



(11) **EP 4 073 211 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

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

27.11.2024 Bulletin 2024/48

(21) Numéro de dépôt: **20820953.6**

(22) Date de dépôt: **11.12.2020**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
C10M 161/00 (2006.01)

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
(C-Sets disponibles)
C10M 161/00; C10M 2203/1025; C10M 2205/02;
C10M 2205/0285; C10M 2205/04; C10M 2207/282;
C10M 2207/283; C10M 2209/084; C10M 2209/102;
C10M 2209/103; C10M 2217/044; C10N 2020/04;
C10N 2030/06; C10N 2040/25 (Cont.)

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/EP2020/085684

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2021/116368 (17.06.2021 Gazette 2021/24)

(54) **COMPOSITION LUBRIFIANTE POUR LIMITER LE FROTTEMENT**

SCHMIERMITTELZUSAMMENSETZUNG ZUR REIBUNGSBEGRENZUNG

LUBRICANT COMPOSITION FOR LIMITING FRICTION

(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: **13.12.2019 FR 1914389**

(43) Date de publication de la demande:
19.10.2022 Bulletin 2022/42

(73) Titulaire: **TotalEnergies OneTech
92400 Courbevoie (FR)**

(72) Inventeurs:

• **DEBORD, Mickael
69230 SAINT GENIS LAVAL (FR)**

• **CHARRIN, Catherine
69510 MESSIMY (FR)**

(74) Mandataire: **Lavoix
2, place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cedex 09 (FR)**

(56) Documents cités:
**WO-A1-2018/144166 FR-A1- 2 992 655
US-A1- 2017 275 555 US-A1- 2019 292 483**

EP 4 073 211 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).

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
(Cont.)

C-Sets

C10M 2203/1025, C10N 2020/02

Description

[0001] La présente demande concerne de nouvelles compositions lubrifiantes, notamment pour réduire le frottement entre des pièces mécaniques, de préférence entre deux pièces d'un moteur, tel qu'un moteur de véhicule. Par exemple, les compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent être utilisées pour lubrifier un moteur à combustion interne, notamment un moteur de véhicule, en particulier de véhicule automobile.

[0002] Les lubrifiants ont pour objectif de réduire les phénomènes de friction et d'usure des pièces mécaniques, notamment dans les moteurs de véhicules, et plus particulièrement de véhicules automobiles.

[0003] Pour réduire ces phénomènes de friction, il est connu d'incorporer des modificateurs de frottements dans les lubrifiants.

[0004] Parmi les modificateurs de frottements, les composés organomolybdène représentent une famille de composés dont les propriétés de réduction des phénomènes de friction ont été largement décrites. Toutefois, il est connu de l'homme du métier que l'utilisation de composés organomolybdène, notamment de composés organomolybdène comprenant un groupement dithiocarbamate, peut provoquer une aggravation des phénomènes d'usure de pièces mécaniques. D'autres solutions ont alors été proposées pour réduire les frottements entre deux pièces mécaniques.

[0005] Parmi ces autres solutions, des modificateurs de frottement organique polymérique sont actuellement parfois utilisés. A titre de modificateurs de frottement organique polymérique, on peut citer le produit de réaction d'une polyoléfine éventuellement fonctionnalisée, d'un polyéther, d'un polyol et d'un groupe terminal acide carboxylique. Le document WO2011/107739 décrit des modificateurs de frottement organique polymérique.

[0006] Ce type de modificateur de frottement polymérique permet d'atteindre des coefficients de frottement entre pièces mécaniques qui restent parfois trop élevés pour les applications envisagées. D'autres types de modificateurs de frottement polymériques incorporés dans des compositions lubrifiantes sont décrits dans les documents US 2017/0275555, FR 2992 655 et US 2019/0292483.

[0007] Il existe donc un intérêt tout particulier dans la fourniture de compositions lubrifiantes permettant de réduire le frottement entre pièces mécaniques.

[0008] Un objectif de la présente demande est de fournir des compositions lubrifiantes permettant de réduire le frottement entre des pièces mécaniques.

[0009] D'autres objectifs encore apparaîtront à la lecture de la description de l'invention qui suit.

[0010] Ces objectifs sont remplis par la présente invention qui fournit une composition lubrifiante comprenant, par rapport au poids total de la composition lubrifiante :

- au moins une huile de base ;
- de 0,005 à 10% en poids d'au moins un modificateur de frottement organique polymérique ; et
- de 0,005 à 10% en poids d'au moins un ester qui est un triester d'acide citrique et d'un monoalcool présentant de 1 et 10 atomes de carbone,

ledit modificateur de frottement organique polymérique étant le produit de réaction entre :

- a) au moins une sous-unité polymère hydrophobe qui comprend un polymère hydrophobe choisi parmi les polyoléfines, les polyacryliques et les polystyrènes;
- b) au moins une sous-unité polymère hydrophile qui comprend un polymère hydrophile choisi parmi les polyéthers, les polyesters et les polyamides ;
- c) éventuellement au moins un fragment de squelette capable de lier ensemble des sous-unités polymères; et
- d) éventuellement un groupe de terminaison de chaîne.

[0011] Plus particulièrement, les inventeurs ont découvert de manière surprenante que la combinaison d'un modificateur de frottement organique polymérique du type précité et d'un ester du type précité permettait d'améliorer de manière significative le coefficient de frottement entre des pièces mécaniques.

[0012] En effet, il a été découvert par les inventeurs que l'ester choisi parmi les triesters d'acide citrique et de monoalcools présentant de 1 à 10 atomes de carbone permet de booster de manière surprenante l'effet du modificateur de frottement organique polymérique.

[0013] De préférence, le modificateur de frottement organique polymérique présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 1000 à 30000 Daltons, préférentiellement allant de 1500 à 25000 Daltons, avantageusement allant de 2000 à 20000 Daltons. La masse moléculaire moyenne en poids peut être mesurée par chromatographie d'exclusion stérique.

