

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 910 020

②① N° d'enregistrement national : **07 59607**

⑤① Int Cl⁸ : **C 10 M 133/44** (2006.01), C 10 M 169/04, 101/00,
C 10 N 30/12

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 06.12.07.

③⑦ Priorité : 11.12.06 US 11609140.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 20.06.08 Bulletin 08/25.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : AFTON CHEMICAL CORPORATION
— US.

⑦② Inventeur(s) : HUTCHISON DAVID A et DITTMEIER
ROBERT T.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : SANTARELLI.

⑤④ COMPOSITIONS D'ADDITIFS ET DE LUBRIFIANTS ET PROCEDES POUR LEUR UTILISATION.

⑤⑦ La présente invention concerne des compositions
d'additifs comprenant un diluant et un dérivé de triazole à
substituant hydrocarbyle.

Elle concerne également des compositions de lubrifiants
comprenant une quantité dominante d'une huile de base et
une petite quantité d'un dérivé de triazole à substituant hy-
drocarbyle.

APPLICATION:

Utilisation desdites compositions pour lubrifier une ma-
chine et conférer une protection contre la corrosion du
plomb.

FR 2 910 020 - A1



La présente invention concerne des compositions d'additifs et de lubrifiants, ainsi que des procédés pour leur utilisation. Plus particulièrement, la présente invention concerne une composition d'additifs comprenant un
5 dérivé de triazole.

Le plomb et des alliages de plomb sont connus pour une utilisation dans de nombreux types de moteurs et d'autres machines. Par exemple, des alliages de plomb sont connus pour une utilisation dans des paliers utilisés dans de
10 nombreuses applications, comprenant les paliers principaux utilisés dans les moteurs à combustion interne à allumage par étincelle et les moteurs à combustion interne à allumage par compression, appelés également moteurs Diesel.

Il a été observé que les lubrifiants utilisés dans les
15 moteurs contenant du plomb provoquent une corrosion indésirable du plomb. Bien que des inhibiteurs de corrosion du plomb soient connus pour réduire la corrosion du plomb provoquée par ces formulations de lubrifiants, la corrosion du plomb peut encore poser un problème. En conséquence, des
20 inhibiteurs nouveaux de corrosion du plomb sont souhaitables dans ce domaine pour conférer une protection améliorée contre la corrosion du plomb.

La corrosion des métaux, en général, peut poser un problème particulier dans les moteurs Diesel. Parmi les
25 divers types de moteurs Diesel se trouvent les moteurs Diesel à vitesse moyenne, qui sont utilisés dans des applications dans lesquelles des milliers de chevaux (par exemple 2000 à 10 000 chevaux) sont nécessaires. Habituellement, ces moteurs fonctionnent à une vitesse
30 d'environ 100 à 1200 tours/minute. Cet environnement exigeant a pour résultat l'oxydation de l'huile, ce qui peut avoir pour résultat la corrosion des métaux présents dans le moteur.

Certains moteurs Diesel à vitesse moyenne possèdent
35 également des pièces en argent, telles que des paliers en argent. Ainsi, hormis le fait de conférer une stabilité

vis-à-vis de l'oxydation et une protection contre la formation de boues et de dépôts carbonés, les compositions lubrifiantes destinées à être utilisées dans les moteurs Diesel à vitesse moyenne sont souvent formulées avec des agents spécialisés de protection de l'argent afin que les paliers en argent présents dans le moteur ne soient pas attaqués par les additifs présents dans l'huile ou bien par les produits de décomposition formés au cours d'un fonctionnement prolongé des moteurs. Ces agents, appelés souvent agents d'onctuosité de protection de l'argent, confèrent une protection contre les pressions extrêmes, l'usure et la corrosion.

Une composition lubrifiante classique pour moteurs peut comprendre, par exemple, des détergents, des dispersants, des antioxydants, des inhibiteurs de moussage, des additifs antirouille, des agents extrême pression et des agents antiusure. Les agents extrême pression et agents antiusure les plus couramment utilisés sont des agents contenant du soufre, tels que des dialkyl-dithiophosphates de zinc (ZDDP). Cependant, il est bien connu que certains agents contenant du soufre ne peuvent être utilisés dans les moteurs comprenant des pièces en argent, étant donné leur tendance connue à détériorer les paliers en argent. Cette tendance reconnue est expliquée, par exemple, dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 428 850. Ainsi, il est souhaitable de trouver des compositions de lubrifiants qui peuvent conférer une protection contre l'oxydation et, dans certains cas, qui peuvent être pratiquement dépourvus de ces agents extrême pression ou antiusure contenant du soufre à action de détérioration potentielle, tels que des ZDDP, tout en conférant en même temps une protection contre la corrosion des métaux, tels que le plomb.

Conformément à la présente invention, un aspect de la présente invention concerne une composition de formulation d'additifs. La composition de formulation d'additifs comprend un diluant et un dérivé de triazole à substituant

hydrocarbyle, sous réserve que le dérivé de triazole ne soit pas un alkyl-bis-3-amino-1,2,4-triazole ou une oléyl-1,2,4-triazole-3-amine, et sous réserve supplémentaire que la composition soit pratiquement dépourvue de composés contenant du phosphore.

Un autre aspect de la présente invention concerne une composition de lubrifiants. La composition de lubrifiants comprend une quantité dominante d'une huile de base et une petite quantité d'un dérivé de triazole à substituant hydrocarbyle, sous réserve que le dérivé de triazole ne soit pas un alkyl-bis-3-amino-1,2,4-triazole ou une oléyl-1,2,4-triazole-3-amine, et sous réserve supplémentaire que la composition soit pratiquement dépourvue de composés contenant du phosphore.

Un autre aspect de la présente invention concerne un procédé pour améliorer la protection contre la corrosion du plomb d'une composition de lubrifiant. Le procédé comprend l'étape consistant à fournir à une machine une composition de lubrifiant comprenant une quantité dominante d'une huile de base et une petite quantité d'un dérivé de triazole, sous réserve que le dérivé de triazole ne soit pas un alkyl-bis-3-amino-1,2,4-triazole ou une oléyl-1,2,4-triazole-3-amine, et sous réserve supplémentaire que la composition soit pratiquement dépourvue de composés contenant du phosphore. La composition de lubrifiant confère une protection améliorée contre la corrosion du plomb, par comparaison avec la même composition qui est dépourvue du dérivé de triazole, lorsque les deux compositions sont utilisées dans les mêmes conditions de fonctionnement de la machine pendant la même période de temps.

Un autre aspect de la présente invention concerne un procédé pour faire fonctionner une machine. Le procédé comprend l'étape consistant à fournir à une machine une composition de lubrifiant comprenant une quantité dominante d'une huile de base et une petite quantité d'un dérivé de

triazole, sous réserve que le dérivé de triazole ne soit pas un alkyl-bis-3-amino-1,2,4-triazole ou une oléyl-1,2,4-triazole-3-amine, et sous réserve supplémentaire que la composition soit pratiquement dépourvue de composés contenant du phosphore.

Un autre aspect de la présente invention concerne un procédé pour lubrifier au moins une pièce mobile d'une machine. Le procédé comprend la mise en contact de ladite au moins une pièce mobile avec une composition de lubrifiant comprenant une quantité dominante d'une huile de base et une petite quantité d'un dérivé de triazole, sous réserve que le dérivé de triazole ne soit pas un alkyl-bis-3-amino-1,2,4-triazole ou une oléyl-1,2,4-triazole-3-amine, et sous réserve supplémentaire que la composition soit pratiquement dépourvue de composés contenant du phosphore.

Des formes de réalisation et avantages supplémentaires de la présente invention seront indiqués en partie dans la description suivante et/ou peuvent être établis par la mise en pratique de la présente invention. Il doit être entendu que la description générale précédente et la description détaillée suivante sont seulement illustratives et explicatives et ne limitent pas la présente invention.

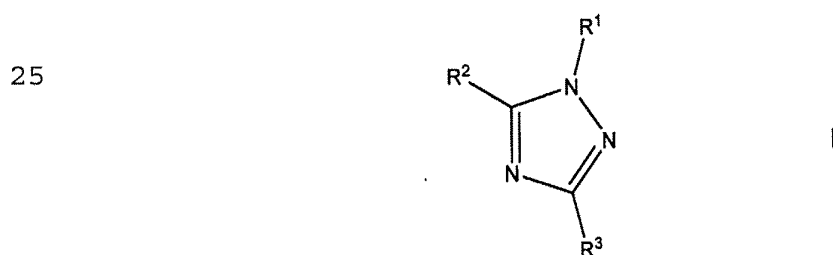
La présente invention concerne de manière générale une composition de lubrifiant comprenant une quantité dominante d'une huile de base et une petite quantité d'un dérivé de triazole à substituant hydrocarbyle, sous réserve que le dérivé de triazole ne soit pas un alkyl-bis-3-amino-1,2,4-triazole ou une oléyl-1,2,4-triazole-3-amine. Dans certaines formes de réalisation, la composition est également pratiquement dépourvue de composés contenant du phosphore, de la manière décrite plus en détail ci-dessous. Les dérivés de triazole de la présente invention peuvent offrir un ou plusieurs des avantages suivants à des compositions de lubrifiants, comprenant :

une protection accrue contre l'oxydation, une corrosion réduite du plomb, une corrosion réduite de l'argent et une corrosion réduite du cuivre.

