfure de tungstène ont une structure de type fullerène.

[0130] Dans un mode de réalisation, l'invention concerne une composition de type concentré d'additifs comprenant :

- de 1 à 15% de nanoparticules de bisulfure de tungstène,
- de 15 à 89 % d'au moins un dispersant ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 2000 Dalton,
- de 10 à 59 % d'au moins un additif supplémentaire.

[0131] L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées ci-avant pour les nanoparticules de bisulfure de tungstène, pour le dispersant et pour l'additif supplémentaire s'applique également à la composition ci-dessus. Avantageusement, les nanoparticules de bisulfure de tungstène ont une structure de type fullerène.

[0132] Dans un mode de réalisation de l'invention, à la composition de type concentré d'additifs selon l'invention peut être ajoutée au moins une huile base pour obtenir une composition lubrifiante selon l'invention. Avantageusement, l'huile de base est de base est choisie parmi le groupe formé par les base de groupe III, les bases de groupe IV, les bases de groupe V de la classification API et leurs mélanges.

[0133] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'huile de base est un mélange de bases du groupe IV et du groupe V de la classification API, de préférence l'huile de base est choisie parmi les polyalphaoléfines (PAO) et les esters et leur mélange. Dans un mode de réalisation plus préféré de l'invention, l'huile de base est un mélange d'au moins une polyalphaoléfine et d'au moins un ester, de préférence un ester de polyols.

Les pièces

[0134] 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.

[0135] 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 boîtes de vitesses manuelles ou automatiques, de préférence manuelles.

[0136] L'invention a également pour objet un procédé de réduction de l'écaillage d'une pièce mécanique, préférentiellement d'un organe de transmission, avantageusement d'une boîte de vitesses ou d'un pont, comprenant au moins la mise en contact de la pièce mécanique avec une composition lubrifiante telle que définie ci-dessus ou obtenue à partir de la composition de type concentré d'additifs telle que définie ci-dessus.

[0137] L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour la composition lubrifiante s'applique également au procédé de réduction de l'écaillage d'une pièce mécanique selon l'invention.

[0138] L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition lubrifiante selon l'invention pour la lubrification des boîtes de vitesses ou de ponts, préférentiellement des boîtes de vitesses de véhicules automobiles.

[0139] Dans un mode de réalisation préféré, l'invention concerne l'utilisation d'une composition lubrifiante selon l'invention pour la lubrification des boîtes de vitesses manuelles de véhicules automobiles.

[0140] L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour la composition lubrifiante s'applique également à l'utilisation pour la lubrification des boîtes de vitesses selon l'invention.

[0141] L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition lubrifiante selon l'invention pour la réduction de l'écaillage d'une pièce mécanique, préférentiellement d'un organe de transmission, plus préférentiellement d'une boîte de vitesses ou d'un pont.

[0142] Dans un mode de réalisation préféré, l'invention concerne l'utilisation d'une composition lubrifiante selon l'invention pour la réduction de l'écaillage d'une boîte de vitesses manuelles.

[0143] L'ensemble des caractéristiques et préférences présentées pour la composition lubrifiante s'applique également à l'utilisation pour la réduction de l'écaillage selon l'invention.

[0144] Les différents objets de la présente invention et leurs mises en oeuvre seront mieux compris à la lecture des exemples qui suivent. Ces exemples sont donnés à titre indicatif, sans caractère limitatif.

Figures:

[0145] La figure 1 montre un banc à recirculation de puissance comprenant une fausse boîte de vitesses (111), un moteur électrique (112), un couplemètre (113), un dispositif de mise sous couple (114), une boîte de vitesses comportant le couple à tester (115), un différentiel (116), un arbre secondaire (117), un arbre primaire (118), un système de détection de l'apparition d'écaillles (119), la cinquième vitesse (120), la marche arrière (121), la quatrième vitesse (122), la troisième vitesse (123), la seconde vitesse (124), la première vitesse (125) et une courroie d'entraînement (126).

[0146] La figure 2 est une photographie d'un carter de boîte de vitesses après 600h d'essai sur banc à recirculation de puissance avec une composition selon l'invention.

[0147] La figure 3 est une photographie d'un carter de boîte de vitesses après 400h d'essai sur banc à recirculation de puissance avec une composition hors invention.

Exemples:

Exemple 1 : évaluation de la stabilité de compositions lubrifiantes selon l'invention

[0148] Il s'agit d'évaluer la stabilité de compositions lubrifiantes selon l'invention par le suivi au cours du temps de la concentration en nanoparticules de bisulfure de tungstène dans la phase surnageante de la composition.

[0149] Pour cela, différentes compositions lubrifiantes ont été préparées à partir des composés suivants:

- une huile de base de groupe III,
- 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),
- dispersant 1 : dispersant de type PIB succinimide avec une masse moléculaire moyenne en poids mesurée selon la norme ASTM D5296 égale à 1921 Da et une masse moléculaire en nombre mesurée selon la norme ASTM D5296 égale à 1755 Da,
- dispersant 2 : dispersant de type PIB succinimide avec une masse moléculaire moyenne en poids mesurée selon la norme ASTM D5296 égale à 1514 Da et une masse moléculaire en nombre mesurée selon la norme ASTM D5296 égale à 1328 Da,
- dispersant 3 : dispersant de type ester succinimide avec une masse moléculaire moyenne en poids mesurée selon la norme ASTM D5296 égale à 1132 Da et une masse moléculaire en nombre mesurée selon la norme ASTM D5296 égale à 1046 Da,
- dispersant 4 : dispersant selon l'invention de type PIB succinimide avec une masse moléculaire moyenne en poids mesurée selon la norme ASTM D5296 égale à 6370 Da et une masse moléculaire en nombre mesurée selon la norme ASTM D5296 égale à 2850 Da (OLOA 13000 de la société Oronite),
- dispersant 5 : dispersant selon l'invention de type PIB succinimide avec une masse moléculaire moyenne en poids mesurée selon la norme ASTM D5296 égale à 3085 Da et une masse moléculaire en nombre mesurée selon la norme ASTM D5296 égale à 1805 Da.