[0014] Selon un mode de réalisation de l'invention, le modificateur de frottement organique polymérique est tel que défini dans la demande WO2011/107739.

[0015] De préférence, la sous-unité polymère hydrophobe du modificateur de frottement organique polymérique com-

prend un polymère hydrophobe dérivé d'un polymère d'une mono-oléfine comprenant 2 à 6 atomes de carbone, ladite mono-oléfine étant de préférence choisi parmi l'éthylène, le propylène, le butène et l'isobutène, plus préférablement étant l'isobutène, et ledit polymère d'une mono-oléfine contenant une chaîne de 15 à 500, de préférence de 50 à 200 atomes de carbone.

- 5 **[0016]** La sous-unité polymère hydrophile du modificateur de frottement organique polymérique comprend un polymère hydrophile choisi parmi les polyéthers, les polyamides et les polyesters, de préférence choisi parmi les polyéthers.
- [0017]** La sous-unité polymère hydrophile est, de préférence, linéaire ou ramifiée.
- [0018]** Le polyester est par exemple choisi parmi le polyéthylène téréphtalate, le polylactide et la polycaprolactone.
- [0019]** Le polyéther est par exemple choisi parmi les polyglycérols et les polyalkylènes glycol.
- 10 **[0020]** Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la sous-unité polymère hydrophile comprend un polymère hydrophile qui est un polymère d'un alkylène glycol soluble dans l'eau. De préférence, la sous-unité polymère hydrophile comprend un polymère hydrophile qui est un polyéthylène glycol (PEG), de préférence un PEG ayant un poids moléculaire variant de 300 à 5 000 Daltons, de manière avantageuse variant de 400 à 1 000 Daltons, en particulier variant de 400 à 800 Daltons.
- 15 **[0021]** Par exemple, la sous-unité polymère hydrophile comprend un polymère hydrophile choisi parmi le PEG₄₀₀, le PEG₆₀₀ et le PEG₁₀₀₀.
- [0022]** Selon un autre mode de réalisation, la sous-unité polymère hydrophile comprend un copolymère poly(éthylène-propylène glycol) ou poly(éthylène-butylène glycol).
- [0023]** Alternativement, la sous-unité polymère hydrophile comprend un polymère hydrophile choisi parmi les polyéthers et les polyamides dérivés de diols et de diamines, respectivement, lesdits diols et diamines contenant au moins un groupement fonctionnel choisi parmi des groupements acides, par exemple un groupement acide carboxylique, des groupements sulfonyles par exemple un groupement sulfonylstyrène, des groupements amines, par exemple la tétraéthylènepentamine (TEPA) ou la polyéthylène imine (PEI), et des groupements hydroxyles, par exemple, des mono- ou copolymères à base de sucres.
- 20 **[0024]** Selon un mode de réalisation, certaines des sous-unités polymères hydrophobes et des sous-unités polymères hydrophiles peuvent être liées de manière à former des unités de copolymère séquencé. Les sous-unités polymères hydrophobes et les sous-unités polymères hydrophiles aptes à former des unités de copolymère séquencé comprennent des groupes fonctionnels qui leur permettent de se lier les uns aux autres.
- [0025]** De préférence, la sous-unité polymère hydrophobe comporte au moins un groupement diacide ou anhydride, ledit groupement diacide ou anhydride étant introduit dans la sous-unité polymère hydrophobe par réaction avec un diacide ou un anhydride insaturé, par exemple l'anhydride maléique. La sous-unité polymère hydrophobe comportant au moins un groupement diacide ou anhydride est apte à réagir par estérification avec une sous-unité polymère hydrophile à terminaison hydroxyle, par exemple un polyalkylèneglycol.
- 30 **[0026]** En variante, la sous-unité polymère hydrophobe comporte au moins un groupement époxyde, ledit groupement époxyde étant introduit dans la sous-unité polymère hydrophobe par une réaction d'époxydation avec un peracide, par exemple l'acide perbenzoïque ou peracétique. La sous-unité polymère hydrophobe comportant au moins un groupement époxyde est apte à réagir avec une sous-unité polymère hydrophile à terminaison hydroxyle et/ou acide.
- [0027]** Dans une autre variante encore, la sous-unité polymère hydrophobe comporte au moins une terminaison insaturée, ladite terminaison insaturée étant par réaction d'estérification entre au moins un groupement hydroxyle de la sous-unité polymère hydrophile et un acide monocarboxylique insaturé, par exemple des acides vinyliques, en particulier de l'acide acrylique ou méthacrylique. La sous-unité polymère hydrophobe comporte au moins une terminaison insaturée est apte à réagir par copolymérisation de radicaux libres avec une sous-unité polymère hydrophobe de type polyoléfine.
- 40 **[0028]** De manière préférentielle, la sous-unité polymère hydrophobe comprend un anhydride polyisobutylène succinique (PIBSA), ayant un poids moléculaire variant de 300 à 5000 Daltons, de préférence variant de 500 à 1500 Daltons, en particulier variant de 800 à 1200 Daltons. L'anhydride polyisobutylène succinique est issu de la maléinisation d'un polyisobutylène, en particulier issu de la réaction entre un polyisobutylène ayant un groupe terminal insaturé et de l'anhydride maléique.
- [0029]** Les unités de copolymère séquencé telles que décrites ci-dessus sont directement liées les unes aux autres.
- 50 **[0030]** Alternativement, les unités de copolymère séquencé, unités telles que décrites ci-dessus sont liées par ledit au moins un fragment de squelette.
- [0031]** Le fragment de squelette est choisi parmi les polyols et les acides polycarboxyliques, de préférence parmi les polyols.
- [0032]** Le polyol est choisi parmi les diols, les triols, les tétraols, les dimères ou trimères de diol, triol ou tétraol et les polymères à chaîne allongée de diol, triol ou tétraol.
- 55 **[0033]** De préférence, le polyol est choisi parmi le glycérol, le néopentyl glycol, le triméthyloléthane, le triméthylolpropane, le triméthylolbutane, le pentaerthritol, le dipentaerthritol, le tripentaerthritol et le sorbitol.
- [0034]** De manière avantageuse, le polyol est le glycérol.
- [0035]** L'acide polycarboxylique est choisi parmi les acides dicarboxyliques et les acides tricarboxyliques. De préfé-

rence, l'acide polycarboxylique est un acide dicarboxylique, préférentiellement un acide dicarboxylique à chaîne droite, plus préférentiellement un acide dicarboxylique ayant une longueur de chaîne comprise entre 2 et 10 atomes de carbone.