De la manière utilisée dans la présente invention, il est entendu que l'expression "quantité dominante" désigne une quantité supérieure ou égale à 50 % en poids, par exemple d'environ 80 à environ 98 % en poids par rapport au poids total de la composition. En outre, de la manière utilisée dans la présente invention, il est entendu que l'expression "petite quantité" désigne une quantité inférieure à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Un dérivé de triazole pouvant être utilisé convenablement dans les compositions de la présente invention peut être n'importe quel dérivé de triazole à substituant hydrocarbyle, à l'exception d'un alkyl-bis-3-amino-1,2,4-triazole et d'une oléyl-1,2,4-triazole-3-amine. Dans certaines formes de réalisation, le dérivé de triazole est un dérivé de 1,2,3-triazole. Dans d'autres formes de réalisation, le dérivé de triazole est un dérivé de 1,2,4-triazole.

Des exemples non limitatifs convenables du dérivé de 1,2,4-triazole comprennent les composés de formule I :

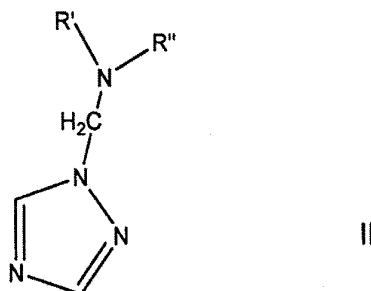


30 dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 sont choisis indépendamment entre un atome d'hydrogène et des groupes hydrocarbyle. Des exemples de groupes hydrocarbyle convenables comprennent des groupes linéaires, ramifiés ou cycliques choisis entre des groupes alkyle, des groupes alkylamine, des groupes alcényle, des groupes alcénylamine et des groupes aryle.

35 Dans une forme de réalisation de la formule I, R^1

représente un groupe hydrocarbyle linéaire ou ramifié et R^2 et R^3 représentent des atomes d'hydrogène.

Par exemple, dans une forme de réalisation, le triazole peut être un composé de formule II



dans laquelle R' et R'' sont choisis indépendamment entre un atome d'hydrogène et des groupes hydrocarbyle, sous réserve qu'au moins un des groupes R' et R'' ne représente pas un atome d'hydrogène. Des exemples de groupes hydrocarbyle convenables comprennent des groupes alkyle linéaires, ramifiés ou cycliques en C_2 à C_{50} , des groupes alcényle linéaires, ramifiés ou cycliques en C_2 à C_{50} et des groupes aryle substitués ou non substitués, tels que des groupes phényle, des groupes tolyle et des groupes xyle.

15

20

Un exemple d'un dérivé de triazole pouvant être utilisé convenablement dans la présente invention est un dérivé de triazole de formule II, dans laquelle R' et R'' sont tous deux choisis entre des groupes alkyle linéaires ou ramifiés en C_4 à C_{12} , tels que des groupes isobutyle, des groupes 2-éthylhexyle, des groupes 2-éthylheptyle et des groupes 3-propylheptyle. Un tel composé convenable peut être obtenu dans le commerce auprès de Ciba sous le nom commercial Irgamet® 30.

25

30

De la manière utilisée dans la présente invention, l'expression "groupe hydrocarbyle" ou le terme "hydrocarbyle" est utilisé dans son sens habituel, qui est bien connu de l'homme de l'art. Plus précisément, il désigne un groupe ayant un atome de carbone fixé directement au reste de la molécule et ayant un caractère principalement hydrocarboné. Des exemples de groupes hydrocarbyle comprennent :

35

(1) des substituants hydrocarbonés, c'est-à-dire des substituants aliphatiques (par exemple alkyle ou alcényle), alicycliques (par exemple cycloalkyle ou cycloalcényle) et des substituants aromatiques à substituants aromatiques, aliphatiques et alicycliques, ainsi que des substituants cycliques dans lesquels le noyau est complété par une autre partie de la molécule (par exemple deux substituants forment conjointement un radical alicyclique) ;

(2) des substituants hydrocarbonés substitués, c'est-à-dire des substituants contenant des groupements non hydrocarbonés qui, dans le contexte de la description de la présente invention, ne modifient pas le substituant principalement hydrocarboné (par exemple halogéno (notamment chloro et fluoro), hydroxy, alkoxy, mercapto, alkylmercapto, nitro, nitroso et sulfoxy) ;

(3) des hétérosubstituants, c'est-à-dire des substituants qui, bien qu'ayant un caractère principalement hydrocarboné, dans le contexte de la description de la présente invention, contiennent des atomes autres que des atomes de carbone dans un noyau ou une chaîne constitué par ailleurs d'atomes de carbone. Les hétéroatomes comprennent le soufre, l'oxygène et l'azote et comprennent des substituants tels que des substituants pyridyle, furyle, thiényle et imidazole. En général, un nombre non supérieur à deux ou, à titre d'exemple supplémentaire, un nombre non supérieur à un, substituant non hydrocarboné sera présent tous les 10 atomes de carbone dans le groupe hydrocarbyle ; dans certaines formes de réalisation, il n'existera aucun substituant non hydrocarboné dans le groupe hydrocarbyle.

Le dérivé de triazole à substituant hydrocarbyle peut être présent dans les compositions de lubrifiants en n'importe quelle quantité efficace, qui peut être aisément déterminée par l'homme de l'art. Dans une forme de réalisation, les compositions lubrifiantes de la présente invention peuvent comprendre environ 0,005 % en poids à

environ 0,5 ou plus de 0,5 % en poids et, par exemple, environ 0,01 % en poids à environ 0,1 % en poids, du dérivé de triazole, par rapport au poids total de la composition lubrifiante. Dans une autre forme de réalisation, la composition de lubrifiant de la présente invention peut
5 comprendre environ 0,02 % en poids à environ 0,05 % en poids du dérivé de triazole, par rapport au poids total de la composition de lubrifiant.

Les compositions de lubrifiants décrites dans la présente invention, y compris les compositions d'additifs
10 qui sont décrites plus en détail ci-dessous, peuvent contenir éventuellement des additifs, tels que des dispersants, des détergents contenant des cendres, des détergents sans cendre, des agents abaissant le point
15 d'écoulement, des agents améliorant l'indice de viscosité, des modificateurs de frottement, des agents extrême pression, des additifs antirouille, des antioxydants supplémentaires, des inhibiteurs de corrosion supplémentaires, des agents antimousse et leurs associations.

20 Dans certaines formes de réalisation, par exemple lorsque les compositions de lubrifiants ne contiennent pas d'agents antiusure du type ZDDP, les additifs facultatifs peuvent comprendre des inhibiteurs de corrosion supplémentaires. Des exemples non limitatifs de ces
25 inhibiteurs de corrosion comprennent des agents de protection de l'argent, tels que les composés du type aminoguanidine-monooléamide décrits par exemple dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 948 523, qui est cité ainsi à titre de référence dans son intégralité. Un autre
30 exemple d'inhibiteurs de corrosion / dispersants supplémentaires qui peuvent être incorporés aux compositions de la présente invention peut comprendre un second dérivé de triazole qui est différent des dérivés de triazole de la présente invention. Un exemple d'un second dérivé de
35 triazole convenable consiste en les bis-3-amino-1,2,4-triazoles décrits, par exemple, dans les brevets des Etats-

Unis d'Amérique n° 5 174 915 et 4 871 465, qui sont tous deux cités ainsi dans leur intégralité à titre de référence. D'autres exemples de triazoles supplémentaires possibles comprennent les oléyl-1,2,4-triazole-3-amines
5 décrites dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 948 523, qui est cité à titre de référence dans la présente invention, de la manière décrite ci-dessus. Des exemples supplémentaires de triazoles convenables comprennent ceux décrits dans les demandes simultanément
10 pendantes [numéros des dossiers de mandataires 0013.0111, 0013.0084 et 0013.0090], qui sont cités ainsi dans leur intégralité à titre de référence. Ces inhibiteurs de corrosion supplémentaires peuvent être utiles, par exemple, dans des machines contenant des pièces en argent et dans
15 des moteurs Diesel à vitesse moyenne (que ceux-ci contiennent ou non des pièces en argent).