[0150] Les différentes compositions L₁ à L₅ sont décrites dans le tableau I ; les pourcentages indiqués correspondent à des pourcentages massiques.

Tableau I

Compositions	L ₁ (comparatif)	L ₂ (comparatif)	L ₃ (comparatif)	L ₄ (invention)	L ₅ (invention)
Huile de base de groupe III	89	89	89	89	89

(suite)

Compositions	L ₁ (comparatif)	L ₂ (comparatif)	L ₃ (comparatif)	L ₄ (invention)	L ₅ (invention)
Nanoparticules de bisulfure de tungstène (NanoLub Gear Oil Concentrate)	1	1	1	1	1
Dispersant 1	10				
Dispersant 2		10			
Dispersant 3			10		
Dispersant 4				10	
Dispersant 5					10

[0151] Chacune des compositions L₁ à L₅ a été préparée selon le mode opératoire ci-dessous :

- ajout du dispersant,
- ajout de la dispersion de nanoparticules de bisulfure de tungstène,
- agitation magnétique pendant 1h,
- ajout de l'huile de base,
- agitation avec chauffage à 60-70°C pendant 1h,
- agitation sans chauffage pendant une nuit (environ 16h),
- bain à ultrasons pendant 15min.

[0152] Le protocole pour effectuer le suivi au cours du temps de la concentration en nanoparticules de bisulfure de tungstène dans la phase surnageante pour chacune des compositions L₁ à L₅ est défini comme suit :

- i) Courbe d'étalonnage à t = 0h, donnant l'absorbance en fonction de la teneur en nanoparticules de bisulfure de tungstène,
- ii) 3 à 4 prélèvements de masses différentes de la composition après agitation au bain d'ultrasons pendant 15min,
- iii) Ajout de 20ml de cyclohexane,
- iv) Mesure de l'absorbance (longueur l'onde fixée à 490nm),
- v) Tracé de la courbe absorbance en fonction de la concentration en nanoparticules de bisulfure de tungstène (calculée à partir de la masse prélevée, de la concentration initiale en nanoparticules dans la composition, du volume de cyclohexane ajouté et de la densité du cyclohexane) ; la courbe ainsi formée est une droite représentant la droite étalon caractéristique de la composition testée,
- vi) Mise en éprouvette de 100ml de composition et stockage à température ambiante,
- vii) Prélèvement d'une masse à peser et ajout de 20ml de cyclohexane,
- viii) Mesure de l'absorbance (longueur l'onde fixée à 490nm),
- ix) Calcul de la concentration en nanoparticules dans la phase surnageante à partir de la droite étalon,
- x) Répétition des étapes vi) à ix) à intervalle régulier dans le temps permettant ainsi de déterminer la concentration en nanoparticules de bisulfure de tungstène dans la phase surnageante en fonction du temps.

[0153] Les résultats sont regroupés dans le tableau II et correspondent à la concentration massique en nanoparticules de bisulfure de tungstène dans la phase surnageante ; ils sont exprimés en pourcentage massique.

[0154] Plus le pourcentage est élevé et proche de 1, meilleure est la dispersion des nanoparticules de bisulfure de tungstène dans la composition lubrifiante et donc meilleure est la stabilité de la composition lubrifiante.

Tableau II

	9 à 15 j	29 à 35 j	49 à 55 j	Plus de 100 j
L ₁	0,01	0,01	0	0
L ₂	0,06	0,03	0,01	0,01
L ₃	0,14	0,01	0,02	0,01
L ₄	0,77	0,75	0,61	0,34
L ₅	0,96	0,69	0,79	0,28
j=jour				

[0155] Les résultats montrent que les compositions lubrifiantes selon l'invention L₄ et L₅, comprenant 0,2% en poids de nanoparticules de bisulfure de tungstène et un dispersant ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 2000 Daltons, présentent une stabilité améliorée par rapport à des compositions lubrifiantes comprenant 0,2% en poids de nanoparticules de bisulfure de tungstène et un dispersant ayant une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 2000 Daltons.

[0156] Il est à noter que cette stabilité perdure dans le temps pour les compositions lubrifiantes selon l'invention L₄ et L₅, ce qui n'est pas du tout le cas pour les autres compositions L₁, L₂ et L₃.

Exemple 2 : évaluation des propriétés de friction des compositions lubrifiantes selon l'invention

[0157] Il s'agit ici d'évaluer l'impact de la combinaison de nanoparticules de bisulfure de tungstène et d'un dispersant ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 2000 Daltons sur les propriétés de frottement d'une composition lubrifiante par un essai laboratoire Cameron Plint Frottement à l'aide d'un tribomètre alternatif de type Cameron-Plint TE-77.

[0158] Pour cela, deux compositions lubrifiantes ont été préparées à partir des composés suivants:

- huile de base 1 : huile de base de type polyalphaoléfine PAO 8 de viscosité cinématique mesurée à 100°C de 8 mm²/s,
- huile de base 2 : ester de polyol (Priolube 3970 de la société Croda),
- polymère 1 : copolymère éthylène/propylène (Lucant HC600 de la société Mitsui Chemicals),
- polymère 2 : Poly Alpha Oléfine (Spectrasyn 1000 de la société Exxon),
- Antimousse siliconé,
- 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),
- dispersant : dispersant selon l'invention de type PIB succinimide ayant une masse moléculaire moyenne en poids mesurée selon la norme ASTM D5296 égale à 6370 Da et une masse moléculaire en nombre mesurée selon la norme ASTM D5296 égale à 2850 Da (OLOA 13000 de la société Oronite),
- Modificateur de frottement : dithiocarbamate de molybdène (Molyvan 855 de la société Vanderbilt),
- Paquet d'additifs 1 (Anglamol 2198 de la société Lubrizol) contenant en outre un mélange d'un anti-oxydant aminé et d'un anti-oxydant phénolique.