[0036] Avantageusement, l'acide polycarboxylique est choisi parmi l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique et l'acide maléique.

[0037] De manière avantageuse, l'acide polycarboxylique est l'acide adipique.

[0038] Alternativement, le fragment de squelette est choisi parmi les anhydrides alcénysucciniques (ASA) de faible poids moléculaire, de préférence parmi les anhydrides alcénysucciniques en C18.

[0039] Le choix du fragment de squelette capable de lier ensemble les unités de copolymère séquencé est adapté selon le cas où la liaison des unités se situe entre deux sous-unités polymères hydrophobes, entre deux sous-unités polymères hydrophiles ou entre une sous-unité polymère hydrophobe et une sous-unité polymère hydrophobe.

[0040] Les fragments de squelette compris dans le modificateur de frottement organique polymérique sont de nature identique ou différente.

[0041] Le nombre d'unités de copolymère séquencé comprises dans le modificateur de frottement organique polymérique varie de 1 à 20, de préférence de 1 à 15, préférentiellement de 1 à 10, avantageusement de 1 à 7.

[0042] Lorsque le produit de la réaction de production du modificateur de frottement organique polymérique se termine par un groupe réactif (par exemple les groupements hydroxyles du PEG), il peut être souhaitable ou utile dans certaines circonstances d'introduire un groupe de terminaison de chaîne à l'extrémité du produit de la réaction.

[0043] De préférence, le groupe de terminaison de chaîne est choisi parmi les acides carboxyliques gras, préférentiellement parmi les acides en C12 à C22, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, plus préférentiellement parmi l'acide laurique, l'acide érucique, l'acide isostéarique, l'acide palmitique, l'acide oléique et l'acide linoléique, avantageusement parmi l'acide palmitique, l'acide oléique et l'acide linoléique.

[0044] De préférence, le modificateur de frottement organique polymérique mis en oeuvre dans la présente invention a un indice d'acide inférieur à 20, préférentiellement inférieur à 15.

[0045] La réaction par laquelle est produit le modificateur de frottement organique polymérique mis en oeuvre dans la présente invention est un processus en une étape ou en plusieurs étapes.

[0046] Selon un mode de réalisation spécifique, le modificateur de frottement organique polymérique mis en oeuvre dans la présente invention est le produit de réaction d'une polyoléfine fonctionnalisée, d'un polyéther, d'un polyol et d'un groupe terminal acide carboxylique.

[0047] La composition lubrifiante selon l'invention comprend de 0,005 à 10% en poids, de préférence de 0,05 à 5% en poids, de préférence de 0,1 à 3% en poids, de préférence encore de 0,2 à 2% en poids, de modificateur(s) de frottement organique(s) polymérique(s) tels que définis ci-dessus, par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

[0048] La composition lubrifiante selon l'invention comprend de 0,005 à 10% en poids, de préférence de 0,05 à 5% en poids, de préférence de 0,1 à 3% en poids, de préférence encore de 0,2 à 2% en poids, d'au moins un ester du type précité, par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

[0049] Selon un mode de réalisation préféré, l'ester d'acide citrique est un triester d'acide citrique et d'un monoalcool présentant de 2 à 8 atomes de carbone.

[0050] Les alcools employés pour préparer l'ester d'acide citrique ou l'ester d'acide tartrique sont des alcools saturés ou insaturés, linéaires, cycliques ou ramifiés, éventuellement substitués par des groupements acides et/ou époxydes.

[0051] De préférence, l'alcool utilisé pour préparer l'ester d'acide citrique est linéaire et saturé et présente une chaîne hydrocarbonée constituée d'atomes de carbone et d'hydrogène. Autrement dit, selon un mode de réalisation particulier, l'alcool utilisé pour préparer l'ester d'acide citrique ou l'ester d'acide tartrique ne comprend pas d'hétéroatomes autres que ceux de la fonction hydroxyle.

[0052] On peut obtenir les esters d'acide citrique mis en oeuvre dans l'invention par des méthodes bien connues de l'homme du métier, par exemple en faisant réagir l'acide citrique avec un ou plusieurs alcools. Ces réactions chimiques, bien connues de l'homme du métier, peuvent avoir lieu avec ou sans catalyseur, avec ou sans solvant.

[0053] Selon un mode de réalisation, l'ester d'acide citrique est choisi parmi le triéthylcitrate, le tributylcitrate et leur mélange.

[0054] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'ester de la composition lubrifiante est un triester d'acide citrique et d'un monoalcool présentant de 2 à 8 atomes de carbone ; et

- leur mélange.

[0055] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'ester de la composition lubrifiante est choisi parmi le triéthylcitrate, le tributylcitrate et leur mélange.

[0056] La composition lubrifiante selon l'invention comprend une ou plusieurs huiles de base, de préférence en une quantité d'au moins 50% en poids, de préférence encore d'au moins 60% en poids, voire d'au moins 70% en poids, par rapport au poids total de la composition lubrifiante.