Dans une forme de réalisation, les compositions de lubrifiants de la présente invention peuvent être pratiquement dépourvues, par exemple exemptes, de composés
20 contenant du soufre actif libre. De la manière utilisée dans la présente invention, l'expression "soufre actif" désigne des composés contenant du soufre qui réagiraient substantiellement avec des pièces des machines pour former des sulfures métalliques aux températures normales de
25 fonctionnement des moteurs, comprises dans l'intervalle d'environ 100°C à une valeur inférieure à environ 400°C. Le soufre actif se différencie du soufre non actif, qui ne réagit pas substantiellement à des températures inférieures à 400°C, mais qui peut réagir suffisamment pour former des
30 sulfures métalliques à des températures supérieures à 400°C, de manière à protéger les pièces des moteurs dans des conditions de pressions extrêmes, ou lorsque des conditions limites existent. L'homme de l'art comprendra aisément que des températures nettement supérieures à 400°C
35 peuvent apparaître à diverses positions dans les moteurs qui fonctionnent habituellement à des températures plus

basses, par exemple inférieures à 400°C, en raison de la présence de ces régions limites ou dans des régions de pressions extrêmes. Ces régions limites et régions de pressions extrêmes peuvent exister, par exemple, lorsqu'une
5 pièce particulière d'un moteur, telle qu'un palier, est mise en charge. Il est possible d'utiliser des composés de soufre non actif qui réagiront pour protéger les pièces des moteurs à ces températures plus élevées, sans réagir substantiellement aux températures généralement plus basses
10 de fonctionnement des moteurs. En conséquence, l'homme de l'art comprendra que des composés contenant du soufre actif, tels qu'un dialkyldithiophosphate de zinc (ZDDP), peuvent avoir un effet néfaste mesurable sur certaines machines, telles que des moteurs Diesel à vitesse moyenne
15 ou des machines qui contiennent des pièces en argent, tandis que des composés de soufre non actif peuvent encore être utilisées pour protéger des pièces dans ces moteurs. Pour au moins cette raison, il peut être souhaitable d'omettre les composés de soufre actif des formulations
20 destinées à être utilisées dans ces machines. L'homme de l'art sait comment déterminer l'effet de composés contenant du soufre sur des pièces de machines, par exemple en mesurant la quantité d'argent dissoute dans le lubrifiant et/ou la quantité de dépôts sur les pièces en argent.
25 L'expression "pratiquement dépourvues" désigne, aux fins de la présente invention, des concentrations n'ayant pratiquement aucun effet néfaste mesurable.

Dans certaines formes de réalisation, les compositions de lubrifiants de la présente invention sont pratiquement
30 dépourvues, par exemple exemptes, de composés contenant du phosphore. Dans d'autres formes de réalisation, les compositions de la présente invention peuvent être pratiquement dépourvues de composés contenant du bore. Il peut être souhaitable d'omettre les composés contenant du
35 phosphore et/ou du bore des formulations de la présente invention de telle sorte que ces éléments puissent être

utilisés comme marqueurs pour indiquer la contamination du lubrifiant. Par exemple, les huiles pour les moteurs ferroviaires sont généralement formulées de manière à être dépourvues de phosphore et de bore. Lors de l'utilisation, les huiles sont contrôlées périodiquement en ce qui concerne le phosphore et/ou le bore, dont la présence peut indiquer que l'huile a été contaminée par, par exemple, un ZDDP ou, dans le cas du bore, par des fluides de refroidissement contenant du bore, au cours du fonctionnement du moteur. De cette manière, le phosphore et/ou le bore jouent le rôle de marqueurs pour indiquer la contamination du lubrifiant. L'expression "pratiquement dépourvue" signifie que la composition comprend seulement des traces de phosphore et/ou de bore, ce qui fait que les concentrations de ces éléments n'auront pratiquement aucun effet sur l'aptitude du phosphore et du bore à être utilisés comme marqueurs.

Des huiles de base pouvant être utilisées convenablement dans la formulation des compositions décrites peuvent être choisies parmi n'importe lesquelles des huiles synthétiques ou minérales ou n'importe lequel de leurs mélanges. Les huiles minérales comprennent des huiles animales et des huiles végétales (par exemple l'huile de ricin, l'huile de lard) ainsi que d'autres huiles lubrifiantes minérales telles que des huiles liquides dérivées du pétrole et des huiles lubrifiantes minérales traitées avec un solvant ou traitées avec un acide, de type paraffinique, de type naphénique ou de type paraffinique-naphénique mixte. Des huiles dérivées du charbon ou du schiste conviennent également. En outre, des huiles provenant d'un procédé gaz-à-liquide conviennent également.

L'huile de base peut être présente en une quantité dominante, étant entendu que l'expression "quantité dominante" désigne une quantité supérieure ou égale à 50 %, d'environ 80 à environ 98 % en poids de la composition de lubrifiant.

L'huile de base peut avoir n'importe quelle viscosité désirée qui convient pour le but envisagé. Des exemples de viscosités cinématiques convenables d'huiles pour moteurs peuvent être des viscosités comprises dans l'intervalle
5 d'environ 2 à environ 150 cSt et, à titre d'exemple supplémentaire, environ 5 à environ 15 cSt à 100°C. Ainsi, par exemple, les huiles de base peuvent être évaluées de manière à avoir des intervalles de viscosité d'environ SAE 15 à environ SAE 250 et, à titre d'exemple supplémentaire,
10 d'environ SAE 20W à environ SAE 50. Des huiles convenables pour automobiles comprennent également des huiles multigrades telles que les huiles 15W-40, 20W-50, 75W-140, 80W-90, 85W-140, 85W-90 et des huiles similaires.

Des exemples non limitatifs d'huiles synthétiques
15 comprennent des huiles hydrocarbonées telles que des oléfines polymérisées et interpolymérisées (par exemple des polybutylènes, des polypropylènes, des copolymères propylène-isobutylène et des polymères similaires) ; des polyalphaoléfines telles que des poly-(1-hexènes), des
20 poly-(1-octènes), des poly-(1-décènes) et des polyalpha-oléfines similaires ainsi que leurs mélanges ; des alkylbenzènes (par exemple des dodécylbenzènes, des tétradécylbenzènes, des di-nonylbenzènes, des di-(2-éthylhexyl)benzènes et des alkylbenzènes similaires) ; des
25 polyphényles (par exemple des biphényles, des terphényles, des polyphényles alkylés et des polyphényles similaires) ; des éthers de diphenyle alkylés et des sulfures de diphenyle alkylés ainsi que leurs dérivés, analogues et homologues et des agents similaires.

30 Des polymères et interpolymères d'oxydes d'alkylène et leurs dérivés dans lesquels les groupes hydroxyle terminaux ont été modifiés par estérification, éthérification et des moyens similaires constituent une autre catégorie d'huiles synthétiques connues qui peuvent être utilisées. Ces huiles
35 sont illustrées par les huiles préparées par polymérisation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène, les

éthers alkyliques et aryliques de ces polymères du type polyoxyalkylène (par exemple l'éther méthylique de polyisopropylèneglycol ayant un poids moléculaire moyen d'environ 1000, l'éther diphénylique de polyéthylèneglycol
5 ayant un poids moléculaire d'environ 500 à 1000, l'éther diéthylique de polypropylèneglycol ayant un poids moléculaire d'environ 1000 à 1500, et des éthers similaires) ou leurs esters mono- et polycarboxyliques, par exemple les esters d'acide acétique, des esters d'acides
10 gras mixtes en C₃ à C₈ ou le diester d'oxacide en C₁₃ du tétraéthylèneglycol.

Une autre catégorie d'huiles synthétiques qui peuvent être utilisées comprend les esters d'acides dicarboxyliques (par exemple acide phtalique, acide succinique, acides
15 alkylsucciniques, acides alcénylsucciniques, acide maléique, acide azélaïque, acide subérique, acide sébacique, acide fumarique, acide adipique, dimère d'acide linoléique, acide malonique, acides alkylmaloniques, acides alcénylmaloniques et acides similaires) avec divers alcools
20 (par exemple alcool butylique, alcool hexylique, alcool dodécylique, alcool 2-éthylhexylique, éthylèneglycol, monoéther de diéthylèneglycol, propylèneglycol et des alcools similaires). Des exemples spécifiques de ces esters comprennent l'adipate de dibutyle, le sébacate de di(2-éthylhexyle), le fumarate de di-n-hexyle, le sébacate de
25 dioctyle, l'azélate de diisooctyle, l'azélate de diisodécyle, le phtalate de dioctyle, le phtalate de didécyle, le sébacate de dieicosyle, le diester 2-éthylhexylique du dimère d'acide linoléique, l'ester complexe
30 formé en faisant réagir une mole d'acide sébacique avec deux moles de tétraéthylèneglycol et deux moles d'acide 2-éthylhexanoïque et des agents similaires.

Des esters utiles comme huiles synthétiques comprennent également ceux préparés à partir d'acides
35 monocarboxyliques en C₅ à C₁₂ et de polyols et d'éthers de polyols tels que le néopentylglycol, le triméthylolpropane,

le pentaérythritol, le dipentaérythritol, le tripentaérythritol et des agents similaires.