[0159] Les différentes compositions lubrifiantes L₆ à L₇ sont décrites dans le tableau III ; les pourcentages indiqués correspondent à des pourcentages massiques.

Tableau III

Compositions	L ₆ (comparatif)	L ₇ (invention)
Huile de base 1	62,95	61,95
Huile de base 2	15	15
Polymère 1	10	10
Polymère 2	5	5
Antimousse	0,05	0,05

(suite)

Compositions	L ₆ (comparatif)	L ₇ (invention)
Nanoparticules de bisulfure de tungstène (NanoLub Gear Oil Concentrate commercialisé par la société Nanomaterials)		2
Dispersant		2
Modificateur de frottement	0,5	0,5
Paquet d'additifs 1	6,5	3,5
Viscosité cinématique à 100°C mesurée selon la norme ASTM D445 (mm ² /s)	14,5	14,5

[0160] La composition L₆ est une composition lubrifiante classiquement utilisée pour lubrifier les transmissions, et notamment les boîtes de vitesses des véhicules automobiles.

[0161] La viscosité cinématique à 100°C des compositions L₆ et L₇ a été ajustée pour être identique, notamment par la teneur en huiles de base 1, de sorte à pouvoir comparer ces deux compositions.

[0162] Le coefficient de frottement de chaque composition a été évalué par un essai laboratoire Cameron Plint Frottement à l'aide d'un tribomètre alternatif de type Cameron-Plint TE-77. Le banc d'essai est constitué d'un tribomètre cylindre/plan immergé dans la composition lubrifiante à tester. Le coefficient de frottement est suivi au cours de l'essai par la mesure de l'effort tangentiel sur l'effort normal. Un cylindre (SKF 100C6) de longueur 10mm et de diamètre 7mm est appliqué sur le plan en acier en immersion dans la composition lubrifiante à tester, la température de la composition lubrifiante est fixée à chaque essai. On applique un mouvement alternatif sinusoïdal avec une fréquence définie. Chaque mesure est réalisée sur une durée de 100 secondes au cours de l'essai.

[0163] Les valeurs du coefficient de frottement moyen prises à différentes températures, charges et vitesses et pour chacune des compositions L₆ et L₇ sont indiquées dans le tableau IV.

Tableau IV

	L ₆ (comparatif)	L ₇ (invention)
Coefficient de frottement moyen à 60°C	0,087	0,082
Coefficient de frottement moyen à 100°C	0,089	0,104
Coefficient de frottement moyen sous une charge de 650MPa	0,072	0,078

[0164] Le coefficient de frottement moyen à 60°C a été mesuré sous différentes charges allant de 300 MPa à 650 MPa et à différentes vitesses allant de 70 mm/s à 550 mm/s.

[0165] Les coefficient de frottement moyen à 100°C a été mesuré sous différentes charges allant de 300 MPa à 650 MPa et à différentes vitesses allant de 70 mm/s à 550 mm/s.

[0166] Le coefficient de frottement moyen sous une charge de 640 MPa a été mesuré à différentes températures allant de 60°C à 140°C et à différentes vitesses allant de 70 mm/s à 550 mm/s.

[0167] Les résultats montrent que la présence de la combinaison de nanoparticules de bisulfure de tungstène et d'un dispersant ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 2000 Daltons selon l'invention dans une composition lubrifiante n'altèrent pas ou très peu les propriétés de friction de cette composition.

Exemple 3 : évaluation des propriétés anti-écaillage des compositions lubrifiantes selon l'invention

[0168] Il s'agit ici d'évaluer les propriétés anti-écaillage d'une composition lubrifiante selon l'invention par la mise en oeuvre d'un essai sur banc à recirculation de puissance.

[0169] Pour cela, la composition lubrifiante selon l'invention L₈ et la composition L₉ hors invention dont les compositions sont décrites dans le tableau V ont été préparées ; les pourcentages indiqués correspondent à des pourcentages massiques.

Tableau V

Compositions	L ₈ (invention)	L ₉ (comparatif)
Huile de base 1	62,45	62,45

(suite)

	Compositions	L ₈ (invention)	L ₉ (comparatif)
5	Huile de base 2	15	15
Polymère 1	10	10	
Polymère 2	5	5	
10	Antimousse	0,05	0,05
Nanoparticules de bisulfure de tungstène (NanoLub Gear Oil Concentrate commercialisé par la société Nanomaterials)	2		
15	Dispersant	2	
Paquet d'additifs 1	3,5	3,5	
Paquet d'additifs 2		4	

[0170] Les huiles de base 1 et 2, les polymères 1 et 2, l'agent antimousse, le dispersant et le paquet d'additifs 1 sont identiques à ceux décrits dans l'exemple 2. Le paquet d'additifs 2 (Anglamol 2190 de la société Lubrizol) comprend un dithiophosphate de zinc en tant que modificateur de frottements.

[0171] Le banc à recirculation de puissance est représenté à la figure 1.

[0172] Une boîte de vitesses Renault JR5 est installée dans une boucle de recirculation de puissance et mise en charge par un système de torsion, la boîte étant engagée sur le rapport de 3^{ème}.

[0173] La machine est mise en fonctionnement à l'aide d'un moteur électrique pour obtenir une vitesse de rotation de 3000 tours/mn sous un couple de 148 N.m à l'entrée de la boîte de vitesses.

[0174] Le critère d'évaluation, et donc la pièce critique à évaluer (en raison de la charge supportée), est le pignon d'attaque de l'arbre secondaire.