EP 4 073 211 B1

[0057] La ou les huiles de base peuvent être choisies parmi les huiles de base lubrifiantes minérale, synthétique ou naturelle, animale ou végétale, connues de l'Homme du métier.

[0058] Les huiles de base utilisées dans les compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent être des huiles d'origines minérales ou synthétiques appartenant aux groupes I à V selon les classes définies dans la classification API (ou leurs équivalents selon la classification ATIEL) (tableau 1) ou leurs mélanges.

[Table 1]

[0059]

Tableau 1

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

[0060] Les huiles de base minérales selon l'invention incluent tous types d'huiles de base obtenues par distillation atmosphérique et sous vide du pétrole brut, suivies d'opérations de raffinage telles qu'extraction au solvant, désalphaltage, déparaffinage au solvant, hydrotraitement, hydrocraquage, hydroisomérisation et hydrofinition.

[0061] Des mélanges d'huiles synthétiques et minérales peuvent également être employés.

[0062] Il n'existe généralement aucune limitation quant à l'emploi de bases lubrifiantes différentes pour réaliser les compositions lubrifiantes selon l'invention, si ce n'est qu'elles doivent avoir des propriétés, notamment de viscosité, indice de viscosité, teneur en soufre, résistance à l'oxydation, adaptées à leur utilisation.

[0063] Les huiles de bases des compositions lubrifiantes selon l'invention peuvent également être choisies parmi les huiles synthétiques, telles certains esters d'acides carboxyliques et d'alcools, et parmi les polyalphaoléfinés. Les polyalphaoléfinés utilisés comme huiles de base sont par exemple obtenues à partir de monomères comprenant de 4 à 32 atomes de carbone, par exemple à partir d'octène ou de décène, et dont la viscosité à 100 °C est comprise entre 1,5 et 15 mm².s⁻¹ selon la norme ASTM D445. Leur masse moléculaire moyenne est généralement comprise entre 250 et 3 000 selon la norme ASTM D5296.

[0064] Selon un mode de réalisation particulier, la composition lubrifiante selon l'invention comprend de 60 à 99,5% en poids d'huiles de base, de préférence de 70 à 99,5 % en poids d'huiles de base, par rapport au poids total de la composition.

[0065] De nombreux additifs additionnels peuvent être utilisés pour cette composition lubrifiante selon l'invention.

[0066] Les additifs additionnels préférés pour la composition lubrifiante selon l'invention sont choisis parmi les additifs détergents, les additifs anti-usure différents des additifs phospho-soufrés, les additifs modificateurs de frottement différents des modificateurs de frottement organiques polymériques définis ci-dessus, les additifs extrême pression, les dispersants, les améliorants du point d'écoulement, les agents anti-mousse, les épaississants et leurs mélanges.

[0067] Les phosphates d'amines sont des additifs anti-usure qui peuvent être employés dans la composition lubrifiante selon l'invention. Toutefois, le phosphore apporté par ces additifs peut agir comme poison des systèmes catalytiques des automobiles car ces additifs sont générateurs de cendres. On peut minimiser ces effets en substituant partiellement les phosphates d'amines par des additifs n'apportant pas de phosphore, tels que, par exemple, les polysulfures, notamment les oléfines soufrées.

[0068] De manière avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre de 0,01 à 6 % en masse, préférentiellement de 0,05 à 4 % en masse, plus préférentiellement de 0,1 à 2 % en masse par rapport à la masse totale de composition lubrifiante, d'additifs anti-usure et d'additifs extrême-pression.

[0069] De préférence, la composition lubrifiante selon l'invention comprend, par rapport au poids total de composition lubrifiante :

- au moins 50% en poids, de préférence au moins 60% en poids, de préférence encore au moins 70% en poids,

d'une ou plusieurs huiles de base ;

- de 0,005 à 10% en poids, de préférence de 0,05 à 5% en poids, de préférence de 0,1 à 3% en poids, de préférence encore de 0,2 à 2% en poids, d'un ou plusieurs modificateurs de frottement organiques polymériques ;
- de 0,005 à 10% en poids, de préférence de 0,05 à 5% en poids, de préférence de 0,1 à 3% en poids, de préférence encore de 0,2 à 2% en poids, d'un ou plusieurs esters choisis parmi les esters de glycérol, les ester d'acide citrique, les esters d'acide tartrique et leur mélange ;
- éventuellement de 0,005 à 30% en poids, de préférence de 0,1 à 25% en poids, de préférence encore de 1 à 20% en poids, d'un ou plusieurs additifs fonctionnels différents des modificateurs de frottement organiques polymériques et des esters de glycérol des esters d'acide citrique et des esters d'acide tartrique, de préférence choisis parmi les additifs détergents, les additifs anti-usure différents des additifs phospho-soufrés, les additifs modificateurs de frottement, les additifs extrême pression, les dispersants, les améliorants du point d'écoulement, les agents anti-mousse, les épaississants et leurs mélanges.

[0070] De manière avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre au moins un additif modificateur de frottement additionnel différent des modificateurs de frottement organiques polymériques définis précédemment. L'additif modificateur de frottement additionnel peut être choisi parmi un composé apportant des éléments métalliques et un composé exempt de cendres. Parmi les composés apportant des éléments métalliques, on peut citer les complexes de métaux de transition tels que Sb, Sn, Fe, Cu, Zn, Mo dont les ligands peuvent être des composés hydrocarbonés comprenant des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore.

[0071] De manière avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre au moins un additif antioxydant.

[0072] L'additif antioxydant permet généralement de retarder la dégradation de la composition lubrifiante en service. Cette dégradation peut notamment se traduire par la formation de dépôts, par la présence de boues ou par une augmentation de la viscosité de la composition lubrifiante.