En conséquence, l'huile de base qui peut être utilisée pour préparer les compositions décrites dans la présente invention, peut être choisie parmi n'importe lesquelles des huiles de base faisant partie des Groupes I à V spécifiées dans les indications Base Oil Interchangeability Guidelines de l'American Petroleum Institute (API). Ces groupes d'huiles de base sont les suivants :

le Groupe I contient moins de 90 % de composés saturés et/ou plus de 0,03 % de soufre et un indice de viscosité supérieur ou égal à 80 et inférieur à 120 ; le Groupe II contient une proportion supérieure ou égale à 90 % de composés saturés et une proportion inférieure ou égale à 0,03 % de soufre et un indice de viscosité supérieur ou égal à 80 et inférieur à 120 ; le Groupe III contient une proportion supérieure ou égale à 90 % de composés saturés, une proportion inférieure ou égale à 0,03 % de soufre et un indice de viscosité supérieur ou égal à 120 ; le Groupe IV est constitué de polyalphaoléfines (PAO) ; et le Groupe V contient toutes les autres huiles de base non incluses dans le Groupe I, II, III ou IV.

Les méthodes d'essai utilisées dans la définition des groupes précités sont la méthode ASTM D2007 pour les composés saturés ; la méthode ASTM D2270 pour l'indice de viscosité ; et une des méthodes ASTM D2622, 4294, 4927 et 3120 pour le soufre.

Les huiles de base du Groupe IV, c'est-à-dire les polyalphaoléfines (PAO) comprennent des oligomères hydrogénés d'une alphaoléfine, les procédés les plus importants d'oligomérisation étant des procédés radicalaires, la catalyse de Ziegler et la catalyse cationique de Friedel-Crafts.

Les polyalphaoléfines ont habituellement des viscosités comprises dans l'intervalle de 2 à 100 cSt à 100°C, par exemple de 4 à 8 cSt à 100°C. Elles peuvent

être, par exemple, des oligomères d'alphaoléfinés à chaîne ramifiée ou à chaîne droite ayant environ 2 à environ 30 atomes de carbone, des exemples non limitatifs comprenant des polypropènes, des polyisobutènes, des poly-1-butènes, des poly-1-hexènes, des poly-1-octènes et le poly-1-décène. Des homopolymères, des interpolymères et leurs mélanges sont inclus.

En ce qui concerne le reste de l'huile de base mentionnée ci-dessus, une "huile de base du Groupe I" comprend également une huile de base du Groupe I à laquelle peuvent être mélangées une ou plusieurs huiles de base d'un ou plusieurs autres groupes, sous réserve que le mélange résultant ait des caractéristiques correspondant à celles spécifiées ci-dessus pour les huiles de base du Groupe I.

Des exemples d'huiles de base comprennent les huiles de base du Groupe I et des mélanges d'huiles de base du Groupe II avec une huile lubrifiante de base à haute viscosité "bright stock" du Groupe I.

Des huiles de base pouvant être utilisées convenablement dans la présente invention peuvent être préparées en utilisant divers procédés différents comprenant, mais à titre non limitatif, la distillation, le raffinage au solvant, le traitement avec de l'hydrogène, l'oligomérisation, l'estérification et la régénération.

L'huile de base peut être une huile dérivée d'hydrocarbures synthétisés par le procédé de Fischer-Tropsch. Des hydrocarbures synthétisés par le procédé de Fischer-Tropsch peuvent être préparés à partir d'un gaz de synthèse contenant H_2 et CO en utilisant un catalyseur de Fischer-Tropsch. Ces hydrocarbures nécessitent habituellement un traitement supplémentaire afin d'être utiles comme huile de base. Par exemple, les hydrocarbures peuvent être hydroisomérisés en utilisant les procédés décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 6 103 099 ou 6 180 575 ; hydrocraqués et hydroisomérisés en utilisant les procédés décrits dans le brevet des Etats-

Unis d'Amérique n° 4 943 672 ou 6 096 940 ; déparaffinés en utilisant les procédés décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 5 882 505 ; ou hydroisomérisés et déparaffinés en utilisant les procédés décrits dans le
5 brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 6 013 171 ; 6 080 301 ; ou 6 165 949.

Les huiles non raffinées, les huiles raffinées et les huiles régénérées, minérales ou synthétiques (ainsi que des mélanges de deux ou plus de deux de n'importe lesquelles de
10 ces huiles) du type décrit ci-dessus peuvent être utilisées dans les huiles de base. Les huiles non raffinées sont celles obtenues directement à partir d'une source minérale ou synthétique sans autre traitement de purification. Par exemple, une huile de schiste obtenue directement par des
15 opérations de pyrogénéation, une huile dérivée du pétrole obtenue directement par distillation primaire ou une huile d'ester obtenue directement par un procédé d'estérification utilisée sans autre traitement seraient une huile non raffinée. Les huiles raffinées sont similaires aux huiles
20 non raffinées, sauf qu'elles ont été soumises à un traitement supplémentaire dans une ou plusieurs étapes de purification pour améliorer une ou plusieurs propriétés. La plupart de ces techniques de purification sont connues de l'homme de l'art, des exemples étant l'extraction au
25 solvant, la distillation secondaire, l'extraction avec un acide ou une base, la filtration, la percolation et des techniques similaires. Les huiles régénérées sont obtenues par des procédés similaires à ceux utilisés pour obtenir des huiles raffinées, appliqués à des huiles raffinées qui
30 ont déjà été utilisées en service. Ces huiles régénérées sont connues également sous le nom d'huiles retransformées ou retraitées et sont souvent soumises à un traitement supplémentaire par des techniques destinées à l'élimination des additifs épuisés, des contaminants et des produits de
35 dégradation de l'huile.

Dans certaines formes de réalisation, les composés de la présente invention peuvent être ajoutés à une composition de lubrifiant, sous forme d'une composition de formulation d'additifs pour lubrifiants. De telles compositions sont des concentrés dissous dans un diluant, tel qu'une huile minérale, des huiles hydrocarbonées synthétiques et leurs mélanges. Lors de l'addition à l'huile de base, la composition de formulation d'additifs peut fournir une concentration efficace des additifs dans l'huile de base. La quantité des dérivés de triazole à substituant hydrocarbyle de la présente invention dans la formulation d'additifs peut varier d'environ 0,05 % en poids à environ 5 ou plus de 5 % en poids de la formulation d'additifs, par exemple d'environ 0,1 % en poids à environ 0,5 % en poids.

Les compositions d'additifs peuvent être formulées de manière à comprendre n'importe lequel des additifs facultatifs décrits dans la présente invention. Dans des formes de réalisation dans lesquelles la composition d'additifs est formulée pour des moteurs Diesel à vitesse moyenne, les additifs facultatifs décrits dans la présente invention pour les moteurs Diesel à vitesse moyenne peuvent également être utilisés.

Suivant divers aspects de la présente demande, il est proposé un procédé pour améliorer la protection contre la corrosion du plomb dans une composition de lubrifiant. De la manière utilisée dans la présente invention, il est entendu que l'expression "amélioration de la protection contre la corrosion du plomb" désigne l'augmentation de la protection contre la corrosion du plomb qu'une composition peut conférer à une machine, par comparaison avec la même composition qui est dépourvue du dérivé de triazole de la présente invention, lorsque les deux compositions sont utilisées dans les mêmes conditions de fonctionnement de la machine pendant la même période de temps. Le procédé pour améliorer la protection contre la corrosion du plomb peut

comprendre l'étape consistant à fournir à une machine une composition de lubrifiant comprenant une quantité dominante d'une huile de base ; et une petite quantité du dérivé de triazole de la présente invention. Dans une forme de réalisation la machine est un moteur Diesel, tel qu'un

5 moteur Diesel à vitesse moyenne.

Suivant divers aspects, il est révélé également un procédé pour lubrifier au moins une pièce mobile d'une machine, ledit procédé comprenant la mise en contact d'au

10 moins une pièce mobile avec une composition de lubrifiant comprenant une quantité dominante d'une huile de base et une petite quantité du dérivé de triazole décrit de la présente invention.

Dans d'autres formes de réalisation, il est révélé également un procédé pour faire fonctionner une machine, comprenant l'addition d'une composition de lubrifiant comprenant une quantité dominante d'une huile de base et une petite quantité du dérivé de triazole décrit dans la

15 présente invention.

La machine dans les procédés décrits peut être choisie dans le groupe consistant en des moteurs à combustion interne à allumage par étincelle et des moteurs à combustion interne à allumage par compression, comprenant des moteurs Diesel, des moteurs marins, des moteurs

20 rotatifs, des moteurs de turbines, des moteurs de locomotives, des moteurs de propulsion, des moteurs à pistons pour aviation, des moteurs stationnaires de production de puissance, des moteurs de production continue de puissance, des moteurs comprenant des pièces en argent

25 et des moteurs comprenant des pièces en plomb. En outre, ladite au moins une pièce mobile peut comprendre un engrenage, un piston, un palier, une tige, un ressort, un arbre à cames, un vilebrequin et des pièces similaires.