[0175] La boîte de vitesses est inspectée à intervalles réguliers d'environ 150h après démontage et cotation visuelle. La cotation visuelle est effectuée sur la cotation "Chrysler" pour déceler la présence d'écaillages sur la denture du pignon d'attaque, avec en outre un suivi vibratoire permanent pour détecter l'apparition d'écaillage dans la boîte de vitesses en fonctionnement.

[0176] La cotation "Chrysler" consiste à noter l'état de la denture du pignon d'attaque après essai. Chaque dent du pignon est ainsi examinée afin de déceler une présence éventuelle d'un écaillage ou d'écaillages et on attribue un mérite à chaque écaillage.

[0177] La cotation est définie comme suit :

- Cotation = 0 si la **Surface de l'Écaillage (SE)** sur une dent vaut 0 mm²
- Cotation = 0,4 si **SE** ≤ 1 mm²
- Cotation = 1,3 si 1 < **SE** ≤ 3 mm²
- 40 - Cotation = 4 si 3 < **SE** ≤ 7 mm²
- Cotation = 12 si 7 < **SE** ≤ 16 mm²
- Cotation = 36 si 16 < **SE** < 36 mm²
- Cotation = 108 si **SE** ≥ 36 mm²

[0178] La cotation totale est basée sur la formule suivante : 0,4 x A + 1,3 x B + 4 x C + 12 x D + 36 x E + 108 x F dans laquelle A, B, C, D, E et F représentent le nombre de dents au même niveau de dégradation, sur un même pignon.

[0179] Le suivi vibratoire consiste à placer un accéléromètre à proximité de la pièce en essai et de noter l'intensité des vibrations en fonctionnement. En cas de dégradation d'une pièce, l'intensité vibratoire augmente. Il suffit de fixer un seuil pour arrêter l'appareil et vérifier l'apparition d'écaillages sur la denture.

[0180] Afin d'éviter une dégradation intempestive du pignon qui ne serait pas liée au lubrifiant (mais aux débris métalliques causés par la dégradation des autres pièces), les roulements d'arbre et le pignon de 3^{ème} sont normalement remplacés tous les 150h.

[0181] L'essai est arrêté lorsqu'une écaille de 12mm² maximum est observée et/ou lorsque 80mm² de surface écaillée au total est observée et/ou à 312h lorsqu'aucun écaillage n'est apparu à cette durée.

[0182] Les résultats de l'essai obtenus avec la composition lubrifiante L₈ sont les suivants :

- l'essai a tourné pendant 600h sans aucun remplacement de pièce dans la boîte et sans observer le moindre écaillage

ni sur le pignon d'attaque ni sur le pignon de 3^{ème} vitesse,

- aucun dépôt excessif de nanoparticules de bisulfure de tungstène n'a été observé dans le carter.

5 [0183] Quant à la composition lubrifiante L₉, l'essai a dû être arrêté au bout de 125h, plusieurs écailles ayant été observées.

Exemple 4 : évaluation des propriétés de stabilité après utilisation des compositions lubrifiantes selon l'invention

10 [0184] Il s'agit ici d'évaluer le risque de dépôt de nanoparticules contenues d'une composition selon l'invention après la mise en oeuvre d'un essai sur banc à recirculation de puissance.

[0185] Pour cela, la composition lubrifiante selon l'invention L₁₀ et la composition L₁₁ hors invention dont les compositions sont décrites dans le tableau VI ont été préparées ; les pourcentages indiqués correspondent à des pourcentages massiques.

15 **Tableau VI**

Compositions	L ₁₀ (invention)	L ₁₁ (comparatif)
Huile de base 1	60,45	62,45
Huile de base 2	15	15
Polymère 1	10	10
Polymère 2	5	5
Antimousse	0,05	0,05
Nanoparticules de bisulfure de tungstène (NanoLub Gear Oil Concentrate commercialisé par la société Nanomaterials)	4	4
Dispersant	2	
Paquet d'additifs 1	3,5	3,5

[0186] Les huiles de base 1 et 2, les polymères 1 et 2, l'agent antimousse, le dispersant et le paquet d'additifs 1 sont identiques à ceux décrits dans l'exemple 2.

[0187] Les conditions de l'essai sont identiques à celles décrites dans l'exemple 3.

[0188] La figure 2 montre qu'aucun dépôt excessif (200) de nanoparticules de bisulfure de tungstène n'a été observé dans le carter après essai avec la composition selon l'invention L₁₀.

[0189] Quant à la composition L₁₁, la figure 3 montre un dépôt excessif (300) de nanoparticules de bisulfure de tungstène dans le carter après essai avec la composition L₁₁, pouvant ainsi provoquer un risque d'obstruer les orifices de lubrification des paliers ou encore des synchroniseurs.

[0190] Ainsi, les exemples ci-dessus montrent que les compositions lubrifiantes selon l'invention présentent à la fois une bonne stabilité dans le temps et de bonnes propriétés anti-écaillage, tout en conservant des propriétés de réduction des frottements satisfaisantes.

45 **Revendications**

1. Composition lubrifiante comprenant au moins une huile de base, au moins un dispersant ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 2000 Daltons en une teneur en poids allant de 0,1 à 10% par rapport au poids total de la composition lubrifiante, le dispersant étant choisi parmi les composés comprenant au moins un groupement succinimide, et des nanoparticules métalliques en une teneur en poids allant de 0,01 à 2% par rapport au poids total de la composition lubrifiante, les nanoparticules métalliques étant des polyèdres concentriques avec une structure multicouche ou en feuillets, lesdites nanoparticules métalliques solides ont une structure de type fullerène 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 .
2. Composition lubrifiante selon la revendication 1 dans laquelle le métal dont est constitué la nanoparticule métallique est choisi parmi le groupe formé par le tungstène, le molybdène, le zirconium, l'hafnium, le platine, le rhénium, le

titane, le tantale, le niobium, le zinc, le cérium, l'aluminium, l'indium et l'étain.