[0073] Les additifs antioxydants agissent notamment comme inhibiteurs radicalaires ou destructeurs d'hydroperoxydes. Parmi les additifs antioxydants couramment employés, on peut citer les additifs antioxydants de type phénolique, les additifs antioxydants de type aminé, les additifs antioxydants phosphosoufrés. Certains de ces additifs antioxydants, par exemple les additifs antioxydants phosphosoufrés, peuvent être générateurs de cendres. Les additifs antioxydants phénoliques peuvent être exempt de cendres ou bien être sous forme de sels métalliques neutres ou basiques. Les additifs antioxydants peuvent notamment être choisis parmi les phénols stériquement encombrés, les esters de phénol stériquement encombrés et les phénols stériquement encombrés comprenant un pont thioéther, les diphenylamines, les diphenylamines substituées par au moins un groupement alkyle en C₁-C₁₂, les N,N'-dialkyle-aryle-diamines et leurs mélanges.

[0074] De préférence selon l'invention, les phénols stériquement encombrés sont choisis parmi les composés comprenant un groupement phénol dont au moins un carbone vicinal du carbone portant la fonction alcool est substitué par au moins un groupement alkyle en C₁-C₁₀, de préférence un groupement alkyle en C₁-C₆, de préférence un groupement alkyle en C₄, de préférence par le groupement ter-butyle.

[0075] Les composés aminés sont une autre classe d'additifs antioxydants pouvant être utilisés, éventuellement en combinaison avec les additifs antioxydants phénoliques. Des exemples de composés aminés sont les amines aromatiques, par exemple les amines aromatiques de formule NR⁷R⁸R⁹ dans laquelle R⁷ représente un groupement aliphatique ou un groupement aromatique, éventuellement substitué, R⁸ représente un groupement aromatique, éventuellement substitué, R⁹ représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement aryle ou un groupement de formule R¹⁰S(O)_zR¹¹ dans laquelle R¹⁰ représente un groupement alkylène ou un groupement alkenylène, R¹¹ représente un groupement alkyle, un groupement alcényle ou un groupement aryle et z représente 0, 1 ou 2.

[0076] Des alkyl phénols sulfurisés ou leurs sels de métaux alcalins et alcalino-terreux peuvent également être utilisés comme additifs antioxydants.

[0077] Une autre classe d'additifs antioxydants est celle des composés cuivrés, par exemples les thio- ou dithiophosphates de cuivre, les sels de cuivre et d'acides carboxyliques, les dithiocarbamates, les sulphonates, les phénates, les acétylacétonates de cuivre. Les sels de cuivre I et II, les sels d'acide ou d'anhydride succiniques peuvent également être utilisés.

[0078] La composition lubrifiante selon l'invention peut contenir tous types d'additifs antioxydants connus de l'homme du métier.

[0079] De manière avantageuse, la composition lubrifiante comprend au moins un additif antioxydant exempt de cendres.

[0080] De manière également avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention comprend de 0,5 à 2 % en poids par rapport à la masse totale de la composition, d'au moins un additif antioxydant.

[0081] La composition lubrifiante selon l'invention peut également comprendre au moins un additif détergent.

[0082] Les additifs détergents permettent généralement de réduire la formation de dépôts à la surface des pièces

métalliques par dissolution des produits secondaires d'oxydation et de combustion.

[0083] Les additifs détergents utilisables dans la composition lubrifiante selon l'invention sont généralement connus de l'homme de métier. Les additifs détergents peuvent être des composés anioniques comprenant une longue chaîne hydrocarbonée lipophile et une tête hydrophile. Le cation associé peut être un cation métallique d'un métal alcalin ou alcalino-terreux.

[0084] Les additifs détergents sont préférentiellement choisis parmi les sels de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux d'acides carboxyliques, les sulfonates, les salicylates, les naphthénates, ainsi que les sels de phénates. Les métaux alcalins et alcalino-terreux sont préférentiellement le calcium, le magnésium, le sodium ou le baryum.

[0085] Ces sels métalliques comprennent généralement le métal en quantité stoechiométrique ou bien en excès, donc en quantité supérieure à la quantité stoechiométrique. Il s'agit alors d'additifs détergents surbasés ; le métal en excès apportant le caractère surbasé à l'additif détergent est alors généralement sous la forme d'un sel métallique insoluble dans l'huile, par exemple un carbonate, un hydroxyde, un oxalate, un acétate, un glutamate, préférentiellement un carbonate.

[0086] De manière avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre de 2 à 4 % en poids d'additif détergent par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

[0087] De manière également avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention peut également comprendre au moins un additif abaisseur de point d'écoulement.

[0088] En ralentissant la formation de cristaux de paraffine, les additifs abaisseurs de point d'écoulement améliorent généralement le comportement à froid de la composition lubrifiante selon l'invention.

[0089] Comme exemple d'additifs abaisseurs de point d'écoulement, on peut citer les polyméthacrylates d'alkyle, les polyacrylates, les polyarylamides, les polyalkylphénols, les polyalkylnaphtalènes, les polystyrènes alkylés.

[0090] De manière avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention peut également comprendre au moins un agent dispersant.

[0091] L'agent dispersant peut être choisi parmi les bases de Mannich, les succinimides et leurs dérivés.

[0092] De manière également avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention peut comprendre de 0,2 à 10 % en masse d'agent dispersant par rapport à la masse totale de la composition lubrifiante.

[0093] La composition lubrifiante de la présente invention peut également comprendre au moins un polymère supplémentaire pouvant améliorer l'indice de viscosité. Comme exemples de polymère supplémentaire améliorant l'indice de viscosité, on peut citer les esters polymères, les homopolymères ou les copolymères, hydrogénés ou non-hydrogénés, du styrène, du butadiène et de l'isoprène, les polyméthacrylates (PMA).

[0094] La présente invention concerne également l'utilisation de la composition lubrifiante telle que définie plus haut pour la lubrification de pièces métalliques, en particulier pour la lubrification de moteur, notamment moteur à combustion interne, par exemple de moteur de véhicule.