La composition de lubrifiant peut être n'importe

35 quelle composition qui serait efficace dans la lubrification d'une machine. Dans un aspect, la composition

est choisie dans le groupe consistant en des huiles pour les moteurs Diesel à vitesse moyenne, des huiles pour les moteurs de véhicules particuliers, des huiles pour les moteurs Diesel à haut rendement. Dans une forme de
5 réalisation, la composition est une huile pour moteurs Diesel à vitesse moyenne.

EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent la présente invention et ses propriétés avantageuses. Dans ces exemples ainsi
10 qu'ailleurs dans la présente invention, toutes les parties et tous les pourcentages sont exprimés en poids, sauf indication contraire. Il est considéré que ces exemples sont présentés à des fins d'illustration seulement et ne sont pas destinés à limiter le cadre de la présente
15 invention.

Des compositions de lubrifiants qui étaient pratiquement dépourvues de phosphore et de bore, et qui étaient également pratiquement dépourvues d'un dialkyl-
dithiophosphate de zinc (ZDDP) et d'autres composés
20 contenant du soufre actif, ont été testées en ce qui concerne leur aptitude à conférer une protection contre l'absorption de plomb et de cuivre, l'augmentation de viscosité et l'oxydation. Tous les exemples de compositions de lubrifiants ci-dessous comprennent une huile de base qui
25 a été identifiée en tant qu'huile de base du type huile minérale "forte" pour l'absorption du plomb.

EXEMPLE 1

L'exemple 1 comprenait 0,20 % en poids d'un dérivé de 1,2,4-triazole (Irgamet® 30 de Ciba) ; une formulation
30 d'additifs 1 dépourvue de ZDDP, du commerce, contenant un aminoguanidine-monooléamide (AGMO) comprenant un groupe alkyle insaturé ; et une huile de base.

EXEMPLE 2

L'exemple 2 comprenait 0,20 % en poids du dérivé de
35 1,2,4-triazole de l'exemple 1 ; la formulation d'additifs 1 contenant un composé AGMO ou un composé similaire à celui

de l'exemple 1, sauf qu'il possédait un groupe alkyle saturé ; et une huile de base.

EXEMPLE 3

5 L'exemple 3 comprenait 0,20 % en poids du dérivé de 1,2,4-triazole de l'exemple 1 ; la formulation d'additifs 1 sans composé AGMO ; et une huile de base.

EXEMPLE COMPARATIF 1A

La formulation de l'exemple 1, dépourvue d'un dérivé de 1,2,4-triazole.

10 EXEMPLE COMPARATIF 2A

La formulation de l'exemple 2, dépourvue d'un dérivé de 1,2,4-triazole.

EXEMPLE COMPARATIF 3A

15 La formulation de l'exemple 3, dépourvue d'un dérivé de 1,2,4-triazole.

EXEMPLE COMPARATIF 4A

20 L'exemple comparatif 4 comprenait une formulation d'additifs 2 dépourvue de ZDDP, disponible dans le commerce, qui est différente de la formulation d'additifs 1, et une huile de base.

25 Les sept compositions de lubrifiants ont été soumises à un test Oxidation Ethyl. De l'oxygène a été passé par barbotage à travers un tube à essai contenant des éprouvettes en fer, en cuivre et en plomb suspendues dans une des compositions de lubrifiants des exemples 1 à 3 ou des exemples comparatifs 1 à 4. Un condenseur d'air a retenu la plus grande partie des substances volatiles et la composition de lubrifiant a été soumise à des prélèvements d'échantillons et à une analyse toutes les 24 heures. Les
30 compositions de lubrifiants usagées ont été évaluées en ce qui concerne la réduction de l'oxydation par des méthodes bien connues dans ce domaine pour mesurer l'augmentation de viscosité cinématique ; les absorptions infrarouges de groupes carbonyle des produits d'oxydation de l'huile ; la
35 teneur en plomb de l'huile et la teneur en cuivre de l'huile.

En ce qui concerne les résultats de l'augmentation de viscosité, plus l'augmentation de viscosité est forte, moins une composition de lubrifiant particulière est stable à l'oxydation. Les résultats sont présentés sur les tableaux 1 et 2 ci-dessous. En ce qui concerne les résultats d'absorption de groupes carbonyle par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), plus l'absorption des groupes carbonyle est forte, moins la protection contre l'oxydation qu'une composition de lubrifiant particulière confère à la machine est grande.

TABLEAU 1 - Augmentation de viscosité

		Pourcentage d'augmentation de viscosité cinématique à 100°C						
		Exemples n°						
		Temps d'essai	1	1A	2	2A	3	3A
15	0 h	0	0	0	0	0	0	0
	24 h	2,76	2,79	2,83	3,56	1,73	4,41	-1,24
	48 h	4,18	5,19	4,38	5,97	3,59	18,1	0,83
	72 h	6,74	6,99	6,27	8,59	6,18	48,45	3,09
20	80 h	6,54	7,92	6,47	9,46	6,91	43,38	3,3
	96 h	7,35	9,45	7,75	11,48	8,98	63,33	5,85
	120 h	8,96	11,98	10,31	14,5	12,5	106,19	11,69

TABLEAU 2 - Augmentation de la teneur en groupes carbonyle

		Absorption des groupes carbonyle par FTIR, abs/cm @ 1710 cm ⁻¹						
		Exemples n°						
Temps d'essai		1	1A	2	2A	3	3A	4A
30	0 h	0	0	0	0	0	0	0
	24 h	6,99	9,93	6,90	11,23	7,93	21,42	5,72
	48 h	8,69	13,44	9,83	16,54	12,68	61,10	10,88
	72 h	10,84	17,34	12,56	22,05	18,08	118,04	17,11
	80 h	11,63	18,44	13,34	21,31	19,41	130,86	19,09
35	96 h	13,11	21,25	15,78	26,57	24,45	164,27	25,66
	120 h	15,97	24,67	18,90	30,76	30,27	191,36	37,87

Comme le montre le tableau 1, les exemples de compositions 1, 2 et 3 illustrent chacun une plus faible augmentation de viscosité, par comparaison avec les exemples comparatifs 1A, 2A et 3A, ce qui indique que le
5 dérivé de 1,2,4-triazole des exemples de compositions a amélioré la stabilité à l'oxydation des compositions de lubrifiants. En outre, les exemples de compositions 1 et 2 ont présenté une plus faible augmentation de viscosité, et l'exemple 3 a présenté une augmentation de viscosité
10 comparable, lors de la comparaison avec l'exemple comparatif 4, ce qui indique également de bonnes performances de stabilité à l'oxydation en utilisant les formulations de dérivés comprenant un dérivé de 1,2,4-triazole.

15 Comme le montre le tableau 2, les exemples de compositions 1, 2 et 3 ont mis en évidence chacune une plus faible absorption des groupes carbonyle, par comparaison avec les exemples comparatifs 1A, 2A et 3A, ce qui indique que le dérivé de 1,2,4-triazole des exemples de
20 compositions a augmenté la protection contre l'oxydation des compositions de lubrifiants. En outre, les exemples de compositions 1 et 2 ont présenté une plus faible absorption des groupes carbonyle, et l'exemple 3 a présenté une absorption comparable des groupes carbonyle, lors de la
25 comparaison avec l'exemple comparatif 4, ce qui indique également de bonnes performances de protection contre l'oxydation au moyen des formulations comprenant un dérivé de triazole.

Les tableaux 3 et 4 présentent les résultats d'essai
30 en ce qui concerne les teneurs en plomb et en cuivre des exemples de formulations ci-dessus. Comme le montrent les tableaux 3 et 4, les exemples de compositions 1, 2 et 3 ont illustré chacune des teneurs substantiellement plus basses en cuivre et en plomb, par comparaison avec les exemples
35 comparatifs 1A, 2A et 3A, ce qui indique que le dérivé de 1,2,4-triazole des exemples de compositions a joué le rôle

d'inhibiteur efficace de la corrosion du plomb et du cuivre dans les compositions de lubrifiants. En outre, les exemples de compositions 1 et 2 avaient des teneurs en plomb et en cuivre substantiellement inférieures, par comparaison avec l'exemple comparatif 4A, ce qui indique également une protection efficace contre la corrosion du plomb et du cuivre au moyen des formulations comprenant un dérivé de 1,2,4-triazole de la présente invention.