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 , TaSe_2 , NbS_2 , NbSe_2 et NbTe_2 , préférentiellement parmi MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 , avantageusement WS_2 .
- 5
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%, de préférence de 0,1 à 1%, avantageusement de 0,1 à 0,5% par rapport au poids total de la composition lubrifiante.
- 10
5. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la taille moyenne des nanoparticules métalliques va de 5 à 600 nm, de préférence de 20 à 400 nm, avantageusement de 50 à 200 nm, la taille moyenne des nanoparticules métalliques étant déterminée à l'aide d'images obtenues par micrographie 15 électronique à transmission ou par microscopie électronique à transmission à haute résolution, la taille moyenne étant la valeur médiane de l'histogramme de distribution des tailles mesurées des particules solides.
6. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le dispersant est 20 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 carboné portant un atome d'azote par un groupement polyamine.
- 25
7. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le dispersant 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.
- 30
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le dispersant a, en outre, une masse moléculaire moyenne 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.
- 35
9. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la teneur en poids de dispersant va de 0,1 à 5%, avantageusement de 0,1 à 3% par rapport au poids total de la composition lubrifiante.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle l'huile de base est choisie parmi 40 les polyalphaoléfines ou les esters, de préférence les esters de polyols ou leurs mélanges.
11. Composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant en outre au moins un additif supplémentaire choisi parmi les polymères améliorant l'indice de viscosité et les antioxydants ou leurs mélanges, les polymères améliorant l'indice de viscosité étant choisis parmi les copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfines, notamment les copolymères d'éthylène et de propylène, de préférence l'additif supplémentaire est un antioxydant choisi parmi les dialkylphénylaminés, les antioxydants phénoliques ou leurs mélanges.
- 45
12. Utilisation d'une composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans une huile de transmission.
13. Utilisation d'une composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour la lubrification des boîtes de vitesses ou des ponts, préférentiellement des boîtes de vitesses de véhicules automobiles, les boîtes de vitesses étant de préférence des boîtes de vitesses manuelle.
- 50
14. Utilisation d'une composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour la réduction de l'écaillage d'une pièce mécanique, préférentiellement d'un organe de transmission, plus préférentiellement d'une boîte de vitesses ou d'un pont, avantageusement d'une boîte de vitesses manuelle.
- 55
15. Composition de type concentré d'additifs comprenant des nanoparticules de bisulfure de tungstène en une teneur en poids allant de 1 à 15% par rapport au poids total de la composition et au moins un dispersant ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 2000 Daltons en une teneur en poids allant de 5 à 99% par rapport au poids total de la composition, le dispersant étant choisi parmi les composés comprenant au moins un groupement succinimide .

Patentansprüche

1. Schmiermittelzusammensetzung, welche mindestens ein Grundöl, mindestens ein Dispersionsmittel mit einem gewichtsmittleren Molargewicht größer oder gleich 2000 Daltons mit einem Gewichtsgehalt von 0,1 bis 10% bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmiermittelzusammensetzung aufweist, wobei das Dispersionsmittel ausgewählt ist aus den Verbindungen, die mindestens eine Succinimid-Gruppe und metallische Nanopartikel mit einem Gewichtsgehalt von 0,01 bis 2%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmiermittelzusammensetzung, aufweisen, wobei die metallischen Nanopartikel konzentrische Polyeder mit einer Mehrlagen- oder Schichten-Struktur sind, wobei die besagten metallischen, festen Nanopartikel eine Struktur des Fulleren-Typs haben und wiedergegeben sind durch die Formel MX_n , worin M ein Übergangsmetall wiedergibt, X ein Chalkogen wiedergibt, mit $n=2$ oder $n=3$ In Abhängigkeit vom Oxidationszustand des Übergangsmetalls M.
2. Schmiermittel gemäß Anspruch 1, wobei das Metall, wodurch das metallische Partikel aufgebaut ist, ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus Wolfram, Molybdän, Zirkonium, Hafnium, Platin, Rhenium, Titan, Tantal, Niob, Zink, Cer, Aluminium, Indium und Zinn.
3. Schmiermittelzusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die metallischen Nanopartikel ausgewählt sind aus der Gruppe gebildet aus 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 $NbTe_2$, vorzugsweise aus MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 , WSe_2 , vorteilhafterweise aus WS_2 .
4. Schmiermittelzusammensetzung gemäß irgendeinem der vorangegangenen Ansprüche, wobei der Gewichtsgehalt von metallischen Nanopartikeln von 0,05% bis 2% geht, vorzugsweise von 0,1% bis 1%, vorteilhafterweise von 0,1% bis 0,5% bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmiermittelzusammensetzung.
5. Schmiermittelzusammensetzung gemäß irgendeinem der vorangegangenen Ansprüche, wobei die mittlere Größe der metallischen Nanopartikel von 5 bis 600 nm geht, vorzugsweise von 20 bis 400 nm, vorteilhafterweise von 50 bis 200 nm, wobei die mittlere Größe der metallischen Nanopartikel ermittelt ist unter Hilfe von Bildern, die mittels Transmissionselektronenmikroskopie oder mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie erhalten werden, wobei die mittlere Größe der Medianwert des Histogramms der Verteilung der gemessenen Größen der festen Partikel ist.
6. Schmiermittelzusammensetzung gemäß irgendeinem der vorangegangenen Ansprüche, wobei das Dispersionsmittel ausgewählt ist aus den Verbindungen, welche mindestens eine substituierte Succinimid-Gruppe aufweisen oder aus den Verbindungen, welche mindestens zwei substituierte Succinimid-Gruppen aufweisen, wobei die Succinimid-Gruppen verbunden sind auf Niveau ihres Kohlenstoffscheitels, welcher ein Stickstoffatom von einer Polyamin-Gruppe trägt.
7. Schmiermittelzusammensetzung gemäß irgendeinem der vorangegangenen Ansprüche, wobei das Dispersionsmittel ein gewichtsmittleres Molargewicht hat, das von 2000 bis 15000 Daltons geht, vorzugsweise von 2500 bis 10000 Daltons, vorteilhafterweise von 3000 bis 7000 Daltons.
8. Schmiermittelzusammensetzung gemäß irgendeinem der vorangegangenen Ansprüche, wobei das Dispersionsmittel weiterhin ein Molekulargewichtszahlenmittel größer oder gleich 1000 Daltons hat, das vorzugsweise von 1000 bis 5000 Daltons geht, bevorzugter von 1800 bis 3500 Daltons, vorteilhafterweise von 1800 bis 3000 Daltons.
9. Schmiermittelzusammensetzung gemäß irgendeinem der vorangegangenen Ansprüche, wobei der Gewichtsgehalt an Dispersionsmittel von 0,1 bis 5% geht, vorteilhafterweise von 0,1 bis 3%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmiermittelzusammensetzung.
10. Schmiermittelzusammensetzung gemäß irgendeinem der vorangegangenen Ansprüche, wobei das Grundöl ausgewählt ist aus den Polyalphaolefinen oder den Estern, vorzugsweise den Polyolestern oder deren Mischungen.
11. Schmiermittelzusammensetzung gemäß irgendeinem der vorangegangenen Ansprüche, welche weiterhin mindestens einen supplementären Zusatzstoff aufweist ausgewählt aus den Polymeren, die den Viskositätsindex verbessern, und den Antioxidantien oder deren Mischungen, wobei die Polymere, die den Viskositätsindex verbessern, ausgewählt sind aus den Copolymeren von Ethylen und alpha-Olefinen, insbesondere den Copolymeren von Ethylen und Propylen, wobei der supplementäre Zusatzstoff vorzugsweise ein Antioxidans ist ausgewählt aus den Dialkyl-