[0095] De façon avantageuse, la composition lubrifiante selon l'invention permet de réduire les frottements, notamment entre deux pièces mécaniques, par exemple deux pièces d'un moteur, notamment moteur à combustion interne, par exemple de moteur de véhicule.

[0096] Ainsi, l'invention concerne l'utilisation de la composition lubrifiante selon l'invention pour réduire l'usure de pièces mécaniques, par exemple des pièces d'un moteur, notamment d'un moteur de véhicule.

[0097] La présente demande concerne également un procédé de lubrification de pièces mécaniques, notamment dans un moteur, tel qu'un moteur à combustion interne, comprenant au moins une étape de mise en contact d'au moins une pièce avec une composition lubrifiante selon l'invention.

[0098] La présente invention va maintenant être décrite à l'aide d'exemples non limitatifs.

Exemple 1 : Compositions lubrifiantes

[0099] Les compositions du tableau 2 (CL : composition lubrifiante selon l'invention ; CC : composition comparative ; mis à part la composition CL4 qui est une composition comparative) ont été préparées en mélangeant à 60°C l'ester et/ou le modificateur de frottement polymérique dans une composition comprenant l'huile de base, l'améliorant d'indice de viscosité et le paquet d'additifs, pour obtenir les proportions indiquées dans le tableau 2. Les pourcentages indiqués sont rapportés à 100% en poids de composition lubrifiante incluant l'ester et/ou le modificateur de frottement polymérique.

[Table 2]

[0100]

Tableau 2. Compositions lubrifiantes selon l'invention et comparatives

Composition lubrifiante	CL1 (% en poids)	CL2 (% en poids)	CL3 (% en poids)	CL4 (% en poids)	CL5 (% en poids)	CC1 (% en poids)	CC2 (% en poids)
triéthylcitrate	1	2	0,5	-	-	-	1
tributylcitrate	-	-	-	-	1	-	-
Triheptanoate de glycérol	-	-	-	1	-	-	-
Modificateur de frottement organique selon l'invention*	0,5	0,5	0,25	0,5	0,5	0,5	-
Paquet d'additif 1**	13,3	12,3	14,05	13,3	13,3	14,3	13,8
Améliorant d'indice de viscosité (copolymère oléfinique)	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1
Huile de base de groupe III	79,1	79,1	79,1	79,1	79,1	79,1	79,1
*Modificateur de frottement organique selon l'invention qui est le produit de réaction entre : a) une sous-unité polymère hydrophobe qui comprend un polymère hydrophobe choisi parmi les polyoléfinés, les polyacryliques et les polystyrènes; b) une sous-unité polymère hydrophile qui comprend un polymère hydrophile choisi parmi les polyéthers, les polyesters et les polyamides ; c) éventuellement au moins un fragment de squelette capable de lier ensemble des sous-unités polymères; et d) éventuellement un groupe de terminaison de chaîne. ** comprenant des détergents, dispersants, antioxydants et anti-usure							

[0101] Les compositions du tableau 3 (CL : composition lubrifiante selon l'invention ; CC : composition comparative) ont été préparées en mélangeant à 60°C l'ester et/ou le modificateur de frottement polymérique dans une composition comprenant l'huile de base, l'améliorant d'indice de viscosité et le paquet d'additifs, pour obtenir les proportions indiquées dans le tableau 3. Les pourcentages indiqués sont rapportés à 100% en poids de composition lubrifiante incluant l'ester et/ou le modificateur de frottement polymérique.

[Table 3]

[0102]

Tableau 3. Compositions lubrifiantes selon l'invention et comparatives

Composition lubrifiante	CL7 (% en poids)	CC3 (% en poids)	CC4 (% en poids)
triéthylcitrate	1	-	-
Modificateur de frottement organique selon l'invention	0,5	-	0,5
Paquet d'additif 2*	10,7	10,9	10,8
Améliorant d'indice de viscosité (polymères acrylique)	5,8	5,9	5,9
Huiles de base de groupe III et IV	82	83,2	82,8
* comprenant des détergents, dispersants, antioxydants et anti-usure.			

Exemple 2 : Résultats des tests tribologiques

[0103] Les tests tribologiques ont été réalisés dans les conditions suivantes :

[Table 4]

[0104]

Tableau 4. Conditions des tests tribologiques

Glissement continu	Charge	30N (0,96 Gpa)
	Température	100 °C
	SRR	50%
	Vitesse entraînement	0,1 m/s
	Temps (min)	5 15 30 60 120
Stribeck	Charge	30N (0,96 Gpa)
	Température	100 °C
	SRR	50%
	Vitesse entraînement	3 à 0,007 m/s

[0105] Le coefficient de friction des compositions lubrifiantes testées est déterminé à 100°C en utilisant un dispositif MTM (Machine de traction ou Mini Traction Machine) mettant en oeuvre une bille en acier trempé de 2 cm de diamètre sur un plan en acier trempé.

[0106] Le dispositif MTM peut être un dispositif de chez PCS Instruments. Ce dispositif permet de mettre en mouvement relatif une bille d'acier et un plan en acier afin de déterminer les coefficients de friction pour une composition lubrifiante donnée tout en faisant varier diverses propriétés comme la vitesse, la charge, et la température.

[0107] Le plan en acier trempé est de référence AISI 52100 avec une finition miroir (R_a inf. à 0,01 μm) et la bille est également de référence AISI 52100 réalisée en acier trempé.

[0108] La charge appliquée est de 30 N (0,96 Gpa) et la vitesse de rotation varie de 0,007 m/s à 3 m/s.

[0109] Approximativement 50 ml de composition lubrifiante testée a été introduite dans le dispositif. La bille est engagée face contre plan, ladite bille et ledit plan étant actionnés indépendamment de sorte à créer un contact mixte roulement/glisement.