TABLEAU 3 - Augmentation de la teneur en plomb de l'huile

Temps d'essai	Teneur en plomb de l'huile (millionièmes)						
	Exemples n°						
	1	1A	2	2A	3	3A	4A
0 h	0	0	0	0	0	0	0
24 h	14	35	4	19	2	82	31
48 h	19	79	13	110	27	1519	40
72 h	37	288	46	534	262	3466	158
80 h	51	435	71	783	454	4109	297
96 h	115	878	194	1539	1155	5622	909
120 h	332	1886	584	3111	2963	7749	2868

TABLEAU 4 - Augmentation de la teneur en cuivre de l'huile

Temps d'essai	Teneur en cuivre de l'huile (millionièmes)						
	Exemples n°						
	1	1A	2	2A	3	3A	4A
0 h	0	0	0	0	0	0	0
24 h	1	5	1	4	1	12	4
48 h	1	6	1	6	1	33	5
72 h	2	8	2	8	2	49	7
80 h	2	8	2	9	3	61	8
96 h	3	10	3	11	5	94	12
120 h	4	14	4	17	12	161	21

Le tableau 5 présente la perte réelle de plomb des éprouvettes métalliques utilisées dans le test d'Oxidation Ethyl précité au bout de 120 heures. Ces résultats indiquent que les exemples de compositions contenant le dérivé de 1,2,4-triazole ont conféré une excellente

protection du plomb, par comparaison avec les compositions comparatives.

TABLEAU 5 - Perte de poids d'éprouvettes en plomb

5	Perte de poids d'éprouvettes en plomb (% à 120 heures)						
	Exemples n°						
	1	1A	2	2A	3	3A	4A
% de plomb perdu	0,90	5,12	1,58	8,39	7,95	22,63	7,69

10 EXEMPLE 5

L'exemple 5 comprenait 0,025 % en poids d'un dérivé de 1,2,4-triazole (Irgamet® 30 de Ciba) ; une formulation d'additifs 1 dépourvue de ZDDP, du commerce, contenant un aminoguanidine-monooléamide (AGMO) comprenant un groupe alkyle insaturé ; et une huile de base.

EXEMPLE COMPARATIF 5A

La formulation de l'exemple 5, dépourvue de dérivé de 1,2,4-triazole.

EXEMPLE COMPARATIF 6A

20 L'exemple comparatif 4 comprenait une formulation d'additifs 2 dépourvue de ZDDP, disponible dans le commerce, qui est différente de la formulation d'additifs 1, et une huile de base.

Les compositions de lubrifiants des exemples 5, 5A et 25 6A ont été soumises à un test Oxidation Ethyl. De l'oxygène a été passé par barbotage à travers un tube à essai contenant une de trois portions d'échantillon différentes d'un palier pour moteurs Diesel à vitesse moyenne GE. Les paliers GE avaient une structure multicouche, la couche 30 supérieure étant constituée d'un alliage plomb / étain très mince (90 % de plomb, 10 % d'étain) ; une deuxième couche au-dessous de la couche supérieure, comprenant un alliage cuivre / étain / plomb (2,5 % en poids de cuivre, 10 % en poids d'étain et 87,5 % en poids de plomb) ; et une troisième 35 couche au-dessous de la deuxième couche, la troisième couche ayant une composition hétérogène comprenant 25 % en poids de

plomb dans un alliage constitué de bronze (70 + % en poids de cuivre, 2 + % en poids d'étain).

Chacune des couches du palier a été testée en ce qui concerne la protection contre la corrosion avec et sans le triazole en utilisant les portions suivantes d'échantillons de palier : (1) la portion de palier 1 (B1), qui comprenait seulement la couche supérieure d'alliage plomb / étain exposée ; (2) la portion de palier 2 (B2), de laquelle la couche supérieure d'alliage plomb / étain avait été éliminée, ce qui fait que seule la deuxième couche d'alliage cuivre / étain / plomb était exposée ; et (3) la portion de palier 3 (B3), de laquelle la couche supérieure d'alliage plomb / étain et la deuxième couche d'alliage constituée d'alliage cuivre / étain / plomb avaient été éliminées, ce qui fait que seule la troisième couche hétérogène était exposée.

Chacune des portions de palier des types B1, B2 et B3 a été testée dans la totalité des trois compositions de lubrifiants des exemples 5, 5A et 6A ci-dessus en suspendant une portion de palier de chaque type dans un tube à essai contenant une des compositions de lubrifiants des exemples 5, 5A and 6A. Une éprouvette en plomb a été également testée dans la même composition utilisée pour tester chaque portion de palier, les résultats obtenus étant indiqués sur le tableau 6 sous le nom de "éprouvettes en plomb associées pour B1, B2, B3". Un condenseur à air a retenu la plus grande partie des substances volatiles, et la composition de lubrifiant a été soumise à un prélèvement d'échantillon et à une analyse toutes les 24 heures. Les compositions de lubrifiants usagées ont été évaluées en ce qui concerne la limitation de l'oxydation par des méthodes bien connues dans ce domaine pour mesurer l'augmentation de viscosité cinématique ; les absorptions infrarouges de groupes carbonyle des produits d'oxydation de l'huile ; la teneur en plomb de l'huile et la teneur en cuivre de l'huile. Les résultats sont présentés sur les tableaux 6 à 9 ci-dessous.

TABLEAU 6 - TENEUR EN PLOMB DE L'HUILE USAGEE MILLIONNEMES)

Temps d'essai (heures)	Teneur en plomb de l'huile usagée pour les compositions de l'exemple 5				Teneur en plomb de l'huile usagée pour les compositions de l'exemple 5A				Teneur en plomb de l'huile usagée pour les compositions de l'exemple 6A			
	B1	B2	B3	Eprouvettes en plomb associées pour B1, B2, B3	B1	B2	B3	Eprouvettes en plomb associées pour B1, B2, B3	B1	B2	B3	Eprouvettes en plomb associées pour B1, B2, B3
24	1	1	1	7, 3, 10	1	1	1	18, 20, 26	1	0	3	23, 24, 28
48	2	0	0	21, 9, 18	0	4	0	54, 70, 64	0	1	2	32, 30, 34
72	2	1	1	79, 52, 41	6	8	11	285, 432, 267	3	6	12	226, 270, 92
80	2	1	3	125, 89, 57	8	11	23	430, 635, 396	6	9	24	455, 556, 179
96	5	4	11	288, 204, 116	12	14	64	813, 1261, 666	12	15	72	1278, 1593, 495
120	10	7	50	720, 602, 308	18	22	148	1633, 2463, 1450	25	24	207	4318, 6070, 176

Le tableau 6 présente les résultats d'essai de teneur en plomb de l'huile usagée des exemples de formulations 5, 5A et 6A ci-dessus. Comme le montre le tableau 6, l'exemple de composition 5 a présenté une teneur en plomb substantiellement inférieure, par comparaison avec les exemples comparatifs 5A et 6A, ce qui indique que le dérivé de 1,2,4-triazole des exemples de compositions a joué le rôle d'inhibiteur efficace de corrosion du plomb dans les compositions de lubrifiants, aux concentrations de 0,025 % utilisées.

Le tableau 7 ci-dessous présente la perte réelle de plomb, en milligrammes, des éprouvettes métalliques utilisées dans le test Oxidation Ethyl précité pour les exemples 5, 5A et 6A au bout de 120 heures. Ces résultats indiquent que l'exemple de composition 5 contenant le dérivé de 1,2,4-triazole a conféré une excellente protection du plomb, par comparaison avec les compositions comparatives.

TABEAU 7 - Perte de poids de plomb des paliers et des éprouvettes

	Exemple 5				Exemple 5A				Exemple 6A			
	B1	B2	B3	Eprouvettes en plomb associées pour B1, B2, B3	B1	B2	B3	Eprouvettes en plomb associées pour B1, B2, B3	B1	B2	B3	Eprouvettes en plomb associées pour B1, B2, B3
Perte de poids de plomb (mg à 120 heures)	2,8	4,0	13,7	183, 369, 80	5,5	5,7	39,3	427, 647, 381	6,9	6,6	56,1	1121, 1575, 455

Comme le montre le tableau 8, l'exemple de composition 5 a présenté une augmentation de viscosité inférieure, par comparaison avec l'exemple comparatif 5A, ce qui indique que le dérivé de 1,2,4-triazole des exemples de compositions a amélioré la stabilité à l'oxydation des compositions de lubrifiants. En outre, l'exemple de composition 5 a présenté une plus faible augmentation de viscosité, par comparaison avec l'exemple comparatif 6A, ce qui indique également de bonnes performances de stabilité à l'oxydation obtenues au moyen des formulations comprenant un dérivé de triazole.

TABLEAU 8 - Augmentation de viscosité

	Exemple 5				Exemple 5A				Exemple 6A			
	B1	B2	B3	Eprouvettes en plomb associées pour B1, B2, B3	B1	B2	B3	Eprouvettes en plomb associées pour B1, B2, B3	B1	B2	B3	Eprouvettes en plomb associées pour B1, B2, B3
% d'augmentation de viscosité à 120 heures	10,1	9,9	8,6	10,0, 9,9, 9,3	12,7	16,9	11,9	12,5, 14,7, 13,3	15,5	16,2	10,2	15,6, 20,5, 11,0

Comme le montre le tableau 9, l'exemple de composition 5 a présenté une plus faible absorption des groupes carbonyle, par comparaison avec l'exemple comparatif 5A, ce qui indique que le dérivé de 1,2,4-triazole des exemples de compositions a augmenté la protection contre l'oxydation des compositions de lubrifiants. En outre, l'exemple de composition 5 a présenté une plus faible absorption des groupes carbonyle, par comparaison avec l'exemple comparatif 6A, ce qui indique également une bonne protection contre l'oxydation.