phenylaminen, den phenolischen Antioxidantien oder deren Mischungen.

12. Verwendung einer Schmiermittelzusammensetzung gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11 in einem Getriebeöl.
- 5 13. Verwendung einer Schmiermittelzusammensetzung gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11 für die Schmierung von Schaltgetrieben oder Schaltbrücken, vorzugsweise von Schaltgetrieben von Kraftfahrzeugen, wobei die Schaltgetriebe vorzugsweise manuelle Schaltgetriebe sind.
- 10 14. Verwendung einer Schmiermittelzusammensetzung gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11 zur Reduktion des Abplatzens eines mechanischen Bauteils, vorzugsweise eines Getriebeorgans, bevorzugter eines Schaltgetriebes oder einer Schaltbrücke, vorteilhafterweise eines manuellen Schaltgetriebes.
- 15 15. Zusammensetzung des Typs Additivkonzentrat, welches Wolfram-Bisulfur-Nanopartikel mit einem Gewichtsgehalt, der von 1 bis 15% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung geht, und mindestens ein Dispersionsmittel, das ein gewichtsmittleres Molargewicht größer oder gleich 2000 Dalton hat mit einem Gewichtsgehalt, der von 5 bis 99% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung geht, wobei das Dispersionsmittel ausgewählt ist aus den Verbindungen, die mindestens eine Succinimid-Gruppe aufweisen.

20 Claims

1. Lubricant composition comprising at least one base oil, at least one dispersant having a weight-average molecular weight greater than or equal to 2000 daltons in a content by weight ranging from 0.1 to 10%, based on the total weight of the lubricant composition, the dispersant being chosen from the compounds comprising at least one succinimide group, and metallic nanoparticles in a content by weight ranging from 0.01 to 2%, based on the total weight of the lubricant composition, the metallic nanoparticles being concentric polyhedrons with a multilayer or sheet structure, said solid metallic nanoparticles have a fullerene-type structure and are represented by the formula MX_n , wherein M represents a transition metal, X represents a chalcogen, where $n = 2$ or $n = 3$ depending on the oxidation state of the transition metal M.
- 30 2. Lubricant composition according to claim 1, wherein the metal of which the metallic nanoparticle is composed is chosen from the group formed by tungsten, molybdenum, zirconium, hafnium, platinum, rhenium, titanium, tantalum, niobium, zinc, cerium, aluminium, indium and tin.
- 35 3. Lubricant composition according to claim 1 or 2, wherein the metallic nanoparticles are chosen from the group formed by 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 , $NbSe_2$ and $NbTe_2$, preferably from MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 , WSe_2 , advantageously WS_2 .
- 40 4. Lubricant composition according to any one of the preceding claims, wherein the content by weight of metallic nanoparticles ranges from 0.05 to 2%, preferably from 0.1 to 1%, advantageously from 0.1 to 0.5%, based on the total weight of the lubricant composition.
- 45 5. Lubricant composition according to any one of the preceding claims, wherein the average size of the metallic nanoparticles ranges from 5 to 600 nm, preferably from 20 to 400 nm, advantageously from 50 to 200 nm, the average size of the metallic nanoparticles being determined with the aid of images obtained by transmission electron microscopy or by high-resolution transmission electron microscopy, the average size being the median value of the distribution histogram of the measured sizes of the solid particles.
- 50 6. Lubricant composition according to any one of the preceding claims, wherein the dispersant is chosen from the compounds comprising at least one substituted succinimide group or the compounds comprising at least two substituted succinimide groups, the succinimide groups being connected at their carbon-containing vertex carrying a nitrogen atom by a polyamine group.
- 55 7. Lubricant composition according to any one of the preceding claims, wherein the dispersant has a weight-average molecular weight ranging from 2000 to 15,000 daltons, preferably ranging from 2500 to 10,000 daltons, advantageously from 3000 to 7000 daltons.