[0110] Le coefficient de friction est mesuré et enregistré par l'intermédiaire d'un capteur de force.

[0111] Le test est mis en oeuvre pour une durée de 121 minutes (alternant les périodes dites de glissement continu et « stribeck »). La vitesse est initialement maintenue constante à 0,1 m/s et à chaque intervalle défini dans le tableau, la vitesse passe de 3 à 0,007 m/s durant une minute avant de revenir à une vitesse de 0,1 m/s à la fin de ladite période définie.

[0112] On mesure ainsi le coefficient de friction en fonction de la vitesse définie.

[0113] Le tableau 5 donne les résultats pour les compositions du tableau 2, exprimés en termes de coefficient de friction en fonction de la vitesse de glissement.

[Table 5]

	Vitesse de 0,01 m/s	Vitesse de 0,1 m/s
Coefficient de friction CC1	0,068	0,070
Coefficient de friction CC2	0,133	0,112
Coefficient de friction CL1	0,040	0,040
Coefficient de friction CL2	0,022	0,021
Coefficient de friction CL3	0,050	0,061
Coefficient de friction CL4	0,048	0,047
Coefficient de friction CL5	0,040	0,041

[0114] Le tableau 6 donne quant à lui les résultats pour les compositions du tableau 3, exprimés en termes de coefficient de friction en fonction de la vitesse de glissement.

[Table 6]

	Vitesse de 0,01 mm/s	Vitesse de 0,1 mm/s
Coefficient de friction CL7	0,073	0,065
Coefficient de friction CC3	0,131	0,115
Coefficient de friction CC4	0,142	0,122

[0115] Les résultats démontrent ainsi que :

- la valeur du coefficient de friction ne dépend pas de manière significative de la teneur en modificateur de frottement polymérique et/ou en ester.
- l'ester n'a pas d'effet notable sur le coefficient de friction lorsqu'il est utilisé seul, sans modificateur de frottement polymérique.
- existe une synergie entre l'ester défini dans la présente invention et les modificateurs de frottement polymérique au sein de la composition lubrifiante pour diminuer significativement le coefficient de friction et par conséquent pour limiter les frottements entre les pièces mécaniques.

Revendications

1. Composition lubrifiante comprenant, par rapport au poids total de la composition lubrifiante :

- au moins une huile de base ;
- de 0,005 à 10% en poids d'au moins un modificateur de frottement organique polymérique; et
- de 0,005 à 10% en poids d'au moins un ester qui est un triester d'acide citrique et d'un monoalcool présentant de 1 à 10 atomes de carbone ,

ledit modificateur de frottement organique polymérique étant le produit de réaction entre :

- a) au moins une sous-unité polymère hydrophobe qui comprend un polymère hydrophobe choisi parmi les polyoléfines, les polyacryliques et les polystyrènes;
- b) au moins une sous-unité polymère hydrophile qui comprend un polymère hydrophile choisi parmi les polyéthers, les polyesters et les polyamides ;
- c) éventuellement au moins un fragment de squelette capable de lier ensemble des sous-unités polymères; et
- d) éventuellement un groupe de terminaison de chaîne.

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le modificateur de frottement organique polymérique présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 1000 à 30000 Daltons.

3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle le modificateur de frottement organique est le produit de réaction d'une polyoléfine fonctionnalisée, d'un polyéther, d'un polyol et d'un groupe terminal acide carboxylique.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle l'ester est un triester d'acide citrique et d'un monoalcool présentant de 2 à 8 atomes de carbone.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle l'ester est choisi parmi le triéthylcitrate, le tributylcitrate et leur mélange.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comprenant, par rapport au poids total de composition lubrifiante :

- au moins 50% en poids, de préférence au moins 60% en poids, de préférence encore au moins 70% en poids,

d'une ou plusieurs huiles de base ;

- de 0,005 à 10% en poids, de préférence de 0,05 à 5% en poids, de préférence de 0,1 à 3% en poids, de préférence encore de 0,2 à 2% en poids, d'un ou plusieurs modificateurs de frottement organiques polymériques ;

- de 0,005 à 10% en poids, de préférence de 0,05 à 5% en poids, de préférence de 0,1 à 3% en poids, de préférence encore de 0,2 à 2% en poids, d'un ou plusieurs esters choisis parmi les triesters d'acide citrique et d'un monoalcool présentant de 1 à 10 atomes de carbone ;

- éventuellement de 0,005 à 30% en poids, de préférence de 0,1 à 25% en poids, de préférence encore de 1 à 20% en poids, d'un ou plusieurs additifs fonctionnels différents des modificateurs de frottement organiques polymériques et des esters de glycérol des esters d'acide citrique et des esters d'acide tartrique, de préférence choisis parmi les additifs détergents, les additifs anti-usure différents des additifs phospho-soufrés, les additifs modificateurs de frottement, les additifs extrême pression, les dispersants, les améliorants du point d'écoulement, les agents anti-mousse, les épaississants et leurs mélanges.

7. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour réduire les frottements entre deux pièces mécaniques, de préférence entre deux pièces d'un moteur, tel qu'un moteur de véhicule.