TABLEAU 9 - Augmentation de la teneur en groupes carbonyle
(absorption des groupes carbonyle par FTIR)

	Exemple 5				Exemple 5A				Exemple 6A			
	B1	B2	B3	Eprouvettes en plomb associées pour B1, B2, B3	B1	B2	B3	Eprouvettes en plomb associées pour B1, B2, B3	B1	B2	B3	Eprouvettes en plomb associées pour B1, B2, B3
Absorption des groupes carbonyle Abs/cm à 1710 cm ⁻¹ à 120 heures	21	20	17	21, 19, 19	28	37	25	25, 27, 27	51	51	51	49, 58, 36

On notera que, de la manière utilisée dans la présente invention, les formes "un", "une", "le" et "la" comprennent les références au pluriel, sauf limitation expresse et sans équivoque à une référence. Ainsi, par exemple, la référence à "un antioxydant" comprend la référence à deux ou plus de deux antioxydants différents. De la manière utilisée dans la présente invention, le terme "inclus" et ses variantes grammaticales sont destinés à être non limitatifs, de telle sorte que la mention d'éléments dans une liste ne soit pas à l'exclusion d'autres éléments similaires qui peuvent être substitués ou ajoutés aux éléments énumérés.

Aux fins de la présente invention, sauf indication contraire, il doit être entendu que toutes les valeurs numériques exprimant des quantités, des pourcentages ou des proportions, et les autres valeurs numériques utilisées
5 dans la présente invention, sont modifiées dans tous les cas par le terme "environ". En conséquence, sauf indication contraire, les paramètres numériques indiqués dans la présente invention sont des approximations qui peuvent varier en fonction des propriétés désirées que l'on cherche
10 à obtenir dans la présente invention. Dans tous les cas, chaque paramètre numérique doit être au moins considéré à la lumière du nombre de chiffres significatifs indiqués et en appliquant la technique usuelle d'arrondissement.

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite
15 qu'à titre explicatif, mais nullement limitative, et que de nombreuses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

REVENDICATIONS

1. Composition de formulation d'additifs, caractérisée en ce qu'elle comprend :

un diluant ; et

5 un dérivé de triazole à substituant hydrocarbyle,
sous réserve que le dérivé de triazole ne soit pas un alkyl-bis-3-amino-1,2,4-triazole ou une oléyl-1,2,4-triazole-3-amine, et

10 sous réserve supplémentaire que la composition soit pratiquement dépourvue de composés contenant du phosphore.

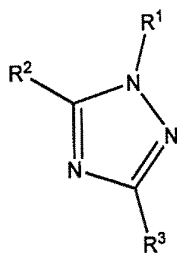
2. Composition de formulation d'additifs suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le dérivé de triazole est présent en une quantité comprise dans l'intervalle de 0,1 % en poids à 5 % en poids par rapport
15 au poids total de la composition de formulation d'additifs.

3. Composition de formulation d'additifs suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs additifs supplémentaires choisis entre des dispersants, des détergents, des agents anti-usure, des antioxydants supplémentaires, des agents
20 améliorant l'indice de viscosité, des agents abaissant le point d'écoulement, des inhibiteurs de corrosion, des additifs antirouille, des inhibiteurs de moussage, des agents antigonflement et des modificateurs de frottement.

4. Composition de formulation d'additifs suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le dérivé de triazole est un dérivé de 1,2,4-triazole.
25

5. Composition de formulation d'additifs suivant la revendication 4, caractérisée en ce que le dérivé de 1,2,4-triazole est un composé de formule (I) :

30

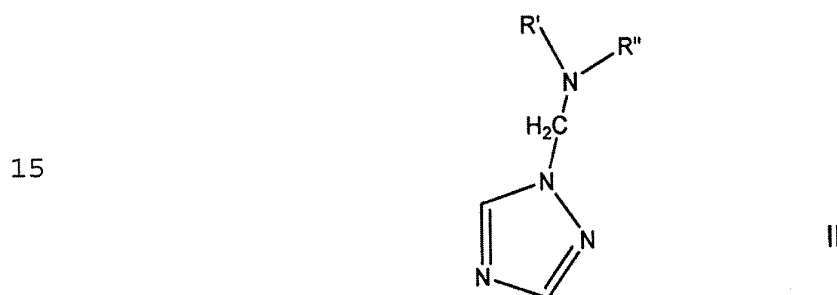


I

dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 sont choisis indépendamment entre un atome d'hydrogène et un groupe hydrocarbyle ayant au moins 3 atomes de carbone.

5 6. Composition de formulation d'additifs suivant la revendication 5, caractérisée en ce que R^1 représente un groupe hydrocarbyle linéaire ou ramifié et R^2 et R^3 représentent des atomes d'hydrogène.

7. Composition de formulation d'additifs suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le dérivé de triazole est un composé de formule (II) :



20 dans laquelle R' et R'' sont choisis indépendamment entre un atome d'hydrogène et un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_2 à C_{50} , sous réserve qu'au moins un des groupes R' et R'' ne représente pas un atome d'hydrogène.

8. Composition de formulation d'additifs suivant la revendication 7, caractérisée en ce que R' et R'' sont
25 choisis indépendamment parmi les groupes alkyle linéaires ou ramifiés en C_4 à C_{12} .

9. Composition de lubrifiant, caractérisée en ce qu'elle comprend :

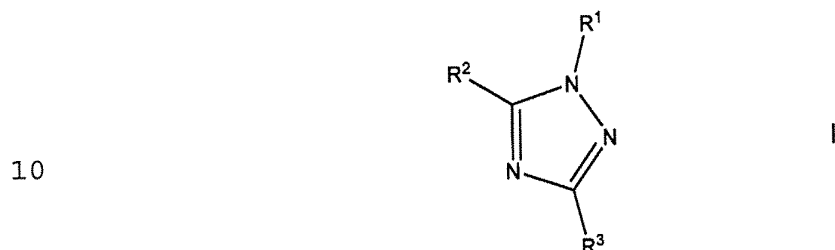
une quantité dominante d'une huile de base ; et
30 une petite quantité d'un dérivé de triazole à substituant hydrocarbyle,

sous réserve que le dérivé de triazole ne soit pas un alkyl-bis-3-amino-1,2,4-triazole ou une oléyl-1,2,4-triazole-3-amine, et

35 sous réserve supplémentaire que la composition soit pratiquement dépourvue de composés contenant du phosphore.

10. Composition de lubrifiant suivant la revendication 9, caractérisée en ce que le dérivé de triazole est un dérivé de 1,2,4-triazole.

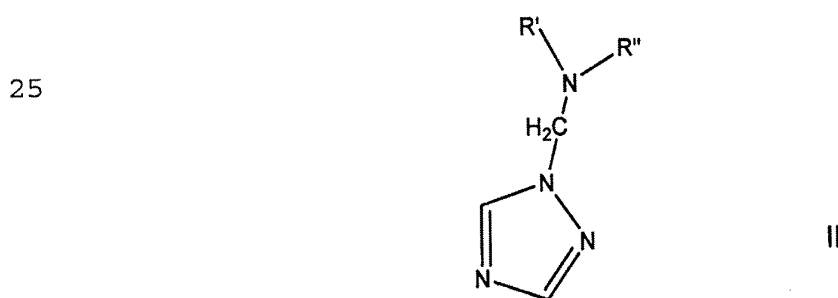
11. Composition de lubrifiant suivant la revendication 10, caractérisée en ce que le dérivé de 1,2,4-triazole est un composé de formule (I) :



15 dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 sont choisis indépendamment entre un atome d'hydrogène et un groupe hydrocarbyle ayant 3 atomes de carbone.

12. Composition de lubrifiant suivant la revendication 11, caractérisée en ce que R^1 représente un groupe hydrocarbyle linéaire ou ramifié et R^2 et R^3 représentent des atomes d'hydrogène.

13. Composition de lubrifiant suivant la revendication 9, caractérisée en ce que le dérivé de triazole est un composé de formule (II) :



30 dans laquelle R' et R'' sont choisis indépendamment entre un atome d'hydrogène et un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_2 à C_{50} , sous réserve qu'au moins un des groupes R' et R'' ne représente pas un atome d'hydrogène.

14. Composition de lubrifiant suivant la revendication 13, caractérisée en ce que R' et R'' sont choisis

indépendamment parmi des groupes alkyle linéaires ou ramifiés en C₄ à C₁₂.

15 15. Composition de lubrifiant suivant la revendication 9, caractérisée en ce que le dérivé de triazole est présent en une quantité comprise dans l'intervalle de 0,005 % en poids à 0,5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

10 16. Composition de lubrifiant suivant la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi dans le groupe consistant en des dispersants, des agents antiusure, des antioxydants, des modificateurs de frottement, des agents antimousse, des agents abaissant le point d'écoulement et des agents améliorant l'indice de viscosité.