8. Composition according to any one of the preceding claims, wherein the dispersant further has a number-average molecular weight greater than or equal to 1000 daltons, preferably ranging from 1000 to 5000 daltons, more preferably from 1800 to 3500 daltons, advantageously from 1800 to 3000 daltons.

5 9. Lubricant composition according to any one of the preceding claims, wherein the content by weight of dispersant ranges from 0.1 to 5%, advantageously from 0.1 to 3%, based on the total weight of the lubricant composition.

10 10. Composition according to any one of the preceding claims, wherein the base oil is chosen from the polyalphaolefins or the esters, preferably the esters of polyols or mixtures thereof.

15 11. Lubricant composition according to any one of the preceding claims, further comprising at least one additional additive chosen from the polymers that improve the viscosity index and the antioxidants or mixtures thereof, the polymers that improve the viscosity index being chosen from the copolymers of ethylene and alpha-olefins, especially the copolymers of ethylene and propylene, preferably the additional additive is an antioxidant chosen from the dialkylphenylamines, the phenolic antioxidants or mixtures thereof.

12. Use of a lubricant composition according to any one of claims 1 to 11 in a transmission oil.

20 13. Use of a lubricant composition according to any one of claims 1 to 11 for lubricating gearboxes or axles, preferably gearboxes of motor vehicles, the gearboxes preferably being manual gear boxes.

14. Use of a lubricant composition according to any one of claims 1 to 11 for reducing the spalling of a mechanical part, preferably of a drive component, more preferably of a gearbox or of an axle, advantageously of a manual gearbox.

25 15. Composition of the additive-concentrate type comprising nanoparticles of tungsten bisulfide in a content by weight ranging from 1 to 15%, based on the total weight of the composition, and at least one dispersant having a weight-average molecular weight greater than or equal to 2000 daltons in a content by weight ranging from 5 to 99%, based on the total weight of the composition, the dispersant being chosen from the compounds comprising at least one succinimide group.