8. Utilisation selon la revendication 7 pour réduire l'usure des pièces, en particulier des pièces d'un moteur.

9. Procédé de lubrification de pièces mécaniques, notamment dans un moteur, notamment moteur à combustion interne, comprenant au moins une étape de mise en contact d'au moins une pièce avec une composition lubrifiante selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

Patentansprüche

1. Schmiermittelzusammensetzung, umfassend, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmiermittelzusammensetzung:

- mindestens ein Basisöl;

- 0,005 bis 10 Gew.-% mindestens eines polymeren organischen Reibungsmodifizierers; und

- 0,005 bis 10 Gew.-% mindestens eines Esters, der ein Triester einer Zitronensäure und eines Monoalkohols mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, wobei der polymere organische Reibungsmodifizierer das Reaktionsprodukt ist aus:

a) mindestens einer hydrophoben Polymeruntereinheit, die ein hydrophobes Polymer umfasst, das aus Polyolefinen, Polyacrylen und Polystyrolen ausgewählt ist;

b) mindestens einer hydrophilen Polymeruntereinheit, die ein hydrophiles Polymer umfasst, das aus Polyethern, Polyestern und Polyamiden ausgewählt ist;

c) gegebenenfalls mindestens einem Gerüstfragment, das in der Lage ist, polymere Untereinheiten aneinander zu binden; und

d) gegebenenfalls einem Kettenabbrecher.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der polymere organische Reibungsmodifizierer ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 30000 Dalton aufweist.

3. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei der organische Reibungsmodifizierer das Reaktionsprodukt aus einem funktionalisierten Polyolefin, einem Polyether, einem Polyol und einer Carbonsäureendgruppe ist.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Ester ein Triester einer Zitronensäure und eines Monoalkohols mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen ist.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Ester aus Triethylcitrat, Tributylcitrat und deren Mischung ausgewählt ist.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, umfassend bezogen auf das Gesamtgewicht der Schmiermittelzusammensetzung:

- mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, eines oder mehrerer Basisöle;
- 0,005 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, eines oder mehrerer polymerer organischer Reibungsmodifizierer;
- 0,005 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-% eines oder mehrerer Ester, die aus den Triestern von Zitronensäure und eines Monoalkohols mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind;
- gegebenenfalls 0,005 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, eines oder mehrerer funktioneller Additive, die sich von den organischen polymeren Reibungsmodifizierern und den Glycerinestern, den Zitronensäureestern und Weinsäureestern unterscheiden, die vorzugsweise aus den Detergentadditiven, den von Phosphor-Schwefel-Additiven verschiedenen Verschleißschutzadditiven, den Reibungsmodifizierungsadditiven, den Hochdruckadditiven, den Dispergiermitteln, den Stockpunktverbessern, den Antischaummitteln, den Verdickungsmitteln und deren Mischungen ausgewählt sind.

7. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Verringerung der Reibung zwischen zwei mechanischen Teilen, vorzugsweise zwischen zwei Teilen eines Motors, beispielsweise eines Fahrzeugmotors.
8. Verwendung nach Anspruch 7 zur Verringerung des Verschleißes von Teilen, insbesondere von Teilen eines Motors.
9. Verfahren zum Schmieren von mechanischen Teilen, insbesondere in einem Motor, insbesondere einem Verbrennungsmotor, das mindestens einen Schritt umfasst, bei dem mindestens ein Teil mit einer Schmiermittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in Kontakt gebracht wird.

Claims

1. A lubricant composition comprising, based on the total weight of lubricant composition:

- at least one base oil;
- 0.005 to 10% by weight of at least one polymeric organic friction modifier; and
- 0.005 to 10% by weight of at least one ester which is a triester of citric acid and of a monohydric alcohol having from 1 to 10 carbon atoms,

said polymeric organic friction modifier being the reaction product of:

- a) at least one hydrophobic polymer subunit which comprises a hydrophobic polymer selected from polyolefins, polyacrylics and polystyrenes;
- b) at least one hydrophilic polymer subunit which comprises a hydrophilic polymer selected from polyethers, polyesters and polyamides;
- c) optionally at least one backbone moiety capable of linking polymeric subunits together; and
- d) optionally a chain termination group.

2. The composition according to claim 1, wherein the polymeric organic friction modifier has a weight average molecular weight of from 1000 to 30,000 Daltons.
3. The composition according to one of claims 1 or 2, wherein the organic friction modifier is the reaction product of a functionalised polyolefin, a polyether, a polyol and a carboxylic acid end group.
4. The composition according to any one of claims 1 to 3, wherein the ester is a triester of citric acid and of a monohydric alcohol having from 2 to 8 carbon atoms.
5. The composition according to any one of claims 1 to 4, wherein the ester is selected from triethylcitrate, tributylcitrate and mixtures thereof.
6. The composition according to any one of claims 1 to 3, comprising, based on the total weight of lubricant composition:
 - at least 50% by weight, preferably at least 60% by weight, more preferably 70% by weight, of one or more base oils;

- from 0.005 à 10% by weight, preferably 0.05 to 5% by weight, preferably from 0.1 to 3% by weight, more preferably from 0.2 to 2% by weight, of one or more polymeric organic friction modifiers;
- from 0.005 to 10% by weight, preferably from 0.05 to 5% by weight, preferably from 0.1 to 3% by weight, more preferably from 0.2 to 2% by weight, of one or more esters selected from triesters of citric acid and of a monohydric alcohol having from 1 to 10 carbon atoms;
- optionally from 0.005 to 30% by weight, preferably from 0.1 to 25% by weight, more preferably from 1 to 20% by weight, of one or more functional additives other than polymeric organic friction modifiers and glycerol esters, citric acid esters and tartaric acid esters preferably selected from detergent additives, anti-wear additives other than phospho-sulphur additives, friction modifying additives, extreme pressure additives, dispersants, pour point depressants, anti-foaming agents, thickeners and mixtures thereof.

7. Use of the composition according to any one of claims 1 to 6 for reducing friction between two mechanical parts, preferably between two parts of an engine, such as a vehicle engine.
8. The use according to claim 7 for reducing the wear of parts, in particular engine parts.
9. A method for lubricating mechanical parts, particularly in an engine, notably an internal combustion engine, comprising at least one step of bringing a part into contact with the lubricating composition according to any one of claims 1 to 6.

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 2011107739 A [0005] [0014]
- US 2017027555 A [0006]
- FR 2992655 [0006]
- US 20190292483 A [0006]