15 17. Procédé pour améliorer la protection contre la corrosion du plomb d'une composition de lubrifiant, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape consistant à fournir à une machine une composition de lubrifiant comprenant une quantité dominante d'une huile de base ; et
20 une petite quantité d'un dérivé de triazole, sous réserve que le dérivé de triazole ne soit pas un alkyl-bis-3-amino-1,2,4-triazole ou une oléyl-1,2,4-triazole-3-amine, et sous réserve supplémentaire que la composition soit pratiquement dépourvue de composés contenant du phosphore,

25 dans lequel la composition de lubrifiant confère une protection améliorée contre la corrosion du plomb, par comparaison avec la même composition qui est dépourvue du dérivé de triazole, lorsque les deux compositions sont utilisées dans les mêmes conditions de fonctionnement de la
30 machine pendant la même période de temps.

18. Procédé suivant la revendication 17, caractérisé en ce que le dérivé de triazole est un dérivé de 1,2,4-triazole.

35 19. Procédé suivant la revendication 17, caractérisé en ce que la machine est choisie dans le groupe consistant en des moteurs à combustion interne à allumage par

étincelle et des moteurs à combustion interne à allumage par compression.

20. Procédé suivant la revendication 19, caractérisé en ce que le moteur est choisi dans le groupe consistant en
5 des moteurs Diesel, des moteurs marins, des moteurs rotatifs, des moteurs de turbines, des moteurs de locomotives, des moteurs de propulsion, des moteurs à pistons pour aviation, des moteurs stationnaires de production de puissance, des moteurs de production de
10 puissance continue, des moteurs comprenant des pièces en argent et des moteurs comprenant des pièces en plomb.

21. Procédé suivant la revendication 17, caractérisé en ce que la machine est un moteur Diesel à vitesse moyenne.

15 22. Procédé pour faire fonctionner une machine, comprenant l'étape consistant à fournir à une machine une composition de lubrifiant comprenant une quantité dominante d'une huile de base ; et une petite quantité d'un dérivé de triazole, sous réserve que le dérivé de triazole ne soit
20 pas un alkyl-bis-3-amino-1,2,4-triazole ou une oléyl-1,2,4-triazole-3-amine, et sous réserve en outre que la composition soit pratiquement dépourvue de composés contenant du phosphore.

23. Procédé suivant la revendication 22, caractérisé
25 en ce que la machine est choisie dans le groupe consistant en des moteurs à combustion interne à allumage par étincelle et des moteurs à combustion interne à allumage par compression.

24. Procédé suivant la revendication 23, caractérisé
30 en ce que le moteur est choisi dans le groupe consistant en des moteurs Diesel, des moteurs marins, des moteurs rotatifs, des moteurs de turbines, des moteurs de locomotives, des moteurs de propulsion, des moteurs à pistons pour aviation, des moteurs stationnaires de
35 production de puissance, des moteurs de production de

puissance continue, des moteurs comprenant des pièces en argent et des moteurs comprenant des pièces en plomb.

25. Procédé suivant la revendication 22, caractérisé en ce que la machine est un moteur Diesel à vitesse
5 moyenne.

26. Procédé pour lubrifier au moins une pièce mobile d'une machine, caractérisé en ce qu'il comprend :

la mise en contact d'au moins une pièce mobile avec une composition de lubrifiant comprenant une quantité
10 dominante d'une huile de base ; et une petite quantité d'un dérivé de triazole ;

sous réserve que le dérivé de triazole ne soit pas un alkyl-bis-3-amino-1,2,4-triazole ou une oléyl-1,2,4-triazole-3-amine, et sous réserve supplémentaire que la
15 composition soit pratiquement dépourvue de composés contenant du phosphore.

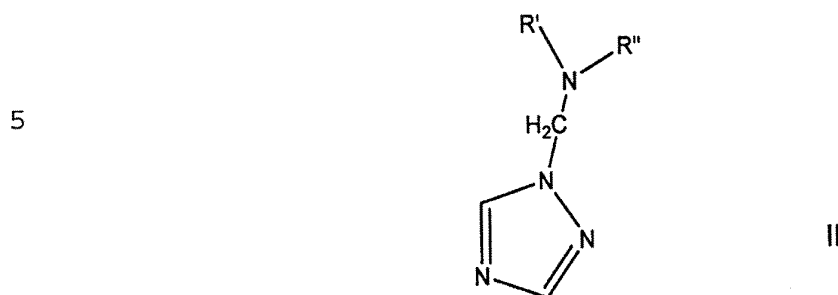
27. Procédé suivant la revendication 26, caractérisé en ce que la machine est choisie dans le groupe consistant en des moteurs à combustion interne à allumage par
20 étincelle et des moteurs à combustion interne à allumage par compression.

28. Procédé suivant la revendication 27, caractérisé en ce que le moteur est choisi dans le groupe consistant en des moteurs Diesel, des moteurs marins, des moteurs
25 rotatifs, des moteurs de turbines, des moteurs de locomotives, des moteurs de propulsion, des moteurs à pistons pour aviation, des moteurs stationnaires de production de puissance, des moteurs de production de puissance continue, des moteurs comprenant des pièces en
30 argent et des moteurs comprenant des pièces en plomb.

29. Procédé suivant la revendication 26, caractérisé en ce que la machine est un moteur Diesel à vitesse moyenne.

30. Composition de formulation d'additifs,
35 caractérisée en ce qu'elle comprend :
un diluant ; et

un dérivé de triazole de formule (II) :



10 dans laquelle R' et R'' sont choisis indépendamment entre un atome d'hydrogène et un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C₂ à C₅₀, sous réserve qu'au moins un des groupes R' et R'' ne représente pas un atome d'hydrogène.

15 31. Composition de formulation d'additifs suivant la revendication 30, caractérisée en ce que la formulation d'additifs est pratiquement dépourvue de dialkyl-dithiophosphates de zinc.

20 32. Composition de formulation d'additifs suivant la revendication 30, caractérisée en ce que le dérivé de triazole est présent en une quantité comprise dans l'intervalle de 0,1 % en poids à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition de formulation d'additifs.

25 33. Composition de formulation d'additifs suivant la revendication 30, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs additifs supplémentaires choisis entre des dispersants, des détergents, des agents anti-usure, des antioxydants supplémentaires, des agents améliorant l'indice de viscosité, des agents abaissant le point d'écoulement, des inhibiteurs de corrosion, des additifs antirouille, des inhibiteurs de moussage, des agents antigonflement et des modificateurs de frottement.

30 34. Composition de formulation d'additifs suivant la revendication 30, caractérisée en ce que R' et R'' sont choisis indépendamment parmi des groupes alkyle linéaires ou ramifiés en C₄ à C₁₂.

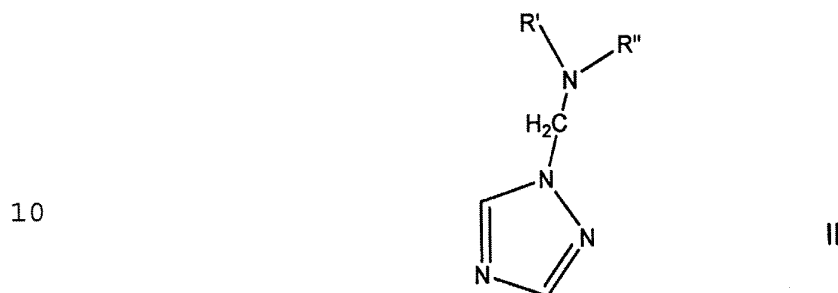
35

35. Composition de lubrifiant, caractérisée en ce qu'elle comprend :

une quantité dominante d'une huile de base ; et

une petite quantité d'un dérivé de triazole de formule

5 (II) :



15 dans laquelle R' et R'' sont choisis indépendamment entre un atome d'hydrogène et un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C₂ à C₅₀, sous réserve qu'au moins un des groupes R' et R'' ne représente pas un atome d'hydrogène.

36. Composition de lubrifiant suivant la revendication 35, caractérisée en ce qu'elle est pratiquement dépourvue de dialkyldithiophosphate de zinc.

20 37. Composition de lubrifiant suivant la revendication 35, caractérisée en ce que R' et R'' sont choisis indépendamment parmi des groupes alkyle linéaires ou ramifiés en C₄ à C₁₂.

25 38. Composition de lubrifiant suivant la revendication 35, caractérisée en ce que le dérivé de triazole est présent en une quantité comprise dans l'intervalle de 0,005 % en poids à 0,5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

30 39. Composition de lubrifiant suivant la revendication 35, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi dans le groupe consistant en des dispersants, des agents antiusure, des antioxydants, des modificateurs de frottement, des agents antimousse, des agents abaissant le point d'écoulement et des agents
35 améliorant l'indice de viscosité.