30

35

40

45

50

55

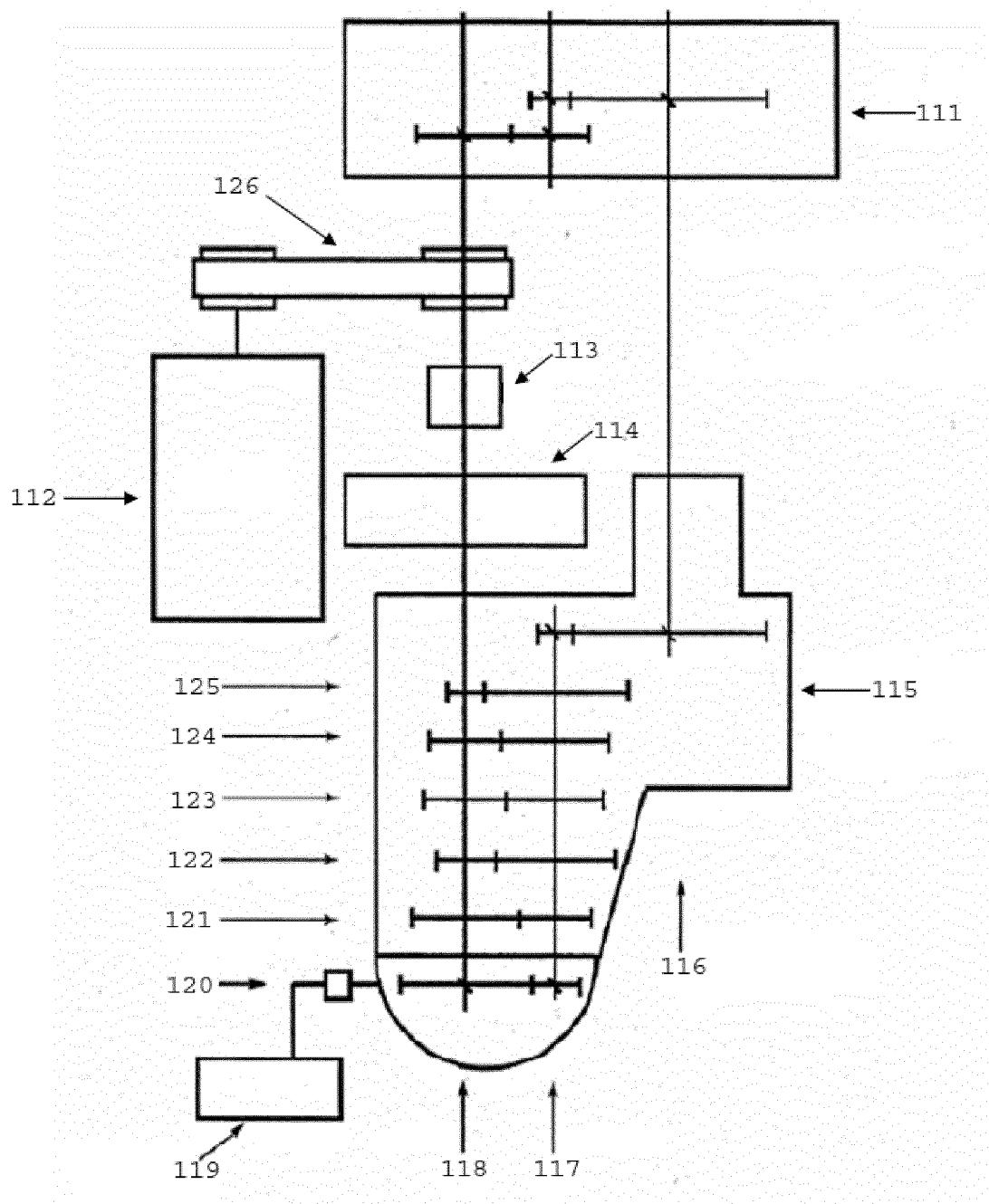


Fig 1

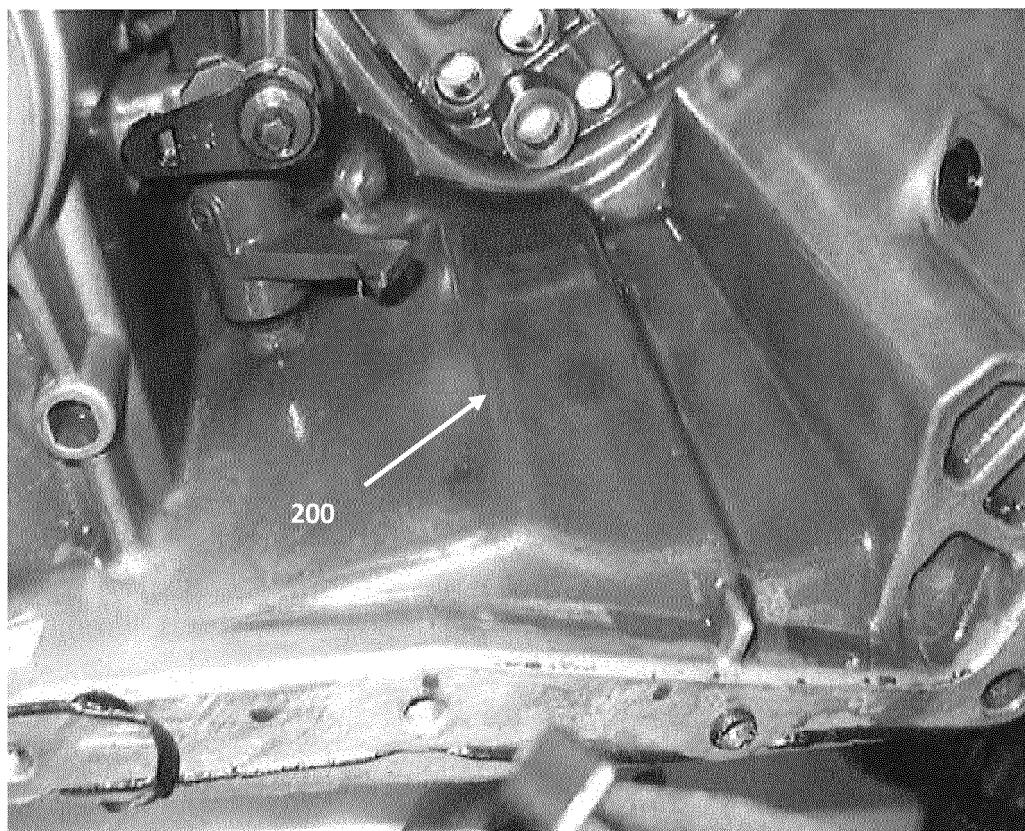


Fig 2

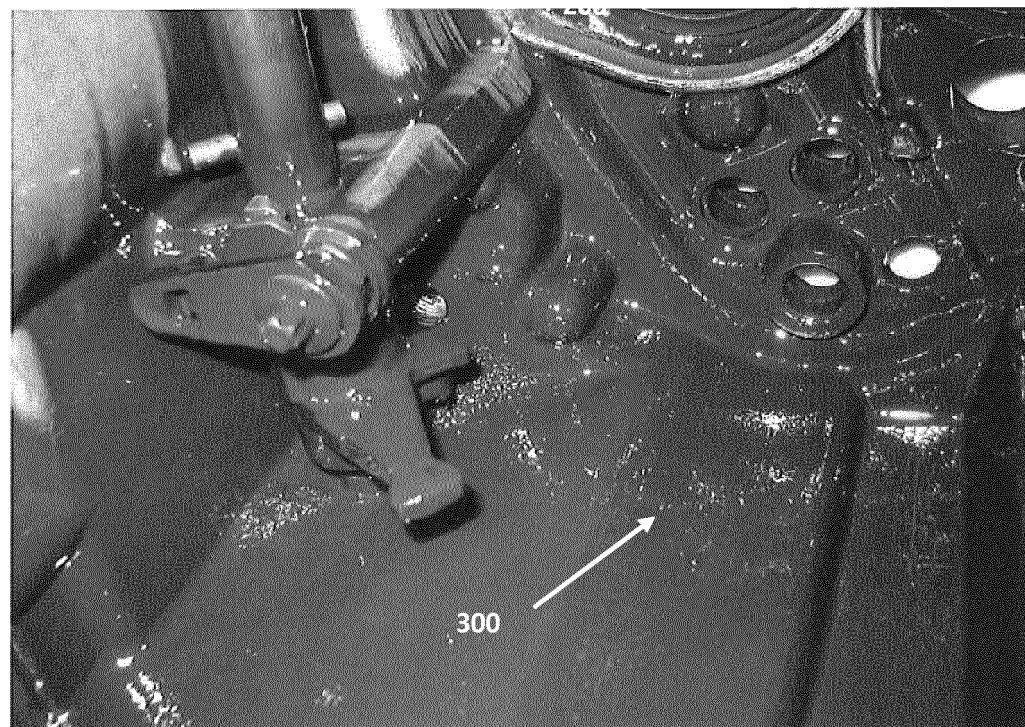


Fig 3

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

- WO 2007035626 A [0015]
- US 20110152142 A1 [0016]
- US 20060100292 A1 [0017]
- US 20090203563 A [0018]
- WO 2011081538 A1 [0019]
- CN 101691517 [0020]
- EP 1953196 A [0021]
- EP 0580019 A [0060]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **TENNE, R. ; MARGULIS, L. ; GENUT M. HODES, G.** *Nature*, 1992, vol. 360, 444 [0060]
- Engine oil Licensing and Certification System. American Petroleum Institute 1509, Septembre 2012 [0087]